

Lehrveranstaltung

Grenzflächenphänomene

Folien zur Vorlesung

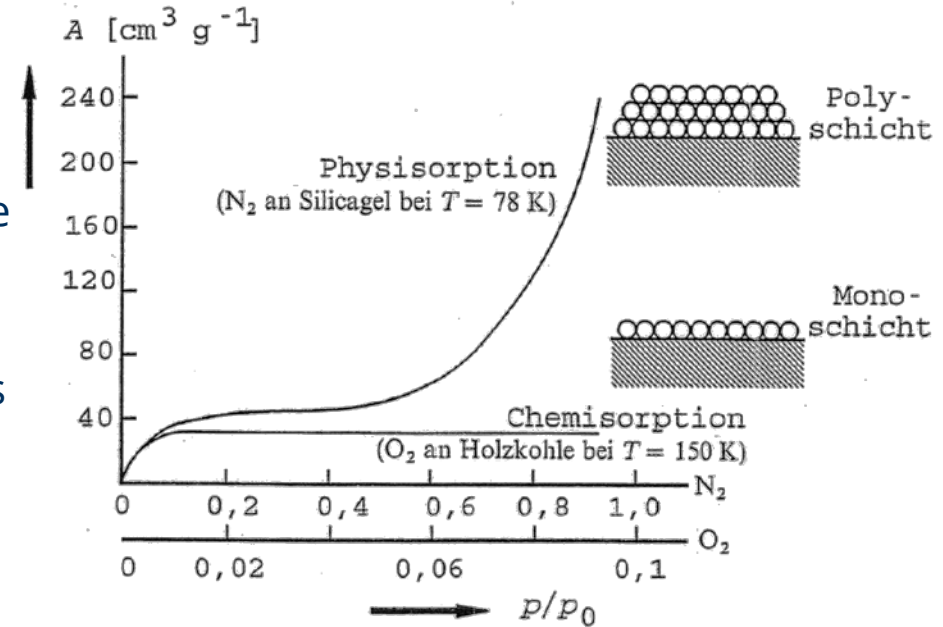
NUR ZUM PERSÖNLICHEN GEBRAUCH!

PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick, 1. April 2025

6. Adsorption von Gasen & Dämpfen auf Feststoffen

Adsorption von Gasen an Feststoffoberflächen

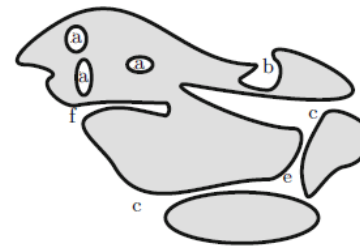
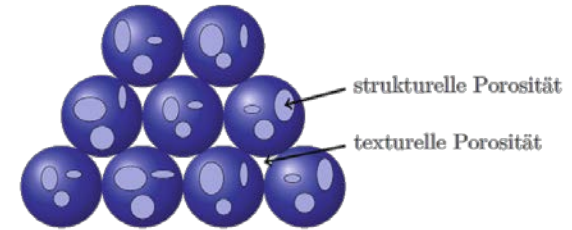
- Relevanz
 - Adsorption von Luftfeuchte auf Feststoffoberflächen
 - Oberflächenfunktionalisierung
 - Charakterisierung poröser Feststoffe und Messung der spez. Oberfläche
- Vergleich zur Adsorption gelöster Spezies
 - physikalische Adsorption erfolgt mehrlagig
 - Chemisorption erfolgt einlagig
- Vergleich zur Adsorption an Fluid-Fluid-Phasengrenzen
 - Oberflächenrauigkeit kann nanoskalig sein → Effekt bei großen Molekülen
 - Feststoffe können porös sein
 - Feststoffoberfläche sind bezüglich ihrer chem. Eigenschaften oft inhomogen



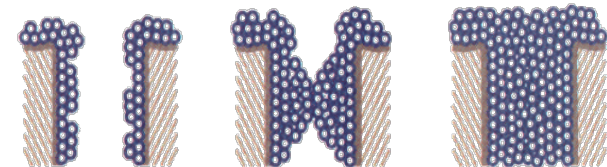
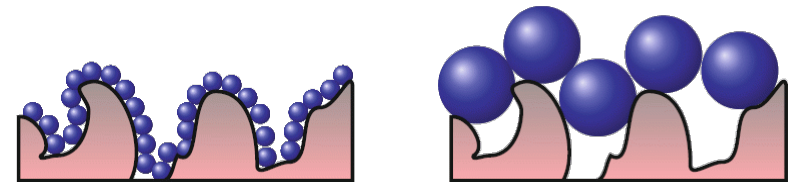


Poröse Feststoffe

- Schüttungen poröser Feststoffe
 - Poren *in* und *zwischen* den Partikeln
→ *strukturelle* bzw. *texturelle* Porosität
→ *innere* bzw. *äußere* Oberfläche
 - z.B. Granulate, Aktivkohle
 - z.T. mehrere mikrostrukturelle Ebenen (z.B. Granulate aus Partikelaggregaten)
- Porendimensionen
 - Makroporen (Porenweite $d_p > 50 \text{ nm}$)
 - Mesoporen ($2 \text{ nm} < d_p \leq 50 \text{ nm}$)
 - Mikroporen ($d_p \leq 2 \text{ nm}$)
- Porengröße beeinflusst die Adsorption
 - kleinste Poren werden zuerst gefüllt
 - Mikro- und Mesoporen: begrenzter Adsorptionskapazität, Umschlag in Kapillarkondensation

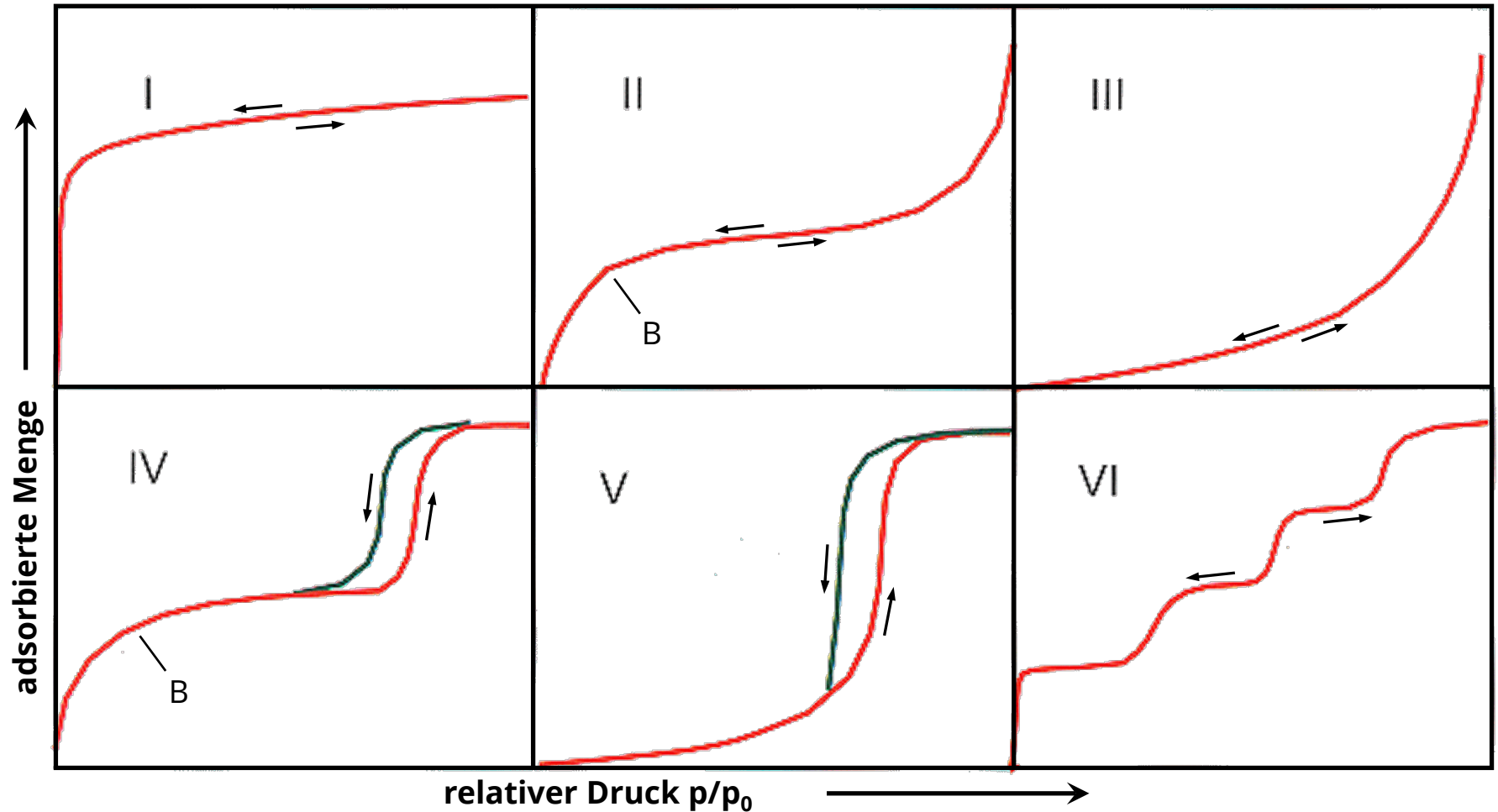


- a: geschlossene Poren
- b: offene Pore
- c,e: texturelle Poren (c = konische Pore)
- f: Zylinderpore



IUPAC-Klassifizierung der Adsorptionsisothermen

Thommes et al., *Pure Appl. Chem.*, 87(9-10):1051-1069, 2015; doi:10.1515/pac-2014-1117





IUPAC-Klassifizierung der Adsorptionsisothermen

Thommes et al., *Pure Appl. Chem.*, 87(9-10):1051-1069, **2015**; doi:10.1515/pac-2014-1117

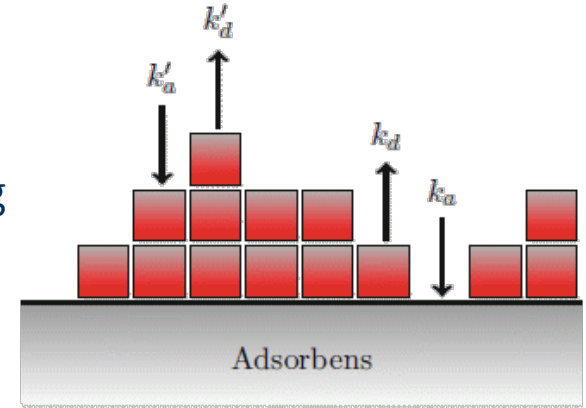
- Typ I = mikroporöse Feststoffe
 - kaum äußere Oberfläche
 - adsorbierte Menge ist begrenzt
 - z.B. Zeolithe, Aktivkohle
- Typ II = makroporöse Feststoffe
 - Adsorption in unbegrenzt mehrlagigen Schichten
 - um Punkt B erfolgt komplette Bedeckung der Oberfläche
 - z.B. Poliersande, Glaskugeln
- Typ III = makroporöse Feststoffe
 - Sonderfall von II für schwache Wechselwirkung zw. Gas und OF
 - inselartige Adsorption
 - adsorbierte Menge bleibt begrenzt
- Typ IV = mesoporöse Feststoffe
 - mehrlagige Adsorption in Mesoporen geht über in Porenkondensation
 - adsorbierte Menge ist begrenzt
 - z.T. Hysterese (f. Mesoporen > 4nm)
 - z.B. Silikagel, Industrieadsorber
- Typ V = meso+mikroporöse Feststoffe
 - Sonderfall von IV für schwache Wechselwirkung zw. Gas und OF
 - inselartige Adsorption geht über in Porenkondensation
 - z.B. H₂O auf hydrophobem Material
- Typ VI = nichtporöse Oberflächen
 - stufenweise Adsorption auf einer äußerst homogenen Oberfläche



Physikalische Gasadsorption an Feststoffen

nach Brunauer, Emmett und Teller (**BET**)

- BET-Theorie
 - für makro- und mesoporöse Feststoffe (Typ II & IV)
 - mehrlagige Adsorption mit inhomogener Verteilung der Schichtdicke
 - erste Schicht: physikalische Adsorption auf FS
 - höheren Schichten: Adsorption als Kondensation



• Berechnungsgrundlagen

- Adsorptⁿ & Desorptⁿ in 1^{ter} Schicht

$$\frac{d\theta_1}{dt} = k_a \cdot p \cdot N_0 - k_d \cdot N_1 \stackrel{!}{=} 0 \quad N_0 = N_{\text{ges}} \cdot (1 - \theta_1)$$

- Kondensatⁿ in höheren Schichten

$$\frac{d\theta_j}{dt} \stackrel{!}{=} k'_a \cdot p \cdot N_{j-1} - k'_d \cdot N_j \stackrel{!}{=} 0 \quad N_j \stackrel{!}{=} N_{\text{ges}} \cdot \theta_j$$

• BET-Isotherme

- Bedeckungsgrad

$$\theta = \frac{n}{n_{\text{mono}}} = \frac{K_{\text{BET}} \cdot p/p^*}{(1 - p/p^*) (1 + (K_{\text{BET}} - 1) \cdot p/p^*)}$$

- linearisierte Form

$$\frac{p/p^*}{n \cdot (1 - p/p^*)} = \frac{1}{n_{\text{mono}} \cdot K_{\text{BET}}} + \frac{K_{\text{BET}} - 1}{n_{\text{mono}} \cdot K_{\text{BET}}} \cdot p/p^* = a + b \cdot p/p^*$$

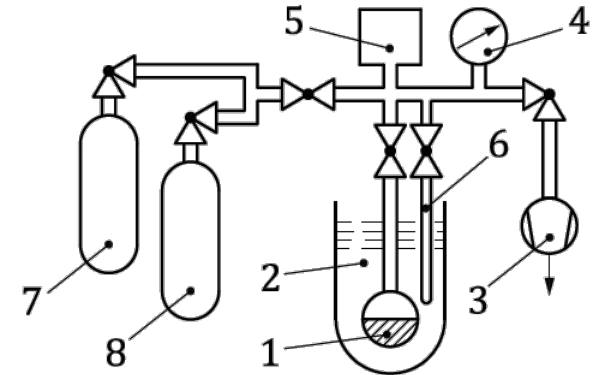
- BET-Oberfläche

$$S_m = n_{\text{mono}} \cdot a_{\text{Mol}} N_A / m_{\text{pvd}} = (a + b)^{-1} \cdot a_{\text{Mol}} N_A / m_{\text{pvd}}$$

BET-Methode zur Messung der spezifischen Oberfläche

- Messaufbau für volumetrische Analyse

- | | | | |
|---|--|---|---|
| 1 | Probe | 5 | Gasbürette |
| 2 | Dewar-Gefäß mit flüssigem N ₂ /Ar | 6 | Sättigungsdruck-Röhrchen |
| 3 | Vakuumpumpe | 7 | Adsorptivbehälter |
| 4 | Manometer | 8 | Gasbehälter für die Totvolumenbestimmung (z. B. He) |



- Messgase für BET-Versuche

Gas	Tripelpunkt	krit. Punkt	Messtemp.	$a_{\text{Mol.}}$	Kommentar
N ₂	63.15 K, 0.125 bar	126.19 K, 33.9 bar	$T_{S,N_2}=77\text{ K}$	0.162 nm ²	klassisch
Ar	83.8 K, 689 hPa	150.86 K, 0.490 bar	$T_{S,N_2}=77\text{ K}$ $T_{S,Ar}=87\text{ K}$	0.166 nm ² 0.142 nm ²	pragmatisch genauer
Kr	115.76 K, 0.732 bar	209.40 K, 55 bar	$T_{S,N_2}=77\text{ K}^*$	0.202 nm ²	f. kleine S_m

* Messung deutlich unterhalb des Triplepunktes, Sublimation bei 0.22 kPa, geringe Gasdichte

- kritische Datenanalyse

- $K_{\text{BET}} < \approx 50 \rightarrow$ Ergebnisse fraglich, $K_{\text{BET}} < 2 \rightarrow$ BET-Methode nicht anwendbar
- $K_{\text{BET}} > \approx 150 \rightarrow$ fraglich: hochenergetische OF-Plätze oder Mikroporen