

Erforschung der Adsorptionshysterese mittels NMR-Verfahren.

Zusammenfassung

Das detaillierte Verständnis der Dynamik der Fluide in Nanoporen hat eine enorme Bedeutung für ihren vielfältigen Einsatz in Forschung und Technik. Eine der kontrovers diskutierten Beobachtungen in nanoporösen Materialien ist die Adsorptionshysterese. Ein neuer Ansatz, der die Messungen von Diffusionseigenschaften der Fluide in den Poren und die Sorptionsexperimente kombiniert, erlaubt Rückschlüsse auf die die Adsorption bestimmenden Prozesse. Die hier vorgestellten Untersuchungen beleuchten die dynamische Natur dieses Phänomens.

Bericht über die gesamte Förderperiode

Trotz des weit verbreiteten industriellen Einsatzes bleiben die physikalischen Vorgänge in Nanoporen ein kontrovers diskutiertes und intensiv umforschtes Gebiet der Wissenschaft. Aufgrund des sehr hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses erfahren die sich im Porenraum befindlichen Moleküle eine sehr starke Wechselwirkung mit den Porenwänden. Dies führt unter anderem dazu, dass die Phasenübergänge in Nanoporen unter anderen Bedingungen (Temperatur, Gasdruck) stattfinden als in der Volumenphase. Man beobachtet unter Anderem die Verringerung der Gefrieretemperatur von Flüssigkeiten, Kapillarkondensation bei einem Gasdruck unterhalb des gesättigten Dampfdrucks oder auch den früher einsetzenden Übergang zum superkritischen Zustand der Fluide.

Bemerkenswert ist das Auftreten eines Langzeit-Gedächtnisses der Fluide, welches sich in unterschiedlichen Systemzuständen in Abhängigkeit von der Vorgeschichte der Änderung des angelegten Druckes oder der Temperatur äußert. So zum Beispiel gefrieren Flüssigkeiten in den Mesoporen (Poren mit Durchmessern im Bereich von 2 bis 50 nm, IUPAC 1985) bei einer niedrigeren Temperatur als sie auftauen.

Bei der Adsorption, d.h. der Beladung der Poren mit Molekülen aus der Gasphase, und der darauf folgenden Entleerung der Poren, beobachtet man sehr häufig die so genannte Adsorptionshysterese. Bei

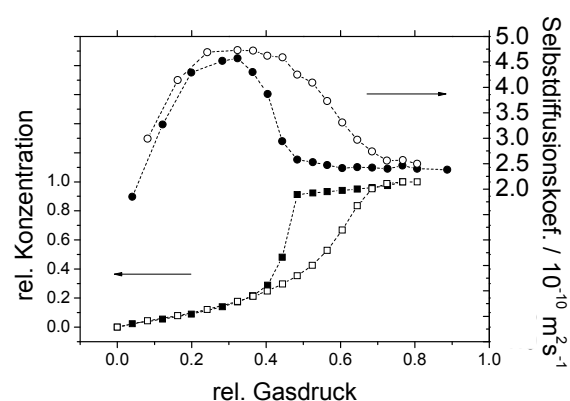


Abbildung 1: Adsorptions- (□) und Desorptionsisotherme (■) für Cyclohexan in porösem Vycor 7930 Glas bei 297 K. Die entsprechenden Selbstdiffusionskoeffizienten während der Adsorption (○) und der Desorption (●) sind oben im Bild dargestellt. Die Pfeile markieren die Zuordnung der Achsen.

diesem Phänomen verlaufen die Isothermen für die Adsorption und die Desorption, die die Beladung der Porenräume als Funktion des von außen angelegten Druckes widerspiegeln, auf unterschiedlichen Wegen (Abb. 1).

Um Adsorptionsexperimente durchführen zu können, wurde im Rahmen der Promotion eine Adsorptionsanlage aufgebaut, die es erlaubt, die Dampfphase von Flüssigkeiten (hier Cyclohexan) über porösen Proben bei gewünschtem Druck vorzubereiten (Abbildung 2).

Mit den Mitteln der pulsed field gradient NMR (PFG NMR), ist es möglich, die Menge der in den Poren adsorbierten Substanz (Konzentration) als Funktion des angelegten Druckes und der Temperatur, den Verlauf der Konzentration mit der Zeit sowie das Verhalten der Koeffizienten der Selbstdiffusion zu untersuchen [1].

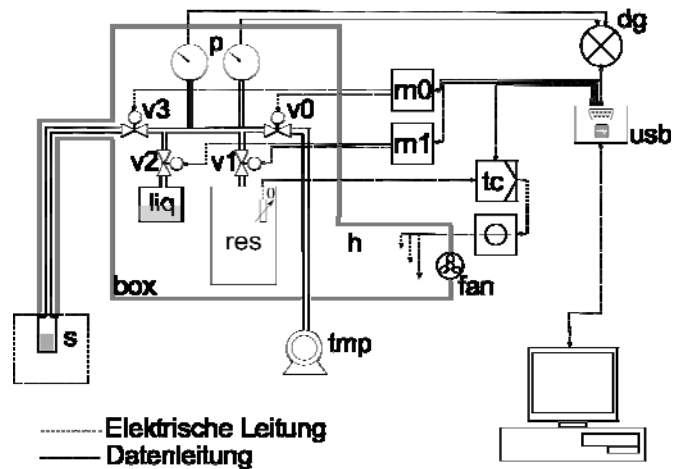


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Adsorptionsanlage. s – Probe im Spektrometer, res – Gasbehälter, liq – Flüssigkeitsbehälter, tmp – Turbomolekularpumpe, p – Drucksensoren, dg – Sensorelektronik, v0..v3 – Elektrisch gesteuerte Ventile, m0, m1 – Ventilsteuerelektronik, tc – Thermostat mit h – Heizelementen.

In der Abbildung 1 sind die Sorptionsisothermen von Cyclohexan in porösem Glas (Vycor 7930) dargestellt. Die Messung erfolgte bei 297 K. Vycor 7930 besitzt eine sehr schmale Porengrößenverteilung mit der mittleren Porenweite von 4 nm. Die asymmetrische Form der Hystereseschleife ist typisch für mesoporöse Gläser und andere Materialien mit untereinander verbundenen Poren. Parallel zu der Messung der Beladung war es uns möglich, die Selbstdiffusionskoeffizienten in jedem der Punkte auf der Isotherme zu messen, nachdem sich das scheinbare Gleichgewicht eingestellt hat. Die Koeffizienten der Selbstdiffusion beinhalten die Information über die molekularen Beweglichkeiten. Wie in der Abbildung 1 dargestellt, zeigen die Selbstdiffusionskoeffizienten analog zu den Sorptionsisothermen das Hysterese-Verhalten.

Es ist klar, dass diese zwei Experimente nicht unabhängig sind, denn während der Beobachtungszeit des PFG NMR Experiments (typischerweise mehrere Millisekunden) diffundieren die in den Poren befindlichen Moleküle sowohl durch die kondensierte und die an den Wänden adsorbierte Phase, als auch durch die noch in den Poren befindlichen Gasblasen. Die PFG NMR Messungen bestätigen dieses Verhalten und man spricht von einem effektiven Diffusionskoeffizienten.

Bei geringen Drücken sind die Moleküle vorwiegend an der Porenwandoberfläche zu finden. Die Selbstdiffusionskoeffizienten sind relativ niedrig, denn die Moleküle sind einer sehr starken Wechselwirkung mit der Oberfläche ausgesetzt (Abb. 1, rel. Druck < 0,1). Mit steigendem Gasdruck gewinnt der Transport durch die Gasphase immer mehr an Bedeutung und die effektiven Diffusionskoeffizienten wachsen (Abb. 1, rel. Druck < 0,4). Mit weiter

steigendem Gasdruck findet die Kapillarkondensation statt. Dabei verringert sich das Volumen für die schnellere Gasphase und die Werte der Diffusionskoeffizienten durchschreiten ein Maximum. Mit voranschreitender Kapillarkondensation nimmt der effektive Diffusionskoeffizient bis zu dem Wert ab, welcher sich bei gesättigtem Dampfdruck ($P_s=124$ mbar bei 297 K für Cyclohexan) mit voller Beladung der Poren einstellt.

Während der Desorption verringert sich die Menge der adsorbierten Substanz in den Poren nur unmerklich mit sinkendem Druck. Die Ursache kann der Porenblockierungseffekt sein, bei dem die Verdampfung der kondensierten Phase aus größeren Innenräumen durch kleinere gefüllte Poren verhindert ist. Dabei steigt der Diffusionskoeffizient etwas an, was auf die verringerte Dichte des Fluids in den Poren hinweist. Mit dem Erreichen des Druckes, bei dem sich die meisten Poren entleeren, findet eine lawinenartige Desorption statt (Abb. 1, rel. Druck $\sim 0,45$).

Somit spiegeln die Koeffizienten der Selbstdiffusion die innere Verteilung der Moleküle in den Poren wider und erlauben uns, kombiniert mit der Kenntnis der Konzentration aus dem Adsorptionsexperiment, einen Einblick in die Verteilung der Moleküle in den Poren während der Adsorption und Desorption.

Einen wichtigen Hinweis auf die Richtigkeit der Theorie des Adsorptionsvorganges liefert das so genannte Scanning-Curves-Experiment. Dabei führt man unvollständige Adsorptions- und Desorptionsexperimente durch, wie in Abbildung 3 dargestellt. Dieses Verhalten spiegelt sich in den Koeffizienten der Selbstdiffusion wieder (Abbildung 4) und gibt Rückschlüsse über den Mechanismus, welcher das Austreten der Moleküle aus dem Porenraum steuert. Unter anderem erkennt man, dass die Desorption aus den vollständig gefüllten Poren erst bei dem äußeren Druck lawinenartig einsetzt, der der Verdampfung aus den Poren mit dem größten Volumenanteil entspricht. Dagegen ist die Desorption aus den teilweise gefüllten Poren durch das weitaus langsamere Wachstum der Gasblasen im Porenraum gekennzeichnet.

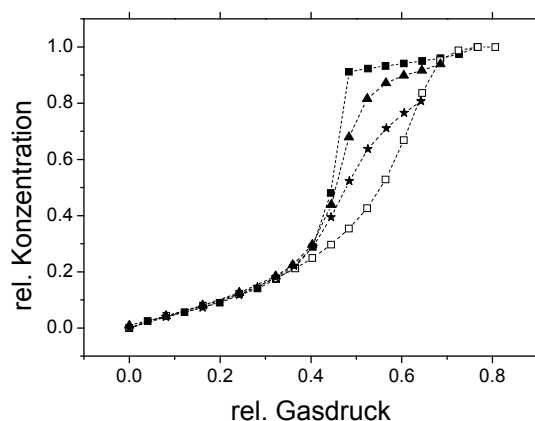


Abbildung 3: Scanning-Curves-Experiment. \square - Adsorption 0,7Ps, \blacksquare - Desorption Ps-0, \blacktriangle - Desorption 0,7Ps-0, \star - Desorption 0,65Ps-0

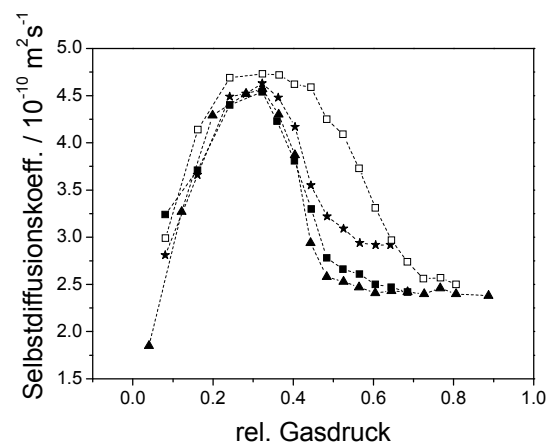


Abbildung 4: Scanning-Curves-Experiment für Selbstdiffusionskoeffizienten. Symbolbezeichnung entsprechend Abbildung 3.

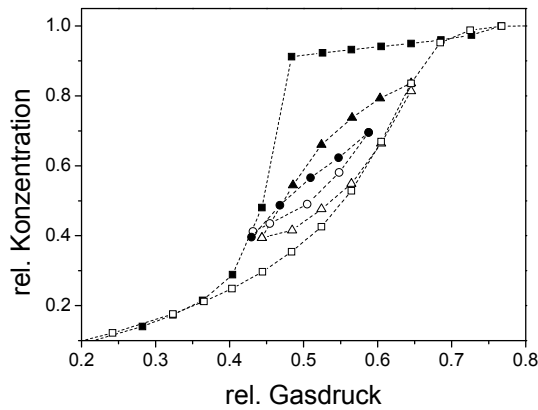


Abbildung 5: Innere Hystereseschleife erzeugt durch Adsorption 0-0,65Ps (\square), Desorption 0,65-0,44Ps (\blacktriangle) und anschließende Beladung 0,44-0,65Ps (\triangle). Analog Desorption Ps-0,42 Ps (\blacksquare), Adsorption 0,42 Ps – 0,58 Ps (\circ) und Desorption 0,58 Ps – 0,42 Ps (\bullet).

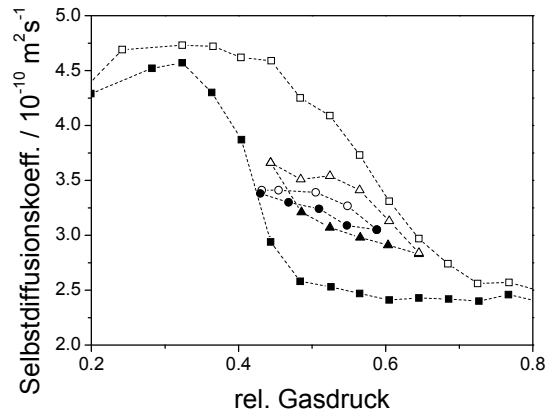


Abbildung 6: Scanning-Curves-Experiment für Selbstdiffusionskoeffizienten. Symbole entsprechend Abbildung 5.

Führt man das unvollständige Beladen bzw. Leeren der Poren mehrmals aus, so kann man die inneren Hystereseschleifen beobachten, wie in Abbildungen 5 und 6 dargestellt. Diese Hystereseschleifen gibt es sowohl auf dem Adsorptionszweig als auch auf dem Desorptionszweig [2].

Die besondere Bedeutung dieser Ergebnisse erschließt sich erst, wenn man die Information aus den beiden experimentell bestimmten Größen, den effektiven Selbstdiffusionskoeffizienten und der relativen Mengen der adsorbierten Substanz, verbindet. In Abbildung 7 sind die mit PFG NMR gemessenen Koeffizienten der Selbstdiffusion als Funktion der relativen Konzentration, d.h. der Menge der Moleküle, dargestellt. Man erkennt, dass die gleiche Menge des Adsorbats unter gleichen äußeren Bedingungen unterschiedliche effektive Beweglichkeiten besitzen! Die Ursache dieses Phänomens kann eine unterschiedliche Verteilung der Grenzflächen zwischen der adsorbierten und der gasförmigen Phase des Fluids in den Poren sein, welche durch die unterschiedliche Vorgeschichte der Zustandsänderung zustande kommen kann. Somit ist es offenbar möglich, durch die Anwendung einer entsprechenden Sequenz der Druckschritte, die adsorbierten Moleküle im Porenraum ganz unterschiedlich zu verbreiten!

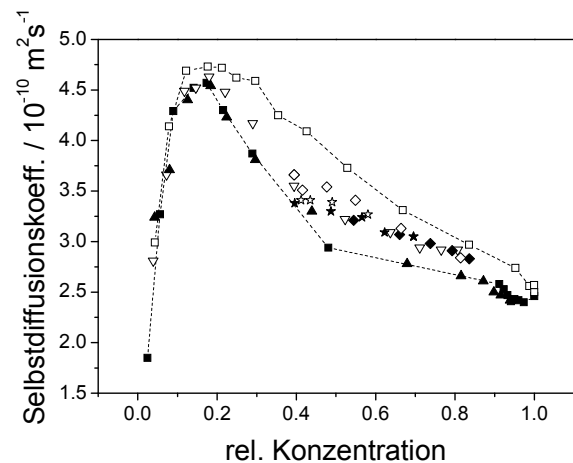


Abbildung 7: Selbstdiffusionskoeffizienten als Funktion der rel. Beladung (Menge der Moleküle in den Poren) durch die Kombination der Daten aus Abbildungen 3, 4, 5 und 6

Um diese Vielfalt von Zuständen von Molekülen im mesoporösen Raum zu verstehen, muss man die Dynamik des Adsorptionsvorganges studieren. Dafür haben wir bei jedem

Druckschritt die in den Poren adsorbierte Molekülmenge bis zum Erreichen des scheinbaren Gleichgewichts als Funktion der Zeit aufgenommen.

Die Abbildung 8 zeigt die Einstellung des Gleichgewichtes nach einem Druckschritt 0,16 Ps – 0,24 Ps sowie die Vorhersage dieses Verlaufs, wie sich aus der Lösung der Diffusionsgleichung mit dem mittels PFG NMR gemessenen Diffusionskoeffizienten ergibt. Dieses Verhalten ist typisch für die Region außerhalb der Hysterese. Das Modell der diffusionslimitierten Molekülaufnahme beschreibt den Adsorptionsprozess außerhalb der Hystereschleife, versagt jedoch für die Sorptionskinetik innerhalb der Hysterese. Wie in Abbildung 9 gezeigt ist, verlangsamt sich die Gleichgewichtseinstellung dramatisch. Dieser Umstand wurde bisher auf der Basis von mikrokinetischen Modellen als Verringerung der Diffusionskoeffizienten interpretiert. Wie in der Abbildung 9 dargestellt ist, lässt das Diffusionsmodell mit Berücksichtigung der experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten eine sehr viel schnellere Einstellung des Gleichgewichtes erwarten.

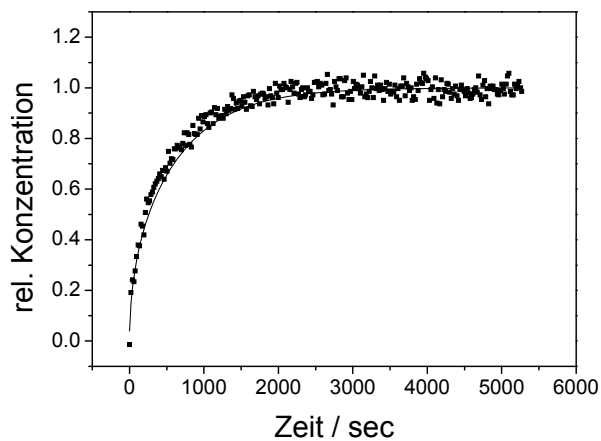


Abbildung 8: Verlauf der Gleichgewichtseinstellung der adsorbierten Menge bei einem Druckschritt 0,16 Ps – 0,24 Ps. ■ - NMR Experiment; — Lösung der Diffusionsgleichung für die vorliegende Probengeometrie mit dem Diffusionskoeffizienten aus dem PFG NMR Experiment.

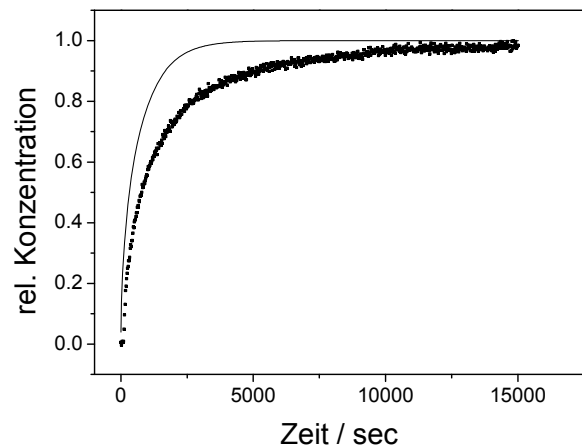


Abbildung 9: Verlauf der Gleichgewichtseinstellung der adsorbierten Menge bei einem Druckschritt 0,48 Ps – 0,56 Ps. ■ - NMR Experiment; — Lösung der Diffusionsgleichung für die vorliegende Probengeometrie mit dem Diffusionskoeffizienten aus dem PFG NMR Experiment.

Der Sorptionsvorgang bei niedrigen Drücken erfolgt hauptsächlich durch Diffusion der Moleküle an den Porenwänden. Der ganze Porenraum steht für die Moleküle zur Verfügung und die Relaxationsdynamik ist vollständig diffusionsgesteuert. Mit steigendem Druck setzt die Kondensation der Flüssigkeitströpfchen ein. Nun wird die Entstehung und Umverteilung dieser kondensierten Phase zum limitierenden Prozess für die globale Einstellung des Gleichgewichtes, löst die Diffusion, d.h. die thermische Bewegung der Moleküle, als den Geschwindigkeit bestimmenden Parameter bei den niedrigen Konzentrationen ab. Wir sehen hier einen grundlegenden Unterschied in der Natur der Relaxationsdynamik, bei der sich das System zwischen den lokalen Minima der freien Energie hin zu einem globalen Minimum entwickeln muss. Diese Minima sind durch Barrieren in der freien Energie getrennt, die nur durch thermisch bedingte Fluktuationen des Adsorbats überwunden werden können. Die Zeitskala dieses Prozesses übersteigt die experimentellen Möglichkeiten um

Großenordnungen und verursacht das Auftreten des Phänomens der Adsorptionshysterese. Eine Möglichkeit für Beschreibung dieses Dichterelaxationsprozesses wird in [3] vorgeschlagen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die extrem langsame Umverteilung des kondensierten Fluids im Porenraum und somit das Nichterreichen des globalen Energieminimums des Systems auf der experimentellen Zeitskala das Auftreten der Sorptionshysterese und deren experimentelle Reproduzierbarkeit zur Folge hat. Die hier vorgestellten Ergebnisse und Schlussfolgerungen sind ein wichtiger Schritt zum Verständnis der Grundlagen der Dynamik von Fluiden unter geometrischer Beschränkung. Gleichzeitig stellt die Korrelation der makroskopischen Adsorptionsexperimente mit der mikroskopischen Information über die Diffusion einen wichtigen Ansatz für die Untersuchung der inneren Dynamik mesoskopischer Systeme dar.

Die Fortsetzung dieser Untersuchungen an maßgeschneiderten porösen Materialien könnte weitere grundlegende Einblicke in das Verhalten der in mesoporösen Strukturen adsorbierten Flüssigkeiten erlauben.

Literaturverzeichnis

- [1] Naumov, S.; Valiullin, R.; Galvosas, P.; Kärger, J. & Monson, P. A., *European Physical Journal - Special Topics*, 2007, 141, 107-112
- [2] Naumov, S.; Valiullin, R.; Monson, P. A. & Kärger, J., *Langmuir*, 2008, 24, 6429-6432
- [3] Valiullin, R.; Naumov, S.; Galvosas, P.; Kärger, J.; Woo, H. J.; Porcheron, F. & Monson, P. A., *Nature*, 2006, 443, 965-968