

Methoden der Mikrostrukturbestimmung poröser Stoffe*

Von A. GUYER jr. und B. BÖHLEN

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

Einleitung

Mit den nachfolgenden Ausführungen möchten wir versuchen, einen generellen Überblick über die wichtigsten Methoden der Mikrostrukturbestimmung poröser Stoffe zu geben. In einem ersten Teil sollen einige grundlegende Betrachtungen das Gebiet näher charakterisieren; weiter werden wir auf die wichtigsten Methoden und ihre apparativen Hilfsmittel zu sprechen kommen und werden schließlich anhand einiger Beispiele verschiedene Anwendungsgebiete aufzeigen.

Die Mikrostruktur poröser Stoffe wird im allgemeinen durch drei geometrische Größen charakterisiert. Es sind

dies die spezifische Oberfläche, die Porengröße und das Porenvolumen.

Die *spezifische Oberfläche* schließt die Summe der Kapillarwandflächen im Innern eines Substanzkornes sowie die äußere geometrische Oberfläche des betreffenden Kornes in sich ein. Bei porösen Stoffen ist die Ausdehnung der Kapillaroberflächen bekanntlich um ein Vielfaches größer als die äußere, sichtbare Umhüllungsfläche. So kann z. B. bei einem Silicagel-Korn mit einer äußeren Oberfläche von 1 cm^2 die innere Oberfläche bis zu 100 m^2 betragen.

Die *Poren* selbst werden in bezug auf ihren Querschnitt bzw. ihren Öffnungsradius charakterisiert. Es werden dabei üblicherweise Größenbereiche von etwa $2,5$ bis zu 10^6 Å berücksichtigt.

* Vorgetragen an der Fachtagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes anlässlich der 2. Internationalen Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie (ILMAC), 15. bis 20. Oktober 1962, in Basel.

Unter dem *Porenvolumen* versteht man schließlich das Gesamtvolumen der im besagten Bereich liegenden Poren.

Im Verlauf der letzten zwanzig Jahre haben zahlreiche Untersuchungen gezeigt, daß die Mikrostrukturbestimmung einerseits zu wertvollen Kenntnissen der Grenzflächen sowie der Grenzflächenvorgänge in porösen Festkörpern beiträgt, andererseits aber auch in steigendem Maß zur Gütebeurteilung und Fabrikationskontrolle verschiedener Erzeugnisse eingesetzt werden kann.

Über die Grenzflächen heterogener Stoffe in kolloidaler Zerteilung ist verhältnismäßig noch wenig bekannt, trotzdem gerade sie vielfach an Stoff- und Wärmeaustauschvorgängen beteiligt sind. Es ist bekannt, daß beispielsweise die Adsorptionsfähigkeit von Adsorbentien, die Aktivität und Selektivität von Katalysatoren, die Permeabilität von Filterstoffen und Preßkörpern sowie auch die Festigkeit und Durchlässigkeit von keramischen Materialien weitgehend durch die Mikrostruktur des Materials bestimmt werden. In diese Betrachtungen einzuschließen sind auch alle pulverförmigen Stoffe. Oberflächengröße und Oberflächenbeschaffenheit sind dabei vielfach für die mechanischen, physikochemischen und chemischen Eigenschaften bestimmend.

1. Methoden

Die Methoden zur Mikrostrukturbestimmung poröser Stoffe bezwecken, wie einleitend bereits angetönt, einerseits eine quantitative Erfassung der spezifischen Oberfläche und andererseits eine Charakterisierung der Poren hinsichtlich Größe und Volumen. Die hauptsächlichsten, heute bekannten Methoden sind die Elektronenmikroskopie, die Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen, die Permeametrie, die Quecksilber- und Heliumverdrängung, die Quecksilberpenetration und schließlich die Adsorptionsmethoden in ihren vielfältigen Modifikationen.

In unseren heutigen Ausführungen möchten wir uns auf die Gasadsorption und die Quecksilber-Druckpenetration beschränken, d.h. auf diejenigen Methoden, denen heute wohl die größte Bedeutung beigemessen werden kann.

Die Methode der *Gasadsorption* ermöglicht die Berechnung von spezifischen Oberflächen, mittleren Porenradien und Porengrößenverteilungen im Bereich von 2,5 bis 200 Å Porenradius. Sie beruht auf der experimentellen Bestimmung von Adsorptions- und Desorptionsisothermen verschiedener Gase, üblicherweise Stickstoff. Es kommen in besonderen Fällen auch Edelgase, z.B. Argon und Krypton, oder Kohlenwasserstoffe, wie Butan, zum Einsatz.

Die Grundlagen der Oberflächenmeßmethode basieren auf den Arbeiten von S. BRUNAUER, P. H. EMMETT und E. TELLER, daher die abgekürzte Bezeichnung «BET-Methode». Sie ist wohl das heute meist angewandte Auswertprinzip, obwohl im Laufe der Jahre eine Reihe von Variationen desselben bekanntgeworden sind.

Für die Bestimmung der Porengrößenverteilung aus der Adsorptions- und Desorptionsisotherme stehen Methoden von A. G. FOSTER, von C. G. SHULL und von E. P. BARRETT zur Verfügung, welche sämtliche auf der bekannten Kelvin-Gleichung basieren.

Abb. 1 zeigt ein Beispiel einer Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Typus 2):

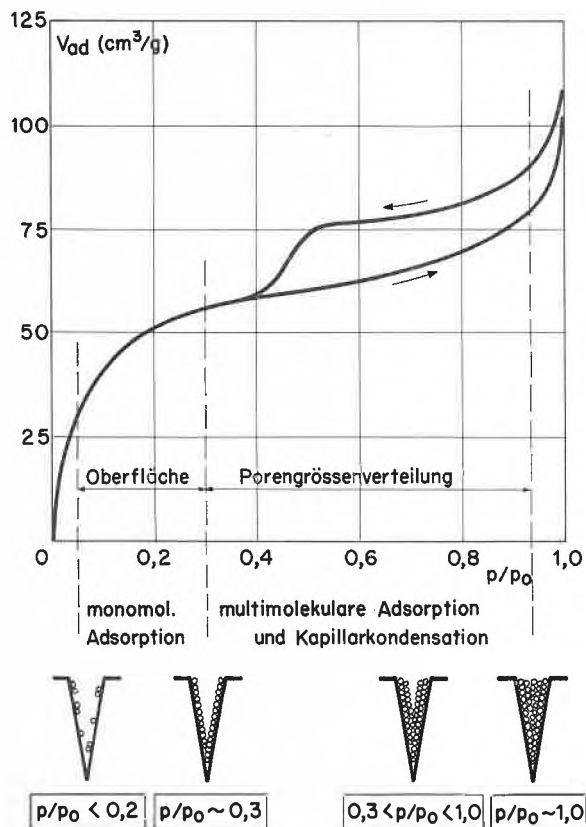


Abb. 1. Stickstoff-Adsorptionsisotherme einer aktiven Tonerde

Die adsorbierte Gasmenge (V_{ad} , cm³/g) ist gegenüber dem relativen Druck (p/p_0) aufgetragen. Letzterer stellt das Verhältnis von Gleichgewichtsdruck (p) zu Sättigungsdruck (p_0) bei Adsorptionstemperatur dar. Die Bestimmung der Isothermen wird üblicherweise bei der Verflüssigungstemperatur des verwendeten Gases durchgeführt.

Bei der Adsorption werden mit zunehmendem Partialdruck die Oberflächen der Poren in steigendem Maß mit Gasmolekülen belegt. Es hat sich gezeigt, daß bei einem relativen Druck von 0,25 bis 0,30 eine monomolekulare Schicht ausgebildet wird. Diese Tatsache wird dazu verwendet, die Oberfläche aus der bei diesem Zustand adsorbierten Gasmenge zu berechnen (Abb. 1, unten). Die hierzu benützte Gleichung ist in Abb. 2 dargestellt.

Wird der Ausdruck $\frac{p}{V_{ad}(p_0 - p)}$ gegenüber p/p_0 aufgetragen, so resultiert für den Druckbereich bis zur Ausbildung der monomolekularen Schicht eine Gerade, deren Steigung und Achsenabschnitt eine Berechnung des monomolekularen Volumens erlauben. Es ist dabei

$$\frac{p}{V_{ad}(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

V_{ad} = adsorbiertes Gasvolumen (cm^3/g)

p = Gleichgewichtsdruck (mm Hg)

p_0 = Sättigungsdruck (mm Hg)

C = Konstante

V_m = monomolekular adsorb. Gasvolumen (cm^3/g)

$$V_m = \frac{1}{m+b} \quad \begin{array}{l} b = \text{Achsenabstand} \\ m = \text{Steigung} \end{array}$$

$$O = V_m \cdot F \text{ (m}^2/\text{g)} \quad F = \text{spez. Flächenbedarf (m}^2/\text{cm}^3\text{)}$$

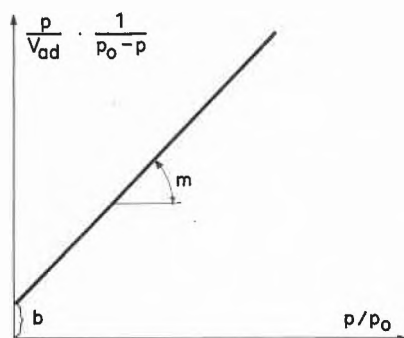


Abb. 2. Gleichung nach BET

$$r = - \frac{2 \cdot M \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{d \cdot R \cdot T \cdot \ln p/p_0}$$

M = Molekulargewicht

σ = Oberflächenspannung (Dyn/cm)

θ = Benetzungswinkel (Grad)

d = Dichte des kond. Gases (g/cm^3)

R = Gaskonstante (Erg/Grad·Mol)

T = Adsorptionstemperatur ($^{\circ}\text{K}$)

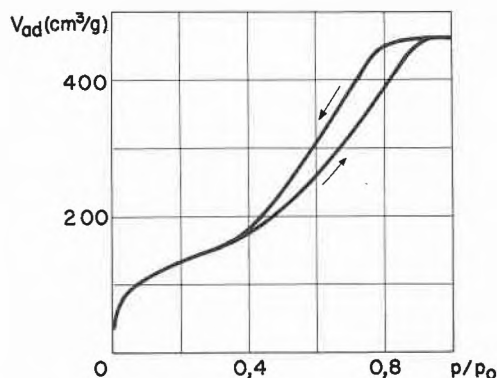
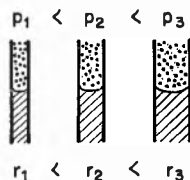


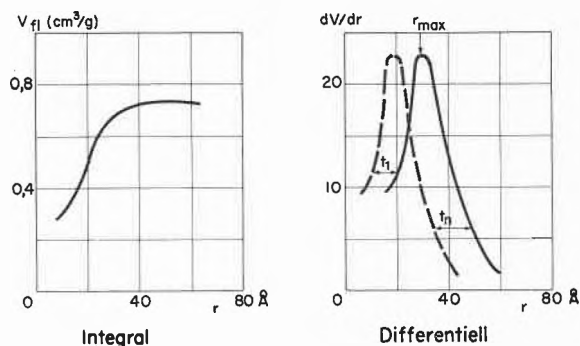
Abb. 3. Gleichung nach KELVIN

$V_m = \frac{1}{m+b}$, und die Oberfläche errechnet sich anschließend aus dem Produkt des monomolekular adsorbierten Volumens V_m und dem spezifischen Flächenbedarf F des Gases. Für Stickstoff beträgt derselbe beispielsweise $4,4 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ Gas (NTP).

Für die Berechnung der Porengröße und der Porengrößenverteilung wird, wie bereits kurz erwähnt, die Kelvin-Gleichung verwendet (s. Abb. 3).

Diese Gleichung liefert den Zusammenhang zwischen dem Porenradius und dem Flüssigkeitsdampfdruck über dem sich in einer Pore bildenden Meniskus. Sie trägt damit der Erscheinung Rechnung, daß der Dampfdruck benetzender Flüssigkeiten in Richtung kleiner werdender Porenradien abnimmt.

Verschiedene Deutungen der bei Ad- und Desorption auftretenden Hysteresis, d.h. des unterschiedlichen Verlaufes der Adsorptions- und Desorptionsisotherme, haben die Anwendung der Kelvin-Gleichung für die Porengrößenbestimmung nahegelegt. Es ist leicht ersichtlich, daß auf Grund der Gleichung jedem relativen Druck der experimentellen Desorptionsisotherme ein bestimmter Porenradius zugeordnet werden kann. Es resultiert die sogenannte integrale Porengrößenverteilung:



V_{fl} = adsorbiertes Gas als Flüssigkeitsvolumen
 dV/dr = Steigung der integralen Porengrößenverteilung
 r = Porenradius
 r_{max} = häufigster Porenradius
 t_1, t_n = Schichtdickenkorrekturwerte

Abb. 4. Porengrößenverteilung

Durch graphisches Differenzieren erhält man die differentielle Porengrößenverteilung in Form einer mehr oder weniger idealen Häufigkeitskurve. Bei der Bestimmung der Verteilungskurven müssen weiter noch Schichtdickenkorrekturen mit in die Berechnungen einbezogen werden, wie dies in Abb. 4 angedeutet ist.

In gewissen Fällen, insbesondere bei Stoffen mit sehr kleinen Porenradien, wird keine Hysteresis erhalten. Eine Ermittlung der Porengrößenverteilung ist damit nicht möglich. Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Poren zylindrische Form aufweisen, kann durch Vergleich der nach BET ermittelten spezifischen Oberfläche mit dem zugehörigen Porenvolumen ein mittlerer Porenradius berechnet werden. Das Porenvolumen wird dabei

aus der Adsorptionsisotherme erhalten, indem das im Sättigungszustand adsorbierte Gasvolumen ein direktes Maß für den Porenhalt darstellt.

Es bleibt hier zu erwähnen, daß bei der Ermittlung des mittleren Porenradius aus der spezifischen Oberfläche Poren erfaßt werden, deren Radius mehr als etwa 2,5 Å mißt. Die Bestimmung der Porenverteilung berücksichtigt hingegen nur Poren im Größenbereich von 15 bis 200 Å.

Diese Einschränkung in Richtung größerer Poren hat dazu geführt, daß nach Meßprinzipien gesucht wurde, deren Meßbereich an denjenigen der Adsorptionsmethoden anschließt. Eines derselben benützt die *Quecksilber-Druckpenetration* und basiert auf der Tatsache, daß das Eindringen von Quecksilber in Poren verschiedener Größe in einem direkten Zusammenhang mit dem von außen auf das Quecksilber einwirkenden Druck steht. Die hierfür von E. W. WASHBURN erstmals aufgestellte Gleichung lautet:

GLEICHUNG nach WASHBURN:

$$r = - \frac{\sigma \cdot \cos \theta}{k \cdot p} \quad (\text{Å})$$

σ = Oberflächenspannung (Dyn/cm)

θ = Benetzungswinkel (Grad)

k = Proportionalitätskonstante

p = Penetrationsdruck (kg/cm²)

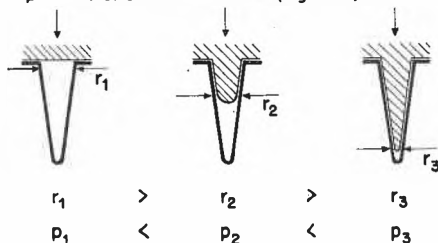


Abb. 5. Quecksilber-Druckpenetration

Sie berücksichtigt einerseits die Oberflächenspannung σ des Quecksilbers und andererseits den Benetzungswinkel θ . Dieser ist in gewissen Grenzen vom porösen Material abhängig, kann aber in erster Näherung, insbesondere für Vergleichsmessungen an gleichartigen Materialien, mit 140° angenommen werden.

Bei einem äußeren Druck von 760 mm Hg dringt Quecksilber in Poren ein, deren Radius 75 000 Å beträgt. Bei steigendem Druck werden sukzessive auch die feineren Poren gefüllt. Wird schließlich ein Druck von 1000 at angewandt, so werden Poren mit einem Radius bis hinunter auf 75 Å erfaßt, womit diese Methode auf jeden Fall an den Meßbereich der Adsorptionsmethode anschließt. Sollen ausnahmsweise auch noch Poren von Größen bis in den visuellen Bereich gemessen werden, so gelingt auch deren Erfassung, wenn das Eindringen von Quecksilber in die vorgängig evakuierten Poren im Unterdruckgebiet bestimmt wird.

Nach diesen generellen Betrachtungen über die Methodik der Mikrostrukturmessungen sollen nun einige der bis heute entwickelten Apparate beschrieben werden.

2. Apparatives

Hiezu möchten wir vorerst versuchen, die verschiedenen heute zur Verfügung stehenden Apparate und Geräte zur Gasadsorptionsbestimmung entsprechend ihrer spezifischen Kriterien zu ordnen. Die Auswahl der in der einschlägigen Literatur beschriebenen Adsorptionsapparaturen erstreckt sich von einfachen handbetätigten Geräten bis zu komplizierten automatischen Meßapparaten. In Abb. 6 sind einige typische Repräsentanten kurz zusammengestellt:

MESSZIEL	adsorb. GAS = f (rel. DRUCK)		
MESSPRINZIP	STATISCH		DYNAMISCH
MESSMEDIUM	reines GAS		reines GAS + TRÄGERGAS
MESSART	VOLUMEN	GEWICHT	KONZENTRATION
APPARATE (Beispiele)	klass. Handapparaturen	Thermowaagen	Strömungsapparaturen
	BET-OGRAPH (Atlas-Werke)	GAS-SORPTIONSAPP. (Sartorius-Werke)	SORPTOMETER (Perkin-Elmer)
	SORPTOMAT (Techn.Chem.Inst.ETH)		

Abb. 6. Methoden der Gasadsorptionsmessungen

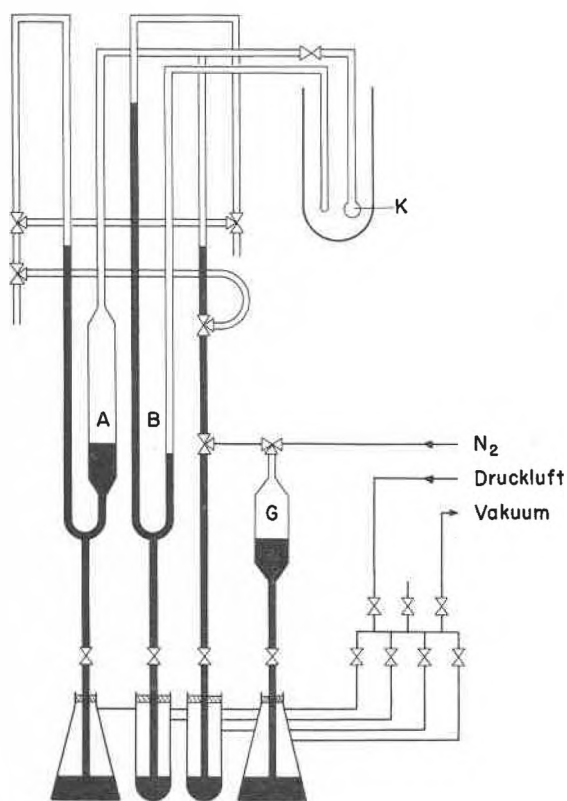


Abb. 7. Handbetriebene volumetrische Adsorptionsapparatur

Es sind klar zwei Gruppen zu unterscheiden, von denen die eine auf statischen, die andere auf dynamischen Prinzipien basiert. Bei der ersten wird stets mit einem reinen Adsorptionsgas gearbeitet, während in der zweiten zur Aufrechterhaltung der Strömung und des gewünschten Partialdruckes eine Mischung des Adsorptionsgases mit einem Trägergas notwendig ist.

Bei einem statischen Meßprinzip kann die Gasmengenmessung volumetrisch oder gravimetrisch erfolgen, während beim dynamischen Prinzip eine Konzentrationsmessung angezeigt ist. Die volumetrische Meßart darf wohl als die klassische Methode angesprochen werden, und die bekannten handbetriebenen Apparate, meist in Glas hergestellt, bedienen sich sämtlicher dieser Meßart.

Die Kennzeichen der volumetrisch arbeitenden Geräte sind Vorrichtungen, welche die Einschleusung definierter und meßbarer Gasmengen aus einem Vorratsgefäß in den Adsorptionsraum ermöglichen. Abb. 7 zeigt das Schema einer solchen handbetriebenen Apparatur.

Sie besteht aus einem Volumendruckmeßteil *A*, der gleichzeitig zur Einschleusung des Gases dient, einem Stickstoff-Dampfdruck-Thermometer *B* zur Festlegung des Sättigungsdruckes bzw. der Kältebadtemperatur, einem die Probe enthaltenden Adsorptionsgefäß *K* und einem Gasvorratsgefäß *G*. Als Sperr- und Transportmedium dient Quecksilber.

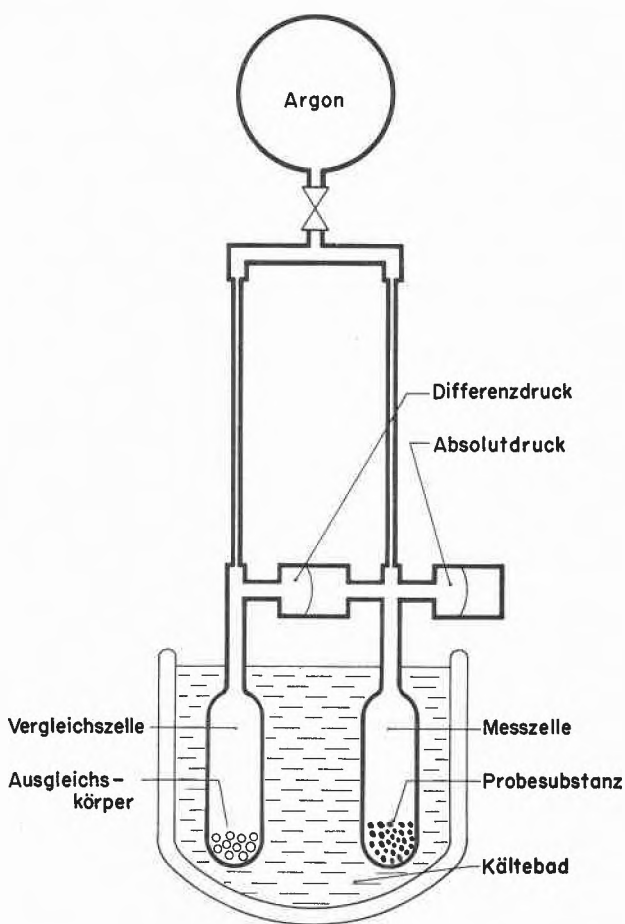


Abb. 8. Schema des BET-ographs



Abb. 9. BET-ograph

Eine kontinuierliche Einschleusung ist beim BET-ograph der Firma Atlas verwirklicht. Es handelt sich dabei um ein Gerät zur Oberflächenbestimmung, d. h. die Adsorptionsisotherme kann bis zu einem relativen Druck von $\sim 0,25$ gemessen werden. Die pro Zeiteinheit einzuschleusende Gasmenge wird durch auswechselbare Kapillaren geregelt. Die in das Adsorptionsgefäß eindringende Gasmenge muß derart dosiert sein, daß der zeitliche Druckanstieg im Verhältnis zur Adsorptionsgeschwindigkeit klein ist. Abb. 8 veranschaulicht das Meßprinzip dieses Gerätes in vereinfachter Form.

Aus dem Vorratsgefäß strömt Argon durch zwei getrennte Kapillaren in zwei Gefäße, die sich in einem Bad von flüssigem Stickstoff befinden. Das eine dieser Gefäße enthält die zu untersuchende Probe, das andere als Ausgleichsvolumen inerte Füllkörper.

Ein besonders hochempfindliches, automatisches Differenzmanometer bzw. Absolutdruckmanometer registriert nun laufend die entsprechenden Drücke. Aus der Druckdifferenz zwischen Vergleichs- und Adsorptionszelle und dem Absolutdruck kann einerseits die adsorbierte Gasmenge und andererseits der entsprechende Adsorptionsdruck ermittelt werden. Der Meßbereich für spezifische Oberflächen erstreckt sich von 0,1 bis 1000 m²/g. Abb. 9 zeigt eine Ansicht dieses handelsüblichen Gerätes.

Im Unterschied zu dem eben erwähnten Gerät ermöglicht ein am Technisch-Chemischen Institut der ETH entwickelter Apparatetyp, der sogenannte Sorptomat, eine Bestimmung der Adsorptions- und Desorp-

tionsisotherme über den gesamten Bereich des relativen Druckes. Mit dem Sorptomat ist somit eine Bestimmung der spezifischen Oberfläche wie auch der Porengrößenverteilung möglich. Das Arbeitsprinzip ist aus folgendem Schema ersichtlich:

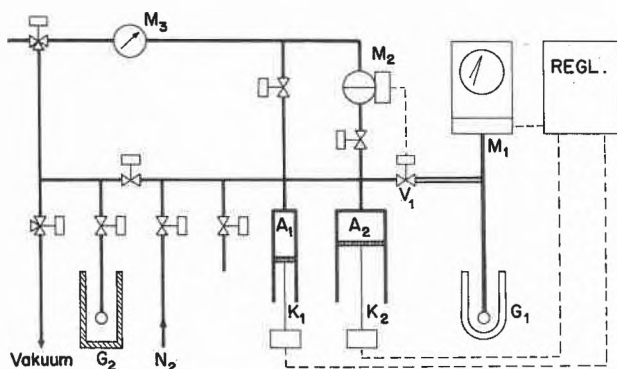


Abb. 10. Schema des Sorptomats

Die zu untersuchende Substanzprobe befindet sich in einem Kölbchen G_1 , das in ein Kältebad eintaucht. Der im Adsorptionsgefäß vorhandene Druck wird mittels eines Druckregistrierinstrumentes M_1 fortlaufend aufgezeichnet. Als Volumen- und Gasvorratsgefäß dient ein Zylinder A_1 . Durch einen automatisch gesteuerten mechanischen Antrieb werden mittels eines Kolbens K_1 chargenweise definierte Gasmengen in den

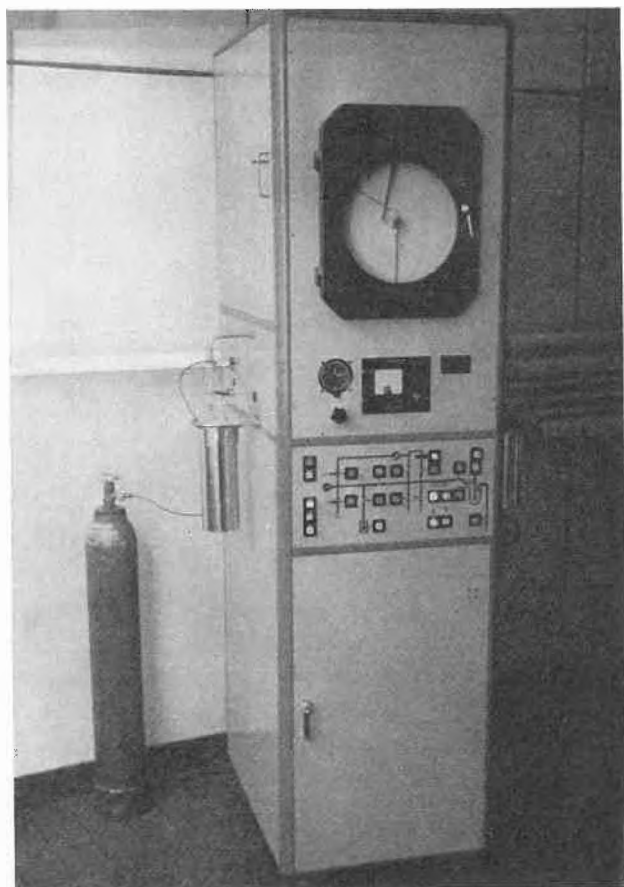


Abb. 11. Sorptomat

Adsorptionsraum eingeschleust. Die bei volumetrisch arbeitenden Geräten bestehende Schwierigkeit der Ermittlung kleiner Volumendifferenzen bei großen Volumenmeßwerten wurde durch eine Kombination von Volumenmessung (A_1 , M_3) und Differenzdruckregelung (M_2) gelöst.

Für die Desorption wird ein zweiter, bedeutend größerer Kolben A_2 verwendet, der in umgekehrtem Sinne läuft. Die Einstellung der stufenweisen Desorptionsdrücke erfolgt nach einem ähnlichen Regelprinzip wie bei der Adsorption. Eine spezielle Einrichtung berücksichtigt automatisch die bei verschiedenartigen Substanzen gegebenen unterschiedlichen Adsorptionsgeschwindigkeiten sowie die in verschiedenen Adsorptionsdruckbereichen auftretende Änderung der Adsorptionsgeschwindigkeit. Dieses Regelsystem ermöglicht somit eine weit objektivere Meßwertbestimmung, als dies im allgemeinen möglich ist.

Der Apparat zeichnet sich durch weitgehende Automation sowie durch einfache Bedienungsweise aus. Abb. 11 zeigt die Ansicht eines solchen Gerätes.

Die gravimetrische Meßmethodik bringt gegenüber der volumetrischen den Vorteil, daß sie eine unmittelbare Bestimmung der adsorbierten Gasmenge ermöglicht und unabhängig von Korrektur- und Eichfaktoren wie auch vom Apparatvolumen ist. Es sind hierzu aber sehr empfindliche Waagen notwendig.

Die Sartorius-Werke haben in den letzten Jahren eine kompensierende elektronische Mikrowaage mit Registrierung konstruiert. In eine entsprechende Apparatur eingebaut, dient sie zur gravimetrischen Ermittlung der Adsorptionsisothermen von Gasen und Dämpfen. Für letztere wurde kürzlich in der Literatur auch die Anwendung einer Cahn-Waage vorgeschlagen.

Das Schema der Gas-Sorptionsapparatur der Sartorius-Werke ist in Abb. 12 dargestellt.

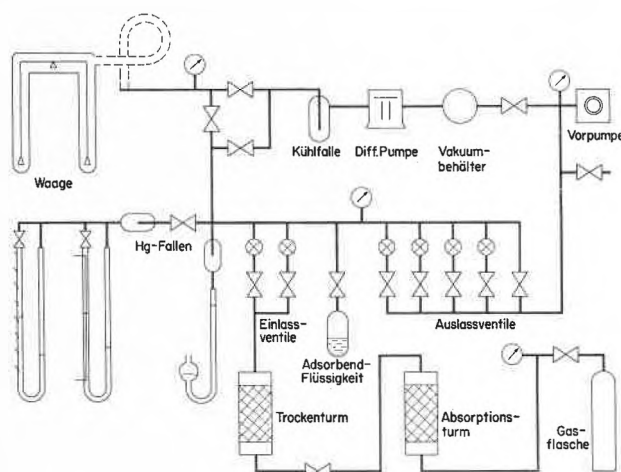


Abb. 12. Schema der Sorptionsmeßapparatur

Der Apparat enthält eine automatisch arbeitende Evakuier- und Gaszuführungsanlage, die es ermöglicht, den Druck im Adsorptionsraum stufenweise zu verändern und anschließend während einer festlegbaren Zeit konstant zu halten oder aber die Gaszuführung kontinuierlich vorzunehmen. Die Druckmessung erfolgt mit einem Alpatron-Manometer. Bei kontinuierlichem Betrieb ist mit Hilfe eines xy-Schreibers eine Registrierung der Adsorptionsisotherme direkt möglich.

Dieses Gerät eignet sich auch für die Bestimmung sehr kleiner Oberflächen. Die Anwendung einer hochempfindlichen Waage setzt dabei der zu untersuchenden Probenmenge gewisse Grenzen, was z. B. bei der Untersuchung von inhomogenen oder relativ großen Körnern des Prüfmediums Schwierigkeiten hervorrufen kann. Die Vorbereitung der Proben durch Evakuieren unter erhöhter Temperatur erfolgt bei diesen Apparaten auf der Waage selbst. Aus Abb. 13 ist die technische Realisation dieses Prinzips ersichtlich:

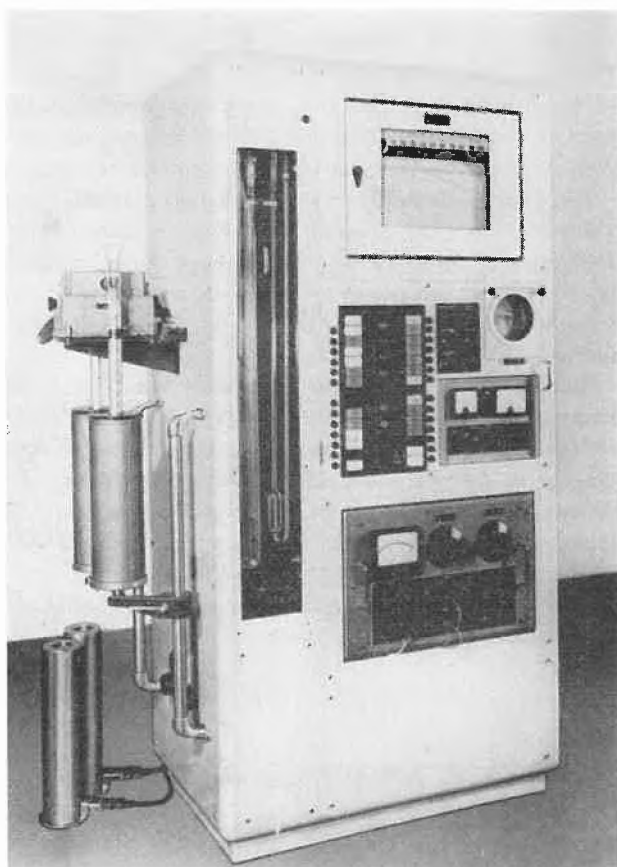


Abb. 13. Sartorius-Sorptionsmeßapparat

Als ein Vertreter des *dynamischen* Meßprinzips soll hier das Sorptometer der Firma Perkin-Elmer erwähnt werden. Ein Gasgemisch, beispielsweise Helium und Stickstoff, wird über eine Probe des zu untersuchenden Materials geleitet, wobei die Änderung der Gasgemischzusammensetzung zufolge Adsorption des Stickstoffes kontinuierlich in einem Detektor, wie er bei der Gaschromatographie Anwendung findet, gemessen wird. Durch Wiederholung der Messung bei verschiedenen Partialdrücken von Stickstoff können einzelne Punkte der Adsorptionsisotherme ermittelt werden.

Das Anwendungsgebiet dieser Meßart liegt vor allem in der Bestimmung von spezifischen Oberflächen, dabei aber auch solchen von kleinen Ausmaßen. Abb. 14 zeigt die schematische Darstellung der Arbeitsweise des Sorptometers:

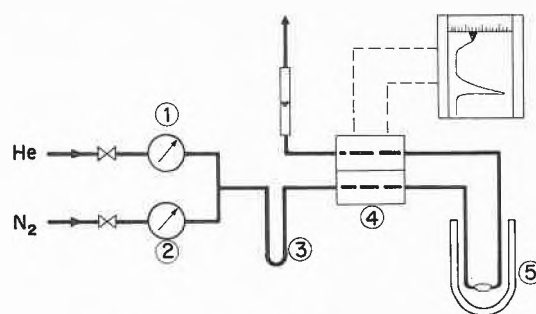


Abb. 14. Schema des Sorptometers

Das Mischungsverhältnis von Helium und Stickstoff wird durch die beiden Reduzierventile 1 und 2 eingestellt. Das Gasgemisch strömt vorerst durch ein Trocknungsgefäß 3, gelangt dann in die Vergleichszelle des Detektors 4. Die zu untersuchende Probe befindet sich im Adsorptionsgefäß 5. Das aus diesem ausströmende Gasgemisch gelangt nun in die Meßzelle des Detektors 4, in welchem der Konzentrationsunterschied zwischen ein- und ausströmendem Gas bestimmt wird. Das Einhalten konstanter Strömungsbedingungen in Vergleichs- und Meßzelle ist dann erschwert, wenn bei rascher Sorption relativ viel Stickstoff durch die zu untersuchende Probe adsorbiert bzw. desorbiert wird oder wenn durch die Abkühlung des Adsorptionsrohres eine starke Volumenkontraktion eintritt.

Wird anstelle der Änderung der Gaszusammensetzung bei den verschiedenen Versuchen eine Gesamtdruckänderung durchgeführt, so können prinzipiell die gleichen Messungen vorgenommen werden, jedoch in erweitertem Meßbereich. Diese Arbeitsweise wird bei dem von der Firma Engelhard neu entwickelten Isorpta-Gerät verwendet.

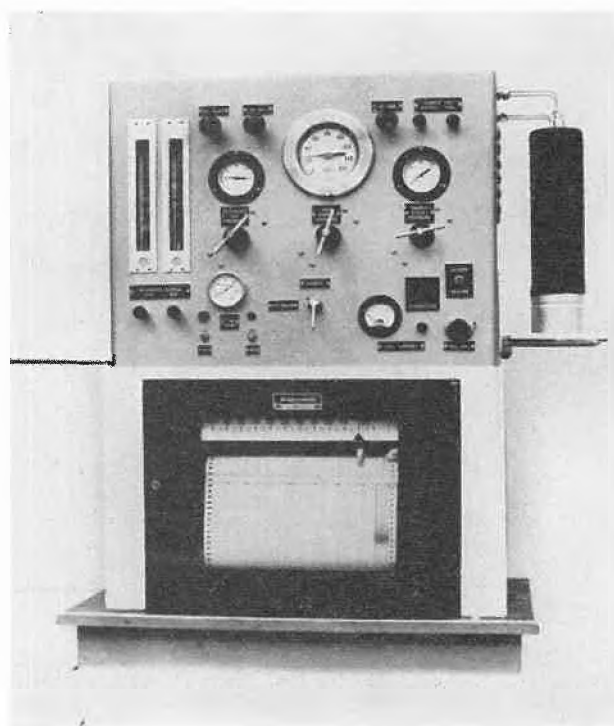


Abb. 15. Isorpta-Gerät

Das Prinzip der *Quecksilberpenetration*, welches für die Untersuchung von Poren im Größenbereich von etwa 100 bis 10^6 Å Durchmesser benützt wird, besteht darin, die unter Druckeinfluß in die Poren eindringende Quecksilbermenge volumetrisch zu bestimmen. Abb. 16 zeigt schematisch einige praktische Lösungen dieser Methode.

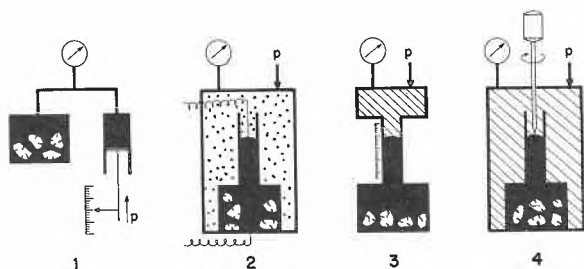


Abb. 16. Druckporosimeter

Im Fall 1 wird mittels eines Kolbens das Quecksilber in die Poren der Substanz eingepreßt. Der dabei auftretende Druck und der Weg des Kolbens ergeben das penetrierte Volumen in Funktion des Druckes bzw. der Porenradien.

Die Fälle 2, 3 und 4 benützen für die direkte Druckübertragung auf die Quecksilbermasse ein fremdes Medium. Dieses kann ein Gas oder eine Flüssigkeit sein. Der Unterschied besteht darin, daß im Fall 2 das Quecksilberniveau in einem Dilatometer mittels eines Widerstandsdrahtes, im Fall 3 unter visueller Beobachtung und im Fall 4 durch eine elektrische Abtastvorrichtung festgestellt wird. Einige wenige Typen solcher Druckporosimeter sind im Handel erhältlich; wir beschränken uns hier auf eine kurze Beschreibung eines weitgehend automatisierten Gerätes der Firma Carlo Erba, in welchem direkt das Porenvolumen in Funktion des Druckes bzw. der Porenradien aufgezeichnet wird. Der Anwendungsbereich liegt zwischen 75 und 75 000 Å Porenradius und kann durch Messung der Quecksilberpenetration unter Vakuum auf 100 Mikron erweitert werden. Das Schema Abb. 17 zeigt das Aufbauprinzip des Gerätes.

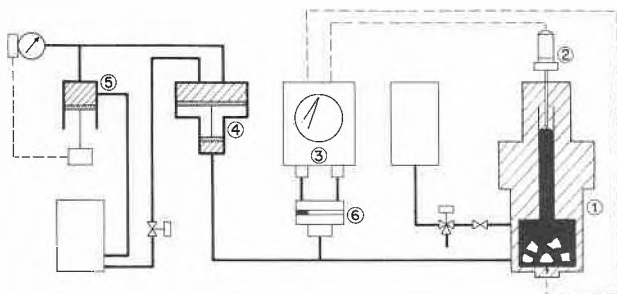


Abb. 17. Schema des Druckporosimeters

1 stellt das Druckgefäß mit einem maximalen Arbeitsdruck von 1000 at dar, in welchem sich die Probe und das Quecksilber enthaltende gläserne Dilatometer befindet. 3 ist das Druckregistriergerät mit zwei Meßbereichen, die durch ein automatisches Ventil 6 selbsttätig gewählt werden. Die Druck-

erzeugung erfolgt durch eine Öl-Niederdruckkolbenpumpe 5 und ein Differentialkolbensystem 4. Aus letzterem wird der Druck auf die Quecksilberoberfläche im Dilatometer übertragen. Durch die Niveauabtastung 2 wird der Vorschub des Registrierblattes im Druckschreiber 3 gesteuert, was die direkte Ablesung des in die Probe eingedrungenen Quecksilbers erlaubt.

Abb. 18 zeigt ein solches Gerät von außen:

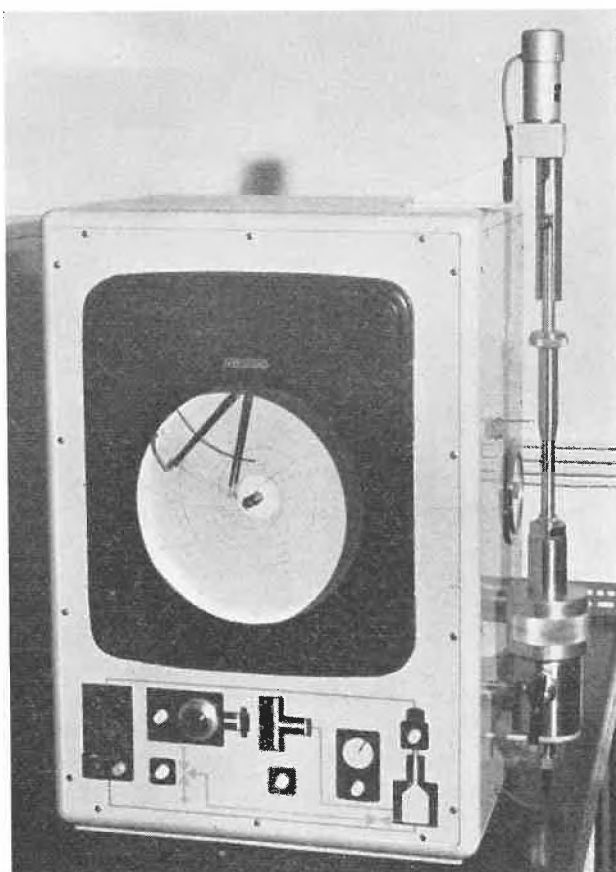


Abb. 18. Druckporosimeter

Die erwähnten Beispiele zeigen, daß die Entwicklung auf dem apparativen Gebiet insbesondere in Richtung einer weitgehenden Automation liegt.

3. Anwendungsbeispiele

Anhand einiger Beispiele möchten wir die praktische Anwendung der eben behandelten Methoden näher illustrieren und ihre Anwendbarkeit für verschiedene Arbeitsgebiete aufzeigen.

Aktivkohle ist ein heute in der Industrie weitverbreitetes Adsorptionsmittel. Die Adsorptionsfähigkeit hängt im wesentlichen von seiner inneren Mikrostruktur ab. Es sind dabei insbesondere die Poren im Größenbereich bis zu etwa 200 Å Radius maßgebend. Die Ermittlung der Stickstoff-Adsorptionsisotherme ermöglicht demzufolge einerseits die Beurteilung der zum Einsatz gelangenden Qualität der Kohle, andererseits auch eventuell die Erkennung von während des Betriebes auftretenden

Alterungserscheinungen. Als Beispiel möchten wir hier die Adsorptionsisothermen einer frischen, ungebrauchten und einer unter ungünstigen Bedingungen gelagerten und damit durch partielle Oxydation gealterten Aktivkohle anführen.

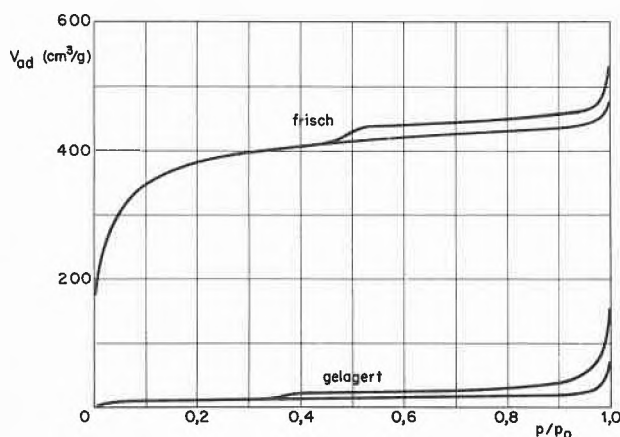


Abb. 19. Stickstoff-Adsorptionsisotherme von Aktivkohle

Als zweites Beispiel zeigen wir die Anwendung der Mikrostrukturbestimmungsmethoden auf die Charakterisierung des Verhaltens von Katalysatoren während der Reaktion. Es ist bekannt, daß oft die Aktivität eines Katalysators während des Dauerbetriebes absinkt. Beim Studium der Regenerierbarkeit eines solchen Kontaktes bilden die Mikrostrukturbestimmungsmethoden ein wertvolles Hilfsmittel zur Aufklärung der Vorgänge im Innern der Katalysatoren. Das folgende Beispiel in Abb. 20 zeigt die Adsorptionsisothermen eines Katalysators vor und nach Gebrauch sowie nach dessen Regenerierung.

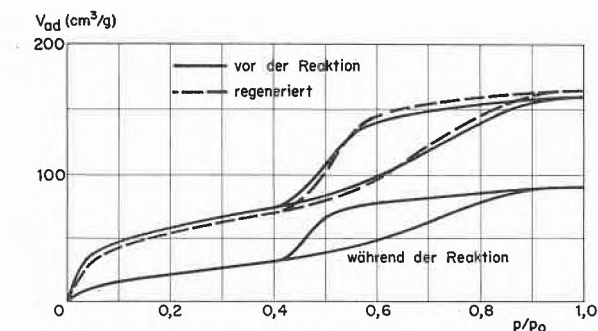


Abb. 20. Adsorptionsisothermen von Stickstoff an einem Tonerkatalysator

In diesem Fall waren während der Katalyse die Poren durch eine flüssige Komponente verstopft worden, und die Regenerierung war ohne Zerstörung der inneren Mikrostruktur durch eine Behandlung des Kontaktes im Hochvakuum möglich. Die Verstopfung hatte eine Aktivitätsabnahme des Katalysators zur Folge. Es sei hier auch erwähnt, daß in vielen Fällen eine im Betrieb langsam auftretende Aktivitätsabnahme eines Katalysators infolge Strukturänderung mit Hilfe der Mikrostruktur-

bestimmungsmethoden frühzeitig festgestellt werden kann.

Wir haben in unseren allgemeinen Ausführungen bereits erwähnt, daß mit Vorteil eine Kombination verschiedener Meßmethoden zur Charakterisierung poröser Stoffe angewandt wird. Voraussetzung ist hierbei natürlich, daß sich die Resultate der verschiedenen Methoden lückenlos aneinanderreihen lassen bzw. im Gebiet einer Überschneidung miteinander übereinstimmen. Als Beispiel hierfür sei Abb. 21 angeführt, in welcher für einen Katalysator mit Poren im Größenbereich zwischen 70 und 150 Å Radius die Meßwerte aus der Stickstoffadsorption mit denjenigen aus der Quecksilberpenetration verglichen sind. Mit Ausnahme kleiner Abweichungen ist die gute Übereinstimmung insbesondere in bezug auf die Lage des Porenmaximums auffallend.

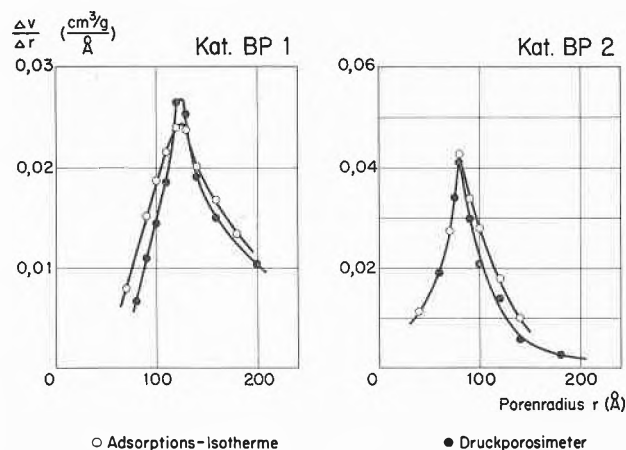


Abb. 21. Differentielle Porengrößenverteilung

Die Kombination der beiden obengenannten Methoden geht aus einem Beispiel in Abb. 22, welche die Porenverteilung einer Aktivkohle veranschaulicht, hervor.

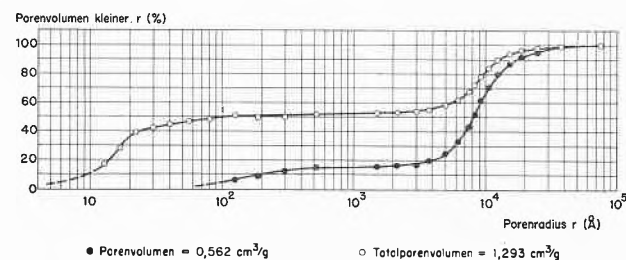


Abb. 22. Porengrößenverteilung einer Aktivkohle

Das Maximum im Bereich von 15 Å Porenradius ist direkt für die Adsorptionsfähigkeit verantwortlich. Das zweite Porenmaximum im Bereich von 10⁴ Å ist charakteristisch für die sogenannten Transportporen, deren Anteil und Größe vornehmlich für den Stoffaustausch maßgebend sind. Letztere können nur mit der Quecksilber-Druckpenetrationsmethode erfaßt werden.

Wie sich der *Preßdruck* auf die Porenstruktur von gepreßten pulverförmigen Materialien beim Tablettieren auswirkt, möge Abb. 23 illustrieren. Sie zeigt das Porenvolumen in Funktion des Porenradius für Tonerdepreßlinge, die unter verschiedenem Preßdruck hergestellt wurden. Es versteht sich, daß durch die Porengrößenveränderung z.B. auch die Permeabilitätseigenschaften der Preßlinge verändert werden.

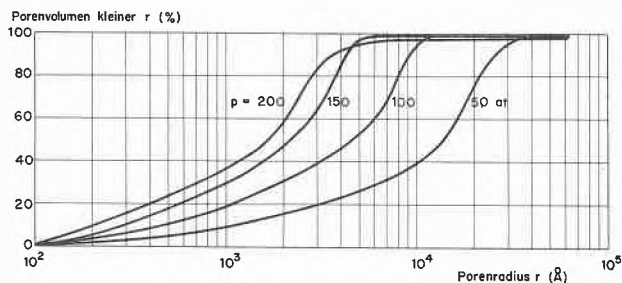


Abb. 23. Porengrößenverteilung von verpreßter Tonerde

Ein Beispiel aus einem ganz anderen Gebiet zeigt Abb. 24. Hier sind die Porengrößenverteilungskurven einiger abgebundener Zementproben wiedergegeben, wobei die Porenstruktur durch kleine Zusatzmittelmengen verändert wurde. Es ist ein Einfluß dieser Zusatzmittel auf die Größe und Einheitlichkeit der Poren bei der Abbindung des Zementes ersichtlich. Als Beispiel ist auch die Porengrößenverteilung eines gebrannten Tonscherbens dargestellt.

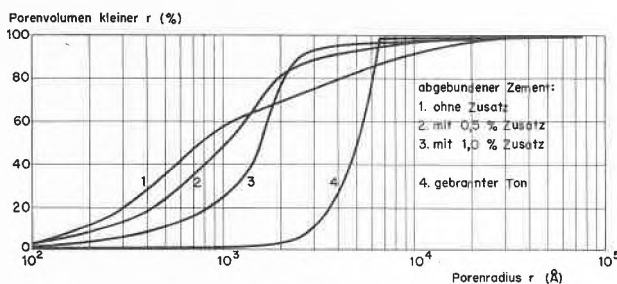


Abb. 24. Porengrößenverteilungen

Einige weitere Beispiele von Anwendungsgebieten für die Charakterisierung von porösen Rohmaterialien und Fertigprodukten seien nur noch kurz erwähnt. Wir denken hier an die Prüfung von festen Brennstoffen in bezug auf ihre Brennfähigkeit, die Einwirkung von Füllstoffen auf die Qualitäten der entsprechenden Fertigprodukte, wie Papier, Gummi und Kunststoffe, an die spezifischen Eigenschaften von Filterstoffen und Filterhilfsmitteln, an die Backfähigkeit von Düngergranulaten, an keramische Materialien und an pulverförmige Stoffe, wie Farbstoffpigmente usw.

Zusammenfassend sei festgestellt, daß in den letzten Jahren Methoden und Apparate entwickelt wurden, welche erlauben, die Charakterisierung der Mikrostruktur poröser Stoffe einerseits in wissenschaftliche Untersuchungen mit einzubeziehen und andererseits für Betriebskontrollen zu verwenden.