Kapitel 3

Adsorption und Diffusion in porösen Festkörpern

3.1 Das Konzept der Oberfläche

Die Bezeichnung „Oberfläche“ führt bei porösen Festkörpern zu der irreführenden Vorstellung einer zweidimensionale Fläche. Vielmehr handelt es sich hierbei um ein dreidimensionales ungeordnetes Netzwerk aus Kanälen und Poren im Nano- und Mikrometerbereich. Daher ist es sinnvoll bei der Beschreibung des Adsorptionsprozesses von einer Belegung der Porenwände und einem Füllen der individuellen Plätze und Mikroporen zu sprechen.[21,22] Außerdem ist die Bestimmung der Oberfläche eines porösen Festkörpers nicht eindeutig, da keine „Standardmethode“ existiert. Sie ist immer eine Funktion der experimentellen Methode, also systemabhängig. *Abbildung 3.1-1* soll dies verdeutlichen.

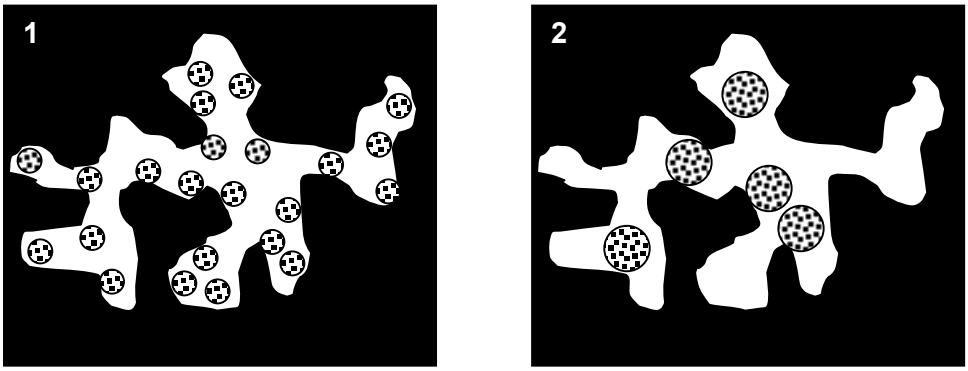

Abb. 3.1-1 *Schematische Darstellung der Adsorption in einem porösen Festkörper. Bei gleichem Porenvolumen sind je nach Größe des Adsorbats viele* ***(1)*** *kleine Teilchen bzw.* ***(2)*** *wenige große adsorbiert. Für die großen Teilchen sind zudem nicht alle Poren zugänglich.*

3.2 Adsorption in porösen Festkörpern

Wenn eine Oberfläche einem Gas oder Dampf ausgesetzt ist, dann ist die Konzentration des Gases bzw. Dampfes an der Oberfläche größer als in der Gasphase. Dieses Phänomen wird als *Adsorption* bezeichnet und darf nicht mit der A*bsorption* verwechselt, dass die Aufnahme eines Stoffes oder Energie usw. in einem Festkörper beschreibt.[17]

Bei der Adsorption wird zwischen *Physisorption* und *Chemisorption* unterschieden. Bei der *Physisorption* werden die Gasmoleküle reversibel an der Festkörperoberfläche in mehreren Schichten mehr oder weniger stark adsorbiert. Dieser Prozess findet in allen Gas-Festkörper-Systemen statt und nimmt mit steigendem Druck und abnehmender Temperatur zu. Die für die Physisorption verantwortlichen Kräfte sind Van-der-Waals- bzw. Londonsche Dispersionskräfte, die auf induzierte Dipol-Dipol Wechselwirkungen beruhen. Besitzt das Adsorbat einen permanenten Di- oder Multipol, treten zusätzliche Wechselwirkungen auf. Die Adsorptionsenergien liegen im Bereich der Kondensationswärme, so dass physisorbierte Moleküle leicht durch Druckverminderung (Vakuum) oder Temperaturerhöhung von der Oberfläche entfernt werden können.

Wird eine chemische Bindung zwischen den Adsorbent- und Adsorbatmolekülen geknüpft, spricht man von *Chemisorption*. Dabei kann sich maximal eine Monolayerschicht auf der Adsorbentoberfläche ausbilden. Die Adsorptionsenergien liegen im Bereich chemischer Reaktionsenthalpien und ist somit wesentlich größer als bei der Physisorption. Eine Entfernung der chemisorbierten Schicht ist daher nur durch Aufbrechen chemischer Bindungen und somit unter hohem Energieaufwand möglich.

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten System Xenon – Carbon Black findet ausschließlich Physisorption statt. Daher bezieht sich die Verwendung des Begriffs der Adsorption im folgenden ausschließlich auf die Physisorption. Der Adsorptionsprozess selbst ist ein dynamischer Prozess, d. h. während der Adsorption diffundieren die Gasteilchen durch das Netzwerk der Mikro- und Mesoporen. Die Verweildauer innerhalb einer Pore kann je nach Größe zwischen einer Pikosekunde und mehreren Jahren betragen. Hat sich erst ein Gleichgewicht zwischen der adsorbierten Phase und dem Adsorbent gebildet, findet innerhalb einer Pore ein kontinuierlicher Austausch zwischen den adsorbierten Atomen und denen in der Gasphase statt. Die Frequenz, mit der ein Atom bzw. Molekül adsorbiert und wieder desorbiert wird, kann zwischen 10^3 und 10^{12} Hz betragen.[2]

3.2.1 Adsorptionsenergien in mikroporösen Systemen

Die potentielle Energie eines Gasmoleküls in der Nähe einer Oberfläche ist abhängig von vom Abstand *z* und seiner relativen Lage (*x,y*) zur Oberfläche. Unter der Annahme, dass die Oberfläche chemisch inert ist, wird die Gas-Festkörper-Wechselwirkungsenergie *E* nur durch die Änderung der potentiellen Energie des Gasmoleküls bestimmt. Zudem wird angenommen, dass die Wechselwirkungsenergie die Summe der paarweise auftretenden Anziehungs- und Abstoßungskräfte ist.

Für ein einfaches System, wie z. B. bei der Adsorption eines monoatomaren, unpolaren Gasteilchens auf einer unpolaren Oberfläche, kann die Wechselwirkungsenergie in der allgemeinen Lennard-Jones-Form beschrieben werden:[18]

$$E(z) = B_{ij} \sum_{ij} \left(\frac{r_0}{z_{ij}} \right)^{12} - C_{ij} \sum_{ij} \left(\frac{r_0}{z_{ij}} \right)^{6} \qquad (3.2\text{-}1)$$

Hierbei ist z_{ij} der Abstand zwischen dem Adsorbatatom *i* und dem Adsorbentatom *j* auf der Festkörperoberfläche und B_{ij} und C_{ij} sind spezifische Abstoßungs- und Anziehungskonstanten im Gas-Festkörper-System. r_0 ist der Abstand von der Oberfläche, bei der die Potentialkurve ihr Minimum erreicht und entspricht in den meisten Fällen der Summe der Van-der-Waals-Radien des Adsorbat- und Adsorbentmoleküls. Der Verlauf der Potentialkurve in Abhängigkeit vom Abstand *z* ist in *Abbildung 3.2-1* dargestellt.

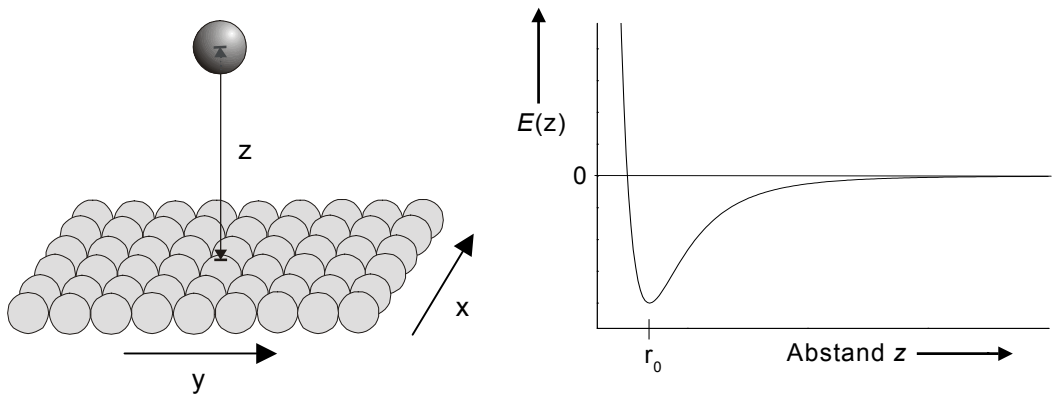

Abb. 3.2-1 *Schematische Darstellung der Adsorption eines Gasatoms auf einer Oberfläche. Zusätzlich ist der Verlauf der Lennard-Jones-Funktion in Abhängigkeit vom Abstand z abgebildet.*

Das Lennard-Jones-Potential ist nur gültig in nichtporösen und makroporösen Systemen, in denen die Abstände zwischen gegenüberliegenden Porenwänden so groß sind, dass ein Gasmolekül stets nur die Wechselwirkungskräfte einer Oberfläche spürt.
In Meso- und Mikroporen ist dies nicht mehr der Fall. Neben der Größe und den chemischen Eigenschaften der Adsorbatmoleküle, sind es vor allem die geometrischen und energetischen Eigenschaften der Mikroporen, die eine wichtige Rolle bei der Adsorption spielen. So nimmt die Adsorbat-Adsorbent-Wechselwirkungsenergie stark zu, wenn die Physisorption in Poren stattfindet, deren Durchmesser in der Größenordnung des Adsorbat-Durchmessers liegen. Im Folgenden werden daher die Potentialkurven exemplarisch für ein Gasteilchen im Raum zwischen zwei unendlich ausgedehnten Ebenen sowie in einer sphärischen Pore vorgestellt (vgl. *Abbildung 3.2-2*).

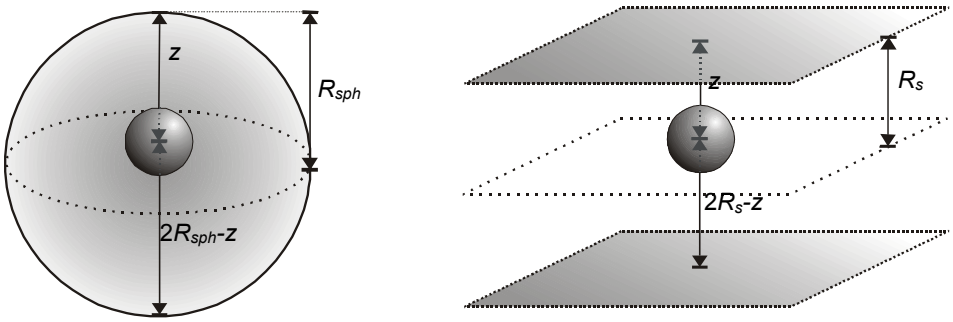

Abb. 3.2-2 *Adsorption eines monoatomaren Gasteilchens* ***(a)*** *in einer sphärischen Pore und* ***(b)*** *zwischen zwei unendlich ausgedehnten Schichten.*

Die Potentialfunktion $E_s(z)$ für ein Gasteilchen zwischen zwei unendlich ausgedehnten Schichten mit dem Abstand $d = 2R_s$, und dem Adsorptionsenergieminimum E^*_s einer einzelnen, chemisch äquivalenten Oberfläche, kann geschrieben werden als [19]

$$E_s(z) = \frac{10}{3} E_s^* \left[\frac{1}{5} \left\{ \left(\frac{r_0}{2R_s - z} \right)^{10} + \left(\frac{r_0}{z} \right)^{10} \right\} - \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{r_0}{2R_s - z} \right)^{4} + \left(\frac{r_0}{z} \right)^{4} \right\} \right] \qquad (3.2\text{-}2)$$

E_s^* ist die Minimumenergie im Lennard-Jones-Potential ($z = r_0$) für einen unendlichen Abstand der Schichtebenen ($R_s \rightarrow \infty$) und berechnet sich aus

$$E_s^* = \frac{6}{5} E_{12} \, \pi \, n \, r_0^2 \qquad (3.2\text{-}3)$$

E_{12} ist die minimale Wechselwirkungsenergie zwischen einem Adsorbat- und einem Adsorbentatom (Teilchen *1* und *2*) , die sich im minimalen Abstand r_0 zueinander befinden. *n* ist die Anzahl der wechselwirkenden Zentren pro Oberfläche.
In gleicher Weise liefert die Integration des Lennard-Jones-Potentials über die Anzahl der Adsorptionsplätze einer Kugeloberfläche mit dem Radius R_{sph} die Gesamtenergie eines Teilchens im kürzesten Abstand *z* zur Oberfläche.[20]

$$E_{sph}(z) = \frac{20}{3} E^*_{sph} \frac{R}{R-z} \left[\frac{1}{10} \left\{ \left(\frac{r_0}{2R-z} \right)^{10} - \left(\frac{r_0}{z} \right)^{10} \right\} - \frac{1}{4} \left\{ \left(\frac{r_0}{2R-z} \right)^{4} - \left(\frac{r_0}{z} \right)^{4} \right\} \right] \qquad (3.2\text{-}4)$$

mit

$$E^*_{sph} = 2E^*_s = \frac{12}{5} E_{12}\, \pi\, n\, r_0^2 \qquad (3.2\text{-}5)$$

Für die Adsorption von Xenon auf graphitähnlichen Oberflächen wurden bereits zahlreiche theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung der Minimumsenergie *E* und dem dazugehörigen Abstand r_0 durchgeführt. Ein Überblick über die bisher in der Literatur veröffentlichten Ergebnisse ist in *Tabelle 3.2-1* gegeben.

Tab. 3.2-1 *Energien und minimale Abstände bei der Adsorption von Xenon auf graphitähnlichen Oberflächen. Vergleich mit Xenon-Benzol und Xenon-Kohlenstoff Wechselwirkungen.*

System	**Abstand r_0 /nm**	**E /kJ·mol^{-1}**	**Methode**	**Literatur**
Xe → Graphit	0,326	15,92	Experimentell	Vidali 1991 [21]
	0,352	16,40	Theoret.	
	0,366	14,46	6-12 Lennard-Jones-Potential	Crowell 1963 [22]
	0,359	16,07	Experimentell	
	0,366	16,03	6-Exp Buckingham-Potential	Rybolt 1978 [23]
	0,340	-	Experimentell	Klein 1984 [24]
	0,375	15,46	4-10 Lennard-Jones-Potential	Everett 1976 [19]
Xe → Benzol	0,389	7,20	*Ab Initio* MP2* Møller-Plesset Theorie	Hobza 1992 [25]
	0,381	5,40	6-12 Lennard-Jones-Potential	
Xe → C in Graphit	0,375	4,10	4-10 Lennard-Jones-Potential	Everett 1976 [19]

Mit den Ergebnissen von Everett und Powl,[19] mit r_0 = 0.375 nm und E^* = 15,46 kJ/mol, ist in *Abbildung 3.2-3* der Verlauf der beiden Potentialkurven für ein Xenonatom zwischen zwei unendlich ausgedehnten Schichten und in einer sphärischen Pore für verschiedene Radien *R* dargestellt. Im Vergleich zu einer einzelnen, ebenen Oberfläche sind die Potentialkurven durch zwei Minima gekennzeichnet, deren Beträge mit abnehmendem Porenradius stark zunehmen. Die Potentialdifferenz zwischen Porenwand und Porenmitte wird dabei mit abnehmendem Radius kleiner. Dies hat zur Folge, dass die Desorption der an der Porenwand adsorbierten Teilchen erleichtert und die Desorptionsrate erhöht wird. Darüber hinaus ist die Adsorptionsenergie einer sphärische Pore bei gleichen Porenwandabständen um ein Vielfaches größer als im Raum zwischen zwei parallelen Schichten.

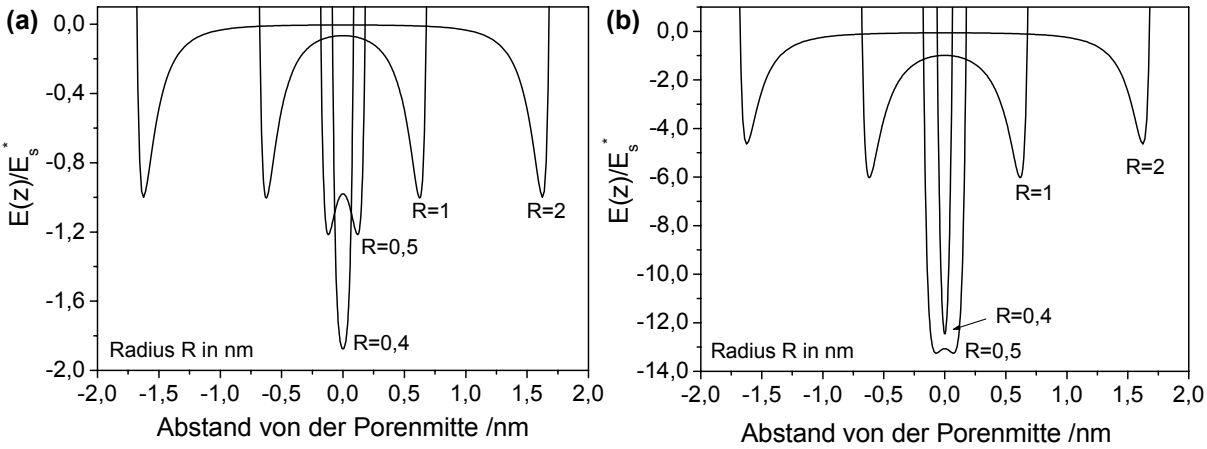

Abb. 3.2-3 *Lennard-Jones-Potentialkurven für ein Xenonatom* ***(a)*** *zwischen zwei unendlich ausgedehnten Schichten und* ***(b)*** *in einer sphärischen Pore.*

3.2.2 Adsorption in nicht- und makroporösen Strukturen

Die Quantifizierung der physikalischen Adsorption von Gasen auf Festkörperoberflächen erfolgt über die sogenannte *Adsorptionsisotherme*. Sie beschreibt die Abhängigkeit der *spezifischen Adsorbatmenge* - die relative Menge Adsorbat pro Masse, Volumen oder Oberfläche Adsorbent - vom relativen Gleichgewichtsdruck p/p_s bei konstanter Temperatur (p_s ist der Sättigungsdampfdruck).[17,26] In nicht- bzw. makroporösen Bereichen werden die Anziehungs- und Abstoßungskräfte über das Lennard-Jones-Potential einer einzelnen Oberfläche beschrieben und die Adsorptionstheorien von Langmuir bzw. Brunnauer, Emmet und Teller (BET) können angewendet werden.[4] Beim *Langmuir-Modell* wird die Oberfläche eines Festkörpers im allgemeinen als eine Reihe

vieler äquivalenter Adsorptionsplätze angesehen, deren Besetzungswahrscheinlichkeit nicht davon abhängt, ob und wie die benachbarten Plätze belegt sind. Es handelt sich hierbei vielmehr um ein kinetisches Model, das davon ausgeht, dass im Gleichgewichtszustand die Adsorptions- und Desorptionsrate gleich groß sind. Zudem lässt dieses Model nur eine *Monolayerbelegung* der Oberfläche zu, d. h. die Oberfläche wird nur mit einer Adsorbatschicht belegt. Der Belegungsgrad θ in Abhängigkeit vom Druck p lautet schließlich:[27,28]

$$\theta = \frac{n(p)}{n_{\max}} = \frac{K_L p}{K_L p + 1} \tag{3.2-6}$$

$n(p)$ ist die adsorbierte Stoffmenge in Abhängigkeit des Drucks p und n_{max} die maximale Stoffmenge bzgl. einer Monolayerbelegung. Die Langmuir-Konstante K_L beschreibt das Verhältnis der Adsorptions- und Desorptionsrate ($K_L = k_{ads}/k_{des}$) und ist abhängig von der Temperatur.[28] Der Verlauf der Langmuir-Isothermen ist in *Abbildung 3.2-3a* für verschiedene Werte von K_L dargestellt.

In der *BET-Theorie* ist die Adsorption nicht auf eine einzelne Monolayerschicht beschränkt, sondern die einzelnen Substratschichten können jeweils als Oberflächen für eine weitere Adsorption dienen. Die Isotherme verläuft daher mit steigendem Druck gegen unendlich (*Abbildung 3.2-3*). Die Gleichung lautet dazu:[26]

$$\theta = \frac{a}{a_0} = \frac{c(p/p_s)}{(1-(p/p_s))(1-(1-c)(p/p_s))} \tag{3.2-7}$$

Anstelle des Drucks p wird hier der relative Druck p/p_s verwendet, wobei p_s der Sättigungsdampfdruck des Adsorbats ist. c ist eine Konstante, die mit der Adsorptionsenergie E über *Gleichung 3.2-8* in Zusammenhang steht.

$$E = RT \ln c \tag{3.2-8}$$

Falls die Anzahl der adsorbierten Schichten auch beim Sättigungsdampfdruck auf N begrenzt ist, ergibt sich folgende Gleichung:[17]

$$\theta = \frac{c(p/p_s)}{(1-(p/p_s))(1-(1-c)(p/p_s))} \; \frac{1-(N+1)(p/p_s)^N + N(p/p_s)^{N+1}}{1+(c-1)(p/p_s) - c(p/p_s)^{N+1}} \tag{3.2-9}$$

Wenn N unendlich groß wird, geht *Gleichung 3.2-9* in *Gleichung 3.2-7* über. Für $N = 1$ erhält man die Gleichung der Langmuir-Isothermen.

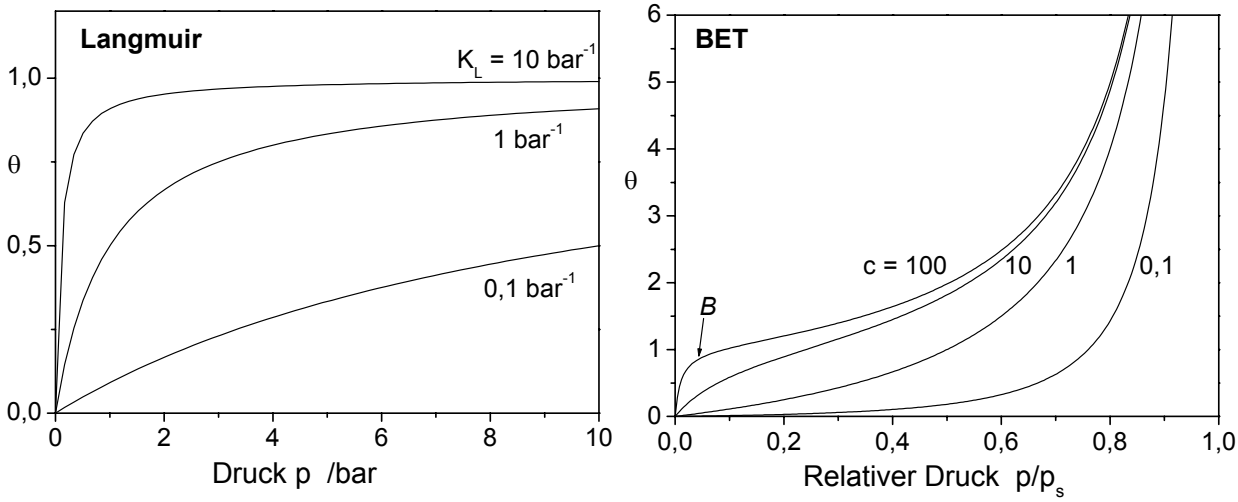

Abb. 3.2-3 *Langmuir- und BET-Isothermen für verschiedene Werte von K_L bzw. c. Die BET-Isotherme verläuft bei hohen Drücken gegen unendlich, da die adsorbierten Schichten jeweils als Substrat für eine weitere Adsorption dienen.*

3.2.3 Adsorption in Mikroporen

Die Adsorption von Gasen und Flüssigkeiten in mikroporösen Festkörpern wurde ausführlich von Dubinin et al. untersucht.[29-34] Aufgrund des geringen Porendurchmessers der Mikroporen (< 2 nm) kann das Adsorbat innerhalb der Poren nicht mehr als separate Phase aufgefasst werden. Der Adsorptionsprozess ist somit dem Lösungsprozess sehr ähnlich, da aus makroskopischer Sicht die Adsorbent – Adsorbat Grenzfläche keine physikalische Bedeutung hat (Einphasensystem). Aus atomarer Sicht stellt sich hingegen die Adsorption als Porenfüllung in Räumen mit Adsorptionskraftfeldern (*adsorption force field*) dar. Das Konzept der Oberfläche verliert somit seine Bedeutung und der Grenzadsorptionswert a_0 der Adsorptionsisothermen ist dem vollständigen Füllen des Mikroporenvolumens gleichzusetzen.

Die Adsorption in Mikroporen ist durch eine Änderung im chemischen Potentials des Adsorbats gekennzeichnet. Zudem ist für Mikroporen ein höheres Adsorptionspotential im Vergleich zu einem chemisch äquivalenten meso- bzw. nichtporösen Feststoff charakteristisch (vgl. *Kapitel 3.2.2*). Die differentielle molare Arbeit der Adsorption *A* (nicht zu verwechseln mit der Adsorptionsenergie) ist dabei gegeben durch [31]

$$A = \mu - \mu_s = \mu^* - RT \ln p - \left(\mu^* - RT \ln p_s\right) \qquad (3.2\text{-}10)$$

bzw.

$$A = -\Delta G = RT \ln \frac{p_s}{p} \qquad (3.2\text{-}11)$$

Wobei μ^* das Standardpotential unter Normbedingungen und μ_s das chemische Standardpotential der flüssigen Phase ist, die bei der Temperatur T und dem Dampfdruck p_s mit der Gasphase im Gleichgewicht steht. Anstelle der absoluten Adsorptionsarbeit A wird diese häufig im relativen Verhältnis zur Adsorptionsenergie E dargestellt, die im Lennard-Jones-Potential die charakteristische Minimumenergie bzgl. der Porengröße beschreibt. Für einen bestimmten Füllgrad θ_0 ist $A = E$.

Unter der Annahme einer Weibull-Verteilung [35] der Porengrößen haben Dubinin und Astakhov (DA) schließlich folgende Gleichung für die Adsorption in Mikroporen empirisch bestimmt:[31]

$$F(A) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{A}{\beta E}\right)^n\right] \tag{3.2-12}$$

$F(A)$ gibt den Anteil des freien Adsorptionsvolumens der Mikroporen wieder, d. h. 1-θ, wobei für den Adsorptionsgrad θ somit gilt:

$$\theta = \frac{a}{a_0} = \exp\left[-\left(\frac{A}{\beta E}\right)^n\right] \tag{3.2-13}$$

β ist der sog. *Ähnlichkeitskoeffizient*, der für Benzol als Standard den Wert eins annimmt. Für Xenon ist $\beta = 0{,}5$.[31,32] Für $n = 2$ geht *Gleichung 3.2-13* über in die von Dubinin und Radushkevich (DR) bereits 1947 empirisch ermittelte Gleichung der Adsorption in mikroporösen Kohlenstoffen.[17] I. A. kann der Exponent n, je nach Porengröße und Porengrößenverteilung, Werte zwischen 1.5 und 3 annehmen. Für kleine Poren zwischen 0,4 und 0,5 nm mit Molekularsiebeffekt, ist $n = 3$.[31,36] Der gleiche Wert wurde auch für größere (0,7 nm), aber homogene Mikroporen gefunden.[37] Größere Poren sowie inhomogenere Porengrößenverteilungen führen zu Werten zwischen 1.5 und 2.[31]

In *Abbildung 3.2-4* ist die normierte DA-Adsorptionsisotherme aus *Gleichung 3.2-13* für verschiedene Adsorptionsenergien E und Exponenten n dargestellt. Alle Kurven erreichen bei höheren Drücken ein Plateau. Je kleiner E und je größer n, desto eher wird der Grenzwert der Adsorption erreicht.

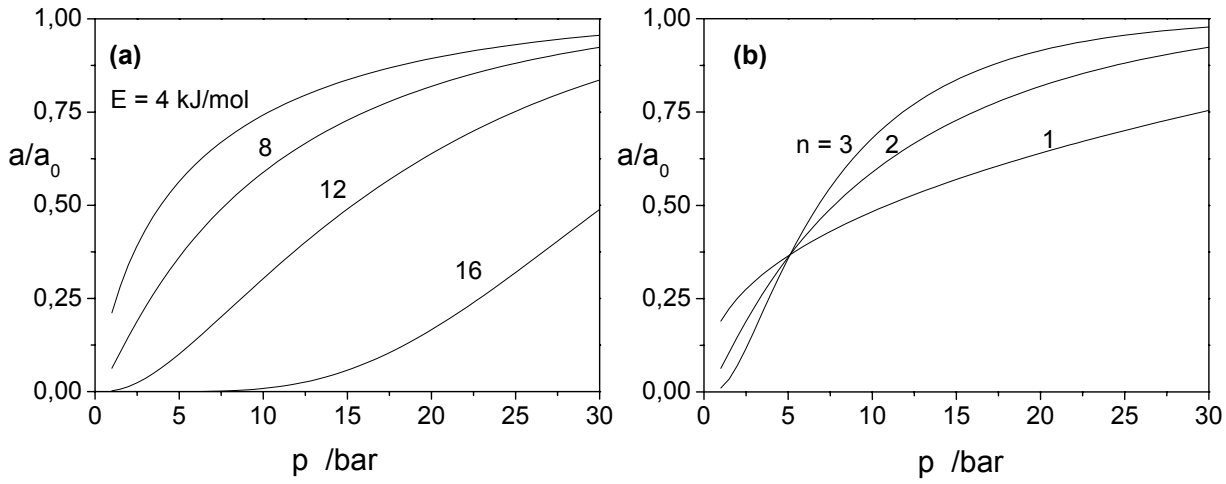

Abb. 3.2-4 *Graphische Darstellung der DA-Isothermen (Gleichung 3.2-13) mit β = 0,5 und **(a)** n = 2, **(b)** E = 12 kJ/mol.*

3.2.4 Adsorption von Gasen oberhalb der kritischen Temperatur

Experimentelle Ergebnisse zeigen, dass das Adsorptionsverhalten von Gasen in Mikroporen beim Übergang in den superkritischen Bereich keiner sprunghaften Änderung unterliegt.[2] Das ermöglicht für das Konzept des Porenfüllens in Mikroporen oberhalb der kritischen Temperatur einen Standardzustand festzulegen. Unter Verwendung von *Gleichung 3.2-14* muss zunächst ein effektiver Wert für den Sättigungsdampfdruck p_s ermittelt werden.[31]

$$\log p_s = M - \frac{N}{T} \tag{3.2-14}$$

Die Konstanten M und N in dieser Gradengleichung können aus den superkritischen Werten p_k und T_k, sowie aus den Werten des Siedepunktes T_b bei 1 bar Standarddruck ermittelt werden. Für Xenon sind die entsprechenden Ergebnisse in *Tabelle 3.2-2* aufgelistet. Der Sättigungsdampfdruck für Xenon oberhalb der kritischen Temperatur beträgt somit p_s = 62,57 bar. An anderer Stelle wird p_s durch $\tau^2 p_k$ ersetzt, wobei $\tau = T/T_k$ ist. Für T = 293 K ergibt sich so ein Wert von p_s = 60,16 bar.[29]

Tab. 3.2-2 *Siedetemperatur und kritische Daten von Xenon, sowie die Parameter M und N aus Gleichung 3.2-14.*

Parameter	Wert
T_b (1 bar)	165,00 K
p_k	58,77 bar
T_k	289,75 K
M	4,1141
N (1 bar)	679,44 K
p_s (293 K)	62,57 bar

Experimentelle Ergebnisse haben auch gezeigt, dass bei relativ kleinen Füllgraden, die normalerweise bei hohen Temperaturen auftreten, sich die Dampf- bzw. Gasadsorptionsisothermen mikroporöser Adsorbentien praktisch linear verhalten.[38] Für die Adsorptionsisotherme in *Gleichung 3.2-13* gilt somit in erster Näherung

$$a \approx Kp \tag{3.2-15}$$

Die Konstante *K* lässt sich schließlich berechnen zu [29]

$$K = \frac{a_0}{p_s} \exp\left[(n-1) \frac{E}{nR_G T} \left(\frac{E}{nR_G T} \right)^{\frac{1}{n-1}} \right] \tag{3.2-16}$$

3.2.5 Adsorption in Graphit und Carbon Black

Dubinin hat mit der Charakterisierung der Adsorption in Mikroporen und der Theorie des Porenfüllens Pionierarbeit geleistet. Zahlreiche experimentelle Untersuchungen an mikroporösen Carbon Blacks und Active Blacks wurden von ihm durchgeführt. Dabei wurde hauptsächlich Benzol als Adsorbat verwendet und die Isothermen bei Temperaturen unterhalb des kritischen Wertes bestimmt.[30-34] An anderer Stelle wird Stickstoff als Adsorbat zur Charakterisierung mikroporöser und graphitisierter Carbon Blacks benutzt.[39-41] Die Adsorption von Gasen und Dämpfen in porösen Carbon Blacks kann dabei in zwei Prozesse unterteilt werden: [17,42,43]

1. Füllen der Mikroporen, beschrieben durch die Theorie nach Dubinin
2. Physikalische Adsorption an den Oberflächen der Meso- und Makroporen

Dabei findet in erster Linie Adsorption in den Mikroporen statt. Poren in der Größenordnung von 0,6 - 0,8 nm zeigen aufgrund des Siebeffektes zusätzlich selektive Eigenschaften. Der relative Beitrag der Meso- und Makroporen zur Adsorption ist insbesondere bei mikroporösen Carbon Blacks als gering einzustufen.

Wie andere Kohlenstoffe auch besitzen Carbon Blacks aktive Zentren, die das Adsorptionsverhalten nachhaltig beeinflussen können. Sie können dazu führen, dass die Adsorptionsplätze nicht mehr äquivalent sind, und dass ein erstes Adsorbatmolekül die Adsorption des zweiten steuert. Es ist also wichtig, die Adsorption sowohl von einem strukturellen als auch von einem chemischen Standpunkt aus zu charakterisieren.
Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass die Struktur in Carbon Blacks inhomogen ist und zahlreiche energetisch unterschiedliche Adsorptionsplätze vorhanden sind (vgl. *Kapitel 2*). Unter Berücksichtigung verschiedener Adsorptionsplätze *i* mit der Adsorptionsenergie E_i kann die gesamte Adsorptionsmenge a_{ges} als Summe der einzelnen Fraktionen a_i beschrieben werden.[34,44] Aus *Gleichung 3.2-13* wird dann

$$a_{ges} = \sum_i a_{0i} \exp\left[-\left(\frac{A}{\beta E_i}\right)^n\right] \tag{3.2-17}$$

Anhand experimenteller Ergebnisse aus Adsorptionsmessungen in mikroporösen Kohlenstoffen, legte Dubinin den Exponent auf $n = 2$ fest.[31] Für Ultramikroporen in Active Carbons ist aber auch ein Wert von $n = 3$ gefunden worden.[30]

Der Mesoporen-Anteil in mikroporösen Carbon Blacks ist meist gering und hat daher kaum Einfluss auf die Adsorption. Er nimmt aber mit zunehmendem Graphitisierungsgrad zu und in bestimmten Fällen ist es sinnvoll, die Menge Adsorbat in den Mesoporen zu bestimmen um so Rückschlüsse auf die Mesoporenoberfläche zu erhalten. Nach Dubinin und Kadlec besteht die gesamte Adsorbatmenge a_{ges} in Carbon Blacks aus der Summe der einzelnen Fraktionen a_{mi} und a_{me} der Mikro- und Mesoporen.[30,45]

$$a_{ges} = a_{mi} + a_{me} = a_{mi} + \gamma S_{me} \tag{3.2-18}$$

Wobei γ die Adsorbatmenge pro Oberfläche bei einer bestimmten Temperatur und S_{me} die Oberfläche der Mesoporen ist.

Stickstoffadsorptionsmessungen auf graphitisierten Carbon Black Oberflächen zeigen außerdem, dass die Oberflächenheterogenität mit steigender Partikelgröße und Kristallinität zunimmt.[46,47] Die Defektstruktur hat dabei nachhaltigen Einfluss auf das

Adsorptionsverhalten. So konnte über Computersimulationen gezeigt werden, dass in Oberflächenporositäten zuerst Adsorption an den „Grubenwänden“ stattfindet, gefolgt von einem Füllen der Gruben und eine weiteren Adsorption an den verbliebenen externen Oberflächen.[40,48]

Neben dem standardmäßig verwendeten Stickstoff können auch Edelgase als Adsorbate bei der Oberflächenbestimmung eingesetzt werden. Dabei ist zu beachten, dass insbesondere die Xenonatome leichter zu polarisieren sind ($\alpha(N_2)=1{,}74\cdot10^{-24}$ cm^3, $\alpha(Xe)=4{,}09\cdot10^{-24}$ cm^3), d. h., die Dispersionswechselwirkungen mit den Oberflächenatomen des Adsorbents sind groß, wodurch ein hohes Maß an Lokalisierung zu erwarten ist.[17] Die von einem Xenonatom belegte Oberfläche S_{Xe} kann bei unporösen Medien zwischen 18,2 und 25 Å^2 bei 77 und 90 K liegen. Lander und Morrison fanden für Xenon auf Graphit bei 90 K mit 15,7 Å^2 einen kleineren Wert in der dichtgepackten Ebene als im Gitter (16,8 Å^2).[17] Man schloss daraus, dass die Xenonatome in den Kohlenstoffhexagons eingetragen ist und dadurch eine notwendige laterale Kompression erleidet.

3.3 Diffusion in porösen Festkörpern

3.3.1 Freie und gehinderte Diffusion

Als *Diffusion* wird i. A. die Teilchenwanderung innerhalb eines Systems bezeichnet, wobei zwischen zwei unterschiedlichen Prozessen unterschieden werden muss: erstens der *Transportdiffusion* und zweitens der *Selbstdiffusion*. Als Transportdiffusion wird die Wanderung der Teilchen bezeichnet, die durch einen Gradienten im chemischen Potential hervorgerufen wird. Als Ursachen sind partielle Konzentrationsunterschiede innerhalb des Systems zu nennen. Die quantitative Beschreibung erfolgt mit Hilfe des 1. Fickschen Gesetzes:[28]

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_{j \neq i} \tag{3.3-1}$$

Hierbei ist J_i die Diffusionsstromdichte, D_i der Diffusionskoeffizient und $(\partial c_i/\partial x)$ der Konzentrationskoeffizient der Komponente i in x-Richtung.

Selbstdiffusion findet hingegen auch in Systemen statt, die sich thermodynamisch im Gleichgewicht befinden. Sie ist eine zufällige, translatorische, auf die interne kinetische Energie beruhende Molekülbewegung in einer gasförmigen oder flüssigen Phase. In der Literatur wird sie auch häufig als *Brownsche Molekularbewegung* bezeichnet.[39]
Man kann davon ausgehen, dass es sich bei der Bewegung von Gasteilchen in geschlossenen Systemen, wie die in dieser Arbeiten untersuchten Xenongas-Proben, ausschließlich um Selbstdiffusion handelt. Die Bezeichnung Diffusion wird sich daher im Folgenden ausschließlich auf die Selbstdiffusion beziehen. In gleicher Weise ist *D* somit der Diffusionskoeffizienten der Selbstdiffusion.

Beim Diffusionsprozess muss außerdem zwischen einer *freien* und einer *gehinderten* Diffusion unterschieden werden. Die freie Diffusion tritt in homogenen Systemen, wie z. B. Flüssigkeiten und Gasen, auf, in denen die Wanderung der Teilchen nur durch Stöße untereinander gestört wird. Dabei nimmt die Kollisionswahrscheinlichkeit mit steigender Dichte und Temperatur zu. Von *Stokes* und *Einstein* wurde hierzu eine Gleichung aufgestellt, die die Diffusionskonstante *D* in Abhängigkeit vom hydrodynamischen Radius r_h der diffundierenden Teilchen und der Viskosität η des gesamten Mediums beschreibt.[28]

$$D = \frac{RT}{6\pi r_h \eta} \tag{3.3-2}$$

Die von einem Teilchen im Zeitraum Δ zurückgelegte mittlere quadratische Weglänge $< r^2 >$ wird durch die *Einstein-Smoluchowski*-Gleichung beschrieben [28]

$$< r^2 > = 6D\Delta \tag{3.3-3}$$

und gilt für eine Bewegung in alle drei Raumrichtungen. Aus der kinetischen Gastheorie geht hervor, dass die mittlere zurückgelegte freie Weglänge eines freien Gases von seiner mittleren Geschwindigkeit $\sqrt{< c^2 >}$ und der Kollisionsfrequenz ν_S abhängt.

$$\sqrt{< r^2 >} \approx \frac{\sqrt{< c^2 >}}{\nu_S} \tag{3.3-4}$$

Die mittlere Geschwindigkeit eines Gases wird hingegen von der Temperatur und der molaren Masse *M* der Gasmoleküle bestimmt und berechnet sich zu [28]

$$\sqrt{< c^2 >} = \sqrt{\frac{3R_G T}{M}} \tag{3.3-5}$$

Bei 293 K berechnet sich die mittlere Geschwindigkeit eines Xenonatoms so zu 236 m/s. *Gleichung 3.3-5* eingesetzt in *3.3-4* ergibt nach Umstellen einen Ausdruck für die Kollisionsfrequenz ν_S.

$$\nu_S \approx \sqrt{\frac{3R_G T}{M < r^2 >}} \tag{3.3-6}$$

Die Druck bzw. Dichteabhängigkeit von ν_s im Gaszustand ergibt sich aus der Druckabhängigkeit der freien Selbstdiffusion und somit des Selbstdiffusionskoeffizienten (*Gleichung 3.3-2*).

In heterogenen Systemen, wie Gas-Festkörper-Systemen, findet eine gehinderte Diffusion statt, d. h., die diffundierenden Teilchen können nicht nur miteinander kollidieren, sondern auch mit der Oberfläche und den Porenwänden des Festkörpers. Je kleiner die Poren und Kanäle sind und je größer der van-der-Waals-Radius der Moleküle ist, desto höher ist die Kollisionswahrscheinlichkeit mit einer Wand. Ist hingegen der Porenradius groß im Vergleich zur mittleren zurückgelegten Wegstrecke, so überwiegt der Anteil der Teilchen-Teilchen-Kollisionen und der Diffusionskoeffizient entspricht dem der freien, ungehinderten Diffusion.

Die bisher betrachteten Diffusionsvorgänge beziehen sich ausschließlich auf eine Wanderung durch ein vom Porenradius bestimmten Volumen. Bei einer erhöhten Wechselwirkung zwischen den beobachteten Teilchen und den Porenwänden findet zusätzlich eine Adsorption an den Porenwänden statt. Die adsorbierten Teilchen bilden dabei auf der Oberfläche einen mobilen Film. Die im Vergleich zum freien Volumen stark eingeschränkte Beweglichkeit der Teilchen innerhalb dieses Films führt zur einer *Oberflächendiffusion*, die mit der Diffusion in einer Flüssigkeit vergleichbar ist. Im Gleichgewicht können die Diffusionsstromdichten in der freien und der adsorbierten Phase in erster Näherung als unabhängig voneinander angesehen werden; sie verhalten sich somit additiv. Für ein System mit gehinderter Diffusion und Adsorption setzt sich der effektive Diffusionskoeffizient wie folgt zusammen:[49]

$$D_{eff} = D_P + K' D_a \tag{3.3-7}$$

D_p und D_a sind die Diffusionskoeffizienten der gehinderten Diffusion in der Pore und der Oberflächendiffusion in der adsorbierten Phase. K' ist dimensionslos und gibt das Verhältnis der adsorbierten zur freien Teilchenmenge pro Volumeneinheit wieder.

3.3.2 Der Diffusionskoeffizient in mikro- und mesoporösen Festkörpern

Eine wichtige Größe bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in mikro- und mesoporösen Medien ist die Diffusionszeit Δ. Für die freie bzw. ungehinderte Diffusion ist D unabhängig von Δ, da die Brownsche Bewegung der Teilchen nur durch Stöße untereinander bestimmt wird. Die mittlere freie Weglänge nimmt nach *Gleichung 3.3-3* mit der Wurzel aus Δ zu. Bei der Betrachtung der Teilchendiffusion in einer begrenzten Umgebung, in der z. B. Porenwände eines porösen Festkörpers als undurchdringliche Hindernisse vorhanden sind, zeigt sich stets eine Abhängigkeit des apparenten Diffusionskoeffizienten von der Diffusionszeit. Mitra et al. verwenden den Begriff „Tortuosität“ (*Tortuosity*) für eine solche gehinderte Teilchenwanderung innerhalb eines Porensystems, auf die im folgenden noch näher eingegangen wird.[50]

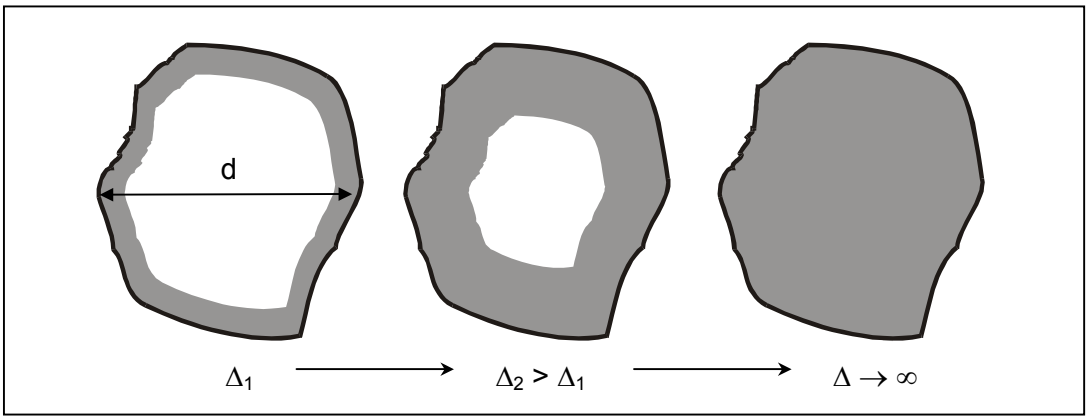

Abb. 3.3-1 *Qualitative Beschreibung der Teilchendiffusion innerhalb einer zylindrischen Pore mit dem mittleren Durchmesser d und zunehmender Diffusionszeit Δ. Der grau unterlegten Bereich beschreibt die partielle Verteilung aller Teilchen, die in Δ mit der Porenwand kollidieren und somit einer gehinderte Diffusion unterliegen.*

In *Abbildung 3.3-1* ist die gehinderte Teilchendiffusion innerhalb einer zylindrischen Pore schematisch dargestellt. Der grau unterlegte Bereich beschreibt qualitativ den Anteil der Teilchen, die in Δ mit der Porenwand kollidieren. Im Kurzzeitbereich wird die Diffusion nur von wenigen Teilchen, die sich unmittelbar in der Nähe der Porenwand befinden, gestört. Der größte Teil kann sich frei im restlichen Porenvolumen bewegen. Mit zunehmender Diffusionszeit nimmt die Fraktion der Teilchen zu, deren Diffusion durch die Kollision mit der Porenwand gehindert werden. Die zurückgelegte mittlere freie Wegstrecke nimmt dabei im Vergleich zur freien Diffusion weniger stark zu, was nach *Gleichung 3.3-3* zu

einer Abnahme im Diffusionskoeffizienten führt (s. a. *Abbildung 3.3-2*).

Im Langzeitbereich ($\Delta \rightarrow \infty$) treffen alle Teilchen mit der gleichen mittleren Häufigkeit auf die Porenwände und die Diffusion kann als gleichmäßig angesehen werden. Dabei wird der Diffusionskoeffizient wieder unabhängig von Δ und erreicht einen Grenzwert, der direkt proportional zu $<r^2>$. Bei einer geschlossenen sphärischen Pore entspricht $<r^2>^{1/2}$ genau dem Porendurchmesser und der Diffusionskoeffizient geht für $\Delta \rightarrow \infty$ gegen null.
In *Abbildung 3.3-2* ist die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Δ für die freie und für die gehinderte Diffusion innerhalb einer unendlich ausgedehnten zylindrischen Poren und einer geschlossenen sphärischen Pore graphisch dargestellt.

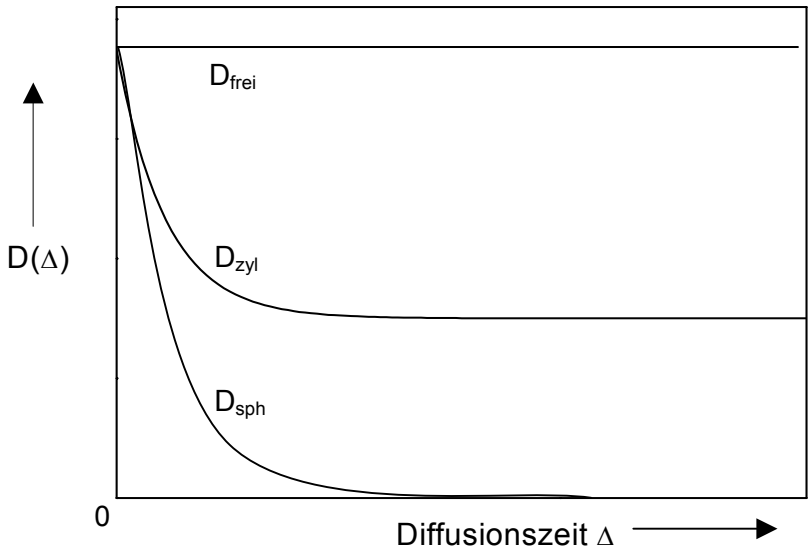

Abb. 3.3-2 *Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D von der Diffusionszeit Δ. D_{frei} ist unabhängig von Δ. Der Diffusionskoeffizient der gehinderten Diffusion in einer zylindrischen Poren D_{zyl} erreicht einen Grenzwert für $\Delta \rightarrow \infty$. In einer geschlossenen sphärischen Pore nimmt D_{sph} proportional zu Δ^{-2} ab und geht im Langzeitintervall ($\Delta \rightarrow \infty$) gegen null.*

Eine Theorie zur Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Diffusionszeit liefern Mitra et al.[50,51] Sie besagt, dass bei kurzen Diffusionszeiten nicht die geometrischen Eigenschaften der Poren den Diffusionskoeffizienten beeinflussen, sondern nur ihr Verhältnis der Oberfläche S zum Volumen V. Der Zusammenhang zwischen dem effektiven Diffusionskoeffizienten $D_{eff} = D(\Delta)/D_{frei}$ und S/V lautet dazu

$$D_{eff} = 1 - \left[\frac{4}{9\sqrt{\pi D_{frei}\Delta}} - \frac{1}{12}\left\langle \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right\rangle + \frac{1}{6}\varsigma \right] \frac{S}{V} D_{frei}\Delta + O\left[(D_{frei}\Delta)^{3/2} \right] \tag{3.3-8}$$

Hierbei sind R_1 und R_2 Parameter bzgl. der Oberflächenkrümmung der Poren und ζ die Oberflächenrelaxation. Im Gegensatz dazu lassen sich im Langzeitintervall ($D(\Delta)$ = konstant) aus dem Diffusionskoeffizienten genauere Informationen über Porosität erhalten. Dazu führten Mitra et al. einen empirischen Parameter ein: die Tortuosität α.[50,51] Die Tortuosität berücksichtigt die Abhängigkeit des Diffusionsverhaltens von der Porenform und –orientierung, sowie die Art der Verzweigungen eines Porensystems. Der Diffusionskoeffizient für ein System mit der Porosität ε kann somit definiert werden als

$$D = \frac{\varepsilon}{\alpha} D_{zyl} \tag{3.3-9}$$

Wobei D_{zyl} der entsprechende Diffusionskoeffizient für eine achsensymmetrische, zylindrische Pore ist, deren Radius der untersuchten Pore entspricht.
Für D_{eff} formulierten sie folgenden Ausdruck:

$$D_{eff} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\beta_1}{\Delta} - \frac{\beta_1}{\Delta^{3/2}} \tag{3.3-10}$$

mit den, von der Mikrostruktur eines Systems abhängenden Konstanten β_1 und β_2. Die experimentell ermittelten Werte für α liegen meist zwischen zwei und fünf, wobei i. A. die Tortuosität mit abnehmender Porosität ansteigt.

Über den Diffusionskoeffizienten $D(\Delta)$ lassen sich also, je nach Diffusionszeitintervall, Informationen über das Verhältnis S/V bzw. über die Makrostruktur eines porösen Festkörpers, ausgedrückt durch den Tortuositätsfaktor, erhalten.