

PARTIKEL

WELT

Aktuelle Fachbeiträge von QUANTACHROME

Ausgabe 15 • Mai 2014

DT-1202 – zur Untersuchung von elektrokinetischen Eigenschaften keramischer Teilchen in gewöhnlichen und ungewöhnlichen Medien

CILAS-Anwendungen – zur Beurteilung von Sichertern mithilfe der statischen Lichtstreuung und der neue CILAS-Autosampler für Nass- und Trockenanwendung

Das AUTOSORB-iQ als ein Standard in Physisorption und Chemisorption mit Studie zur Untersuchung von Sorptionsphänomenen in Zeolithen bei variablen Messtemperaturen

Dispersionsformulierung und -charakterisierung – mit dem TURBISCAN TOWER aus der Forschung zur Qualitätskontrolle und mit der Mikrorheologie zur Analyse von Endprodukteigenschaften an weichen Materialien



Liebe Leserinnen und Leser,

mit neuen Ideen bereiten wir unser 25-jähriges Firmenjubiläum im kommenden Jahr vor. Dabei hat sich unsere Struktur mit den beiden Abteilungen „Dispersionen“ und „Oberflächen- und Porenanalyse“ auch für unsere Kunden und Interessenten ausgezahlt:

QUANTACHROME überzeugt durch weiter gewachsenes fachliches Know-how, durch sein Labor für wissenschaftliche Partikelanalyse (LabSPA), einen hervorragenden technischen Service sowie gesteigerte Kompetenz bei Beratungen, Geräteeinweisungen, Schulungen und Weiterbildungsseminaren. Diesen hohen Ansprüchen wollen wir auch mit den Beiträgen in der PARTIKELWELT gerecht werden. Unsere weiter wachsenden Möglichkeiten im Bereich Partikelmesstechnik und bei der Charakterisierung von Dispersionen verdeutlichen sich im jüngsten personellen Ausbau unserer Belegschaft im Labor für wissenschaftliche Partikelanalyse.

Lesen Sie in dieser PARTIKELWELT über mikrorheologische Untersuchungen von Lebensmittel-Emulsionen, über den **TURBISCAN TOWER** als neuem Messgerät für echte (!) Stabilitätsuntersuchungen von Emulsionen, über die Bestimmung des Zetapotenzials in konzentrierten Dispersionen sowie über weitere Neuigkeiten aus dem Dispersionsbereich. Aber auch die Abteilung „Oberflächen- und Porenanalyse“ steht bei uns im Fokus der Weiterentwicklung. Mit der für dieses Jahr in Angriff genommenen personellen Verstärkung des Bereichs „Oberflächen- und Porenanalyse“ ermöglichen wir eine bessere Auslastung unserer Messsysteme und mehr Zeit zur Lösung komplexer analytischer Aufgaben. Beispielhaft dafür stehen die Charakterisierung von Katalysatoren im LabSPA mit einem Komplettsystem **AUTOSORB-iQ-C/TCD/VP** mit Massenspektrometer, die Hochdruckadsorption an porösen Materialien mit dem **iSORB-HP** bis 200 bar für Test- und Auftragsanalytik und das neue Komplettsystem **AUTOSORB-iQ-MP-CRYOCOOLER** für spezielle Untersuchungen im Bereich Gasadsorption. Lesen Sie über die Untersuchungen neuer Phänomene bei der Gasadsorption an Zeolithen sowie über die Messmöglichkeiten des universellen Sorptionsanalysators **AUTOSORB-iQ** im zweiten Teil dieser PARTIKELWELT.

Unser Weiterbildungsseminar 2014 zur Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und porösen Stoffen ist vom 5.-7. November im wunderschönen Köln geplant - beachten Sie gerne den Seminarflyer (auch auf www.quantachrome.de) und unseren Frühbucherrabatt. Ergänzend dazu finden Sie QUANTACHROME 2014 auf einer ganzen Reihe von Tagungen und Messen: ANALYTICA, POWTECH, Katalyse-, Zeolith-, Keramik-, Lebensmittel-, Ton-, Membran- oder Ton-Mineraltagungen ...

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



Ihr Dr. Dietmar Klank



Inhalt

TURBISCAN TOWER - Aus der Forschung zur Qualitätskontrolle	3
Mikrorheologie zur Analyse von Endprodukteigenschaften an weichen Materialien	6
Elektrokinetische Eigenschaften keramischer Teilchen in ungewöhnlichen Medien	11
CILAS-Anwendungen - Beurteilung von Sichtern mithilfe der statischen Lichtstreuung	14
Der neue CILAS-Autosampler für Nass- und Trockenanwendung	16
Vollautomatisierte Adsorptionsvolumetrie bei variablen Messtemperaturen Teil 1: Untersuchungen von Sorptionsphänomenen in Zeolithen	17
Das AUTOSORB-iQ als Standard in Physisorption und Chemisorption	21
Wie exakt bestimmen wir die spezifische Oberfläche von porösen Materialien?	24

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, CILAS, FORMULACTION, Fotolia



TURBISCAN TOWER - Aus der Forschung zur Qualitätskontrolle

Dipl.-Ing. Matthias Lesti, matthias.lesti@quantachrome.de

1. Einführung

Die Stabilität einer Dispersion ist oftmals das Entscheidungskriterium bei der Markteinführung eines Produktes. Nicht nur in der ersten Grundlagenforschung ist es deswegen wichtig, Stabilitäten einer Emulsion frühzeitig abschätzen zu können, auch in der Produktionskontrolle kann die Stabilität ein Ausschlusskriterium für die Produkteinführung sein.

FORMULACTION, als ein Marktführer auf dem Gebiet der Stabilitätsmessung, stellt in diesen Tagen mit dem TURBISCAN TOWER sein neues Messgerät für die Stabilitätsanalyse vor. Als Weiterentwicklung des TURBISCAN LAB ist er mit neuer Software und höherem Probandurchsatz das perfekte Bindeglied zwischen Forschungsarbeit und Produktionskontrolle.

Mit seinem Temperaturbereich von +4 bis +80°C ist der TURBISCAN TOWER (Abb. 1) für nahezu alle Anwendungen auf dem Gebiet der Stabilitätsanalyse geeignet, und das ohne das Aufbringen von externen Kräften auf die Probe. Die TURBISCAN-Geräteserie hat den Anspruch, die „wahre“ Stabilität zu messen. Solche Messungen der Stabilität sind durch das neue Design nun an sechs Messplätzen simultan möglich, ohne dass die Proben bewegt werden müssen.

2. Software

Die neue Software besticht durch einen sehr einfachen Aufbau, der mit seiner Baum-Struktur an bewährte Standardsysteme wie Windows o.ä. erinnert. Dies ermöglicht eine sehr intuitive Bedienung.



Abbildung 1
Der TURBISCAN TOWER
von FORMULACTION zur Dispersionsuntersuchung
ohne jegliche Veränderung der Probe

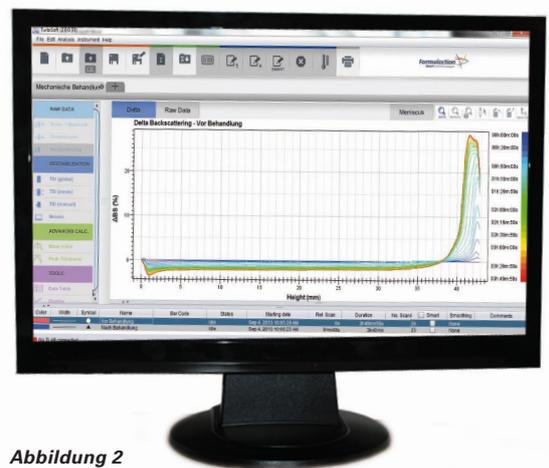


Abbildung 2
Aufnahme der Rohdaten
mit der neuen Software
Turbisoft 2.0

Es ist jederzeit möglich, mit einem einzigen Mausklick die Stabilität von Proben miteinander zu vergleichen. Das wichtigste Werkzeug hierbei ist die Berechnung des TSI (TURBISCAN-Stabilitätsindex) und die simultane Aufzeichnung und Überlagerung dieses Parameters in sogenannten Destabilisation-Kinetics-Kurven.

Der Forschung dient natürlich weiterhin die Berechnung der Migrationsgeschwindigkeiten der Partikel, die Implementierung des Gesetzes von Stokes zur Bestimmung der Partikelgröße, die Berechnung des hydrodynamischen Durchmessers mit der Theorie von Mie oder auch die Betrachtung der Entwicklung der Rohdaten, wie Rückstreuintensitäten zur Beurteilung der einzelnen Instabilitätsmechanismen.

3. Emulsionscharakterisierung

Das folgende Beispiel der Herstellung einer einfachen Öl / Wasser-Emulsion und der Versuch diese zu stabilisieren soll das einfache Arbeiten und vor allem Interpretieren der Daten mit dem TURBISCAN TOWER verdeutlichen.

Homogenisierung

In einem ersten Schritt wurde die Emulsion nach ihrer Herstellung, unter Anwendung eines handelsüblichen Laborrührers, im TURBISCAN vermessen. Um den Wirkungsgrad eines Homogenisators abzuschätzen, wurde die gleiche Emulsion nach der mechanischen Beanspruchung nochmals vermessen. Der Vergleich beider Messungen zeigt deutlich einen Stabilitätsanstieg nach der Behandlung.

Dies verdeutlicht die Kurve des aufgezeichneten TSIs (Abb. 3). Der TSI nimmt alle Veränderungen der Rohdaten in Betracht und steigt somit bei größeren Instabilitäten immer weiter an.

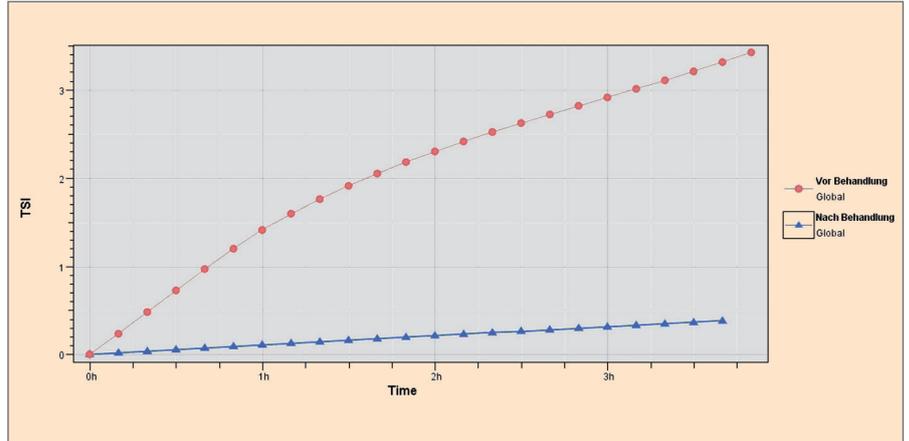


Abbildung 3 Destabilisation Kinetics der Proben nach mechanischer Behandlung

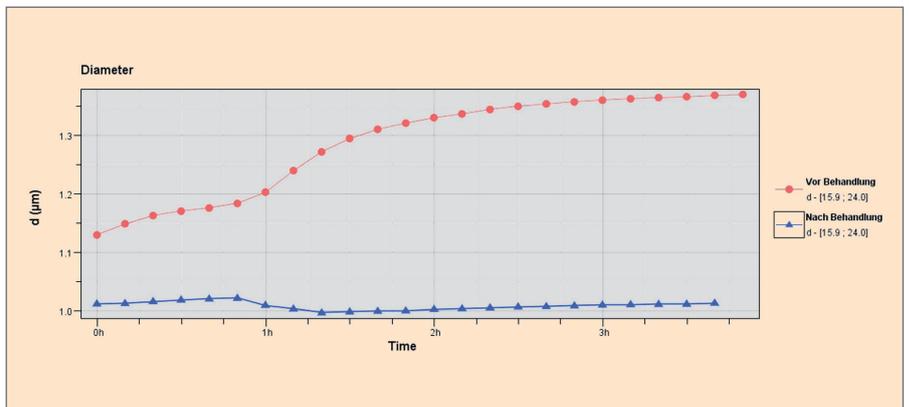


Abbildung 4 Mittlere Partikelgröße nach mechanischer Behandlung (erweiterte MIE-Theorie)

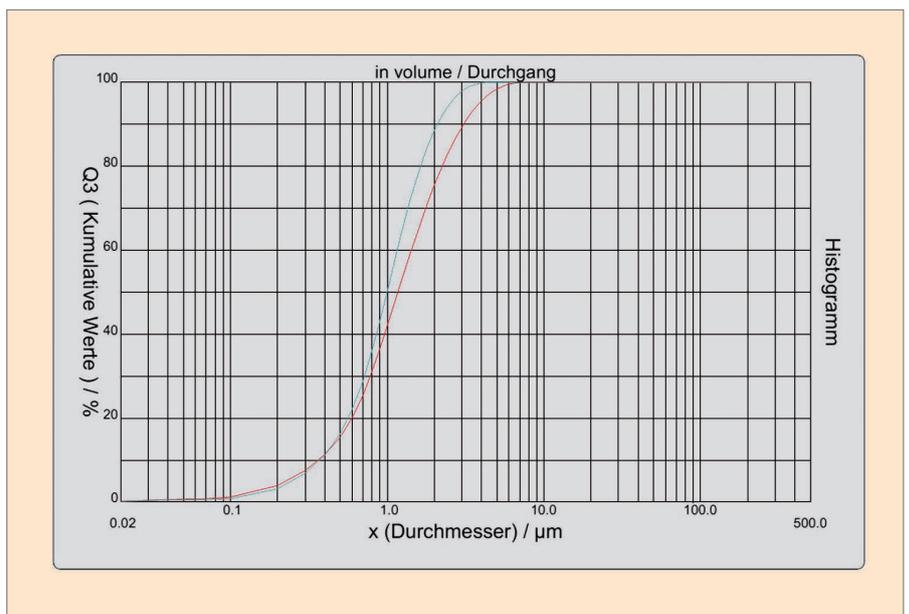


Abbildung 5 Partikelgrößenverteilung mittels statischer Lichtstreuung

Der Grund für die bessere Stabilität der Emulsion nach der mechanischen Behandlung ist in der verringerten Partikelgröße zu finden. Die implementierte Mie-Theorie in der neuen Software Turbisoft 2.0 ermöglicht eine Berechnung der mittleren Partikelgröße in Abhängigkeit der Zeit der Lagerung. Es wird deutlich, dass nicht nur die Partikelgröße direkt nach der mechanischen Behandlung kleiner wird, sondern auch dass die Partikelgröße ohne Behandlung im Laufe der Zeit weiter ansteigt und keineswegs stabil bleibt (Abb. 4). Dies begünstigt naturgemäß zusätzlich die Partikelmigration ans obere Ende der Probe (= Aufräumung der Emulsion).



Zum Vergleich wurde die Partikelgröße zu Beginn der jeweiligen TURBISCAN-Messung mit dem Laserbeugungsgerät CILAS 1090L vermessen (Abb. 5). Die Ergebnisse aus beiden Geräten sind sehr gut miteinander vergleichbar.

Verdünnung

Weitere interessante Effekte waren bei einer Verdünnung der 30 %-igen Basisemulsion zu beobachten. Durch eine Vergrößerung der Abstände zwischen den Partikeln konnten die Wechselwirkungen zwischen diesen Partikeln verringert und somit die Koaleszenz von Tröpfchen vermindert werden. Dies wird deutlich in der Stabilität der Emulsion nach Verdünnung auf 4,5 % (Abb. 6).

Additivzugabe

Eine zusätzliche Möglichkeit, eine Emulsion zu stabilisieren, ist die Zugabe von Additiven. Meist sollen diese oberflächenaktiven Substanzen ein Koagulieren der dispergierten Öl-Partikel verhindern und so die Stabilität über lange Zeiträume bewerkstelligen. Es bleibt jedoch neben der Frage „Wie viel Additiv?“ immer offen: „Welches Additiv ist am effektivsten?“ Die Antwort gibt erneut eine Stabilitätsanalyse mit dem TURBISCAN. Die Messung von zwei verwendeten Additiven in der hergestellten Emulsion zeigt deutliche Unterschiede in der Stabilität der Proben und somit im TSI. Es ist klar zu sehen, dass bei gleicher Dosierung der Additive das Additiv 2 effektiver ist (Abb. 7).

4. Zusammenfassung

Die Analyse der Stabilität mit dem TURBISCAN ist genau, äußerst reproduzierbar und einfach. Komplett ohne das Aufbringen von externen Kräften, wie bspw. Zentrifugation, misst der TURBISCAN die tatsächliche Stabilität unter den originalen Lagerbedingungen.

Der universelle Parameter TSI, der inzwischen weltweit als Stabilitätsparameter eingeführt wurde, ist eine große

Hilfe beim Vergleich von Proben. In der Forschung ist es mit dem TURBISCAN z.B. sehr einfach, Formulierungen zu finden und die Wirkung und Wechselwirkung von Additiven abzuschätzen. In der Produktionskontrolle ist der TSI des Weiteren ein wichtiger Parameter in der Qualitätsbeurteilung des hergestellten Produktes und kann in der Ausgangskontrolle eine wichtige Rolle spielen.

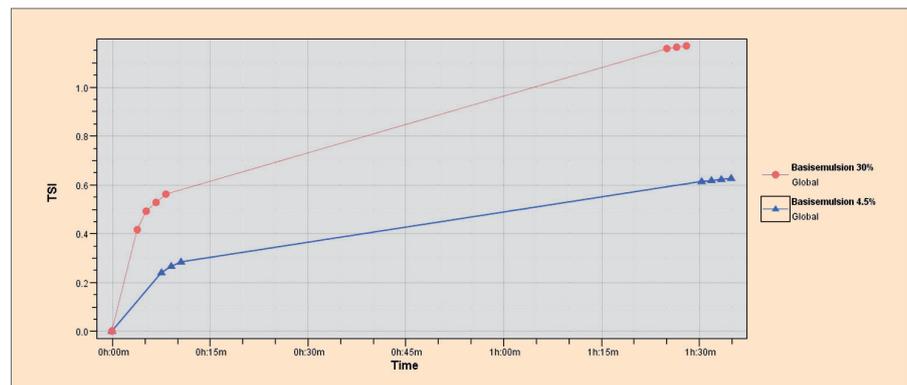


Abbildung 6 TSI in Abhängigkeit der Verdünnung der Emulsion

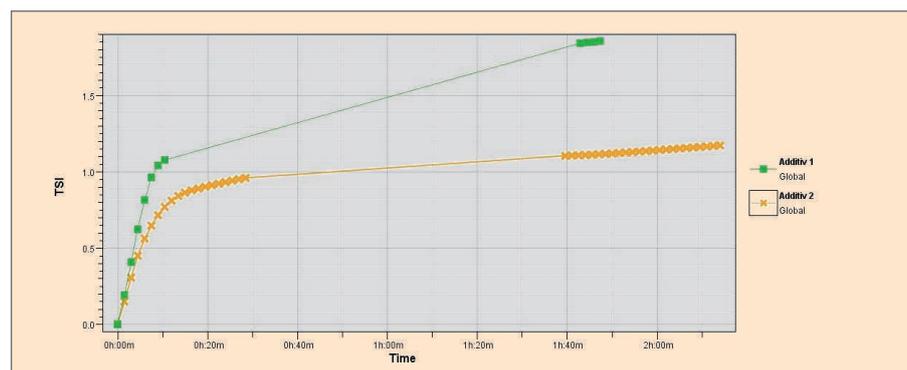


Abbildung 7 TSI in Abhängigkeit zugegebener Additive

Mikrorheologie zur Analyse von Endprodukteigenschaften an weichen Materialien

Dipl.-Ing. Matthias Lesti,
matthias.lesti@quantachrome.de

1. Einführung

Viskoelastische Eigenschaften sind Schlüsselparameter, da sie verschiedenste Endprodukteigenschaften von weichen Materialien, wie Konsistenz, Fließfähigkeit, Formstabilität, Verarbeitbarkeit oder physikalische Stabilität, direkt beeinflussen. Deswegen ist es sehr wichtig, die rheologischen Eigenschaften von Produkten mit den geeigneten Messtechniken zu überprüfen.

Die Mikrorheologie ist ein neues Gebiet auf dem Feld der rheologischen Methoden, um das viskoelastische Verhalten von Produkten, wie Emulsionen, Suspensionen, Gelen oder kolloidale Dispersionen, auf mikroskopischem Maßstab zu untersuchen. Die optische Messtechnik der Mikrorheologie misst die mittlere Verschiebung von Partikeln (oder Tröpfchen, Fasern, Kristalle), um einen Einblick in die elastischen und viskosen Eigenschaften des Materials zu bekommen.

Diese Messtechnik erlaubt die Analyse eines Produktes in Ruhe (bei „Null“ Scherung). Die kontaktfreie Messung verhindert eine Denaturierung oder Zerstörung der oft sehr fragilen mikroskopischen Strukturen im Produkt. Ein weiterer Vorteil, den diese Messtechnik mit sich bringt, ist die Möglichkeit der zeitabhängigen Rheologiemessung über sehr lange Alterungszeiträume.

2. Theorie

Die Grundlage des RHEOLASER MASTERS ist die Diffusing Wave Spectroscopy (DWS). Dies ist eine Weiterentwicklung der dynamischen Lichtstreuung (DLS) für opake Medien. Die DLS ist eine etablierte Technik zur Beobachtung der Brownschen Bewegung von Teilchen in sehr verdünnten Dispersionen zur Berechnung der Partikelgrößenverteilung. In einem DWS-Experiment (in unserem Fall Multi Speckle-DWS) wird ein kohärenter Laserstrahl in die Probe eingeführt. Die entstehenden Interferenzen zwischen den Photonen werden mittels einer Korrelationsfunktion aufgezeichnet. Diese akku-

rate Messtechnik erlaubt die Beobachtung der Mobilität der Partikel, die direkt von den viskoelastischen Eigenschaften des Gesamtproduktes abhängt.

Die Mikrorheologie

Die Mikrorheologie beschäftigt sich mit der Verschiebung der Partikel resultierend aus einem eingebrachten Impuls (aktive Mikrorheologie) oder aufgrund der thermischen Energie der Partikel selbst (passive Mikrorheologie). Letzteres führt zur Messung der thermischen Bewegung der Partikel, wie sie im RHEOLASER MASTER Anwendung findet.

Das Messgerät misst die mittlere Partikelverschiebung in Abhängigkeit der Dekorrelationszeit. Mit Dekorrelationszeit bezeichnet man den Zeitraum der Beobachtung: Zu Beginn der Messung (kurze Dekorrelationszeit) sondiert das Partikel die festen Eigenschaften (Elastizität) und danach (lange Dekorrelationszeit) die flüssigkeitsähnlichen Eigenschaften (Viskosität) der Probe. (Abb. 1)

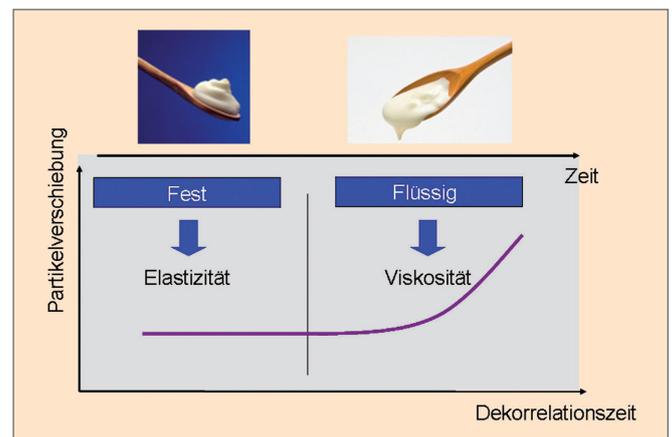


Abbildung 1 Partikelverschiebung in Abhängigkeit des Beobachtungszeitraumes (Dekorrelationszeit)

Das mittlere Verschiebungsquadrat (MSD)

In Abb. 2 ist die typische Form einer MSD-Kurve dargestellt. Für den Fall eines ideal viskosen Fluids steigt die MSD mit der Dekorrelationszeit linear an: Die Partikel sind komplett ungehindert in ihrer Bewegung (vgl. Ficksches Gesetz).

Für den Fall eines viskoelastischen Fluids ist die MSD nicht linear aufgrund der gehinderten Beweglichkeit der Partikel. Polymernetzwerke oder Nachbarpartikel (in konzentrierten Systemen) verhindern eine freie, ungestörte Bewegung der Partikel. Zu Beginn des Beobachtungszeitraumes bewegen sich die Partikel ungehindert in der kontinuierlichen Phase der Dispersion (linearer Anstieg). Danach kommt es zu Blockaden aufgrund des Polymerkäfigs oder Nachbarpartikel, was sich in einem Plateau in der MSD-Kurve niederschlägt.

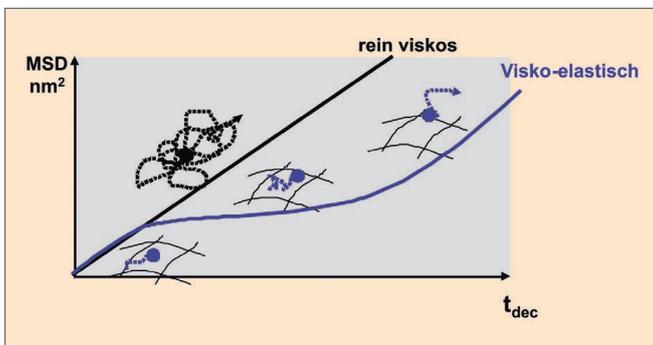


Abbildung 2 MSD-Kurve für den rein-viskosen und viskoelastischen Fall

Die Höhe dieses Plateaus ist charakteristisch für die Engmaschigkeit des Netzwerkes und somit für die Elastizität der Probe. Bei längerer Beobachtung der Probe finden die Partikel einen Weg aus dem Netzwerk und die MSD steigt wiederum linear an. Nun ist die Geschwindigkeit der Partikel entscheidend für die Steigung der Kurve. Dies ist charakteristisch für die Viskosität der zu untersuchenden Probe. Die MSD-Kurve kann also als Fingerabdruck des zu analysierenden Produktes verstanden werden (Abb. 3).

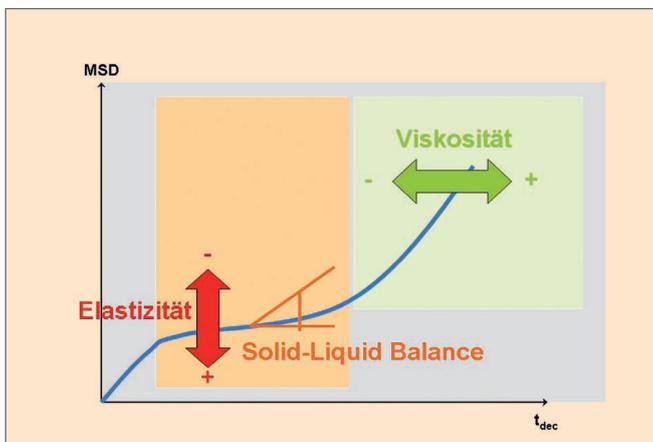


Abbildung 3 MSD-Kurve als rheologischer Fingerabdruck des gesamten Systems

Aus der MSD-Kurve können verschiedene Daten erhalten werden, zu denen die drei Schlüsselparameter Elasticity Index (EI), Solid-Liquid Balance (SLB) und Macroscopic Viscosity Index (MVI) gehören.

- Der Elasticity Index (EI) wird von der Höhe des elastischen Plateaus bestimmt. Je niedriger dieses ist, desto größer ist die Elastizität in einem Material (Abb. 4).

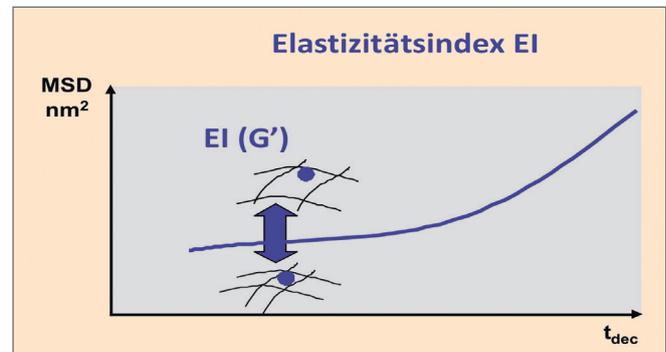


Abbildung 4 Beschreibung des Elasticity Index aus der MSD-Kurve

- Die Solid-Liquid Balance bezieht sich auf die Steigung der MSD bei kurzen Dekorrelationszeiten: $SLB = 0,5$ bedeutet, dass die Probe gleichermaßen festes und flüssigkeitsähnliches Verhalten besitzt, ist $0,5 < SLB < 1,0$, besitzt das Material eher flüssigkeitsähnliche Eigenschaften und bei $SLB < 0,5$ ist das Material eher fest bzw. gelartig (Abb. 5).

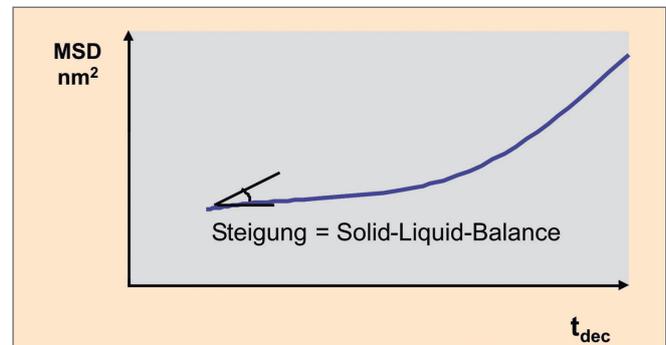


Abbildung 5 Beschreibung der Solid-Liquid Balance aus der MSD-Kurve

- Der Macroscopic Viscosity Index (MVI) ist eine globale Berechnung und bezieht sich auf den Viskositätsindex einer Probe bei „Null“ Scherung. Braucht ein Partikel mehr Zeit, um eine gleiche Verschiebung zu erreichen, liegt das an der Viskosität der kontinuierlichen Phase im System (Abb. 6).

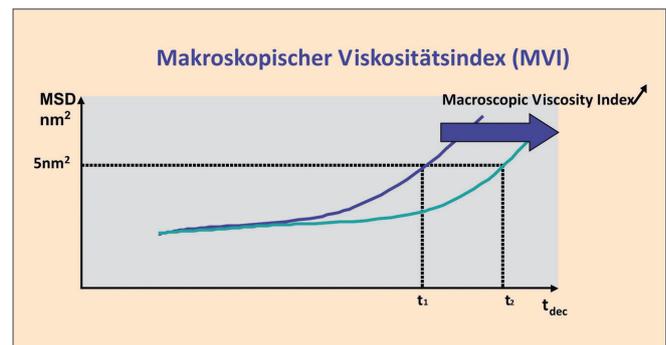


Abbildung 6 Beschreibung des Macroscopic Viscosity Index aus der MSD-Kurve

Mit diesen drei sehr einfachen Parametern ist es möglich, rheologische Eigenschaften von Endprodukten zu charakterisieren und überaus leicht zu vergleichen.

- Der EI erlaubt die Bestimmung von Eigenschaften wie Relaxation, Gelstärke, Festigkeit eines Polymernetzwerkes und dessen Maschenweite, u.v.m.
- Der SLB-Wert bestimmt die Formstabilität, Steifigkeit, Gelierung, u.v.m.
- Der MVI gibt Auskunft über die Textur, physikalische Stabilität, u.v.m.

Der große Vorteil ist, dass sehr viele MSD-Kurven hintereinander aufgenommen werden können, und somit mit den Parametern EI, SLB und MVI die Entwicklung der viskoelastischen Eigenschaften über die Alterungszeit beobachtet werden kann. Vor allem Prozesse wie Gelierung, Relaxation oder Stabilität gehören zu den Anwendungsbereichen dieser Messtechnik der Mikrorheologie.

Mit dem RHEOLASER MASTER können die unterschiedlichsten Endprodukteigenschaften von Produkten studiert und dank der MS-DWS-Technik analysiert werden. Aus der aufgenommenen MSD-Kurve können äußerst schnell Parameter wie Elastizitätsindex und Solid-Liquid Balance und sogar eine sogenannte „Null“-Scherviskosität berechnet werden. Durch die Beobachtung der Daten über sehr lange Zeiträume erschließt sich ein breites Anwendungsgebiet: Emulsionen, Suspensionen, Gele, Schäume über Cremes, keramische Slurries, Zementslurries bis hin zu polymerbasierten Kompositmaterialien und Farben.

3. Applikationsbeispiel: Herstellung eines Halbfettjoghurts

3.1 Rohdaten

Mittleres Verschiebungsquadrat der Partikel

In der Mikrorheologie sondieren die Partikel die viskoelastischen Eigenschaften der Probe. Deswegen ist das mittlere Verschiebungsquadrat (MSD) der Partikel ein Fingerabdruck der Rheologie des Produktes. In der vorliegenden Studie ist das Ziel, bestimmte rheologische Eigenschaften eines Referenzproduktes durch Zugabe von Additiven wiederherzustellen. Der einfachste Weg dies zu realisieren ist graphisch: Durch die Einstellung der Formulierung kann sich der Benutzer visuell an die MSD-Kurve der Referzemulsion herantasten und somit die perfekte Dosierung und auch das am besten geeignete Zusatzmittel bestimmen.

Einstellung der Dosierung

Die Referenzprobe stellt eine Emulsion in der Originalkonzentration (75% v/v) dar. Diese hat eine sehr niedrige MSD-Kurve, was für eine hohe Elastizität der Formulierung spricht. Durch eine Verdünnung mit Wasser erhöht sich die MSD-Kurve um mehr als eine Dekade. Der Grund hierfür ist eine drastische Erniedrigung der Elastizität des Systems. Durch Zugabe eines verdickend wirkenden Polymers ist es möglich, die MSD-Kurve wieder in Richtung der Referenzprobe zu verschieben. Als optimale Alginatdosierung stellt sich 0.8 % heraus.

	 DISPERSIONEN <p style="text-align: center; font-weight: bold; margin-top: 20px;">IHR PARTNER FÜR CHARAKTERISIERUNG UND OPTIMIERUNG VON: DISPERSIONEN, EMULSIONEN, PARTIKELN</p>
<p>PARTIKELGRÖßE</p> <p>TEILCHENFORM</p> <p>STABILITÄT</p> <p>ZETAPOTENZIAL</p> <p>MIKORHEOLOGIE</p> <p>TROCKNUNG</p>	

Wahl des geeigneten Additivs

Die Wahl zum geeigneten Additiv kann mit derselben Vorgehensweise entschieden werden. Wiederum dient die MSD-Kurve der Referenzprobe (75 % v/v) als Ziel bei der Formulierung. Es ist klar zu erkennen, dass mit allen getesteten Additiven die Höhe der MSD-Kurve der Referenzprobe A mehr oder weniger einstellbar ist. Es wurden für alle Additive die optimalen Dosierungen bestimmt (Abb. 8).

3.2 Quantitativer Vergleich der Emulsionen

Einstellung der Dosierung

Abb. 7 zeigt nicht nur eine Verschiebung der MSD-Kurve zu höheren Werten, sondern auch eine deutliche Veränderung der Steigung bei kurzen Dekorrelationszeiten. Deshalb ist es wichtig, die viskoelastischen Eigenschaften der Systeme nach Verdünnung zu bestimmen. Die geeigneten Parameter sind hierfür der Elastizitätsindex (EI) und die Solid-Liquid-Balance (SLB), beide werden in Tabelle 1 dargestellt.

Abb. 9 zeigt eine Auftragung des Elastizitätsindex gegen den jeweiligen SLB-Wert, um Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Systeme in Bezug auf strukturelle Eigenschaften darzustellen.

Durch eine Verdünnung der Originalemulsion von 75 % auf 40 % Ölgehalt wird die Struktur der Emulsion zerstört. Ihre flüssigkeitsähnlichen Eigenschaften nehmen zu und die Elastizität sinkt drastisch (Vergrößerung des SLB Wertes, Verkleinerung des EI). Durch schrittweise Zugabe eines Additivs können strukturelle Eigenschaften der Emulsion zugefügt werden, die bei der optimalen Dosierung nahe an die Eigenschaften der Referzemulsion heranreichen. Die Endformulierung des neuen Produktes hat ein ähnliches strukturviskoses Verhalten wie die Originalformulierung, allerdings fast 50 % weniger Fettgehalt.

Wahl des Additivs

Um die Wirtschaftlichkeit abschätzen bzw. erhöhen zu können, ist eine Kostenbeurteilung sehr wichtig. Hierzu gehört nicht nur die optimale Dosierung, sondern die perfekte Wahl eines Additivs. Die Zielsetzung ist, dass die Eigenschaften der Referzemulsion erreicht werden und zusätzlich Kosten und Dosierung minimiert werden können.

Abb. 8 zeigte bereits, dass es mit vier verschiedenen Additiven grundsätzlich möglich ist, eine ähnliche Elastizität wie die der Referenzprobe zu erreichen. Durch den Vergleich der Steigungen der MSD-Kurven, d.h. der SLB-Werte, kann nun untersucht werden, ob sich tatsächlich alle Additive für diese Anwendung eignen.

Tabelle 1 Quantitative Betrachtung von EI und SLB nach Alginat-Zusatz

Emulsion	Elastizitätsindex (EI, 10^{-3} nm^{-2})	Solid-Liquid-Balance (SLB)
A: 75 % v/v	42.2	0.16
B: 40 % v/v	3.7	0.30
C: 40 % v/v + 0,4% Alginat	21.0	0.22
D: 40 % v/v + 0,8% Alginat	47.6	0.19

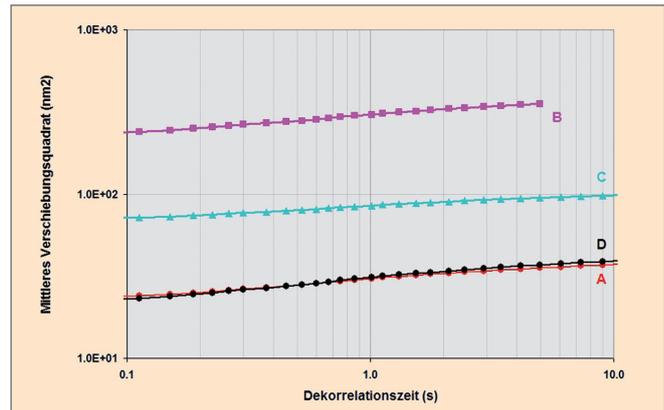


Abbildung 7 Mittleres Verschiebungsquadrat der Originalemulsion (A, rot), der verdünnten Emulsion (B, pink), der verdünnten Emulsion + 0,4 % Alginat (C, blau) und der verdünnten Emulsion + 0,8 % Alginat (D, schwarz)

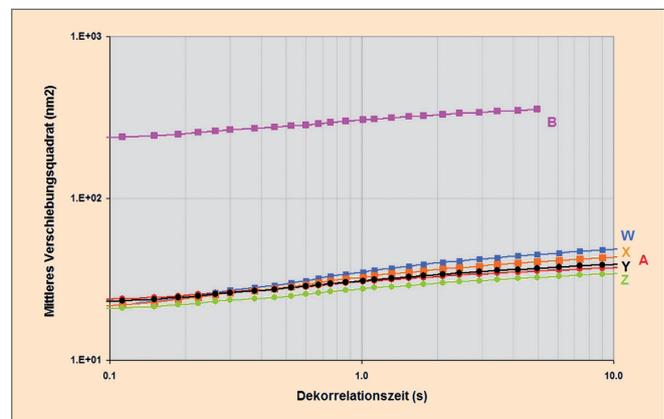


Abbildung 8 MSD der Originalemulsion (A, rot), der verdünnten Emulsion (B, pink), B + 0,2 % Xanthan (W, blau), B + 0,4 % Guar Gum (X, orange), B + 0,8 % Alginat (Y, schwarz), B + 0,2 % Karrageen (Z, grün)

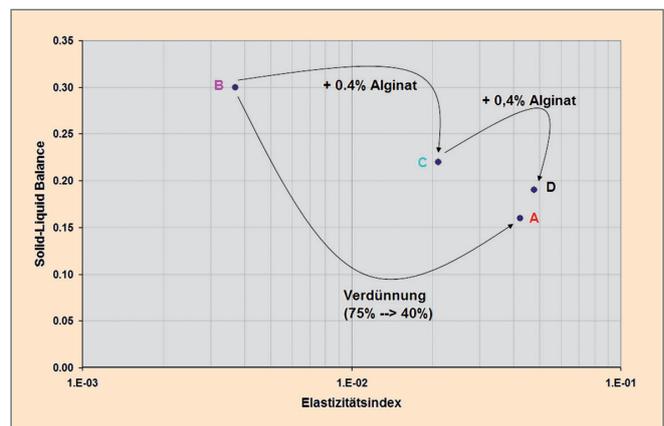


Abbildung 9 Elastizitätsindex vs. Solid-Liquid Balance der untersuchten Formulierungen

Tabelle 2 Quantitative Betrachtung von EI und SLB der fertigen Formulierungen

Emulsion	Elastizitätsindex (EI, 10^{-3} nm^{-2})	Solid-Liquid-Balance (SLB)
A: 75 % v/v	42.4	0.16
B: 40 % v/v	3.7	0.30
W: 40 % v/v + 0,2% Xanthan	43.5	0.44
X: 40 % v/v + 0,4% Guar Gum	49.1	0.41
Y: 40 % v/v + 0,8% Alginat	47.6	0.19
Z: 40 % v/v + 0,2% Karragen	49.8	0.16

Die graphische Auswertung stellt wiederum die Unterschiede in den strukturellen Eigenschaften dar (Abb. 10). Es ist deutlich zu erkennen, dass trotz einer gesteigerten Elastizität, die Proben W und X durch die Zugabe des Additivs noch flüssigere Eigenschaften bekommen als bei bloßer Verdünnung.

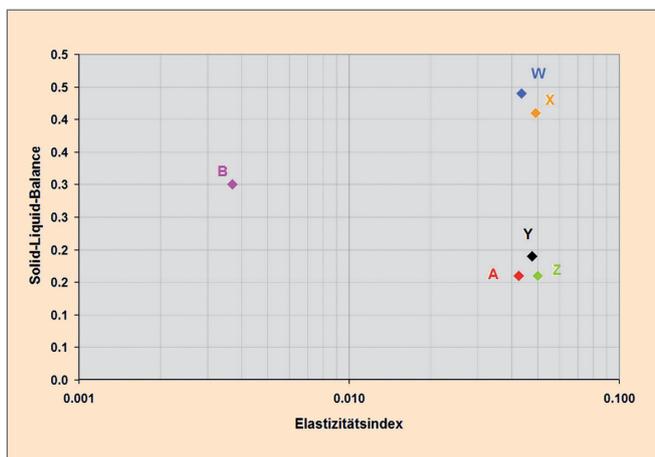


Abbildung 10 Graphische Darstellung der Emulsion bei Zugabe verschiedener Additive in Abhängigkeit von EI und SLB

3.3 Kostenabschätzung

Um die Endformulierung zur Markteinführung zu bestimmen, kann nun mittels der bekannten optimalen Dosierung eine einfache Kostenabschätzung getätigt werden (Abb. 11).

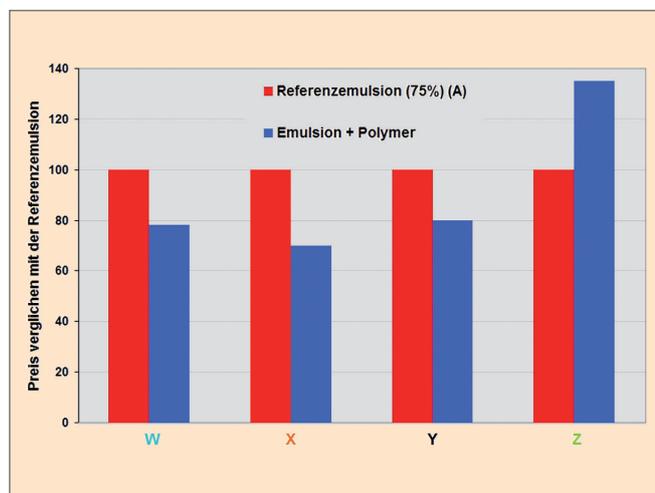


Abbildung 11 Kostenabschätzung der fertigen Formulierungen

Die Emulsionen W und X sparen am meisten Kosten ein, allerdings treffen sie die Kriterien der strukturviskosen Eigenschaften nicht, da sie flüssigkeitsähnliche Eigenschaften in die Emulsion einbringen. Emulsion Z eignet sich aus chemisch-rheologischer Sicht für die Anwendung, ist aber als einzige Formulierung teurer als das Originalprodukt. Somit würde man in diesem konkreten Fall wohl die Lösung der Formulierung Y mit Alginat als Additiv wählen. Dort sind die Struktur der Emulsion und die Einsparung von Kosten gewährleistet.

4. Zusammenfassung

Die Senkung des Fettgehalts in Produkten ist eine der großen Herausforderungen, mit denen sich die Lebensmittelindustrie befasst und in Zukunft befassen wird. Trotz dieser Reduzierung muss die Struktur und Textur des Endproduktes, die letztendlich das Mundgefühl und somit den Geschmack beim Kunden stark beeinflussen, beibehalten werden. Die Beobachtung der viskoelastischen Eigenschaften während des Prozesses der Formulierung der Produkte ist deswegen entscheidend. Zusätzlich müssen die Kosten der neuen Produkte im Auge behalten werden, um mögliches Einsparpotenzial zu erkennen.

Der RHEOLASER MASTER kann viskoelastische Eigenschaften dieser Produkte während der Formulierungsprozesse voll und ganz charakterisieren. Die Messung ist ohne das Aufbringen einer externen Kraft bzw. Kontakt zur Probe möglich, was deutliche Vorteile in Bezug auf realistische Bedingungen und zerstörungsfreie Messungen im Vergleich zur traditionellen Rheologie bietet. Die teilweise sehr weichen und leicht fragilen Strukturen in diesen Systemen, die allerdings für das sogenannte Mundgefühl von Nahrungsmitteln verantwortlich sind, können durch traditionelle Scherrheologieexperimente leicht zerstört und somit nicht bestimmt werden.

Elektrokinetische Eigenschaften keramischer Teilchen in ungewöhnlichen Medien

Dr.-Ing. Christian Oetzel, christian.oetzel@quantachrome.de

Einführung

Wasser und Alkohole sind zur Herstellung keramischer Suspensionen für die Nassformgebung weitverbreitete Dispergiermedien. In vielen Fällen werden jedoch aus anwendungstechnischen Gründen ungewöhnliche Flüssigkeiten als Basis einer Dispersion genutzt: Zum Beispiel sind relativ unpolare, organische Lösemittel als Medium für keramische Slurries für Foliengießen, Siebdruck- oder Druckgussverfahren interessant. Ein Grund für die Verwendung wenig oder unpolare Lösemittel ist, dass viele nicht-oxidische Keramiken zur chemischen Reaktion mit Wasser unter Bildung von Wasserstoff neigen. Darüber hinaus können das unterschiedliche Verdampfungsverhalten sowie die rheologischen Eigenschaften der organischen Lösungsmittel wichtig für den Trocknungsprozess von Grünkörpern oder gebildeten Schichten sein. Ein anderes Beispiel sind Kolloidteilchen, dispergiert in hochleitfähigen Elektrolytsystemen, z. B. in Nickelbädern, zur elektrolytischen Herstellung von Funktionsschichten bzw. Dispersionswerkstoffen.

Die Dispergierung und Stabilisierung solcher Systeme ist komplizierter und vor allem weniger erforscht als bei wässrigen oder alkoholischen Suspensionen: Bei unpolaren Lösemitteln ist die Zahl elektrischer Ladungen viel geringer, um eine effektive, Teilchen-separierende Doppelschicht zu bilden. Im Fall hochleitfähiger Elektrolytbäder werden die Doppelschichten der darin dispergierten keramischen Teilchen sehr dünn und nur durch absorbierte Wasserschichten aufrechterhalten. Ein weiteres Problem ist, dass die Anzahl an Messmethoden, welche elektrokinetische Eigenschaften an solchen Suspensionen erfassen, begrenzt ist. Ein Verfahren, das genau dies leistet, ist die Elektroakustik und soll im Folgenden vorgestellt werden.

Theorie

Bei der Elektroakustik wird ein hochfrequentes elektrisches Signal (RF-Puls) in eine Ultraschallwelle (US) enger Frequenz umgewandelt und als kurzer Puls in die zu charakterisierende Suspension gekoppelt (Abb. 1). Die darin dispergierten kolloidalen Teilchen führen, initiiert durch diese mechanische Welle, eine gegenüber dem Dispergiermedium frequente Bewegung aus. Dadurch werden sie relativ zu ihrer diffusen Doppelschicht verschoben und erzeugen kurzzeitige Dipole, die wiederum einen messbaren Strom, den kollektiven Vibrationsstrom (CVI), erzeugen. Gemessen wird dieser als Potenzial zwischen der Edelstahl- und Goldelektrode, die zusammen mit dem Ultraschallgeber die Messelektrode darstellt (Puls-Echo Verfahren).

Aus dem gemessenen CVI und der elektrischen Leitfähigkeit lassen sich dynamische Mobilität, Zetapotenzial und Debye-Länge der Teilchen bestimmen - bei unpolaren Lösungsmitteln erhält man die Oberflächenladungsdichte.

Experimente

Für die Tests wurden unterschiedliche lösemittelbasierte, keramische Suspensionen hergestellt: Hierzu wurde als Pulver eine TZP-Keramik, als Lösungsmittel jeweils Ethanol, Hexan und N-Butylacetat verwendet. Darüber hinaus wurde Laurylgallat als Additiv in unterschiedlichen Konzentrationen eingesetzt. Das Pulver wurde mithilfe eines handelsüblichen Laborrührers (10 min, 2000 U/min) mit einer 20 Gew.-%igen Konzentration in das jeweilige Lösungsmittel-Additiv-Gemisch dispergiert.

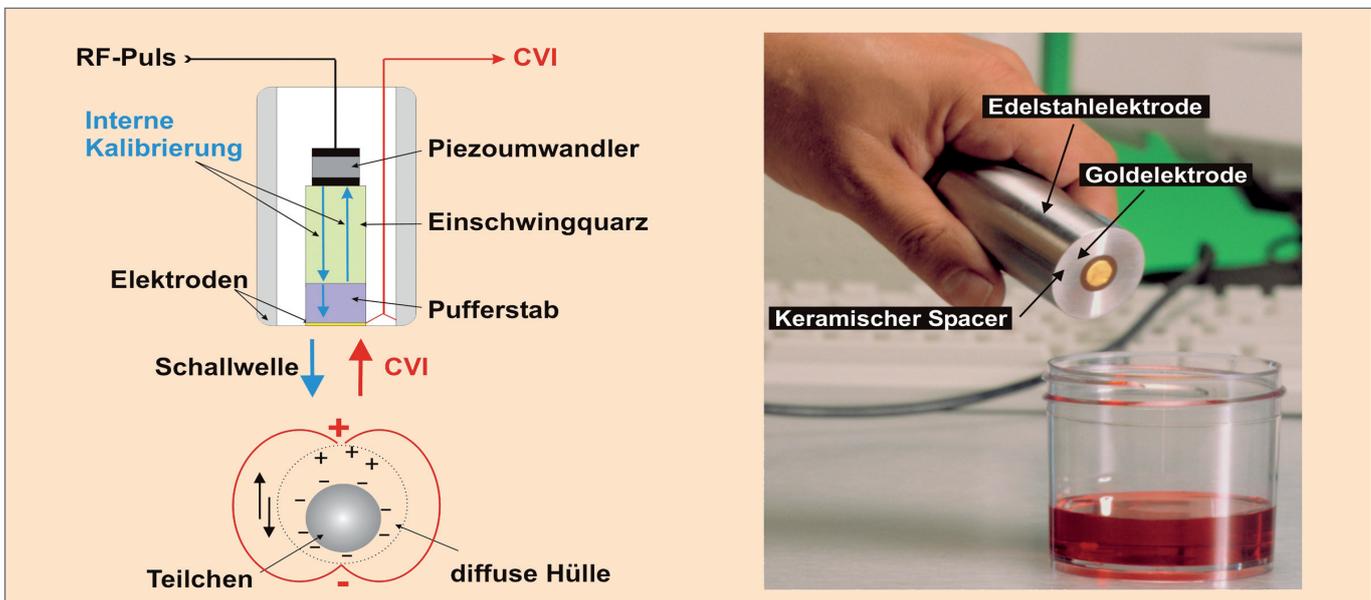


Abbildung 1 Messprinzip Elektroakustik (CVI)

Für die umfassende Charakterisierung aller Dispersionen wurde das akustische Spektrometer DT-1202 verwendet (Abb. 2): Neben der Messung der elektrokinetischen Eigenschaften (Elektroakustisches Verfahren) ist damit die Bestimmung der Leitfähigkeit in polaren, als auch unpolaren Systemen möglich. Außerdem kann mithilfe der akustischen Dämpfungsspektroskopie in Originalkonzentration die Partikelgrößenverteilung der Dispersion gemessen werden.

Ergebnisse

In reinem Hexan und n-Butylacetat ließ sich das Zirkonoxid kaum dispergieren – im Gegensatz zu Ethanol. Erst durch den Einsatz von Laurylgallat (ca. 0,1 – 0,2 Gew.-%) war dies möglich. Abb. 3 zeigt jeweils die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Dispersionen von der zugegebenen Menge an Laurylgallat. Aufgrund der wenig vorhandenen Ladungsträger liegt die Leitfähigkeit bei den Hexansuspensionen am niedrigsten, durch die relativ hohe Polarität bei Ethanol am höchsten. Bei den Hexan- und n-Butylacetat-Systemen erhöht sich die Leitfähigkeit jeweils signifikant, bei Ethanol dagegen nur gering. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung der elektrokinetischen Eigenschaften der ethanolbasierten Suspensionen, Tabelle 2 die der hexan- und butylacetatbasierten Systeme.

Interessanterweise zeigt sich bei Ethanol durch die Zugabe von Laurylgallat ein Vorzeichenwechsel im Zetapotenzial der Teilchen. Bei den stark unpolaren Medien ist die Bestimmung des Zetapotenzials durch die große Ausdehnung der Doppelschicht und die geringe Ladungsträgerzahl wenig interessant – hier liegt der Fokus auf der Oberflächenladungsdichte.

Abb. 4 zeigt die Partikelgrößenverteilung des Zirkonoxids, gemessen in Originalsuspension (20 Gew.-%) in allen drei Lösungsmitteln, im Fall von Hexan und n-Butylacetat mit jeweils 0,2 Gew.-% Additiv. Alle drei Systeme wurden ergänzend mit dem Messgerät TURBISCAN EXPERT untersucht und verdeutlichten dabei einen nahezu identischen Dispergiergrad und dementsprechend ein sehr ähnliches Stabilitäts- bzw. Sedimentationsverhalten.

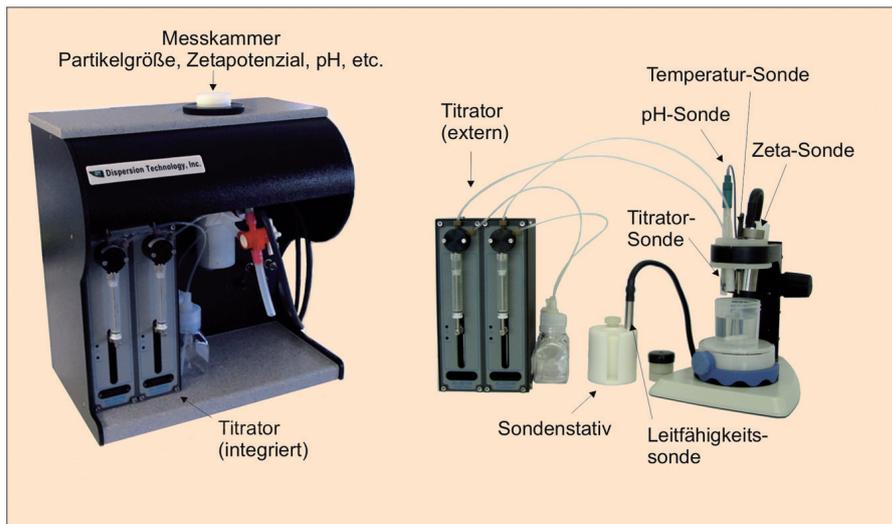


Abbildung 2 Akustisches Spektrometer DT-1202 Kombigerät mit Partikelgrößen- und Zetapotenzialsonde (links) sowie externem Zetapotenzialmessstand (rechts)

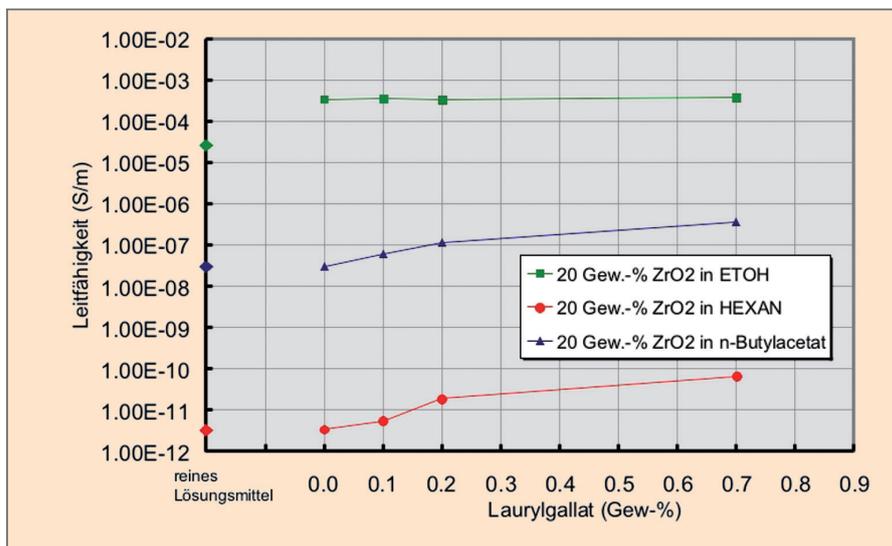


Abbildung 3 Elektrische Leitfähigkeit der Dispersionen vs. Menge an Laurylgallat

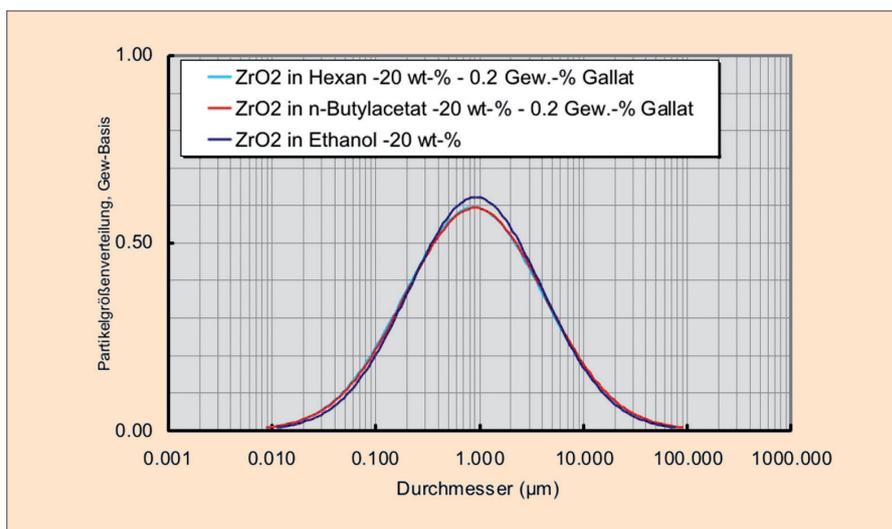


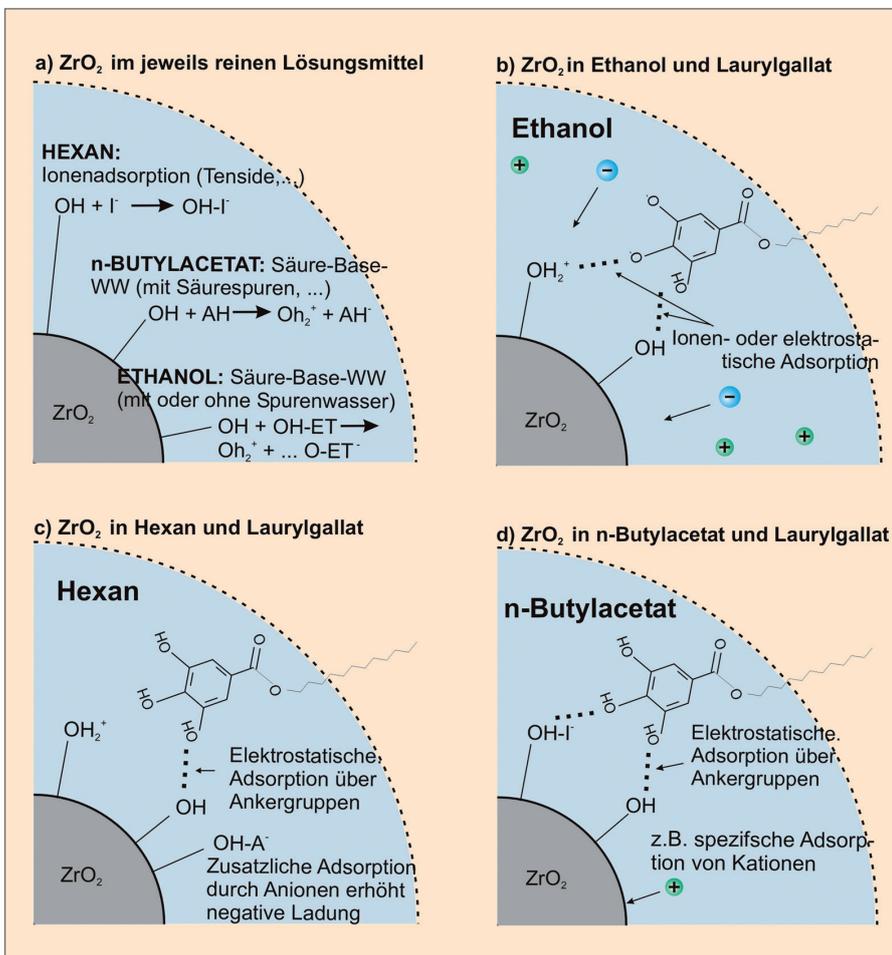
Abbildung 4 Partikelgrößenverteilung des ZrO₂ in den drei optimierten Systemen - gemessen mit dem DT-1202 in Originalkonzentration

Tabelle 1 Elektrokinetische Eigenschaften der ethanolbasierten Suspensionen

ZrO ₂ in Ethanol				
Laurylgallat (Gew.-%)	Zetapotenzial (mV)	Dynamische Mobilität (µm/s)/(V/cm)	Debyelänge (µm)	Oberflächenladungsdichte (10E-6 C/cm ²)
0	10,70	5,01E-01	1,94E-02	1,65E-02
0.1	0,75	3,53E-02	1,85E-02	1,13E-02
0.2	-8.49	4,00E-01	1,93E-02	1,48E-02
0.8	-9.16	4,34E-01	1,79E-02	1,64E-02

Tabelle 2 Elektrokinetische Eigenschaften der hexan- und n-butylacetatbasierten Suspensionen

Lauryl-gallat (Gew.-%)	ZrO ₂ in Hexan			ZrO ₂ in n-Butylacetat		
	Dynamische Mobilität (µm/s)/(V/cm)	Debyelänge (µm)	Oberflächenladungsdichte (10E-6 C/cm ²)	Dynamische Mobilität (µm/s)/(V/cm)	Debyelänge (µm)	Oberflächenladungsdichte (10E-6 C/cm ²)
0	2,47E-03	1,61E+01	-6,00E-05	3,52E-03	3,35E-01	1,80E-04
0.1	2,92E-02	1,24E+01	-6,60E-04	1,59E-02	2,42E-01	8,00E-04
0.2	3,63E-02	6,39E+00	-8,20E-04	2,85E-02	1,75E-01	1,44E-03
0.8	1,73E-02	3,40E+00	-3,90E-04	5,11E-02	9,77E-02	5,70E-04



Fazit

Ohne Additiv (Laurylgallat) ist das Zirkonoxid nur in Ethanol elektrostatisch zu stabilisieren (Abb. 5). In reinem Hexan und n-Butylacetat ist die Ladungsträgerkonzentration zu gering, um einen ausreichenden Stabilisierungseffekt zu bewirken. Erst durch die Zugabe einer ausreichenden Menge (> 0,1 Gew.-%) von Laurylgallat lässt sich das Pulver auch in diesen unpolaren Lösungsmitteln dispergieren. Die Chemikalie adsorbiert dabei auf der Partikeloberfläche und wirkt als elektrostatisches Additiv. Im Fall von Ethanol ändert sich durch Zugabe von Laurylgallat das Vorzeichen des Zetapotenzials (von „+“ nach „-“). Der Grund dafür dürfte der hohe Anteil negativer Ladung des dissoziierten Moleküls im Lösungsmittel sein. Die kolloidchemischen Verhältnisse werden jeweils in Abb. 5 dargestellt.

Abbildung 5 Kolloidchemische Verhältnisse von Zirkonoxid in den jeweiligen Lösungsmitteln

CILAS-Anwendungen - Beurteilung von Sichern mithilfe der statischen Lichtstreuung

Dr.-Ing. Christian Oetzel, christian.oetzel@quantachrome.de

Einleitung und Hintergrund

Fliehkraftabscheider bzw. Sichter werden in vielen Anwendungsbereichen (z.B. Baustoffe) zur Klassifizierung bzw. Trennung von Pulvergrößenfraktionen verwendet. Zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit eines solchen Sichters wird die sog. Trennkurve (tromp curve) genutzt.

Sichter funktionieren nach dem Funktionsschema in Abb. 1. Dabei ist:

- A:** Durchsatz des Sichterlaufgabeguts [Tonnen/Stunde]
- F:** Durchsatz des Sichterfeinguts [Tonnen/Stunde]
- G:** Durchsatz des Sichtergrobguts [Tonnen/Stunde]
- a:** Durchgang der Sichterlaufgabe bei einem bestimmten Siebwert [%]
- f:** Durchgang Feingut bei einem bestimmten Siebwert [%]
- g:** Durchgang Grobgut bei einem bestimmten Siebwert [%]
- Δa : Anteil von a für ein definiertes Größenintervall [%]
- Δf : Anteil von f für ein definiertes Größenintervall [%]
- Δg : Anteil von g für ein definiertes Größenintervall [%]

Eine wichtige Größe ist der sogenannte Umlauffaktor c. Er ist definiert als Verhältnis von Aufgabedurchsatz zu Feingutdurchsatz:

$$c = \frac{A}{F} = \frac{f - g}{a - g} \quad (1)$$

Theoretisch müsste der Umlauffaktor für alle Siebe gleich sein, in der Wirklichkeit ist dies jedoch nicht der Fall.

Die Trennkurve (tromp curve) ist ein sehr effektives Hilfsmittel zur Einschätzung der Sichterleistungsfähigkeit. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Teilchen einer bestimmten Größe im Grobgut des Fliehkraftabscheiders landen wird. Diese Wahrscheinlichkeit wird für jede Größenfraktion der Probe bestimmt - man erhält den Trenngrad T dieser Fraktion:

$$T = \frac{\Delta f}{\Delta a} \cdot \left(1 - \frac{1}{c}\right) \quad (2)$$

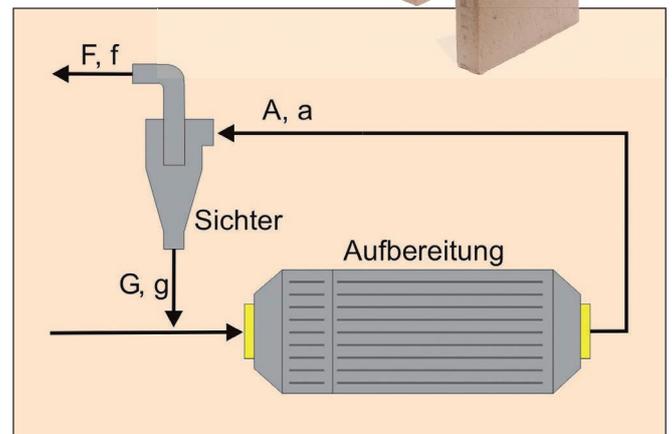


Abbildung 1: Funktionsweise eines Sichters

Die Trennschärfe S des Sichters ist definiert als Verhältnis der Durchmesserwerte bei 25 % und 75 % (in μm) der Trennkurve:

$$S = \frac{D_{25}}{D_{75}} \quad (3)$$

Ein idealer Fliehkraftabscheider hätte eine Trennschärfe von 1.

Der Imperfektionsfaktor I ist ein Maß für die Güte des Abscheiders. Er ist definiert als:

$$I = \frac{D_{75} - D_{25}}{2 \cdot D_{50}} \quad (4)$$

Ist $I < 0,4$, so arbeitet der Abscheider sehr gut, bei $0,4 < I < 0,6$ mittelmäßig, bei $0,6 < I < 0,8$ schlecht und bei $I > 0,8$ sehr schlecht.

Eine weitere wichtige Größe ist die sog. reduzierte Trennkurve. Normale Trennkurven zeigen ein Minimum. Der Trenngrad (d.h. minimaler Prozentwert, der zum Grobgut rückgeführt wird) an dieser Stelle wird als Beipass, der zugehörige Durchmesserwert als D_{limit} bezeichnet. Rechts von diesem Minimum steigt die Trennkurve auf 100 %, links davon (in Richtung kleinerer Durchmesser) zeigt sie ebenfalls einen Anstieg. In der Zone unterhalb des D_{limit} findet jedoch keine Trennung mehr statt. Um diesen sog. „flow splitting“-Effekt zu beseitigen, wird die Trennkurve folgendermaßen modifiziert (reduzierte Darstellung):

$$T_r = \frac{T - B_p}{1 - B_p} \quad (5)$$

T_r ist der reduzierte Trenngrad, B_p der Beipasswert.

Beispiel

Das folgende Beispiel zeigt die Charakterisierung eines gesichteten Zementes mithilfe der CILAS-Auswertesoftware. In Abb. 2 sind die Durchgangskurven als Volumenverteilung des Aufgabegut-, Grob- und Feinguts gezeigt, gemessen wurden sie mit einem Lasergranulometer CILAS 1190 (Abb. 2). Abb. 3 verdeutlicht die üblicherweise in der Zementbranche verwendete Darstellung als RRSB-Verteilung. Als Regressionsmodell wurde die sogenannte gewichtete lineare Regression (GLR) verwendet. Weitere in der Software implementierte Modelle sind einfache, lineare Regression (LR) sowie das Nelder-Mead-Verfahren (NM). Abb. 4 lässt die aus den drei Messungen berechnete normale und reduzierte Trennkurve erkennen.

Tabelle 1 gibt den Trenngrad bei den jeweiligen Siebklassen aus dem Sichtertest wieder. Angegeben ist dabei der mittlere Durchmesserwert der Klasse. Diese Werte beziehen sich auf die reale Trennkurve. Tabelle 2 gibt Durchsatz des Sichterteinguts F , Umlaufwert c , Beipasswert B_p , jeweils ermittelt aus der realen Trennkurve an. Darüber hinaus zeigt sie den minimalen Umlaufwert c_{min} sowie die Trennschärfe S , ermittelt aus der reduzierten Trennkurve. Dieser Sichter arbeitet sehr gut, da der Imperfektionsfaktor I deutlich kleiner als 0,4 ist: Ein kleiner Wert von I bedeutet, wie aus Gleichung (4) ersichtlich, eine steile Trennkurve, also eine im Rahmen der Möglichkeiten saubere Trennung von Sichtergrob- und -feingut.

Tabelle 1 Trenngrad T des Sichters bei den jeweils mittleren Durchmesserwerten

μm	1,5	3,0	6,0	12,0	24,0	48,0	94,5	162,5	300,0	600,0
$T(\%)$	34,1	32,7	27,3	18,4	17,7	76,5	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabelle 2 Kennzahlen des Sichters

Beipasswert B_p (%)	Durchsatz F (%)	Umlaufwert c	Min. Umlaufwert c	Trennschärfe S	Imperfektionsfaktor I
17,70	39,90	2,50	2,06	0,60	0,23

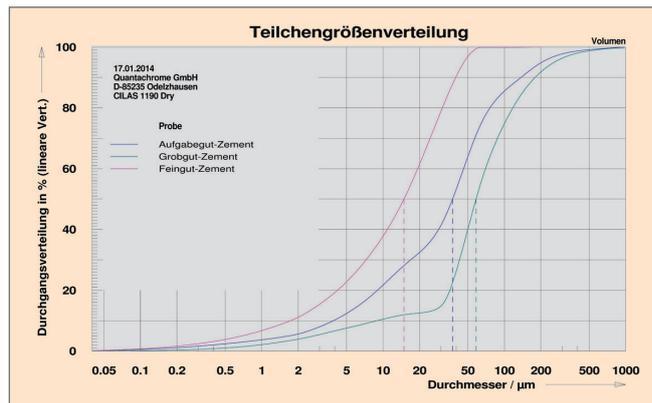


Abbildung 2 Durchgangskurven (Volumenverteilung) von Aufgabegut-, Grob- und Feingut der Zementsichtung

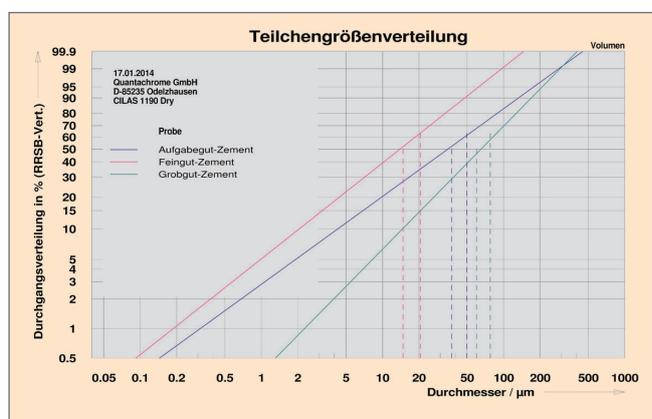


Abbildung 3 Durchgangskurven (RRSB-Verteilung) von Aufgabegut-, Grob- und Feingut der Zementsichtung

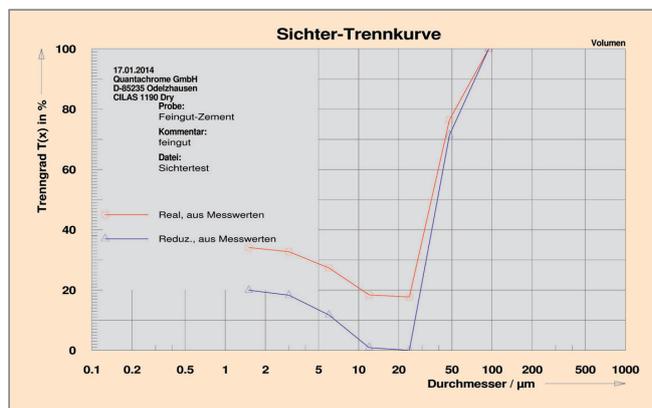


Abbildung 4 normale und reduzierte Trennkurve der Zementsichtung

Der neue CILAS-Autosampler für Nass- und Trockenanwendung

Der neue innovative CILAS-AUTOSAMPLER LD ist die Benchmark für die Automatisierung im Labormaßstab von Trocken- und Nassmessungen mit der statischen Lichtstreuung im Laborbereich. Das Robotersystem ist einfach zu bedienen, sehr robust und für alle aktuellen CILAS 990, 1090 und 1190 Partikelgrößenmessgeräte verfügbar. Die Probenstation fasst bis zu 30 Probenampullen. Die vollständige Probenentnahme aus den Ampullen erfolgt über Programmierung von Rüttelung sowie, im Fall der Nassmessung, zusätzlicher Spülung mit dem Dispergiermedium.



Spezifikationen	
Eigenschaften	4-Achsen Robotersystem; robust, zuverlässig und einfach zu bedienen - geeignet zur vollautomatischen Nass- und Trockenmessung
Probenmanagement	30 Probenampullen auf zwei Ebenen; maximales Probengewicht pro Ampulle: 50 g; Mehrfach-Ampullenzufuhr für größere Probenmengen möglich
Dispergierung	Flüssig- und Trockendispergierung (kompatibel mit L & D -Modellen); integrierte Spülschritte zwischen Proben zur Vorbeugung von Verunreinigungen; anwenderspezifisches Dispergieradditivzufuhrsystem
Roboterpräzision	besser als 200 µm
Software	über Size Expert mit anwenderfreundlichem Interface und SOP-Management für Einzelampullen
Kompatibilität	Modelle CILAS 990, CILAS 1090 und CILAS 1190 mit neuer Elektronik und neuer Nassdispergiereinheit (kontaktieren Sie info@quantachrome.de oder +49 (0)8134-93240)
Stromversorgung	100 bis 240 V, 50/60 Hz (maximal: 1 A mit 220 V/ 2 A mit 110 V)
Maße	Länge x Höhe x Tiefe: 812 mm x 790 mm x 595 mm, Höhe mit Schlauchführungen: 1128 mm, mit CILAS-Messgerät: Länge x Höhe x Tiefe: 1120 mm x 790 mm x 595 mm
Gewicht	25 kg

Vollautomatisierte Adsorptionsvolumetrie bei variablen Messtemperaturen Teil 1: Untersuchungen von Sorptionsphänomenen in Zeolithen

Dipl.-Phys. Christian Reichenbach,
Universität Leipzig, Abteilung Grenzflächenphysik

Dr. Dietmar Klank,
Quantachrome GmbH & Co. KG, dietmar.klank@quantachrome.de

Im vorliegenden Beitrag werden Möglichkeiten vorgestellt, um durch die Festlegung beliebiger Messtemperaturen den Anwendungsbereich der Adsorptionsvolumetrie deutlich auszuweiten und so gezielt neue Phänomene zu untersuchen. Da das QUANTACHROME-LabSPA (Laboratory for Scientific Particle Analysis) jüngst mit einem Komplettsystem AUTOSORB-iQ-MP-XR-CRYOCOOLER neu ausgestattet wurde, handelt es sich bei den folgenden Zeolithuntersuchungen um erste Ergebnisse in einem weiten Temperaturbereich von 77 K bis 250 K. Dabei wurden Langzeit-Sorptionsmessungen an dem engporigen Zeolithen 4A durchgeführt, um in diesem Temperaturbereich den scheinbaren Widerspruch zu untersuchen, dass dieser Zeolith 4A Stickstoffmoleküle bei Raumtemperatur signifikant adsorbiert, während bei einer Temperatur von 77 K quasi keine N₂-Adsorption erfolgt.

Einleitung

Untersucht wurde ein 4A-Zeolith, der aufgrund seiner Submikroporen häufig als Trockenmittel und Molekularsieb eingesetzt wird. Der sogenannte alpha-Käfig und der Sodalith-Käfig dieses Zeoliths sind hinreichend weit, um Wassermoleküle aufnehmen und abgeben zu können. Wie Abb. 1 für den Zeolith A-Typ beispielhaft verdeutlicht, werden Zeolithe durch einheitliche Porenstrukturen gebildet. Man erkennt die gleichmäßig aufgebauten und regelmäßig angeordneten Käfige.

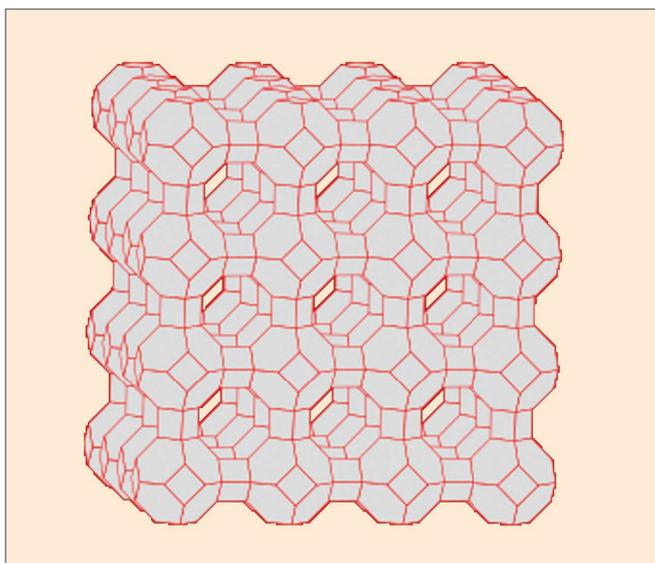


Abbildung 1 Zeolith A als riesiges Multi-Anion und einheitlicher Porenstruktur [1]

Die Größe der Öffnung des alpha-Käfigs von A-Zeolithen wird außer von der fixen Ringgröße auch von den Kationen des Zeoliths beeinflusst. Bei Na-A im wasserfreien Zeolith nutzen Na⁺-Ionen einen recht festen Bindungsort, so dass die Porenöffnung kleiner geworden scheint. Bei Ca-A dagegen wird dieser feste Ort nicht benutzt, so dass in diesem Falle die volle Ringöffnung zur Verfügung steht. Die verfügbare Ringöffnung in Angström (1 Angström = 0,1 Nanometer) gibt diesen Zeolithen ihren Namen: 5A (Calcium-Form), 4A (Natrium-Form), 3A (Kalium-Form).

Da die Struktur der Primärpartikel keine mesoporösen Transportporen aufweist, können Adsorptionszentren im Partikelinneren nur durch Diffusion der Adsorptivmoleküle entlang der engen Porenkanäle erreicht werden.

Die Trocknungseigenschaften des Zeoliths 4A verdeutlichen, dass Wassermoleküle mit kritischen Moleküldurchmessern von 0,26 nm bei Raumtemperatur problemlos die Poren des Zeoliths 4A erreichen können. Dies trifft allerdings auch für die Adsorption von anderen kleinen Molekülen, wie N₂, O₂ oder CO₂ zu, was unter anderem die Hersteller diverser Doppelglasfenster für Wohngebäude zu berücksichtigen haben: Ein 3A-Zeolith als Trockenmittel in einem handelsüblichen Doppelfenster adsorbiert aufgrund seiner extrem kleinen Poreneingänge nur den Wasserdampf und verhindert so ein Anlaufen der Fensterscheiben von innen. In der Praxis adsorbierte bei einem Fensterbauer vor einigen Jahren jedoch ein fälschlicherweise gelieferter 4A-Zeolith sowohl das Wasser als auch die Luftbestandteile N₂ und O₂ und verursachte dadurch ein Vakuum, welches zur Implosion einiger Doppelglasscheiben führte. Wie verhält sich dieser Befund, dass Doppelglasscheiben durch Vakuum infolge N₂-Adsorption eines Zeolith 4A nahe Raumtemperatur bersten können, mit Abbildung 2?

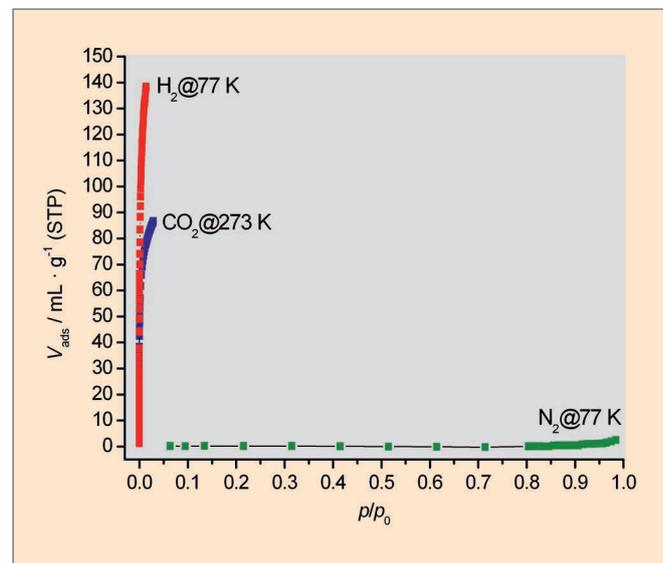


Abbildung 2 Adsorption von N₂ 77 K, H₂ 77 K und CO₂ 273 K des Zeoliths 4A [2]

Abb. 2 zeigt für einen Zeolith 4A eine verschwindend geringe N_2 -Adsorption bei 77 K, welche der Mehrschichtbeladung der äußeren Partikeloberfläche zugeschrieben werden kann. Bei der gleichen Messtemperatur wird eine um ein Vielfaches höhere Menge an H_2 adsorbiert; ähnliches zeigt die Sorption von CO_2 bei 273 K. [2]

Kaum N_2 -Adsorption bei 77 K, jedoch deutliche N_2 -Adsorption bei Raumtemperatur. Wie sieht der Übergangsbereich zwischen diesen beiden weit auseinanderliegenden Temperaturen aus und lassen sich Rückschlüsse aus diesem Übergangsbereich ziehen? Um dieser Frage näher auf den Grund zu gehen, wurden spezielle N_2 -Sorptionmessungen über einen großen Temperaturbereich durchgeführt.

Experimentelles

Für die Messungen wurde das Komplettsystem AUTOSORB-iQ-MP2-CRYOCOOLER von QUANTACHROME verwendet. Die Probenvorbereitung erfolgte an den integrierten Ausheizstationen nach einer speziellen Ausheizroutine mit definierten Temperaturrampen und automatischer Ausheizkontrolle. Dabei können jeweils zwei Proben parallel vorbereitet und gemessen werden, da die MP2-Geräteversion auch bei Nutzung des CRYOCOOLERS eine Parallelmessung von Proben ermöglicht.

Der CRYOCOOLER für das AUTOSORB-iQ zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass zur Probenkühlung kein Flüssiggas wie Flüssigstickstoff oder -argon benötigt wird und somit auch kein Kühlmittel nachgefüllt werden muss. Auf diese Weise lassen sich ohne zusätzlichen Bedieneraufwand auch sehr lange Sorptionsexperimente ohne Bedieneringriff durchführen. Das CRYOCOOLER-System besteht aus dem speziellen, mit Helium gefüllten Kompressor, dem Temperaturcontroller sowie einem zweistufigen Gifford-McMahon-Kühlsystem (Abb. 3 von links nach rechts). Die Messzellen sind zur Temperaturstabilität durch ein Vakuum von der Raumtemperatur isoliert; der Wärmeaustausch zwischen dem Kühlsystem und den Messzellen erfolgt über einen Kupferblock. Für die Evakuierung des Kühlsystems kann die Turbomolekularpumpe des AUTOSORB verwendet werden, indem das Kühlsystem mit einer der Probenvorbereitungsstationen verbunden wird. Insbesondere für lange Messungen wird jedoch ein externer Turbopumpenstand empfohlen und wurde für die durchgeführten Messungen auch verwendet.



Abbildung 4
Mögliche Anordnung eines Komplettsystems AUTOSORB-iQ-MP2-CRYOCOOLER, der Kompressor ist unterhalb des Messgeräts integriert, der Temperaturcontroller befindet sich auf dem AUTOSORB-iQ

Nach der jeweiligen Probenvorbereitung des pulverförmigen Zeoliths 4A wurden die Messzellen an die Messstationen und das Kühlsystem angeschlossen. Die Messtemperatur wird in der Software des AUTOSORB-iQ eingegeben, d.h. nach der Initiierungsprozedur der Analysestation (Evakuieren der Proben, Abgleich der Drucksensoren usw.) erfolgt automatisch auch das Einstellen der Messtemperatur und der Start der eigentlichen Messung. Nach der Messung wurden die Proben jeweils im manuellen Modus bei 300 K evakuiert und nach vollständiger Desorption des vorher adsorbierten N_2 wurde die nächste Messung gestartet.

Es wurde folgendes Messregime gewählt: Für alle gewählten Temperaturen wurde für die N_2 -Adsorption jeweils nur ein Messpunkt bei 760 Torr (101 kPa) aufgenommen, da die temperaturabhängige Aufnahme des Messgases im Fokus

Abbildung 3 CRYOCOOLER-Komponenten von links nach rechts: Kompressor, Temperaturcontroller und zweistufiges Gifford-McMahon-Kühlsystem



der Untersuchungen stand und mit langen Messzeiten gerechnet wurde. Außerdem sollten bei jeder Messung viele Adsorptivmoleküle zur Verfügung stehen, so dass eine zeitlich limitierte, geringe Trefferwahrscheinlichkeit der Moleküle auf die Poreneingänge für die Interpretation der Ergebnisse keine Rolle spielen kann. Vom AUTOSORB-iQ wurde der Messdruck durch wenige Dosierungen jeweils schnell erreicht. Im Falle signifikanter Adsorption (und damit fallendem Druck) wurde analog einer Standardmessung automatisch nachdosiert. Auf diese Weise liegt der Gleichgewichtsdruck in allen Fällen bei ca. 760 Torr. Die Gleichgewichtsbedingungen wurden in der Gerätesoftware so eingestellt, dass in den Fällen extrem langsamer Adsorption die Messung nicht von der Software, sondern vom Bediener nach 48 Stunden beendet wurde. Die Messdaten wurden daraufhin aus dem mitlaufenden log-Datenfile ausgelesen. Nach dieser Anleitung wurde die bei einem Druck von 760 Torr maximal adsorbierte Stickstoffmenge bei Temperaturen zwischen 77 und 250 K bestimmt.

Messergebnisse und Diskussion

Für Moleküldurchmesser werden in der Fachliteratur keine einheitlichen Werte angegeben. Je nach formelmäßiger Herleitung oder Herkunft experimenteller Daten sind Schwankungen von 10% in beide Richtungen die Regel [3]. Mit der Annahme von 0,33 nm als kleinsten Durchmesser eines N₂-Moleküls (Anm.: Näheres dazu im Artikel „Wie exakt bestimmen wir die spezifische Oberfläche von porösen Materialien?“ in dieser PARTIKELWELT ab Seite 24) sollten diese Moleküle in ein Zeolith 4A-Porensystem eindringen können, um in den 0,4 nm-Poren adsorbiert zu werden.

Aus thermodynamischer Sicht nimmt die Adsorption bei konstantem Druck mit sinkender Temperatur zu. Dies ist für den oberen Temperaturbereich der Fall, wie in Abb. 6 von 250 K (links) mit abnehmender Temperatur bis 150 K (rechts) zu sehen ist.

Unabhängig von diversen Stoffdaten, z.B. hinsichtlich des Ansteigens der Adsorbatdichte mit sinkender Temperatur, kann man diese Ergebnisse auch anhand des Relativdrucks p/p_0 erläutern, welcher mit der freien Adsorptionenthalpie entsprechend Gl. (1) in Verbindung steht:

$$\Delta G^{ads} = \Delta H^{ads} - T\Delta S^{ads} = RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

Der Sättigungsdampfdruck p_0 für das Adsorbat ist nur unterhalb der kritischen Temperatur T_{krit} des Adsorptivs definiert. Für Stickstoff beträgt diese $T_{krit} = 126,20$ K; der kritische Druck beträgt etwa 33,9 bar (25425 Torr). Der untersuchte Temperaturbereich von 250 – 100 K erstreckt sich also vor allem oberhalb der kritischen Temperatur von Stickstoff. Nach Dubinin [4] lässt sich für diesen Temperaturbereich ein Referenz- p_0 bzw. ein Referenz- p/p_0 wie folgt bestimmen:

$$P_{ref} = P_{krit} \left(\frac{T}{T_{krit}} \right)^2 \quad (2)$$

In Abb. 5 ist für den konstanten Messdruck von 760 Torr der zugehörige Referenz-Sättigungsdampfdruck in Abhängigkeit von der Messtemperatur dargestellt. Man kann davon ausgehen, dass die kleinsten Mikroporen bereits bei Relativdrücken unterhalb von $p/p_0 = 0,001$ vollständig mit N₂ gefüllt werden. Die in Abb. 5 mitgeteilten Werte lassen daher für alle hier betrachteten Messtemperaturen eine vollständige Füllung des Mikroporensystems erwarten.

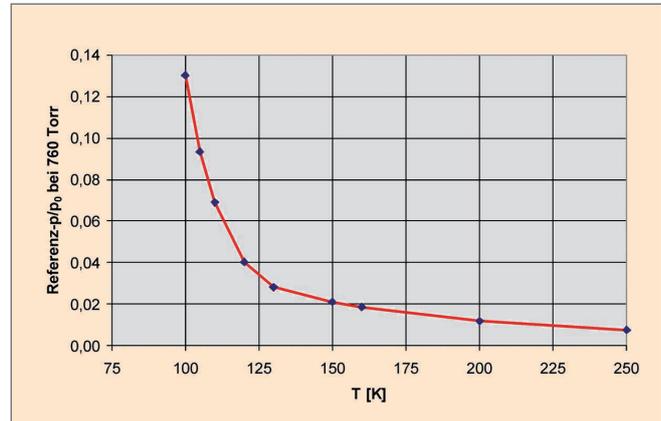


Abbildung 5 Referenz- p/p_0 für die N₂-Adsorption beim Messdruck von 760 Torr in Abhängigkeit der Messtemperatur

In Abb. 6 ist die maximal adsorbierte Stickstoffmenge für unterschiedliche Temperaturen aufgetragen. Nachdem die adsorbierte Stoffmenge mit sinkender Temperatur einen Maximalwert bei 150 K erreicht (etwa 110 cm³/g STP) fällt sie anschließend steil ab. Bei T = 100 K beträgt die adsorbierte Stoffmenge nur noch etwa 0,6 cm³/g STP.

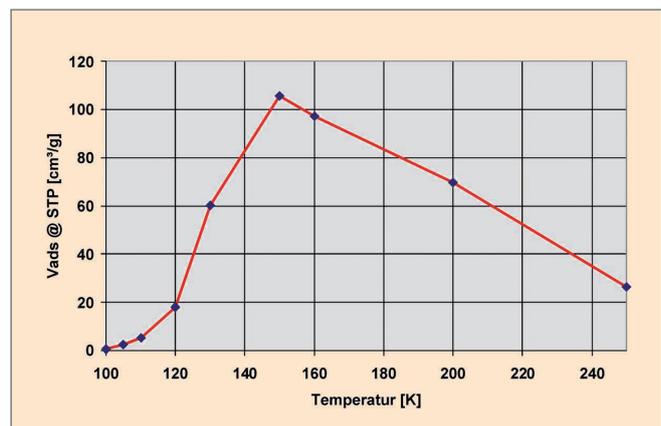


Abbildung 6 N₂-Adsorption bei 760 Torr in Abhängigkeit der Messtemperatur

Aus diesem Verlauf lässt sich eine wichtige Folgerung ableiten: Trotz einer enorm langen Gleichgewichtszeit von 48 h für die jeweils aufgenommenen Messpunkte kann nicht von einer vollständigen Equilibrierung der Adsorptionsmessung ausgegangen werden. Die Stoffaufnahme stellt sich als kinetisch stark gehemmter Adsorptionsvorgang dar. Im Temperaturintervall von 150 K bis 100 K fällt die adsorbierte Stoffmenge zwar auf sehr geringe Werte ab, es ergibt sich jedoch kein abrupter Abfall auf den Wert Null bei einer klar definierten Fixtemperatur. Die bei Temperaturen von 130 K

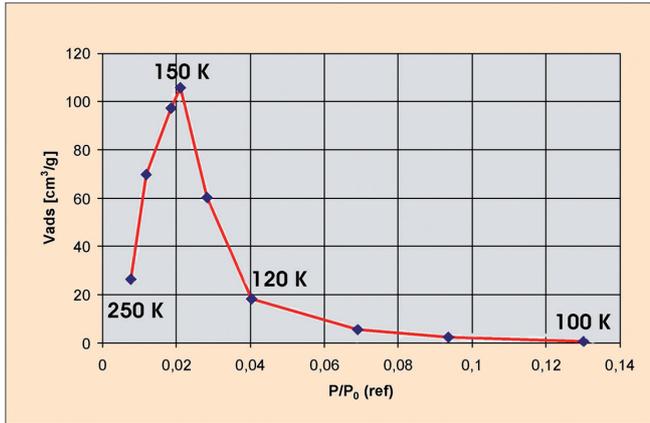


Abbildung 7 N₂-Adsorption bei 760 Torr in Abhängigkeit vom Referenz-P/P₀ im Bereich 250 K (links) bis 100 K (rechts)

und 110 K adsorbierten Gasvolumina von jeweils 60 cm³/g und 5 cm³/g geben zu verstehen, dass die N₂-Moleküle in die äußeren Poren der Zeolithpartikel eindringen und innerhalb von 48 h eine gewisse Strecke in das Partikelinnere eindiffundieren. Dieser Diffusionsprozess ist jedoch enorm gehemmt und stark temperaturabhängig, so dass bei 100 K eine äußerst geringe Diffusion durch das Mikroporensystem zu erkennen ist. Es bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten zu bestimmen, ob die Diffusion ins Partikelinnere bei einer bestimmten Temperatur und nach der Füllung etlicher Mikroporen am Partikelrand zum Stillstand kommt oder bei nochmals deutlich verlängerten Messzeiten weitere Diffusion und damit weitere Adsorption erfolgt.

Fazit

Die Stickstoffsorption im Zeolith 4A ist insbesondere unterhalb von 150 K kinetisch sehr stark gehemmt. Es existiert zwischen 250 K und 100 K keine Fixtemperatur im Sinne eines Molekularsiebeffekts für das Eindringen der Stick-

stoffmoleküle in die äußeren 0,4 nm-Mikroporen, der Übergangsbereich erstreckt sich ca. von 150 K bis zu 100 K und überstreicht damit auch die kritische Temperatur des Stickstoffs von 126,20 K. Unterhalb von 100 K erfolgt kaum noch Adsorption bei einem Messdruck von 760 Torr innerhalb von 48 h.

Mit der QUANTACHROME-Komplettkonfiguration AUTOSORB-iQ-MP2-CRYOCOOLER steht eine hervorragende Gerätekonfiguration für spezielle Sorptionsuntersuchungen zur Verfügung. Beispiele für die Anwendung der Messtechnik und die Fortführung der dargestellten Untersuchungen sind:

- Untersuchung von kinetischen Effekten in mikroporösen Porensystemen
- Untersuchung der Sorption von Gasen bei niedrigen Temperaturen, z.B. H₂-Adsorption unterhalb 77 K
- Bestimmung von Sorptionsenthalpien aus Isothermen bei unterschiedlichen Temperaturen
- vergleichende Untersuchung verschiedener Adsorptive hinsichtlich ihrer Wechselwirkungen mit bestimmten Porenstrukturen
- Untersuchung von Korrelationen von Partikelparametern (Korndurchmesser u.a.) mit den thermodynamischen und kinetischen Sorptionseigenschaften mikroporöser Materialien.

Doch dazu mehr in der nächsten Ausgabe der PARTIKELWELT.

Literatur

- [1] http://de.wikipedia.org/wiki/Zeolith_A, 18.01.2014
- [2] D. Klank, J. Lohmeier, Vortragsveröffentlichung im Rahmen des 5. Symposium Produktgestaltung in der Partikeltechnologie, 20.05.2011, Pfinztal
- [3] D. Joensson, Uni Magdeburg, Technische Mechanik, Band 29, Heft 1, (2009), 13-26
- [4] M.M. Dubinin, Chem. Reviews 60 (1960), 235





Das AUTOSORB-iQ als Standard in Physisorption und Chemisorption

Dr. Carsten Blum, carsten.blum@quantachrome.de

Im Vergleich zu anderen Sorptionsanalytoren bietet das AUTOSORB-iQ die bei Weitem größte Bandbreite an Messmöglichkeiten. Der modulare Aufbau ermöglicht, das Gerät jederzeit um die entsprechende Hardware bzw. diverse Optionen zu erweitern. Dies bietet sich an, wenn z.B. aus

Budgetgründen die Anschaffung aller interessanten Optionen noch nicht möglich ist oder wenn sich insbesondere in Forschungseinrichtungen die Aufgabenstellung ändert. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die unterschiedlichen QUANTACHROME-Sorptionsgeräte sowie deren Messmöglichkeiten.

Tabelle 1 Messmöglichkeiten der Sorptionsanalytoren hinsichtlich der Charakterisierung von Oberflächen und Poren sowie von katalytischen Eigenschaften

Messaufgabe	MONOSORB	NOVA	QUADRASORB evo	Autosorb 6iSA	CHEMBET Pulsar	AUTOSORB-iQ
Spezifische Oberfläche 1-Punkt BET	X	X	X	X	X	X
Spezifische Oberfläche Mehrpunkt BET		X	X	X		X
Porenvolumen Für Poren < 400 nm		X	X	X		X
Meso-/Makroporenverteilung (2-400 nm)		X	X	X		X
Mikroporenvolumen Mikroporenoberfläche		X	X	X		X
Mikroporenverteilung < 2 nm			X	X ^a		X ^a
Mikroporenverteilung mittels CO ₂ bei 273 K		X	X	X		X
Krypton-BET bei 77 K (für sehr kleine Oberflächen)			X	X ^a		X ^a
Charakterisierung von dünnen Filmen mittels Krypton bei 87 K			X	X ^a		X ^a
Dampfsorption (z.B. Wasseraufnahme)						X ^{a,d}
Aktive Oberfläche (statisch-volumetrische Chemisorption)						X ^b
Aktive Oberfläche mittels Puls-Chemisorption					X	X ^{b,c}
Temperaturprogrammierte Reaktionen TPD, TPO, TPR u.a.					X	X ^{b,c}
Messung von H ₂ -Adsorption (Wasserstoffspeicherung)		X	X	x		x
Spezielle Sorptionsexperimente bei Temperaturen 20 – 320 K		X ^e	X ^e	X ^e		X ^e

a) MP-Variante nötig: Turbomolekularpumpe und Niederdrucksensoren
 b) C-Variante nötig: Chemisorptionsofen
 c) TCD Option nötig: Wärmeleitfähigkeitssensor (Massenspektrometer optional)

d) Dampfoption nötig: beheiztes Manifold und Dampfquelle
 e) CRYOCOOLER-Option nötig

Im Folgenden soll auf die wichtigsten Konfigurationen eingegangen werden, wobei angemerkt sei, dass dies nur einen kleinen Ausschnitt an Konfigurationsmöglichkeiten darstellt.

AUTOSORB-iQ-AG

Dies ist das Basisgerät zur Oberflächen- und Porenanalytik, verfügbar als 1- und 2-Stationengerät sowie zwei integrierten, softwaregesteuerten Probenvorbereitungsstationen; ideal zur Untersuchung von meso- und makroporösen Materialien sowie anderen feinteiligen Feststoffen.

AUTOSORB-iQ-MP/XR

Erweitert das AUTOSORB-iQ-AG-Gerät um eine Turbomolekularpumpe sowie Niederdrucksensoren (wahlweise je nach Applikation mit 10-, 1- oder 0,1-Torr-Sensoren); besonders geeignet für hochauflösende Mikroporencharakterisierung (Zeolithe, Aktivkohlen, MOFs u.ä.) sowie Kryptonadsorption für sehr kleine Oberflächen; ebenfalls als 1- oder 2-Stationen-Gerät konfigurierbar.

Tabelle 2 Messmöglichkeiten der kombinierten statisch-dynamischen-Chemisorptionsstechnik mit TPX-Option im Vergleich zur statisch-volumetrischen und zur dynamischen Methode

Messaufgabe	Statisch volumetrisch (AUTOSORB-iQ-C)	Dynamisch (CHEMBET Pulsar)	AUTOSORB-iQ-C/TPX
Mehrpunkt BET Oberfläche	+	-	+
Einpunkt BET Oberfläche	+	+	+
Mesoporenverteilung	+	-	+
Mikroporenverteilung	+	-	+
Physisorptionsenthalpie	+	-	+
Dampfsorptionsisotherme	+	-	+
Kombinierte Chemisorption	+	-	+
Starke (irreversible) Chemisorption	+	+	+
Schwache (reversible) Chemisorption	+	-	+
Aktive Oberfläche	+	+	+
Nanocluster-/Kristallitgröße	+	+	+
Katalysatordispersion (aus starker Chem.)	+	+	+
Effektive Dispersion incl. Spillover	+	-	+
Chemisorptionsenthalpie	+	-	+
Aktivierungsenergie	-	+	+
Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)	-	+	+
Temperaturprogrammierte Oxidation (TPO)	-	+	+
Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)	-	+	+
Temperaturprogrammierte Reaktion (TPSR)	-	+	+
Säurestärke (z.B. mit Ammoniak TPD)	-	+	+

AUTOSORB-iQ-C

Erweitert das AUTOSORB-iQ um einen Chemisorptionsmessport zur Charakterisierung von aktiven Oberflächen; besonders geeignet zur Untersuchung von Katalysatoren sowie deren Trägermaterialien; die C-Option kann sowohl in die AG-Version sowie in den Niederdruckversionen MP bzw. XR integriert werden.

AUTOSORB-iQ-C-TPX

Bietet zusätzlich zur statisch volumetrischen Messung die Möglichkeit zu dynamischen Experimenten (Flow-Methode). Hardwareseitig wird ein korrosionsbeständiger Wärmeleitfähigkeitssensor eingebaut, der zum einen Puls-Chemisorption, zum anderen temperaturprogrammierte Untersuchungen (TPX) ermöglicht. Tabelle 2 zeigt schematisch, welche zusätzlichen Informationen mit einer kombinierten statisch/dynamischen Gerätekonfiguration gewonnen werden können.

AUTOSORB-iQ-C-MS

Sollen bei einem Chemisorptionsexperiment die Reaktionsprodukte nicht nur quantitativ bestimmt, sondern die einzelnen Komponenten auch identifiziert werden, so bietet sich die MS-Option an. Hierbei wird ein Quadrupol-Massenspektrometer an das vorhandene Turbopumpensystem gekoppelt. Abb. 1 und Abb. 2 zeigen beispielhaft ein TPD-Experiment von Kalziumoxalat. Während Abb. 1 lediglich die durch den Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessene Konzentrationsänderung des Gasstroms anzeigt, werden die einzelnen Komponenten im Massenspektrometersignal (Abb. 2) aufgeschlüsselt und identifiziert.

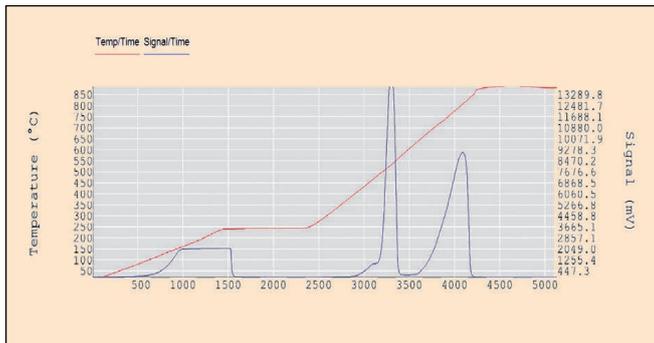


Abbildung 1 Durch Wärmeleitfähigkeitsdetektor der TPX-Option angezeigtes Messsignal eines Zerfalls von Kalziumoxalat

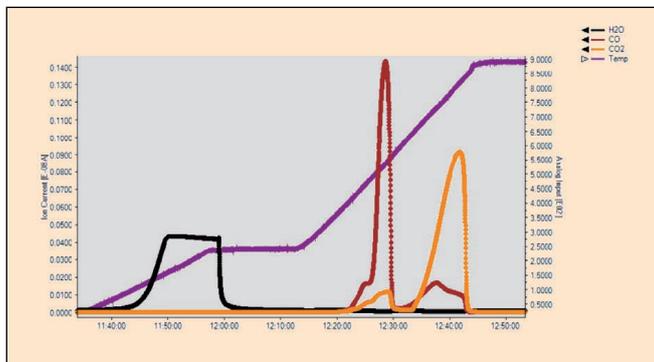


Abbildung 2 Detektion der einzelnen Komponenten eines Zerfalls von Kalziumoxalat mit der MS-Option des AUTOSORB-iQ-C/TPX

AUTOSORB-iQ-VP

Das Autosorb-iQ kann zusätzlich mit einer Dampfoption ausgestattet werden. Sollen neben der klassischen Physisorptionsanalytik auch Dämpfe volumetrisch vermessen werden, so bietet sich der Einbau dieser Option an, die aus einer Dampfquelle sowie einer Heizung zur Temperierung der Dosiereinheit besteht. Typische Anwendungsbeispiele sind die Wasserdampfsorption zur Ermittlung der Hydrophilie/Hydrophobie von Probenoberflächen oder die Sorption von Aminen zur Untersuchung der Oberflächenacidität. Möglicherweise ist auch einfach nur die Aufnahmefähigkeit eines bestimmten Dampfes (Alkohole, Kohlenwasserstoffe u.ä.) interessant.

Im Folgenden sind weitere Optionen des AUTOSORB-iQ aufgeführt:

Kalorimeter-Option

Zur Ermittlung der Adsorptionswärme direkt in der Messzelle, bestehend aus einem Interface zum Anschluss von kommerziellen Kalorimetern.

Gas-/Dampf-Mischsysteme

Insbesondere bei dynamischen Chemisorptionsexperimenten kommen die unterschiedlichsten Gasgemische oder Dämpfe zum Einsatz, welche über einen Trägergasstrom zum Probenreaktor geführt werden. Diese Option ermöglicht die Herstellung eigener komplexer Gemische (Abb. 3) und eignet sich besonders in Kombination mit der TPX- oder MS-Option.



Abbildung 3 Gas-/Dampf-Mischsystem ermöglicht entsprechend der konkreten Konfiguration die Verwendung gemischter Gase bzw. Dämpfe im AUTOSORB-iQ-C/TPX

CRYOCOOLER-Option

Die CRYOCOOLER-Option zur Realisierung von Mess-temperaturen im Bereich von 20-320 K ist im Artikel „Vollautomatisierte Adsorptionsvolumetrie bei variablen Messtemperaturen Teil 1: Untersuchungen von Sorptionsphänomenen in Zeolithen“ in dieser PARTIKELWELT (ab Seite 17) genauer beschrieben. Der Einsatz bietet sich besonders an, wenn Sorptionsexperimente bei Temperaturen stattfinden sollen, die durch klassische Kryogene (Flüssig-Stickstoff, Flüssig-Argon, Trockeneis/Aceton) nicht erreicht werden können.

Gerne besprechen wir die vielfältigen Messmöglichkeiten des AUTOSORB-iQ mit Ihnen, erreichbar sind wir unter info@quantachrome.de oder **+49-(0)8134-93240**.



MONOSORB™



NOVA® e SERIES



ISORB™ HP1/HP2

Wie exakt bestimmen wir die spezifische Oberfläche von porösen Materialien?

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

Die spezifische Oberfläche von Pulvern und porösen Stoffen wird auch oft als BET-Oberfläche bezeichnet, deren Bestimmung in [1] ausführlich beschrieben wird. Weiterführend zu [1] soll im vorliegenden Beitrag eine kritische Sicht auf den Oberflächenbegriff im atomaren Maßstab eingenommen werden, einerseits mit Hinweis auf die kaum bestimmbare „wahre Oberfläche“ einer unregelmäßigen und vor allem porösen Probe, andererseits mit der Darstellung der hervorragenden Messmethode Gasadsorption zu einem Probenvergleich mit Messgeräten wie dem QUADRASORB evo (Abb. 1). Besonders deutlich wird dies bei der Bestimmung der Mikroporenoberfläche und dem nur scheinbaren Widerspruch, dass bei mikroporösen Materialien die Oberflächenbestimmung zwar theoretisch recht fragwürdig ist, eine darauf basierende Probencharakterisierung jedoch sehr viel Sinn macht.

Die vereinheitlichte Standard-BET-Auswertung

Die spezifische Oberfläche eines Stoffes kann durch verschiedene Messmethoden bestimmt werden, wobei den einzelnen Messprinzipien jeweils auch noch verschiedene Auswertemodelle zugeordnet werden können. Beschränkt man sich auf die Gasadsorption als häufigstes Messprinzip für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Pulvern und porösen Materialien, bleibt immer noch die Frage nach dem Auswertemodell offen. Nur wenn die Methode nach Brunauer, Emmett und Teller, kurz BET-Methode, angewendet wird, handelt es sich um die Bestimmung der sogenannten BET-Oberfläche [2, 3]. Um ganz korrekt zu sein, müsste man von der Standard- oder 2-Parameter-BET-Gleichung sprechen:

$$V_a = V_m \frac{Cp/p_0}{(1-p/p_0)(1-p/p_0 + Cp/p_0)} \quad (1)$$

denn es gibt nicht nur

- andere Auswertgleichungen nach Langmuir, Aranovitsch, Tjomkin, Freundlich u.a.
- andere Porenauswertemodelle, nach denen spezifische Oberflächen berechnet werden können, wie BJH oder NLDFT, sondern noch
- eine sogenannte 3-Parameter-BET-Gleichung [4], auch BET-n-Schichtgleichung genannt, die sich trotz verbesserter Modellannahmen (Begrenzung des Adsorbatschichtenaufbaus in kleinen Poren) in der Praxis bisher nicht durchgesetzt hat. Ursachen dafür sind sicher die schwierigere Auswertung einer 3- gegenüber einer 2-Parametergleichung, doch das eigentliche Problem ist eher im Erfordernis des Vergleichs von Proben und damit von beschreibenden Probenparametern zu suchen.

Die Vergleichbarkeit von Ergebnissen unter gleichen Mess- und Auswertebedingungen hat in der industriellen Praxis eine enorme Bedeutung gewonnen, um Materialien in der Eingangs- und Produktkontrolle sowie in der Forschung zu charakterisieren und durch möglichst einfach zu bestimmende Parameter miteinander vergleichen zu können. Dies trifft auf die Bestimmung der spezifischen Oberfläche exakt zu, d.h. um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, muss

- mit derselben Messmethode (Gasadsorption)
- mit dem gleichen Messgas (Standard ist BET mit Stickstoff)
- bei der gleichen Messtemperatur (Standard ist BET mit Stickstoff bei 77 K)
- im gleichen Relativdruckbereich (Standard-BET-Auswertung bei $p/p_0=0,05...0,3$)
- mit der gleichen Auswertgleichung (Standard-BET-Gleichung)

gearbeitet werden. Ein Wechseln, z.B. zur BET-n-Schichtgleichung würde unweigerlich zu anderen Auswertergebnissen führen und damit nicht konform mit teilweise jahrzehntealten Produktdatenblättern sein. Sicher würde sich die Frage eines Wechsels der Auswertemethode anders stellen, wenn diese neue, modernere Auswertemethode zur „wahren Oberfläche“ führen würde – aber gibt es beim gegenwärtigen Stand der Wissenschaft Hoffnung auf diese „Universalmethode zur Oberflächenbestimmung“?

Warum eine Universalmethode auf sich warten lässt...

Die BET-Gleichung (1) wird normalerweise in linearisierter Form angewendet und aus dem Anstieg und Ordinatenabschnitt die sogenannte Monoschichtkapazität V_m ermittelt, die zusammen mit der Avogadrozahl N_A zur die Anzahl der in einer Monoschicht angeordneten Adsorbatmoleküle führt. Mit dem Platzbedarf eines Adsorbatmoleküls am ergibt sich die spezifische Oberfläche O_{sp}

$$O_{sp} = V_m \cdot N_A \cdot a_m \quad (2)$$

Für N_2 wird entsprechend den IUPAC-Empfehlungen von 1984 der Platzbedarf eines Moleküls mit $0,162 \text{ nm}^2$ angenommen. Dieser Wert resultiert unter der Näherung der Adsorbatdichte als Flüssigstickstoff, unabhängig vom Feststoff, und berücksichtigt nicht, dass ein eher ellipsen- als kugelförmiges N_2 -Molekül in verschiedenen Positionen auf einer Oberfläche positioniert sein kann. In [5] wird der Kernabstand beider Stickstoffatome im N_2 -Molekül bei niedrigen Temperaturen als starr betrachtet, bei einem Atomdurchmesser (genauer: die Reichweite der Abstoßung im Lennard-Jones-Potenzial) von $0,1659 \text{ nm}$. Dies ergibt eine minimale Molekülweite von $0,33 \text{ nm}$ und eine maximale Ausdehnung von $0,44 \text{ nm}$. In Abb. 2 werden diese Verhältnisse schematisch verdeutlicht, wobei der Platzbedarf des die Ellipse ummantelnden Quaders im Übrigen $0,33 \text{ nm} \times 0,44 \text{ nm} = 0,1452 \text{ nm}^2$ beträgt und damit von den IUPAC-standardisierten $0,162 \text{ nm}^2$ um ca. 10% abweicht.

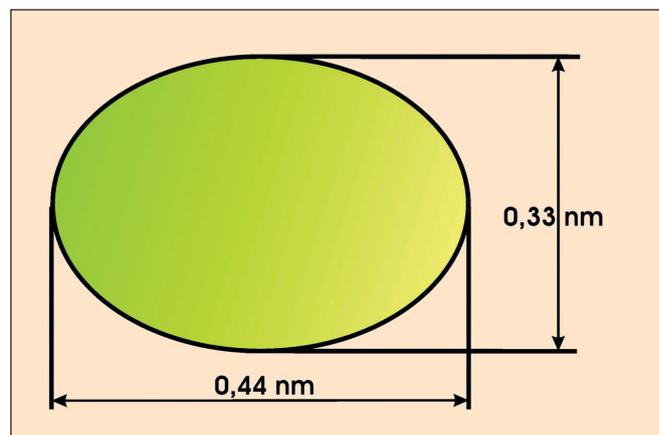


Abbildung 2 Schematische Darstellung des Stickstoffmoleküls mit den Dimensionen nach [5]

Der tatsächliche Flächenbedarf eines Adsorbatmoleküls auf einer Oberfläche hängt jedoch zusätzlich von der Zusammensetzung (Polarität u.a. Parameter) der Probe ab und kann entsprechend variieren. Wird für N_2 standardmäßig zwar ein Wert von $0,162 \text{ nm}^2$ angenommen, so findet man in der Literatur für calcinierte Silica-Materialien, z.B. mesoporöse M41-S-Materialien, einen Wert von $0,135 \text{ nm}^2$ für N_2 , da die Hydroxyl-Gruppen an der Oberfläche in starker Wechselwirkung mit dem sogenannten N_2 -Quadrupolmoment (nicht-kugelsymmetrische Ladungsverteilung der Elektronen) stehen.

Geht man davon aus, dass Argon als Edelgas atomar auftritt, sollte der Platzbedarf eines Argonmoleküls aufgrund der Kugelform eindeutiger festlegbar sein als der von Stickstoff, zumal beim kugelsymmetrischen Argonatom kein Quadrupolmoment auftritt. Doch auch hier finden wir in der Literatur [6] sehr unterschiedliche Werte. So wurde der Platzbedarf eines Argonatoms bei 77 K auf graphitiertem Ruß mit $0,139 \text{ nm}^2$, an nichtporösen Oxiden jedoch mit $0,166 \text{ nm}^2$ ermittelt; immerhin eine Abweichung von 20%. Es bleibt als Fazit, dass wir mit einem gemittelten Platzbedarf eines Adsorbatmoleküls nie exakt die wahre spezifische Oberfläche aller Materialien bestimmen können. Zusätzlich zu diesen allgemeinen Problemen kommen bei Mikroporenoberflächen besondere Schwierigkeiten hinzu.

Das spezielle Problem der Mikroporenoberflächen

Wenn man das BET-Modell für die Oberflächenberechnung mikroporöser Materialien anwendet, sollte der lineare BET-Geradenbereich für die Berechnung herangezogen werden, so wie im Anhang der ISO 9277 beschrieben. Dieser Geradenbereich ist bei mikroporösen Feststoffen in den unteren Relativdruckbereich verschoben, oft wird dann im Relativdruckbereich von 0,001 – 0,1 ausgewertet; die QUANTACHROME-Auswertesoftware bietet für diese Auswahl entsprechende Hilfe. Trotz der Auswertung des linearen BET-Bereiches entsprechen die Annahmen des BET-Modells nicht den Vorgängen bei der Adsorption in den kleinsten Mikroporen. Auch deshalb findet man für mikroporöse Materialien mehr oder weniger große Unterschiede bei der Bestimmung der spezifischen Oberflächen, wenn man diese mit der BET- oder mit der NLDFT-Methode berechnet. Die wesentlichen Ursachen dafür sind in den Modellannahmen beider Auswertemethoden begründet. Die Standard-BET-Methode geht von einer planaren Oberfläche und einem quasi unbegrenzten Raum für die Multischichtenadsorption aus. Dies ist in mikroporösen Materialien nicht gegeben, denn die Krümmung der Oberfläche in Zylinderporen wird umso größer, je kleiner der Durchmesser der Poren wird. Unabhängig von diesen und anderen Unzulänglichkeiten des BET-Modells für Mikroporen sind für die BET-Auswertung kein Porenmodell und nur wenige Messpunkte notwendig - dies sind wesentliche praktische Vorteile der BET-Methode.

Stärken der Nichtlokalen Dichtefunktionaltheorie (NLDFT) liegen in der Berechnung von Porengrößenverteilungen und der einheitlichen Auswertung von Mikro- und Mesoporen. Dabei berücksichtigt die NLDFT-Methode das Verhalten von Porenfluiden bei den jeweiligen Messtemperaturen in Poren von unterschiedlichem Durchmesser und damit die thermodynamischen Eigenschaften des Adsorbats auf mikroskopischer Ebene sowie die Wechselwirkungen Adsorbat-Adsorbat und Adsorbat-Adsorbens. Zudem sind die Geometrie und die chemische Zusammensetzung des Adsorbens und somit auch dessen Eigenschaften berücksichtigt und für den jeweiligen Auswertekern vorgegeben. Eine Prüfung sollte in jedem Fall dahingehend erfolgen, wie die DFT-Auswertung die experimentelle Kurve beschreibt. In jedem Fall muss,

- auch wenn die Porengeometrie des Materials nicht genau bekannt ist,
- wenn mehrere Porengeometrien gemischt vorliegen,
- wenn unklar ist, welche Annahmen beim DFT-Auswertekern die Probe am besten beschreiben,
- wenn für bestimmte Probenarten (z.B. Stoffgemische) keine exakten Auswertekerns verfügbar sind,

bei der DFT-Auswertung ein Auswertekern und damit Annahmen über die Porengeometrien ausgewählt werden. D.h. jedoch, dass bei Unklarheiten der Porenstruktur oder wenn für ein Material kein optimaler Auswertekern vorhanden ist, auch bei der modernen NLDFT-Auswertung zwangsläufig eine fehlerbehaftete spezifische Oberfläche errechnet wird.

In der Praxis kann durch diese Vielzahl von Annahmen über den Platzbedarf, den Feststoff, die Porengeometrie u.a. eine berechnete spezifische Oberfläche nach NLDFT sowohl kleiner als auch größer als die BET-Oberfläche der gleichen Probe sein. Damit ergeben sich die Anwendungsbereiche beider Auswertemodelle:

- BET-Oberflächen lassen sich durch geringen Aufwand und wenige Messpunkte vergleichbar bestimmen! Liegen Datenblätter oder Literaturwerte vor, gilt ganz klar: Vergleiche BET-Oberflächen mit BET-Oberflächen...
- Die NLDFT-Auswertung ist eine hervorragende Methode und Stand der Wissenschaft hinsichtlich der Porenauswertung aus Gassorptionsisothermen. Die berechneten Oberflächen und auch deren Vergleich mit den berechneten BET-Oberflächen können zusätzliche Informationen hinsichtlich der Interpretation der Messdaten geben!

Anhand schematisch gezeichneter Mikroporen in Abb. 3 soll veranschaulicht werden, wie unterschiedliche Oberflächen aus den verschiedenen Auswertemodellen resultieren können.

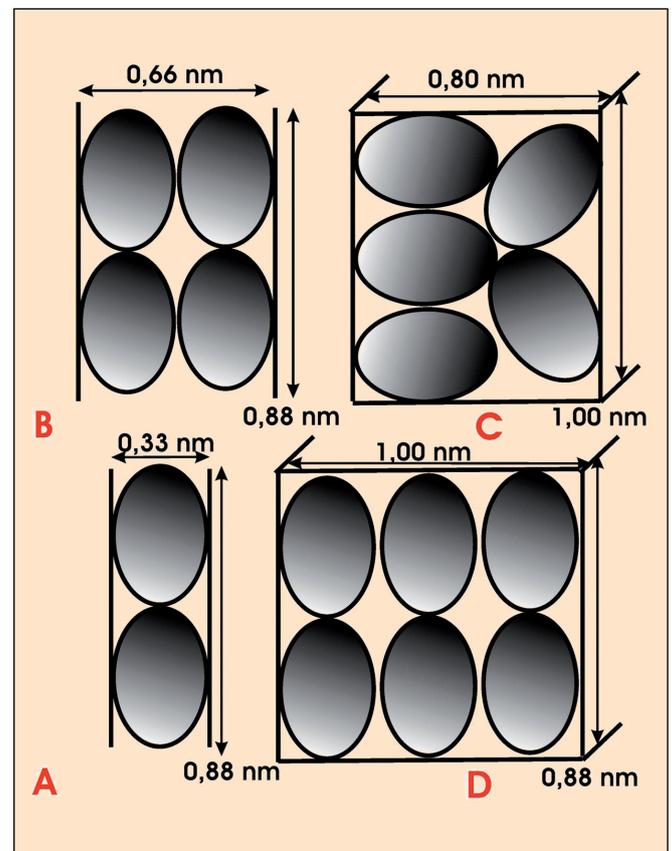


Abbildung 3 Schematische Darstellung von Mikroporen mit geometrischer Anordnung von N_2 -Adsorbatmolekülen zur Abschätzung von Oberflächen

Fall A: Angenommen, in einer 0,33 nm-Zylinderpore passen auf eine Porenlänge von 0,88 nm gerade zwei N₂-Moleküle. In diesem Fall wird mit einem einfachen Oberflächenmodell diesen zwei N₂-Molekülen eine Oberfläche von $2 \times 0,162 \text{ nm}^2 = 0,324 \text{ nm}^2$ zugeordnet, entsprechend dem festgelegten Platzbedarf der N₂-Moleküle. Im Falle einer Oberflächenberechnung aus der Porenverteilung, z.B. mittels NLDFT mit der Annahme einer absolut exakten Berechnung ergibt sich die Porenoberfläche aus dem Zylinderumfang \times Porenlänge $= 3,14 \times 0,33 \text{ nm} \times 0,88 \text{ nm} = 0,912 \text{ nm}^2$, eine 2,8-mal so große Oberfläche.

Fall B: Bei einem Porendurchmesser von 0,66 nm und der Porenlänge 0,88 nm mit vier N₂-Molekülen ergibt sich mit 2,8 der gleiche Faktor, da sich sowohl die Molekülanzahl als auch der Zylinderdurchmesser verdoppelt haben: $4 \times 0,162 \text{ nm}^2 = 0,648 \text{ nm}^2$ Oberfläche der Pore nach BET im Vergleich zur geometrischen Porenoberfläche $3,14 \times 0,66 \text{ nm} \times 0,88 \text{ nm} = 1,824 \text{ nm}^2$.

Fall C: Nehmen wir in diesem Fall einen Ausschnitt aus einer quaderförmigen Pore an, es könnte der Ausschnitt aus einer Aktivkohle-Schlitzpore sein, $a = 1,00 \text{ nm}$, $b = 0,80 \text{ nm}$ und die Tiefe $c = 0,33 \text{ nm}$, die Pore ist vorne und hinten offen, so dass die Oberfläche der Porenwände $2 \times 0,33 \text{ nm} \times 1,00 \text{ nm} = 0,66 \text{ nm}^2$ ist. Die fünf N₂-Moleküle dagegen haben einen Platzbedarf von $5 \times 0,162 \text{ nm}^2 = 0,810 \text{ nm}^2$, was nur noch zu einem Faktor von 0,81 führt.

Fall D: Ähnlich Fall C ergibt sich auch hier mit 0,60 ein noch kleinerer Faktor aus $2 \times 0,33 \text{ nm} \times 0,88 \text{ nm} = 0,581 \text{ nm}^2$ vs. $6 \times 0,162 \text{ nm}^2 = 0,972 \text{ nm}^2$.

Man kann sich anhand dieser Faktoren als Funktion der Oberflächenkrümmung, d.h. der Porenweite, gut vorstellen, dass wir es hier mit einem speziellen Problem der Mikroporen zu tun haben und der Faktor bei den kleinsten Poren dann am größten wird, wenn aufgrund des Verhältnisses von Porenweite und Moleküldurchmesser ein Teil des Porenvolumens nicht mit Adsorbat aufgefüllt werden kann.

Fazit

Aus praktischen Gesichtspunkten können die verschiedenen Berechnungsmethoden der spezifischen Oberfläche einzeln oder parallel angewendet werden, insofern die berechneten Oberflächen nicht als absolute Oberflächen, sondern als Maßzahlen für die Oberfläche angesehen werden. Eine BET-Oberfläche ist in diesem Sinne keine absolut wahre Feststoffoberfläche, sondern eine die spezifische Oberfläche charakterisierende Maßzahl aus der Anwendung der BET-Gleichung auf Adsorptionsmessungen. Eine NLDFT-Oberfläche ist eine auf der berechneten Porenverteilung, und damit einer vollständigen Isothermeninformation, beruhende spezifische Oberfläche, die ebenfalls als Maßzahl für die Oberfläche anzusehen ist und vom Auswertekern und damit der angenommenen Porengeometrie abhängt. Probenvergleiche sollten im Zweifelsfall immer auf den gleichen Messbedingungen (Adsorptiv, Temperatur, Druckbereich), den gleichen Auswertemodellen im gleichen Auswertebereich und bei Annahme einheitlicher Stoffparameter (z.B. Platzbedarf eines Adsorbatmoleküls) basieren. Andererseits ist es aus wissenschaftlicher Sicht natürlich sinnvoll, für Auswertungen diejenigen Auswertemethoden für bestimmte Probenarten anzuwenden, deren Ergebnisse aufgrund weiterentwickelter Modellannahmen die Realität am besten beschreiben.

Literatur

- [1] aktualisierte Fassung „Bestimmung von spezifischen Oberflächen unterschiedlicher Größenordnung“ des gleichnamigen Artikels von D. Klank, der veröffentlicht wurde in: Teipel, Ulrich: Produktgestaltung in der Partikeltechnologie / von Ulrich Teipel (Hrsg.) - Stuttgart: Fraunhofer-IRB-Verlag, 2006, S. 545-558
- [2] DIN 66131
- [3] ISO 9277
- [4] T. L. Hill, J. chem. Physics 14 (1946), 263
- [5] J. Hoffmann, Dissertation, Uni Konstanz, 2002, S. 12
- [6] S. Lowell, J. Shields, M. Thomas, M. Thommes: Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density, S. 78

Quantachrome
Your partner in particle characterization

Charakterisierung von Dispersionen

Charakterisierung von porösen Stoffen

Charakterisierung von Pulvern

Für nahezu jede Art von Partikeln bietet QUANTACHROME innovative Messgeräte



Biochemie



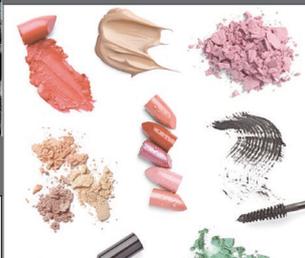
Farben, Tinten, Lacke



Graphit, Ruß und Öl



Polymere und Metalle



Heim- und Körperpflege



Pharmazie



Lebensmittel und Getränke



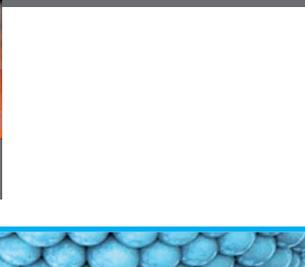
Baustoff und Bindemittel



Bodenkunde und Sedimente



Glas und Keramik



Spezialanwendungen

Quantachrome
Your partner in
particle characterization

www.quantachrome.eu.com