

**Charakterisierung verschiedener Rußtypen durch
systematische statische Gasadsorption**

Energetische Heterogenität und Fraktalität der Partikeloberfläche

Dem Fachbereich Chemie
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Andreas Schröder

geboren am 19.6.1968 in Herford

Referent:

Prof. Dr. J. Heidberg

Korreferent:

Prof. Dr. R. H. Schuster

Tag der Promotion:

28. Juni 2000

Veröffentlichung:

November 2000

*Wenn wir nachdenken über unser Leben,
sollte uns eigentlich die Tatsache,
dass wir am Leben sind,
am meisten überraschen.*

Reinhold Schneider

Die vorliegende Arbeit wurde vom Januar 1996 bis Juni 2000 am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e. V. in Hannover und am Institut für Physikalische und Elektrochemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Heidberg angefertigt.

Ich bedanke mich herzlich bei

Herrn Prof. Dr. J. Heidberg und Herrn Prof. Dr. R. H. Schuster für die nette und hilfreiche Betreuung dieser Arbeit,

allen wissenschaftlichen Mitarbeitern des DIK, insbesondere Herrn Dr. M. Klüppel, und des Arbeitskreises Heidberg für ihre Diskussionsbereitschaft und Hilfe in praktischen Angelegenheiten,

den Institutsangestellten des DIK und des Instituts für Physikalische und Elektrochemie für die tatkräftige Unterstützung,

Stefan Wiesner für die Durchführung der AFM-Messungen,

Anja Backhaus für die Hilfe bei den FTIR-Messungen,

allen „spitzen Bleistiften“ für Korrektur- und Verbesserungsvorschläge,

all meinen Freunden und meinen Eltern für die Anteilnahme,

der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft e. V. (DKG) und der Luise Arntz-Stiftung für die finanziellen Grundlagen.

Teilergebnisse aus der vorliegenden Arbeit sind bei folgenden Gelegenheiten veröffentlicht worden:

J. Fröhlich, D. Göritz, A. Schröder, M. Klüppel, R. H. Schuster: „Surface Characterisation of Carbon Blacks“, Vortrag (Co-Autor);
International Rubber Conference, Nürnberg, 30. Juni – 3. Juli 1997

A. Schröder, M. Klüppel, R. H. Schuster, S. Wiesner, J. Heidberg: „Characterisation of the Geometrical Surface Roughness of Carbon Blacks by Fractal Methods“
Posterbeitrag; vorgestellt auf:
International Rubber Conference, Paris, 12. – 14. Mai 1998
Polymerwerkstoffe'98, Merseburg, 23. – 25. September 1998
World Wide Amazon Rubber Conference, Manaus, 31. Oktober – 4. November 1999

A. Schröder, M. Klüppel, R. H. Schuster: „Charakterisierung der Oberflächenaktivität von Füllstoffen“, Vortrag,
DKG Forschungs-Projekte-Präsentation, Fulda, 24. März 1999

A. Schröder, M. Klüppel, R. H. Schuster: „Charakterisierung der Oberflächenaktivität von Füllstoffen“, Vortrag;
DKG Bezirksgruppentagung Rheinland-Westfalen,
Bad Neuenahr, 29. – 30. September 1999

A. Schröder, M. Klüppel, R. H. Schuster: „Charakterisierung der Oberflächenaktivität I. Bestimmung der Oberflächenrauheit von Furnacerußen mittels statischer Gasadsorption. Yardstick-Methode“, Kautschuk Gummi Kunstst., **52** (1999) 814

A. Schröder, M. Klüppel, R. H. Schuster: „Charakterisierung der Oberflächenaktivität II. Bestimmung der Oberflächenrauheit von Furnacerußen mittels statischer Gasadsorption. Fraktale FHH-Theorie“, Kautschuk Gummi Kunstst.. **53** (2000) 257

A. Schröder, M. Klüppel, R. H. Schuster, J. Heidberg: „Energetic Surface Structure of Carbon Black“, Vortrag;
157th Technical Meeting, ACS Rubber Division, 4. – 6. April 2000, Dallas, Texas

Abstract

Für ein tiefergehendes Verständnis der Verstärkungsmechanismen von Füllstoffen in Elastomeren wurde die energetische Heterogenität und die Fraktalität der Partikeloberfläche verschiedener Ruße unterschiedlicher Herstellungsverfahren, variierender Partikelgrößen als auch Aggregatstrukturen, Ruße mit thermischer und chemischer Vorbehandlung und auch Graphitpulver als vergleichende Referenzsubstanz mittels statischer Gasadsorption charakterisiert. Dazu wurde eine volumetrische Gasadsorptionsanlage konstruiert, mit der Adsorptionsisothermen unterschiedlicher Gase von sehr niedrigen Bedeckungen bis in den Multilagenbereich ($0,001 < \Theta < 10$) bei variablen Temperaturen bestimmt werden können:

Aus den Adsorptionsisothermen des Ethens von sehr niedrigen Bedeckungen von einer tausendstel Monolage bis hin zur Monolagenbelegung wurden die Energieverteilungsfunktionen der Adsorptionsplätze nach einem analytisch-iterativen Verfahren basierend auf numerischer Integration bestimmt. Für den Furnace-Ruß N220 wird dabei eine breite Energieverteilungsfunktion mit hochenergetischen Adsorptionsplätzen bis zu 40 kJ/mol gefunden. Es können vier Arten von Adsorptionsplätzen unterschieden werden. Die Ergebnisse stimmen mit isothermen Adsorptionswärmern und infrarotspektroskopischen Messungen zur Adsorption von Ethen am Furnace-Ruß N220 überein. Es kann auf eine mit der Molekülachse parallele Ausrichtung des Ethens zu den graphitähnlichen Mikrokristalliten an der Rußoberfläche geschlossen werden. Die untersuchten Rußproben und Graphitpulver zeigen gegenüber dem Ruß N220 signifikante Unterschiede in ihrer energetischen Heterogenität. Bei Furnace-Rußen nimmt die Zahl von hochenergetischen Adsorptionsplätzen mit der Partikelgröße ab. Nach Graphitierung ist die Oberfläche energetisch nahezu homogen. Außerdem konnte durch Vergleich der Energieverteilungsfunktionen verschiedener organischer Messgase eine spezifische Wechselwirkung von π -Elektronen zur Partikeloberfläche festgestellt werden.

Zur Ermittlung der Rauheit der Oberfläche von Rußen wurden die Gasadsorptionsisothermen einer homologen Reihe organischer Messgase (Methan, Ethan, Propan, iso-Butan) im Monolagenbereich nach der Yardstick-Methode und die Adsorptionsisothermen von Stickstoff im Multilagenbereich nach der Erweiterung der Frenkel-, Halsey-, Hill-Theorie auf raue Oberflächen ausgewertet. Diese zwei neueren theoretischen Konzepte basieren auf der fraktalen Geometrie. Die Rauheit wird mit der oberflächenfraktalen Dimension D_s beschrieben: $D_s = 2$: glatte Oberfläche; $D_s = 3$: unendlich raue Oberfläche. Es konnte die Anwendbarkeit der theoretischen Modelle auf reale Adsorptionssysteme bestätigt werden. Nach den Untersuchungen stimmen die Ergebnisse nach der Yardstick-Methode und der Erweiterung der Frenkel-, Halsey-, Hill-Theorie auf fraktale Oberflächen als auch mit unterstützenden Transmissions-Elektronen- und Raster-Kraft-mikroskopischen Untersuchungen überein. Demnach sind alle Original-Furnace-Ruße auf einer Längenskala $z < 6$ nm mit $D_s \approx 2,6$ einheitlich rau. Die Graphitierung reduziert die Rauheit im Bereich kleiner Längenskalen $z < 0,8$ nm auf $D_s \approx 2,3$.

Unterschiede im Verstärkungsverhalten verschiedener Original-Furnace-Ruße können daher nicht auf unterschiedliche Rauheiten, wohl aber auf eine unterschiedliche Anzahl von hochenergetischen Adsorptionsplätzen zurückgeführt werden.

Schlagworte: Ruß, Oberflächenaktivität, Verstärkung

Abstract

For a deeper understanding of the reinforcement mechanism of fillers in elastomers the energetic heterogeneity and the fractality of the carbon black particle surface has been characterised. A variety of carbon black grades with varying particle size and aggregate structure and carbon black from different production processes, as well as carbon black with thermal and chemical treatments and graphite powder as reference substances have been examined. For the evaluation of gas adsorption isotherms a volumetric apparatus has been constructed. This device made it possible to determine the isotherms of different measurement gases from very low (submonolayer) up to high (multilayer) coverage ($0.001 < \Theta < 10$) at variable temperatures.

The sites energy distribution functions have been evaluated from the adsorption isotherms of ethene from a thousands monolayer up to a full monolayer by an iterative analytical Method based on numeric integration. For the furnace black N220 a broad distribution with high energetic sites up to 40 kJ/mol was found. Four different species of adsorption sites could be identified. This result is accordance with isosteric heats of adsorption and infrared measurements for the adsorption of ethene on N220. It can be concluded that the molecular axis of ethene is oriented parallel to the graphitic micro-crystallites. The examined carbon black samples and graphite powder differ significantly in their energetic heterogeneity. The relative number of high energetic adsorption sites decreases with increasing particle size. After graphitization the surface becomes nearly energetically homogeneous. In addition a specific interaction of π -electrons with the surface was found by comparing the distribution functions of several organic gases.

The carbon black surface roughness has been determined by using the Yardstick-method, which interprets the gas adsorption isotherms of a homologue series of organic gases (methane, ethane, propane, iso-butane) in the monolayer regime, and the extension of the Frenkel-, Halsey-, Hill-theory to fractal surfaces, which evaluates the adsorption isotherms in the multilayer regime. These two newly concepts are based on the fractal geometry. The roughness is described by the surface fractal dimension D_s : $D_s = 2,0$ flat surface, $D_s = 3,0$ infinitely rough surface. The application of the theoretical models for the description of real adsorption systems was examined. The results of the examination according to the Yardstick-method and the extension of the Frenkel-, Halsey-, Hill-theory as well as the transmission electron and the atomic force microscopy agree. All original carbon black surfaces are rough with nearly the same surface fractal dimension $D_s \approx 2,6$ beyond a length scale of $z = 6$ nm. Graphitization reduces the roughness to $D_s \approx 2,3$ beyond $z = 0,8$ nm.

Thus, the difference in the reinforcement behavior of original carbon black grades cannot be explained by a varying surface roughness but with a varying number of high energetic adsorption sites.

Keywords: Carbon Black, Surface activity, Reinforcement

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung und Lösungsweg	5
3	Grundlagen	7
3.1	Ruß	7
3.1.1	Allgemeines	7
3.1.2	Herstellungsverfahren	7
3.1.3	Bildungsmechanismen	8
3.1.4	Primärstruktur	10
3.1.5	Mikrostruktur	11
3.1.6	Charakterisierungsverfahren	14
3.1.7	Klassifizierung	16
3.2	Adsorption von Gasen	16
3.2.1	Allgemeines	16
3.2.2	Homogene Oberflächen	18
3.2.3	Fraktale Oberflächen	22
3.2.4	Energetisch heterogene Oberflächen	31
3.2.5	Thermodynamik der Adsorption	32
3.3	Infrarot-Spektroskopie	34
3.4	Raster-Kraft-Mikroskopie	38
4	Experimentelles	39
4.1	Materialien	39
4.1.1	Adsorbentien	39
4.1.2	Adsorptive	40
4.2	Vorbehandlung der Proben	42
4.2.1	Allgemeines	42
4.2.2	Extraktion	42
4.2.3	Graphitierung	43
4.2.4	AIBN-Behandlung	43
4.3	Volumetrische Gasadsorption	44
4.3.1	Allgemeines	44
4.3.2	Metallapparatur	45
4.3.3	Glasapparatur	46

4.4	FTIR-Spektroskopie zur Adsorption von Ethen an N220	48
4.4.1	Allgemeines	48
4.4.2	Probenvorbereitung	48
4.4.3	Das Adsorptiv Ethen und relevante Gasspektren	48
4.4.4	UHV-Pumpstand und FTIR-Interferometer	52
4.4.5	Propenhalter und Kryostat	55
4.4.6	Spektrenaufnahme	56
4.5	Mikroskopische Untersuchungen (AFM, TEM)	57
5	Auswertung der experimentellen Daten	58
5.1	Bestimmung der Adsorptionsisothermen	58
5.2	Bestimmung der oberflächenfraktalen Dimension	61
5.3	Bestimmung der isothermen Adsorptionswärmen	63
5.4	Bestimmung der Energieverteilungsfunktion der Adsorptionsplätze	63
5.5	Bearbeitung der IR-Spektren	67
6	Ergebnisse und Diskussion	69
6.1	Fraktalität der Rußoberflächen	69
6.1.1	Allgemeines	69
6.1.2	Mikroskopie	70
6.1.3	Yardstick-Methode	74
6.1.4	Fraktale FHH-Theorie	92
6.1.5	Vergleich mit Literaturergebnissen	112
6.2	Energetische Heterogenität der Rußoberflächen	116
6.2.1	Allgemeines	116
6.2.2	Vergleichende Untersuchungen am System Ethen/N220	117
6.2.3	Energieverteilungsfunktionen verschiedener Ruße für Ethen	134
6.2.4	Energieverteilungsfunktionen des N220 für verschiedene Adsorptive	147
6.2.5	Vergleich mit Literaturergebnissen	158
7	Zusammenfassung, Schlussfolgerung und Ausblick	163
8	Literatur	168

Abkürzungsverzeichnis

A	Filmoberfläche
a	mittlere Dicke der Monolage
$A(\tilde{\nu})$	Absorption
A_0	erster Fitparameter der Dampfdruckgleichung
AFM	Atomic Force Microscopy
AIBN	Azoisobutyronitril
A_{Probe}	Probenoberfläche
A_s	durchstrahlte Probenoberfläche
ASTM	American Society for Testing of Materials
B	zweiter Virialkoeffizient
B_0	zweiter Fitparameter der Dampfdruckgleichung
b_{BET}	Korrekturfaktor für Multischicht Adsorption
BET	Brunauer, Emmett, Teller
b_{FG}	Fowler-Guggenheim-Konstante
b_L	Langmuir-Konstante
c	Lichtgeschwindigkeit
C	Graphitpulver
c	BET-Wechselwirkungskonstante
C_0	dritter Fitparameter der Dampfdruckgleichung
CC	Capillary Condensation
D	Dimension
D_0	vierter Fitparameter der Dampfdruckgleichung
DBP	Dibutylphtalat
d_{Gas}	gaskinetischer Durchmesser
DGR	Degussa-Gas-Ruß
DIN	Deutsche Industrie Norm
$D_{\text{Kap.}}$	Kapillardurchmesser
D_s	oberflächenfraktale Dimension
E_A	Aktivierungsenergie
EB	Experimental Black
F	freie Energie
$f(Q)$	Energieverteilungsfunktion

$F(Q)$	integrale Energieverteilungsfunktion
$F[A]$	Helmholtzenergie der Film-Gas Grenzfläche
f_0	Wechslewirkungsenergien aller Gasmoleküle untereinander
$F_{abs.}$	absoluter Fehler
FHH	Frenkel, Halsey, Hill
FTIR	Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie
G	freie Enthalpie
h	Planck'sches Wirkungsquantum
HOPG	hoch orientierter pyrolytischer Graphit
I	Intensität
$I(\tilde{\nu})$	durchgelassene Intensität
$I_0(\tilde{\nu})$	eingestrahelte Intensität
IGC	inverse Gas-Chromatographie
$I_{Pot.}$	Ionisierungspotential
IR	Infrarot
k_1	Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante
k_2	Desorptionsgeschwindigkeitskonstante
K_{vdW}	van der Waals Konstante
K_{Yard}	Yardstick-Konstante
l	Länge
L_a	mittlere horizontale Kristalllänge
L_c	mittlere vertikale Kristalllänge
LEED	Low-Energy-Electron-Diffraction
m	Masse
M	Molmasse
MCT	Mercury-Cadmium-Tellurid
M_{Fest}	Molmasse des Festkörpers
N	spezifische adsorbierte Stoffmenge
N_2 -SA	Specific Nitrogen Surface Area
N_A	Avogadrozahl
N_K	Zahl der Kugeln
N_m	spezifische Monolagenkapazität
N_T	Zahl der Teilchen in imaginären Kugeln
p	Gleichgewichtsdruck

p/p_0	relativer Druck
p_0	Dampfdruck
p_c	kritischer Druck
p_z	Zugabedruck
Q	Wechselwirkungsenergie
$q_{ads.}$	isostere Adsorptionswärme
R	allgemeine Gaskonstante
R^2	Korrelationskoeffizient
r_K	Kugelradius
s	kritischer Koeffizient
S	Oberfläche
SANS	Small Angle Neutron Scattering
SAXS	Small Angle X-Ray Scattering
STM	Scanning Tunneling Microscopy
T	Temperatur
$T(\tilde{\nu})$	Transmission
T_c	kritische Tempertur
TEM	Transmission Electron Microscopy
$U(r)$	Wechslewirkungsenergien aller Gasmoleküle zu allen Atomen im Festk.
UHV	Ultra Hoch Vakuum
v	Quantenzahl
V	Filmvolumen
$V_{Adsorpt}$	spezifisches Volumen der adsorbierten Schicht
xyz	Raumkoordinaten
z	Filmdicke
$z\omega$	lateraler Wechslewirkungsanteil
$z_{krit.}$	kritische Filmdicke
Z_W	Stoßzahl an einer Wand
ΔE	Energiedifferenz der Schwingungsübergänge
$\Delta G_{Ads.}$	freie Adsorptionseenthalpie
ΔH_{Ads}	Adsorptionseenthalpie
$\Delta H_{Kond.}$	Kondensationseenthalpie
$\Delta H_{Verd.}$	Verdampfungseenthalpie

ΔN_i	in einem Adsorptionsschritt adsorbierte Stoffmenge
$\Delta S_{\text{Ads.}}$	Adsorptionsentropie
Θ	Bedeckungsgrad der gesamten Probenoberfläche
$\Theta(p,T)$	Adsorptionsisotherme einer energetisch heterogenen Oberfläche
α	zweidimensionaler Ausbreitungsdruck
α	van der Waals'scher Wechselwirkungsparameter
$\alpha(\tilde{\nu})$	Absorptionskoeffizient
$\alpha_{\text{ads.}}$	Polarisierbarkeit des adsorbierten Teilchens
α_{Fest}	Polarisierbarkeit des Festkörpers
β	van der Waals Querschnitt
γ	Oberflächenspannung
λ	Wellenlänge
λ	mittlere freie Weglänge eines Gasteilchens
μ	chemisches Potential
μ_0	chemisches Standard Potential
μ_{EA}	Übergangsdipolmoment
μ_m	reduzierte Masse
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ν_i	Schwingungsmoden
π	Oberflächendruck
$\theta(p,T,Q)$	Adsorptionsisotherme einer energetisch homogenen Oberfläche
ρ	Dichte
ρ_{Fest}	Dichte des Festkörpers
ρ_{RuB}	Rußdichte
σ	Adsorptionsquerschnitt
σ_c	Adsorptionsquerschnitt, bestimmt aus kritischen Daten
σ_x	Adsorptionsquerschnitt, bestimmt aus der Vergleichsmessungen
σ_p	Adsorptionsquerschnitt, bestimmt aus der Dichte
τ_0	Frenkels charakteristische Adsorptionszeit

1 Einleitung

Grenzflächenphänomene spielen in der modernen Materialforschung eine bedeutende Rolle. So wäre z. B. die Entwicklung und Herstellung von Halbleiterbauelementen in der Mikro- und Optoelektronik ohne Kenntnisse der bei der Produktion ablaufenden Oberflächenprozesse undenkbar. Aber auch bei der Katalysator-technologie zur Durchführung chemischer Reaktionen in großtechnischem Maßstab sowie bei schützenden Beschichtungen von korrosiven Materialien spielen Grenzflächenphänomene eine wichtige Rolle. Ausgangspunkt dieser Dissertationsschrift ist das Grenzflächenphänomen der Verstärkung von elastomeren Werkstoffen mit aktiven Füllstoffen wie Rußen und Kieselsäuren. Unter der Verstärkung elastomerer Werkstoffe mit aktiven Füllstoffen wird eine deutliche Verbesserung einer oder mehrerer mechanischer Eigenschaften verstanden, wodurch der elastomere Werkstoff für bestimmte Anwendungen geeigneter wird [1]. Dies kann die Erhöhung des Moduls im Zug-Dehnungs-Experiment, der Zugfestigkeit, der Bruchenergie oder der Lebensdauer sein. Im Rahmen der aktuell geführten Diskussionen um die globale Klimaerwärmung stellt sicherlich auch die Erniedrigung des Rollwiderstandes von Autoreifen und die damit einhergehende Reduktion der CO₂-Emissionen durch reduzierten Kraftstoffverbrauch einen weiteren Aspekt der Verstärkung von Gummi durch Füllstoffe dar.

Seit der Entdeckung der Verstärkung 1906 durch Ch. Motte sind vielfältige und umfangreiche Untersuchungen verschiedenster Art an verstärkten Elastomeren durchgeführt worden [2-6]. Trotz dieser Bemühungen sind die Mechanismen der Verstärkung noch nicht ausreichend verstanden. Zur Zeit werden neben hydrodynamischen Effekten der starren Rußpartikel [7-12] und mechanischen Auswirkungen von Füllstoffnetzwerken [13-15] Beiträge aus adsorptiven Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkungen diskutiert [16-26]. Am Deutschen Institut für Kautschuk-technologie e. V. (DIK) wurden in der Vergangenheit sowohl experimentelle als auch theoretische Studien zum Verstärkungsmechanismus betrieben [27-35]. Die Oberflächenaktivität der Füllstoffe wurde dabei aber bisher nicht direkt untersucht.

Ein Maß für die Aktivität einer Oberfläche gegenüber Polymeren ist die Differenz der freien Gibbenthalpien $\Delta G_{\text{Ads.}} = G_{\text{Ausgang}} - G_{\text{End}}$ der Zustände vor und nach dem

Adsorptionsprozess. Je kleiner $\Delta G_{\text{Ads.}}$ bzw. je größer der Betrag $|\Delta G_{\text{Ads.}}|$ ist, desto stärker sollte die Anbindung der Oberfläche zum jeweiligen Polymer sein [36].

$$\Delta G_{\text{Ads.}} = \Delta H_{\text{Ads.}} - T\Delta S_{\text{Ads.}} \quad (1)$$

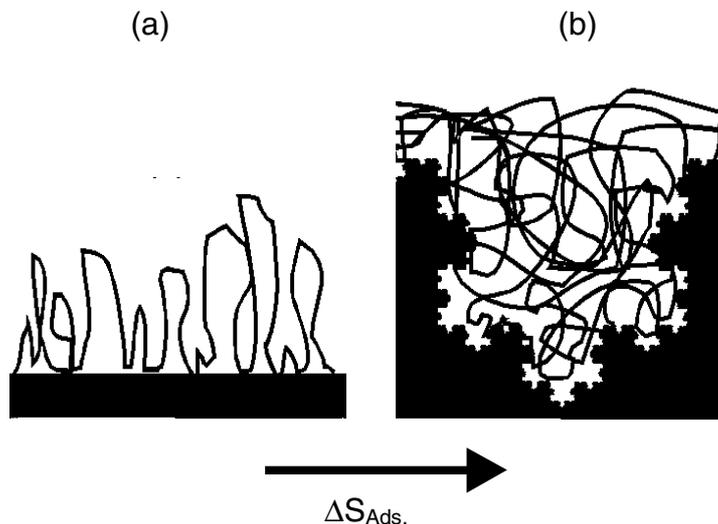


Abb. 1: Schematische Darstellung der Adsorption eines Makromoleküls an einer (a) glatten und (b) rauhen Oberfläche [38]

Die Adsorptionenthalpie $\Delta H_{\text{Ads.}}$ wird neben den Wechselwirkungen der Kettensegmente der Makromoleküle miteinander oder mit Lösungsmittelmolekülen von den Wechselwirkungen der Adsorptionszentren auf der Oberfläche zu den Polymerkettensegmenten bestimmt. Die Adsorptionentropie $\Delta S_{\text{Ads.}}$ wird durch den Verlust an Bewegungsfreiheitsgraden der Makromoleküle bei Anbindung an eine Oberfläche, d. h. durch die Konformationsentropie des Polymers, dominiert. T ist die Adsorptionstemperatur. Nach theoretischen Berechnungen [37] kann davon ausgegangen werden, dass bei Anbindung eines Makromoleküls an eine rauhe Oberfläche der Verlust an Konformationsentropie geringer ist als bei Anbindung desselben Moleküls an eine glatte Oberfläche (Abb. 1). Das Molekül kann sich in die Rauheiten der Oberfläche hineinschlängeln, während es sich an der glatten Oberfläche entknäulen muss. Demnach liegt eine hohe Oberflächenaktivität dann vor, wenn eine große Anzahl von hochenergetischen Adsorptionszentren – Adsorptionszentren mit starken Wechselwirkungen zu Polymerkettensegmenten - auf der Oberfläche vorhanden ist und gleichzeitig die Oberfläche möglichst rau ist. Der Beitrag der Oberfläche zur

Anbindung einer Kautschukmatrix kann demzufolge in einen energetischen und einen geometrischen Anteil aufgespalten werden.

Um die mikroskopischen Vorgänge an Grenzflächen besser zu verstehen, wurden im Arbeitskreis Heidberg et al. im Rahmen der Grundlagenforschung die statischen und dynamischen Wechselwirkungen bislang an sehr definierten Oberflächen, insbesondere von Ionenkristallen, mit physisorbierten Gasen untersucht. Unter sehr reinen Bedingungen im Ultrahochvakuum (bis 10^{-11} mbar) wurden vornehmlich mittels Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) und Beugung langsamer Elektronen (LEED) Informationen über Strukturen der Adsorbatphasen und deren Adsorptionswärmen erhalten [38-47]. Ausgangspunkt bei dieser Arbeit sind dabei Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Gasen sowohl an hoch orientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG) als auch an Graphitfilm und an dünnen Filmen aus Buckminsterfullerenen C_{60} [48-52], da graphit- und fullerenartige Einheiten als mögliche Strukturen an der Oberfläche von Rußpartikel diskutiert werden [4,5,22,53-66]. Im Unterschied zum HOPG und C_{60} -Filmen kann beim Ruß aber nicht von einer definierten und homogenen Oberfläche ausgegangen werden. Vielmehr ist anzunehmen, dass unterschiedliche Arten von Wechselwirkungszentren an der Partikeloberfläche existieren. Neben Adsorptionsplätzen auf graphit-/fulleren-ähnlichen Basalschichten werden hochaktive Wechselwirkungszentren an Defektstellen, wie Kanten und Ecken der Schichten, sowie organofunktionelle Gruppen bei den früher verbreiteten Channel-Rußen angenommen [4,5,57,67-73]. An dem Adsorbens Ruß kann daher der Einfluss der Heterogenität einer Oberfläche auf das Adsorptionsverhalten von Gasen untersucht werden. Die Untersuchung dieses Einflusses ist deswegen von Bedeutung, weil die gängigen Modelle zur Adsorption von Gasen von planaren und energetisch homogenen Oberflächen ausgehen. Da jedoch reale Oberflächen mehr oder weniger heterogen sind, ist es schwierig, die Gültigkeit dieser Modelle zu überprüfen [74].

Erste Untersuchungen zur energetischen Heterogenität der Ruße wurden mittels der statischen Gasadsorption als auch Gaskalorimetrie durchgeführt [72,73,-78]. Signifikantes Ergebnis ist, dass bei aktiven Rußen Adsorptionszentren mit unterschiedlichen Wechselwirkungsstärken vorhanden sind. Bei diesen Adsorptionsuntersuchungen wurden die Adsorptionsisothermen aber nur oberhalb von ca. 5%

bis 10% der vollständigen Belegung der Oberfläche mit Gasteilchen bestimmt. D. h. es wurden nur die Adsorptionszentren für Polymerkettensegmente untersucht, die eine eher niedrige Wechselwirkungsenergie haben. Für die Anbindung der Polymere sollten aber vornehmlich die Adsorptionszentren eine Rolle spielen, die eine höhere Wechselwirkungsenergie aufweisen¹. Diese Adsorptionszentren wurden unlängst mit Hilfe der Technik der inversen Gas Chromatographie (IGC) untersucht [79-85]. Nachteilig bei der IGC ist jedoch, dass aus einem kinetischen Experiment auf eine ein thermodynamisches Gleichgewicht beschreibende Adsorptionsisotherme geschlossen wird, indem auf statische Bedingungen extrapoliert wird.

Zur Charakterisierung des Anteils der geometrischen Rauheit zur Oberflächenaktivität von Furnace-Rußen wurde bislang eine Reihe unterschiedlicher Techniken, wie z. B. die Raster-Kraft- sowie Raster-Tunnel-Mikroskopie [22,86] und unter Anwendung des Konzepts der fraktalen Geometrie [87] Kleinwinkel-, Röntgen- und Neutronen-Streuung [88-92] sowie die volumetrische Gasadsorption [58,93-98], angewendet. Die Ergebnisse sind widersprüchlich. Während nach der Raster-Kraft-Mikroskopie und den Streumethoden z. B. unterschiedliche Rauheiten der Oberflächen von Furnace-Rußen variierender Kennzahlen gefunden wurden, sind nach den Gasadsorptionsexperimenten die Unordnungsstrukturen auf mikroskopischen Längenskalen (< 10 nm) einheitlich, wobei hier allerdings die Beurteilung der Rußoberfläche von sehr rau bis eher glatt variiert.

¹ Polymere adsorbieren häufig in Schlaufen an einer Oberfläche (Abb. 1a). Dabei belegt ein Kettensegment einen Adsorptionsplatz. Nachbarplätze auf der Oberfläche können dann aus sterischen Gründen nicht von weiteren Kettensegmenten besetzt werden.

2 Zielsetzung und Lösungsweg

Ziel dieser Arbeit ist, zum Verständnis der Adsorptionsvorgänge von Gasen an geometrisch und energetisch heterogenen Rußoberflächen beizutragen. Aus diesem Erkenntnisgewinn heraus sollen dann Rückschlüsse auf die Oberflächenaktivität unterschiedlicher Ruße im Hinblick auf das Verstärkungspotential in elastomeren Werkstoffen gezogen werden:

Zur Erreichung des Forschungsziels wurde eine Anlage bestehend aus zwei volumetrischen Gasadsorptionsapparaturen aufgebaut und die Messgenauigkeit der Systeme überprüft. Diese Apparaturen ermöglichen es, im Unterschied zur inversen Gaschromatographie, Adsorptionsisothermen verschiedener Gase auf direktem Wege, d. h. im thermodynamischen Gleichgewicht, über wenigstens sechs Druckdekaden (0,001 mbar bis 1400 mbar) von sehr niedrigen Belegungen (1/1000-ter Monolage) bis hin zur Multilagenbelegung (ca. 10 Monolagen) zu bestimmen. Mit den Adsorptionsisothermen im Submonolagenbereich werden die Wechselwirkungen der hochenergetischen Adsorptionszentren zu organischen Gasen unterschiedlicher chemischer Struktur und damit die energetische Heterogenität der Rußoberflächen charakterisiert. Die Bestimmungen der isothermen Adsorptionswärmen und Energieverteilungsfunktionen der Adsorptionsplätze erfolgt mit einem iterativen analytischen Verfahren basierend auf numerischer Integration [99-101]. Aus vergleichenden infrarotspektroskopischen Untersuchungen zur Adsorption des Ethens am Furnace-Ruß N220 lassen sich direkt Rückschlüsse auf unterschiedliche Adsorptionszustände ziehen.

Die geometrische Heterogenität (Fraktalität) unterschiedlicher Ruße, Original-Furnace-Ruß, aber auch Gas- und Thermal-Ruß sowie thermisch und chemisch behandelte Furnace-Ruß, soll mit Hilfe der fraktalen FHH-Theorie [102,103] und der Yardstick-Methode [104-107] über die oberflächenfraktale Dimension charakterisiert werden. Die Yardstick-Methode nutzt dabei das Vermögen unterschiedlich großer Gasmoleküle, im Monolagenbereich in die Rauheiten der Oberfläche einzudringen, aus, während die fraktale FHH-Theorie die oberflächenfraktale Dimension aus dem Auffüllen der Rauheiten im Multilagenbereich ermittelt. Es soll geklärt werden, ob die Rußoberfläche rau oder flach ist und ob es Unterschiede in der Rauheit zwischen

den einzelnen Rußtypen mit variierenden DBP-Zahlen und Stickstoffoberflächen gibt. Dazu sollen zunächst die Anwendbarkeit der theoretischen Modelle der fraktalen FHH-Theorie und der Yardstick-Methode überprüft werden. Die Ergebnisse beider Theorien werden miteinander verglichen. Unterstützend werden AFM- und TEM-Messungen durchgeführt.

3 Grundlagen

3.1 Ruß

3.1.1 Allgemeines

Ruß ist eine nanostrukturierte, aus sphärischen Partikeln bestehende Form des Kohlenstoffs, die noch Anteile (1 bis 10%) anderer Elemente wie Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff, enthält [4,5,108]. Trotz einer Ähnlichkeit zu Graphit unterscheidet sich Ruß deutlich von dieser Modifikation des Kohlenstoffs. Ruß besitzt insbesondere - auch gegenüber vielen anderen Materialien - die herausragende Eigenschaft der Verstärkung von Gummi und ist mit einem jährlichen Bedarf von sechs bis sieben Millionen Tonnen, vornehmlich für die Reifenindustrie, ein sehr wichtiges Chemieprodukt [108]. Im Folgenden wird ein grober Überblick über das Material Ruß gegeben, was für das Verständnis dieser Arbeit von Belang ist.

3.1.2 Herstellungsverfahren

Ruße werden hauptsächlich über eine unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen dargestellt [4,108]. Neben Ruß entstehen Wasserstoff, Oxidationsprodukte (CO und CO₂) sowie geringfügig teerartige Produkte. Es gibt dabei verschiedene Verfahren, die unterschiedliche Ruße liefern:

Das älteste und einfachste Verfahren zur Rußdarstellung ist das *Flamm-Ruß-Verfahren* [109]. Dabei wird Öl im Unterschuss von Sauerstoff verbrannt. Der Ruß wird an einer kalten Fläche abgeschieden. Die entstandenen Ruße haben eher grobe Partikel und eine breite Größenverteilung dieser Partikel.

Beim *Channel-Ruß-Verfahren* wird Erdgas in einer Vielzahl von kleinen leuchtenden Flammen bei einem hohen Sauerstoffgehalt verbrannt, weshalb die Ausbeute nur bei 3 bis 6% liegt. Der Ruß schlägt sich an wassergekühlten, gerüttelten Eisenrinnen (engl.: channels) nieder. Es werden sehr feinteilige Ruße erhalten. Dieses Verfahren wird heute so gut wie nicht mehr angewandt [110].

Eine Verbesserung des Channel-Verfahrens im Hinblick auf die Ausbeute stellt das *Degussa-Gas-Ruß-Verfahren* dar. Hierbei wird Öl verdampft und mit dem Trägergas Wasserstoff zur Verbrennungsdüse gebracht, wo es mit Luftsauerstoff umgesetzt

wird. Der Ruß schlägt sich an gekühlten rotierenden Trommeln nieder. Der Sauerstoffgehalt der Ruße ist abhängig von der Luftzufuhr. Die Ruße sind wiederum sehr feinteilig (ca. 10 nm) [111].

Der heute meist verwendete Herstellungsprozess ist das *Furnace-Ruß-Verfahren* [112]. Hier wird ein Gemisch aus Öl oder Gas mit einem Unterschuss an Luftsauerstoff in einem Ofen (engl.: furnace) in einer einzigen großen Flamme verbrannt. Der Oxidationsprozess wird durch Einspritzen von Wasser beendet und der Ruß in Zyklonen aufgefangen. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in hohen Ausbeuten (30 bis 55%) und in der Möglichkeit, durch Wahl der Reaktionsbedingungen (Luft-Rohstoff-Verhältnis, Ofenverweilzeiten, Zusätze von Alkalimetallen, etc.) die Partikelgröße im Bereich von 10 bis 80 nm zu variieren. Der so entstandene Ruß (Fluffy) ist staubfein und so nur schlecht weiter zu verarbeiten. Daher wird der Fluffy mit Hilfe einer wässrigen Zuckerlösung zu größeren Pellets verperlt [113].

Das *Thermal-Verfahren* beruht im Gegensatz zu den bereits geschilderten Verfahren nicht auf unvollständiger Verbrennung des Rohstoffs, sondern auf der thermischen Spaltung von Erdgas bei 2600°C. Es entstehen Ruße mit sehr großen Partikeln (300 nm bis 500 nm) [114].

Das *Acetylen-Verfahren* beruht ebenfalls auf thermischer Spaltung. Es wird die namensgebende unter Reaktionsbedingungen thermodynamisch labile Verbindung Acetylen bei 800°C zu Ruß, Wasserstoff und teerartigen Produkten zersetzt.

Mit der *Graphitierung* ist eine thermische Weiterverarbeitung der bereits hergestellten Ruße unter Inertgasatmosphäre bei hohen Temperaturen (1000°C bis 3000°C) gemeint. Dabei nähert sich die Struktur des Rußes der des Graphits an [115].

3.1.3 Bildungsmechanismen

Der Bildungsmechanismus von Rußen ist bis heute wegen der schnellen Reaktionskinetik ungeklärt [4]. Innerhalb von einigen zehn Millisekunden lagern sich 10^5 bis 10^9 Kohlenstoffatome zu Partikelstrukturen zusammen. Die unterschiedlichen Theorien stimmen jedoch weitgehend darin überein, dass die Rußbildung aus drei unterscheidbaren Schritten besteht:

1. Es bilden sich zunächst höher molekulare Rußvorläufer, aus denen im Verlauf der Verbrennung bei fortschreitender Dehydrierung und Aromatisierung größere Rußkernpartikel (1 - 2 nm) entstehen.
2. Diese Partikel wachsen durch Kollision mit weiteren kohlenstoffhaltigen Einheiten. Es bilden sich weitgehend sphärische Primärpartikel (10 nm bis 50 nm), die sich zu den Primäraggregaten zusammenschließen können.
3. Die Primäraggregate schließen sich wiederum aufgrund von van der Waals'schen Wechselwirkungen zu längeren kettenartigen Strukturen (bis zu 1 µm Länge) zusammen. Diese Strukturen werden als Sekundäragglomerate bezeichnet.

Diskutiert werden beim ersten Schritt Bildungstheorien, die von radikalischen wie auch ionischen Anlagerungsmechanismen an Rußkeimen ausgehen. Aber auch die Kondensation von gasförmigen Kohlenwasserstoffen unter Tröpfchenbildung und fortschreitender Karbonisierung (Dehydrierung, Cyclisierung und Aromatisierung) wurde vorgeschlagen [116-118]. In jüngster Vergangenheit hat eine Theorie [55,56], bei der einige Kohlenstoffatome sich zu Fünf- und Sechsringen zusammenlagern, Aufsehen erregt. An der reaktiven Kante dieser Kohlenstoffeinheit befinden sich ungesättigte Valenzen („Dangling Bonds“). Diese Valenzen werden durch weitere Kohlenstoffatome abgesättigt. Im unwahrscheinlichen Fall von 60 Kohlenstoffatomen hätte sich dann ein sphärisches Buckminsterfulleren gebildet. Da sich für jede Theorie experimentelle Hinweise ergeben, ist möglicherweise nicht nur ein einziger Mechanismus für die Bildung erster rußartiger Strukturen verantwortlich.

Beim zweiten Schritt der Rußbildung werden 90% der Rußmasse an die gebildeten Rußkerne angelagert [119,120]. Auch hier sind sicherlich unterschiedliche Mechanismen verantwortlich. Einerseits können Kohlenwasserstoffmoleküle an die Kernpartikel angelagert werden. Andererseits können auch Zusammenschlüsse mit größeren Teilchen bis hin zum Zusammenschluss von zwei Kernpartikeln stattfinden. Die zusammengesetzten Kernpartikel können dann weiter Kohlenstoffeinheiten anlagern und werden so irreversibel durch chemische Bindungen miteinander verknüpft. Die Primäraggregatstruktur ist nach dem Herstellungsprozess daher unveränderlich. Als Mechanismus dieses Vorgangs werden zum Beispiel Modelle ballistischer Sedimentation diskutiert [121-123]. Bei diesen Modellen werden Teilchen statistisch auf einer Oberfläche abgelagert. Bleiben die Teilchen an der

Stelle, wo sie abgelagert wurden, entsteht eine eher raue Oberfläche. Unter dem Einfluss einer Oberflächenspannung können die Teilchen „in einen tiefer gelegenen Platz relaxieren“. Bei Dominanz dieses Prozesses wird die Oberfläche dann glatter. Computersimulationen mit diesem Modell zur Bildung von Rußen sagen dabei eine raue Oberflächen mit einer oberflächenfraktalen Dimension (s. u.) $D_s \approx 2,6$ voraus [121-123].

Die im dritten Schritt durch Flokkulation gebildeten Sekundäragglomerate werden im Unterschied zu den Primäraggregaten nur über van der Waals'sche Wechselwirkungen zusammengehalten. Daher ist die Bindung eher schwach, und die Sekundärstruktur ist veränderbar.

3.1.4 Primärstruktur

Als Primärstruktur wird der Aufbau der im zweiten Bildungsschritt entstandenen Primäraggregate bezeichnet [4,108]. Die Primäraggregate sind dabei die kleinste diskrete im Kautschuk dispergierbare Einheit, bestehend aus koaleszierten Primärpartikeln (vgl. Abb. 2). Die sphärischen Primärpartikel stellen die nicht diskreten Komponenten der Aggregate dar. Sie sind nur durch Bindungsbruch vom Aggregat zu trennen, weshalb die Primärstruktur auch als Permanent-Struktur bezeichnet wird.

Die Partikel unterschiedlicher Ruße haben je nach Herstellungsverfahren (s. o.) und Reaktionsbedingungen einen mittleren Durchmesser zwischen 10 nm bis 500 nm. Die Größenverteilung dieser Partikel sind dabei asymmetrisch [124]. Das Maximum liegt bei niedrigen Partikelgrößen. Die Partikelgrößenverteilung von Rußen mit großem mittleren Partikeldurchmesser ist eher breit, während die Partikelgrößenverteilung von Rußen mit kleinem mittleren Partikeldurchmesser eher schmal ist. Die spezifische Oberfläche des Rußes ist abhängig von seiner mittleren Partikelgröße.

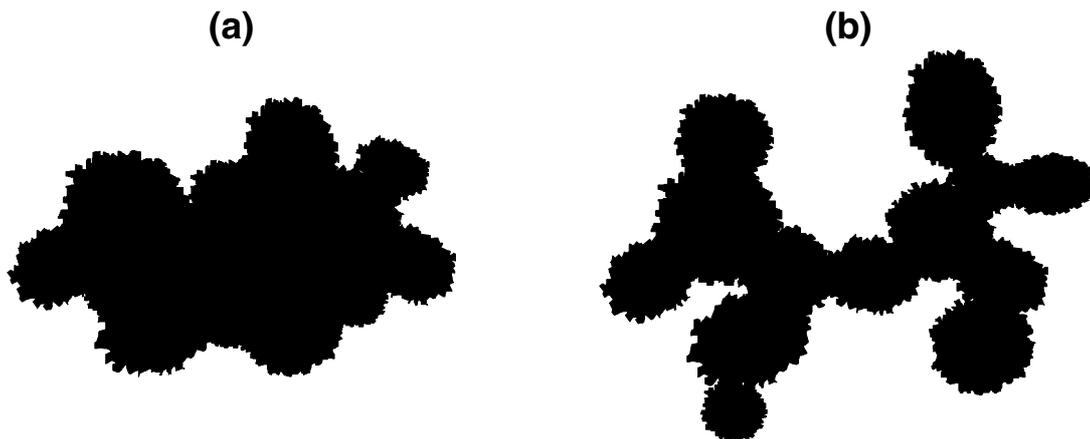


Abb. 2: Schematische Darstellung (a) eines niedrigstrukturierten und (b) eines hochstrukturierten Aggregates

Die Struktur des Aggregates wird dagegen von der Anordnung der Partikel im Aggregat bestimmt. Sind die Partikel eher kompakt angeordnet, hat dieses Aggregat eine niedrige Struktur (Abb. 2a). Bilden die Partikel dagegen ein sehr verzweigtes Aggregat, wird die Struktur als hoch bezeichnet (Abb. 2b). Da ein hochstrukturiertes Aggregat ein hohes Leervolumen hat, dadurch aber auch ein größeres effektives Volumen einnimmt, weist es ein höheres mechanisches Verstärkungspotential auf. Obwohl die Rußaggregate sehr verzweigt sein können, besitzen Furnace-Ruße keine Makro- bzw. Mesoporen, da in Gasadsorptionsexperimenten nur eine sehr schwache Desorptionshysterese beobachtet wird [4].

3.1.5 Mikrostruktur

Unter der Mikrostruktur der Ruße wird der Aufbau der Primärpartikel verstanden [108]. Aus frühen Untersuchungen mittels Röntgenstreuung [60-66] und Transmissions-Elektronen-Mikroskopie [53] sowie neueren Raster-Tunnel-mikroskopischen [22,57] und Raman-spektroskopischen Messungen [58] wurden unterschiedliche Modelle abgeleitet und erweitert. Im Wesentlichen lassen sich die verschiedenen Modelle in zwei Gruppen unterteilen:

1. Rußpartikelmodelle mit graphitähnlichen Kristalliten [53,60,125]:

Diese Gruppe von Modellen geht davon aus, dass die Rußpartikel neben einem Anteil von amorphem Kohlenstoff (ca. 20%) im Wesentlichen aus graphitähnlichen Kristalliten (Abb. 3) bestehen. Die Kristallite setzen sich ihrerseits im Mittel aus drei bis vier Basalschichten zusammen, die mit 0,35 nm bis 0,37 nm einen etwas größeren Abstand haben

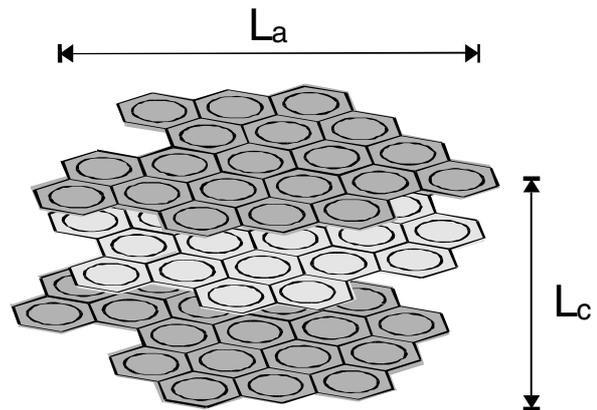


Abb. 3: Graphitähnlicher Mikrokristallit als im reinen Graphit (0,335 nm). Außerdem sind diese Schichten mit einer mittleren Ausdehnung von etwa $2 \times 2 \text{ nm}^2$ nicht nach der strengen ABA-Stapelfolge im Graphit angeordnet, sondern sind horizontal verschoben und um die c-Achse gedreht (turbostratische Struktur). Entsprechend Abb. 4 sind die Kristallite mehr oder weniger konzentrisch um den Partikelkern angeordnet, und zwar mit den Basalschichten eher parallel zur Partikeloberfläche. Der kristalline Anteil nimmt vom Kern zur Oberfläche hin zu. Partikel mit einem größeren Durchmesser haben demzufolge einen etwas größeren kristallinen Anteil.

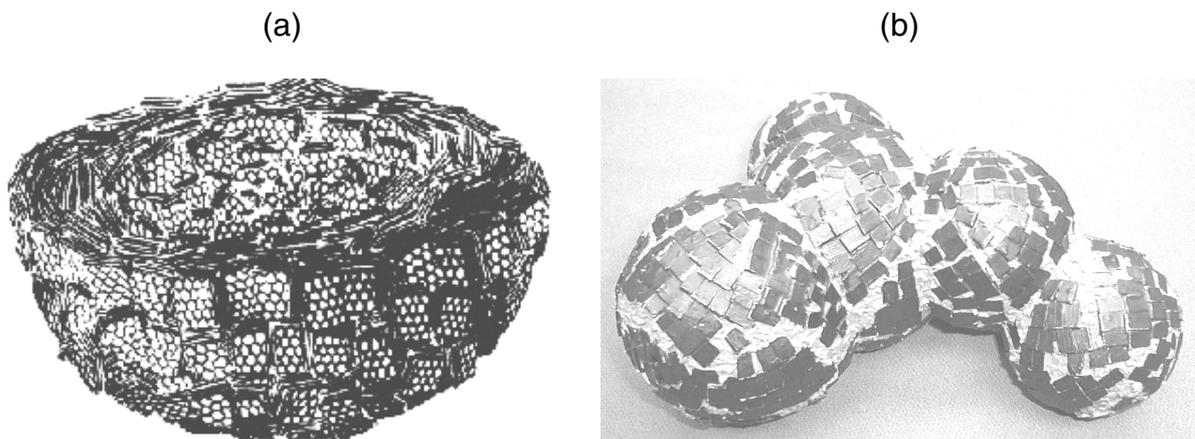


Abb. 4: Rußmodelle mit graphitähnlichen Kristalliten: (a) Schnitt durch ein Rußpartikel nach Hess, Ban und Heidenreich [53], (b) Rußmodell eines Aggregates mit amorphem und kristallinen Kohlenstoff nach Gerspacher [125]

2. Parakristallines Rußpartikelmodell [54,64,126]:

In diesem Modell, ähnlich einer Zwiebel, bestehen Rußpartikel aus kontinuierlichen, stark verformten Graphitschichten. Strukturelle Defekte in diesen Schichten werden dem amorphem Kohlenstoff zugeordnet. Nach neueren STM-Bildern sind diese

Schichten schuppenartig angeordnet (Abb. 5). Der Rand der Basalschichten ist V-förmig. Außerdem scheinen Kohlenstoffatome an der Rußoberfläche nicht nur hexagonal angeordnet zu sein, sondern auch Fünfecke zu bilden (vgl. Fullerenstruktur), sodass gewölbte Schichten leichter realisierbar sind.

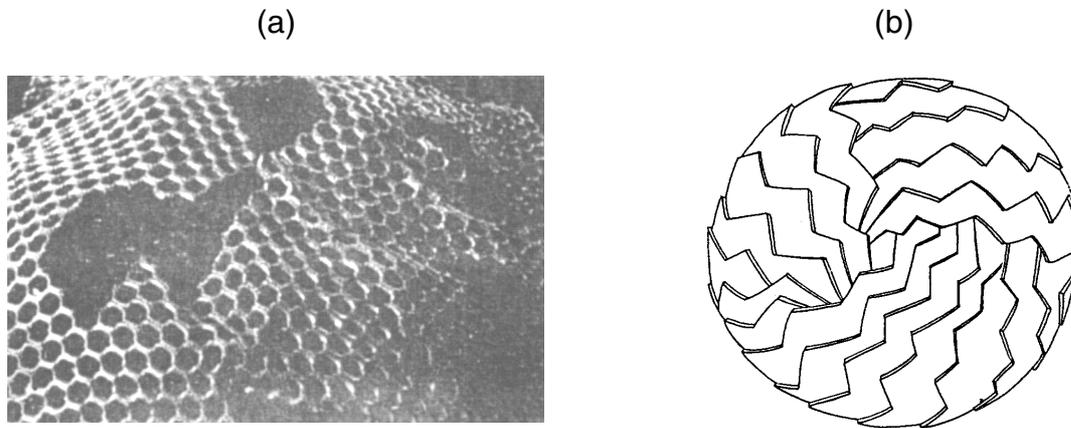


Abb. 5: Parakristalline Rußmodelle mit graphitähnlichen Schichten: (a) nach Ergun, Harling und Heckman [64,126], (b) „Zwiebel-Model“ nach Donnet [54]

Der amorphe Anteil der Rußpartikel besteht im Gegensatz zum kristallinen Kohlenstoff (sp^2 -hybridisiert) aus sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff [58]. Daneben sind dem amorphem Kohlenstoff wohl auch Heteroelemente wie Sauerstoff, Wasserstoff und Schwefel zuzuordnen:

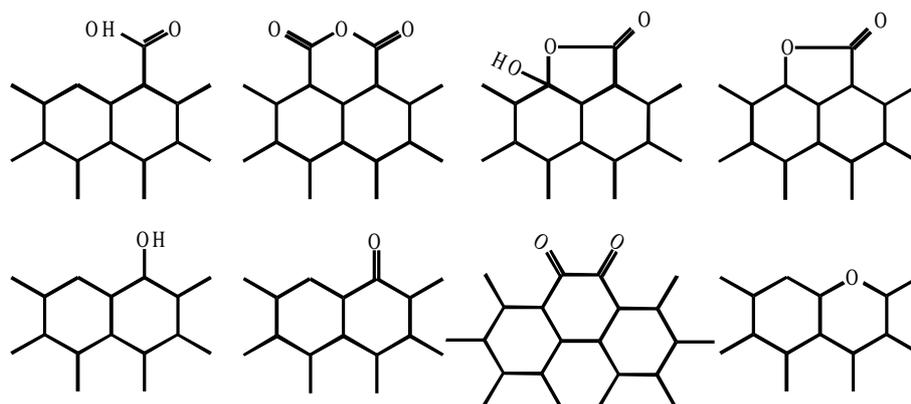


Abb. 6: Mögliche organofunktionelle Gruppen an der Rußoberfläche (insbesondere von Channel-Rußen) [67]

Die Sauerstoffatome sitzen an den Ecken und Kanten der aromatischen Graphitschichten, sind an Kohlenstoffatome auf Defektstellen innerhalb dieser Schichten gebunden oder in die Graphitschichten als heterocyclische Ringsysteme inkorporiert

[4]. Mögliche organofunktionelle Oberflächengruppen (vornehmlich bei Channel-Rußen) sind in Abb. 6 dargestellt.

Der Wasserstoff ist einerseits direkt chemisch an Kohlenstoff gebunden. Andererseits ist Wasserstoff in Hydroxyl-, Phenol- und Hydrochinon-Gruppen enthalten (vgl. Abb. 6). Das molare Verhältnis von Wasserstoff zum Kohlenstoff variiert für verschiedene Ruße zwischen 1:5 und 1:35 [4]. Das Element Schwefel ist in unterschiedlichen Formen, wie elementarer Schwefel, anorganischen als auch organofunktionellen Gruppen, in Rußen enthalten (< 1%). Channel-Ruße haben dabei den größten Gewichtsanteil an Heteroelementen (3 - 8% Sauerstoff; ca. 1% Wasserstoff). Bei Furnace-Rußen liegt der Sauerstoffanteil bei etwa 0,1% und der Wasserstoffanteil bei 0,3%. Bei Furnace-Rußen sind demnach nur sehr geringe Mengen an organofunktionellen Gruppen vorhanden. Das Gleiche gilt für die Thermal-Ruße, die den geringsten Anteil an Heteroelementen aufweisen. Weiterhin ist zu beachten, dass Ruße einen beachtlichen Anteil an elektronischen Defektstellen aufweisen, die freien Radikalen im π -Elektronen-Band der graphitartigen Basalschichten zugewiesen werden können [127,128].

Durch Graphitierung von Rußen wird die Mikrostruktur irreversibel verändert. Die Unordnungsstrukturen nehmen ab, und die Struktur nähert sich der des Graphits an. Ab einer Temperatur von ca. 200°C werden unter Vakuum der Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt durch Desorption von CO₂ und H₂O (niedrigere Temperaturen) als auch CO und H₂ (höhere Temperaturen) herabgesetzt. Bei ca. 1000°C ist diese Eliminierung der Heteroelemente beendet [129].

3.1.6 Charakterisierungsverfahren

Zur Beschreibung der Ruße werden standardmäßig verschiedene ASTM²- und DIN³-Verfahren angewandt, die die unterschiedlichen Ruß-Charakteristika wiedergeben [4]. Die Kenngrößen (spezifische Stickstoffoberfläche bzw. mittlere Partikelgröße und

² American Society for Testing and Materials

³ Deutsche Industrie Norm

DBP-(Dibutylphtalat)-Zahl), die für diese Arbeit von Bedeutung sind, werden im Folgenden kurz beschrieben:

Die mittlere Partikelgröße sowie eine Partikelgrößenverteilung kann mit Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) unter Anwendung statistischer Methoden ermittelt werden [130]. Aus der Partikelgröße kann bei Kenntnis der Dichte der Primärpartikel die spezifische Oberfläche abgeschätzt werden. Direkt kann die spezifische Oberfläche mit Hilfe der Adsorption von Stickstoff bei 77 K und Auswertung nach der BET-(Brunauer, Emmett, Teller)-Theorie [131] ermittelt werden. Der Kennwert nach diesem Verfahren wird als spezifische Stickstoff- oder BET-Oberfläche bezeichnet. Aus Gründen der Zeitersparnis gegenüber dem BET-Verfahren, welches mehrere Messpunkte der Adsorptionsisotherme benötigt, wird jedoch häufig die sogenannte Ein-Punkt-Methode verwendet [4]. Diese Methode geht davon aus, dass die nach dem BET-Plot erhaltene Gerade durch den Koordinatenursprung verläuft. Für Stickstoff ist dies auch annähernd erfüllt, es ergeben sich jedoch Abweichungen von bis zu 10%. TEM- und BET-Methode liefern mehr oder weniger übereinstimmende Ergebnisse.

Die Struktur der Primäraggregate (vgl. Abb. 2) wird mit der DBP-Zahl wiedergegeben. Zur Ermittlung der DBP-Zahl wird in einer Kammer Ruß mit Schaufeln umgewälzt und das Drehmoment der Schaufeln gemessen [132]. Gleichzeitig wird die organische Flüssigkeit Dibutylphtalat (DBP) zugegeben. Diese Flüssigkeit dringt in das Leervolumen der Aggregate ein. Ist das Leervolumen aufgefüllt, wird ein abrupter Anstieg des Drehmomentes beobachtet. Das Volumen der bis dahin zugegebenen Flüssigkeit bezogen auf die Rußmasse ist die DBP-Zahl.

Struktur und Partikelgröße werden mit den beschriebenen Verfahren für technische Anwendungen gut wiedergegeben. Es gibt jedoch Ruße, die sich in den beschriebenen Kenngrößen nicht unterscheiden, trotzdem aber ein unterschiedliches Verstärkungspotential von Elastomeren aufweisen [133,134]. Die bisher verwendeten Kenngrößen von Rußen sind also nicht ausreichend. Das unterschiedliche Verstärkungspotential kann möglicherweise auf eine unterschiedliche Oberflächenaktivität der Ruße gegenüber diesen Elastomeren zurückgeführt werden. Bisher gibt es jedoch kein Verfahren zur Charakterisierung der Oberflächenaktivität [135].

3.1.7 Klassifizierung

Die Ruß-Klassifizierung nach ASTM D 2516 teilt die Rußtypen nach Verarbeitungs- und Vulkanisationseigenschaften ein. Die Bezeichnungen der Ruße setzen sich aus einem Buchstaben, S oder N, einer einstelligen Ziffer, 1 bis 9, und einer zweistelligen Ziffer zusammen. Der Buchstabe S steht dabei für einen Ruß, der eine verhältnismäßig langsame (engl.: slow) Vulkanisationskinetik aufweist. Hierunter fallen die Channel-Ruße. Es wird davon ausgegangen, dass die auf diesen Rußen häufig vorhandenen Carbonylgruppen mit den Vulkanisationsbeschleunigern reagieren. Der Buchstabe N steht für eine „normale“ Vulkanisationskinetik. Die erste Ziffer kennzeichnet die Partikelgröße. Eine kleine Zahl bedeutet einen kleinen Partikeldurchmesser und damit auch eine große Stickstoffoberfläche. Die beiden nächsten Ziffern geben tendenziell die Struktur der Primäraggregate wieder und sind nicht ganz frei von Willkür. Niedrige Nummern bezeichnen aber eine niedrige Struktur der Primäraggregate, hohe folglich eine hohe Struktur. Ist die dritte Ziffer eine Null und die zweite Ziffer gleich der ersten Ziffer, hat der Ruße eine „normale Struktur“. Der Ruß N330 hat demnach eine normale Struktur, der N326 eine niedrige Struktur und der N339 eine hohe Struktur. Dies äußert sich auch in den DBP-Zahlen in Tab. 1 (S. 39).

3.2 Adsorption von Gasen

3.2.1 Allgemeines

Beim Vorgang der Adsorption von Gasen (Adsorptive) lagern sich mit steigendem Gleichgewichtsdruck p und konstant gehaltener Temperatur T mehr und mehr Teilchen an die Oberfläche eines Festkörpers (Adsorbens) an (vgl. Abb. 7), d. h. im thermodynamischen Gleichgewicht adsorbieren im zeitlichen Mittel genau so viele Teilchen wie wieder desorbieren [73,74,136-138], wobei die Desorptionswahrscheinlichkeit bei einem Adsorptionsplatz mit hohen Wechselwirkungsenergien Q_1 in der Regel geringer ist als bei Adsorptionsplätzen mit geringen Wechselwirkungsenergien Q_2 . Dadurch sind bei niedrigen Drücken p_1 Adsorptionsplätze mit Q_1 mit einer höheren Wahrscheinlichkeit besetzt. Bei höheren Drücken p_2 werden dann zunehmend auch Plätze mit Q_2 besetzt, und Adsorption in höheren Schichten ist

möglich. Die Phase aus Adsorbens und Adsorpt (gebundenes Adsorptiv) wird als Adsorbat bezeichnet. Je nach Art und Stärke der Wechselwirkung des Adsorpts mit dem Adsorbens wird zwischen Physi- und Chemisorption unterschieden. Die Sorptionswärmen bei physikalischer Wechselwirkung liegen im Bereich der Verdampfungswärmen (vgl. Tab. 2, S. 40) des entsprechenden Adsorptivs, während die Sorptionswärmen bei chemischer Anbindung im Bereich von chemischen Reaktionswärmen ($> 60 \text{ kJ/mol}$) liegen. Diese Einteilung ist jedoch nicht frei von Willkür.

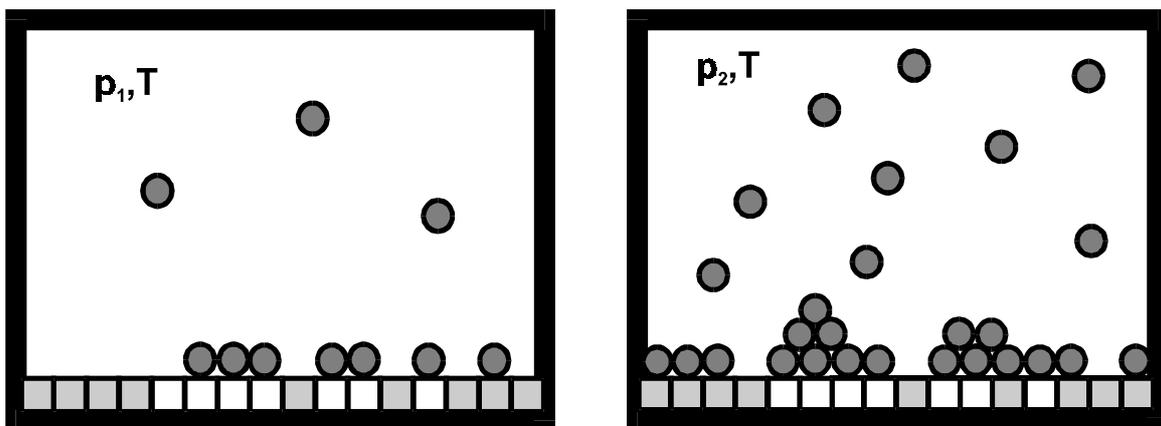


Abb. 7: Schematische Darstellung der Adsorption $\Theta(p,T)$ von Gasteilchen \bullet an einer energetisch heterogenen Oberfläche mit Wechselwirkungsenergien $Q_1(\square) > Q_2(\square)$ bei den Drücken $p_1 < p_2$ und der konstant gehaltenen Temperatur T

Die Oberfläche des Adsorbens kann in N_m Adsorptionsplätze entsprechend des Platzbedarfes σ eines Gasteilchen aufgeteilt werden. Der Bedeckungsgrad Θ ist dann die Zahl der adsorbierten Teilchen N normiert auf die Monolagenkapazität N_m . $\Theta(p,T)$ wird als Adsorptionsisotherme bezeichnet, wenn T konstant gehalten wird. Eine Isobare ist die Abhängigkeit des Bedeckungsgrades von der Temperatur bei konstantem Druck. Mit Adsorptionsisosteren wird hingegen die Variation von Druck und Temperatur bei konstantem Bedeckungsgrad bezeichnet.

Aus den Abhängigkeiten des Bedeckungsgrades von Druck und Temperatur lassen sich mit Hilfe der Thermodynamik, wie auch aus verschiedenen Modellen zur Beschreibung der Adsorptionsvorgänge, Rückschlüsse auf die Oberflächenaktivität gegenüber Gasen und damit auch gegenüber Polymerkettensegmenten gewinnen. Es können u. a. spezifische geometrische und energetische Charakteristika des Festkörpers, wie Größe der Oberfläche N_m , Adsorptionswärmen $q_{ads.}$, Energie-

verteilungsfunktionen $f(Q)$ der Adsorptionsplätze und oberflächenfraktale Dimension D_s , die ein Maß für die Rauheit der Oberfläche darstellen, erhalten werden. Die zur Ermittlung dieser Größen benötigten theoretischen Adsorptionsmodelle als auch die Thermodynamik der Adsorption werden im Folgenden erläutert. Die Modelle lassen sich in Modelle zur Adsorption an homogenen, an rauen bzw. fraktalen und an energetisch heterogenen Oberfläche unterteilen.

3.2.2 Homogene Oberflächen

3.2.2.1 Einleitung

Unter homogenen Oberflächen werden hier Oberflächen mit Adsorptionsplätzen einer einheitlichen Wechselwirkungsenergie ($Q_1 = Q_2$, Abb. 7) verstanden. Die energetische Homogenität impliziert, dass die Oberfläche auch geometrisch homogen (glatt) ist, da in Kavitäten von molekularen Dimensionen ein adsorbiertes Teilchen von zwei Seiten ein Wechselwirkungspotential erfahren würde. Dadurch hätte dieser Adsorptionsplatz insgesamt eine höhere Wechselwirkungsenergie Q [139].

3.2.2.2 Modell nach Langmuir

Das Modell nach Langmuir [140] geht davon aus, dass die Gasteilchen auf der Oberfläche in nur einer Monoschicht adsorbieren können ($N \leq N_m$). Das Adsorbens verhält sich dabei inert, und jeder Adsorptionsplatz kann nur einmal besetzt werden. Laterale Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen werden nicht berücksichtigt. Die Adsorptionsplätze können nicht miteinander wechselwirken. Es wird von einem immobilen Adsorbat ausgegangen. D. h. ein adsorbiertes Teilchen kann sich nicht auf der Oberfläche bewegen. Es kann seinen Adsorptionsplatz nur wechseln, wenn es desorbiert und an einem anderen Platz wieder adsorbiert. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind dann die Desorptions- $V_{Des.}$ und die Adsorptionsrate $V_{Ads.}$ gleich. Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist dabei proportional der Stoßzahl $Z_W = p \cdot N_A / (2\pi MRT)^{1/2}$ der Gasteilchen auf einen Adsorptionsplatz der Größe σ und der Anteil der freien Plätze $(1 - N/N_m)$ auf der Oberfläche. Die

Geschwindigkeit der Desorption⁴ ist dagegen abhängig von der Zahl Z_B der adsorbierten Teilchen, die die nötige Energie Q aufbringen, um sich von der Oberfläche zu lösen ($Z_B \sim e^{Q/RT}$) und dem Anteil N/N_m der besetzten Oberflächenplätze. Nach Gleichsetzen von $V_{Des.} = V_{Ads.}$ ergibt sich die Langmuirisothe:me:

$$\theta(p, T, Q) = \frac{N}{N_m} = \frac{b_L \cdot p}{1 + b_L \cdot p} \quad (2)$$

mit b_L als Quotient von Adsorptions- k_1 und Desorptionsgeschwindigkeitskonstante k_2 :

$$b_L = \frac{k_2}{k_1} = \frac{N_A \sigma \tau_0}{\sqrt{2\pi MRT}} \cdot e^{\frac{Q}{RT}} \quad (2a)$$

N_A ist die Avogadrozahl, M die Molmasse und R die allgemeine Gaskonstante. Frenkels charakteristische Adsorptionszeit τ_0 liegt im Bereich von 10^{-13} bis 10^{-12} s [74]. Aus dem Modell nach Langmuir kann durch eine geschickte Auftragung einer experimentellen Isotherme die Monolagenkapazität N_m wie auch die Wechselwirkungsenergie Q der homogenen Oberfläche zu den adsorbierten Teilchen ermittelt werden.

Die Langmuirisothe:me kann auch aus statistischen Betrachtungen nach Fowler und Guggenheim abgeleitet werden [141]. Die beiden Herleitungen stimmen allerdings nur dann überein, wenn die internen Zustandsummen des adsorbierten Moleküls mit der des Moleküls in der Gasphase übereinstimmen. Dies ist sicherlich nicht der Fall, da bei Adsorption zumindest einige Rotationsfreiheitsgrade verloren gehen.

⁴ Hierbei wird davon ausgegangen, dass keine Aktivierungsbarriere E_A bei der Desorption vorhanden ist. Sonst wäre die benötigte Energie $Q+E_A$.

3.2.2.3 Modell nach Fowler und Guggenheim

Weiterhin wurde nach dem Ansatz von Fowler und Guggenheim [141] der Einfluss der lateralen Wechselwirkungen in der Monoschicht berücksichtigt: Bei Adsorption eines Teilchen auf einem Adsorptionsplatz, dessen Nachbarplatz bereits belegt ist, ist die Wechselwirkungsenergie Q dieses Platzes aufgrund der Wechselwirkung der beiden Teilchen zueinander um einen Anteil ω erhöht. Hat der Adsorptionsplatz z Nachbarplätze, die alle mit Gasteilchen belegt sind, beträgt der laterale Wechselwirkungsanteil $z\omega$. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Adsorptionsplatz beim Druck p belegt ist, gleicht dem Bedeckungsgrad θ . Es ergibt sich dann ein Korrekturfaktor b_{FG} für die Konstante b aus Gl. (2) von:

$$b_{FG} = e^{\frac{z\omega\theta}{RT}} \quad (3)$$

Die laterale Wechselwirkungsenergie kann mit einem Viertel der Verdampfungsenthalpie angenommen werden ($z\omega \approx \frac{1}{4} \Delta H_{\text{Verd.}}$) [142]. Die Isothermengleichung nach Fowler-Guggenheim lautet somit:

$$\theta(p, T, Q) = \frac{N}{N_m} = \frac{b_{FG} \cdot b_L \cdot p}{1 + b_{FG} \cdot b_L \cdot p} \quad (4)$$

3.2.2.4 Modell nach Brunauer, Emmett und Teller

Eine andere Verbesserung der Langmuirisotheorie stellt das Modell nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) dar, indem es die Adsorption in höheren Lagen (Multischichten $N > N_m$) erlaubt [131]. Die Adsorption wird in eine Adsorption in der Monoschicht und in höheren Schichten aufgeteilt. Laterale Wechselwirkungen der Teilchen untereinander werden nur senkrecht zur Oberfläche berücksichtigt. Es wird angenommen, dass die molare Adsorptionsenthalpie⁵ $\Delta H_{\text{Ads.}}$ in den Multischichten der Kondensationsenthalpie $\Delta H_{\text{Kond.}}$ des reinen flüssigen Adsorptivs bei

⁵ Der Betrag der Adsorptionsenthalpie entspricht der Wechselwirkungsenergie Q

Adsorptionstemperatur entspricht. Ebenfalls aus kinetischen bzw. statistischen Betrachtungen ähnlich denen bei der Herleitung der Langmuirisotheorie ergibt sich:

$$\frac{p}{N \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{cN_m} + \frac{(c-1)}{cN_m} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (5)$$

p_0 ist der Dampfdruck des reinen flüssigen Adsorptivs bei Adsorptionstemperatur T . c ist eine Wechselwirkungskonstante, die die Adsorptionsenthalpie $\Delta H_{\text{Ads.}}$ und die Kondensationsenthalpie $\Delta H_{\text{Verd.}}$ des Adsorptivs bei T enthält:

$$c \approx e^{\frac{\Delta H_{\text{Kond.}} - \Delta H_{\text{Ads.}}}{RT}} \approx e^{\frac{Q - \Delta H_{\text{Verd.}}}{RT}} \quad (5a)$$

Der Betrag der Adsorptionsenthalpie $\Delta H_{\text{Ads.}}$ entspricht dabei der Wechselwirkungsenergie Q , und die Kondensationsenthalpie kann durch die Verdampfungsenthalpie ausgedrückt werden. Auch mit der BET-Isotherme lassen sich Monolagenkapazität N_m und Adsorptionsenergie Q bestimmen.

3.2.2.5 Zweidimensionale van der Waals-Gleichung

Ein Adsorptionsmodell, welches im Gegensatz zum Modell nach Langmuir von einem mobilen Adsorpt ausgeht, ist die zweidimensionale van der Waals Gleichung [143-145]. Ein mobiles Adsorpt liegt dann vor, wenn sich die adsorbierten Teilchen frei auf der Oberfläche bewegen können (zweidimensionales Gas) [136]. Die Aktivierungsenergie für einen Adsorptionsplatzwechsel ist dann wesentlich geringer als die thermische Energie RT . In Analogie zum dreidimensionalen Gas lässt sich eine zweidimensionale van der Waals Gleichung aus der statistischen Thermodynamik herleiten, wobei von einer statistischen Verteilung der Teilchen auf der Oberfläche ausgegangen wird.

$$\left(\pi + \frac{\alpha}{S^2} \right) \cdot (S - \beta) = RT \quad (6)$$

π ist der Oberflächendruck und S die Oberfläche. α (zweidimensionaler Ausbreitungsdruck), und β (van der Waals Querschnitt) sind die zweidimensionalen van der Waals-Konstanten. Die Isothermengleichung ergibt sich ebenfalls aus der statistischen Thermodynamik.

$$p = K_{\text{vdW}} \cdot e^{\frac{Q}{RT}} \cdot \frac{\theta}{1-\theta} \cdot e^{\frac{\theta}{1-\theta} \frac{2\alpha\theta}{RT\beta}} \quad (7)$$

K_{vdW} ist eine Konstante, die alle Bewegungszustandssummen des adsorbierten Moleküls enthält. Diese sind in der Regel nur schwer fassbar.

3.2.3 Fraktale Oberflächen

3.2.3.1 Einleitung

Im vorangegangenen Abschnitt wurden Adsorptionsmodelle vorgestellt, die keine Aussagen über die Struktur der Oberfläche machen. Eine Möglichkeit, die Unordnungsstruktur von rauen Oberflächen zu beschreiben, bieten Adsorptionsmodelle basierend auf der fraktalen Geometrie, u. a. Yardstick-Methode und die Erweiterung der Frenkel-Halsey-Hill-Theorie auf fraktale Oberflächen (fraktale FHH-Theorie). In diesem Abschnitt wird zunächst die fraktale Geometrie vorgestellt und dann die theoretische Anwendung dieses Konzepts auf die Adsorption von Gasen beschrieben.

3.2.3.2 Fraktale Geometrie

Fraktale Objekte haben eine Struktur, die sich auf allen Längenskalen selbstähnlich verhält, d. h. nach Vergrößerung eines Bereiches eines fraktalen Objektes kann zwischen dem vergrößerten Bereich und dem nicht vergrößerten Objekt nicht unterschieden werden [88]. Die Selbstähnlichkeit impliziert charakteristische Potenzgesetze bei fraktalen Objekten, z. B. zwischen Umfang und Fläche, zwischen Masse und Dichte sowie zwischen der maximalen Anzahl auf einer Oberfläche anzuordnender Objekte und der Größe dieser Objekte. Die Exponenten dieser

Potenzgesetze sind gebrochene (lat.: fraktale) Zahlen, welche als fraktale Dimensionen interpretiert werden. Im Gegensatz zur euklidischen Geometrie, wo Dimensionen nur ganzzahlige Werte (Gerade: $D = 1$; Fläche: $D = 2$; Volumen: $D = 3$) annehmen können, sind in der fraktalen Geometrie demnach auch gebrochene Dimensionen $1 < D < 3$ erlaubt. Gebrochene Dimensionen lassen sich wie folgt auffassen:

Wird eine Gerade der Länge l (vgl. Abb. 8a), ein Quadrat der Fläche l^2 oder ein Würfel des Volumens l^3 mit Kugeln des Durchmessers a dichtest belegt bzw. gefüllt, so nimmt bei abnehmendem a die maximale Zahl N_m dieser Kugeln proportional zu a^{-1} , a^{-2} und a^{-3} zu. Allgemein gilt:

$$N_m \sim a^{-D} \quad (8)$$

mit den diskreten Werten $D = 1, 2, 3$

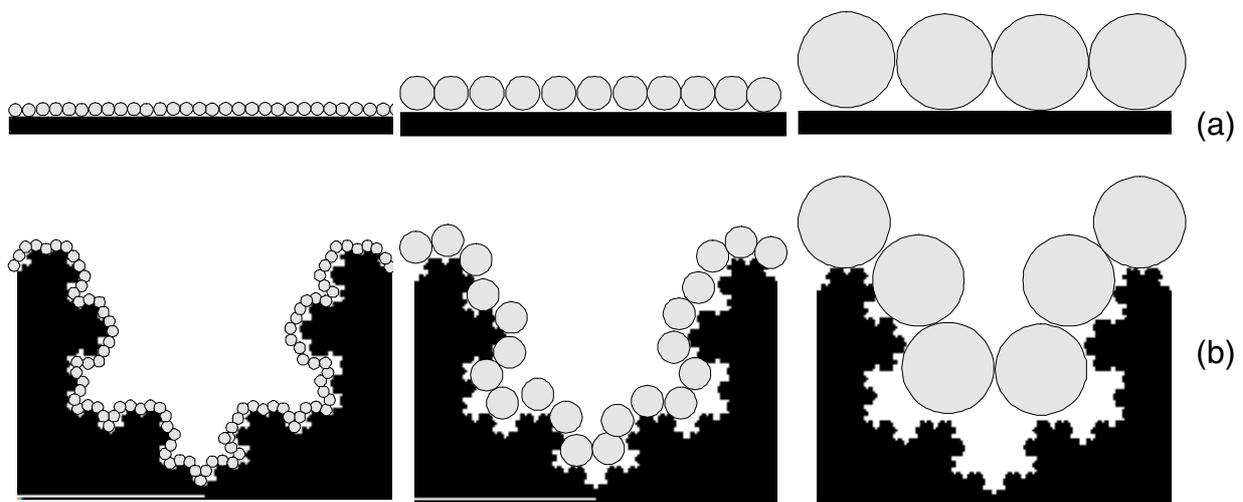


Abb. 8: Belegung einer Geraden (a) und einer Kochkurve (b) mit kleinen Kugeln und großen Kugeln

Geometrisch selbstähnliche Objekte, die zwischen diesen euklidischen Elementen einzuordnen sind, d. h. die zu Teilmengen der Geraden und Flächen bzw. der Flächen und Volumina gehören, können dagegen auch Dimensionen zugeordnet werden, die zwischen den euklidischen Dimensionen liegen. Ein solches Element ist zum Beispiel die sogenannte Kochkurve (vgl. Abb. 8b). Diese Kurve ist gewunden und überdeckt somit auch eine Fläche. Die Zahl N_m der dicht gepackten Kugeln, die

auf der rauen Kurve Platz finden, hängt auch hier vom Durchmesser a der Kugeln ab. Jedoch können kleinere Kugeln in die feinen Rauheiten eindringen, während größeren Teilchen der Zugang hierzu versperrt ist. Mit zunehmendem Durchmesser a sinkt die Zahl N_m daher stärker ($1 < D < 2$) als mit a^{-1} wie im Fall der Geraden. Ungeordnete raue Oberflächen können der Teilmenge zwischen Fläche und Volumen zugeordnet werden, da ihre Rauheiten in den dreidimensionalen Raum hineinragen. Die oberflächenfraktale Dimension kann Werte zwischen $2 \leq D_s < 3$ annehmen. $D_s = 2,0$ beschreibt dabei eine absolut glatte Oberfläche, während $D_s = 3,0$ einer unendlich rauen Oberfläche entspricht.

3.2.3.3 Yardstick-Methode

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der oberflächenfraktalen Dimension D_s ungeordneter Oberflächen auf der Grundlage von Gl. (8) ist die sogenannte Yardstick-Methode [105-107]. Durch das Aufbringen einer ersten Adsorptionsschicht N_m auf einer Festkörperoberfläche wird diese mit einer größtmöglichen Anzahl N_m an Gasmolekülen bekannter Größe belegt. Wird nun für eine Reihe von Gasen mit unterschiedlichen Molekülgrößen bzw. Adsorptionsquerschnitten σ die größtmögliche Anzahl N_m aus Adsorptionsversuchen ermittelt, so liefert die logarithmische Auftragung von N_m gegen den Adsorptionsquerschnitt σ analog zu Gl. (8) die oberflächenfraktale Dimension D_s (mit $2 \leq D_s < 3$) aus der Steigung:

$$\log N_m = -\frac{D_s}{2} \log \sigma + K_{\text{Yard}} \quad (9)$$

K_{Yard} ist für ein gegebenes Adsorptionssystem konstant. Die maximale Anzahl N_m an Gasmolekülen, die in einer Monolage untergebracht werden können, können u. a. nach der BET-Theorie (Gl. (5)) oder Langmuirisotherme (Gl. (2)) erhalten werden. Der Adsorptionsquerschnitt σ ist dabei proportional dem Quadrat des „Durchmessers“ der adsorbierten Moleküle ($\sigma \sim a^2$). Zur Bestimmung des Adsorptionsquerschnittes σ werden mehrere Möglichkeiten vorgeschlagen [146]:

1. Unter der Annahme, dass die zu adsorbierende Moleküle kugelförmig sind und im Kondensat den gleichen Raum benötigen wie in der adsorbierten Schicht, ergibt sich aus geometrischen Überlegungen bei Annahme einer hexagonal dichtesten Kugelpackung der mikroskopische Adsorptionsquerschnitt σ_p aus der makroskopischen Dichte $\rho(T)$ des reinen Kondensats bei Adsorptionstemperatur T [147]:

$$\sigma_{\bar{n}} = 1,091 \cdot \left(\frac{M}{N_A \bar{n}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (10)$$

2. Aus dem kritischen Druck p_c und der kritischen Temperatur T_c von Gasen wird das dreidimensionale van der Waals'sche Ausschließungsvolumen ermittelt und in den zweidimensionalen Adsorptionsquerschnitt σ_c umgeformt [148]:

$$\sigma_c = 6,354 \cdot \left(\frac{T_c}{p_c} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (11)$$

3. Als weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Adsorptionsquerschnittes σ_x wird eine Vergleichsmessung mit einem Adsorptiv, zumeist Stickstoff, von bekanntem Querschnitt ($\sigma_{N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$) an einer Referenzoberfläche vorgeschlagen. Aus der Monolagenkapazität $N_m(x)$ des Gases von unbekanntem Querschnitt und der vorher ermittelten Monolagenkapazität $N_m(N_2)$ des Vergleichsadsorptivs kann dann auf σ_x geschlossen werden :

$$\sigma_x = \frac{N_m(x)}{N_m(N_2)} \cdot \sigma_{N_2} \quad (12)$$

3.2.3.4 Fraktale Frenkel, Halsey, Hill–Theorie

Die fraktale FHH-Theorie [102,103] zur Beschreibung der Adsorption von Gasen im Multilagenbereich ($N > N_m$) ist die Erweiterung der klassischen Potential-Theorie nach Frenkel, Halsey und Hill [149-151] von glatten Oberflächen auf raue

Oberflächen mit Überhängen. Bei der Adsorption von Gasen lagern sich mit steigendem Gleichgewichtsdruck p bei konstanter Temperatur T mehr und mehr Teilchen an der Oberfläche an. Im Modell geht die FHH-Theorie im Gegensatz zur BET-Theorie von einem kontinuierlich anwachsenden fluiden Film aus adsorbierten Gasmolekülen aus (vgl. Abb. 9a). Die Stoffmenge N der adsorbierten Moleküle ist im Multischichtenbereich größer als die Monolagenkapazität N_m , die die Zahl der adsorbierten Moleküle der ersten Schicht darstellt, wenn jeder Adsorptionsplatz der Oberfläche einfach belegt ist (vgl. Abb. 9, weiße Kugeln).

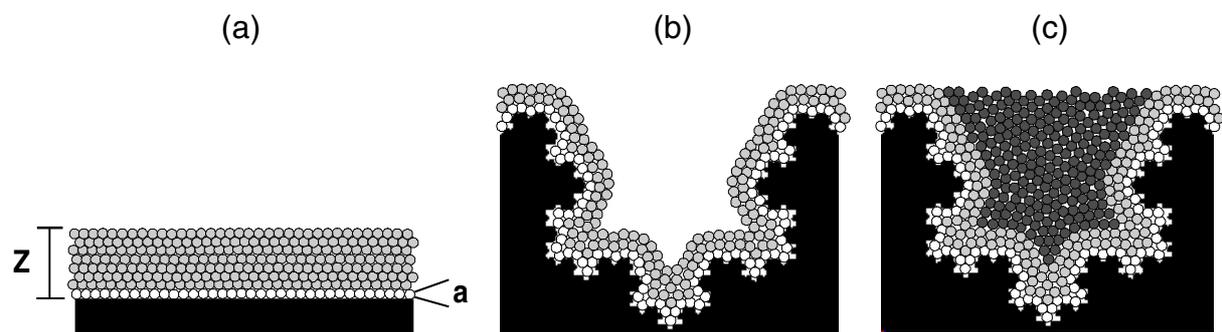


Abb. 9: Belegung einer (a) glatten Oberfläche und einer (b,c) Kochkurve mit Kugeln entsprechend der fraktalen FHH-Theorie [102,103]. z : mittlere Filmdicke, a : mittlere Dicke der ersten Schicht, \circ : Monolagenbereich, \odot : FHH-Bereich, \bullet : CC-Bereich (Erklärung siehe Text)

Auf einer glatten Oberfläche ist N proportional zur mittleren Filmdicke z . Die relative adsorbierte Stoffmenge N/N_m ist gleich der relativen Filmdicke z/a , wobei a die mittlere Filmdicke⁶ der ersten Schicht aus Gasteilchen ist. Dies gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, dass die Dichte ρ des fluiden Filmes konstant ist. Die Film-Gas-Grenzfläche A ist dann unabhängig von der Filmdicke z und entspricht der Festkörperoberfläche S ($A = S$).

Auf einer fraktalen Oberfläche ist dies nicht mehr der Fall (Abb. 9b,c). Die Film-Gas-Grenzfläche verkleinert sich mit zunehmender Belegung ($A < S$), da die Kavitäten der Fläche sukzessive aufgefüllt werden. Es können zwei Grenzfälle der Adsorption unterschieden werden: Einerseits können die Gasmoleküle unter der Wirkung eines

⁶ Die mittlere Filmdicke der ersten Schicht ist nach de Boer [152] kleiner als der Molekylradius, da die als sphärisch betrachteten Moleküle im Modell entsprechend einer hexagonal dichtesten Kugelpackung adsorbieren (vgl. Abb. 9). Die Kugeln der nächst höheren Schicht können sich in die Zwischenräume der unter ihr liegenden Schicht legen.

ordnenden van der Waals'schen Oberflächenpotentials einen gleichmäßig anwachsenden Film auf der Festkörperoberfläche S bilden (vgl. Abb. 9b, graue Kugeln). Die Filmoberfläche A ist dann rau und bei gegebenem Filmvolumen maximal. Andererseits können bei Dominanz des Beitrages der Oberflächenspannung zum Wechselwirkungspotential die Kavitäten der Festkörperoberfläche vollständig aufgefüllt werden (vgl. Abb. 9c, schwarze Kugeln). Es entsteht eine glatte und minimale Filmoberfläche A . In beiden Fällen steht den Gasmolekülen bei Adsorption an einer rauhen Festkörperoberfläche mit zunehmender Bedeckung weniger Raum zur Verfügung als bei Adsorption an einer glatten Festkörperoberfläche S , da sukzessive immer größere Kavitäten der Oberfläche S aufgefüllt werden. Dies äußert sich bei vorgegebener Filmdicke in einer geringeren relativen adsorbierten Stoffmenge N/N_m an einer rauhen Festkörperoberfläche im Vergleich zu einer glatten Festkörperoberfläche. Die für glatte Oberflächen geltende Beziehung von $N/N_m = z/a$ ist nicht mehr erfüllt. Stattdessen resultiert für fraktale Oberflächen das folgende Skalengesetz⁷:

$$\frac{N}{N_m} = \left(\frac{z}{a} \right)^{3-D_s} \quad (13)$$

Die Filmdicke z ist in dieser Gleichung durch den mittleren Abstand der Festkörperoberfläche S zur Filmoberfläche A gegeben, wobei dieser Abstand im Sinne einer Mittelung über die gesamte Fläche auch bei Dominanz des Potentialbeitrages der Oberflächenspannung entsprechend Abb. 9c definiert ist. Für $D_s = 2$ ist die Oberfläche glatt, und der Exponent $(3 - D_s)$ im Skalengesetz ist eins. Für eine sehr raue Oberfläche mit $D_s \rightarrow 3$ wird der Exponent $(3 - D_s)$ sehr klein, und die relative adsorbierte Stoffmenge N/N_m geht gegen eins, d. h. auf extrem rauhen Festkörperoberflächen können nur wenig Moleküle in Multischichten adsorbieren, da die fraktale Oberfläche einen Großteil des Raumes einnimmt.

⁷ Zur Veranschaulichung dieses Gesetzes kann man gedanklich den Film aus adsorbierten Teilchen (Abb. 9b) mit Kugeln des Radius $r_K = z/2$ auffüllen. Nach Gl. (8) ist dann die Zahl N_K dieser Kugeln auf der Oberfläche proportional zu $N_K \sim z^{-D_s}$. Die Zahl N_T der adsorbierten Teilchen in diesen imaginären Kugeln ist durch das Kugelvolumen $\frac{4}{3} \cdot \pi r_K^3$ bei konstanter Filmdichte gegeben. Es folgt dann für die adsorbierte Stoffmenge $N \sim z^{3-D_s}$. Dies gilt auch für den Film in Abb. 9c, wenn die wahre Filmoberfläche nach einem „Mean-Field-Ansatz“ durch eine entsprechende raue Filmoberfläche ersetzt wird.

Um eine Adsorptionsisothermengleichung $N(p,T,D_s)$ aus Gl. (13) zu erhalten, wird die mittlere Filmdicke z durch den Gleichgewichtsdruck p ausgedrückt. Dazu wird die freie Helmholtzenergie $F[A]$ eines adsorbierten Filmes bei einem konstanten Filmvolumen V in Abhängigkeit der Film-Gas-Grenzfläche A berechnet. Werden ausschließlich attraktive van der Waals'sche Wechselwirkungen („Two-Body-Potential“) berücksichtigt, ergibt sich die freie Energie $F[A]$ aus dem Integral der Wechselwirkungsenergien aller Gasmoleküle zu allen Atomen im Festkörper $U(\mathbf{r})$ und untereinander f_0 sowie aus dem Potentialbeitrag der Oberflächenspannung γ der Film-Gas-Grenzfläche A :

$$F[A] = n \int_V \{ U(\mathbf{r}) + f_0 \} d^3r + \gamma \int_A d^2r \quad (14)$$

Hier ist \mathbf{r} die Position der Moleküle im Film und n die Zahl der Moleküle im Filmvolumen (Teilchenzahldichte). Es wird davon ausgegangen, dass der Film eine einheitliche Dichte ρ hat, eine scharfe Grenzfläche A zur Gasphase ausbildet und die Festkörperoberfläche mit möglichen Überhängen ganz bedeckt.

Im thermodynamischen Gleichgewicht wird derjenige Film bei einem konstanten Filmvolumen realisiert, dessen freie Energie⁸ $F[A]$ in Abhängigkeit von der Film-Gas-Grenzfläche A minimal ist. Minimierung des Integrals in Gl. (14) nach dem Lagrang'schen Variationsverfahren ergibt die Bedingung Gl. (15), in der die Filmdicke z in Relation zum Gleichgewichtsdruck p gesetzt ist [103]:

$$N_a \frac{\alpha}{z^3} + \frac{\gamma M}{\rho} (D_s - 2) \cdot \frac{1}{z} = RT \cdot \ln \left(\frac{p_0}{p} \right) \quad (15)$$

γ ist die Oberflächenspannung des adsorbierten Filmes; α ist der van der Waals'sche Wechselwirkungsparameter, der mit Hilfe des Ionisierungspotentials $I_{Pot.}$ des adsorbierten Teilchens, der Polarisierbarkeit $\alpha_{ads.}$ des adsorbierten Teilchens, der

⁸ Es muss die freie Energie F und nicht die freie Enthalpie G betrachtet werden, da Filme mit unterschiedlichen Oberflächen aber konstanten Filmvolumina verglichen werden.

Polarisierbarkeit α_{Fest} der Atome des Festkörpers⁹ und der Dichte ρ_{Fest} des Festkörpers abgeschätzt werden kann:

$$\alpha = \frac{\pi}{6} \cdot \frac{\rho_{\text{Fest}} N_A}{M_{\text{Fest}}} \cdot I_{\text{Pot.}} \cdot \alpha_{\text{ads.}} \cdot \alpha_{\text{Fest}} \quad (16)$$

M_{Fest} ist die Molmasse des Festkörpers.

Entsprechend Gl. (15) ist die Änderung des chemischen Potentials¹⁰ $RT \cdot \ln(p_0/p) = \mu - \mu_0$ der als ideal betrachteten Gase beim Übergang vom gasförmigen in den kondensierten Zustand gleich der Summe aus dem Potentialbeitrag $(\gamma M/\rho) \cdot (D_s - 2) \cdot 1/z$ der Oberflächenspannung des adsorbierten Films und des van der Waals'schem Wechselwirkungspotentials¹¹ α/z^3 des Festkörpers zur adsorbierten Phase in der Film-Gas-Grenzschicht. D. h. bei Erhöhung des Gleichgewichtsdrucks p und vorgegebener Temperatur T findet solange ein Übergang der Gasmoleküle in den Film statt, bis mit wachsender Filmdicke z die Summe aus den Potentialbeiträgen aus der van der Waals'schen Wechselwirkung und der Oberflächenspannung in der Film-Gas-Grenzschicht auf den Wert der Änderung des chemischen Potentials abgefallen ist. Der Potentialbeitrag der Oberflächenspannung ändert sich dabei umgekehrt proportional zur Filmdicke z , verschwindet aber für flache Oberflächen mit $D_s = 2$. Das van der Waals'sche Wechselwirkungspotential hingegen fällt wesentlich stärker mit $1/z^3$ ab, sodass zu erwarten ist, dass dieses Potential auf rauen Oberflächen ($D_s \gg 2$) lediglich bei hinreichend kleinen Filmdicken z dominieren kann ($\alpha/z^3 \gg (\gamma M/\rho) \cdot (D_s - 2)/z$). Dieser Bereich wird als FHH-Bereich (Abb. 9b) bezeichnet, da die klassische FHH-Theorie nur van der Waals'sche Wechselwirkungen berücksichtigt. Bei größeren mittleren Filmdicken z sollte auf

⁹ Es wird hier davon ausgegangen, dass der Festkörper sich aus nur einem chemischen Element zusammensetzt.

¹⁰ Bei der Ableitung von Gl. (15) wurden die chemischen Potentiale $\mu = (\partial G/\partial N)$ den partiellen freien Energien $(\partial F/\partial N)$ gleichgesetzt. Exakterweise wird für die rechte Seite von Gl. (15) $RT \cdot \ln(p_0/p) - (p_0 - p)N_A V$ erhalten. Der zweite Term $(p_0 - p)N_A V$ ist aber in der Regel vernachlässigbar [103].

¹¹ Das van der Waals-Potentials eines Atoms zu allen Atomen einer Wand unendlicher Ausdehnung und Tiefe ergibt sich durch Summation aller einzelnen van der Waals'schen Wechselwirkungen ($\sim 1/z^6$) des Atoms mit jedem Atom der Wand. Wenn der Abstand des Atoms zur Wand groß gegenüber dem Atomdurchmesser ist, kann nach de Boer [153] die Summation durch eine dreifache Integration ersetzt werden. Es ergibt sich dann die $1/z^3$ -Abhängigkeit.

rauen Oberflächen hingegen der Potentialbeitrag der Oberflächenspannung bestimmend sein $((\gamma M/\rho) \cdot (D_s - 2)/z \gg \alpha/z^3)$. Es findet „Kondensation“ in den Kavitäten der rauen Oberfläche statt. Der Bereich wird CC-Bereich (Abb. 9c) genannt¹². Der Übergang zwischen beiden Bereichen ist durch die Bedingung $\alpha/z^3 \approx (\gamma M/\rho) \cdot (D_s - 2)/z$ gegeben. Hieraus kann die kritische Übergangsfilmstärke $z_{\text{krit.}}$ ermittelt werden:

$$z_{\text{krit.}} = \sqrt{\frac{\alpha \rho}{(D_s - 2) \cdot \gamma M}} \quad (17)$$

Unter Vernachlässigung jeweils eines der beiden Wechselwirkungspotentiale ergeben sich mit Gl. (13) und Gl. (15) die folgenden Adsorptionsisothermengleichungen für den FHH- und den CC-Bereich:

$$\frac{N}{N_m} \sim \left[\ln \left(\frac{p_0}{p} \right) \right]^{-\beta} \quad (18)$$

FHH-Bereich:

$$\beta = \frac{D_s - 3}{3} \quad (18a)$$

CC-Bereich:

$$\beta = D_s - 3 \quad (18b)$$

Die beiden Gleichungen unterscheiden sich im Exponenten β um einen Faktor drei. Wird sowohl nach Gl. (18a) als auch Gl. (18b) eine oberflächenfraktale Dimension D_s von $(2 \leq D_s < 3)$ ermittelt, so kann nicht entschieden werden, welcher Bereich, CC- oder FHH-Bereich, vorliegt. Um die oberflächenfraktale Dimension D_s dann zu bestimmen, müssen zusätzliche Methoden, wie z. B. die Yardstick-Methode, angewandt werden. Häufig führt die Auswertung nach Gl. (18a) oder (18b) nur in einem von beiden Fällen zu physikalisch sinnvollen Werten für D_s ($2 \leq D_s < 3$).

¹² CC steht für Capillary Codensation. Die Kavitäten einer fraktalen Oberfläche sind jedoch nicht notwendiger Kapillaren, sodass die Bezeichnung unpassend erscheint. Trotzdem wurde der Begriff entsprechend [103] in dieser Arbeit übernommen.

3.2.4 Energetisch heterogene Oberflächen

Die bisher erläuterten Modellisothermen beschreiben die Adsorption von Gasen unter Annahme einer energetisch homogenen Oberfläche ($Q = \text{konst.}$). Auf den meisten realen Oberflächen gibt es jedoch durch Defektstellen verschiedenster Art unterschiedliche Wechselwirkungsenergien Q zwischen den Adsorptionsplätzen und den adsorbierten Teilchen (Adsorpt), sodass diese Modelle Adsorptionsisothermen an energetisch heterogenen Oberflächen nur in Grenzen wiedergeben können [74]:

Bei der Bestimmung von Adsorptionsisothermen werden bei niedrigen Drücken zunächst eher die Adsorptionsplätze mit einer höheren Wahrscheinlichkeit belegt, die die größeren Wechselwirkungsenergien besitzen. Trotzdem ist die Isotherme $\Theta(p,T)$ bei gegebenem Adsorptiv und gegebenem Adsorbens keine Funktion von Q . Sie lässt sich jedoch mit der Summe von vielen lokalen Adsorptionsisothermen $\theta(p,T,Q)$ für Adsorptionsplätze mit einheitlichen Wechselwirkungsenergien Q zusammensetzen [73,74,99]. Der Anteil $f(Q)$ der jeweiligen lokalen Adsorptionsisothermen $\theta(p,T,Q)$ an der „globalen“ Adsorptionsisotherme $\Theta(p,T)$ wird als Energieverteilungsfunktion $f(Q)$ der Adsorptionsplätze bezeichnet. $f(Q)$ ist charakteristisch für das Wechselwirkungspotential der Oberfläche gegenüber einem bestimmten Adsorptiv und unabhängig von der Temperatur T .

$$\Theta(p, T) = \int_0^{\infty} \theta(p, T, Q) \cdot f(Q) dQ \quad (19a)$$

$F(Q)$ ist die integrale Energieverteilungsfunktion der Adsorptionsplätze ($f(Q) = dF/dQ$) und auf eins normiert. Sie gibt den Anteil der Adsorptionsplätze mit einer Wechselwirkungsenergie von wenigstens Q an. $F(Q)$ ist in erster Näherung vergleichbar mit dem Bedeckungsgrad Θ (s. u.).

$$\Theta(p, T) = \int_0^1 \theta(p, T, Q) dF \quad (19b)$$

Zur Lösung der Integrale in (19a) wird die Adsorptionsisotherme $\Theta(p,T)$ gemessen und eine theoretische Modellisotherme $\theta(p,T,Q)$ für energetisch homogene Oberflächen (mit $Q = \text{konstant}$) vorgegeben. Mit Hilfe eines iterativen analytischen Verfahrens, basierend auf numerischer Integration, kann dann die Energieverteilungsfunktion der Adsorptionsplätze $f(Q)$ als verbleibende „Unbekannte“ bestimmt werden [74,99]. Als lokale Modellisotherme kann u. a. die zweidimensionale van der Waals-Gleichung (Gl. (7)), aber auch das Langmuirmodell Gl. (2) und die Erweiterungen Gl. (3) und Gl. (5) gewählt werden. Um sowohl laterale Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen und Multischichtadsorption zu berücksichtigen [101], kann das BET-Modell Gl. (5) für sehr große Wechselwirkungskonstanten $c \gg 1$ vereinfacht und in eine der Langmuirisothermen ähnliche Form gebracht werden. Zusätzlich wird auch der Korrekturfaktor b_{FG} Gl. (3) für laterale Wechselwirkungen in der ersten Schicht berücksichtigt. Es ergibt sich folgende Modellisotherme:

$$\theta(p, T, Q) = \frac{b_{BET}^2 \cdot b_{FG} \cdot b_L \cdot p}{1 + b_{BET} \cdot b_{FG} \cdot b_L \cdot p} \quad (20)$$

mit:

$$b_{BET} = \frac{1}{p_0 + p} \quad (20a)$$

Für den Korrekturfaktor b_{FG} nach Fowler und Guggenheim kann als Besetzungswahrscheinlichkeit des Nachbarplatzes entweder der „globale“ Bedeckungsgrad Θ oder der lokale Bedeckungsgrad θ gewählt werden (vgl. Gl. (3)). Wird der globale Bedeckungsgrad Θ gewählt, entspricht dies einer statistischen Verteilung von Adsorptionsplätzen mit Q_i , während bei Wahl des lokalen Bedeckungsgrades θ von einer Oberfläche mit Bereichen (engl.: patch) einer einheitlichen Wechselwirkungsenergie Q ausgegangen wird.

3.2.5 Thermodynamik der Adsorption

Die isostere Adsorptionswärme q_{ads} ist eine thermodynamische Größe, mit der die energetische Heterogenität einer Oberfläche beschrieben werden kann. Die isostere

Adsorptionswärme ist dabei anschaulich die Wärme, die frei wird, wenn 1 mol eines Gases an einer Festkörperoberfläche adsorbiert [136], wobei sich der Bedeckungsgrad Θ nur infinitesimal ändert. Bei gleichem Bedeckungsgrad werden dann hauptsächlich Adsorptionsplätze mit ähnlichen Wechselwirkungsenergien besetzt.

Zur Herleitung [137] der isothermen Adsorptionswärme wird ein Adsorptionssystem bestehend aus einer einkomponentigen Gasphase und einer einkomponentigen festen nicht flüchtigen Phase betrachtet. Die Adsorbatphase bestehend aus Adsorpt und Adsorbens kann dabei als Lösung angesehen werden. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist das chemische Potential der Gasmoleküle in der Adsorbatphase und in der Gasphase gleich. Das Gleichgewicht ist dynamisch:

$$d\mu_{\text{Gas}} = d\mu_{\text{Ads.}} \quad (21)$$

Die chemischen Potentiale der Moleküle in der Gasphase μ_{Gas} und der Adsorbatphase $\mu_{\text{Ads.}}$ können als totale Differentiale dargestellt werden. Für die Gasphase gilt:

$$d\mu_{\text{Gas}} = \left(\frac{\partial \mu_{\text{Gas}}}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_{\text{Gas}}}{\partial p} \right)_T dp \quad (22)$$

$(\partial \mu_{\text{Gas}} / \partial T)_p = s_{\text{Gas}}$ ist die molare Entropie und $(\partial \mu_{\text{Gas}} / \partial V)_T = v_{\text{Gas}}$ das molare Volumen des Gases.

Für das chemische Potential der adsorbierten Moleküle gilt Ähnliches. Es muss noch die Änderung des chemischen Potentials μ_{Adsorpt} bei Veränderung des Stoffmengenverhältnisses $\Gamma = n_{\text{Adsorpt}} / n_{\text{Adsorbens}}$ von Adsorpt zu Adsorbens berücksichtigt werden:

$$d\mu_{\text{Adsorpt}} = \left(\frac{\partial \mu_{\text{Adsorpt}}}{\partial T} \right)_{p,\Gamma} dT + \left(\frac{\partial \mu_{\text{Adsorpt}}}{\partial p} \right)_{T,\Gamma} dp + \left(\frac{\partial \mu_{\text{Adsorpt}}}{\partial \Gamma} \right)_{p,T} d\Gamma \quad (23)$$

Die Differentialquotienten $(\partial \mu_{\text{Adsorpt}} / \partial T)_{p,\Gamma} = \bar{s}_{\text{Adsorpt}}$ und $(\partial \mu_{\text{Adsorpt}} / \partial p)_{T,\Gamma} = \bar{v}_{\text{Adsorpt}}$ sind hier partielle molare Größen. Nach Clausius und Clapeyron kann das partielle molare

Volumen \bar{v}_{Adsorpt} gegenüber dem Volumen der Gasphase v_{Gas} vernachlässigt werden. Im Gleichgewicht gilt ferner die Beziehung zwischen Entropie S und Enthalpie H : $\Delta H/T = \Delta S$. Gehorcht das Gas weiterhin dem idealen Gasgesetz $v_{\text{Gas}} = RT/p$ wird für $d\Gamma = 0$, d. h. $\Theta = \text{konst.}$, wird die isostere Adsorptionswärme $q_{\text{ads.}}$ durch Einsetzen von (22) und (23) in (21) erhalten:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\Theta} = \frac{h_{\text{Gas}} - \bar{h}_{\text{Adsorpt}}}{RT^2} = \frac{q_{\text{ads.}}}{RT^2} \quad (24a)$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial 1/T}\right)_{\Theta} = -\frac{q_{\text{ads.}}}{R} \quad (24b)$$

Die isostere Adsorptionswärme ist also die Differenz $h_{\text{Gas}} - \bar{h}_{\text{Adsorpt}}$ zwischen der molaren Enthalpie des Adsorptivs und der partiellen molaren Enthalpie des Adsorpts.

3.3 Infrarot-Spektroskopie

Die Schwingungsspektroskopie untersucht u. a. lokalisierte vibronische Übergänge von adsorbierten Molekülen [152-155]. Hierzu wird ein IR-transparentes Adsorbens mit Infrarotlicht durchstrahlt (Transmission), oder es wird die reflektierte Strahlung gemessen (Reflektion). Die jeweiligen Schwingungsübergänge ergeben aufgrund von Energieabsorption spezifische IR-Banden im Spektrum. Lage und Intensität der Banden sind dabei charakteristisch für die untersuchte Spezies und können direkt Auskunft über unterschiedliche Wechselwirkungszustände zwischen einem adsorbierten Molekül und einem Adsorptionsplatz mit einer Wechselwirkungsenergie Q liefern. Mit der Infrarotspektroskopie sollten daher Energieverteilungsfunktionen $f(Q)$ direkt messbar sein. Die Energiedifferenz ΔE der Schwingungsübergänge liegt dabei im infraroten Spektralbereich.

$$\Delta E = h\nu \cdot (v + 1) \quad (25)$$

h ist das Planck'sche Wirkungsquantum, und ν ist die Frequenz der Schwingung. v ist die Quantenzahl. Absorption von elektromagnetischer Strahlung findet nur statt, wenn die Frequenz dieser Strahlung der Energiedifferenz des Überganges entspricht. Die Wellenlänge der Strahlung kann über die Lichtgeschwindigkeit c ermittelt werden. Der Kehrwert der Wellenlänge λ ist die sogenannte Wellenzahl $\tilde{\nu}$, die häufig in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben wird.

$$\Delta E = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (26)$$

Näherungsweise kann die Streckschwingung eines zweiatomigen Molekül (z. B. Kohlenmonoxid CO) als harmonischer Oszillator beschrieben werden (Abb. 10). Die Atome der Masse m_1 und m_2 schwingen um ihre Gleichgewichtslage. Nach der klassischen Mechanik wird die Frequenz ν dieses Oszillators mit



Abb. 10: Zweiatomiges Molekül als klassischer mechanischer Oszillator

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_m}} \quad (27)$$

wiedergegeben. $\mu_m = 1/m_1 + 1/m_2$ ist die reduzierte Masse, k ist die Kraftkonstante der Feder. Diese ist zugleich ein Maß für die Stärke der chemischen Bindung der betrachteten Atome zueinander, d. h. die Lage einer IR-Bande im Spektrum wird durch die Stärke der Bindung als auch durch die Atommassen bestimmt.

Mehratomige Moleküle können mehr als nur eine Schwingung ausführen¹³. Neben Valenzschwingungen gehören In- und Out-of-Plane-Deformationsschwingungen zu den Fundamentalschwingungen. Daneben können IR-Banden aufgrund von Kombinationen der Fundamentalschwingungen im Spektrum erscheinen. Der Zusammenhang zwischen Frequenz und Kraftkonstante der Schwingungen von mehratomigen Molekülen ist komplizierter, die Lage der Schwingungsbande im Spektrum bleibt aber

weiterhin eine Funktion von Kraftkonstante der jeweiligen Schwingung und den Atommassen. Im Allgemeinen erscheinen allerdings nicht alle möglichen Molekülschwingungen als Bande im Infrarotspektrum. Die Intensität I einer Bande ist abhängig von der Stärke der Wechselwirkung des Moleküls während der Schwingung mit der elektromagnetischen Strahlung. D. h. eine Schwingung ist dann IR-aktiv, wenn sich das Quadrat des Übergangsdipolmomentes $|\mu_{EA}(r)|^2$ des Moleküls während der Auslenkung r verändert.

$$I \sim |\mu_{EA}(r)|^2 \quad (28)$$

In der Gasphase werden die Schwingungsübergänge durch Rotationsübergänge überlagert, die Schwingungsbanden splitten dann in Rotationsschwingungsbanden auf. In der flüssigen und der festen Phase sind diese Rotationen behindert, und die Rotationsübergänge können nicht aufgespalten werden. Das Gleiche gilt bei Adsorption eines Moleküls an einer Festkörperoberfläche. Auch hier wird die Rotation weitestgehend unterbunden. Daneben werden durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche die Kraftkonstanten und damit die Schwingungsfrequenzen verändert. Die Verschiebung einer IR-Absorptionsbande des adsorbierten Moleküls zur Absorptionsbande des Moleküls in der Gasphase ist dabei ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung des Moleküls mit der Adsorbensoberfläche. Außerdem kann durch die Anbindung eines Gasmoleküls an eine Oberfläche ein Dipolmoment in das Molekül induziert oder ein vorhandenes Dipolmoment verändert werden. Dadurch können sich die Intensitäten von Schwingungsbanden entsprechend Gl. (28) verändern oder sogar IR-inaktive Schwingungsbanden IR-aktiv werden. Neben der Veränderung des Dipolmomentes während der Schwingung ist die Intensität einer Schwingungsbande bei infrarotspektroskopischen Untersuchungen von adsorbierten Gasen ein Maß für den Belegungsgrad der Oberfläche mit Gasmolekülen. Je höher der Bedeckungsgrad ist, desto mehr molekulare Oszillatoren sind vorhanden, um die IR-Strahlung zu absorbieren. Unter der Transmission $T(\tilde{\nu}) = I(\tilde{\nu})/I_0(\tilde{\nu})$ elektromagnetischer Strahlung der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ einer durchstrahlten Probe wird hierbei der Quotient aus eingestrahelter Intensität $I_0(\tilde{\nu})$ und durchgelassener Intensität $I(\tilde{\nu})$

¹³ 3N-6 Schwingungen für nicht lineare und 3N-5 Schwingungen für lineare Moleküle

verstanden. $A(\tilde{\nu}) = 1 - T(\tilde{\nu})$ ist die Absorption. Der Zusammenhang zwischen Transmission einerseits und Probengeometrie sowie Teilchenkonzentration andererseits wird für dreidimensionale Proben durch das Lambert-Beer'sche Gesetz [156] beschrieben. Die Abwandlung dieses Gesetzes für die Untersuchung von Oberflächen ergibt [157]:

$$A(\tilde{\nu}) = \alpha(\tilde{\nu}) \cdot \frac{N}{A_s} \quad (29)$$

Die Gleichung (27) ist nur für schwache IR-Absorptionen gültig. $\alpha(\tilde{\nu})$ ist der Absorptionskoeffizient im Maximum der Schwingung der Wellenzahl $\tilde{\nu}$. A_s ist die durchstrahlte Probenoberfläche. N ist die Zahl der Oszillatoren – Moleküle auf der Oberfläche A_s . Der Bedeckungsgrad Θ kann daraus mit Hilfe des Platzbedarfes σ eines Moleküls auf der Oberfläche berechnet werden.

$$\Theta = \frac{\sigma N}{A_s} \quad (30)$$

Als Beispiel zum besseren Verständnis für infrarotspektroskopische Untersuchungen von adsorbierten Gasen wird das intensiv untersuchte System CO/Ni-SiO₂ [137,158] beschrieben:

Bei der Adsorption des linearen polaren Moleküls CO an einem Ni-SiO₂-Adsorbens werden zwei Infrarotbanden bei etwa 1900 cm⁻¹ und 2090 cm⁻¹ beobachtet. Die Verschiebungen gegenüber der Schwingung von gasförmigen CO (bei 2140 cm⁻¹) betragen 50 cm⁻¹ und 240 cm⁻¹, was nach Gl. (27) mit der starken Schwächung der Kraftkonstanten der Streckschwingung erklärt werden kann. Diese starke Schwächung der CO-Bindung von ca. 240 cm⁻¹ kann mit einem linear gebundenem CO-Molekül gedeutet werden. Der schwächer verschobenen Bande bei 2090 cm⁻¹ wird dabei eine doppelt verbrückte CO-Oberflächenspezies zugeschrieben. Aus der Breite der IR-Absorptionsbanden von 100 cm⁻¹ und aus dem Auftreten von Schultern wird weiterhin auf eine heterogene Oberfläche mit unterschiedlichen Adsorptionsplätzen geschlossen.

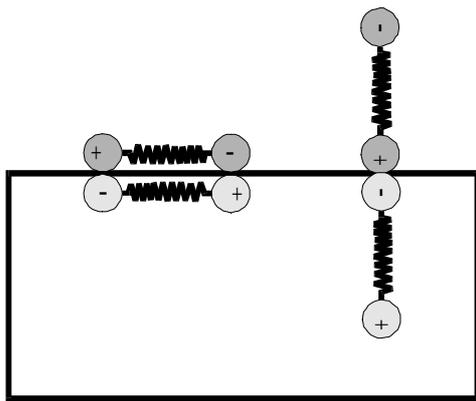


Abb. 11: Abbildung einer parallelen und senkrechten Dipol-Schwingung auf eine Metalloberfläche [159]

Das Auftreten der Schwingungsbanden von an Metallen adsorbierter Moleküle ist ein Indiz [159], dass sich das Dipolmoment der IR-aktiven Schwingung senkrecht zur Oberfläche ändert. Flach auf der Oberfläche liegende Dipolschwingungen induzieren einen entgegengesetzt schwingenden Dipol in die Metalloberfläche. Das Gesamtdipolmoment ändert sich dann bei der Schwingung nicht, die IR-aktive Schwingung des Moleküls in der Gasphase wird bei Adsorption an einer elektrisch leitenden Oberfläche IR-inaktiv.

3.4 Raster-Kraft-Mikroskopie

Mit der Raster-Kraft-Mikroskopie können Oberflächen prinzipiell mit Auflösungen bis zu atomaren Dimensionen untersucht werden [160]. Das Prinzip der Raster-Kraft-Mikroskopie beruht auf der Messung der Kraft zwischen einer extrem spitzen Nadel (Krümmungsradien von $r_K < 40 \text{ nm}$) und der zu untersuchenden Oberfläche. Die Kraft, die auf die Nadel ausgeübt wird, ist dabei abhängig vom Abstand a zwischen Nadelspitze und Oberfläche. Das Potential V zwischen Nadelspitze und Oberfläche setzt sich nach Lennard und Jones aus langreichweitigen attraktiven und kurzreichweitigen repulsiven Wechselwirkungen zusammen. Zur Untersuchung der Topographie einer Probe wird die Nadel, befestigt an einem biegsamen Federbalken, über die Oberfläche geführt (gerastert). Während des Abrasterns ändert sich die Kraft auf die Nadel und der verspiegelte Federbalken wird verformt. Die Verbiegung des Federbalkens wird mit einem Laserstrahl und einer Photodiode detektiert. Die Intensität des detektierten Lichtes ist ein Maß für die Höhe $z(x)$ der Probe bei der Raumkoordinate x . Eine Scanlinie setzt sich dann aus vielen Messpunkten $z(x)$ zusammen. Für eine dreidimensionale Darstellung der Oberflächentopographie werden mehrere Scanlinien im Abstand y ermittelt. Ist der Abstand der Nadel zur Oberfläche dabei so gering, dass bereits die repulsiven Wechselwirkungen dominant sind (contact-mode), ist eine Auflösung von atomaren Dimensionen möglich.

4 Experimentelles

4.1 Materialien

4.1.1 Adsorbentien

Tab. 1: In dieser Arbeit untersuchte Ruße (Degussa-Hüls AG) und ihre Kenngrößen (spez. N₂-Oberfläche aus eigener Messung und DBP-Zahl aus Herstellerinformation)

Herstellungsverfahren	Klassifizierung	N ₂ -SA [m ² /g]	DBP-Zahl [ml/100g]
Degussa-Gas-Verfahren	DGR	267	-
Furnace-Verfahren	N115	143	113
	N134*	152	107
	N220	118	114
	N234	128	125
	N326	78	72
	N330	81	102
	N339	96	120
	N356	92	-
	N375	100	-
	N550	44	121
	N660	37	90
modifiziertes Furnace-Verfahren	EB1	111	113
	EB2	125	125
	EB3	96	111
Thermal-Verfahren	N762	31	-
	N774	34	72
	N990	9	-

*geliefert von Sid Richardson Carbon Co

Die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden an den in Tab. 1 aufgelisteten Rußen (Degussa-Hüls AG, Sid Richardson Carbon Co) unterschiedlicher Herstellungs-

verfahren, (Thermal-, Degussa-Gas und hauptsächlich Furnace-Ruß-Verfahren) verschiedener Aggregatstrukturen und Partikelgrößen ausgeführt. Zusätzlich wurden die Furnace-Ruße N134, N220, N339, N539 und N660 graphitiert. Sie dienen ebenso wie Graphitpulver (Sigma-Aldrich) als Referenzsubstanzen. Daneben wurden drei Experimental-Ruße EB1, EB2 und EB3 untersucht. Die drei Experimentalruße entsprechen dabei den Furnace-Rußen (EB1 \cong N220, EB2 \cong N234, EB3 \cong N339), da sie sich in ihren Standard-Kenngrößen nicht unterscheiden. Trotzdem haben diese Experimental-Ruße ein signifikant anderes Verstärkungspotential. Weiterhin wurde ein N220 mit dem Radikalstarter Azoisobutyronitril (AIBN) behandelt (s. u.).

4.1.2 Adsorptive

Die verwendeten Adsorptive mit den in dieser Arbeit wichtigen physikalischen Daten der Gase bei den gewählten Adsorptionstemperaturen sind in Tab. 2 aufgelistet. Argon und Stickstoff wurden aus Stahlflaschen (Firma Linde), die organischen Gase aus Gasdruckdosen (Messer Griesheim AG) entnommen. Die Reinheit der Gase ist besser als > 99%.

Tab. 2: Physikalische Daten [161-163] der verwendeten Adsorptive und Adsorptionstemperaturen T: Molmasse M; kritische Temperatur T_c ; kritischer Druck p_c ; Dampfdruck $p_0(T)$; zweiter Virialkoeffizient B(T); Dichte $\rho_{fl.}(T)$ des kondensierten Gases; Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{verd.}(T)$

Gas	M [g/mol]	T_c [K]	p_c [mbar]	T [K]	$p_0(T)$ [mbar]	B(T) [ml/mol]	$\rho_{fl.}(T)$ [g/ml]	$\Delta H_{verd.}(T)$ [kJ/mol]
Ar	39,95	150,8	48700	87	1020	-221	1,393	6,5
CH ₄	16,04	191,1	46400	112	1010	-313	0,422	13,1
C ₂ H ₄	28,05	283,1	51200	112	4,7	-906	0,623	15,7
				143	155	-500	0,601	14,6
				177	1560	-389	0,558	13,2
				223	10500	-251	0,482	10,6
				233	14500	-230	0,462	9,9
C ₂ H ₆	30,07	305,4	48800	177	666	-527	0,555	13,2
				201	2250	-406	0,528	12,6
				244	10600	-275	0,469	11,6
C ₃ H ₆	42,08	365,1	46000	233	1400	-575	0,603	18,1
				300	12000	-344	0,505	13,9

Gas	M [g/mol]	T _c [K]	p _c [mbar]	T [K]	p ₀ (T) [mbar]	B(T) [ml/mol]	ρ _{fl.} (T) [g/ml]	ΔH _{Verd.} (T) [kJ/mol]
C ₃ H ₈	44,10	370,0	42600	236 300	1300 10000	-665 -382	0,576 0,492	18,5 15,7
1,3-C ₄ H ₆	54,09	425,2	43300	269	1020	-442	0,650	22,6
iso-C ₄ H ₈	56,11	417,9	40000	272 346	1270 10500	-779 -450	0,620 0,520	21,8 16,8
n-C ₄ H ₈	56,11	419,2	40200	272	9250	-779	0,616	21,7
iso-C ₄ H ₁₀	58,12	407,9	36400	260 342	950 10600	-989 -508	0,596 0,490	21,4 15,6
n-C ₄ H ₁₀	58,12	425,2	38000	273	1020	-923	0,601	20,7
N ₂	28,01	126,2	33900	77	1020	-261	0,808	5,6

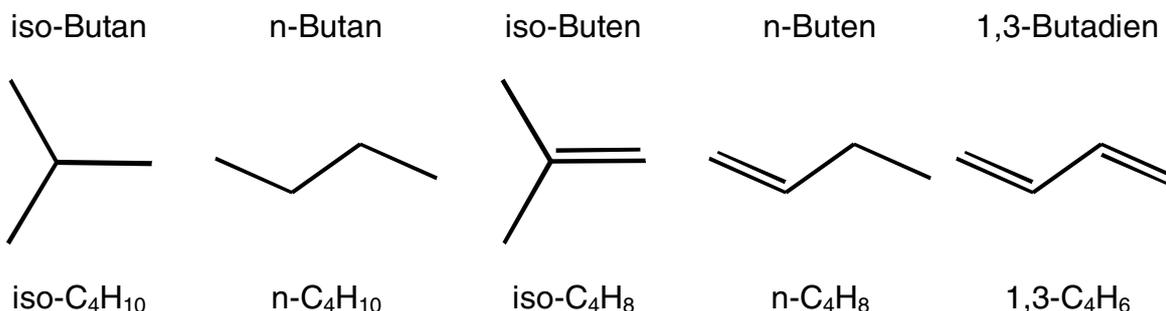


Abb. 12: Struktur und Summenformeln der höhermolekularen verwendeten organischen Gase

Die Strukturformeln der höher molekularen Kohlenwasserstoff Gase sind in Abb. 12 gezeigt. Zur Berücksichtigung der thermischen Transpiration bei niedrigen Drücken ($p < 10^{-2}$ mbar) werden die gaskinetischen Durchmesser der Gase benötigt. Die gaskinetischen Durchmesser der Gase, mit denen Energieverteilungsfunktionen der Adsorptionsplätze bestimmt wurden, sind in Tab. 3 enthalten. Zur Abschätzung der Wechselwirkungspotentiale nach der fraktalen FHH-Theorie (vgl. 3.2.3.4) der Probenoberflächen zu den im Multischichtenbereich adsorbierten Gasen Ethan, Stickstoff und Argon und deren kritischen Filmdicken $z_{\text{krit.}}$ (Gl. (17)) werden noch die Oberflächenspannung γ , der van der Waals'sche Wechselwirkungskoeffizient α und die Monolagendicke a benötigt, die in Tab. 4 angegeben sind.

Tab. 3: Gaskinetische Durchmesser d_{Gas} [nm] einiger verwendeter Gase [164]

C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	1,3- C_4H_6	iso- C_4H_8	n- C_4H_8
0,51	0,55	0,61	0,67	0,67	0,68

Tab. 4: Oberflächenspannung γ [161,163,165] bei T, van der Waals'scher Wechselwirkungskoeffizient α für Graphit [166] und Monolagendicke a nach de Boer [167]

	Ethan	Argon	Stickstoff
α [10^{-49} J/m ³]	5,02*	1,21	1,38
γ [10^{-2} J/m ²]	1,8	1,3	0,85
a [10^{-10} m]	4,0	3,3	3,5

*berechnet nach Gl. (16) mit Werten für $I_{\text{Pot.}}$, $\alpha_{\text{Ads.}}$ und α_{Fest} aus [163]

4.2 Vorbehandlung der Proben

4.2.1 Allgemeines

Alle Proben wurden vor den Untersuchungen extrahiert. Dadurch sollte die Oberfläche der Original-Ruße von teerähnlichen Rückständen aus dem Herstellungsprozess und von dem Verperlungsmittel (Melasse) gesäubert werden. Die Graphitierung einiger Ruße und die AIBN-Behandlung des N220 erfolgte dabei vor der Extraktion. Um eine Verschmutzung der Vakuumapparaturen durch staubfeine Rußteilchen beim Evakuieren zu vermeiden, wurde eine Siebfraction von 0,25 mm bis 0,5 mm Korngröße für die Messungen verwendet.

4.2.2 Extraktion

Die Extraktionen von jeweils 10 g Probe wurden in einer Soxhletapparatur zuerst mit einem Gemisch aus Methanol/Wasser (1:1) und dann mit heißem Toluol je 48 h durchgeführt. Dies geschah in Anlehnung an Untersuchungen von Rußen mit inverser Gaschromatographie [168]. Hiernach wird ein steiler Anstieg der Rußaktivität mit steigender Extraktionsdauer bis 24 h gefunden. Danach wird ein Plateaubereich mit vergleichsweise geringem Anstieg gefunden. Aber auch noch nach vier

Wochen Extraktion mit Toluol wird kein Endzustand erreicht [169]. Abschließend wurden die Proben im Wasserstrahlvakuum bei 40°C getrocknet.

4.2.3 Graphitierung

Die Graphitierungen der Ruße N220, N326, N539 und N550 wurden von der Firma Degussa-Hüls AG bei 2500°C unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der Ruß N134 wurde an der Texas Christian University unter vergleichbaren Bedingungen graphitiert. An diesem Ruß wurden zusätzlich die kristallographischen Konstanten L_a und L_c (vgl. Abb. 3, S. 12) der graphitähnlichen Kristallite vor und nach Graphitierung mittels Raman- und Röntgenstreuung bestimmt (Tab. 5).

Tab. 5: Mit Raman- und Röntgenstreuung bestimmte kristallographische Konstanten L_a und L_c für den Original-Furnace-Ruß N134 und den graphitierten N134g

	L_a [nm]	L_c [nm]
N134	3,82	1,19
N134g	6,43	2,59

4.2.4 AIBN-Behandlung

Um die Energieverteilungsfunktion der Adsorptionsplätze zu beeinflussen, ohne dabei strukturelle Umlagerungen wie bei der Graphitierung an der Rußoberfläche zu erhalten, wurde der Ruß N220 mit dem chemisch stark reaktiven, zur Explosion neigenden Radikalstarter¹⁴ Azoisobutyronitril (AIBN) nach [170] behandelt:

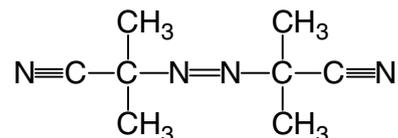


Abb. 13: Strukturformel des Azoisobutyronitrils (AIBN)

¹⁴ Die Radikale werden dabei unter Abspaltung von Stickstoff gebildet.

Dazu wurden 200 g N220 72 h in cis-trans Decalin bei 80°C im Stickstoffstrom gerührt. Danach wurden 20 g AIBN spatelweise über 8 h zugesetzt und weitere 7 Tage gerührt. Nach Abnutschen des Lösungsmittels wurde der feuchte Brei mit Methylenchlorid extrahiert¹⁵, um AIBN- und Decalin-Rückstände zu entfernen. Abschließend wurde der Ruß im Wasserstrahlvakuum bei 40°C getrocknet.

4.3 Volumetrische Gasadsorption

4.3.1 Allgemeines

Zur Messung der Gasadsorptionsisothermen, welche dem Gleichgewichtsdruck p die adsorbierte Stoffmenge $N(p,T)$ zuordnen, wurden zwei volumetrische Gasadsorptionsapparaturen, eine aus Metall (Leckrate $2 \cdot 10^{-4}$ mbar/h) mit Swagelok-Verbindungen und Faltenbalgventilen und eine aus Glas mit gefetteten Hochvakuumschliffhähnen, aufgebaut. Da sich die organischen Gase teilweise im Schliff Fett lösen, wurde die Glasapparatur nur zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen von Argon und Stickstoff vom Monolagen- bis Multilagenbereich ($0,01 < p/p_0 < 1$) zur Ermittlung der oberflächenfraktalen Dimension D_s nach der fraktalen FHH-Theorie verwendet. Mit der Metallapparatur wurden hauptsächlich die Adsorptionsisothermen der organischen Gase vom Sub- bis Monolagenbereich zur Ermittlung der Energieverteilungsfunktion der Adsorptionsplätze ($10^{-7} < p/p_0 \leq 0,15$) und zur Bestimmung von D_s nach der Yardstick-Methode ($0,01 < p/p_0 \leq 0,3$) bestimmt.

Die Apparaturen lassen sich in einen Gaseinlassteil III und eine Messkammer II unterteilen, die mit dem Pumpstand I zur Vakuumerzeugung verbunden sind. Der Pumpstand, bestehend aus einer Öldiffusionspumpe (1) mit entsprechender Vorvakuumpumpe (2), erreicht Drücke von ca. 10^{-6} mbar (Penningmanometer).

Beide Apparaturen arbeiten nach dem gleichen Messprinzip. Zunächst wird die Metallapparatur (Abb. 14) beschrieben und dabei das Messprinzip erläutert, um dann die Unterschiede der Messungen der Glasapparatur zu den Messungen der Metallapparatur zu schildern.

¹⁵ Zum siedenden Methylenchlorid wurde der Radikalfänger Benzonitril zugesetzt.

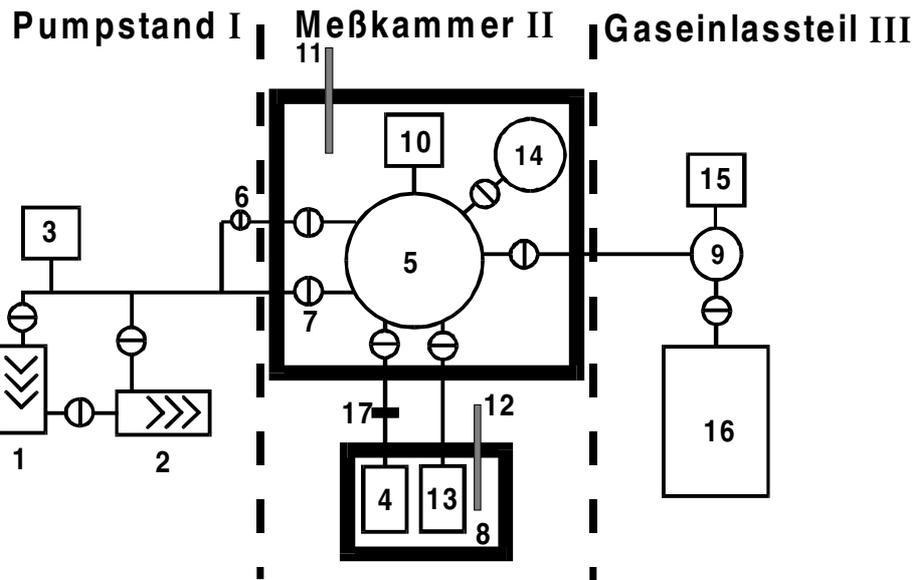


Abb. 14: Schematischer Aufbau einer volumetrischen Gasadsorptionsapparatur: 1 Öldiffusionspumpe, 2 Vorvakuumpumpe, 3 Penningmanometer, 4 Probenraum, 5 Zugabevolumen, 6 Dosierventil, 7 Vakuumventil, 8 Kühlbad, 9 Expansionsvolumen, 10 kapazitive Absolutdrucksensoren, 11 Thermometer, 12 Pt-100-Thermoelement, 13 Referenzprobenröhrchen, 14 kalibriertes Volumen, 15 Manometer, 16 Gasvorrat, 17 Glasfritte (Porosität 1)

4.3.2 Metallapparatur

Vor Beginn der Adsorptionsmessungen muss die Oberfläche der Adsorptionsprobe, befindlich im Probenraum 4, von bereits adsorbierten Gasen befreit werden. Hierzu wird die feinkörnige Rußprobe und das Zugabevolumen 5 zunächst langsam über das Dosierventil 6 und dann schnell über das Vakuumventil 7 evakuiert. Gegen eine Verschmutzung durch Ruß aufgrund zu schnellen Evakuierens ist die Apparatur mit Hilfe einer Glasfritte¹⁶ 17 geschützt. Schließlich wird im Hochvakuum bei 200°C ausgeheizt. Nach Abkühlen der Probe mittels eines geschlossenen Flüssigkeitskreislauf 8 eines Kryostaten oder fest/flüssig Kühlbäder organischer Lösungsmittel (vgl. Tab. 6) für unterschiedliche Adsorptionstemperaturen T wird aus dem Gaseinlassteil durch Expansion in das Volumen 9 und anschließender Expansion in das Zugabevolumen 5 ein Zugabedruck p_z eingestellt, welcher mit gasartunabhängigen kapazitiven Absolutdrucksensoren 10 gemessen wird (Tab. 6). Anschließend wird das Ventil zum vorher evakuierten Probenraum 4 geöffnet und das Gas an der Oberfläche der eingekühlten Probe adsorbiert. Dabei ändert sich der Druck p zum

¹⁶ Porosität 1

einen durch die Adsorption des Gases an der Probenoberfläche, zum anderen aus der Expansion des Gases in das Todvolumen des Probenraumes 4 und der Abkühlung des Gases im Bereich des Probenraumes 4 bei Proben temperatur. Der Gleichgewichtsdruck p kann bei Drücken von $p > 10^{-2}$ mbar mit einem Fehler von $< 5\%$ ermittelt werden und ist vor allen Dingen abhängig von der Adsorptionskinetik an den unterschiedlichen Proben. Die maximale Wartezeit betrug bis zu 120 min. Aus der Differenz $p_z - p$ des Zugabedruckes p_z zum sich einstellenden Gleichgewichtsdruck p kann, bei bekanntem Volumen der Kammern und der Temperatur nach Aufstellung einer Stoffmengenbilanz (s. u.), die bei einem Adsorptionsschritt adsorbierte Stoffmenge N_{Schritt} bestimmt werden. Die Adsorption wurde schrittweise wiederholt. Die zu jedem Gleichgewichtsdruck p zugehörige Stoffmenge $N(p,T)$ entspricht somit der Summe N_{Schritt} . Bei jeder Isotherme wurden 60 bis 120 Messpunkte aufgenommen. Die Temperatur des Zugabevolumens 5 wurde mit Hilfe eines zweiten Kryostaten und einer Styroporisolierung auf $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ geregelt. Die Adsorptionstemperatur T wurde mit einem Pt-100-Thermoelement 12 auf $\pm 0,2$ K genau gemessen und konstant gehalten. Nach Beendigung der Adsorptionsmessungen und nochmaligem Ausheizen der Proben bei 200°C wurden das Zugabe- und das Todvolumen des Probenraumes bei Raumtemperatur durch Expansion des als ideal betrachteten Gases Helium in das kalibrierte Volumen 15 auf ca. $0,5\%$ genau bestimmt. Abschließend wurden die Proben (ca. 100 mg bis 1000 mg) gewogen, da die Proben durch das Ausheizen einen Masseverlust von bis zu 10 mg erleiden.

4.3.3 Glasapparatur

Die Messungen der Argon- und Stickstoffisothermen mit der Glasapparatur erfolgte nach einem ähnlichen Ablauf wie mit der Metallapparatur (s. o.). Die Unterschiede werden im Folgenden genannt:

Wie die Metallapparatur befindet sich die Glasapparatur in einem Styroporkasten zur Wärmeisolierung. Die Temperatur kann jedoch nicht geregelt werden, sodass bei jedem Messpunkt die Temperatur mit Hilfe eines Quecksilber-Thermometers ($\pm 0,1$ K) ermittelt wird. Als Kühlbäder wurden für die Messungen flüssiger Stickstoff

und flüssiges Argon verwendet. Die Kühlbäder wurden mit Hilfe eines Servomotors gerührt. Essentiell ist der Stand des Flüssigkeitsspiegels des Kühlbades (Tab. 6). Durch halbstündliches Nachfüllen der Kühlflüssigkeit wurde dieser weitestgehend konstant gehalten. Da bei der Bestimmung von D_s nach der fraktalen FHH-Theorie der Dampfdruck p_0 ausschlaggebend für die Genauigkeit der Messungen ist, wurde dieser durch Kondensation der Gase im Referenzröhrchen direkt gemessen. Hieraus kann die Adsorptionstemperatur T berechnet werden (s. u.). Die Bestimmung des Zugabe- und des Todvolumens des Proberöhrchens erfolgte durch Expansion des Gases Argon bei Raumtemperatur. Der Anteil des Todvolumens des Probenröhrchens bei Adsorptions- und Raumtemperatur wurde aus den geometrischen Abmessungen des Probenröhrchens und der Masse der Probe (Berechnung des Probenvolumens mit der Dichte $\rho_{\text{RuB}} \approx 1,8 \text{ g/cm}^3$) abgeschätzt. Die Charakteristika der Glasapparatur sind in Tab. 6 denjenigen der Metallapparatur gegenübergestellt.

Tab. 6: Charakteristika der aufgebauten volumetrischen Gasadsorptionsapparaturen

	Metallapparatur	Glasapparatur
Kapazitive Drucksensoren	Burster „Super TJE“, $p_{\text{max.}} = (1400 \pm 2) \text{ mbar}$; MKS Instruments Baratron $p_{\text{max.}} = (100 \pm 0,25) \text{ mbar}$, $p_{\text{max.}} = (1 \pm 0,0025) \text{ mbar}$	Burster „8264 TJE“ $p_{\text{max.}} = (1000 \pm 2) \text{ mbar}$
Einlassvolumina	60 cm^3	60 cm^3
Kalibriervolumina	$71,50 \text{ cm}^3$	$65,95 \text{ cm}^3$
Durchmesser der Kapillaren zum Probenraum (4)	9,9 mm	2,0 mm
Kühlbäder	Kryostat Huber CC180 $200 \text{ K} < T < 370 \text{ K}$, $\pm 0,1 \text{ K}$; fest/flüssig Aceton 177 K; fest/flüssig Pentan 143 K; fest/flüssig Neo-Pentan 112 K;	flüssiger Stickstoff $T = 77 \text{ K}$, flüssiges Argon $T = 87 \text{ K}$

4.4 FTIR-Spektroskopie zur Adsorption von Ethen an N220

4.4.1 Allgemeines

Die infrarotspektroskopischen Messungen wurden mit einem FTIR-Spektrometer (Bruker IFS 113v) mit optischen Aufbauten nach Heidberg [171] in Transmission durchgeführt. Die Probe, N220 auf einem NaCl-(100) Einkristall, befand sich dabei in einer Ultra-Hoch-Vakuum-(UHV)-Gaspumpstand. Es wurden drei Spektren-Serien bei unterschiedlichen Temperaturen in Adsorption (mit steigendem Druck) aufgenommen. Zusätzlich wurden zwei Spektren in Desorption (Druckabnahme) erhalten. Zum Vergleich wurden vor den eigentlichen Messungen mit Ruß Referenzmessungen am NaCl-(100)-Einkristall ohne Rußbelegung durchgeführt.

4.4.2 Probenvorbehandlung

Für die infrarotspektroskopischen Messungen wurde ein NaCl-Einkristall als Trägermaterial verwendet. Der Kristall wurde unter Stickstoffatmosphäre gespalten. Zunächst wurden die IR-Referenzmessungen zur Adsorption von Ethen an dieser NaCl (100) Kristalloberfläche durchgeführt. Danach wurde der Ruß N220 in getrocknetem Cyclohexan mittels Ultraschallbad suspendiert. Einige Tropfen dieser Suspension wurden ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre auf den Einkristall (an beiden Seiten) aufgebracht. Nach Verdampfen des Lösungsmittels hafteten die Rußaggregate am Kristall. Die IR-Transmission des so behandelten Kristalls lag bei ca. 5% im betrachteten Infrarotbereich.

4.4.3 Das Adsorptiv Ethen und relevante Gasspektren

Als Adsorptiv wurde für die IR-spektroskopischen Messungen zur Adsorption von Gasen Ethen (Messer Griesheim, Reinheit > 99,95%) verwendet. Um einen Vergleich von Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen zu ermöglichen, ist in Abb. 15 die Dampfdruckkurve des flüssigen Ethen dargestellt.

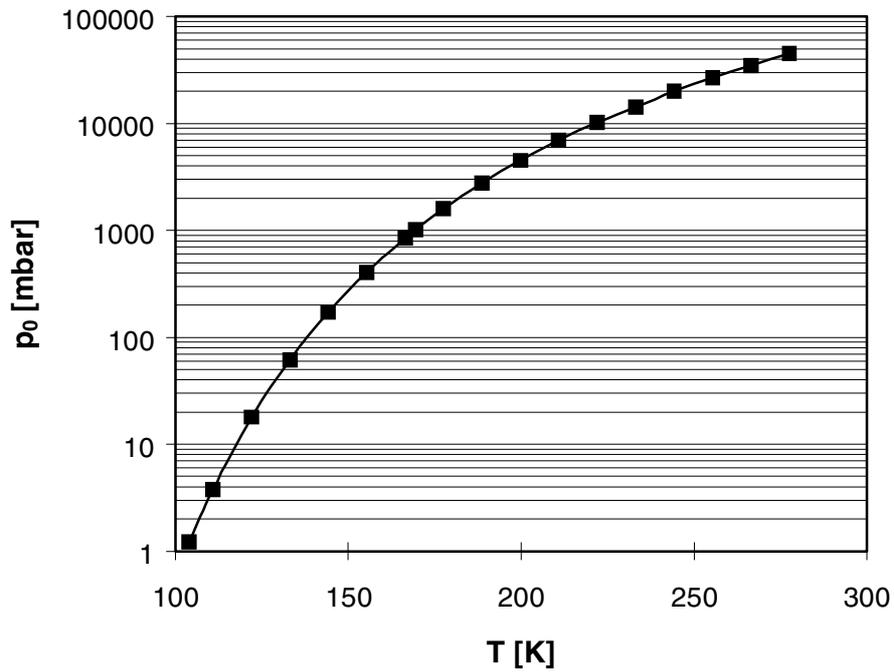


Abb. 15: Dampfdruckkurve $p_0(T)$ des flüssigen Ethens nach Werten in [161]

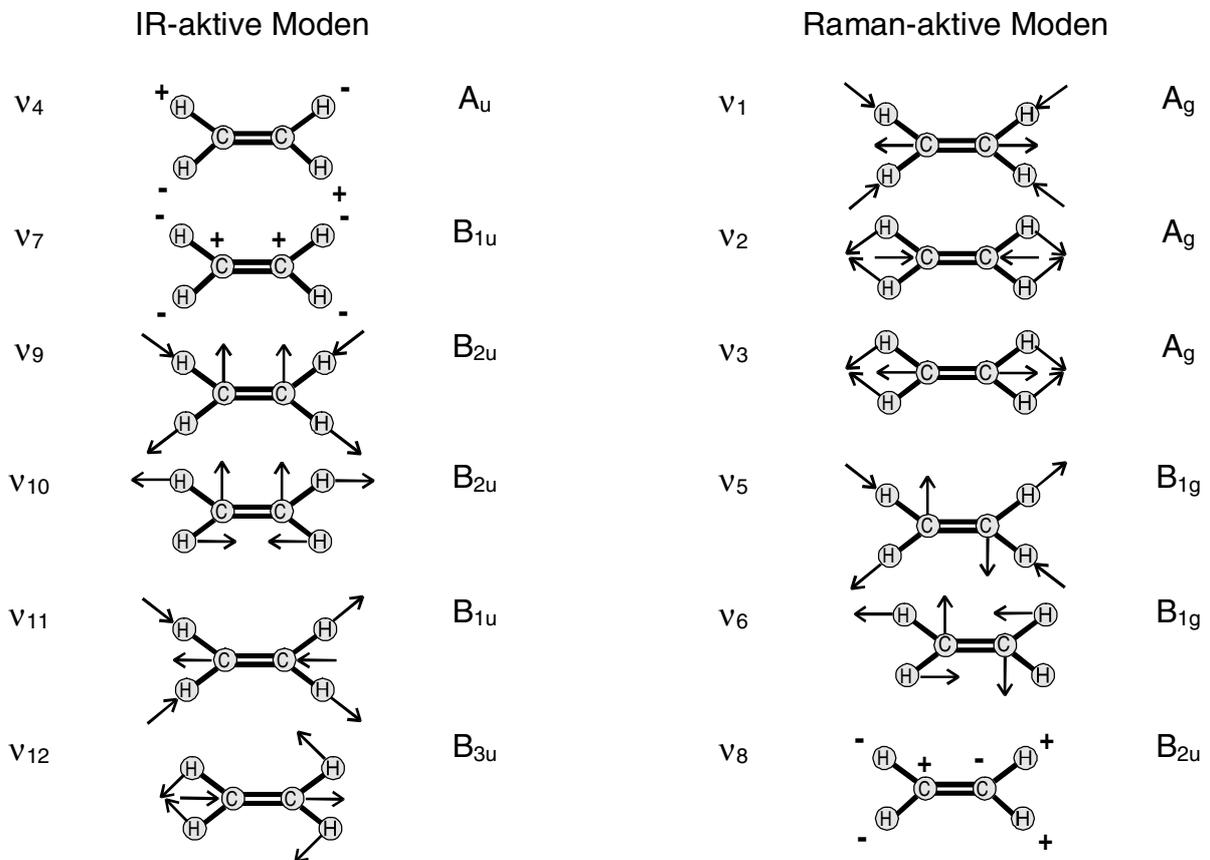


Abb. 16: Darstellung der zwölf IR- und Raman-aktiven Normalschwingungen des Ethens und deren Rassen [173]

Ethen gehört als ebenes Molekül zur Punktgruppe D_{2h} (V_h). Die zwölf Normal-schwingungen des Moleküls sind wegen des Inversionszentrums entweder Infrarot- oder Raman-aktiv. In Abb. 16 sind die IR-aktiven und Raman-aktiven Schwingungen des Ethens zusammengefasst.

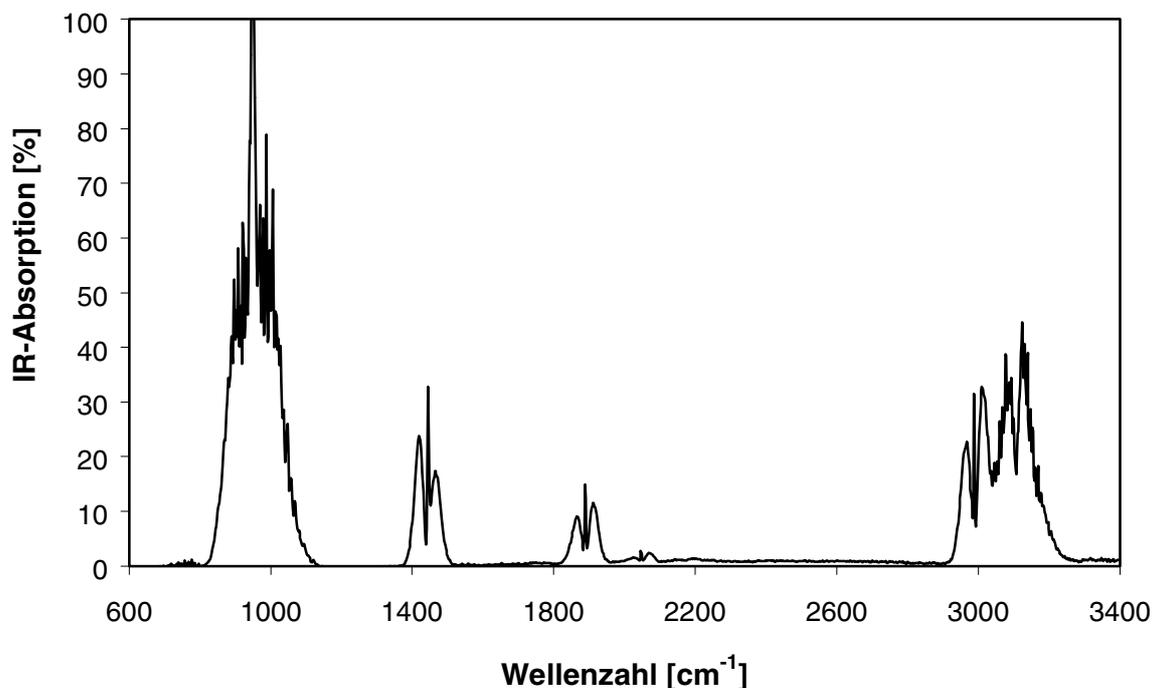


Abb. 17: Ethen-Gasspektrum bei 1000 mbar mit einer Auflösung von 2 cm^{-1}

Tab. 7: IR-aktive Schwingungsmoden [cm^{-1}] zwischen 700 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} des gasförmigen und festen Ethens als auch Ethen adsorbiert an NaCl-Film bei $T = 80 \text{ K}$ und $6 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ [173,172]

	ν_{10}	ν_7	ν_4	ν_6	ν_3	ν_{12}
Gas	810,3	949,2	1027	-	-	1443,5
Flüssigkeit	828	961	-	-	-	1437
Festkörper	820 825	942 948	1036 1042	-	-	1436 1440
Adsorbat	825	970	-	1225	1340	1440 1385

Ein niederaufgelöstes Gasspektrum von Ethen ist in Abb. 17 gezeigt. Es sind fünf verschiedene IR-Banden sichtbar, die der ν_7 , ν_9 , ν_{11} , ν_{12} (vgl. Abb. 16) und einer Kombinationsschwingung $\nu_7+\nu_8$ bei 1900 cm^{-1} zuzuordnen sind. Die ν_4 und die ν_{10} sind nur sehr wenig intensiv. Die zu den IR-Banden gehörigen Frequenzen für den hier interessierenden Bereich zwischen 700 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} sind in Tab. 7 aufgelistet und mit Frequenzen für den Ethen-Festkörper, mit flüssigem Ethen und Ethen adsorbiert an NaCl-Film [173] bei $T = 80\text{ K}$ und $6 \cdot 10^{-4}\text{ mbar}$ verglichen. Beim adsorbierten Ethen sind zusätzlich noch die ν_6 und ν_3 IR-aktiv. Oberhalb von 145 K ist kein Adsorbat an diesem Film nachweisbar. Aus den Filmmessungen ergab sich ein IR-Absorptionsquerschnitt von $\alpha(\tilde{\nu}) = 6 \cdot 10^{-20}\text{ cm}^2$ im Maximum der ν_7 . Messungen [173], am NaCl (100)-Einkristall ergaben nur unterhalb $T < 80\text{ K}$ IR-Banden, die adsorbierten Ethen zuzuordnen sind. Die bei $T = 45\text{ K}$ gefundene Bande ließ sich in drei Banden bei 960 cm^{-1} , 949 cm^{-1} und 938 cm^{-1} entfalten.

Da in [174] vermutet wurde, dass sich Ethan am Glühfaden von Ionisationsmanometern zu Ethen und Ethin umsetzt, sind noch zwei Gasspektren des Ethans und Ethins in Abb. 18 und Abb. 19 gezeigt.

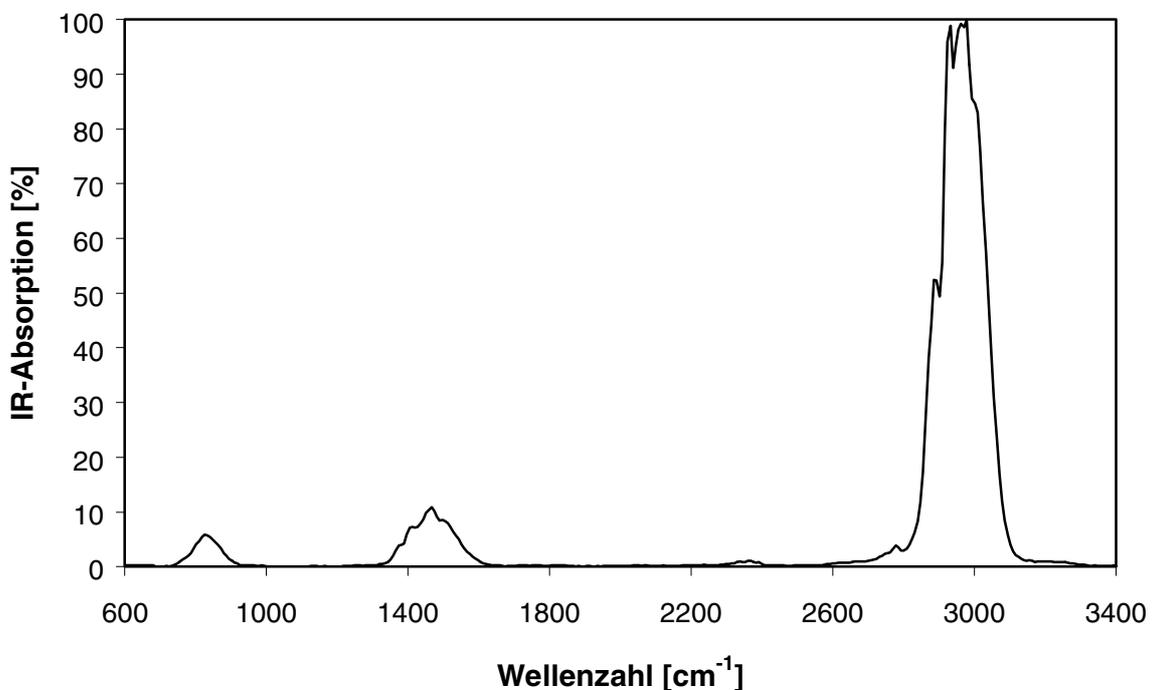


Abb. 18: Ethan Gasspektrum [175]

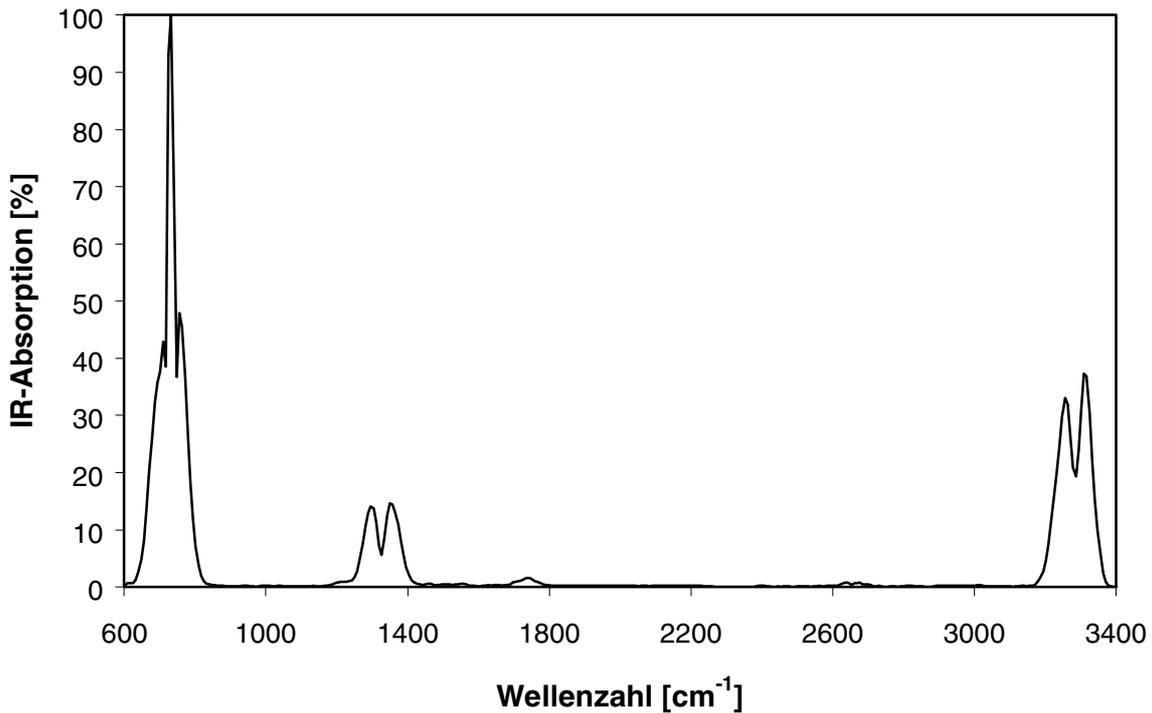


Abb. 19: Ethin Gasspektrum [175]

4.4.4 UHV-Pumpstand und FTIR-Interferometer

Die Untersuchungen wurden mit einem UHV-Pumpstand der Firma Varian durchgeführt. Der schematische Aufbau ist in Abb. 20 gezeigt. Zur Vorvakuum-erzeugung diente eine Turbomolekularpumpe P_2 , die über ein Eckventil E_1 angeschlossen werden konnte. Zur Ultrahochvakuum-erzeugung diente eine Ionen-zerstäuberpumpe P_3 und eine Titan-Sublimationspumpe P_2 . Der Gesamtdruck p im Rezipienten wurde mit einem Ionisationsmanometer V_1 (10^{-11} mbar $< p < 10^{-5}$ mbar) als auch einem Gasreibungsmanometer V_3 (10^{-5} mbar $< p < 10^{-2}$ mbar) bestimmt. Nach Ausheizen des Pumpstandes bei 150°C betrug der Basisdruck 10^{-10} mbar. Die Gaszusammensetzung konnte mit einem Quadrupol-Massen-Spektrometer (Balzers QMG111) analysiert werden. Die Zugabe des Gases Ethen (Gasdruckdose Messer Griesheim, Reinheit 99,95%) erfolgte über ein Gasdosierventil, welches mit dem separat evakuierbaren Gaseinlassteil verbunden war. Der Druck im Gaseinlaßteil war größer als 1013 mbar, um eventuelle Verunreinigungen des Messgases Ethen durch atmosphärische Gase zu vermeiden.

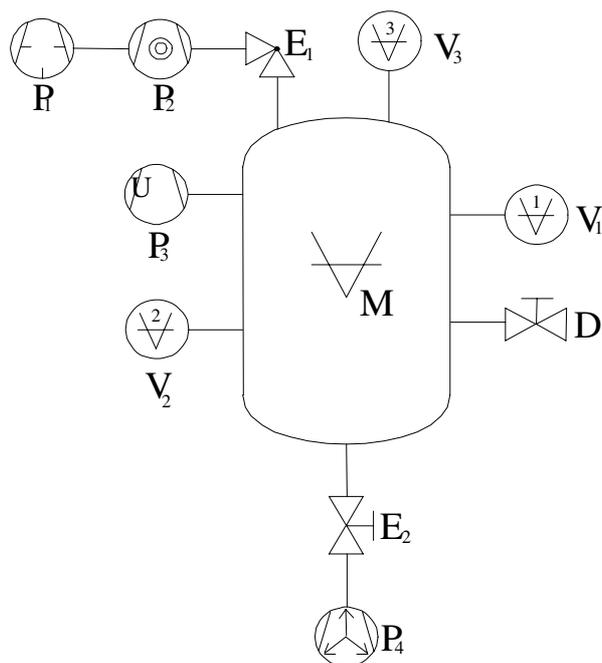


Abb. 20: Vakuumschema des UHV-Pumpstandes der Firma Varian: P₁ Vorvakuumpumpe, P₂ Turbomolekularpumpe, P₃ Titan-Sublimationspumpe, P₄ Ionenzerstäuberpumpe, E₁ Eckventil, E₂ Plattenventil, D Gasdosierventil, V_m Rezipient, V₁ Ionisationsmanometer, V₂ Ionisationsmanometer, V₃ Gasreibungsmanometer

Der Pumpstand wurde über zwei Vitonring gedichtete Adaptionenstücke mit dem evakuierbaren¹⁷ Spektrometer (Bruker IFS113) und einer ebenfalls evakuierbaren externen Detektorkammer mit Optiken nach Heidberg [171] verbunden. Abb. 21 zeigt einen Schnitt durch die Messebene. Das IFS113v ist ein Einstrahl-Interferometer vom Genzeltyp. Nach Modulation der Infrarotstrahlung aus der Lichtquelle im Interferometerkasten wird der IR-Strahl durch ein IR-transparentes KBr-Fenster auf die Probe fokussiert. Mit Hilfe eines beweglichen Probenhalters aus Kupfer wird die Probe in den Strahlengang gebracht. Der Einfallswinkel des IR-Strahls zur Einkristalloberfläche betrug 45°. Die von der Probe transmittierten IR-Strahlen werden dann durch ein weiteres KBr-Fenster auf das Detektorelement gebündelt. Die Funktionsweise des Gerätes IFS113v ist in mehreren Arbeiten bereits ausführlich beschrieben [173,176].

¹⁷ Durch Evakuierung können IR-Absorptionen durch atmosphärische Restgase wie H₂O und CO₂ reduziert werden. Der Druck im Hauptgerät beträgt ca. 10 mbar und im Detektorkasten ca. 0,1 mbar.

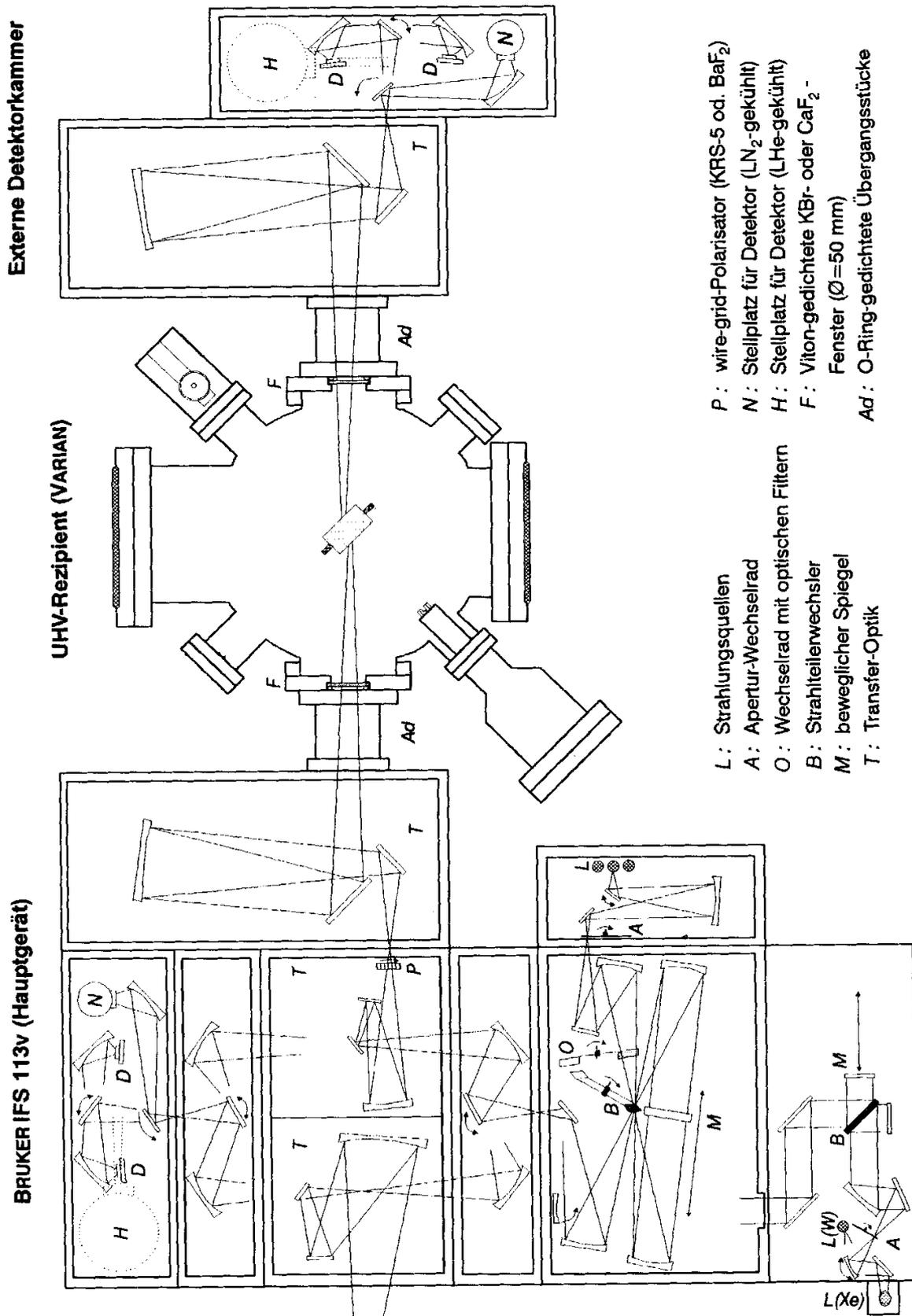
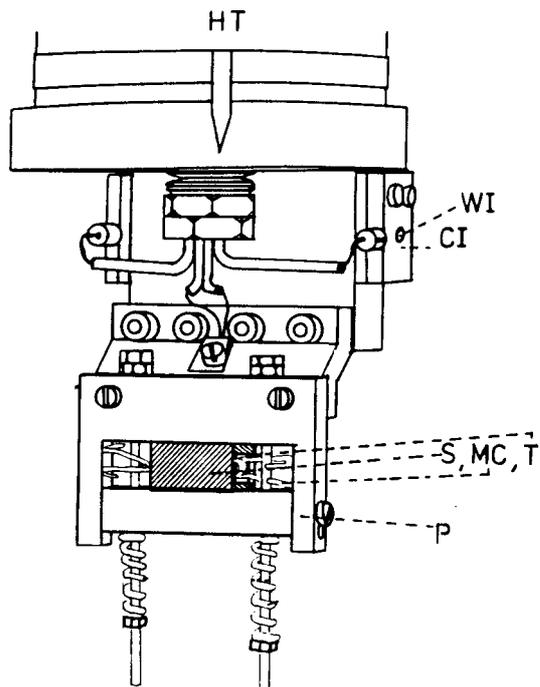


Abb. 21: UHV-Pumpstand mit Interferometer IFS113v

4.4.5 Propenhalter und Kryostat



HT	Kupferboden des Kryostaten
WI	Wolfram-Wendel im Kupferblock
CI	Keramikhalterung der Heizwendel
T	NiCr/Ni-Thermopaar
MC	Molybdänklammer zur Halterung
S	NaCl-Einkristall
P	Probenhalter aus Kupfer
MS	Spiralfedern aus Molybdändraht

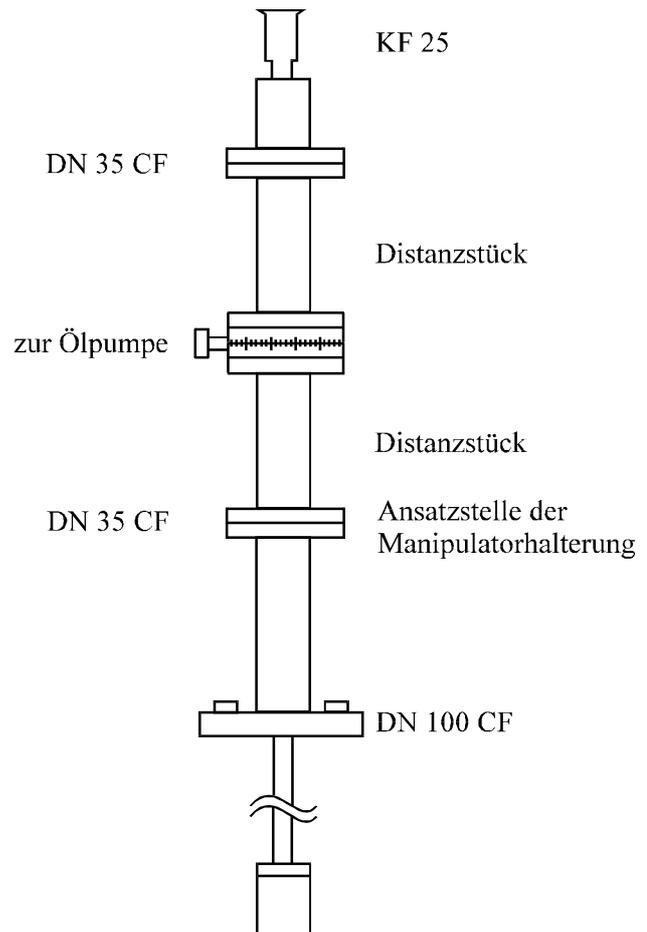


Abb. 22: Verwendeter Probenhalter

Abb. 23: Verwendeter Kryostat

Wegen der hohen thermischen Leitfähigkeit besteht der verwendete Probenhalter (Abb. 22) überwiegend aus Kupfer. Die Einkristall-Probe wurde zwischen zwei Kupferblöcken mittels zwei Molybdänspiralfedern eingespannt. Die Temperatur an der Probe konnte mit einer elektrischen Heizwendel (zum Ausheizen) als auch einem Stickstoffverdampferkryostat (Adsorptionstemperaturen) geregelt werden. Der Probenhalter ist dabei an den Kopf des Stickstoffverdampferkryostaten (Abb. 23) angeschraubt. Zur Kühlung des Kryostatenkopfes kann ein Edelstahlrohr durch den KF25-Anschluss eingeführt werden. Durch dieses Rohr kann dann flüssiger Stickstoff gepumpt werden, welcher dann die tiefen Temperaturen erzeugt. Da sich im Verlauf

der Messungen der thermische Kontakt des Einkristalls zum oberen Kupferblock mehr und mehr verschlechterte, konnten allerdings keine tiefen Temperaturen (80 K) erreicht werden. Gemessen wurde die Temperatur mit einem Ni/NiCr Thermoelement an der Seite des Einkristalls.

4.4.6 Spektrenaufnahme

Vor der jeweiligen Messreihe bei unterschiedlichen Probertemperaturen (135 K, 150 K, 185 K) wurde die Probe bei 200°C über Nacht ausgeheizt. Nach Abkühlen der Probe auf Adsorptionstemperatur wurden Hintergrundeinkanalspektren bei sehr kleinen Drücken ($< 10^{-9}$ mbar) aufgenommen. Die IR-Einkanalspektren von N220 im Gasdurchfluss von Ethen, d. h. geöffnetes Dosierventil bei geöffnetem Plattenventil zur Ionenzerstäuberpumpe bei niedrigen Drücken (10^{-10} mbar bis 10^{-5} mbar) bzw. bei geöffnetem Eckventil zur Turbomolekularpumpe bei Drücken von 10^{-5} mbar bis 10^{-2} mbar, wurden sofort nach Druckerhöhung aufgenommen¹⁸. Der Druck wurde im Verlauf der Spektrenaufnahme auf $\pm 10\%$ konstant gehalten. Temperaturschwankungen am Thermoelement lagen im Bereich von 2 – 3 K während einer Messreihe (Messtag).

Tab. 8: Geräteparameter des IFS113v bei der IR-Spektrenaufnahme

Blende (APT)	2 (5 mm)
Optische Filter (OPF)	0 (kein Filter)
Strahlteiler (BMS)	6 (KBr)
Spiegelgeschwindigkeit (VEL)	11
Detektor	MCT (650 – 1800 cm^{-1})
Auflösung (RES)	1,0 cm^{-1}
Apodisationsfunktion (APF)	B4
Zero-Filling Faktor (ZFF)	2
Scanzahl (NSS)	1024

¹⁸ Auch nach einer Stunde zeigte sich keine signifikante Veränderung des IR-Spektrums.

Alle IR-Einkanalspektren wurden mit einem durch flüssigen Stickstoff gekühlten MCT-Detektor im Bereich von 700 - 1800 cm^{-1} mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} und 1024 Scans, entsprechend einer Aufnahmezeit von ca. 20 min., in Transmission aufgenommen. Die wichtigsten Messparameter des Interferometers IFS113v sind in Tab. 8 zusammengefasst.

Zusätzlich zu den in Adsorption (Druckerhöhung) aufgenommenen Spektren wurden zwei IR-Spektren nach Abschluss der Messreihe bei $T = 150 \text{ K}$ in Desorption ermittelt. Dazu wurde das Dosierventil geschlossen und nach ca. 10-minütigem Abpumpen mit der Ionenzerstäuberpumpe auf 10^{-8} mbar ein erstes Spektrum ermittelt. Nach weiteren drei Stunden Evakuieren wurde ein zweites Spektrum aufgenommen.

4.5 Mikroskopische Untersuchungen (AFM, TEM)

Für die AFM-Messung wurde der Ruß N220 in getrocknetem Cyclohexan suspendiert und eine halbe Stunde im Ultraschallbad behandelt, um die Rußagglomerate in die Primärstruktur zu zerlegen. Die Rußsuspension wurde auf einen frisch gespaltenen KBr-Einkristall mit einer annähernd atomar glatten Oberfläche unter Stickstoffatmosphäre aufgetropft. Nach Trocknen im Vakuum bei 100°C wurde die AFM-Rasterung ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre im „Constant-Force-Modus“ des Raster-Kraft-Mikroskopes „Nanoskop II“ durchgeführt. In der xy-Ebene konnte an einer Probe alle 0,25 nm ein Messpunkt aufgenommen werden, sodass die Kraft, die auf die Nadel wirkt, über eine Fläche von $0,0625 \text{ nm}^2$ gemittelt wird. Die Höhengauflösung über dieser Fläche beträgt maximal 0,08 nm. Der Durchmesser der verwendeten Nadel liegt nach Herstellerangaben im Bereich von 10 bis 40 nm.

Für die TEM-Messungen wurden die jeweiligen Proben, Graphitpulver, graphitierter N220 und der Furnace-Ruß N220, in Methylenchlorid auf dem Rüttler während 10 h suspendiert. Die Suspension wurde auf ein Kupfernetz (Carbon befilmt, 400 mesh) gegeben. Nach Verdunsten des Lösungsmittels wurden Bilder der Proben im Elektronenmikroskop EM 902 der Firma Zeiss mit einer Auflösung von 1 : 85 000 aufgenommen.

5 Auswertung der experimentellen Daten

5.1 Bestimmung der Adsorptionsisothermen

Zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen $\Theta(p,T)$ wurden die Gleichgewichtsdrücke p gemessen (s. o.). Bei sehr kleinen Drücken $p < 10^{-2}$ mbar wurde der gemessene Druck nach Gl. (31) korrigiert, da sich aufgrund eines Temperaturgradienten in der Glaskapillare zum gekühlten Probenraum ein Druckunterschied aufbaut (thermische Transpiration [73]).

$$\frac{p_1}{p_2} = F \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \right) \quad (31)$$

mit:

$$T_2 > T_1$$

$$F = \left(\frac{\pi}{128} y^2 + \frac{\pi}{12} y + \frac{1+2,5y}{1+2y} \right)^{-1}$$

$$y = \frac{D_{\text{Kap.}}}{\lambda} = \frac{p_2 D_{\text{Kap.}} d_{\text{Gas}} \pi \sqrt{2}}{kT}$$

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

$D_{\text{Kap.}}$ ist der Durchmesser der Kapillare (vgl. Tab. 6); d_{Gas} ist der gaskinetische Durchmesser (vgl. Tab. 3); λ ist die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen. Der Druckunterschied über die Länge der Glaskapillare beträgt bei 10^{-4} mbar nach Gl. (31) allerdings nur 10% des gemessenen Druckes, sodass keine großen Auswirkungen auf die Adsorptionsisotherme zu erwarten sind.

Die Adsorptionstemperatur T wurde direkt gemessen oder optional, vor allem bei Adsorption von Argon und Stickstoff im Multischichtenbereich, aus dem gemessenen Dampfdruck p_0 des reinen flüssigen Adsorptivs nach (Gl. (32)) ermittelt. Die Literaturwerte [161] wurden dazu an die Dampfdruckgleichung (Gl. (32)) mit den vier Fitparametern A_0, B_0, C_0, D_0 angepasst.

$$\log p_0 = -\frac{A_0}{T} + B_0 + T \cdot \log C_0 + D_0 \cdot T \quad (32)$$

Über kleinere Temperaturbereiche sind zwei Fitparameter A_0, B_0 ausreichend.

Die adsorbierte Stoffmenge $N(p, T)$ wird aus der Druckdifferenz $p_z - p$ vor und nach Öffnen des Probenventils berechnet. Die Messgase werden als real betrachtet, und aus der Druckdifferenz $p_z - p$ werden mit der Virialgleichung bis zum 2. Virialkoeffizienten $B(T)$ [162] die Änderungen ΔN der Stoffmengen in den einzelnen, vorher kalibrierten¹⁹ Volumina, (Zugabevolumen ΔN_{ZV} , Probenraumvolumen bei Adsorptionstemperatur ΔN_{PVK} und Probenraumvolumen bei Raumtemperatur ΔN_{PVW} berechnet.

$$\Delta N = \frac{(p_z - p)V}{RT + B(T) \cdot (p_z - p)} \quad (33)$$

Die bei einem Adsorptionsschritt i adsorbierte Stoffmenge ΔN_i ergibt sich aus den Änderungen ΔN_{ZV} , ΔN_{PVW} und ΔN_{PVK} nach einer Stoffmengenbilanz (34), da die Gasteilchenzahl im Gesamtvolumen (Probenraumvolumen und Zugabevolumen) bei Öffnen des Probeventils konstant bleibt.

$$\Delta N_i = \Delta N_{ZV} - \Delta N_{PVK} - \Delta N_{PVW} \quad (34)$$

Die auf die Probenmasse m_P bezogene adsorbierte Stoffmenge $N(p, T)$ ergibt sich dann aus der Summe der in den nacheinander durchgeführten Adsorptionsschritten i adsorbierten Stoffmengen ΔN_i :

$$N(p, T) = \frac{1}{m_P} \cdot \sum_0^i \Delta N_i \quad (35)$$

¹⁹ Bei der Volumenkalibration durch Expansion der Gase Argon und Helium in das bekannte Kalibrationsvolumen wird das ideale Gasgesetz angewendet.

Zur Überprüfung der Messgenauigkeiten der Metallapparatur zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen sind zwei unterschiedliche Messungen von Ethen an einer N220 Rußprobe bei niedrigen Drücken miteinander verglichen (Abb. 24).

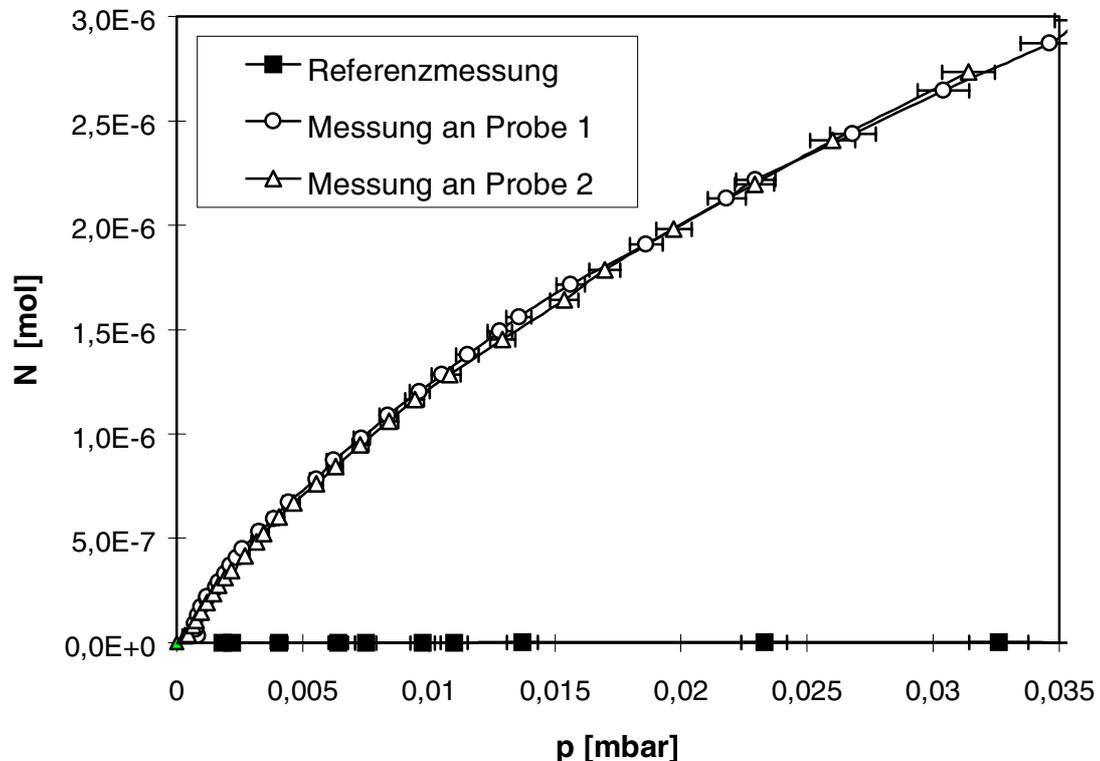


Abb. 24: Adsorptionsisothermen des Ethens an zwei Proben 1 und 2 des N220 im Vergleich zu einer Adsorptionsmessung ohne Probe (Referenzmessung am leeren Probenröhrchen) bei $T = 223 \text{ K}$

Hiernach ist die Reproduzierbarkeit bei der Bestimmung der adsorbierten Stoffmenge N bei p und T auf ca. 0,5% genau. Die Messgenauigkeit ist von der Genauigkeit der Bestimmung des Gleichgewichtsdruckes p gegeben. Zur weiteren Überprüfung der Apparatur wurde eine Adsorptionsisotherme am leeren Probenröhrchen unter vergleichbaren Bedingungen, wie bei Adsorptionsmessungen an Rußen, erstellt. Diese Adsorptionsisotherme verläuft in Abb. 24 auf der x-Achse, da das leere Probenröhrchen nur eine extrem geringe Oberfläche zur Adsorption von Gasteilchen hat. D. h. es sind keine systematischen Fehler bei der Bestimmung von Adsorptionsisothermen von Rußen zu erwarten. Die Reproduzierbarkeit der Messung der Adsorptionsisothermen an unterschiedlichen Proben lag dagegen etwas höher, bei ca. 2%. Dies ist möglicherweise auf die Vorbehandlung (Extraktion) der Proben zurückzuführen.

Zur Bestimmung des Bedeckungsgrades $\Theta = N/N_m$ muss noch die Monolage N_m ermittelt werden. Dies geschieht durch Auftragung der Adsorptionsisothermen $N(p,T)$ entsprechend der BET-Theorie Gl. (5). Die Anpassung erfolgte im Bereich von 0,02 bis 0,15 relativen Drücken p/p_0 . Aus der linearen Regression ergaben sich relative Fehler im Bereich von 1% für N_m . Die Schwankungen mit unterschiedlichen Proben liegen bei 2 bis 3%.

5.2 Bestimmung der oberflächenfraktalen Dimension

Zur Bestimmung von D_s nach der Yardstick-Methode wurden die Monolagenkapazitäten N_m entsprechend Gl. (9) gegen den Adsorptionsquerschnitt σ aufgetragen. Die Monolagenkapazitäten N_m unterschiedlicher Adsorptive wurden nach der BET- (5) oder der Langmuir-Theorie (2) im Bereich von etwa $0,02 < p/p_0 < 0,15$ aus den gemessenen Adsorptionsisothermen bestimmt. Die N_m -Werte nach dem Verfahren von Langmuir liegen dabei etwa 10% bis 20% höher als die N_m -Werte nach BET. Üblicherweise werden die Adsorptionsisothermen nach BET im Druckbereich von $0,05 < p/p_0 < 0,30$ ausgewertet [177]. Diese Werte liegen dann bis zu 7% niedriger als die Werte bestimmt im Druckbereich von $0,02 < p/p_0 < 0,15$.

Die Adsorptionsquerschnitte σ wurden nach den unter 3.2.3.3 beschriebenen unterschiedlichen Verfahren aus Literaturdaten [146] erhalten. Der Adsorptionsquerschnitt σ_p wurde aus der Dichte der reinen kondensierten Messgase bei der Adsorptionstemperatur T berechnet. Diese Werte weichen um $< 6\%$ von den Adsorptionsquerschnitten σ_c , bestimmt aus den kritischen Daten der Messgase, ab. Im Vergleich hierzu weichen die Adsorptionsquerschnitte σ_x aus Vergleichsmessungen [146] bis zu 50% von σ_p und σ_c ab.

Der absolute Fehler $F_{abs.}$ aus der linearen Regression bei der Ermittlung von D_s ist abhängig vom Bestimmungsverfahren des Adsorptionsquerschnittes σ und der Monolagenkapazität N_m . Für σ_p und N_m , bestimmt aus der BET-Theorie im Bereich $0,02 < p/p_0 < 0,15$, liegt der Fehler für D_s zwischen $0,02 \leq F_{abs.} \leq 0,08$, während für andere Werte σ und N_m , insbesondere aber für Adsorptionsquerschnitte σ_x , sehr große absolute Fehler $F_{abs.} \approx 0,2$ aus der linearen Regression erhalten werden.

Als zweite Möglichkeit zur Bestimmung der oberflächenfraktalen Dimensionen D_s wurde die fraktale FHH-Theorie angewendet. Hiernach wurden die oberflächenfraktalen Dimensionen von Furnace-Rußen aus den Steigungen einer doppelt logarithmischen Auftragung $\log N/N_m$ gegen $\log(\ln(p_0/p))$ (Gl. (18)) hauptsächlich aus N_2 -Adsorptionsisothermen ermittelt. Dabei wurden die Messpunkte berücksichtigt, die einen maximalen Korrelationskoeffizienten R^2 bei linearer Regression ergeben. Da für alle untersuchten Original-Furnace-Ruße dieser Koeffizient hoch ist ($R^2 > 0,999$), wird der absolute Fehler durch die Genauigkeit der Messung des Dampfdruckes p_0 und dessen Schwankungen (± 5 mbar) im Laufe des Messtages bestimmt. Der absolute Fehler für den Wert von D_s der Original-Furnace-Ruße liegt demzufolge bei $\pm 0,01$. Bei den graphitierten Rußen und bei Graphitpulver liegt der Fehler aufgrund des wesentlich schmalen Regressionsbereiches (s. u.) bei $\pm 0,05$.

Die minimalen und maximalen mittleren Filmdicken z (Cut-Off-Längen), die den Skalenbereich mit einheitlicher oberflächenfraktalen Dimension D_s festlegen, werden nach Gl. (13) aus den Endpunkten der Regressionsgeraden errechnet. Hierzu wird N_m wieder nach der BET-Theorie (5) aus den Adsorptionsisothermen im Bereich von 0,02 bis 0,15 relativen Drücken p/p_0 bestimmt. Die mittlere Filmdicke a einer Monolage N_m aus Gasteilchen wird nach de Boer [167] aus dem spezifischen Volumen V_{Adsorpt} der adsorbierten Schicht und der absoluten Oberfläche A_{Probe} der Probe erhalten.

$$a = \frac{V_{\text{Adsorpt}}}{A_{\text{Probe}}} = \frac{M}{N_A \sigma_p \rho_{\text{fl}}} \quad (36)$$

Die Genauigkeit der Absolutwerte für die ermittelten mittleren Filmdicken a ist dabei nicht abhängig von den experimentellen Messgrößen, sondern von den Annahmen der Modelle nach BET und de Boer. Die Werte für die Längenskalenbereiche können deshalb nur als Richtwerte verstanden werden.

5.3 Bestimmung der isosteren Adsorptionswärmen

Die isostere Adsorptionswärmen $q_{\text{ads.}}$ im Submonolagenbereich ($\Theta < 1$) für Ethen am N220 wurden entsprechend Gl. (24b) aus Adsorptionsisothermen bei $T_1 = 223$ K und einer Adsorptionsisotherme $T_2 = 233$ K nach Gl. (24c) erhalten. Die isosteren Adsorptionswärmen $q_{\text{ads.}}$ des Ethans im Multischichtenbereich ($\Theta > 1$) wurden aus den Adsorptionsisothermen bei $T_1 = 177$ K und $T_2 = 201$ K ermittelt.

$$q_{\text{ads.}} = -R \cdot \left(\frac{\ln p_1 - \ln p_2}{1/T_1 - 1/T_2} \right)_{\Theta} \quad (24c)$$

Abhängig vom Bedeckungsgrad schwanken die Messwerte um 1 kJ/mol bis 2 kJ/mol bei $\Theta < 0,01$. Bei $\Theta > 0,1$ beträgt die Messgenauigkeit 0,1 kJ/mol.

5.4 Bestimmung der Energieverteilungsfunktion der Adsorptionsplätze

Die Energieverteilungsfunktion $f(Q)$ wurde nach dem Ansatz Gl. (19a) mit Hilfe eines iterativen analytischen Verfahrens [74,99-101] basierend auf numerischer Integration aus den Adsorptionsisothermen ermittelt, wobei die gemessenen Isothermen $\Theta(p,T)$ nach der BET-Theorie (Gl. (5)) bis hin zu hohen Drücken $p \rightarrow p_0$ extrapoliert wurden, um auch den Bereich bei kleinen Wechselwirkungsenergien Q abzudecken. Der zugrunde liegende Algorithmus der zur Auswertung nach diesem Verfahren erstellten Software ist in Abb. 25 dargestellt und im Folgenden beschrieben:

Die integrale Energieverteilungsfunktion $F(Q)$ in Gl. (19b) wird aus der gemessenen „globalen“ Isotherme $\Theta(p,T)$ und der lokalen Modellisotherme $\theta(p,T,Q)$ ermittelt. Als Modellisotherme können Isothermen der Form $\theta = bp/(1 + bp)$ mit $b \sim e^{Q/RT}$, wie die in Kapitel 3.2.2 beschriebenen, gewählt werden. Hier wird vornehmlich Gl. (20) unter Berücksichtigung der Multischichtadsorption und der lateralen Wechselwirkungen verwendet. Zur Anpassung von F_i an die gemessene globale Isotherme $\Theta(p)$ wird zunächst eine Ausgangsfunktion F_1 in Abhängigkeit einer Konstanten b (entsprechend Gl. (2a)) gewählt, indem $b = 1/p$ gesetzt wird. Die Modellisotherme $\theta(bp)$ wird in diesem ersten Schritt $i = 1$ durch eine Stufenfunktion mit der Stufe bei

$b_p = 1$ ersetzt. Dies entspricht der Situation der Adsorption von Gasen bei $T = 0$ K, wenn keine lateralen Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Werden diese berücksichtigt, ist $b_p = b_{FG}$ (Gl. (3)). Bei $T = 0$ K werden die Adsorptionsplätze in strikter Reihenfolge mit sinkenden Wechselwirkungsenergien Q bei steigendem Druck p besetzt. Der Bedeckungsgrad Θ bei einem Druck p entspricht dann dem Bruchteil der Adsorptionsplätze mit Q_i oder größer als Q_i . Dieser Bruchteil ist aber genau die Fläche unter der Energieverteilungsfunktion $f(Q)$ von ∞ bis Q_i ($\infty > Q \geq Q_i$). D. h. die beobachtete „globale“ Isotherme $\Theta(1/p)$ entspricht der ersten ($i = 1$) angepassten integralen Energieverteilungsfunktion $F_1(b)$ (vgl. Abb. 25a). Nach Gl. (19b) kann daraus ein Wert für den berechneten Bedeckungsgrad $\Theta_{ber.}(p)$ beim Gleichgewichtsdruck p ermittelt werden, indem die Werte für die lokale Modellisotherme $\theta(b_p)$ (Abb. 25b) als Funktion von b bei konstant gehaltenem p gegen die Werte der integralen Verteilungsfunktion $F_i(b)$ bei entsprechendem b aufgetragen werden. Die Werte für die Fläche (Abb. 25c) unter diesen Kurven $\theta(F_i)$ für verschiedene Drücke p ergibt die berechnete Adsorptionsisotherme $\Theta_{ber.}(p)$.

Die weitere Anpassung an die gemessene Adsorptionsisotherme Θ geschieht durch den Iterationsschritt $F_{i+1} = F_i \cdot \Theta / \Theta_{ber.}$. Bedingung bei diesem Iterationsschritt ist, dass die Werte für F_{i+1} mit steigendem b nicht größer werden, d. h. $F_{i+1}(b_1) \geq F_{i+1}(b_2)$ mit $b_1 < b_2$ ist. Andernfalls wird $F_{i+1}(b_1) = F_{i+1}(b_2)$ gesetzt, um negative $f(Q)$ -Werte auszuschließen. Zur Minimierung der Auswirkungen von Schwankungen der Messpunkte wurden die Adsorptionsisothermen $\Theta_{ber.}$ entsprechend den Messgenauigkeiten der jeweiligen Isothermen über maximal 5 Messpunkte geglättet. Die Glättung wirkt sich nur bei schmalen Energieverteilungsfunktionen als Verbreiterung aus. Glättung bedeutet dementsprechend eine geringere Auflösung.

Ab dem zweiten Iterationsschritt i wird statt der Stufenfunktion das Adsorptionsmodell $\theta(p, T, Q)$ nach Gl. (20) gewählt. Wird von einer statistischen Verteilung der Adsorptionsplätze mit Q auf der Oberfläche ausgegangen, kann der globale Bedeckungsgrad Θ als Belegungswahrscheinlichkeit des Nachbarplatzes zur Berechnung des Parameters b_{FG} nach Gl. (3) verwendet werden. Hier wird jedoch der lokale Bedeckungsgrad θ als Wahrscheinlichkeit gewählt. Dies entspricht einer pflaster-

weisen (engl.: patchwise) Verteilung von Adsorptionsplätzen mit Q_i , d. h. Adsorptionsplätze mit einheitlichem Q_i sind zu Inseln zusammengelagert.

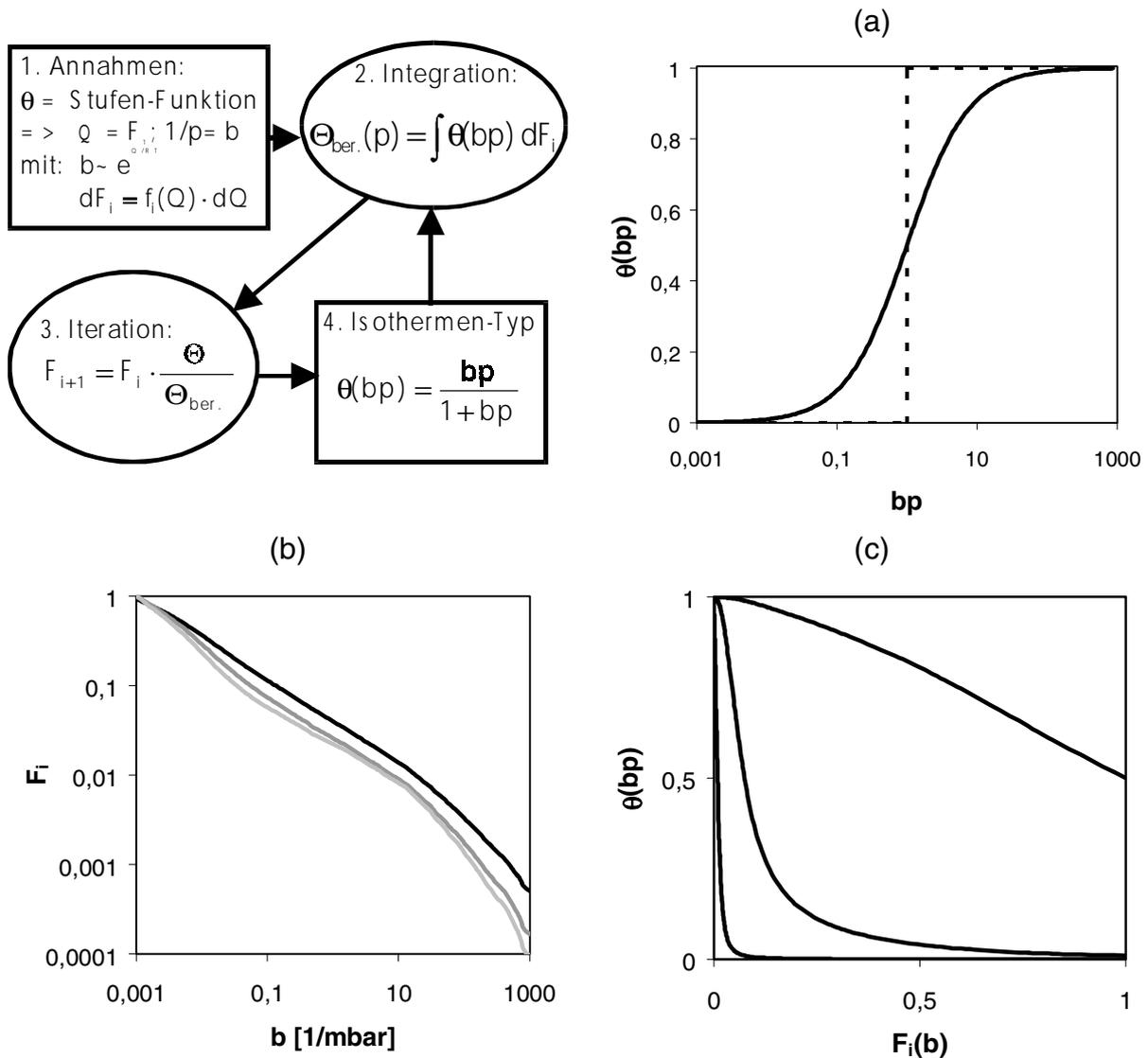


Abb. 25: Schematische Darstellung des iterativen analytischen Verfahrens basierend auf numerischen Integration zur Bestimmung der Energieverteilungsfunktion der Adsorptionsplätze [74,99]; Erläuterung vgl. Text

Die Iterationen wurden in dieser Arbeit so lange wiederholt, bis sich der Korrelationskoeffizient R^2 zwischen Θ und $\Theta_{ber.}$ nur noch geringfügig veränderte, was üblicherweise nach ca. 10 bis 20 Schritten der Fall ist. Aus dem entsprechenden $F_i(b)$ wird durch graphische Differentiation und Berechnung von Q aus b (Gl. (3)) die Energieverteilungsfunktion $f(Q)$ der Adsorptionsplätze erhalten. Der Adsorptionsquerschnitt σ kann aus dem Volumen des flüssigen reinen Adsorptivs bei T ermittelt werden; Frenkels charakteristische Adsorptionszeit wird mit $\tau_0 \approx 5 \cdot 10^{-13}$ s angenommen, da

für adsorbierte Gase in der Literatur [74,136] Werte im Bereich von $10^{-13} \text{ s} < \tau_0 < 10^{-12} \text{ s}$ angegeben werden. Variation dieses Wertes τ_0 bewirkt eine Verschiebung auf der x-Achse um 1 - 2 kJ/mol.

Die mit dem beschriebenen Verfahren bestimmten Energieverteilungsfunktionen sind abhängig von der gewählten Modellisotherme. Außerdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass es auch noch andere Verteilungsfunktionen gibt, mit denen die gemessenen Isothermen beschrieben werden können. Es ist aber möglich, Energieverteilungsfunktionen anzugeben, die die Isotherme innerhalb der Messgenauigkeit beschreiben. Aus der Messgenauigkeit bei der Bestimmung von $\Theta(p,T)$ ergeben sich Schwankungen um $\pm 1\%$ bis maximal $\pm 10\%$ bei der Bestimmung von $f(Q)$.

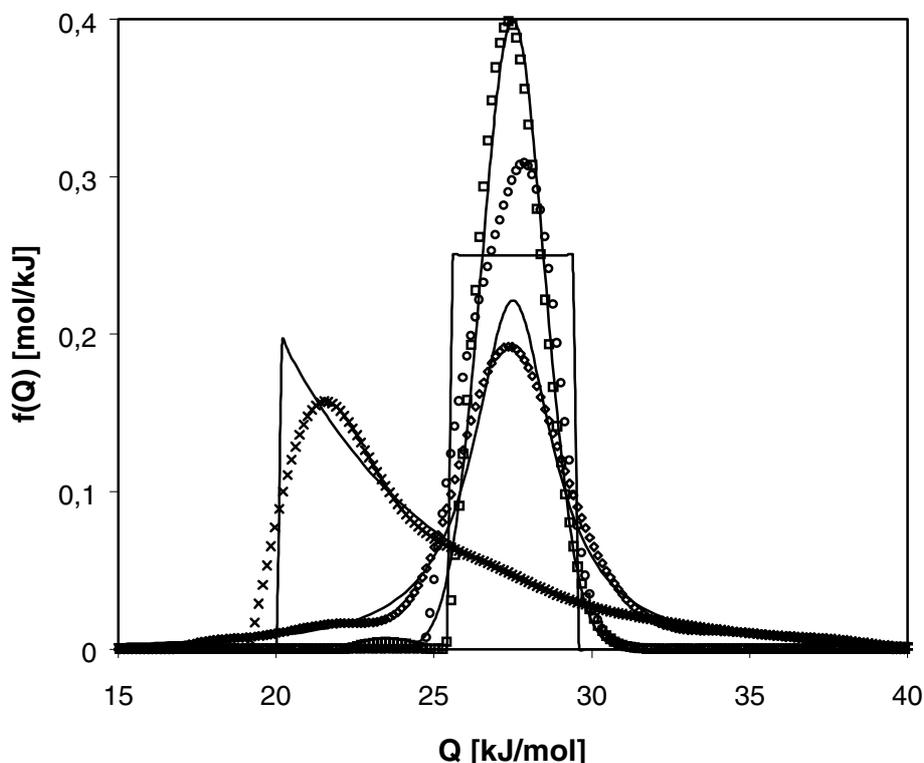


Abb. 26: Test des analytisch iterativen Verfahrens basierend auf numerischer Integration [74,99] zur Bestimmung der Energieverteilungsfunktion $f(Q)$ durch Vergleich der theoretisch vorgegebenen Energieverteilungsfunktionen $f_{\text{vorg.}}(Q)$ (durchgezogene Linien) mit zurückermittelten Funktionen $f_{\text{zurück}}(Q)$ (Symbole): (X) Exponentialfunktion, (O) Rechteckfunktion, (◇) Lorentzfunktion, (□) Gaußfunktion

Um das beschriebene Bestimmungsverfahren von $f(Q)$ zu testen, wurden verschiedene Energieverteilungsfunktionen $f_{\text{vorg.}}(Q)$ theoretisch vorgegeben. Aus diesen Verteilungsfunktionen $f_{\text{vorg.}}(Q)$ wurden dann mit dem Modell nach Langmuir (2) als lokale Isotherme $\theta(p,T,Q)$ die „globale“ Adsorptionsisotherme $\Theta_{\text{vorg.}}(p,T)$

vorgegeben. Daraus konnten mit dem analytisch iterativen Verfahren wieder Energieverteilungsfunktionen $f_{\text{zurück}}(Q)$ zurückermittelt werden. In Abb. 26 sind die zurückermittelten Funktionen $f_{\text{zurück}}(Q)$ den vorgegebenen $f_{\text{vorg.}}(Q)$ gegenübergestellt. Im Großen und Ganzen wird die Form der vorgegebenen Verteilungsfunktionen mit dem Verfahren gut beschrieben. Nur die „eckigen Funktionen“ werden abgerundet.

5.5 Bearbeitung der IR-Spektren

Die IR-Transmissionsspektren von N220 im Durchfluss von Ethen wurden durch Division der Einkanalspektren bei p und T durch das Referenzeinkanalspektrum bei sehr niedrigen Drücken $p < 10^{-9}$ mbar und der gleichen Temperatur T ermittelt. Infolge von kurzfristigen Instabilitäten des Gerätes während der Messung als auch langfristiger Drifts der Basislinie über einen Messtag erfolgte eine Basislinienkorrektur der Transmissionsspektren. Diese Basislinienkorrektur ist für typische Transmissionsspektren eines mit Ruß belegten Kristalls und eines unbelegten NaCl-Einkristalls in Abb. 27 dargestellt. Die eingezeichneten Geraden wurden zu den Spektren addiert. Außerdem wurden die Transmissionsspektren nach Gl. (37) in IR-Absorptionsspektren umgewandelt, sodass die Basislinie auf der x-Achse bei 0% IR-Absorption verläuft.

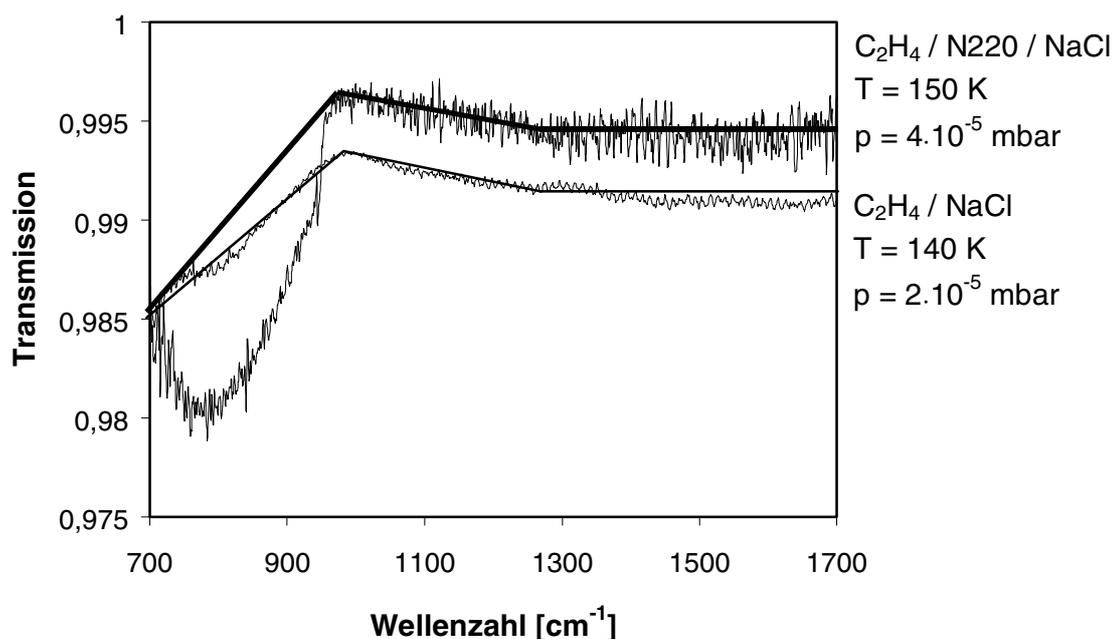


Abb. 27: Darstellung der Basislinienkorrektur zweier beispielhafter IR-Spektren zur Adsorption von Ethen an NaCl (100) und an N220/NaCl (100)

$$A(\tilde{\nu}) = 1 - T(\tilde{\nu}) \quad (37)$$

Da Ruß im betrachteten Spektralbereich die IR-Strahlung stark absorbiert, konnte nur eine geringe Strahlungsintensität am Detektor aufgefangen werden, sodass für die Messungen am rußbelegten NaCl im Vergleich zum unbelegten NaCl nur ein sehr niedriges Signalrauschverhältnis erhalten wurde.

Ein Maß für den Bedeckungsgrad Θ ist die Fläche unter der Spektralbande (integrale Absorptionen). Die Fläche kann durch numerische Integration erhalten werden. Da die Spektren sehr verrauscht sind, hat die Basislinienkorrektur einen erheblichen Einfluss auf die Bestimmung der integralen Absorptionen. Bei niedrigen Drücken sind Fehler von 100% möglich. Durch Auftragung der Fläche der Spektralbande gegen den Gleichgewichtsdruck können Adsorptionsisothermen erhalten werden. Aus diesen Isothermen sind dann nach Gl. (24b) wieder isostere Adsorptionswärmen q_{ads} bestimmbar. Der absolute Fehler aus linearer Regression bei nur drei Messpunkten liegt allerdings bei ± 5 kJ/mol.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Fraktalität der Rußoberflächen

6.1.1 Allgemeines

Die Möglichkeiten der fraktalen Geometrie [88] zur Beschreibung selbstähnlicher Objekte bzw. ungeordneter Strukturen nutzend, wurde die Oberflächenrauheit von Rußen bislang mit Streumethoden [90-92], Raster-Kraft-Mikroskopie [59] und mit der Technik der volumetrischen Adsorption von Gasen untersucht [93-98]. Die bisherigen Untersuchungen an Furnace-Rußen sind sehr widersprüchlich (s. u.). Einerseits werden die Ruße als glatt, andererseits als sehr rau angesehen. Weiterhin ist nicht geklärt, ob die Rauheit der Ruße sich systematisch mit den Partikelgrößen oder Aggregatstrukturen (ausgedrückt durch die Kenngrößen der spez. Stickstoffoberfläche und der DBP-Zahl) ändert oder nicht.

Die geometrische Rauheit bei mikroskopischen Längenskalen (< 10 nm) einer Vielzahl technisch relevanter Ruße unterschiedlicher Herstellungsverfahren und Kenngrößen (DBP-Zahl und Stickstoffoberfläche) wurde hier hauptsächlich mit der volumetrischen Gasadsorption untersucht. Dazu wurden N_2 -Isothermen bei $T = 77$ K im Multilagenbereich bestimmt und nach der neueren fraktalen FHH-Theorie [102,103] ausgewertet. Diese Theorie bietet gegenüber klassischen Methoden zur Bestimmung der Mikroporosität von Rußen, wie α_s - oder t-Plot [4,167,178], den Vorteil, dass kein nicht poröses Referenzadsorbens gewählt werden muss. In der Natur sind bei sehr kleinen Längenskalen glatte Oberflächen nur sehr selten realisiert.²⁰ Nachteilig bei der Auswertung nach der fraktalen FHH-Theorie ist jedoch, dass nicht immer entschieden werden kann, ob nach Gl. (18a) für den FHH-Bereich oder nach Gl. (18b) für den CC-Bereich ausgewertet werden muss, sodass unter Umständen noch weitere Methoden herangezogen werden müssen. Eine mögliche Methode ist die sogenannte Yardstick-Methode [104-107]. Im Unterschied zur fraktalen FHH-Theorie müssen bei dieser Methode mehrere Adsorptionsisothermen bestimmt werden, sodass der zeitliche Aufwand hoch ist. Außerdem gibt es unterschiedliche Theorien und Ansätze zur Bestimmung der Monolagenkapazitäten

²⁰ Extrem glatte Oberflächen sind z. B. bei Einkristallen realisiert. Einkristalle eignen sich jedoch nicht als Referenzsubstanzen bei der volumetrischen Gasadsorption, da sie zu geringe Oberflächen haben.

N_m [131,140,179] und der Adsorptionsquerschnitte σ [146], welche unterschiedliche Werte liefern. Deshalb wurden unterstützend zu den Gasadsorptionsmessungen mikroskopische Methoden, Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) und Raster-Kraft-Mikroskopie (engl.: AFM), angewendet. Im Gegensatz zu den Gasadsorptionsmessungen, aus denen die Rauheit der gesamten Oberfläche ermittelt werden kann, wird bei jeder mikroskopischen Messung allerdings nur ein Teil der Oberfläche untersucht. Zur weiteren Überprüfung der Gasadsorptionstheorien wurden neben den technisch relevanten Rußen thermisch behandelte (graphitierte) Ruße und Graphitpulver als modellhafte Referenzsubstanzen untersucht. Diese Substanzen sollten eine eher flachere Oberfläche aufweisen und daher niedrigere oberflächenfraktale Dimensionen ergeben.

Um einen ersten Anhaltspunkt zur geometrischen Rauheit von Rußen zu geben, werden dann die Resultate der mikroskopischen Messungen gezeigt. Daraufhin wird die Yardstick-Methode kritisch betrachtet und die Ergebnisse an einigen wenigen Rußen, N220, EB1 und graphitierter N220g, als auch Graphitpulver C gezeigt. Diese Ergebnisse werden dann den Ergebnissen der fraktalen FHH-Theorie gegenübergestellt und die Rauheit einer Vielzahl von Furnace-Rußen miteinander verglichen. Am Schluss des Kapitels werden bisherige Untersuchungen anderer Forschergruppen zur Oberflächenrauheit von Rußen und zur Yardstick-Methode als auch zur fraktalen FHH-Theorie kurz zusammengefasst.

6.1.2 Mikroskopie

6.1.2.1 Einleitung

Mit der Transmissions-Elektronen-Mikroskopie soll untersucht werden, inwieweit sich die Graphitierung auf die Primärstruktur (Partikelgröße des Rußes und Aggregatmorphologie) auswirkt. Die Rauheit der Oberfläche kann nur oberhalb einer Längenskala von wenigen Nanometer untersucht werden. Mit der Raster-Kraft-Mikroskopie sind im Vergleich zu den TEM-Aufnahmen prinzipiell höhere Auflösungen bis hin zu atomaren Auflösungen möglich, sodass die Rauheit bei sehr kleinen Längenskalen eines Primärpartikels untersucht werden kann [59].

6.1.2.2 Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM)

In Abb. 28 sind die TEM-Aufnahmen eines Original-Furnace-Rußes N220 und des graphitierten N220g dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Partikelgrößen des Original-N220 bei ca. 20 nm bis 50 nm liegen. Graphitierung verändert dabei weder die Partikelgröße noch die Struktur des Aggregates. Die geometrische Rauheit bei großen Längenskalen vom graphitierten Ruß und vom Original-Ruß sollte daher identisch sein. Außerdem erscheinen die Partikel des graphitierten Rußes eher polyedrisch, während die Partikel des Originalrußes rund sind. Dies ist in Übereinstimmung mit hochauflösenden TEM-Messungen aus der Literatur [4,53]. Die polyedrische Form lässt bereits eine glattere Primärpartikeloberfläche des graphitierten Rußes vermuten.

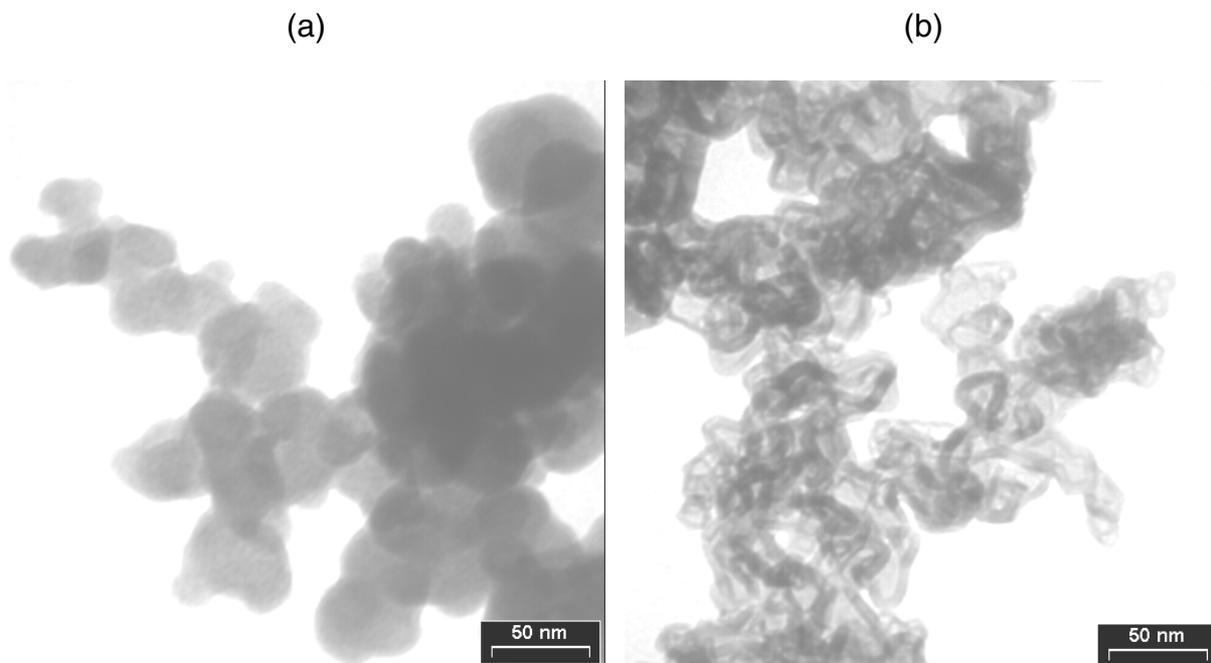


Abb. 28: TEM-Aufnahmen eines (a) Original-Furnace-Rußes N220 und (b) eines graphitierten Furnace-Rußes N220g.; Vergrößerung 85000 : 1

6.1.2.3 Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM)

In Abb. 29a ist eine Aufsicht auf einen mit dem Originalruß N220 belegten KBr-Einkristall gezeigt. Es sind verschiedene Erhebungen auf diesem Einkristall sichtbar. Ein vergrößerter Ausschnitt davon und ein Profil des vergrößerten Ausschnittes sind in Abb. 29b,c dargestellt. Übereinstimmend mit den TEM-Aufnahmen (vgl. Abb. 28)

sind die Erhebungen sphärisch mit Ausdehnungen von 20 nm bis 50 nm, sodass die Erhebungen Primärpartikeln zugeordnet werden können.

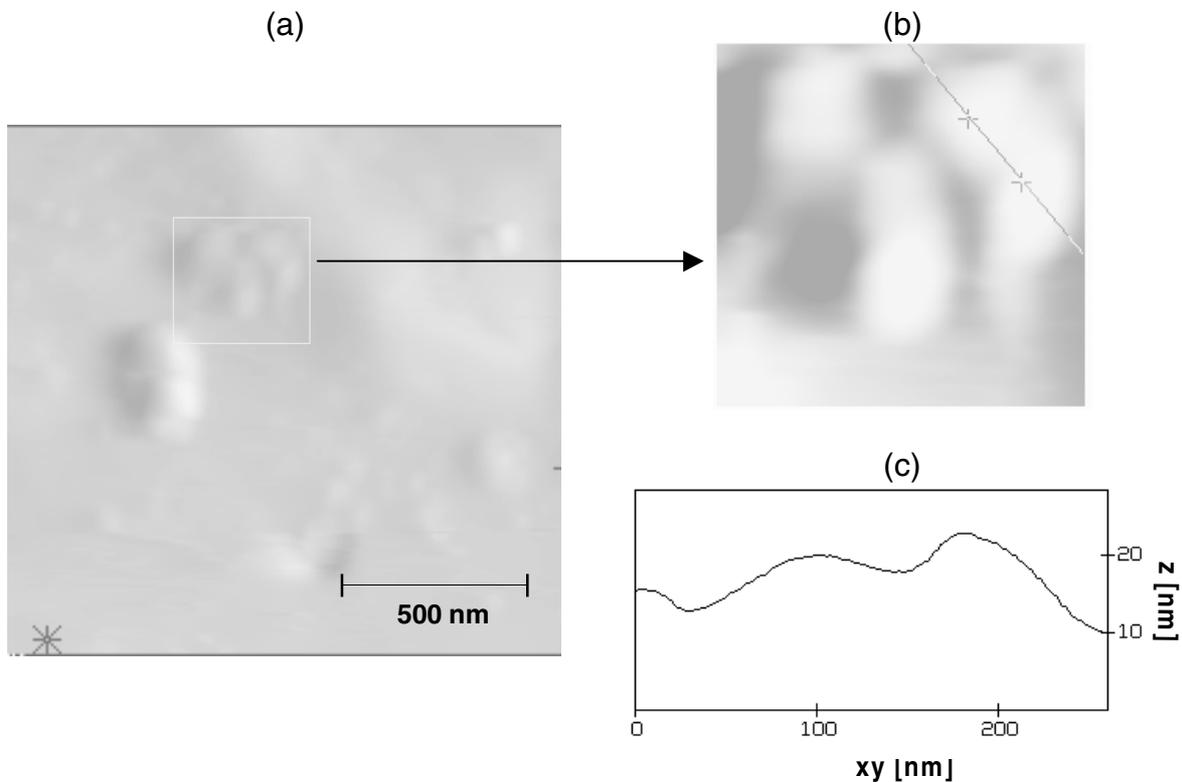


Abb. 29: (a) AFM-Rasterung eines mit N220 belegten KBr-Einkristalls (Aufsicht); (b) Vergrößerter Ausschnitt von (a); (c) Profil des Rußaggregates in (b)

Zur Veranschaulichung der Messgenauigkeit der Methode der Raster-Kraft-Mikroskopie und des verwendeten Gerätes sind in Abb. 30a die Scanlinien auf einem unter Stickstoffatmosphäre gespaltenen KBr-Einkristalls dargestellt. Atomare Strukturen können nicht erkannt werden. Die Schwankungen der Linien in z-Richtung sind jedoch kleiner als $z \leq 0,1 \text{ nm}$, wie eine einzelne Scanlinie zeigt. Eine Rasterung mit einer Flächenauflösung von $xy = 0,25 \cdot 0,25 \text{ nm}^2$ glückte auf Rußpartikeln nach mehreren Versuchen nur einmal. Diese Rasterung ist in Abb. 30b dargestellt. Bei allen anderen Versuchen ergaben die einzelnen Scanlinien kein zusammenhängendes Bild. Möglicherweise ist die Wechselwirkung der AFM-Nadel (10 nm bis 40 nm Durchmesser nach Herstellerangaben) zur Rußoberfläche so stark, dass die Partikel durch die xy-Bewegungen der Nadel verschoben werden und nicht auf der Unterlage haften bleiben. Eine xyz-Darstellung eines Bereiches eines Rußpartikels (N220) und eine einzelne Scanlinie sind in Abb. 30b gezeigt. Die Höhenschwankungen der Scanlinien sind dabei signifikant größer als in Abb. 30a. Es sind

kleinere Unebenheiten mit Schwankungen von bis zu $z \approx 1$ nm in Abb. 30b auszumachen. Im Vergleich zu den Messungen in [59] sind diese Rauheiten jedoch eher gering. Wahrscheinlich war das Auflösungsvermögen der verwendeten Nadel zu niedrig. Trotzdem deutet sich bei einem Vergleich von Abb. 30a mit Abb. 30b eine eher raue Partikeloberfläche an.

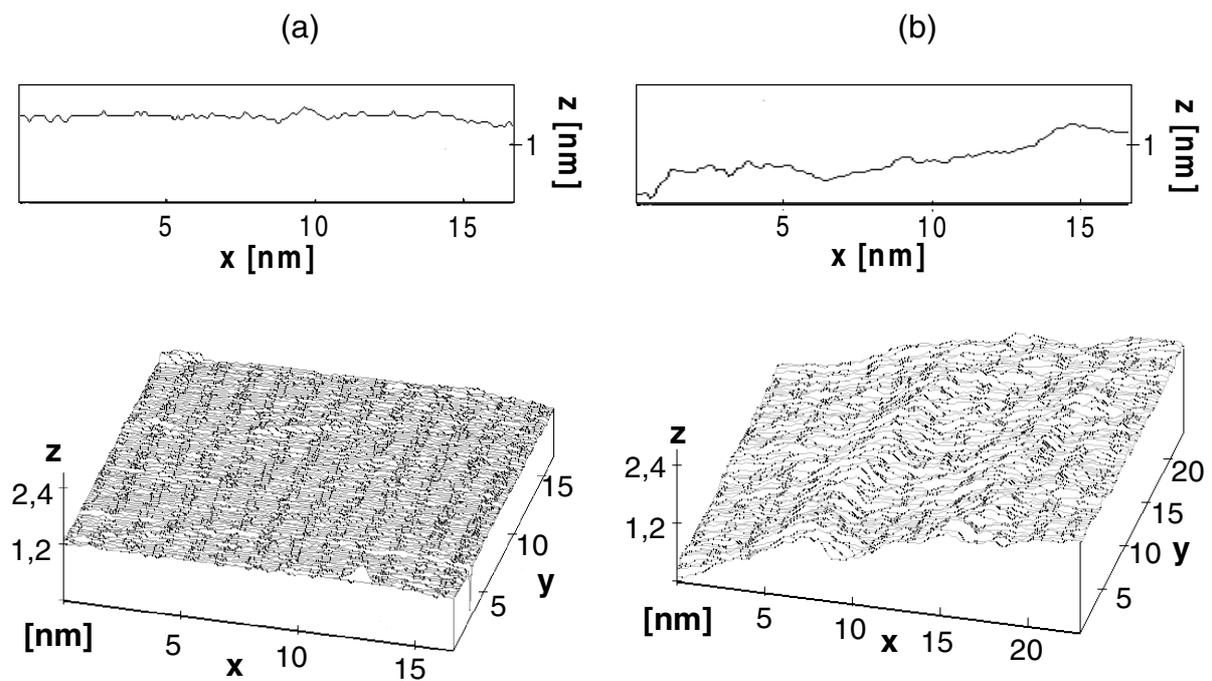


Abb. 30: AFM-Scanlinien auf (a) der KBr-Einkristallunterlage und (b) einem Rußpartikel N220

6.1.2.4 Zusammenfassung

Die Partikelgröße und die Aggregatstruktur bleibt bei Graphitierung erhalten, wie sich aus TEM-Bildern schließen lässt. Bei hohen Auflösungen im Nanometerbereich konnte nur eine Aufnahme eines N220-Partikels erhalten werden. Diese Aufnahme läßt eher eine leicht raue Oberfläche des untersuchten Rußpartikels vermuten.

6.1.3 Yardstick-Methode

6.1.3.1 Einleitung

Mit der Yardstick-Methode nach Avnir und Pfeifer [104] wurde die oberflächenfraktale Dimension eines Furnace-Rußes N220, eines Experimentalrußes EB1 und der beiden Referenzmaterialien des graphitierten Rußes N220g als auch des Graphitpulvers C ermittelt. Dazu wurden die Monolagenkapazitäten N_m aus den Adsorptionsisothermen der Reihe von Messgasen Methan, Ethan, Propan und iso-Butan mit der BET-Theorie [131] bestimmt. Die Adsorptionsquerschnitte wurden aus der Dichte ρ der reinen flüssigen Adsorptive bei Adsorptionstemperatur T abgeschätzt [146]. Diese Werte werden jedoch von den wirklichen Monolagenkapazitäten N_m und Adsorptionsquerschnitten σ mehr oder weniger abweichen, da beide Bestimmungsverfahren von vereinfachenden Annahmen, insbesondere von ideal sphärischen Teilchen und planaren Oberfläche, ausgehen. Andere Bestimmungsverfahren für N_m und σ liefern stark abweichende Werte [146].

Nach Avnir und Pfeifer [104,107] kann die oberflächenfraktale Dimension trotzdem sehr genau ermittelt werden, wenn eine homologe Reihe von Messgasen verwendet wird, da sich prozentual gleichmäßige Abweichungen der abgeschätzten Werte nicht auf die Steigung eines Yardstick-Plots auswirken. Bisher fehlt jedoch eine zusammenhängende experimentelle Untersuchung zur Bestätigung dieser These. Der These wurde sogar widersprochen [180-182]. So wurden z. B. oberflächenfraktale Dimensionen von $D_s > 3,0$ gefunden [180]. Dieses ist die Motivation die Einflüsse verschiedener Adsorptive, unterschiedlicher Adsorptionstemperaturen T , der Bestimmungsverfahren der Adsorptionsquerschnitte σ und der Monolagenkapazitäten N_m auf die ermittelten Werte der oberflächenfraktalen Dimension D_s für die untersuchten Ruße N220g und N220 kritisch zu betrachten. Zunächst werden jedoch die Ergebnisse an den unterschiedlichen Rußen N220, EB1 und N220g sowie an Graphitpulver C dargestellt.

6.1.3.2 Adsorptionsisothermen

Die an Rußen N220 und N220g aufgenommenen Adsorptionsisothermen $N(p,T)$ der verwendeten Messgase zeigen im Monolagenbereich einen charakteristischen Verlauf (Abb. 31). Die nicht dargestellten Adsorptionsisothermen der beiden anderen Proben zeigen einen ähnlichen Verlauf.

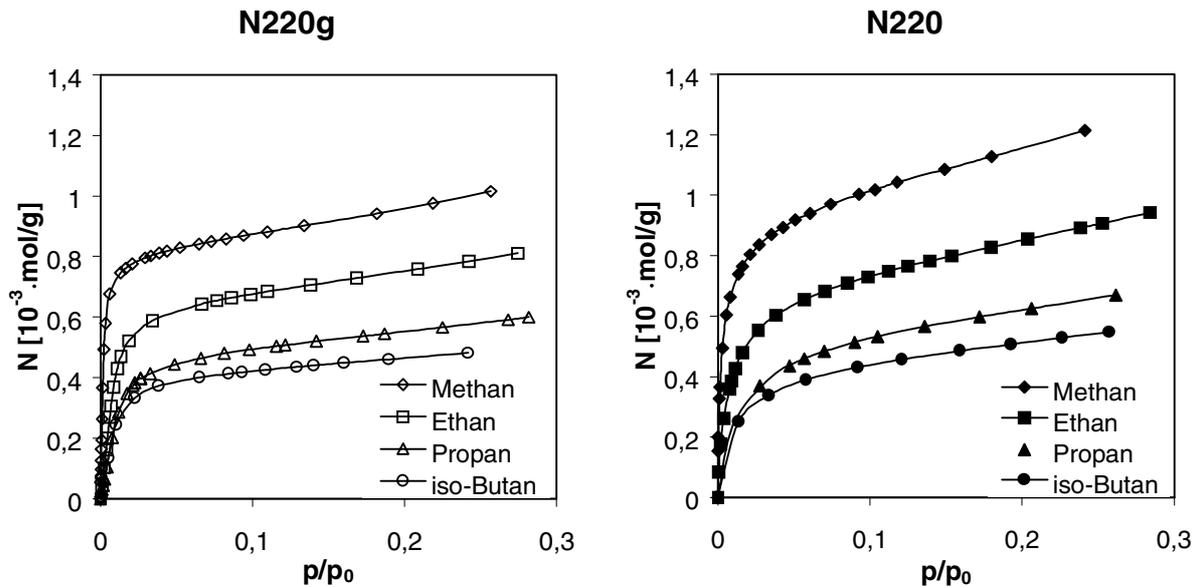


Abb. 31: Beispielhafte Adsorptionsisothermen der Gase Methan bei $T = 161$ K, Ethan bei $T = 177$ K, Propan bei $T = 237$ K und iso-Butan bei $T = 259$ K an dem graphitierten Ruß N220g und dem Original-Ruß N220

Zunächst wird ein steiler Anstieg für alle Messgase beobachtet, der üblicherweise mit der einfachen Belegung der Adsorptionsplätze mit Gasteilchen gedeutet wird. Im Plateaubereich ist die Oberfläche dann mit einer Schicht aus Gasteilchen belegt. Mit zunehmender Molekülgröße der Messgase sinkt die spezifische adsorbierte Stoffmenge N ausgedrückt in $[\text{mol/g}]$ im Plateaubereich entsprechend Gl. (9). Um übereinstimmende Zustände zu gewährleisten, wurden die Adsorptionstemperaturen T so gewählt, dass der Dampfdruck p_0 der reinen flüssigen Messgase bei diesen Temperaturen $p_0 \approx 1000$ mbar beträgt (vgl. Tab. 2, S. 40). Auffallend ist, dass die Isothermen des Original-Rußes N220 im Plateaubereich etwas steiler verlaufen als beim graphitierten Ruß N220g. Dies zeigt sich dann in den mit der BET-Theorie bestimmten Monolagenkapazitäten N_m (Tab. 9). Die Monolagenkapazitäten N_m sind beim N220g um ca. 10 bis 20% erniedrigt. Wird davon ausgegangen, dass die Graphitierung die Primärpartikelgröße nicht signifikant vermindert wird, wie sich aus

den TEM-Aufnahmen schließen lässt (Abb. 28), ist dies bereits ein erster Hinweis auf eine niedrigere oberflächenfraktale Dimension D_s des graphitierten Rußes. An einer raueren Partikeloberfläche können mehr Teilchen angelagert werden (vgl. Gl. (8)). Dies ist das signifikante Ergebnis dieses Vergleichs.

Tab. 9: Monolagenkapazitäten N_m [10^{-4} ·kJ/mol] der verwendeten Reihe der Alkane (Methan, Ethan, Propan, iso-Butan), bestimmt nach der BET-Theorie (Gl. (5)), für den Experimental Ruß EB1, für den Furnace-Ruß N220, für den graphitierten Furnace-Ruß N220g und für Graphitpulver C

	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iso-C ₄ H ₁₀
EB1	10,89	7,83	5,93	4,81
N220	9,72	7,25	5,32	4,36
N220g	7,91	6,08	4,60	3,86
C	0,96	0,76	0,59	0,49

6.1.3.3 Oberflächenfraktale Dimensionen

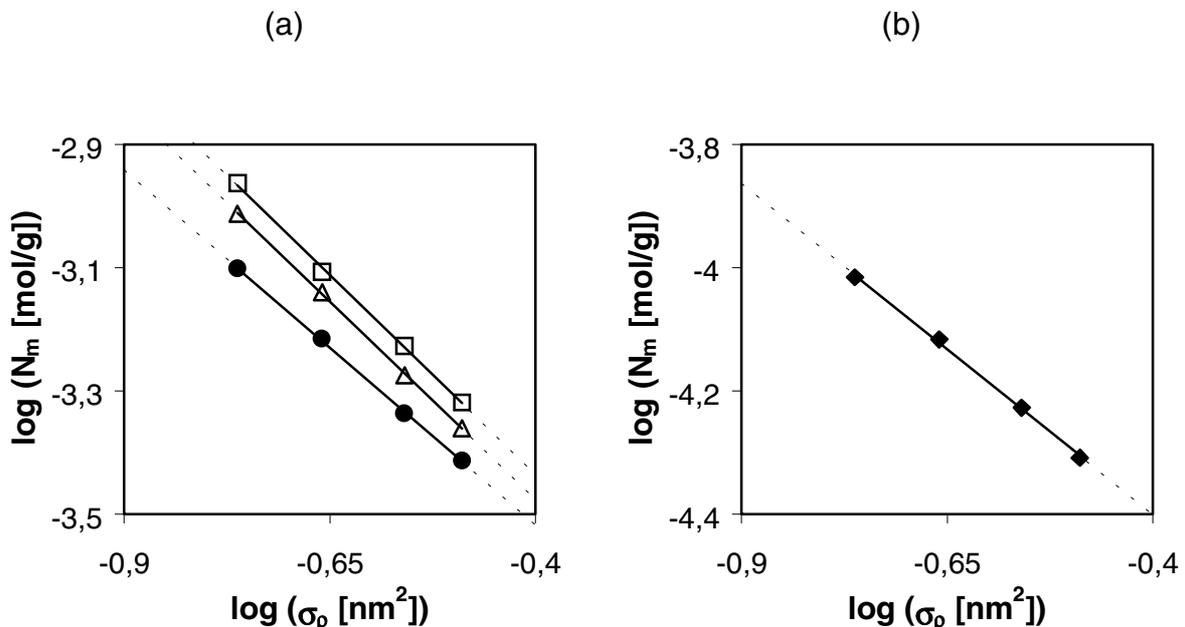


Abb. 32: Yardstick-Plots (Gl. (9)) mit der Alkanreihe Methan, Ethan, Propan und iso-Butan (a) für den Experimental Ruß EB1 (□), für den Furnace-Ruß N220 (△), für den graphitierten Furnace-Ruß N220g (●) und (b) für Graphitpulver C (◆); Adsorptionsquerschnitt σ_p bestimmt aus der Dichte des flüssigen Adsorptivs (Gl. (10)); Monolagenkapazität N_m bestimmt aus den Adsorptionsisothermen (Abb. 31) mit der BET-Theorie (Gl. (5))

Mit den Werten N_m (Tab. 9) für die maximale Anzahl an Molen in einer adsorbierten Monolage und den Adsorptionsquerschnitten σ_p aus der Dichte der reinen flüssigen Messgase bei T ergeben sich für die Ruße EB1, N220, N220g und Graphitpulver C nach Gl. (9) Ausgleichsgeraden (vgl. Abb. 32a,b) mit hohen Korrelationen (Korrelationskoeffizient $R^2 > 0,999$). Aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden ergeben sich dann die in Tab. 10 aufgelisteten oberflächenfraktalen Dimensionen D_s nach Gl. (9).

Tab. 10: Aus Abb. 32a,b bestimmte oberflächenfraktale Dimension D_s für den Experimental-Ruß EB1, für den Furnace-Ruß N220, für den graphitierten Ruß N220g und für Graphitpulver²¹ C

	EB1	N220	N220g	C
D_s	$2,59 \pm 0,05$	$2,57 \pm 0,03$	$2,30 \pm 0,03$	$2,15 \pm 0,08$

Als signifikantes Ergebnis wird gefunden, dass der Furnace-Ruß N220 und der Experimental Ruß EB1 eine hohe Rauheit auf kleinen Längenskalen aufweist. Die oberflächenfraktale Dimension beträgt für beide Ruße einheitlich $D_s \approx 2,6$ (Tab. 10). Es wird kein Unterschied zwischen dem Experimental-Ruß EB1 und dem Original-Ruß N220 gefunden. Das Ergebnis der rauen Partikeloberfläche wird durch das AFM-Scanlinienbild (Abb. 30b, S. 73) unterstützt. Der Wert von $D_s \approx 2,6$ korrespondiert weiterhin mit Computersimulationen zur Bildung rauer Oberflächen unter ballistischen Bedingungen bei hoher Temperatur und niedrigem Druck, welche bei der Bildung von Rußpartikeln realisiert sind. Von verschiedenen Autoren werden ebenfalls oberflächenfraktale Dimensionen von $D_s \approx 2,6$ angegeben [121-123].

Für den graphitierten Ruß N220g wird im Vergleich zum Original-Ruß N220 eine signifikant niedrigere oberflächenfraktale Dimension von $D_s \approx 2,3$ ermittelt (Tab. 10). Diese Abnahme der Rauheit beim Graphitieren korrespondiert mit der bereits geschilderten Reduktion der spezifischen Oberfläche bzw. Monolagenkapazität N_m . Offensichtlich ist diese Abnahme der N_m -Werte von der Größe des Adsorptivs abhängig, da das Verhältnis der N_m -Werte von N220 und N220g nicht konstant ist,

²¹ Der absolute Fehler der Werte für N_m des Graphitpulvers ist etwas höher, da das Graphitpulver eine sehr kleine Oberfläche (ca. $10 \text{ m}^2/\text{g}$) hat und so die Isothermen nicht so genau bestimmt wurden.

sondern mit dem Adsorptiv entsprechend dem Skalengesetz (9) variiert. Dies belegt, dass die Verringerung der spezifischen Oberfläche beim Graphitieren mit einer Abnahme der Rauheit auf kleinen Längenskalen zusammenhängt, wie es durch den Vergleich der TEM-Aufnahmen (Abb. 28, S. 71) des graphitierten Rußes und des entsprechenden Furnace-Rußes angedeutet wurde. Durch Extrapolation zum Schnittpunkt der beiden Ausgleichsgeraden in Abb. 32a lässt sich approximativ die größte Längenskala bestimmen, bis zu der beim Graphitieren eine Verringerung der Rauheiten resultiert. Dieser sogenannte „Cross-Over Point“, der bei $z \approx 1$ nm gefunden wird, legt über den Skalenfaktor K_{Yard} in Gl. (9) zusammen mit der Änderung von D_s den Absolutwert der Abnahme der spezifischen Oberfläche auf allen Längenskalen kleiner $z < 1$ nm fest. Auf Längenskalen größer $z > 1$ nm sollte beim Graphitieren keine Änderung der Rauheiten erfolgen, ebenfalls in Übereinstimmung mit den TEM-Aufnahmen (Abb. 28, S. 71).

Das Graphitpulver mit großen Partikeln hat noch eine etwas niedrigere oberflächenfraktale Dimension von $D_s \approx 2,15$ (Abb. 32b, Tab. 10). Eine ideal glatte Oberfläche mit $D_s = 2,0$ ist nicht zu erwarten. Es kann vermutet werden, dass ein Graphitpulverpartikel aus Basalschichten des Graphits mit vielen Abruchkanten besteht, die für die geringfügige Rauheit verantwortlich sind.

6.1.3.4 Einfluss unterschiedlicher Adsorptive

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Auswahl unterschiedlicher Adsorptive auf die Bestimmung der oberflächenfraktalen Dimension D_s untersucht. Dazu wurden die Untersuchungen mit der Reihe der Alkene, Ethen, Propen, iso-Buten und den beiden anorganischen Gasen Argon und Stickstoff, am Original-N220 und graphitiertem N220g ausgeweitet. Weiterhin wurde der Einfluss der Molekülgeometrie anhand der Strukturisomere iso-Buten - n-Buten sowie iso-Buten - n-Butan untersucht. n-Butan und n-Buten sollten stärker von der Kugelgeometrie abweichen als iso-Butan und iso-Buten, da n-Buten und n-Butan einen sterisch anspruchsvollen Ethylrest besitzen (vgl. Abb. 12, S. 41).

Das Ergebnis ist in Abb. 33 dargestellt. Beim N220 liegen alle weiteren Gase mit Ausnahme des Stickstoffs auf einer Geraden. Beim graphitiertem Ruß N220g weichen außer Stickstoff auch noch die Reihe der Alkene von dieser Geraden ab. Durch die Reihe der Alkene kann aber ebenfalls eine Gerade gelegt werden, die parallel zur Geraden der Reihe der Alkane verläuft. Es werden oberflächenfraktale Dimensionen von $D_s = 2,59 \pm 0,02$ für N220 und $D_s = 2,31 \pm 0,02$ (Alkane) bzw. $D_s = 2,35 \pm 0,07$ (Alkene) für N220g erhalten. Der Vergleich mit den Werten in Tab. 10 zeigt, dass die Genauigkeit des Bestimmungsverfahrens auch mit nur vier Messpunkten gut ist.

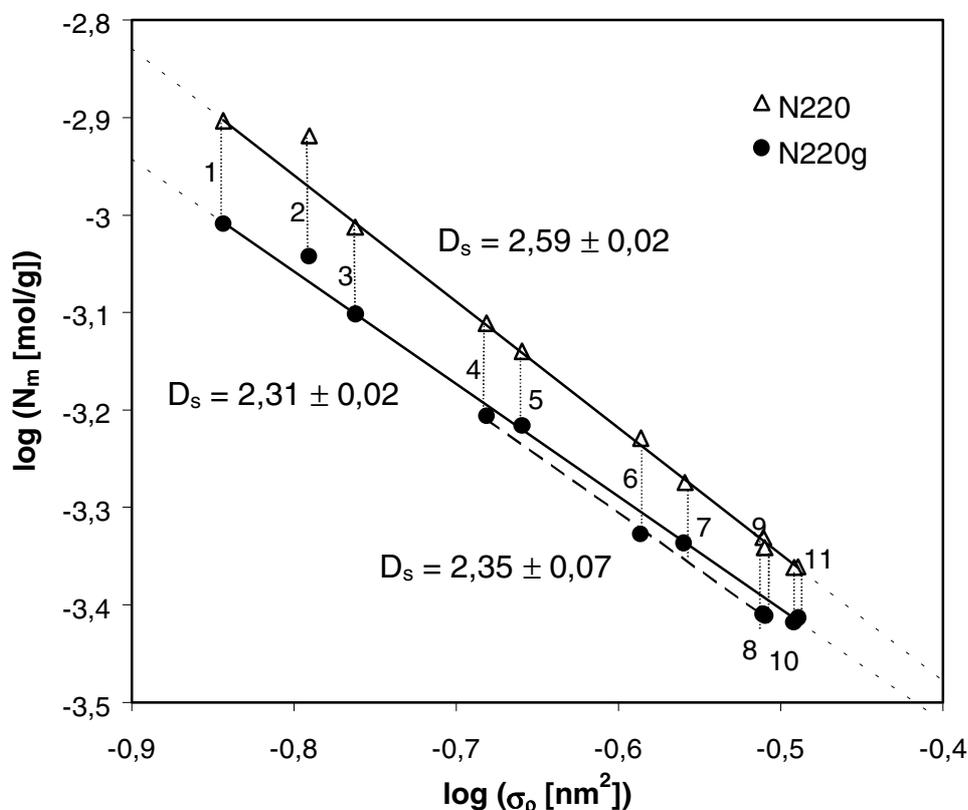


Abb. 33: Yardstick-Plots (Gl. (9)) für den Furnace-Ruß N220 und den graphitierten Furnace-Ruß N220g mit verschiedenen Adsorptiven: 1 Argon, 2 Stickstoff, 3 Methan, 4 Ethen, 5 Ethan, 6 Propen, 7 Propan, 8 iso-Buten, 9 n-Buten, 10 iso-Butan, 11 n-Buten; Adsorptionsquerschnitt σ_p bestimmt aus der Dichte des kondensierten Adsorptivs (Gl. (10)); Monolagenkapazität N_m bestimmt aus den Adsorptionsisothermen mit der BET-Theorie (Gl. (5))

Das Bestimmungsverfahren (Gl. (10)) von σ_p aus der Dichte des Kondensats bei Adsorptionstemperatur T geht davon aus, dass die Anordnung von sphärischen Molekülen in der kondensierten Phase vergleichbar mit der Struktur in der adsorbierten Phase ist. Die hier verwendeten Adsorptive sind bei der Adsorptions-

temperatur T flüssig. Aufgrund der regellosen Bewegung kann ihnen im zeitlichen Mittel ein kugelförmiger Raumbedarf in einer hexagonal dichtesten Packung zugeordnet werden. Auf einer Festkörperoberfläche hingegen können adsorbierte Moleküle sich unter der Wirkung des Wechselwirkungspotentials zum Festkörper ausrichten. Diese Ausrichtung führt bei nicht kugelförmigen Molekülen zu einer Erhöhung oder Erniedrigung des Adsorptionsquerschnittes σ_p gegenüber dem mittleren Querschnitt des Raumannspruchs in der Flüssigkeit (senkrecht stehende oder flach liegende Zylinder). Die Dichte einer Adsorbatphase sollte aufgrund des stärkeren Wechselwirkungspotentials des Festkörpers zu den adsorbierten Teilchen im Allgemeinen höher sein als die der reinen Flüssigkeit, sodass der Platzbedarf eines Teilchen auf der Oberfläche geringer sein könnte. Andererseits muss die Adsorbatphase nicht hexagonaldichtest gepackt sein, was den Raumannspruch erhöhen würde. Der aus der makroskopischen Dichte ρ bestimmte Adsorptionsquerschnitt σ_p wird sich daher um einen vom Adsorbat und vom jeweilig gewählten Bezugszustand abhängigen Faktor f_p vom tatsächlichen Adsorptionsquerschnitt unterscheiden. Für Adsorptive mit ähnlicher Konfiguration und Wechselwirkungspotential zum Festkörper (homologe Reihe), wie die hier verwendeten Kohlenwasserstoffe (Methan, Ethan, Propan, iso-Butan), dürfte nach Avnir und Pfeifer [104-107] dieser Faktor einen konstanten Wert haben. Dies wird durch die linearen Verläufe der Messpunkte in Abb. 32 für jedes Adsorbens gefunden. Die Verwendung der σ_p -Werte der Alkanreihe wirkt sich nur auf den Ordinatenabschnitt der Gl. (9), d. h. auf die Konstante K_{Yard} und nicht auf die Steigung und damit auf die oberflächenfraktale Dimension D_s aus.

Diese These nach Avnir und Pfeifer wird am graphitierten Ruß N220g insbesondere durch die Verwendung einer zweiten homologen Reihe der Alkene bestätigt (Abb. 33). Auch bei den Alkenen werden lineare Verläufe im Yardstick-Plot mit Steigungen entsprechend oberflächenfraktalen Dimensionen von $D_s \approx 2,3$ für den graphitierten Ruß N220g und $D_s \approx 2,6$ für den Original-Ruß N220 übereinstimmend mit den Ergebnissen aus Tab. 10 gefunden. Dies zeigt die hohe Genauigkeit an, mit der oberflächenfraktale Dimensionen bei Verwendung von homologen Reihen von Adsorptiven bestimmt werden können. Im Unterschied zu den chemisch inerten Alkanen besitzen die Alkene eine aktivere Doppelbindung. Offensichtlich führt dies dazu, dass die Monolagenkapazitäten N_m der Reihe der Alkene relativ zur Reihe der

Alkane beim graphitierten Ruß N220g reduziert sind (vgl. Tab. 11). Sie liegen etwas unterhalb der Geraden für die Reihe der Alkane. Dies stimmt mit dem oben beschriebenen Bild überein, dass sich die mehr zylinderförmigen Alkene mit einer höheren Wahrscheinlichkeit als bei den entsprechenden Alkanen mit den Doppelbindungen parallel zur graphitartigen Oberfläche anordnen, d. h. die Zylinder liegen eher flach auf der Oberfläche. Dadurch sind die Korrekturfaktoren f für den wahren Wert von σ für beide Reihen beim graphitierten Ruß unterschiedlich ($f_{p\text{Alkene}} \neq f_{p\text{Alkane}}$). Bei der sehr rauen Oberfläche des Original-Rußes N220 hingegen scheint diese parallelere Ausrichtung zur Oberfläche, vielleicht aufgrund der Rauheit selbst, gestört zu sein. Die Messpunkte der Alkene und Alkane liegen auf einer Geraden, und die Faktoren sind gleich ($f_{p\text{Alkene}} = f_{p\text{Alkane}}$).

Tab. 11: Monolagenkapazitäten N_m [$10^{-4} \cdot \text{kJ/mol}$] der zur Bestimmung von D_s verwendeten Adsorptive (Abb. 33), bestimmt nach der BET-Theorie (Gl. (5)), für den Furnace-Ruß N220 und für den graphitierten Furnace-Ruß N220g

	Ar	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	iso-C ₄ H ₈	n-C ₄ H ₈	iso-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀
N220	12,49	12,06	9,72	7,75	7,25	5,90	5,32	4,67	4,56	4,36	4,35
N220g	9,79	9,06	7,91	6,22	6,08	4,71	4,60	3,89	3,88	3,86	3,82

Das Edelgas Argon passt sowohl beim graphitierten Ruß N220g als auch beim Original-Ruß N220 zur homologen Reihe der Alkane. Dies ist nicht verwunderlich, da auch Argon wie die Alkane chemisch inert ist. Des Weiteren ist Argon wie auch Methan ein ideal kugelförmiges Teilchen. Da beide Gase zur homologen Reihe passen, kann daraus geschlossen werden, dass die Abweichungen vom kugelförmigen Raumannspruch in der Adsorbatphase bei den hier verwendeten Alkanen, aber auch bei den Alkenen nur gering sind. Dies bestätigt sich beim Vergleich der Strukturisomere n-Butan/iso-Butan und n-Buten/iso-Buten. Die Messpunkte 8 und 9 (iso-Buten und n-Buten) als auch 10 und 11 (n-Butan und iso-Butan) weichen sowohl beim graphitierten als auch beim Original-Ruß kaum voneinander ab. Abweichungen der Korrekturfaktoren innerhalb der homologen Reihen aufgrund der Molekülgeometrie bei kleinen Molekülen spielen keine Rolle.

Mit einem anderen Faktor f_{N_2} als der für die homologe Reihe der Kohlenwasserstoffe passen die Messpunkte des Stickstoff nicht auf die Regressionsgeraden in Abb. 33. Wird jedoch der Adsorptionsquerschnitt des Stickstoffmoleküls statt mit dem aus der Dichte ermittelten Wert $\sigma_p = 0,162 \text{ nm}^2$ durch einen niedrigeren Wert $\sigma = 0,157 \text{ nm}^2$ [183,184], der sich aus Adsorbatstrukturuntersuchungen mittels LEED (Low Energy Electron Diffraction) an Graphit ergibt, ersetzt, so liegt der Messpunkt des Stickstoffs auf der Geraden der Alkane. Im Unterschied zu den Alkenen sollte sich das leicht zylindrische Stickstoffmolekül daher eher senkrecht auf die Oberfläche stellen, sodass σ_p zu groß ist.

6.1.3.5 Einfluss unterschiedlicher Adsorptionstemperaturen

Das im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Verhalten der organischen Adsorptive entspricht dem Theorem der übereinstimmenden Zustände [185]. Dem Theorem liegt die Annahme zugrunde, dass charakteristische Zustandspunkte, wie z. B. der Siedepunkt, der Schmelzpunkt oder auch der kritische Punkt für alle Stoffe, einen einheitlich definierbaren Zustand darstellen, sodass sie als Bezugspunkte verwendet werden können. Hier ist der Bezugspunkt der Siedepunkt der Messgase bei $p_0 \approx 1000 \text{ mbar}$, der Bezugszustand ist die reine kondensierte Phase des Adsorptivs bei T . Werden für die Alkene und Alkane deutlich höhere Adsorptionstemperaturen T gewählt, die etwa Dampfdrücken von $p_0 \approx 10000 \text{ mbar}$ entsprechen, so sinken die Monolagenkapazitäten N_m für den Ruß N220g zwar entsprechend einer niedrigeren Dichte $\rho(T)$ bzw. einem größeren Adsorptionsquerschnitt, in der Summe weichen diese Messpunkte jedoch deutlich von den Ausgleichsgeraden bei Dampfdrücken von $p_0 \approx 1000 \text{ mbar}$ ab (Abb. 34). Ausgleichsgeraden durch die Messpunkte der Alkene und Alkane bei T entsprechend einem $p_0 \approx 10000 \text{ mbar}$ ergeben jedoch ebenfalls oberflächenfraktale Dimensionen von $D_s \approx 2,3$ für den graphierten Ruß. Die Wahl einheitlicher Adsorptionstemperaturen entsprechend des Theorems der übereinstimmenden Zustände stellt somit ein wichtiges Kriterium zur Realisierung hoher Korrelationen und damit gesicherter Ergebnisse für die oberflächenfraktale Dimension D_s dar.

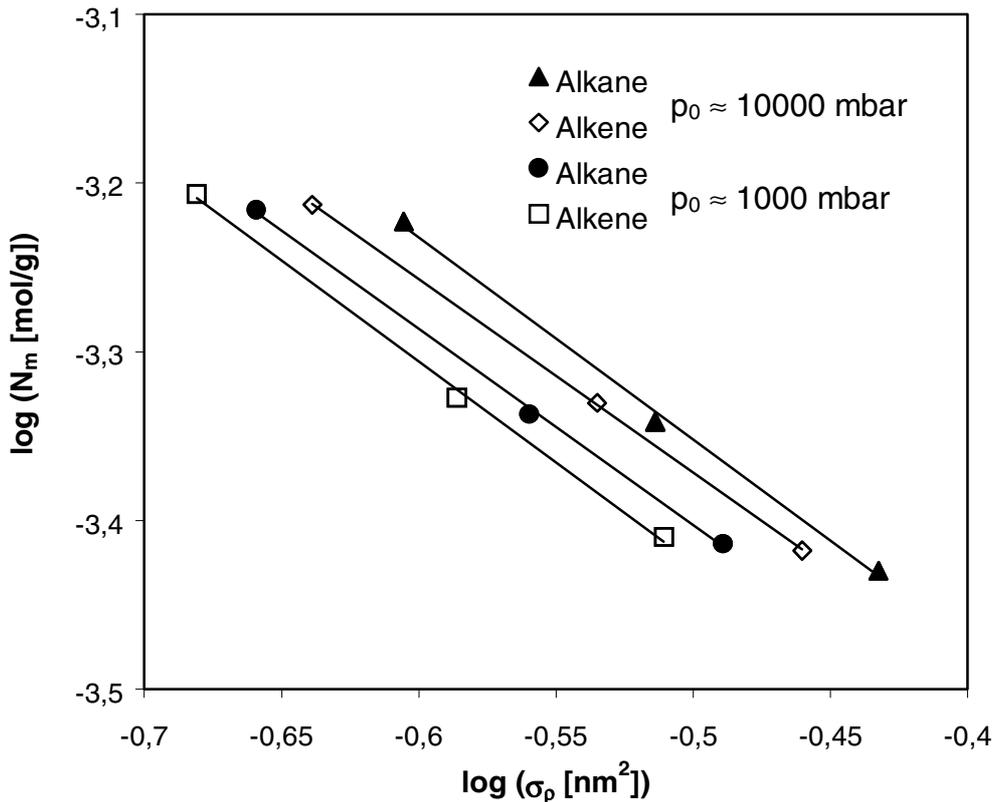


Abb. 34: Vergleich der Yardstick-Plots (Gl. (9)) für den graphitierten Furnace-Ruß N220g mit vier Reihen von Messgasen (Alkane: Ethan, Propan, iso-Butan; Alkene: Ethen, Propen, iso-Buten); N_m bestimmt aus Adsorptionsisothermen bei Temperaturen T entsprechend Dampfdrücken $p_0(T)$ der reinen kondensierten Gase von $p_0 \approx 1000$ mbar und $p_0 \approx 10000$ mbar: Alkene, $p_0 \approx 1000$ mbar, $D_s = 2,39 \pm 0,10$; Alkane, $p_0 \approx 1000$ mbar, $D_s = 2,33 \pm 0,07$; Alkene, $p_0 \approx 10000$ mbar, $D_s = 2,29 \pm 0,02$; Alkane, $p_0 \approx 10000$ mbar, $D_s = 2,40 \pm 0,12$; Adsorptionsquerschnitt σ_p (Gl. (10)) bestimmt aus der Dichte des kondensierten Adsorptivs; Monolagenkapazität N_m bestimmt aus den Adsorptionsisothermen mit der BET-Theorie (Gl. (5))

6.1.3.6 Einfluss des Bestimmungsverfahrens für den Adsorptionsquerschnitt

In diesem Abschnitt wird der Einfluss unterschiedlicher Bestimmungsverfahren (Gl. (10) bis Gl. (12), Kapitel 3.2.3.3) auf das Ergebnis der Yardstick-Methode diskutiert. Die unterschiedlichen Adsorptionsquerschnitte sind in Tab. 12 aufgeführt.

Tab. 12: Adsorptionsquerschnitte σ [nm²] der verwendeten Messgase bei der Adsorptionstemperatur T, σ_p berechnet aus der Dichte ρ des kondensierten Adsorptivs (Gl. (10)), σ_c berechnet aus den kritischen Daten (Gl. (11)), σ_x ermittelt aus Referenzmessungen an Holzkohle und graphitiertem Kohlenstoff (Gl. (12)), [146]

	σ_p	σ_c	σ_x (Holzkohle)	σ_x (graph. C)
Ar	0,143	0,136	-	0,128
N ₂	0,162	0,155	0,162*	0,162*
CH ₄	0,173	0,165	0,194	0,181
C ₂ H ₄	0,208	0,200	0,231	-
C ₂ H ₆	0,219	0,216	0,259	0,227
C ₃ H ₆	0,0,259	0,255	-	0,300
C ₃ H ₈	0,276	0,265	0,360	0,320
iso-C ₄ H ₈	0,309	-	-	-
n-C ₄ H ₈	0,309	0,306	-	0,378
iso-C ₄ H ₁₀	0,322	0,317	0,474	-
n-C ₄ H ₁₀	0,324	0,317	0,421	0,379

* Referenzquerschnitt

Neben dem Siedepunkt sollte entsprechend dem Theorem der übereinstimmenden Zustände auch der kritische Punkt als Bezugspunkt gewählt werden können und der Adsorptionsquerschnitt σ_c aus den kritischen Daten berechnet werden (Gl. (11)). Der Yardstick-Plot mit den Adsorptionsquerschnitten σ_c ist in Abb. 35 dargestellt. Es werden im Vergleich zu Abb. 33 (S. 79) leicht erniedrigte oberflächenfraktalen Dimensionen²² von $D_s = 2,50 \pm 0,05$ für N220 und $D_s = 2,25 \pm 0,04$ für N220g erhalten (vgl. Tab. 13). Dies hängt wahrscheinlich mit einem abweichenden Verhalten der realen Gase gegenüber einem van der Waals Gas zusammen. Ein Maß für diese Abweichung ist der kritische Koeffizient $s = (p_c \cdot V_c)/(R \cdot T_c)$. Für ein van der Waals Gas beträgt $s = 0,375$ [185]. Für reale Gase verkleinern sich diese Werte mit zunehmender Abweichung und liegen unterhalb von $s < 0,3$ [186]. Die kritischen Koeffizienten variieren dabei so stark, dass für unterschiedliche Gase hier unter-

²² Die stärkeren Abweichungen der Messpunkte von der Ausgleichsgeraden führen dazu, dass auch beim graphitierten Ruß nicht mehr zwischen Alkenen und Alkanen unterschieden werden kann.

schiedliche Korrekturfaktoren $f_c \sim (1/s)^{2/3}$ (vgl. Gl. (11)) zu erwarten sind, was sich dann vom Betrag her kleineren Steigung aufgrund einer zunehmenden Abweichung von einer kugelförmigen Molekülgeometrie in der Reihe Argon bis n-Butan ausdrückt. Das qualitative Ergebnis einer sehr rauen Original-Furnace-Rußoberfläche und einer verminderten Rauheit der Oberfläche nach Graphitierung wird aber auch aus Abb. 35 erhalten. Das Bestimmungsverfahren von σ_p (Gl. (10)) aus der Dichte ρ der reinen flüssigen Adsorptive bei T erscheint jedoch geeigneter.

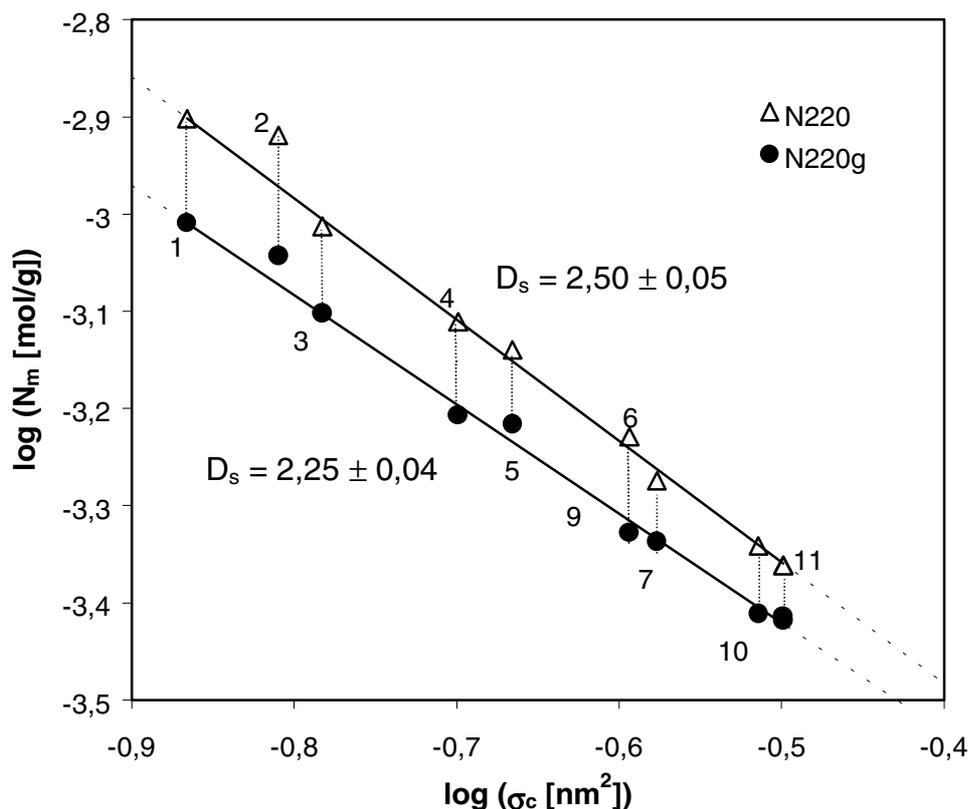


Abb. 35: Yardstick-Plots (Gl. (9)) für den Furnace-Ruß N220 und den graphitierten Furnace-Ruß N220g: 1 Argon, 2 Stickstoff, 3 Methan, 4 Ethen, 5 Ethan, 6 Propen, 7 Propan, 9 n-Buten, 10 iso-Butan, 11 n-Buten; Adsorptionsquerschnitt σ_c berechnet aus den kritischen Daten (Gl. (11)) des Adsorptivs; Monolagenkapazität N_m bestimmt aus den Adsorptionsisothermen mit der BET-Theorie (Gl. (5))

Tab. 13: Oberflächenfraktale Dimensionen D_s des Original-Furnace-Ruß N220 und des graphitierten Furnace-Ruß N220g bestimmt nach Gl. (9) mit unterschiedlichen Adsorptionsquerschnitten σ (Gl. (10)-(12)) aus Abb. 33 und Abb. 35 bis Abb. 37

	σ_p	σ_c	σ_x (Holzkohle)	σ_x (graph. C)
N220	$2,59 \pm 0,02$	$2,50 \pm 0,05$	$1,85 \pm 0,11$	$1,90 \pm 0,06$
N220g	$2,31^* \pm 0,02$	$2,25 \pm 0,04$	$1,70 \pm 0,12$	$1,70 \pm 0,08$

*Argon und Alkane

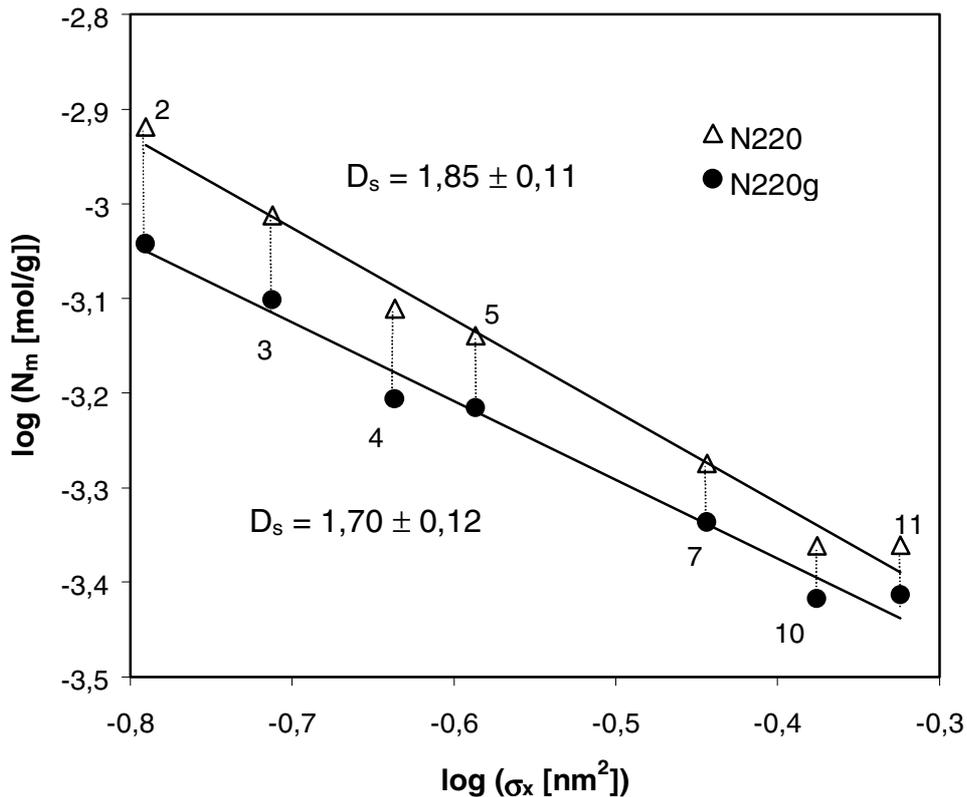


Abb. 36: Yardstick-Plots (Gl. (9)) für den Furnace-Ruß N220 und den graphitierten Furnace-Ruß N220g; 2 Stickstoff, 3 Methan, 4 Ethen, 5 Ethan, 7 Propan, 10 iso-Butan, 11 n-Buten; Adsorptionsquerschnitt σ_x ermittelt aus Referenzmessungen (Gl. (12)) an Kokosnussholzkohlen [146,187]; Monolagenkapazität N_m bestimmt aus den Adsorptionsisothermen mit der BET-Theorie (Gl. (5))

Zu einem stark abweichenden Ergebnis führt die Verwendung der Adsorptionsquerschnitte σ_x aus Referenzmessungen, was sich bereits aus den stark unterschiedlichen Werten für die Adsorptionsquerschnitte ergibt (Tab. 12). Anhand von Literaturwerten [146,187], die für die Reihe der Adsorptive an Holzkohle und graphitiertem Kohlenstoff erhalten wurden, ergibt sich jeweils unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen der Wert von $D_s \approx 2,0$ für den Furnace-Ruß N220 (Abb. 36, Abb. 37). Dabei wurden die Ausgleichsgeraden durch alle Messpunkte gelegt. Im Gegensatz zu den mit σ_p und σ_c erhaltenen Ergebnissen wären Rußoberflächen damit als glatt anzusehen. Für den graphitierten Ruß wird sogar ein physikalisch nicht definierter Wert deutlich unterhalb von $D_s < 2,0$ gefunden, welcher als Hinweis für die Nicht-Verwendbarkeit der Adsorptionsquerschnitte σ_x gedeutet werden kann. Im Gegensatz zu den beschriebenen Verfahren zur Bestimmung von σ_p und σ_c wird nach dem Referenzverfahren als Bezugszustand die adsorbierte Phase des Messgases auf einer Referenzsubstanz gewählt. Die Referenzsubstanz sollte der zu unter-

suchenden Substanz chemisch und strukturell ähnlich sein, sodass sich dann auch die Adsorbatphasen auf der Referenzoberfläche und der zu untersuchenden Oberfläche nur wenig unterscheiden. Vorteil dieser Methode ist, dass keine homologen Reihen von Messgasen bei konsistenten Adsorptionstemperaturen T verwendet werden müssen. Entscheidender Nachteil der Methode zur Bestimmung von σ_x ist, dass die Referenzoberfläche glatt mit $D_s = 2,0$ sein muss. Anderenfalls gilt das Skalengesetz (Gl. (8)). Ob die hier als Referenzsubstanz verwendeten Kokusnuss-holzkohlen diese Bedingungen erfüllen, ist jedoch fraglich. Ist die Oberflächenrauheit der Referenzsubstanz höher als die der untersuchten Probe, folgt zwangsläufig das physikalisch nicht sinnvolle Ergebnis $D_s < 2,0$, was für den graphitierten Ruß ($D_s \approx 1,7$) gefunden wurde.

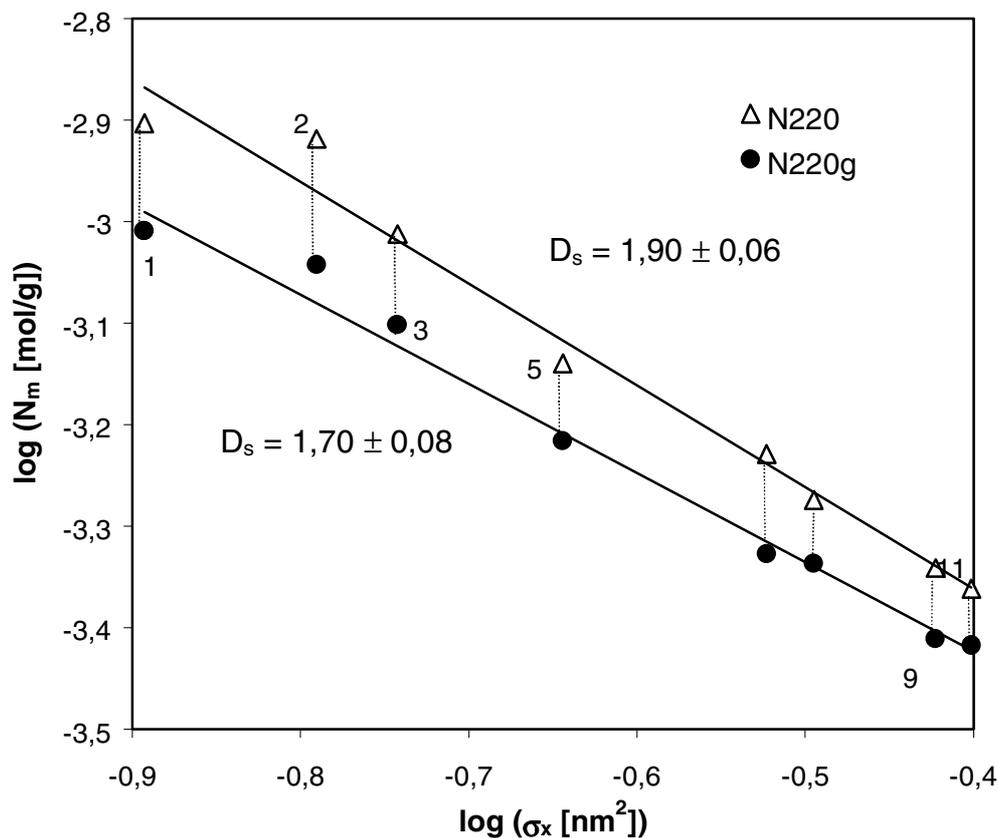


Abb. 37: Yardstick-Plots (Gl. (9)) für den Furnace-Ruß N220 und den graphitierten Furnace-Ruß N220g: 1 Argon, 2 Stickstoff, 3 Methan, 5 Ethan, 6 Propen, 7 Propan, 9 n-Buten, 11 n-Buten; Adsorptionsquerschnitt σ_x ermittelt aus Referenzmessungen (Gl. (12)) an graphitiertem Kohlenstoff [146]; Monolagenkapazität N_m bestimmt aus den Adsorptionsisothermen mit der BET-Theorie (Gl. (5))

Auch der graphitierte Kohlenstoff sollte nicht zwingend auf kleinen Längenskalen (< 1 nm) eine glatte Oberfläche besitzen, da glatte Oberflächen auf diesen Längenskalen nur selten realisiert sind (z. B. Einkristalle). Vielmehr sind Oberflächen auf atomaren Längenskalen in der Regel rau [121], wie auch das Ergebnis des hier untersuchten Graphitpulvers zeigt (Tab. 10).

6.1.3.7 Einfluss des Bestimmungsverfahrens für die Monolagenkapazität

Nicht nur mögliche Diskrepanzen bei der Bestimmung des Wertes von σ , sondern auch vereinfachende Annahmen in den Theorien, wie z. B. nach Langmuir (Gl. (2)) und nach BET (Gl. (5)) zur Bestimmung der Monolagenkapazitäten N_m , sollten sich nach Pfeifer und Avnir [104] nur auf den Ordinatenabschnitt K_{Yard} der Ausgleichsgeraden in Abb. 32 auswirken. Neben anderen vereinfachenden Annahmen bei der verwendeten BET-Theorie scheint hier vor allen Dingen die Annahme einer planaren Oberfläche ($D_s \approx 2,0$) unzulässig zu sein.

In Abb. 38 sind die BET-Plots der organischen Gase und Argon am Ruß N220 beispielhaft dargestellt. Es zeigt sich, dass im Bereich von 0,02 bis ca. 0,15 relative Drücke p/p_0 des von der BET-Theorie vorhergesagten linearen Verlaufs erhalten werden. In diesem Bereich scheint die BET-Theorie daher gültig zu sein. Abweichungen unterhalb von $p/p_0 < 0,02$ können mit einer energetisch heterogenen Verteilung von Adsorptionsplätzen erklärt werden. Die Abweichungen oberhalb von $0,13 < p/p_0$ lassen sich mit den Auswirkungen der Rauheit der Oberfläche auf die Multischichtadsorption deuten [102]. Wie in Abb. 9a,b veranschaulicht, muss die Zahl von Adsorptionsplätzen in höheren Schichten auf einer fraktalen Oberfläche durch multiple Wand-Effekte, Adsorption von gegenüberliegenden Seiten einer Kavität abnehmen. Dieser Effekt sollte sich aber vor allen Dingen bei sehr hohen Belegungsgraden Θ auswirken. Dies wird in einer Erweiterung der klassischen BET-Theorie auf fraktale Oberfläche vorhergesagt [102]. Das Ende der linearen Bereiche bei $p/p_0 \approx 0,15$ entspricht dabei einem Bedeckungsgrad von $\Theta \approx 1$, also in einem Bereich, wo die Multischichtadsorption erst beginnt. Die BET-Monolagenkapazitäten N_m sollten daher die wahren Monolagenbedeckungen gut wiedergeben können.

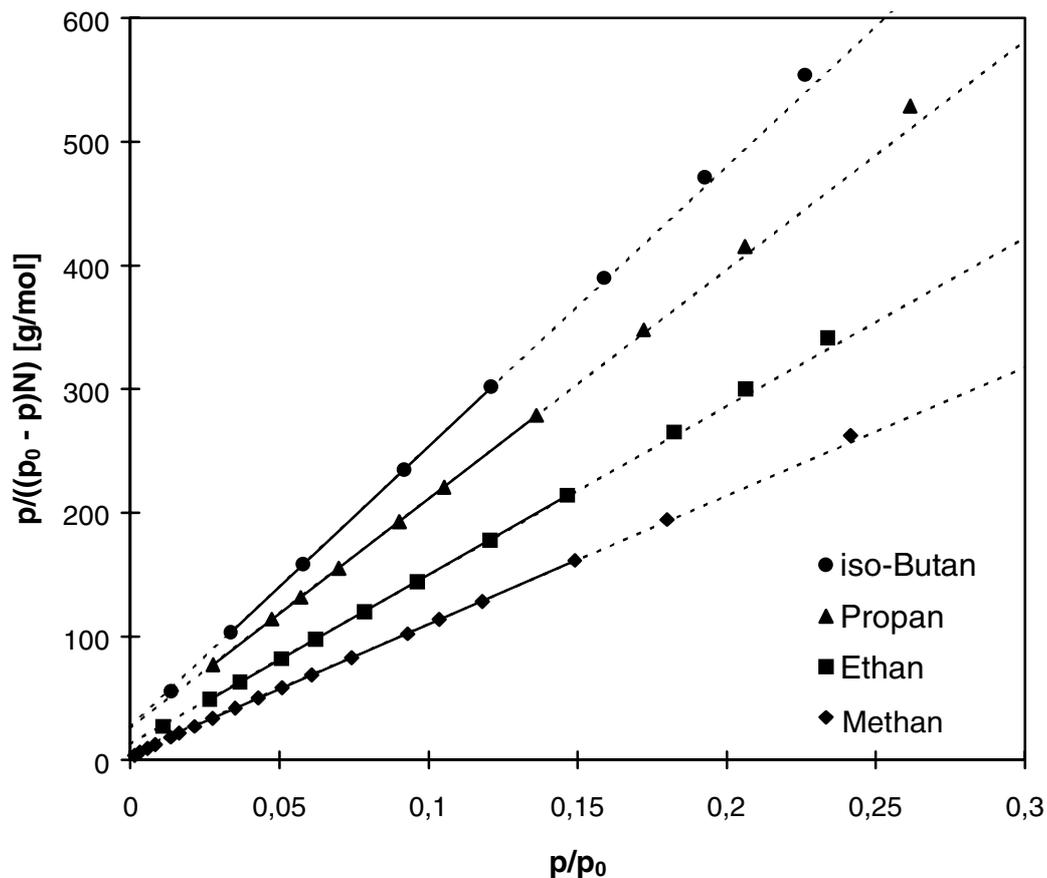


Abb. 38: BET-Auftragung (Gl. (5)) der Adsorptionsisothermen (Abb. 31) am Furnace-Ruß N220 zur Bestimmung von N_m der Gase: Methan bei $T = 161$ K, Ethan bei $T = 177$ K, Propan bei $T = 237$ K und iso-Butan bei $T = 259$ K

Wird nicht im streng linearen Bereich ausgewertet, sondern im bei BET-Messungen üblichen Bereich von $0,05 < p/p_0 < 0,3$, werden niedrigere Werte mit Abweichungen von maximal 7% erhalten, was ein Maß für die Genauigkeit der Messungen ist. In Abb. 39 sind diese etwas abweichenden N_m -Werte gegen den Adsorptionsquerschnitt σ_p nach der Yardstick-Methode (Gl. (9)) aufgetragen und dem Yardstick-Plot des Original-Furnace-Rußes N220 aus Abb. 33 gegenübergestellt. Die Steigungen der beiden Ausgleichsgeraden stimmen gut überein. Es wird auch mit den Werten N_m ($0,05 < p/p_0 < 0,3$) eine oberflächenfraktale Dimension $D_s = 2,59 \pm 0,08$ erhalten. Die Messpunkte weichen jedoch stärker von der Ausgleichsgeraden ab, und die Korrelation ist etwas schlechter ($R^2 = 0,997$).

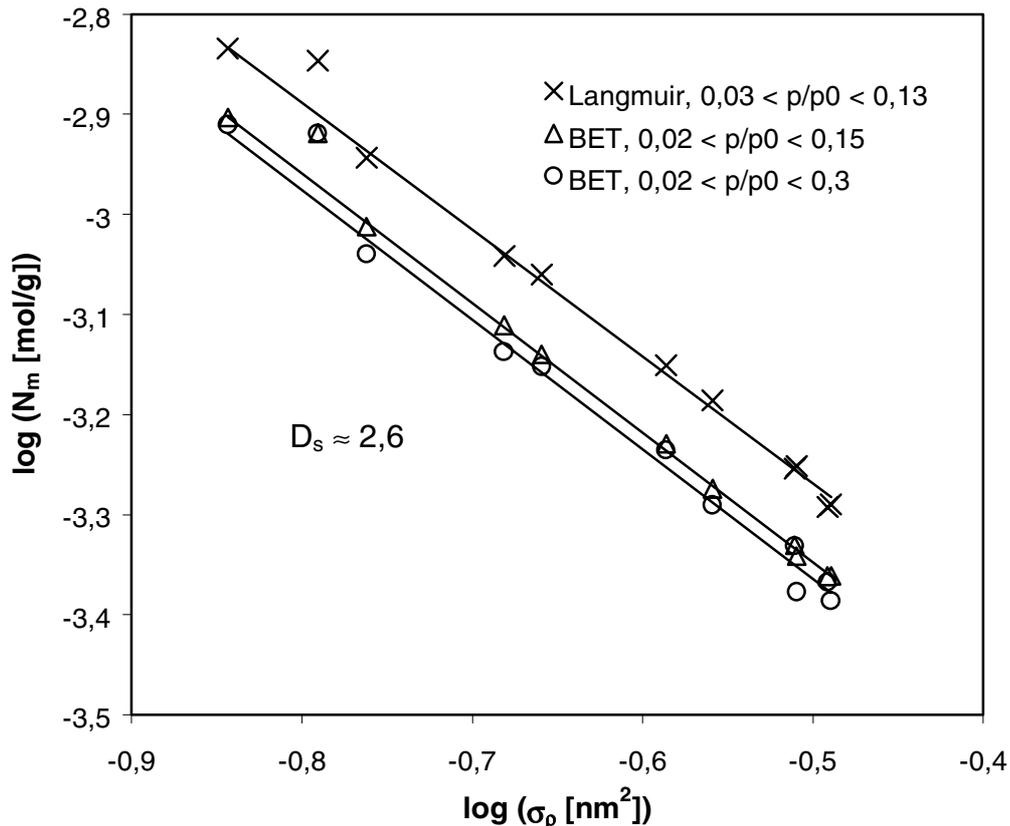


Abb. 39: Yardstick-Plots (Gl. (9)) für den Original-Furnace-Ruß N220 mit den Adsorptiven wie in Abb. 33 zum Vergleich unterschiedlicher Bestimmungsverfahren für die Monolagenkapazität N_m : nach BET (Gl. (5)) im Bereich $0,02 < p/p_0 < 0,15$; nach BET (Gl. (5)) im Bereich $0,05 < p/p_0 < 0,3$; nach Langmuir (Gl. (2)) im Bereich $0,03 < p/p_0 < 0,13$;

Ein weiteres Verfahren zur Bestimmung von N_m ist die Langmuir-Theorie (Gl. (2)), die keine Multischichtadsorption zulässt. Wahrscheinlich werden aus diesem Grund bei entsprechender Auftragung auch keine streng linearen Bereiche gefunden. Die Auswertung im Bereich von $0,03 < p/p_0 < 0,13$ ergibt Werte für N_m , die höher liegen als nach BET. Dadurch liegen die Messpunkte nach Langmuir in Abb. 39 über denen nach BET. Auch wird wieder eine Ausgleichsgerade erhalten, deren Steigung sich kaum von denen nach BET unterscheidet. Folglich ergibt sich wieder eine oberflächenfraktale Dimension von $D_s = 2,54 \pm 0,04$. Hieraus muss gefolgert werden, dass Ungenauigkeiten bei der Bestimmung von N_m sich entsprechend der These nach Avnir und Pfeifer nicht auf die Steigung und damit auf die Bestimmbarkeit der oberflächenfraktalen Dimension D_s auswirken.

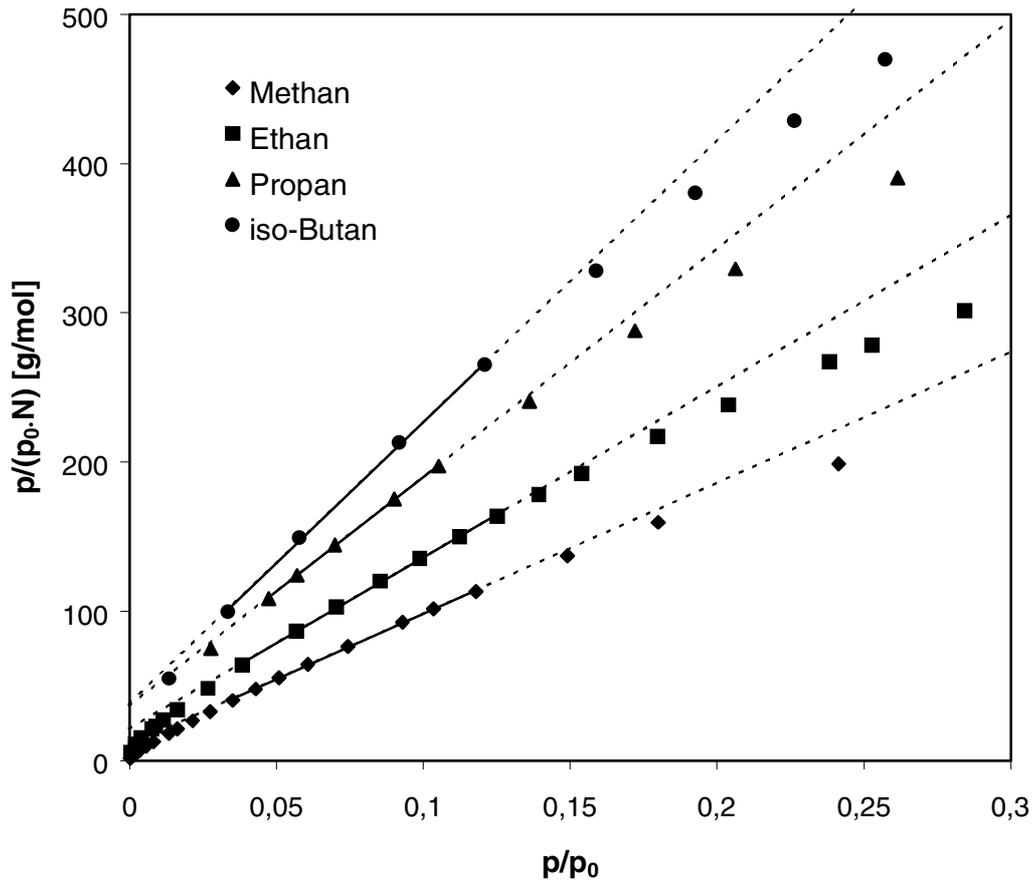


Abb. 40: Langmuir-Auftragung (Gl. (2)) der Adsorptionsisothermen (Abb. 31) am Furnace-Ruß N220 zur Bestimmung von N_m der Gase : Methan bei $T = 161$ K, Ethan bei $T = 177$ K, Propan bei $T = 237$ K und iso-Butan bei $T = 259$ K

6.1.3.8 Zusammenfassung

Die nach der Yardstick-Methode charakterisierten Original-Ruße EB1 und N220 haben eine hohe einheitliche Oberflächenrauheit von $D_s \approx 2,6$. Durch den Graphitierungsprozess bei 2500°C , der messbar die spezifische Oberfläche des Rußes verringert und den kristallinen Anteil der Primarteilchen erhöht, wird die Oberflächenrauheit auf Längenskalen kleiner ca.1 nm auf $D_s \approx 2,3$ herabgesetzt. Das Graphitpulver ist ebenfalls mit $D_s = 2,15$ nicht ideal glatt. Die Güte der Messwerte, die zu den mit großer Genauigkeit bestimmbaren oberflächenfraktalen Dimensionen D_s für die untersuchten Adsorbentien führen, wird durch eine physikalisch motivierte Versuchsdurchführung abgesichert :

1. Vorzugsweise sollten chemisch ähnliche Messgase (Methan, Ethan, Propan und Ist-Butan) in übereinstimmenden Bezugszuständen ($p_0(T) \approx 1000$ mbar) eingesetzt werden.
2. Die Adsorptionsisothermen sollten im streng linearen Bereich (0,02 bis 0,15 p/p_0) nach der BET-Theorie (Gl. (5)) ausgewertet werden.
3. Die Adsorptionsquerschnitte sollten vorzugsweise σ_p aus der Dichte $\rho(T)$ des reinen kondensierten Gases bei Adsorptionstemperatur T ermittelt werden.

Damit kann die These von Avnir und Pfeifer (vgl. 6.1.3.1) unter diesen experimentellen Voraussetzungen bestätigt werden.

6.1.4 Fraktale FHH-Theorie

6.1.4.1 Einleitung

Mit der fraktalen FHH-Theorie²³ nach Pfeifer und Cole [102,103] wurden die bisher beschriebenen Untersuchungen zur geometrischen Oberflächenrauheit auf eine Vielzahl technisch relevanter Furnace-Ruße unterschiedlicher Partikelgrößen und Aggregatstrukturen (mit den unterschiedlichen DBP-Zahlen und spezifischen Stickstoffoberflächen) ausgeweitet, um eine mögliche Abhängigkeit der oberflächenfraktalen Dimensionen von diesen Kennzahlen bei kleinen Längenskalen zu erkennen. Die allgemeine Gültigkeit dieser Theorie für die Adsorption unterschiedlicher Gase an Furnace-Rußen und insbesondere an graphitierten Furnace-Rußen wurde stark angezweifelt, da bei graphitierten Furnace-Rußen keine einheitliche Steigung im FHH-Plot gefunden wurde und mit unterschiedlichen Gasen unterschiedliche Steigungen und damit unterschiedliche oberflächenfraktale Dimensionen an ein und demselben Original-Ruß erhalten wurden [95]. Daher wird das theoretische Konzept nach Pfeifer und Cole anhand des Vergleichs der Isothermen von Argon und Stickstoff als auch durch Adsorption dieser Gase an den Referenzoberflächen von graphitierten Rußen und Graphitpulver überprüft. In der Literatur [94] werden unterschiedlich gefundene oberflächenfraktale Dimensionen auf die Überschneidung der beiden Adsorptionsbereiche, FHH- und CC-Bereich, zurückgeführt. Das von der

fraktalen FHH-Theorie vorhergesagte Wechselwirkungspotential der Oberfläche zu den adsorbierten Gasteilchen in der Film-Gas-Grenzfläche lässt sich mit den isothermen Adsorptionswärmern q_{ads} , besonders von Ethan an dem Original Furnace-Ruß N220 überprüfen. Ethan hat im Vergleich zu Stickstoff und Argon eine wesentlich höhere isotherme Adsorptionswärmern, sodass die relative Genauigkeit der Messungen ausreichend ist, um die Abhängigkeit des Wechselwirkungspotentials von der oberflächenfraktalen Dimension D_s zu untersuchen. Außerdem werden die Resultate mit den Ergebnissen der mikroskopischen Untersuchungen und insbesondere mit den Ergebnissen der Yardstick-Methode verglichen.

6.1.4.2 Adsorptionsisothermen

In Abb. 41 sind beispielhaft für alle untersuchten Ruße die Adsorptionsisothermen $N(p, T = 77 \text{ K})$ von Stickstoff an den mit der Yardstick-Methode untersuchten Proben (EB1, N220, N220g, C) dargestellt. Die erhaltenen nach der BET-Theorie (Gl. (5)) bestimmten Monolagenkapazitäten N_m sind in Tab. 14 (Seite 103) aufgeführt.

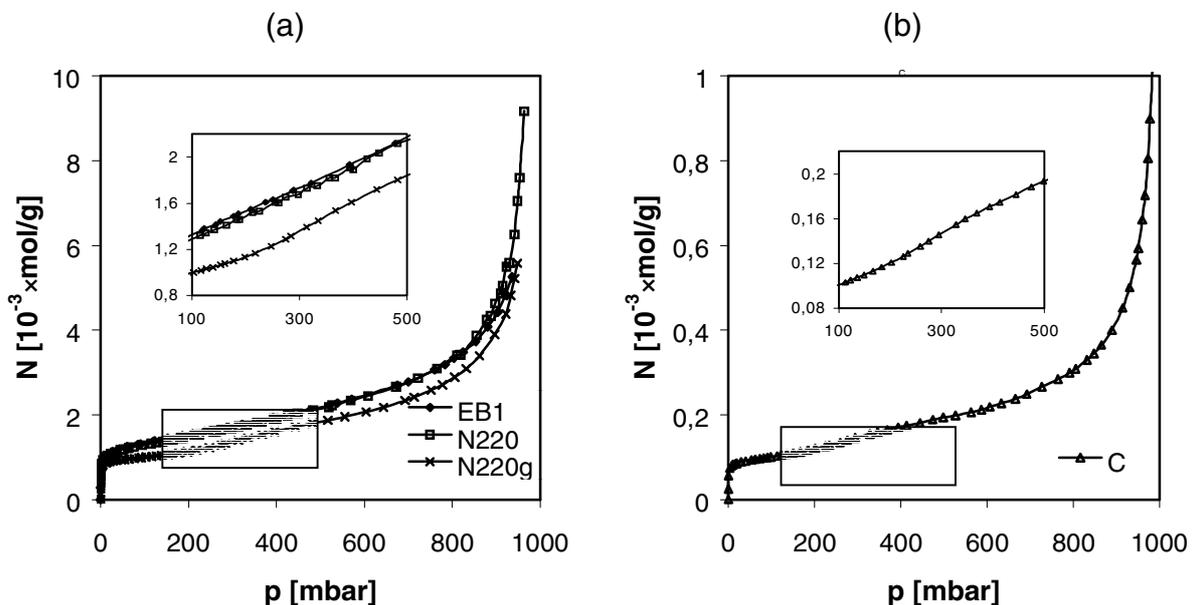


Abb. 41: N_2 -Adsorptionsisothermen bei $T = 77 \text{ K}$ (a) am Experimental-Ruß EB1, am Furnace-Ruß N220, am graphierten Ruß N220g und (b) am Graphitpulver C bei feinerer Y-Skalierung

²³ Die fraktale FHH-Theorie benötigt im Gegensatz zur Yardstick-Methode nur eine Adsorptionsisotherme, um die oberflächenfraktale Dimension zu bestimmen.

Im Anfangsbereich aller Adsorptionsisothermen ($p < 10$ mbar) wird wieder ein steiler Anstieg beobachtet, der üblicherweise als einfache Belegung der Adsorptionsplätze der Oberfläche mit Gasmolekülen interpretiert wird (vgl. Abb. 9, S. 26, weiße Kugeln). Im Plateaubereich ist die Oberfläche mit einer Monolage aus N_m Molekülen vollständig bedeckt. Der Experimental-Ruß EB1 hat die höchste Monolagenkapazität N_m und das Graphitpulver die niedrigste, da es die größten Partikel hat. Für den graphitierten Furnace-Ruß ist die Monolagenkapazität N_m gegenüber dem Original-Ruß deutlich reduziert. Wie schon diskutiert, lässt sich daraus auch hier auf eine niedrigere Oberflächenrauheit des graphitierten Furnace-Rußes schließen, da in der ersten Schicht an einer glatten Oberfläche weniger Teilchen adsorbieren können als an einer rauen Oberfläche, vorausgesetzt die Oberflächen weisen dieselbe Grundfläche auf. Dies ist hier der Fall, da bei Graphitierung des Original-Furnace-Rußes die Partikelgröße unverändert bleibt, wie TEM-Aufnahmen der beiden Ruße zeigen (Abb. 28, S. 71).

Nach Belegung der Oberfläche mit einer Schicht aus Gasmolekülen nimmt die adsorbierte Stoffmenge N der Ruße und Graphitpulver zunächst nur noch langsam mit dem Druck p zu, da die attraktive Wechselwirkung des Festkörpers zu den Gasmolekülen in höheren Schichten deutlich geringer ist (Gl. (15)). Mit zunehmendem Druck p wird jedoch auch die Differenz des chemischen Potentials $\mu - \mu_0 = RT \ln(p_0/p)$ eines Stoffes beim Übergang vom gasförmigen in den kondensierten Zustand geringer, und die Adsorptionsisothermen steigen schließlich für $p \rightarrow p_0 \approx 1000$ mbar wieder steil an.

Unterschiede in der Form der Adsorptionsisothermen des graphitierten Furnace-Rußes und des Graphitpulvers gegenüber dem Original-N220 und des Experimental-Rußes EB1 sind vor allen Dingen im Bereich von 200 mbar bis 500 mbar zu erkennen. Hier tritt eine nicht sehr ausgeprägte, aber sichtbare Adsorptionsstufe auf. Als signifikantes Ergebnis ist festzuhalten, dass beim graphitierten Ruß und beim Graphitpulver drei unterschiedliche Bereiche der Multischichtadsorption zu unterscheiden sind, während die Adsorption am Original-Furnace-Ruß und am Experimental-Ruß EB1 einheitlich verläuft. Kleine Unterschiede zwischen diesen beiden Rußen, N220 und EB1 sind nur bei sehr hohen Drücken $p > 850$ mbar zu beobachten.

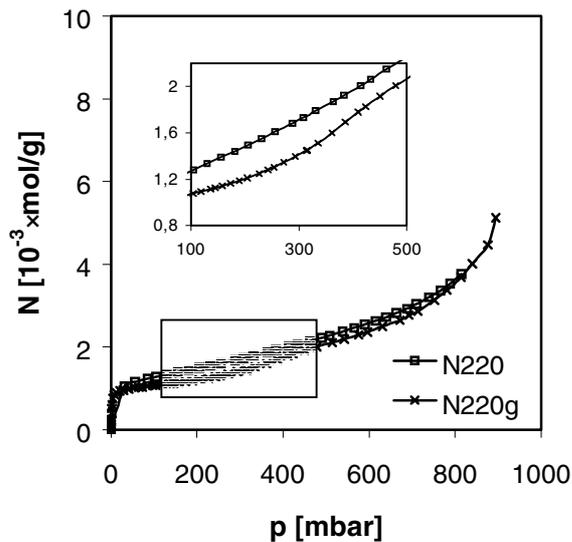


Abb. 42: Ar-Adsorptionsisothermen bei $T = 87 \text{ K}$ am Furnace-Ruß N220 und am graphitierten Ruß N220g

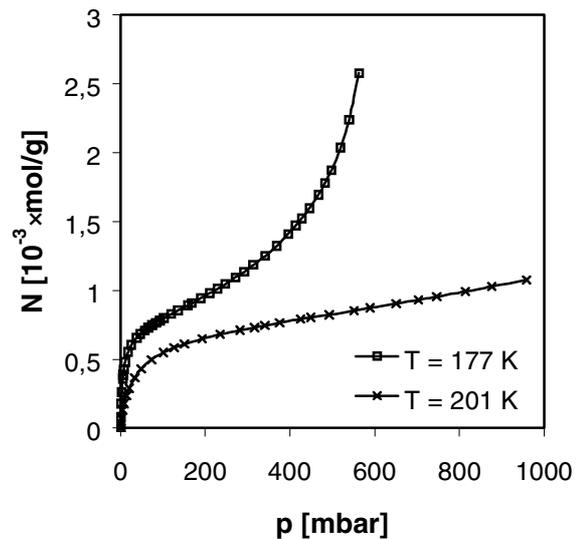


Abb. 43: C_2H_6 -Adsorptionsisothermen am Original-Furnace-Ruß N220 bei $T = 201 \text{ K}$ und $T = 177 \text{ K}$

Dieses Ergebnis wird durch die Adsorptionsisothermen von Argon am graphitierten Ruß N220g und am Original-Ruß N220 (Abb. 42) als auch durch die Adsorptionsisothermen (Abb. 43) des Ethans am N220 bei zwei unterschiedlichen Temperaturen bestätigt. Die Adsorptionsisothermen verlaufen denen in Abb. 41 sehr ähnlich: Beim graphitierten Ruß N220g (Abb. 42) ist wiederum eine Adsorptionsstufe erkennbar, während die Multischichtadsorption von Argon sowie Ethan am N220 im Plateaubereich einheitlich verläuft. Bei einer höheren Temperatur T ist die Adsorptionsisotherme bei konstanten Bedeckungen N des Ethans zu höheren Drücken p verschoben, entsprechend der höheren thermischen Energie der Moleküle. Zu erwähnen ist, dass der Plateaubereich der Adsorptionsisotherme des Ethans bei der höheren Temperatur $T = 201 \text{ K}$ im Vergleich zu derjenigen bei der tieferen $T = 177 \text{ K}$ zu etwas niedrigeren Bedeckungen N verschoben ist. Dies ist in Einklang mit Gl. (9) und Gl. (10): Die Dichte ρ von flüssigem Ethan ist bei höheren Temperaturen T geringer, der Adsorptionsquerschnitt σ_p größer und die Monolagenkapazität N_m dadurch reduziert.

6.1.4.3 Oberflächenfraktale Dimensionen

In Abb. 44 sind die Adsorptionsisothermen von Stickstoff für den Original-Furnace-Ruß N220 und dem Experimental-Ruß EB1 zur Auswertung nach Gl. (18) beispielhaft für alle anderen untersuchten Ruße dargestellt. Die relative adsorbierte Stoffmenge $\Theta = N/N_m$ ist hier doppelt logarithmisch gegen den natürlichen Logarithmus des Kehrwertes des relativen Druckes $\ln(p_0/p)$ aufgetragen. Der Druck p nimmt daher im Unterschied zu Abb. 41 (S. 93) von rechts nach links zu.

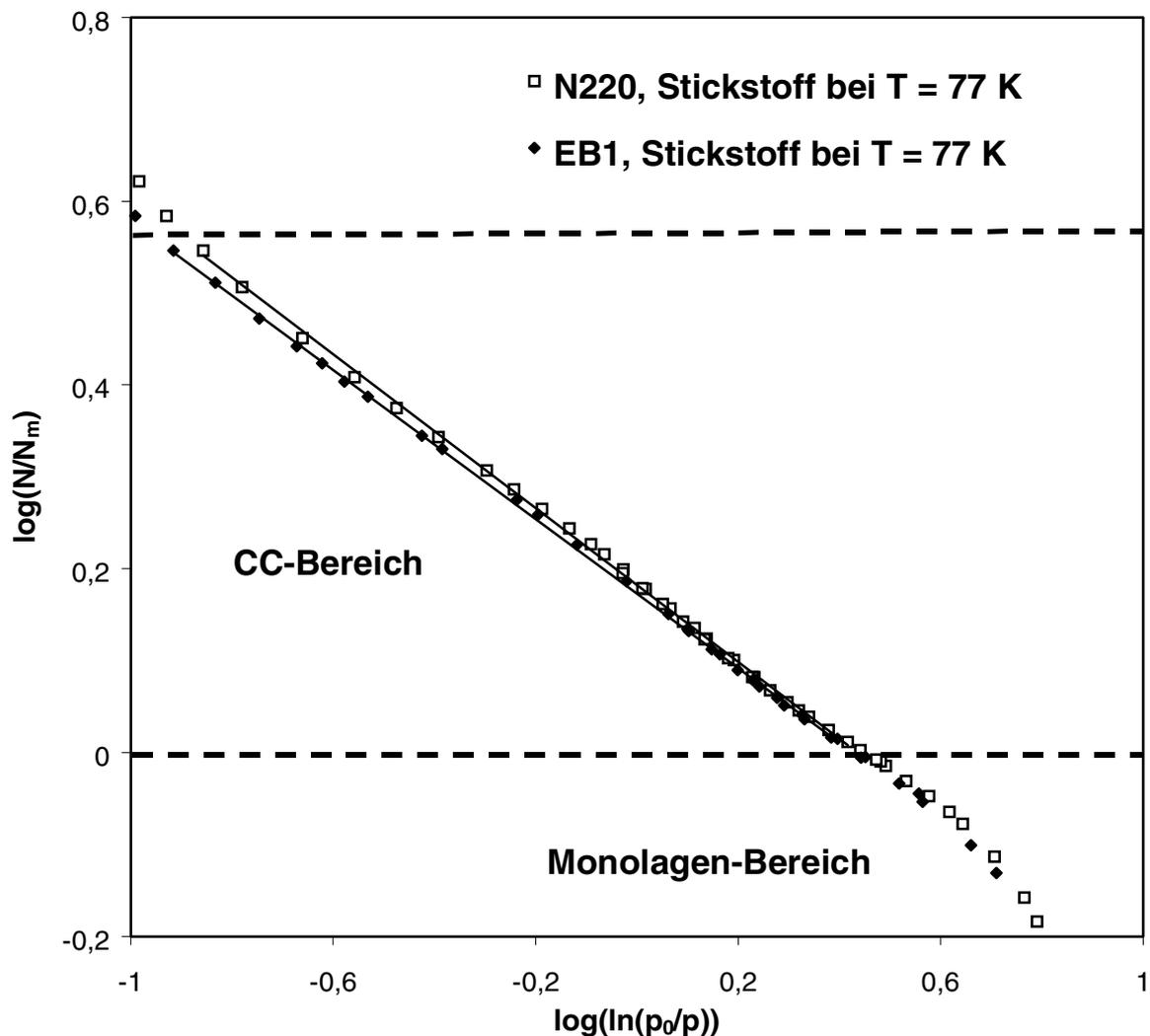


Abb. 44: Auswertung der N₂-Adsorptionsisothermen bei T = 77 K an einem Original-Furnace-Ruß N220 und einem Experimental-Ruß aus Abb. 41 nach der fraktalen FHH-Theorie Gl. (18); Skalenbereiche für EB1 und N220: Monolagenbereich $z < 0,4$ nm; CC-Bereich $0,4$ nm $< z < 6$ nm, $D_s \approx 2,6$

Im Anfangsbereich bei niedrigen Drücken und kleinen Belegungen steigt die Adsorptionsisotherme wieder steil an. Dieser Bereich entspricht der Belegung der

Oberfläche bis zu einer Monoschicht N_m aus Gasmolekülen, welcher von der fraktalen FHH-Theorie nicht erfasst wird. Entsprechend der Voraussage der fraktalen FHH-Theorie (Gl. (18)) werden im CC-Bereich bei Multischichtenbelegung ($N/N_m > 1$) lineare Verläufe der Isothermen mit nahezu identischen Steigungen und hohen Korrelationskoeffizienten ($R^2 > 0,999$) sowohl für den Furnace-Ruß N220 als auch für den Experimentalruß EB1 gefunden.

Aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden in Abb. 44 wird mit Gl. (18b) eine oberflächenfraktale Dimension von $D_s \approx 2,6$ ermittelt, während sich nach Gl. (18a) eine physikalisch nicht definierte oberflächenfraktale Dimension von $D_s \approx 1,8$ ergibt. Dasselbe Ergebnis einer rauen Oberfläche mit $D_s \approx 2,6$ wurde auf unabhängige Weise mit Hilfe der Yardstick-Methode (vgl. Tab. 10, S. 77) erhalten und bestätigt diejenige Auswertung nach der Yardstick-Methode, bei der die Adsorptionsquerschnitte σ_p aus der Dichte ρ des reinen flüssigen Messgases bei T bestimmt wurden (Gl. (10)). Hieraus kann gefolgert werden, dass der Potentialbeitrag der Oberflächenspannung (CC-Bereich) und nicht das van der Waals'sche Wechselwirkungspotential (FHH-Bereich) das Adsorptionsverhalten im gesamten Multischichtenbereich bestimmt (Abb. 9c, schwarze Kugeln). Dies hängt offensichtlich mit dem großen Wert von $D_s \approx 2,6$ zusammen, der die kritische Schichtdicke $z_{krit.}$ des Films (Gl. (17)) unter die Auflösungsgrenze des Experiments, d. h. die Dicke a der ersten Schicht, drückt. Der FHH-Bereich kann deshalb nicht beobachtet werden. Dies wird mit einer Abschätzung des van der Waals'schen Wechselwirkungspotentials als auch des Potentialbeitrages der Oberflächenspannung bestätigt (vgl. Abb. 45):

Nach Gl. (16) wurde der van der Waals'sche Wechselwirkungskoeffizient α für Stickstoff an Graphit aus theoretischen Berechnungen [166] sowie die Oberflächenspannungen γ und Dichten ρ von Stickstoff bei 77 K entsprechend Gl (15) verwendet. Beide Potentiale $E_{Pot.}$ sind für $D_s = 2,6$ in Abb. 45 gegen die Filmdicke z aufgetragen. Lediglich bei sehr geringen Filmdicken z ist zunächst noch das van der Waals-Potential (FHH-Bereich) dominierend. Es fällt jedoch sehr schnell mit $1/z^3$ ab, und das Potential $E_{pot.}$ wird von der Oberflächenspannung γ (CC-Bereich) bestimmt. Die kritische Übergangsfilmdicke $z_{krit.}$ vom FHH- zum CC-Bereich (Schnittpunkt der

Kurven \square und \circ) für Stickstoff liegt bei $z_{\text{krit.}} \approx 0,6 \text{ nm}$ (Gl. (17)). Diese Filmdicke ist nach de Boer [188] im Größenordnungsbereich der Auflösungsgrenze, die Filmdicke $a \approx 0,4 \text{ nm}$ der ersten Schicht und wird unter Annahme von kugelförmigen Molekülen aus der Dichte abgeschätzt. Nach den Ergebnissen für Stickstoff aus Abb. 33 (S. 79, Yardstick-Plot) stehen die wohl leicht zylindrischen Moleküle eher senkrecht auf der Oberfläche. Daher muss davon ausgegangen werden, dass die Dicke der ersten Schicht a etwas größer als $0,4 \text{ nm}$ ist. Diese Abschätzung (Abb. 45) zeigt eindeutig, dass Gl. (18b) für den CC-Bereich zur Auswertung der Steigungen verwendet werden muss und nicht Gl. (18a) für den FHH-Bereich, da bereits ab $z_{\text{krit.}} \approx 0,6 \text{ nm}$ der Potentialbeitrag aufgrund der Oberflächenspannung γ gegenüber dem van der Waals-Potential dominiert.

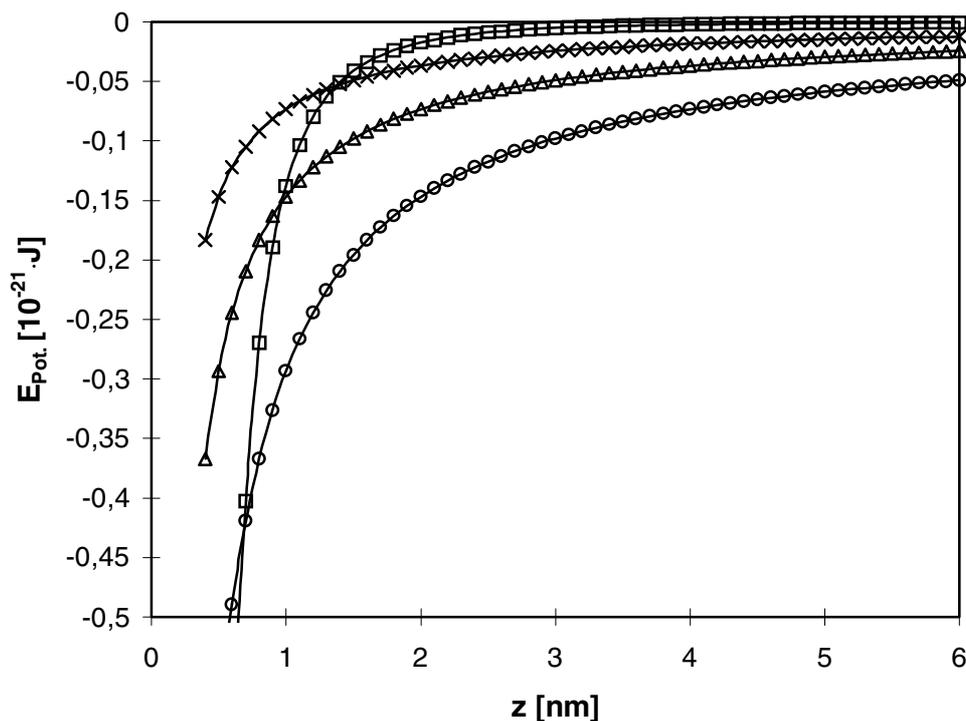


Abb. 45: Abschätzung des Wechselwirkungspotentialbeitrages nach van der Waals (\square , FHH-Bereich) und aufgrund der Oberflächenspannung (CC-Bereich) als Funktion der Filmdicke z für $D_s = 2,6$ (\circ), $D_s = 2,3$ (\triangle) und $D_s = 2,15$ (\times); berechnet nach Gl. (15) mit Werten aus Tab. 4

Bei sehr hohen Belegungen N/N_m steigt die Adsorptionsisotherme schließlich wieder stärker an (Abb. 44). In diesem Längenskalenbereich findet möglicherweise keine Adsorption an einem Oberflächenfraktal, sondern an einem Massenfraktal²⁴ statt. Bei diesem Druck werden die Zwischenräume der Verzweigungen der Rußaggregate aufgefüllt. Die fraktale FHH-Theorie ist jedoch nur für Oberflächenfraktale gültig. Der Übergang in diesen Bereich liegt nach Gl. (13) bei Längenskalen $z \approx 6$ nm. Der Längenskalenbereich mit $D_s \approx 2,6$ beträgt somit mehr als eine Größenordnung, was typisch für selbstähnliche bzw. fraktale Strukturen ist [88].

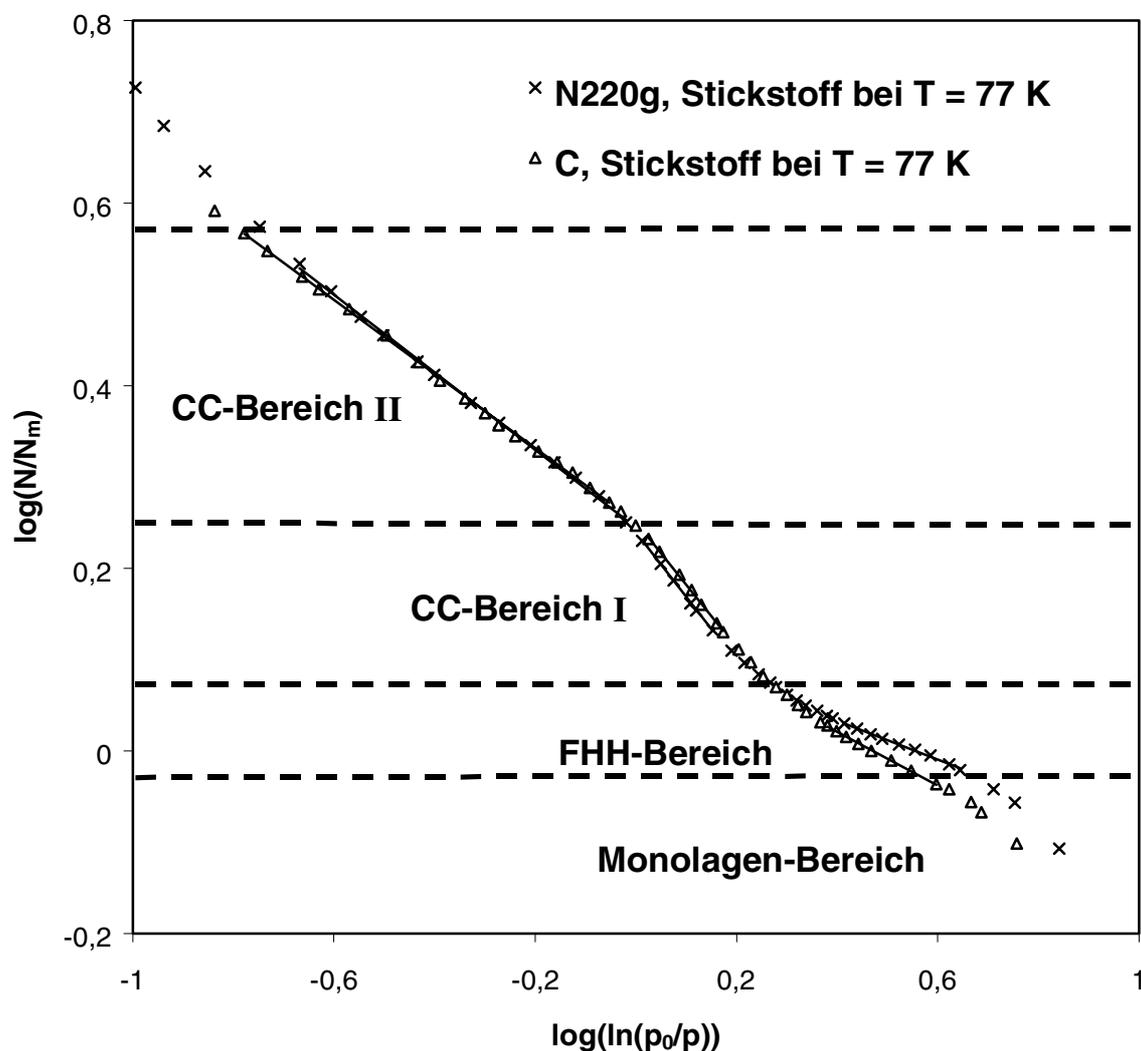


Abb. 46: Auswertung der N_2 -Adsorptionsisothermen bei $T = 77$ K an einem graphitierten Furnace-Ruß N220g und Graphitpulver aus Abb. 41b nach Gl. (18); Skalenbereiche für N220g: Monolagenbereich $z < 0,4$ nm; FHH-Bereich $0,4$ nm $< z < 0,5$ nm, $D_s \approx 2,3$; CC-Bereich I $0,4$ nm $< z < 0,8$ nm, $D_s \approx 2,3$; CC-Bereich II $0,8$ nm $< z < 6$ nm, $D_s \approx 2,6$;

²⁴ Die Aggregatstruktur von Rußen lassen mit massenfraktalen Gesetzen beschreiben [4].

Im Unterschied dazu wird für das Graphitpulver C und dem graphitierten Ruß N220g kein einheitlicher Längenskalenbereich gefunden. Die N_2 -Adsorptionsisothermen sind in Abb. 46 in doppelt logarithmischer Form analog zu Abb. 44 aufgetragen. Wie schon in den Adsorptionsisothermen in Abb. 41 (S. 93) zu erkennen, können entsprechend der Auftragung nach Gl. (18) drei unterschiedliche lineare Bereiche bei der Adsorption an dem graphitierten Ruß N220g unterschieden werden.

Die Steigung des ersten linearen Bereiches ($0 < \log(N/N_m) < 0,1$) beim N220g in Abb. 46 kann sowohl nach Gl. (18b) für den CC-Bereich ($D_s \approx 2,7$) als auch nach Gl. (18a) für den FHH-Bereich ($D_s \approx 2,3$) ausgewertet werden. Eine im Vergleich zu den Original-Furnace-Rußern erniedrigte oberflächenfraktale Dimension von $D_s \approx 2,3$ stimmt mit dem Ergebnis aus der Yardstick-Methode überein (vgl. Tab. 10). Zudem korreliert die Vorstellung einer flacheren Oberfläche mit der erniedrigten Monolagenkapazität N_m (Abb. 41) für den graphitierten Ruß N220g gegenüber dem Original-Ruß N220. Ein weiterer Hinweis, dass Gl. (18a) für den FHH-Bereich anzuwenden ist, ergibt sich wiederum aus der Abschätzung des Potentials $E_{Pot.}$ (Abb. 45), wie zuvor unter Verwendung des van der Waals'schen Wechselwirkungskoeffizienten α an Graphit, erhalten aus theoretischen Berechnungen [166], sowie der Oberflächenspannungen γ und Dichten ρ bei 77 K der Potentiale des FHH- und des CC-Bereiches. Bei einer glatteren Oberfläche mit $D_s = 2,3$ sinkt der Potentialbeitrag der Oberflächenspannung entsprechend des Faktors $(D_s - 2)$ im zweiten Term in Gl. (16). Im Vergleich zum Original-Ruß nimmt dann die kritische Übergangsfilmstärke $z_{krit.}$ zu, sodass die Adsorption im Bereich $0 < \log(N/N_m) < 0,1$ in Abb. 46 durch das van der Waals'sche Wechselwirkungspotential dominiert wird. Für $D_s = 2,3$ resultiert ein Wert von $z_{krit.} \approx 1$ nm (Abb. 45, Gl. (17)). Dieser Wert liegt im Bereich der mit Gl. (13) berechneten maximalen Filmstärke $z \approx 0,6$ nm des ersten linearen Bereiches in Abb. 46.

Für Graphitpulver C wird aus Abb. 46 mit Gl. (18a) (FHH-Bereich) im Bereich $0 < \log(N/N_m) < 0,1$ eine oberflächenfraktale Dimension $D_s \approx 2,15$ erhalten, wieder in Übereinstimmung mit der Yardstick-Methode (Abb. 32, Tab. 10, S. 76,). Die Ausgleichsgerade des Graphitpulvers C ist signifikant steiler als beim graphitierten Ruß N220g. Der Potentialbeitrag der Oberflächenspannung γ ist noch mal erniedrigt und

die Übergangsfilmdicke $z_{\text{krit.}}$ verschiebt sich zu noch höheren Längenskalen $z_{\text{krit.}} \approx 1,3 \text{ nm}$ (Abb. 45, Gl. (17)).

Mit zunehmender Filmdicke z bzw. Belegung N/N_m ist zu erwarten, dass für $z > z_{\text{krit.}}$ der Potentialbeitrag der Oberflächenspannung γ bestimmend wird. Tatsächlich weisen die Adsorptionsisothermen einen zweiten linearen Bereich ($0,1 < \log(N/N_m) < 0,25$) mit erhöhten Steigungen auf. Ist der Anstieg einer Adsorptionsisotherme einem Übergang vom FHH- zum CC-Bereich zuzuordnen, muss sich diesmal mit Gl. (18b) für den CC-Bereich I wieder eine oberflächenfraktale Dimension von $D_s \approx 2,3$ aus der Steigung ergeben. Dies ist bei Auswertung der Stickstoffadsorptionsisotherme des N220g tatsächlich der Fall. Für Graphitpulver C hingegen sollte sich ein Wert von $D_s \approx 2,15$ ergeben, d. h. die Gerade im Bereich ($0,1 < \log(N/N_m) < 0,25$) sollte steil ansteigen. Es ergibt sich jedoch aus der, mit dem graphitierten Ruß nahezu identischen, Steigung ein Wert von $D_s = 2,27$. Möglicherweise hängt dies mit dem niedrigen Potentialbeitrag der Oberflächenspannung bei $D_s = 2,15$ zusammen (Abb. 45, Gl. (17)), sodass bei der eher glatten Oberfläche des Graphitpulvers das van der Waals-Potential noch nicht vernachlässigt werden kann. Die Steigung wäre dann noch nicht voll ausgebildet, bevor die Isotherme in den nächsten Bereich übergeht.

Der Übergang vom FHH- in den CC-Bereich ist eine andere Deutung der Adsorptionsstufen in den Adsorptionsisothermen (Abb. 41, S. 93) des graphitierten Rußes N220g und des Graphitpulvers C, als es in der Literatur [74] für beobachtete Adsorptionsstufen an energetisch homogenen Oberflächen üblich ist:

- 1. Stufen in Adsorptionsisothermen können aus Phasenumwandlungen im Adsorbat resultieren, was der Annahme der fraktalen FHH-Theorie einer fluiden Phase mit einer konstanten Dichte ρ des Adsorbatfilmes widerspricht [176].*
- 2. Insbesondere werden Adsorptionsstufen mit einem schichtweisen - diskontinuierlichen - Aufwachsen des Adsorbts bei energetisch homogenen Oberflächen gedeutet [189]. Die fraktale FHH-Theorie geht jedoch von einem kontinuierlichen Filmwachstum einer fluiden Phase aus.*

Beide Phänomene sollten einen Anstieg in den Adsorptionswärmern durch eine Phasenumwandlungsenthalpie als auch durch den Beitrag der lateralen Wechselwirkungen beim Auffüllen einer Adsorbatschicht bewirken. Dieser Anstieg wird bei Adsorption von Gasen an energetisch homogenen Oberflächen, wie den graphitierten Rußen, tatsächlich beobachtet [74,190]. Entsprechend der Abschätzung von E_{Pot} (Abb. 45) ist jedoch ein Anstieg bei den isothermen Adsorptionswärmern nicht zu erwarten, sodass die Anwendung der fraktalen FHH-Theorie im Bereich $(0,1 < \log(N/N_m) < 0,25)$ zweifelhaft ist.

Im linearen Bereich $(0,25 < \log(N/N_m) < 0,6)$ wird mit Gl. (18b) für den CC-Bereich II wieder eine oberflächenfraktale Dimension von $D_s \approx 2,6$ ermittelt. Die Oberflächenrauheit des graphitierten Rußes bei höheren Längenskalen z ist somit mit der des Original-Rußes N220 identisch. Nach Abb. 46 verändert die Graphitierung die Oberflächenrauheit im Bereich einer Längenskala von $z = 0,8$ nm. Ein Übergang zu einer höheren oberflächenfraktalen Dimension bei größeren Längenskalen (Cross Over) bei $z \approx 1$ nm wurde auf unabhängige Weise mit der Yardstick-Methode ermittelt (vgl. Kapitel 6.1.3.4). Innerhalb der Messgenauigkeiten stimmen diese Werte überein. Aus den AFM-Untersuchungen in Abb. 30 (S. 73) als auch in der Literatur [59] kann geschlossen werden, dass die maximalen Höhenschwankungen (Cut-Off-Länge) auf einem Rußpartikel in der Größenordnung von ca. 1 nm liegen. Größere Höhenschwankungen der AFM-Scanlinien können auf die Oberflächenkrümmung der Rußprimärpartikel zurückgeführt werden. Aufgrund der Aggregation von Primärpartikeln zu ungeordneten Primäraggregaten erscheint die Oberfläche auch auf Längenskalen $z > 1$ nm als rau. Offensichtlich wird diese aus der Primäraggregatstruktur resultierende Oberflächenrauheit auf Längenskalen $z > 1$ nm für Original- wie graphitierte Furnace-Ruße einheitlich durch eine oberflächenfraktale Dimension $D_s \approx 2,6$ beschrieben, da die Aggregatmorphologie beim Graphitieren unverändert bleibt (vgl. Abb. 28, S. 71). D. h. im Bereich $0 < \log(N/N_m) < 0,25$ der Ruße werden die Rauheiten der Primärpartikel aufgefüllt und im Bereich $(0,25 < \log(N/N_m) < 0,6)$ dann die Rauheiten zwischen den Partikeln (vgl. Abb. 2). Die mit Stickstoffadsorption am Original-Furnace-Ruß N220 und am graphitierten N220g gefundenen Ergebnisse werden durch Experimente an weiteren Original- und graphitierten Rußen bestätigt (Tab. 14).

Tab. 14: Mit N₂-Adsorption bei T = 77 K nach Gl. (18) bestimmte oberflächenfraktale Dimensionen D_s und nach der BET-Theorie bestimmte Monolagenkapazitäten N_m

Ruß-Probe	Monolagenkapazität N _m [10 ⁻⁴ ·mol/g]	oberflächenfraktale Dimension D _s	Bereich der linearen Regression p/p ₀
DRG	27,39	2,63	0,02 – 0,75
N115	14,72	2,61	0,07 - 0,63
N134	15,53	2,57	0,01 - 0,82
N220	12,12	2,59	0,01 - 0,87
N234	13,08	2,58	0,04 - 0,89
N326	8,01	2,55	0,01 - 0,84
N330	8,24	2,54	0,01 - 0,87
N339	9,43	2,58	0,01 - 0,87
N356	9,45	2,57	0,02 – 0,86
N375	10,28	2,57	0,03 - 0,86
N550	4,49	2,58	0,01 - 0,91
N660	3,84	2,58	0,02 - 0,88
N762	3,20	2,51 2,62	0,10 – 0,40 0,47 – 0,87
N774	3,47	2,54 2,61	0,01 - 0,38 0,43 - 0,85
N990	0,90	2,53 2,65	0,06 - 0,43 0,52 - 0,88
N134g	11,53	2,33 2,35 2,57	0,02 - 0,10 0,24 - 0,36 0,43 - 0,78
N220g	9,06	2,33 2,30 2,58	0,02 - 0,12 0,24 - 0,36 0,43 - 0,78
N326g	6,77	2,31 2,27 2,59	0,01 - 0,13 0,26 - 0,35 0,44 - 0,76

Ruß-Probe	Monolagenkapazität $N_m [10^{-4} \cdot \text{mol/g}]$	oberflächenfraktale Dimension D_s	Bereich der linearen Regression p/p_0
N539g	3,61	2,32 2,26 2,58	0,01 - 0,12 0,21 - 0,38 0,43 - 0,88
N660g	3,27	2,33 2,24 2,61	0,01 - 0,14 0,21 - 0,37 0,39 - 0,84
C	0,93	2,15 2,59	0,01 - 0,10 0,41 - 0,90
EB1	12,44	2,60	0,03 - 0,89
EB2	13,11	2,61	0,02 - 0,88
EB3	9,38	2,58	0,02 - 0,87
N220a	10,62	2,57	0,01 - 0,88

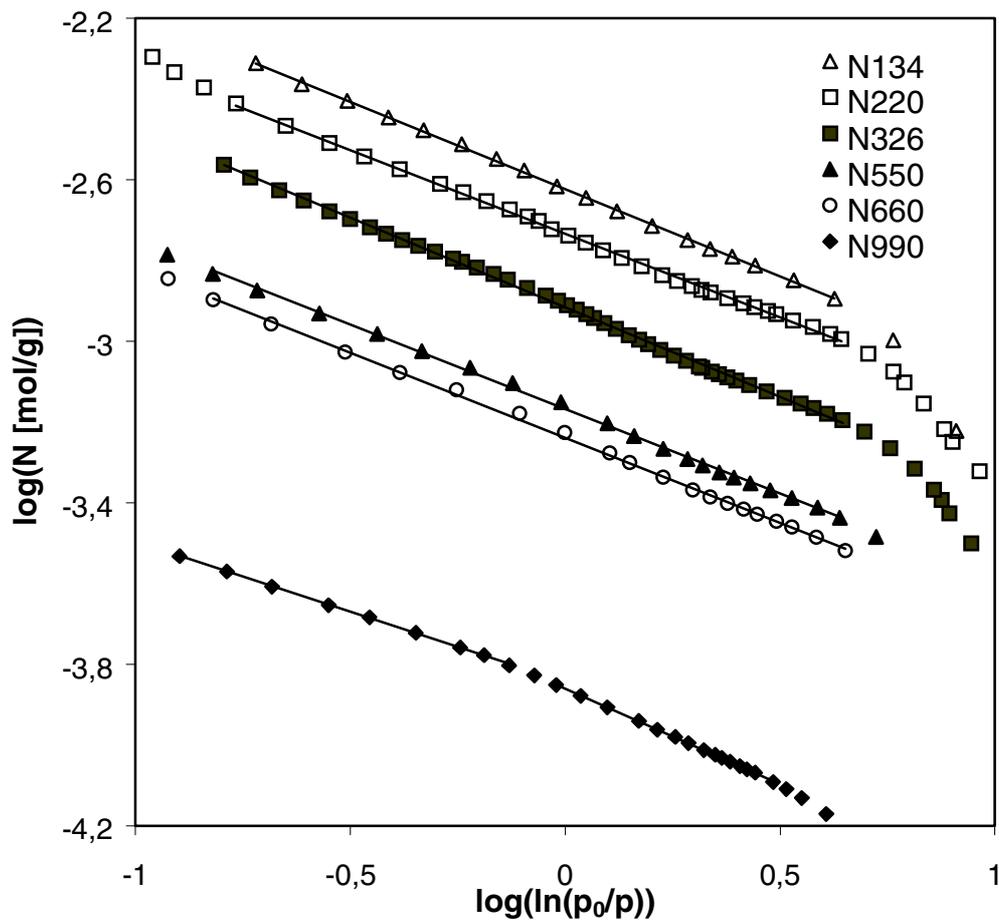


Abb. 47: Auftragungen der N_2 -Adsorptionsisothermen bei $T = 77 \text{ K}$ an einigen beispielhaften Original-Rußens entsprechend der fraktalen FHH-Theorie (Gl. (18)); D_s vgl. Tab. 14

Die Adsorptionsisothermen von Stickstoff an allen anderen untersuchten Rußen sind bei Normierung auf N_m fast identisch mit den in Abb. 44 bzw. Abb. 46 gezeigten Isothermen (vgl. Abb. 47, Tab. 14). Ein etwas abweichendes Ergebnis wird beim grobpartikeligen Thermal-Ruß N990 sowie N762 und N774 gefunden, wo zwei lineare Bereiche mit $D_s \approx 2,5$ und $D_s \approx 2,6$ gefunden werden. Der Übergang liegt bei $z \approx 1$ nm. Der Degussa-Gas-Ruß DGR mit dem kleinsten Partikeldurchmesser hat die höchste Oberflächenrauheit. Dementsprechend zeigt sich in Abb. 48 ein leichter Trend zu niedrigeren Oberflächenrauheiten mit zunehmender Partikelgröße. Dies stimmt mit der Vorstellung überein, dass sich kleine graphitartige Kristallite einfacher zu großen sphärischen Partikeln anordnen lassen, da die Oberflächenkrümmung bei großen Partikeln geringer ist. Dies hat dann eine etwas niedrigere oberflächenfraktale Dimension D_s zur Folge. Graphitierung von Original-Furnace-Rußen reduziert die Oberflächenrauheit unterhalb von $z < 1$ nm von $D_s \approx 2,6$ auf $D_s \approx 2,3$. Bei den graphitierten Rußen kann keine Abhängigkeit der oberflächenfraktalen Dimension D_s erkannt werden. Computersimulationen von Oberflächen mit diesen Werten von D_s sind zur Veranschaulichung in Abb. 49 dargestellt.

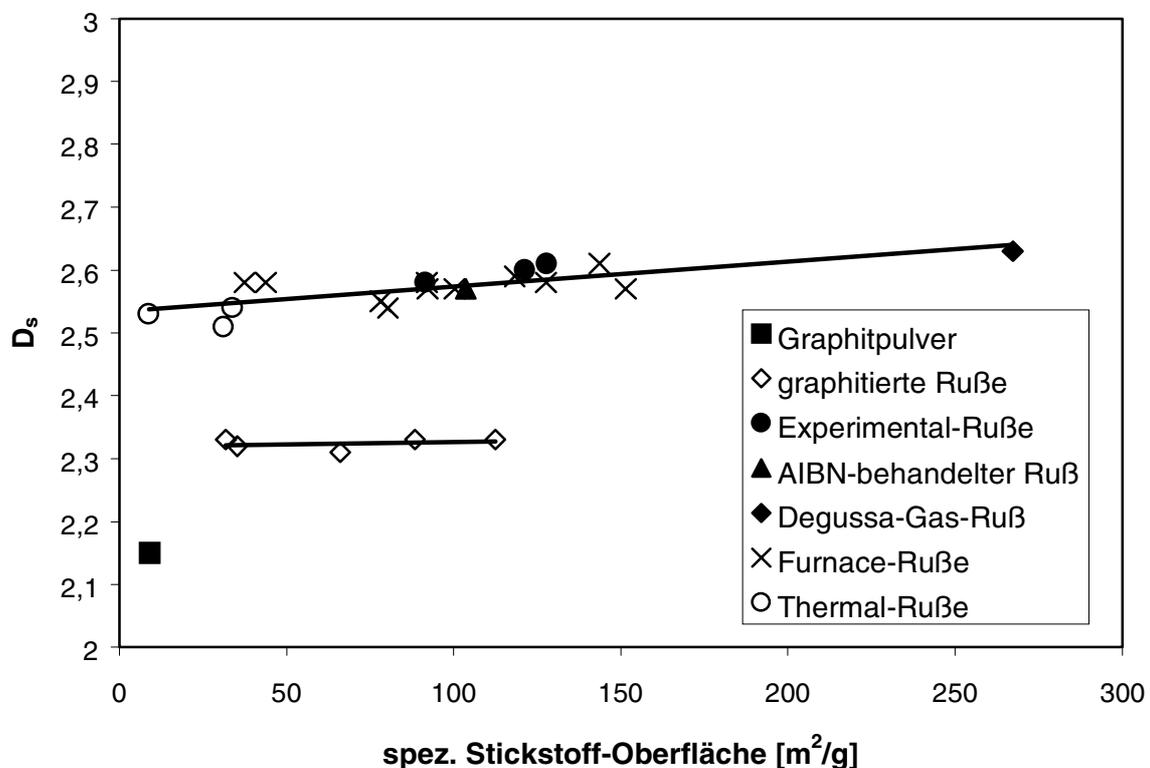


Abb. 48: Oberflächenfraktale Dimensionen D_s aller mit Stickstoffadsorption untersuchten Ruße und Graphitpulver in Abhängigkeit der spezifischen Stickstoffoberfläche

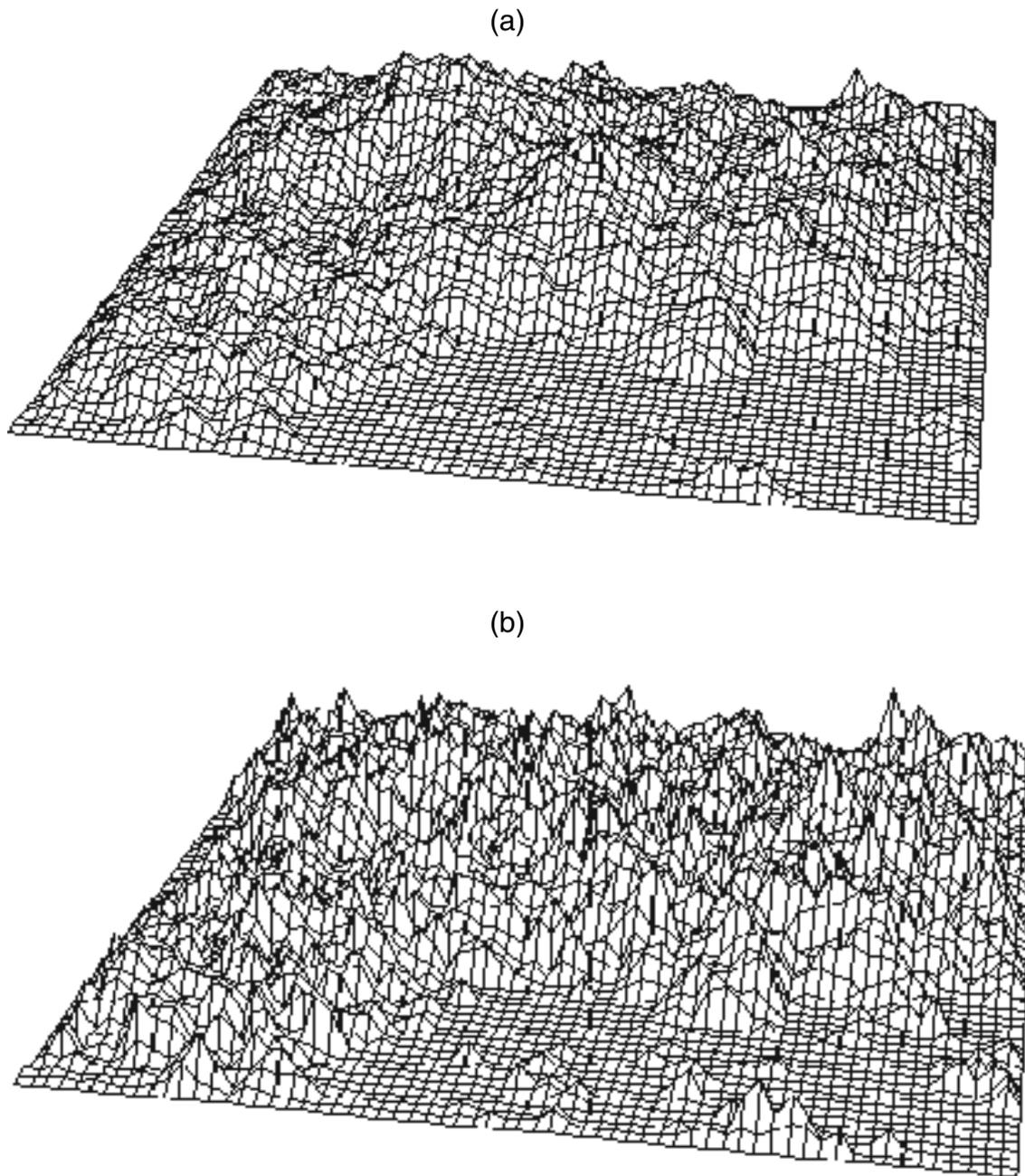


Abb. 49: Computersimulationen von fraktalen Oberflächen mit (a) $D_s = 2,3$ und (b) $D_s = 2,6$

In Abb. 50 ist ebenfalls ein leichter Trend in Abhängigkeit der Struktur der Aggregate (vgl. Abb. 2) von Furnace- und Experimental-Rußen zu verzeichnen. Eine höhere DBP-Zahl hat entsprechend der größeren Verzweigung der Aggregate auch eine höhere oberflächenfraktale Dimension D_s zur Folge.

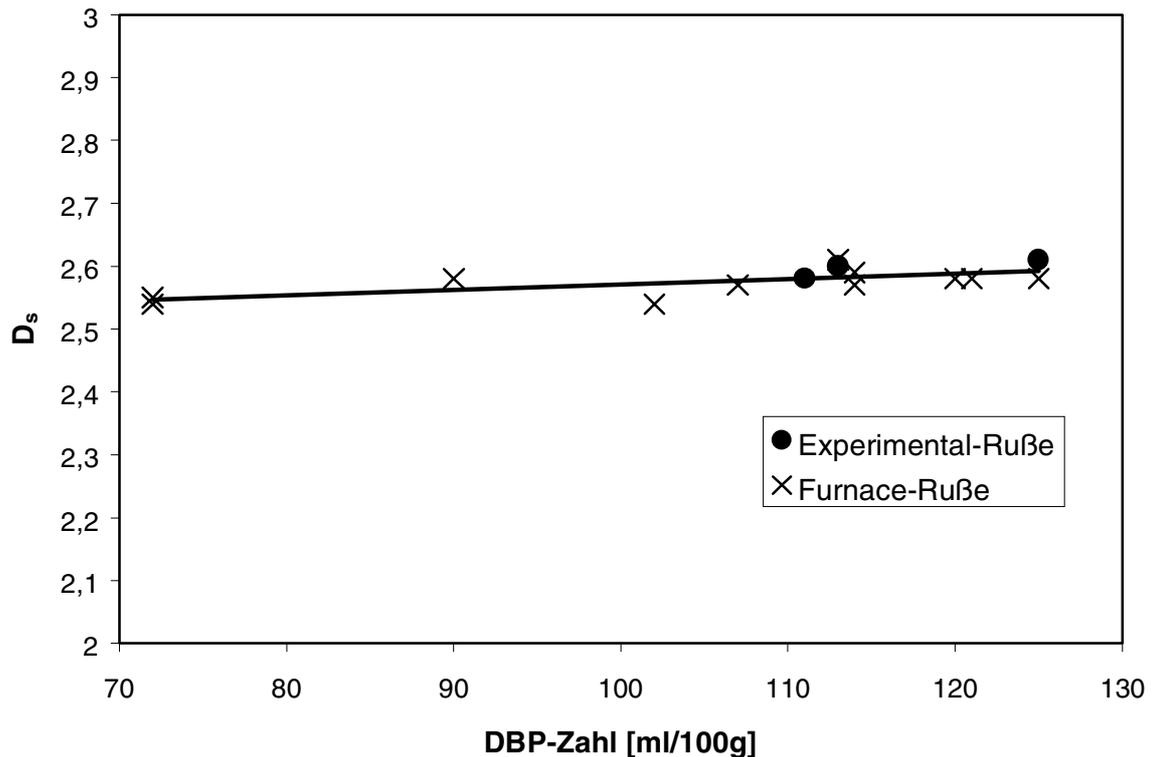


Abb. 50: Oberflächenfraktale Dimensionen D_s der mit Stickstoffadsorption untersuchten Experimental- und Furnace-Ruße mit unterschiedlicher DBP-Zahl

6.1.4.4 Einfluss unterschiedlicher Adsorptive

Nach der fraktalen FHH-Theorie kann jedes Gas unabhängig von der Adsorptionstemperatur T zur Bestimmung der oberflächenfraktalen Dimension D_s verwendet werden, das einen die ganze Festkörperoberfläche benetzenden, fluiden Film mit konstanter Dichte ρ ausbildet und sich in der Gasphase ideal verhält [103]. Ein solches Gas sollte auch Argon bei seiner Kondensationstemperatur von $T = 87$ K sein. Die Adsorptionsisothermen entsprechend der Auswertung nach der FHH-Theorie (Gl. (18)) an dem Original-Furnace-Ruß N220 und dem graphitierten Furnace-Ruß N220g sind in Abb. 51 dargestellt. Es werden sehr ähnliche Kurvenverläufe wie in Abb. 44 und Abb. 49 für die Stickstoffadsorption gefunden. Es ergeben sich hieraus allerdings etwas niedrigere oberflächenfraktale Dimensionen von $D_s = 2,53$ für den Original-Furnace-Ruß N220 und $D_s = 2,24$ (FHH-Bereich), $D_s = 2,22$ (CC-Bereich I) und $D_s = 2,52$ (CC-Bereich II).

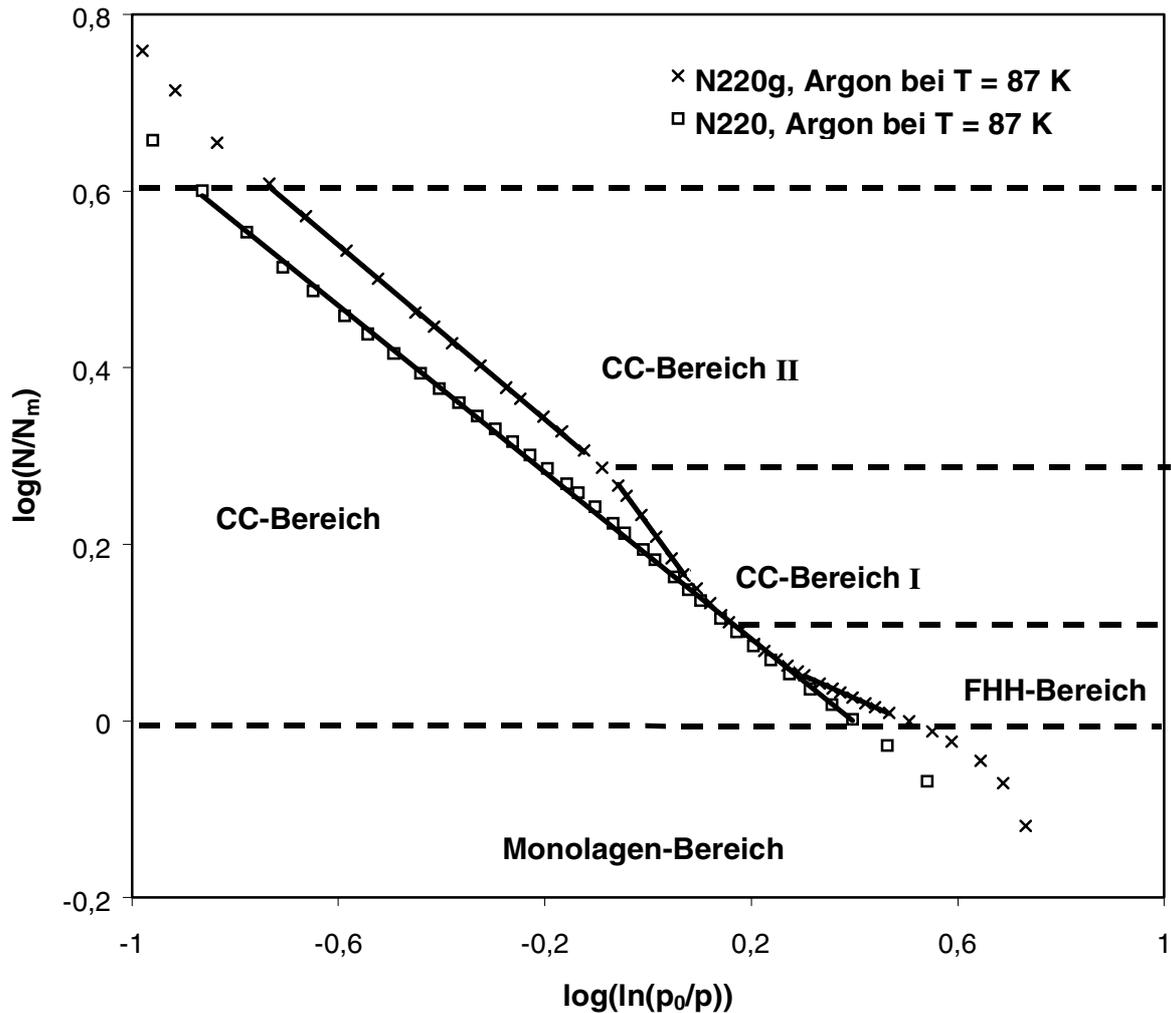


Abb. 51: Auswertung der Ar-Adsorptionsisothermen bei $T = 87 \text{ K}$ an einem graphitierten Furnace-Ruß N220g und einem Original-Furnace-Ruß aus Abb. 42 nach Gl. (18); Skalenbereiche für N220g: Monolagenbereich $z < 0,4 \text{ nm}$; FHH-Bereich $0,4 \text{ nm} < z < 0,5 \text{ nm}$, $D_s = 2,3$; CC-Bereich I $0,4 \text{ nm} < z < 0,8 \text{ nm}$, $D_s = 2,3$; CC-Bereich II $0,8 \text{ nm} < z < 6 \text{ nm}$, $D_s = 2,52$; Skalenbereiche für N220: Monolagenbereich $z < 0,4 \text{ nm}$; CC-Bereich $0,4 \text{ nm} < z < 5 \text{ nm}$, $D_s = 2,53$

Ein ähnliches Ergebnis von $D_s = 2,55$ wird mit Ethan an N220, und zwar bei zwei unterschiedlichen Temperaturen, gefunden (Abb. 52). Damit resultiert für die oberflächenfraktale Dimension unabhängig vom Gastyp und der Adsorptionstemperatur derselbe Wert, d. h. das Aufwuchsverhalten der Gasmoleküle wird überwiegend von der geometrischen Beschaffenheit der Oberfläche bestimmt. Die unterschiedlichen Ergebnisse in der Literatur [95] können damit nicht bestätigt werden. Möglicherweise hängt dies mit der zunehmenden Nicht-Idealität von Propan und iso-Butan, die dort verwendet wurden, zusammen.

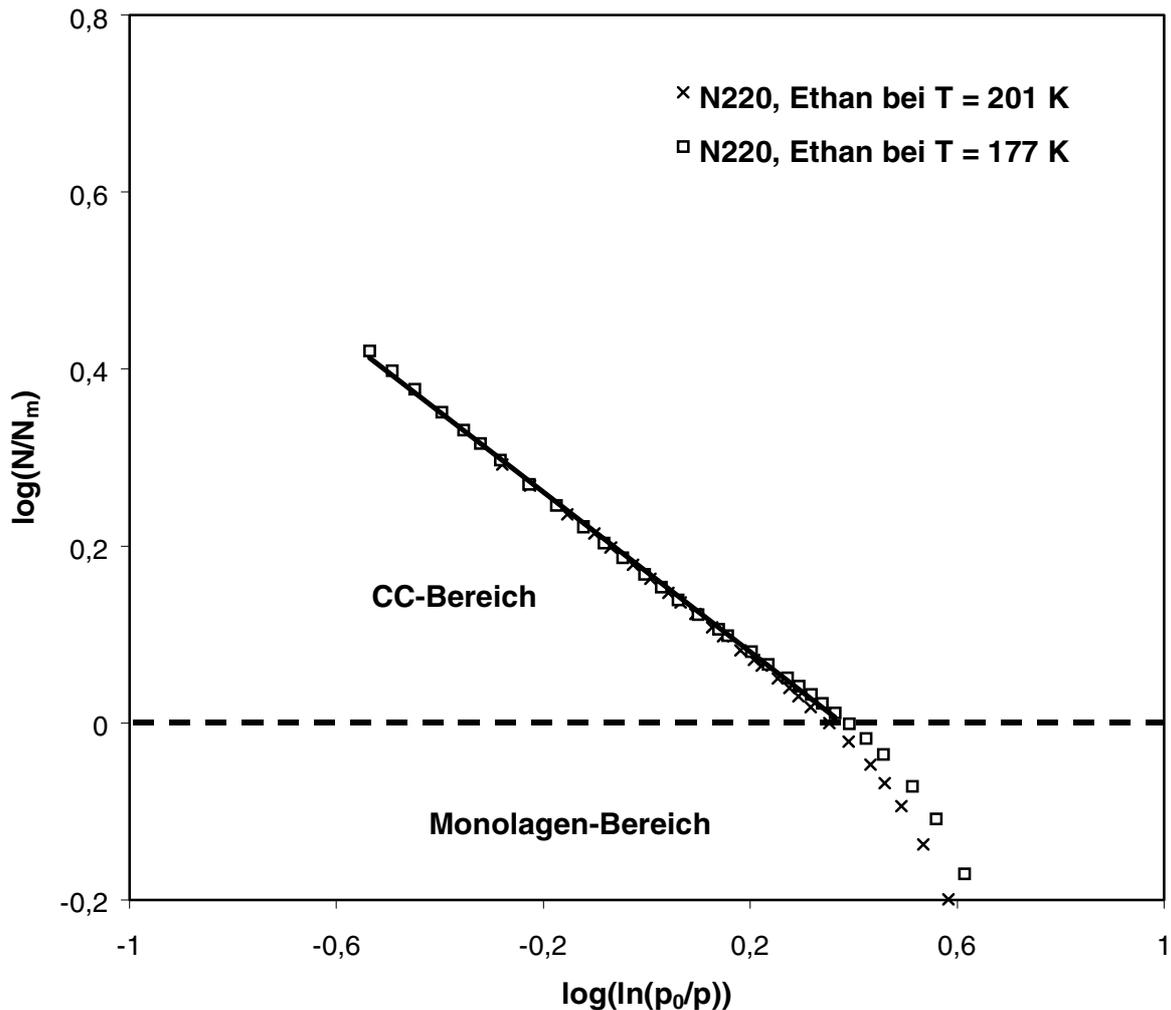


Abb. 52: Auswertung der Ethan-Adsorptionsisothermen aus Abb. 43 bei $T = 177\text{ K}$ und $T = 201\text{ K}$ an einem Original-Furnace-Ruß N220 nach Gl. (18); Monolagen-Bereich $z < 0,5\text{ nm}$; CC-Bereich $0,5\text{ nm} < z < 4\text{ nm}$, $D_s = 2,55$

6.1.4.5 Vergleich mit isosteren Adsorptionswärmern des Ethans am N220

Zur weiteren Überprüfung der fraktalen FHH-Theorie wurden die isosteren Adsorptionswärmern q_{ads} von Ethan am Original-Furnace-Ruß N220 aus den Adsorptionsisothermen in Abb. 43 ermittelt. Die isosteren Adsorptionswärmern (Gl. (24a)) sind ein Maß für das Wechselwirkungspotential von adsorbierten Gasen mit der Festkörperoberfläche. Nach Gl. (24a) können die experimentellen isosteren Adsorptionswärmern q_{ads} mit der FHH-Theorie berechnet werden, indem Gl. (15) nach $\ln p$ aufgelöst und nach der inversen Adsorptionstemperatur $1/T$ abgeleitet wird. Es ergibt sich:

$$q_{\text{ads.}} = -R \cdot \left(\frac{\partial \ln p}{\partial 1/T} \right)_{\Theta} = N_a \cdot \frac{\alpha}{a^3} \cdot \Theta^{\frac{3}{D_s-3}} + (D_s - 2) \cdot \frac{\gamma M}{\rho a} \cdot \Theta^{\frac{1}{D_s-3}} + R \cdot A_0 \quad (38)$$

wobei die Filmdicke z nach Gl. (13) durch den Bedeckungsgrad $\Theta = N/N_m$ ausgedrückt wurde. $A_0 = -\partial(\ln p_0)/\partial(1/T)$ ist die Ableitung von der empirischen Dampfdruckgleichung (32), die die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes p_0 beschreibt. Unter Verwendung nur der Konstanten A_0 und B_0 kann die Dampfdruckkurve [161] im Temperaturintervall $170 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$ sehr gut angepasst werden²⁵. Es ergibt sich für die Konstante A_0 ein Wert von $A_0 = 1,844 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. Der van der Waals'sche Wechselwirkungskoeffizient α berechnet sich nach Gl. (16) und Werten aus [163]. Neben α sind die Oberflächenspannung γ und die mittlere Dicke a der ersten Schicht in Tab. 4 enthalten.

Der erste Term in Gl. (38) gibt den Anteil der van der Waals'schen Wechselwirkung des Festkörpers zu den adsorbierten Teilchen wieder. Mit zunehmendem Bedeckungsgrad Θ fällt dieser Anteil stark mit $3/(D_s - 3)$ ab. Die Abnahme ist dabei abhängig von der oberflächenfraktalen Dimension D_s . Der zweite Term gibt den Beitrag der Oberflächenspannung γ zur Adsorptionswärme $q_{\text{ads.}}$ an. Dieser Beitrag verschwindet für glatte Oberflächen ($D_s = 2,0$) und nimmt mit $1/(D_s - 3)$ stark weniger ab als der erste Term. Mit zunehmender Rauheit D_s ist der Anteil der Waals'schen Wechselwirkung zwischen adsorbierten Gasteilchen und Festkörper und der Anteil aufgrund der Oberflächenspannung γ an der isotheren Adsorptionswärme $q_{\text{ads.}}$ bei gegebenem Θ größer. D. h. je rauer die Adsorbensoberfläche, desto höher ist die isostere Adsorptionswärme. Der dritte Term entspricht der Kondensationswärme des reinen Adsorptivs. Dieser Term ist dementsprechend keine Funktion der oberflächenfraktalen Dimension D_s und des Bedeckungsgrades Θ .

Mit Werten für die molare Masse M sowie der Dichte ρ aus Tab. 2 und der Oberflächenspannung γ aus [161] sind die isotheren Adsorptionswärmen nach der fraktalen FHH-Theorie in Abhängigkeit des Bedeckungsgrades Θ für unterschiedliche oberflächenfraktale Dimensionen ($D_s = 2,0$; $D_s = 2,5$; $D_s = 2,6$; $D_s = 2,7$; $D_s = 2,99$) in

²⁵ $C_0 = 0$ und $D_0 = 1$

Abb. 53 nach Gl. (38) berechnet. Bei einer glatten Oberfläche $D_s = 2,0$ nimmt die berechnete isostere Adsorptionswärme $q_{ads.}$ stark ab und ist schon bei sehr niedrigen Bedeckungsgraden nahe der Kondensationsenthalpie. Mit zunehmender Rauheit nimmt die isostere Adsorptionswärme dann immer weniger stark ab. Eine hohe Rauheit bedeutet daher ein hohes Wechselwirkungspotential.

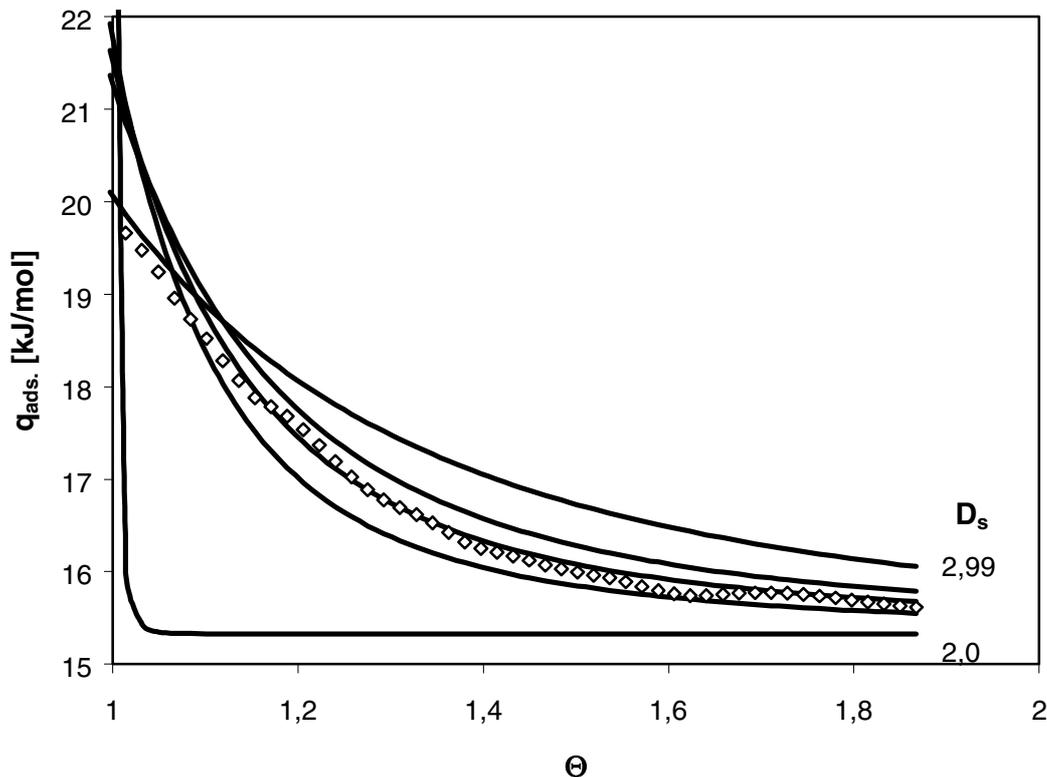


Abb. 53: Vergleich der gemessenen isosteren Adsorptionswärmern $q_{ads.}$ (Gl. (24a)) mit nach Gl. (38) berechneten Adsorptionswärmern $q_{ads.}$ mit unterschiedlichen fraktalen Dimensionen $D_s = 2,0$ (unterste Kurve), $D_s = 2,5$, $D_s = 2,6$, $D_s = 2,7$ und $D_s = 2,99$ (oberste Kurve)

Die experimentell bestimmten isosteren Adsorptionswärmern stimmen am Besten mit der theoretischen Kurve bei $D_s = 2,6$ überein, in Übereinstimmung mit den bisher gefundenen Ergebnissen (s. o.). Dies beweist, dass die fraktale FHH-Theorie die Adsorption im Multilagenbereich von Gasen an rauen Oberflächen sehr gut beschreibt und zeigt den Einfluss der geometrischen Heterogenität auf die Adsorption von Gasen im Multilagenbereich. Noch einmal wird bestätigt, dass die Rußoberfläche des N220 sehr rau und nicht glatt ist.

6.1.4.6 Zusammenfassung

Die Erweiterung der Untersuchungen zur Oberflächenrauheit auf eine Vielzahl von Original-Furnace-Rußen unterschiedlicher Stickstoffoberflächen und DBP-Zahlen mit der fraktalen FHH-Theorie bestätigt insbesondere das Ergebnis aus Kapitel 6.1.3 mit der Yardstick-Methode: Original-Furnace-Ruße haben eine einheitlich hohe Oberflächenrauheit von $D_s \approx 2,6$ im Längenskalenbereich von $0,4 \text{ nm} < z < 6 \text{ nm}$. Ein Unterschied zu den Experimental-Rußen EB mit unterschiedlichen Verstärkungspotentialen aber ähnlichen Kenngrößen ist kaum zu erkennen. Durch den Graphitierungsprozess wird die Oberflächenrauheit von Furnace-Rußen unterhalb einer Längenskala von $z < 0,8 \text{ nm}$ auf $D_s \approx 2,3$ reduziert, während oberhalb dieser Längenskala keine Änderung der Rauheit resultiert. Das Graphitpulver weist ebenfalls wieder die glatteste Oberfläche mit $D_s = 2,15$ bei $z < 1,3 \text{ nm}$ auf. Auch diese Ergebnisse stimmen sowohl in Bezug auf die oberflächenfraktale Dimension D_s als auch in Bezug auf den Längenskalenbereich mit den Untersuchungen nach der Yardstick-Methode überein und untermauert die Anwendbarkeit der volumetrischen Gasadsorptionstechnik in Verbindung mit fraktalen Auswertemethoden zur Charakterisierung der geometrischen Rauheit von Rußoberflächen.

Weiterhin wurden die mit der fraktalen FHH-Theorie vorausgesagten Wechselwirkungspotentiale der Oberfläche auf die in Multischichten adsorbierten Moleküle mit isothermen Adsorptionswärmen bestätigt. Allerdings wurde eine leichte Abhängigkeit der oberflächenfraktalen Dimension D_s von der Wahl des Adsorptivs erhalten. Mit Argon wird eine niedrigere oberflächenfraktale Dimension von $D_s \approx 2,5$ für N220 gefunden. Dies kann das Ergebnis einer rauen Partikeloberfläche von Original-Rußen jedoch nicht verändern.

6.1.5 Vergleich mit Literaturergebnissen

In der Literatur wurden sowohl Original-Furnace-Ruße als auch graphitierte Furnace-Ruße mit Hilfe der Yardstickmethode auf ihre fraktale Dimension der Oberfläche hin untersucht. Zerda et al. fand dabei eine fraktale Dimension von $D_s \approx 2,2$ für Original-Furnace-Ruße unterschiedlicher Kennzahlen [93], während für graphitierte Furnace-Ruße eine fraktale Dimension $D_s \approx 2,0$ gefunden wurde [95]. Ismail und Pfeifer

kamen mit der Yardstick-Methode unter Verwendung der Adsorptive Argon, Stickstoff, Sauerstoff und Krypton sogar zu dem Schluss, dass die Oberfläche von Furnace-Rußen flach ($D_s \approx 2,0$) ist [94]. Die Abweichungen zu den hier gefundenen fraktalen Dimensionen von $D_s \approx 2,6$ für Original-Furnace-Ruße und $D_s \approx 2,3$ für graphitierte Furnace-Ruße können einerseits mit der Verwendung anderer Adsorptive erklärt werden. Ismail und Pfeifer verwendeten Sauerstoff, Stickstoff, Krypton und Argon. Zerda et al. zogen die Ausgleichsgerade durch Messpunkte, erhalten aus der Adsorption von n-Butan, Propan, Ethan, Stickstoff und Argon [93]. Wie unter Abschnitt 6.1.3.4 gezeigt, ergeben nur chemisch ähnliche Adsorptive, wie die hier verwendete Reihe der organischen Adsorptive wie Methan, Ethan, Propan und iso-Butan, korrekte fraktale Oberflächendimensionen D_s . Andererseits bestimmen Zerda et al. die Adsorptionsquerschnitte σ nicht aus der Dichte der reinen kondensierten Gase, sondern verwenden Adsorptionsquerschnitte ähnlich denen, bestimmt aus den Referenzmessungen an Holzkohlen, die, wie bereits in Abschnitt 6.1.3.6 diskutiert, auf der zweifelhaften Annahme einer flachen Referenzoberfläche beruhen. Ismail und Pfeifer verwendeten sogar Adsorptionsquerschnitte, die aus Referenzmessungen an Furnace-Rußen selbst erhalten wurden [184]. Das Ergebnis einer glatten Oberfläche von $D_s \approx 2,0$ kann dann nicht verwundern.

Nach der fraktalen FHH-Theorie wurden ebenfalls die Oberflächen vornehmlich von Original-Furnace-Rußen u. a. mit Stickstoffadsorption untersucht. Es werden dabei von verschiedenen Autoren im FHH-Plot größtenteils übereinstimmende Steigungen β von -0,33 bis -0,45 gefunden. Ismail und Pfeifer werteten diese Steigungen dabei nach Gl. (18a) für den FHH-Bereich aus [184], da sie nach der Yardstick-Methode eher flache Rußoberflächen mit $D_s \approx 2,0$ fanden (s. o.) und daraus folgerten, dass das van der Waals'sche Wechselwirkungspotential dominieren muss. Es werden dann jedoch größtenteils fraktale Oberflächendimension kleiner als der untere Grenzwert $D_s = 2,0$ bestimmt. Als Begründung für die zu große Steigung β im FHH-Plot und Auswertung nach Gl. (18a) werden dann die Oberflächenspannungseffekte angegeben, die sich selbst auf leicht rauen Oberflächen ($2,0 < D_s < 2,3$) bemerkbar machen sollen. In dieser Arbeit konnte jedoch gezeigt werden, dass mit der Yardstickmethode auch fraktale Dimensionen von $D_s \approx 2,6$ gefunden werden. Bei dieser Rauheit ist der Potentialbeitrag der Oberflächenspannung aber bereits ab einer Filmdicke von ca. 0,6 nm größer als das van der Waals'sche

Wechselwirkungspotential, wie aus Abb. 45 hervorgeht. Es sollte daher Gl. (18b) zur Auswertung der Adsorptionsisothermen von Stickstoff auf Rußen angewendet werden. Dies wird in der Literatur [97,98] auch getan, und es ergeben sich in Übereinstimmung mit den hier gefundenen Ergebnissen fraktale Dimensionen von $D_s \approx 2,6$ unabhängig von Struktur und Partikelgröße. In der Literatur [96] ergab sich dagegen eine von den anderen Literaturstellen etwas abweichende Steigung von $-0,33$. Die Autoren werteten diese Steigung nach Gl. (18a) für den FHH-Bereich aus und kamen dementsprechend zum Schluss, dass die untersuchten Rußoberflächen flach sind ($D_s \approx 2,0$). Wird die Auswertung jedoch nach Gl. (18b) für den CC-Bereich vorgenommen, ergibt sich eine fraktale Dimension von $D_s \approx 2,67$. Dieser etwas höhere Wert könnte damit erklärt werden, dass nicht die pelletisierten Ruße, sondern die noch nicht pelletisierten sogenannten Fluffy-Ruße untersucht wurden. Die Pelletisierungsagenczien könnten sich nicht extrahierbar auf der Rußoberfläche anlagern und so die Oberfläche etwas glätten.

Graphitierte Ruße wurden von Zerda et al. untersucht und mit der fraktalen FHH-Theorie ausgewertet [95]. Die Stickstoffadsorptionsisothermen wurden jedoch nur oberhalb von relativen Drücken $p/p_0 > 0,35$, also im dritten linearen Bereich, ausgewertet. Mit Gl. (18) werden wieder Steigungen von $\beta \approx -0,4$ gefunden. Zerda et al. werteten in Anlehnung an Ismail und Pfeifer [184] jedoch nach Gl. (18a) für den FHH-Bereich aus und fanden dementsprechend oberflächenfraktale Dimensionen von kleiner als $D_s < 2,0$. Daraus wurde sogar auf eine Nicht-Anwendbarkeit der fraktalen FHH-Theorie geschlossen.

Zur Bestimmung der fraktalen Dimension der Oberfläche wurden weiterhin noch Kleinwinkel-Neutronen- und Röntgen-Streuung (SANS und SAXS)²⁶ angewandt. Mit Hilfe von SANS wurden für alle untersuchten Ruße fraktale Dimensionen von $D_s \approx 2,4$ gefunden [93], während Göritz et al. mit SAXS abhängig von der Struktur der Ruße fraktale Oberflächendimensionen von $2,2 < D_s < 2,6$ finden [91]. Hier werden jedoch untere Cut-Off-Längen von 5 nm angegeben, sodass ein Vergleich mit den hier gefundenen fraktalen Dimensionen der Oberflächen für $z < 6$ nm nicht möglich ist und die Unterschiede demnach auf unterschiedliche Längenskalen

²⁶ Small Angle Neutron Scattering; Small Angle X-Ray Scattering

zurückzuführen sind. Bei beiden Techniken SANS und SAXS ist weiterhin fraglich, inwieweit es möglich ist, oberflächenfraktale Dimensionen im Bereich unterhalb von einigen Nanometern zu bestimmen [191].

Raster-Kraft- und Raster-Tunnel-mikroskopische Untersuchungen zeigen, dass Original-Furnace-Ruße eine raue Oberfläche aufweisen [22,86-88]. Auch bei graphitierten Rußen werden raue Bereiche der Oberfläche neben graphitartigen flachen Bereichen gefunden [22,88]. Im Unterschied zu dem hier erhaltenen Ergebnis, dass die Experimental-Ruße EB ähnlich rau sind wie die entsprechenden Furnace-Ruße, implizieren die AFM-Aufnahmen eine rauere Oberfläche der Experimental-Ruße. Es ist jedoch schwierig rein aus dem optischen Eindruck auf eine oberflächenfraktale Dimension D_s zu schließen [191]. Eine Analyse einer Vielzahl von STM-Aufnahmen mit einer fraktalen Auswerte-Methode für einen Furnace-Ruß ergab eine Gaußverteilung für die einzelnen Bilder von $D_s \approx 2,0$ bis $D_s \approx 2,6$. Der Mittelwert liegt bei $D_s \approx 2,3$ [87]. Dies zeigt zunächst den Unterschied der mikroskopischen Methoden zur Gasadsorption. Die Gasadsorption ist eine integrale Methode, während bei der Mikroskopie immer nur ein kleiner Bereich der Oberfläche abgetastet wird. Der gefundene niedrigere Mittelwert nach [87] ist möglicherweise damit zu erklären, dass bei der STM-Technik Überhänge an der Oberfläche nicht identifiziert werden können. Gasteilchen können jedoch in Hohlräume eindringen. Demnach ist der gefundene Wert von $D_s \approx 2,3$ als untere Grenze anzusehen.

Abschließend sei erwähnt, dass eine fraktale Dimension von $D_s \approx 2,6$ auch bei Computersimulation zur Bildung rauer Oberflächen nach dem Mechanismus der ballistischen Sedimentation wie auch nach dem Edenmodell verschiedener Autoren gefunden wird [121-123]. Da diese Mechanismen auch beim Bildungsprozess von Rußen diskutiert werden, ist eine fraktale Dimension von $D_s \approx 2,6$ für die Rußoberfläche sinnvoll.

6.2 Energetische Heterogenität der Rußoberflächen

6.2.1 Allgemeines

Da nur sehr geringfügige Unterschiede zwischen den oberflächenflächenfraktalen Dimensionen der Original-Furnace-Ruße unterschiedlicher Kenngrößen festgestellt werden konnten und damit das unterschiedliche Verstärkungspotential dieser Ruße nicht erklärt werden kann, wurde in den im Folgenden beschriebenen Untersuchungen die energetische Heterogenität der Oberflächen von Rußen unterschiedlicher Herstellungsverfahren, unterschiedlicher Partikelgrößen sowie eines thermisch (Graphitierung) als auch chemisch behandelten (AIBN-Reaktion) Furnace-Rußes (Referenzsubstanzen) charakterisiert. Als weitere Referenzsubstanz wurde auch hier Graphitpulver verwendet.

Aus den Adsorptionsisothermen bis hin zu sehr niedrigen Belegungen im Bereich einer tausendstel Monolage wurden die Energieverteilungsfunktionen der Adsorptionsplätze mit dem Verfahren nach A. W. Adamson (vgl. 5.4) ermittelt. Da die Verteilungsfunktion aufgrund von spezifischen Wechselwirkungen abhängig vom Adsorptiv ist, wurde in dieser Arbeit im Unterschied zu Untersuchungen in [192] vornehmlich Ethen als Sondenmolekül gewählt. Ethen besitzt, wie die Monomereinheit des sehr gebräuchlichen Naturkautschuks, eine Doppelbindung. Vermutlich können die π -Elektronen intensiver mit aktiven Zentren der Rußoberfläche wechselwirken. Um den spezifischen Einfluss der π -Elektronen des Adsorptivs Ethen auf die Energieverteilungsfunktion zu ermitteln, wurde eine Adsorptionsisotherme des Ethans am N220 bestimmt. Sterische Einflüsse als auch induktive Effekte von Alkyl- und Vinyl-Gruppen können durch Vergleiche der Messungen von Propen, iso-Buten, n-Buten und 1,3-Butadien mit Ethen-Isothermen ermittelt werden.

Bevor die einzelnen Energieverteilungsfunktionen diskutiert werden, soll zunächst das graphische Bestimmungsverfahren am Beispiel $C_2H_4/N220$ kritisch betrachtet werden, da die ermittelten Energieverteilungsfunktionen abhängig vom lokalen Adsorptionsmodell und dessen Annahmen sein sollten. Das graphische Verfahren nach Adamson hat gegenüber anderen Verfahren den Vorteil, dass nur die lokale Modellisotherme $\theta(p,T,Q)$ analytisch vorgegeben wird und nicht die gemessene „globale“ Isotherme $\Theta(p,T)$ [74].

6.2.2 Vergleichende Untersuchungen am System Ethen/N220

6.2.2.1 Einleitung

Zur kritischen Betrachtung des lokalen Adsorptionsmodells wurden Adsorptionsisothermen des Ethens am N220 bei unterschiedlichen Temperaturen ermittelt. Bei der Herleitung von Gl. (2) wird davon ausgegangen, dass die internen Zustandssummen des adsorbierten Moleküls und des Moleküls in der Gasphase übereinstimmen [74]. Dies entspricht nicht der Realität, da bei Adsorption zumindest ein Rotationsfreiheitsgrad eingeschränkt wird. Ist dieser Entropieverlust groß, sollte sich dies in einer scheinbaren Temperaturabhängigkeit der temperaturunabhängigen Energieverteilungsfunktion äußern. Der Einfluss von lateralen Wechselwirkungen und Multischichtadsorption wird anhand des Vergleichs der Energieverteilungsfunktionen, bestimmt mit den unterschiedlichen lokalen Adsorptionsmodellen $\theta(p,T,Q)$ aus Kapitel 3.2, aufgezeigt. Weiterhin wird der Unterschied zwischen Modellen für ein mobiles und immobiles Adsorbat untersucht. Ein weiterer unabhängiger Test für die energetische Heterogenität der Oberfläche sind die isothermen Adsorptionswärmen $q_{\text{Ads.}}$, die aus thermodynamischen Ableitungen aus der Adsorptionsisothermen unterschiedlicher Temperaturen bestimmt werden. Unterschiedliche Wechselwirkungszentren wurden erstmalig direkt mit Hilfe FTIR-spektroskopischer Messungen zur Adsorption des Ethens an N220 analysiert.

6.2.2.2 Adsorptionsisothermen

Die Adsorptionsisothermen des Ethens an N220 bei unterschiedlichen Temperaturen sind in Abb. 54 dargestellt. Bei niedrigen Temperaturen T werden die Adsorptionsplätze bereits bei niedrigeren Drücken p entsprechend der niedrigeren Dampfdrücke p_0 der reinen Adsorptive belegt. Die Isothermen steigen von sehr niedrigen Belegungen (Belegung der Adsorptionsplätze mit starken Wechselwirkungen Q) kontinuierlich an, bis sie in einen Plateaubereich, welcher der Monolagenbedeckung N_m entspricht, laufen. Bei Drücken von $p \rightarrow p_0$ beginnt die Adsorption in Multischichten. Dieser Bereich wurde nach der BET-Theorie (Gl. (5)) extrapoliert. Aus dem kontinuierlichen Anstieg der Isothermen zum Monolagenbereich lässt sich bereits auf eine heterogene Verteilung von Adsorptionsplätzen mit unterschiedlichen

Wechselwirkungsenergien Q schließen. Gäbe es nur wenige diskrete Adsorptionszustände mit einheitlichen Q , sollten Stufen in der Adsorptionsisotherme $\Theta(p,T)$ erkennbar sein, was offensichtlich nicht der Fall ist. Weiterhin ist zu erwähnen, dass die Adsorptionsisothermen zweier Proben des N220 (1 und 2) bei $T = 223$ K gut übereinstimmen (Abb. 54). Dies zeigt die gute Reproduzierbarkeit der Vorbehandlung der Proben (Extraktion, Ausheizen) und der Messung der Adsorptionsisothermen.

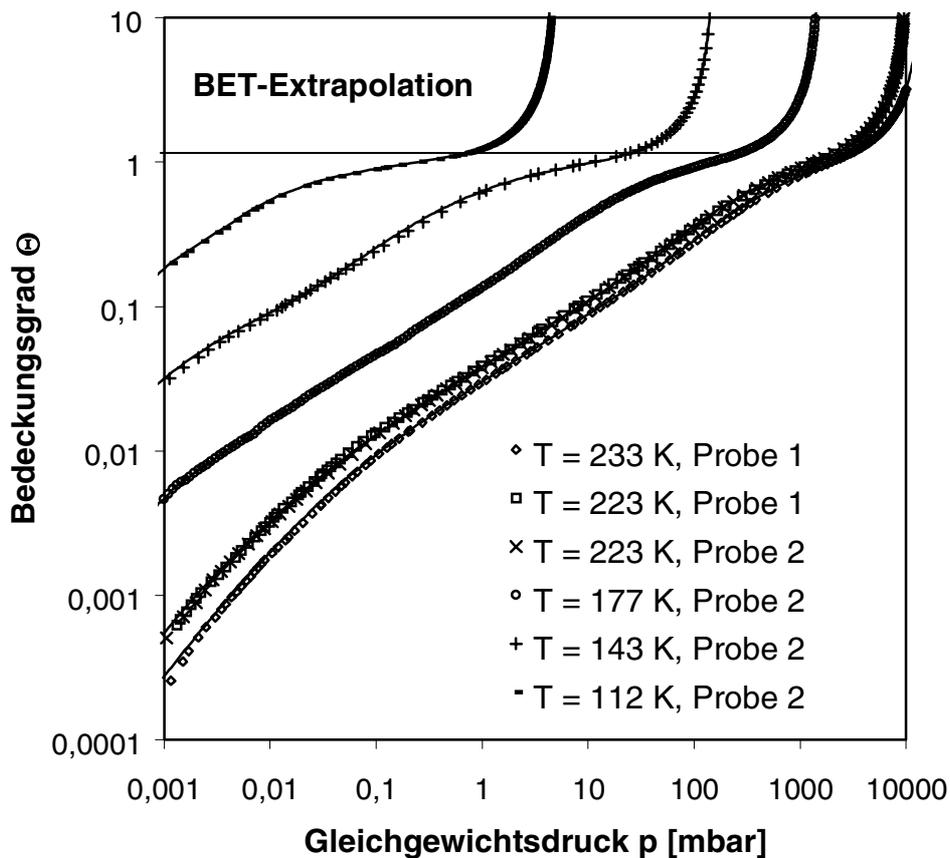


Abb. 54: Adsorptionsisothermen des Ethens zweier gleichbehandelter Proben (1, 2) des Furnace-Ruß N220 bei unterschiedlichen Temperaturen

6.2.2.3 Energieverteilungsfunktion der Adsorptionsplätze

In Abb. 55 sind die Energieverteilungsfunktionen $f(Q)$, bestimmt aus den Adsorptionsisothermen $\Theta(p,T)$ in Abb. 54 bei unterschiedlichen Temperaturen T , dargestellt. Wie ersichtlich stimmen die einzelnen Energieverteilungsfunktionen gut überein und sind, wie von der Theorie gefordert, unabhängig von der Adsorptionstemperatur T . Daher kann gefolgert werden, dass unterschiedliche interne Zustandsfunktionen des

gasförmigen und adsorbierten Moleküls keine großen Auswirkungen auf die Bestimmung der Energieverteilungsfunktion haben. Lediglich die Adsorptionsisothermen bei den tiefen Temperaturen zeigen Abweichungen im Bereich hoher Energien Q . Dies ist verständlich, da bei diesen tiefen Temperaturen $T = 177\text{ K}$ und $T = 143\text{ K}$ beim minimal messbaren Druck $p = 0,001\text{ mbar}$ die Oberfläche bereits mit ca. 1% bis 10% bedeckt ist.

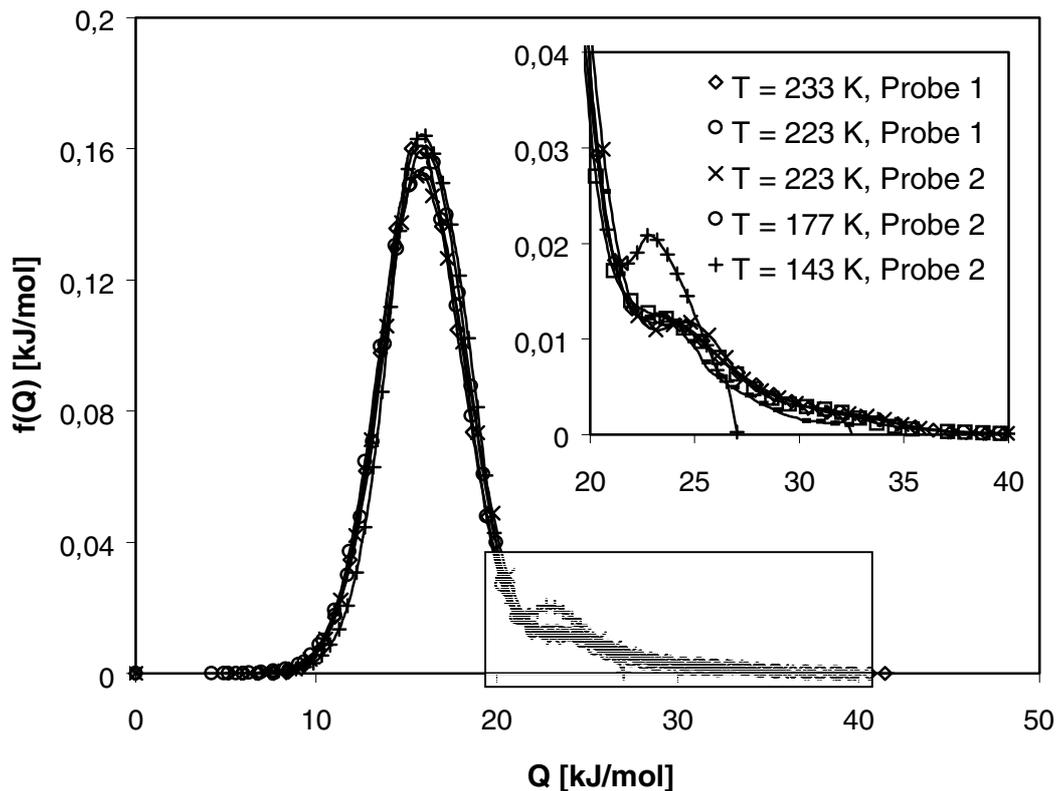


Abb. 55: Energieverteilungsfunktion $f(Q)$ der Adsorptionsplätze für Ethen am Furnace-Ruß N220 bestimmt aus den Adsorptionsisothermen in Abb. 54

Weiterhin zeigt sich, dass die mit dem iterativen analytischen Verfahren (Kapitel 5.4) angepassten Isothermen (durchgezogene Linien in Abb. 54) ebenfalls sehr gut mit den gemessenen Isothermen übereinstimmen, d. h. die gefundene Energieverteilungsfunktion $f(Q)$ ist eine Verteilungsfunktion, welche zusammen mit der Modellisotherme $\theta(p, T, Q)$ (Gl. (20)) die experimentell gemessenen Adsorptionsisothermen beschreibt.

Als wesentliches Ergebnis ist festzuhalten, dass die Verteilung der Adsorptionsplätze für Ethen am Furnace-Ruß N220 heterogen ist. Es ist ein asymmetrischer Peak bei

niedrigen Energien Q und eine Schulter mit hochenergetischen Adsorptionsplätzen vorhanden. Diese heterogene Verteilung $f(Q)$ lässt sich dabei durch eine Summe von vier unterschiedlichen Gaußfunktionen I – IV anpassen, so wie in Abb. 56 an einem Beispiel aus Abb. 55 dargestellt.

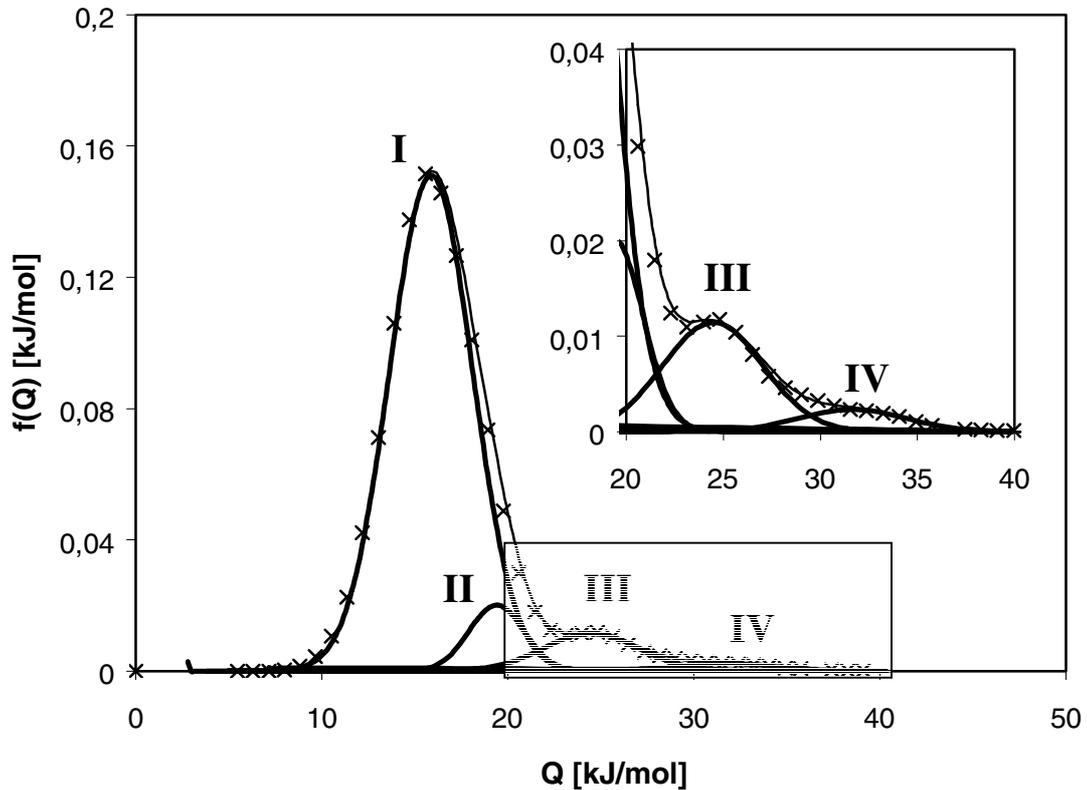


Abb. 56: Anpassung der Energieverteilungsfunktion $f(Q)$ (bestimmt aus der Adsorptionsisotherme des Ethens an der N220-Probe 1 bei $T = 223 \text{ K}$ aus Abb. 55) mit einer Summe von vier Gaußfunktionen I - IV

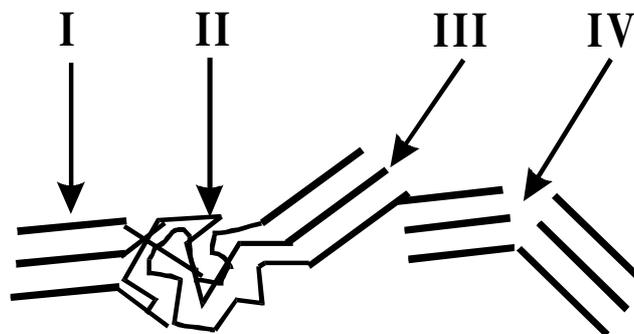


Abb. 57: Modellhafte Zuordnung der unterschiedlichen Gaußfunktion aus Abb. 56 zu Adsorptionsplätzen entsprechend der Rußmodelle aus Abb. 4

Nach der Modellvorstellung in Abb. 4 (S. 12) sind graphitähnliche Kristallite und amorpher Kohlenstoff an der Oberfläche eines Rußpartikels vorhanden. Wie später durch Adsorption von Ethen an den Referenzmaterialien noch gezeigt wird (Kapitel 6.2.3.3), kann Peak I den graphitartigen Basalschichten, Peak II dem amorphen Kohlenstoff, Peak III den Abruchkanten der Kristallite und Peak IV Spalten zwischen diesen Kristalliten zugeordnet werden. Nach Abb. 56 sind dann an der Oberfläche ca. 80 bis 90% niedrigenergetische Adsorptionsplätze des Typs I und ca. 10 bis 20% hochenergetische Adsorptionsplätze der Typen II - IV für Ethen am N220 vorhanden.

6.2.2.4 Einfluss des lokalen Adsorptionsmodells

Zur Beschreibung der lokalen Adsorptionsisotherme $\theta(p,T,Q)$ gibt es mehrere Modelle (vgl. 3.2.2), welche zu unterschiedlichen Verläufen der stark heterogenen Energieverteilungsfunktion führen, wie in Abb. 58 dargestellt. Dabei wurden die jeweiligen Energieverteilungsfunktionen $f(Q)$ mit den verschiedenen lokalen Modellisothermen aus Kapitel 3.2.2 bestimmt. Im Gegensatz zu der, in dieser Arbeit verwendeten, Modellisotherme (Gl. (20)) für ein immobiles Adsorbat berücksichtigt das Modell nach Langmuir (Gl. (2)) weder laterale Wechselwirkungen noch Multischichtadsorption. Weiterhin wird der Einfluss einer statistischen Verteilung der Adsorptionsplätze und einer pflasterweisen (engl.: patchwise) Verteilung der Adsorptionsplätze (siehe 3.2.4) miteinander verglichen. Schließlich ist noch die Energieverteilungsfunktion $f(Q)$ berechnet mit dem Modell für ein zweidimensionales Gas (mobiles Adsorbat, Gl. (6)) in Abb. 58 enthalten.

Es sind zwar Unterschiede zwischen den einzelnen Funktionen erkennbar, im Großen und Ganzen bleibt die Form der Verteilungsfunktion jedoch erhalten. D. h. das qualitative Ergebnis einer energetisch heterogenen Oberfläche des N220 ist unverändert: Es können bei allen Verteilungsfunktionen vier verschiedene Arten von Adsorptionsplätzen unterschieden werden. Die Adsorptionsisothermen können mit allen Modellisothermen $\theta(p,T,Q)$ wiedergegeben werden. Der Korrelationskoeffizient zwischen experimenteller und angepasster Isotherme ist jedoch am größten bei gleichzeitiger Verwendung der Isothermengleichung für ein immobiles Adsorbat mit Multischichtkorrektur nach BET, unter Berücksichtigung der lateralen Wechsel-

wirkung nach Fowler und Guggenheim und Annahme einer Pflasterverteilung der Adsorptionsplätze. Daraus lässt sich schließen:

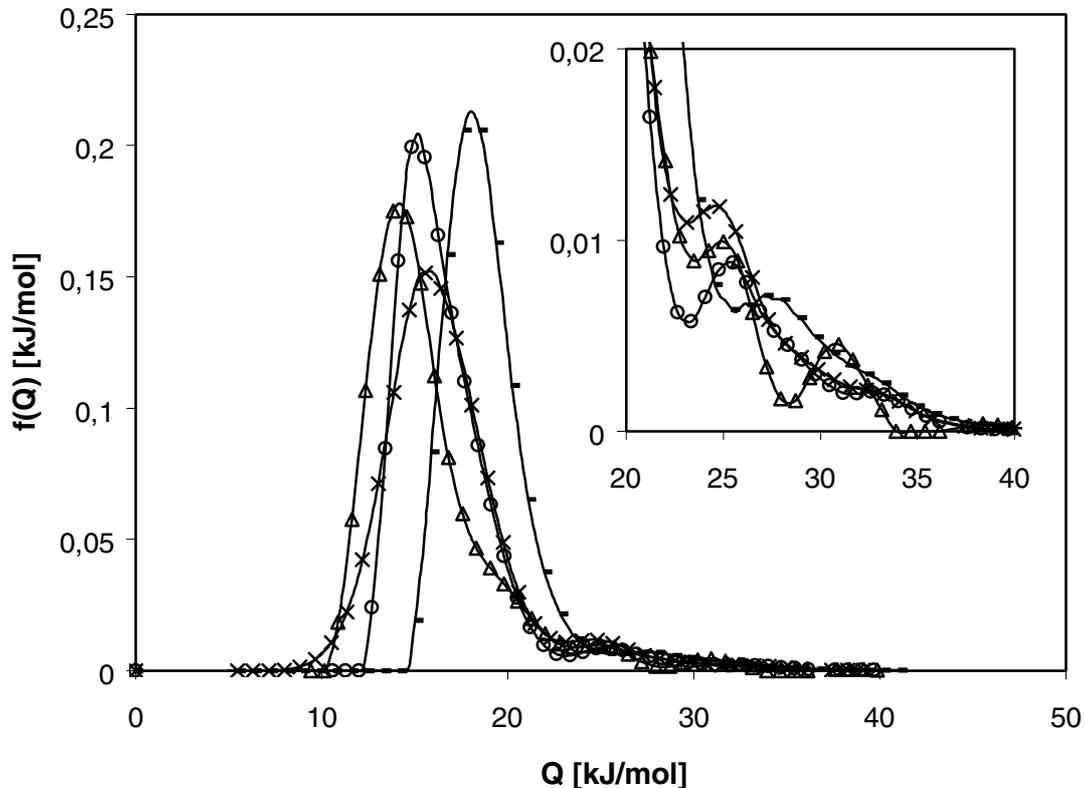


Abb. 58: Energieverteilungsfunktion $f(Q)$ der Adsorptionsplätze für Ethen am N220 bestimmt nach Gl. (19a) mit unterschiedlichen Modellisothermen $\theta(p, T, Q)$: (-) Modell nach Langmuir für ein immobiles Adsorbat unter Vernachlässigung lateraler Wechselwirkungen und Multischichtadsorption (Gl. (2)); (X) Modell nach Langmuir für ein immobiles Adsorbat unter Berücksichtigung lateraler Wechselwirkungen und Multischichtadsorption (Gl. (20)) unter Annahme einer pflasterweisen Verteilung der Adsorptionsplätze; (O) Modell nach Langmuir für ein immobiles Adsorbat unter Berücksichtigung lateraler Wechselwirkungen und Multischichtadsorption (Gl. (20)) unter Annahme einer statistischen Verteilung der Adsorptionsplätze; (Δ) Zweidimensionales van der Waals-Modell für ein mobiles Adsorbat (Gl. (6))

1. Die Annahmen zur Korrektur für Multischichtadsorption und laterale Wechselwirkung sind gerechtfertigt.
2. Die Adsorptionsplätze mit Q_i sind nicht zufällig verteilt. Dies entspricht der Vorstellung von kleinen graphitähnlichen Kristalliten an der Oberfläche.
3. Es liegt ein immobiles Adsorbat bei $T = 223 \text{ K}$ vor. Im Rahmen der Modellvorstellung Abb. 57 ist dies verständlich, da die thermische Energie des adsorbierten Moleküls dann $RT = 1,8 \text{ kJ/mol}$ beträgt. Um von der Oberfläche ($Q \approx 15 \text{ kJ/mol}$) eines kleinen Kristallites ($2 \times 2 \text{ nm}^2$) über die Kanten und

amorphen Bereiche ($Q \approx 19 \text{ kJ/mol}$ bis $Q \approx 40 \text{ kJ/mol}$) zum nächsten Kristallit zu diffundieren, müssten deutlich höhere thermische Energien vorhanden sein.

6.2.2.5 Isostere Adsorptionswärmen

Die isostere Adsorptionswärme $q_{\text{ads.}}$ (Gl. (24a)) ist anschaulich die Wärme, die frei wird, wenn ein Mol eines Gases bei einem konstanten Bedeckungsgrad Θ adsorbiert [136]. Üblicherweise nimmt die isostere Adsorptionswärme $q_{\text{ads.}}$ mit steigendem Bedeckungsgrad Θ an einer energetisch heterogenen Oberfläche ab, da zunächst die Adsorptionsplätze mit hohen Wechselwirkungsenergien Q mit einer höheren Wahrscheinlichkeit belegt werden. $q_{\text{ads.}}$ kann dabei als gewichteter Mittelwert der Verteilung der Moleküle auf die Adsorptionsplätze mit verschiedenen Wechselwirkungsenergien Q bei Θ aufgefasst werden. In erster Näherung sollte daher $Q \approx q_{\text{ads.}}$ gesetzt werden können [99]. Laterale Wechselwirkungen sind ebenfalls in der isosteren Adsorptionswärme enthalten. Der Bedeckungsgrad Θ ist dann gleichzusetzen mit dem Anteil der Adsorptionsplätze mit einer Wechselwirkungsenergie Q oder größer als Q . Dies entspricht der Fläche unter der auf eins normierten Energieverteilungsfunktion $f(Q)$ von sehr großen Energien $Q = \infty$ bis $Q \approx q_{\text{ads.}}$:

$$\Theta \approx F(Q) = - \int_{\infty}^Q f(Q') dQ' \quad (39)$$

In Abb. 59 werden daher aus der integralen Energieverteilungsfunktion $F(Q)$ abgeschätzte Adsorptionswärmen den gemessenen Adsorptionswärme $q_{\text{ads.}}$ gegenübergestellt. Beide Kurven stimmen sowohl in Form als auch im Wert der Wechselwirkungsenergie nahezu überein. Die geringen Unterschiede von etwa 2 kJ/mol bis 3 kJ/mol bei $\Theta > 0,1$ lassen sich mit der Berücksichtigung der lateralen Wechselwirkungen der adsorbierten Teilchen erklären. In der isosteren Adsorptionswärme $q_{\text{ads.}}$ ist der laterale Wechselwirkungsanteil $z\omega \approx 1/4 \cdot \Delta H_V \approx 3 \text{ kJ/mol}$ (vgl. Abschnitt 5.4) enthalten, während Q nur die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Adsorptionsplatz und den adsorbierten Teilchen angibt. Das Ergebnis der heterogenen Verteilung $f(Q)$ von Adsorptionsplätzen (b) wird daher durch die

Adsorptionswärmern q_{ads} bestätigt. Die Annahmen bei der Herleitung der lokalen Modellisotherme sind demnach akzeptabel.

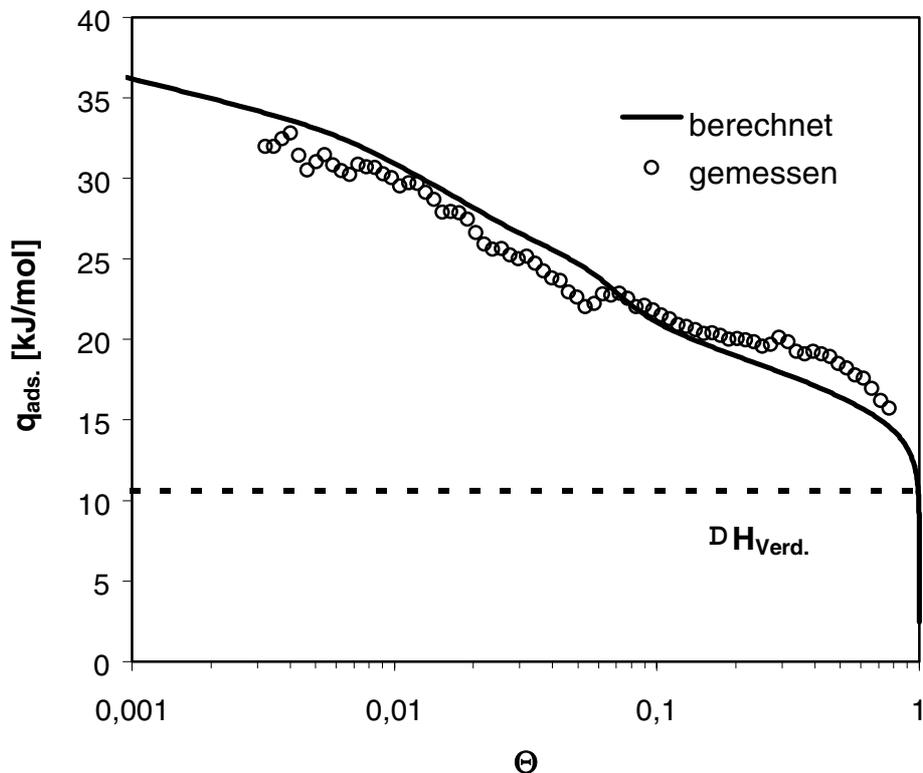


Abb. 59: Vergleich der aus den Adsorptionsisothermen bei $T = 233$ K und $T = 223$ K (vgl. Abb. 54) ermittelten isosteren Adsorptionswärmern des Ethens am N220 und der nach Gl. (39) berechneten isosteren Adsorptionswärmern.

6.2.2.6 Infrarot-Spektren

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie ist es möglich, unterschiedliche Arten von Wechselwirkungszuständen bzw. Adsorptionsplätzen mit Wechselwirkungsenergien Q an der Oberfläche direkt nachzuweisen, da die Kraftkonstante k einer Molekülschwingung durch Adsorption verändert wird (vgl. Gl (27)). Unterschiedliche Wechselwirkungszustände der adsorbierten Gasteilchen zu Oberflächen ergeben dann unterschiedliche Lagen der Banden im IR-Spektrum. Die Verschiebung einer Schwingungsbande eines adsorbierten Gasmoleküls gegenüber der Schwingungsbande des Moleküls in der Gasphase sollte sich um so stärker ändern, je stärker die Anbindung des Moleküls an die Oberfläche ist. $\Delta\tilde{\nu}$ stellt daher ein Maß für die Wechselwirkungsstärke Q dar. Das Integral unter den IR-Banden ist näherungsweise proportional zum Belegungsgrad Θ .

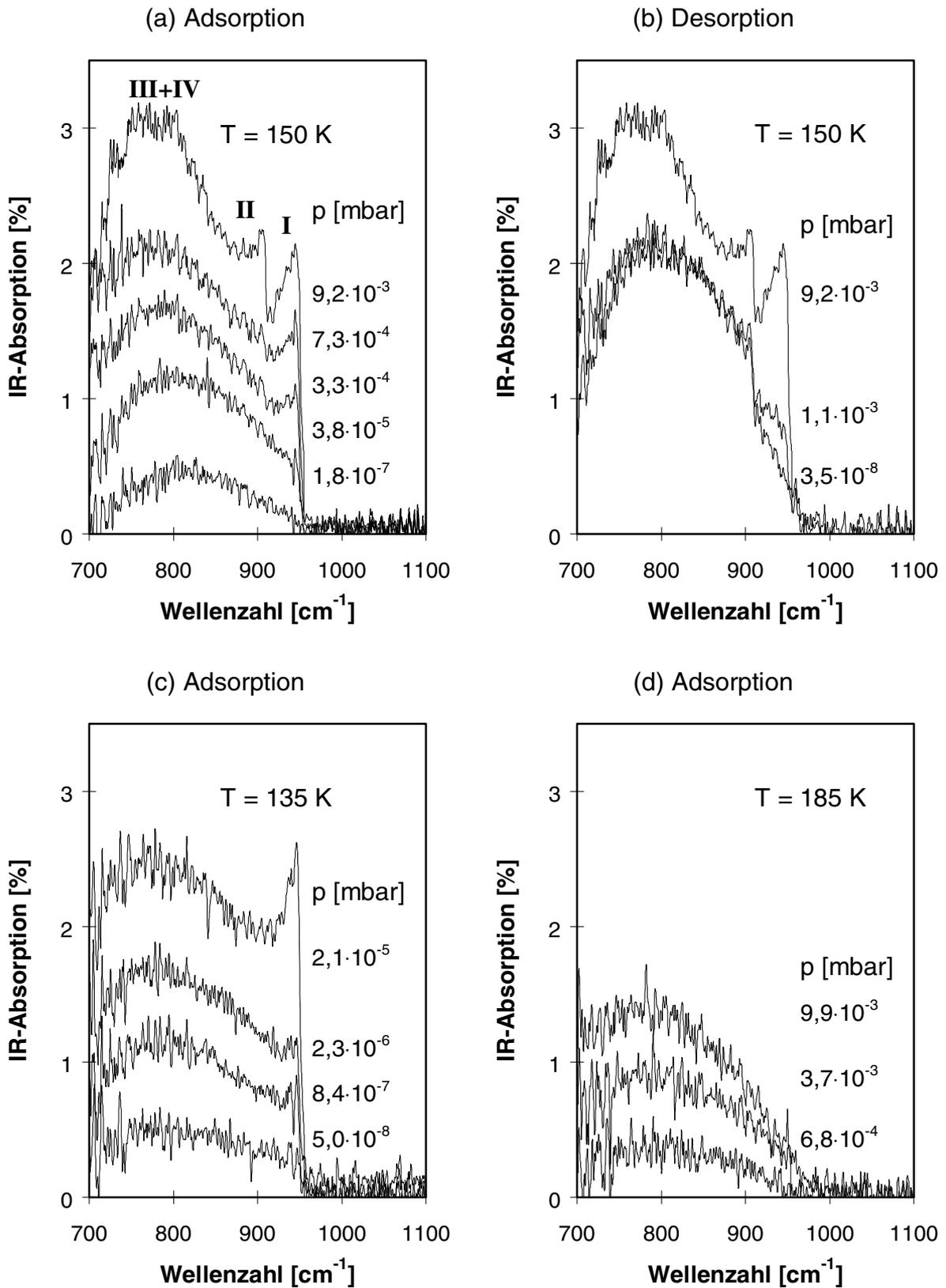


Abb. 60: Ausgesuchte Infrarotspektren des N220 im Ethen Gasstrom bei $\Theta < 0,1$ der Serien bei drei verschiedenen Temperaturen aufgenommen (a) bei steigenden Drücken 10^{-10} mbar $< p < 10^{-2}$ mbar und $T = 150$ K; (b) Infrarotspektren bei $T = 150$ K während des Abpumpens (Desorption) nach ca. 15 min bei $p = 10^{-2}$ mbar und 10^{-8} mbar und 3 h; (c) bei steigenden Drücken 10^{-10} mbar $< p < 10^{-4}$ mbar und $T = 135$ K; (d) bei steigenden Drücken 10^{-10} mbar $< p < 10^{-2}$ mbar und $T = 185$ K

In Abb. 60 sind beispielhaft die Spektren der Serien von IR-Messungen zur Adsorption des Ethens am Ruß N220 bei drei Temperaturen T dargestellt. Zunächst ist zu erkennen, dass das Signal-Rausch-Verhältnis sehr niedrig, da Ruß ein starker IR-Absorber ist. Bereits bei sehr niedrigen Drücken p zeigt sich erst eine außergewöhnlich breite Bande (Halbwertsbreite $> 100 \text{ cm}^{-1}$) bei ca. 800 cm^{-1} bis 850 cm^{-1} . Hierbei kann nicht mit absoluter Sicherheit ausgeschlossen werden, dass es sich bei dieser breiten Bande um Basislinieninstabilitäten des Interferometers handelt. Bei Druckerniedrigung (Abb. 60b, Desorptionsmessung) verschwindet²⁷ die breite Bande nicht. Bei den Vergleichsmessungen (Abb. 27, S. 67) am NaCl(100)-Einkristall wurden jedoch keine derartigen Basislinieninstabilitäten beobachtet. Bei höheren Drücken tritt dann eine schmalere Bande bei 950 cm^{-1} auf (Abb. 60a,c), die der Wellenzahl der ν_7 -Schwingung von gasförmigen Ethen bei 949 cm^{-1} entspricht (Tab. 7, S. 50). Bei noch höheren Drücken tritt noch eine dritte Bande bei ca. 900 cm^{-1} auf (Abb. 60a). Diese beiden schmalen IR-Banden verschwinden sofort nach Druckerniedrigung (Abb. 60b). Dies ist ein Zeichen dafür, dass es sich bei diesen IR-Absorptionen nicht um Basislinienartefakte handelt.

Zunächst kann das erhaltene IR-Spektrum nicht einer an NaCl adsorbierten Spezies zugeordnet werden, da bei den Referenzmessungen am NaCl-Einkristall ohne Ruß bei ähnlichen Temperaturen T und ähnlichen Drücken p keine IR-Absorptionen bei Zugabe von Ethen beobachtet werden konnte (Abb. 27, S. 67)²⁸, in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen zur Adsorption an NaCl(100) [173]. Andererseits können die beobachteten IR-Banden auch nicht zweifelsfrei einer am Ruß adsorbierten Ethen-Spezies zugeschrieben werden, da die ν_{12} In-Plane-Deformations-Schwingung bei 1440 cm^{-1} nicht detektiert werden konnte. Wahrscheinlich ist diese Bande nicht intensiv genug, d. h. das Signal liegt unterhalb der Nachweisgrenze. Die geringe Intensität dieser Bande kann dabei mit der Auswahlregel für Metalle (s. u.) begründet werden. Dies gilt auch für alle weiteren IR-aktiven Molekülschwingungen im Bereich von 700 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} (Abb. 17, Tab. 7, S. 50).

²⁷ Dieser Effekt wurde ebenfalls mit der volumetrischen Gasadsorption bei $T = 223 \text{ K}$ beobachtet.

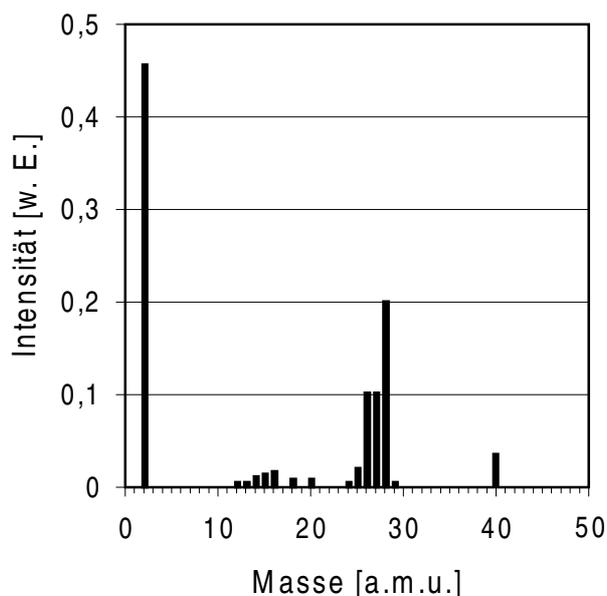


Abb. 61: Massenspektrum, aufgenommen während der Messreihe in Abb. 60 bei $p = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar

Die IR-Banden können ebenso wenig anderen adsorbierten Molekülen zugeordnet werden: Ein typisches Massenspektrum aufgenommen bei $p = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar während der Spektrenserie bei $T = 150$ K aus Abb. 60 ist in Abb. 61 gezeigt. Die beobachteten Massenpeaks lassen sich gut mit dem hauptsächlichlichen Vorhandensein von Ethen deuten. Daneben sind Spuren von Wasser ($\text{H}_2\text{O}^+ = 18$) und Argon ($\text{Ar}^+ \cong 40$; $\text{Ar}^{++} \cong 20$) vorhanden. Argon ist nicht IR-aktiv. Für Wasser sind zwar sehr breite IR-Banden typisch, eine IR-Absorption bei 1650 cm^{-1} entsprechend flüssigem Wasser [193] kann nicht beobachtet werden. Nach dem Massenspektrum kann allerdings das Vorhandensein von Ethin nicht ausgeschlossen werden. In [174] wird die Zersetzung von Ethan über Ethen zu Ethin am Glühfaden des Ionisationsmanometers beschrieben. Die intensivste Bande im IR-Gasspektrum des Ethins liegt bei 750 cm^{-1} (Abb. 19, S. 52), sodass die breite Bande bei niedrigen Drücken $p < 10^{-5}$ mbar in Abb. 60 mit einer adsorbierten Ethin-Spezies erklärt werden könnte. Die IR-Bande gewinnt jedoch auch noch bei Drücken oberhalb von $p > 10^{-5}$ mbar an Intensität. Oberhalb von 10^{-5} mbar wurde jedoch das Gasreibungsmanometer zur Druckmessung verwendet, sodass hier keine Umsetzung am Glühfaden des ausgeschalteten Ionisationsmanometers stattgefunden haben kann. Da weiterhin im

²⁸ Der Druck p betrug bei Aufnahme der Basislinie in Abb. 27 zwar nur 10^{-5} mbar, die Temperatur lag aber wesentlich tiefer bei $T = 90$ K. Dies entspricht dann einem relativen Druck $p/p_0 = 0,1$, während beim intensivsten Spektrums in Abb. 60 der relative Druck $p/p_0 = 0,01$ beträgt.

Gasdurchfluss gemessen wurde, ist die IR-Bande bei 800 cm^{-1} eher einer adsorbierten Ethen-Spezies zuzuordnen.

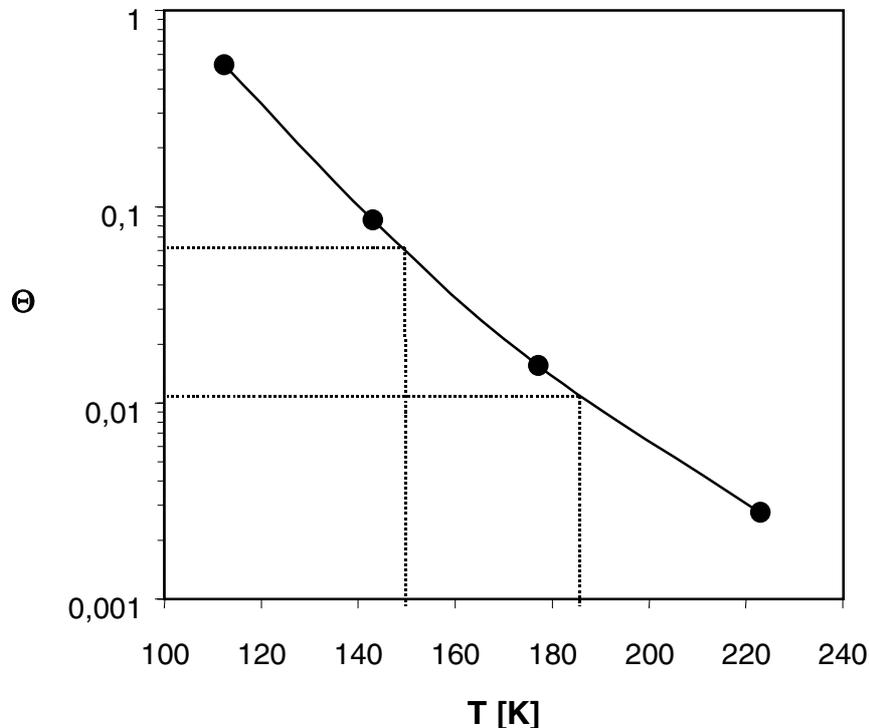


Abb. 62: Beispielhafte Adsorptionsisobare bei $p = 1 \cdot 10^{-2}$ mbar des Ethens am N220, bestimmt mit volumetrischer Gasadsorption aus den Adsorptionsisothermen in Abb. 54 zur Ermittlung der Bedeckungsgrades Θ der IR-Spektren in Abb. 60

Aus dem druckabhängigen Verlauf der integralen IR-Absorptionen aller drei Messreihen lassen sich Adsorptionsisothermen bestimmen. Dazu wurde zunächst aus den IR-Absorptionen mit dem IR-Absorptionsquerschnitt²⁹ $\alpha(\tilde{\nu}) = 6 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ im Maximum der ν_7 [173] nach Gl. (29) und Gl. (30) ein Bedeckungsgrad Θ abgeschätzt. Es ergeben sich dann Bedeckungsgrade $\Theta \approx 10$ für die intensivsten Spektren (Abb. 60), wenn ein Adsorptionsquerschnitt $\sigma_p = 0,2 \text{ nm}^2$ und eine durchstrahlte Einkristallfläche von $A_s \approx 1 \text{ cm}^2$ angenommen wird. Dieser hohe Bedeckungsgrad hängt jedoch wahrscheinlich damit zusammen, dass die Ruße aus Aggregaten sphärischer Partikel (Aggregatdurchmesser um 100 nm) bestehen. Es wird also keine Fläche durchstrahlt, sondern eine Schicht aus adsorbierten Teilchen. Um dies in einer einfachen abschätzenden Weise zu berücksichtigen, kann die Fläche A_s nur

²⁹ Es wurde der IR-Absorptionsquerschnitt des an NaCl(100) adsorbierten Ethens verwendet [173].

in Gl. (30) durch die Oberfläche der Rußprobe N220 ersetzt werden (Tab. 1). Eine geringe Rußmasse von nur 0,1 mg auf dem Einkristall hätte bereits eine Oberfläche von ca. 100 cm². Die durchstrahlte Fläche A_s und Adsorbensoberfläche verhält sich etwa wie 1 : 100, und damit ergibt sich dann nur noch ein geschätzter Bedeckungsgrad von $\Theta \approx 0,1$. Zur genaueren Bestimmung des Bedeckungsgrades Θ wurden Isobaren aus den Adsorptionsisothermen in Abb. 54, ermittelt mit volumetrischer Gasadsorption, bestimmt. Den integralen IR-Absorptionen der intensivsten Spektren bei Drücken $p > 0,001$ mbar können mit Hilfe dieser Isobaren Bedeckungsgrade zugeordnet werden. Wie ersichtlich folgt z. B. aus der Isobaren $p = 0,01$ mbar bei $T = 150$ K ein Bedeckungsgrad von $\Theta = 0,06$. Um auch den Spektren bei kleinen Drücken $p < 0,001$ mbar einen Bedeckungsgrad zuweisen zu können, wurde aus den vier IR-Spektren oberhalb von $p > 0,001$ mbar ein mittlerer Umrechnungsfaktor (Bedeckungsgrad – Fläche unter den IR-Spektren) $F_{IR} = (1 \pm 0,5)/\text{cm}^{-1}$ ermittelt³⁰. Mit den so erhaltenen Bedeckungsgraden wurden die Adsorptionsisothermen in Abb. 63 erhalten.

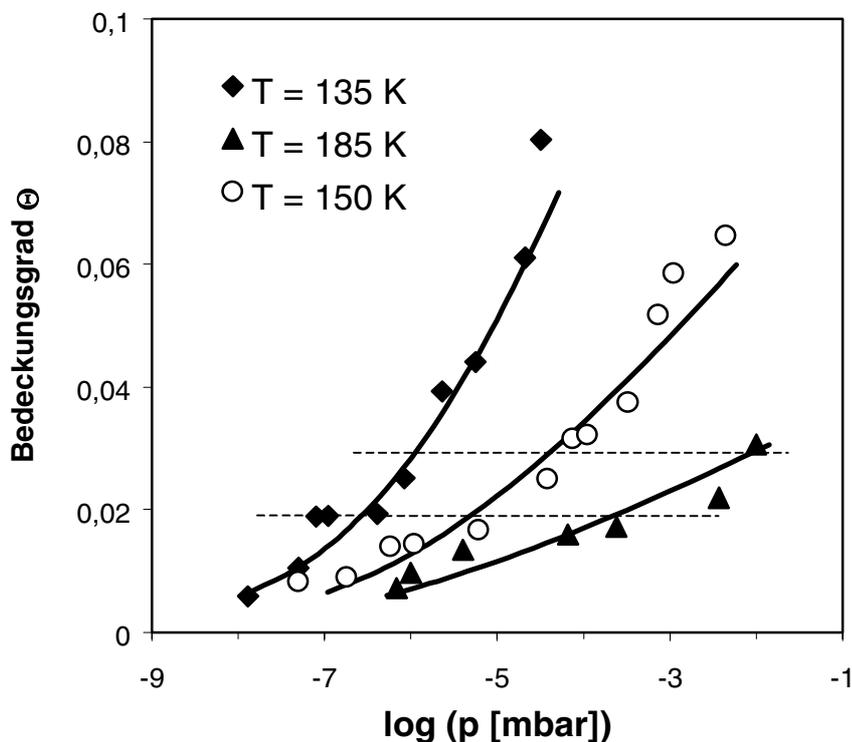


Abb. 63: Adsorptionsisothermen bei $T = 135$ K, $T = 150$ K und $T = 185$ K bestimmt aus den IR-Spektren des N220 im Ethen-Gasstrom (vgl. Abb. 60)

³⁰ Der Fehler von 50% ergibt sich aus der Basislinienkorrektur (vgl. 5.5).

Die Isothermen können dabei mit der Langmuir-Isotherme (Gl. (2)) angefitet werden. Hieraus werden Wechselwirkungsenergien Q entsprechend denen der Adsorptionsplätze III und IV (Abb. 56, S. 120) erhalten. Außerdem können nach Gl. (24a) isostere Adsorptionswärmen $q_{\text{ads.}}$ von ca. (30 ± 5) kJ/mol ermittelt werden (Abb. 64). Diese Werte $q_{\text{ads.}}$ sind mit den Werten für niedrige Bedeckungen $\Theta = 0,02$ und $\Theta = 0,03$ in Abb. 53 (S. 111) innerhalb der Messgenauigkeiten identisch.

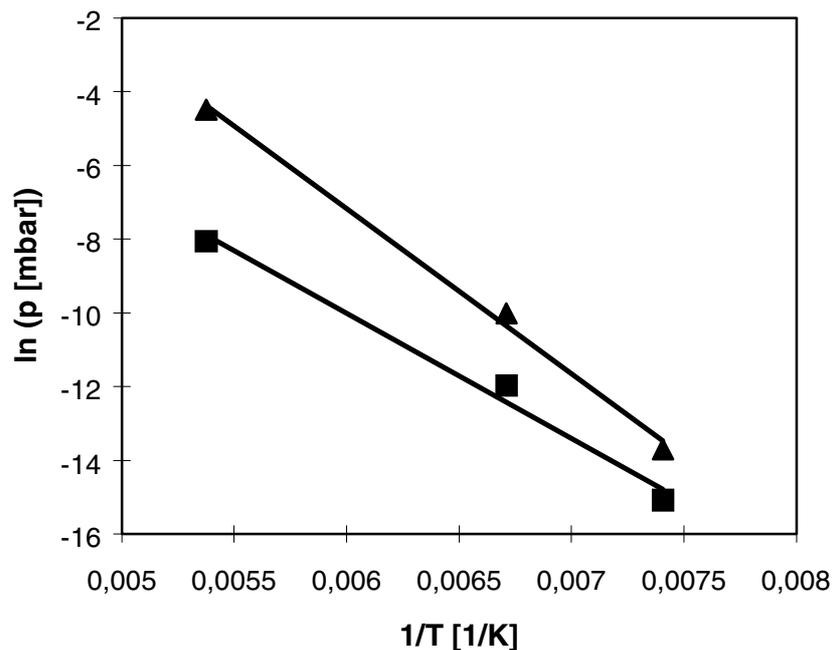


Abb. 64: Bestimmung der isosteren Adsorptionswärmen $q_{\text{ads.}}$ (Gl. (24a)) aus den Adsorptionsisothermen in Abb. 63 bei $\Theta = 0,03$ und $\Theta = 0,02$

Zum weiteren Vergleich der Infrarotspektren mit den Ergebnissen aus der volumetrischen Gasadsorption wurden Adsorptionsisothermen bei $T = 150$ K für die vier unterschiedlichen Spezies (I – IV) und für die Gesamtisotherme nach Gl. (19a) theoretisch berechnet. Dazu wurde das Integral für verschiedene Drücke p und $T = 150$ K berechnet, indem die angepassten Gaußfunktionen aus Abb. 56 als Energieverteilungsfunktion $f(Q)$ verwendet und für die lokale Isotherme $\theta(p, T, Q)$ der Einfachheit halber die Langmuirisotherme (Gl. (2)) gewählt wurde. Das Ergebnis ist in Abb. 65 gezeigt. Die aus der Energieverteilungsfunktion für $T = 150$ K berechnete Adsorptionsisotherme für alle Adsorptionsplätze stimmt mit der aus den IR-Messungen erhaltenen Isothermen bei $T = 150$ K gut überein. Die Reihenfolge des Auftretens und die Form der IR-Banden lassen sich mit Abb. 65 erklären:

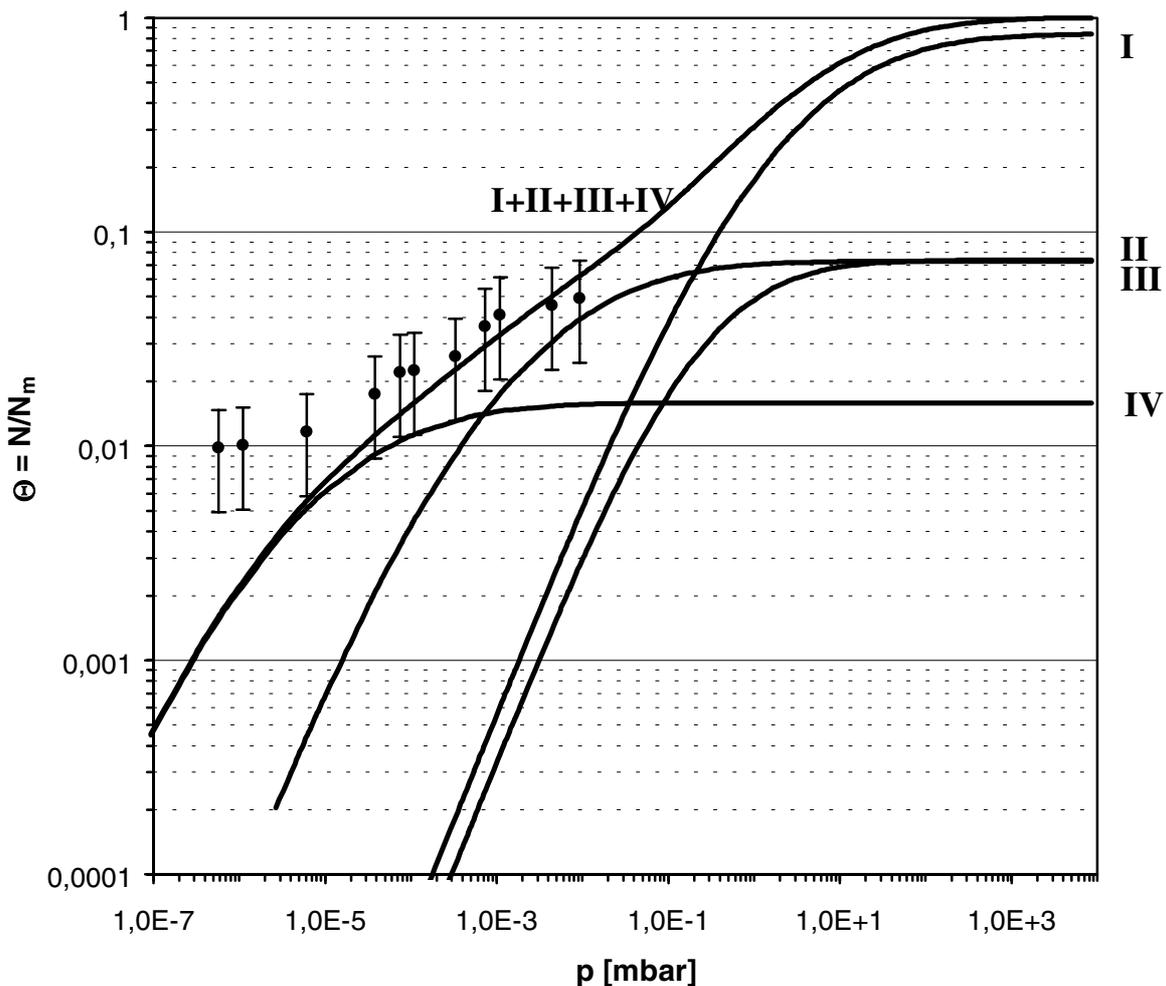


Abb. 65: Vergleich der aus den IR-Spektren bestimmten Isotherme (●) bei $T = 150 \text{ K}$ aus Abb. 63 mit nach Gl. (19a) theoretisch berechneten Isothermen an den vier unterschiedlichen Oberflächenbereichen der Adsorptionsplätze I – IV und der theoretisch berechneten Isotherme an der gesamten Oberfläche I+II+III+IV; Verteilungsfunktionen $f(Q)$ entsprechend den vier angepassten Gaußfunktionen aus Abb. 56; $\theta(p, T, Q)$ nach Gl. (2)

Der breiten Bande bei 800 cm^{-1} lassen sich die adsorbierten Spezies von Adsorptionsplätzen III und IV in Abb. 57 zuordnen, da die Adsorptionsplätze I und II mit niedrigeren Energien Q erst bei höheren Drücken p belegt werden (Abb. 65). Demnach können die Adsorptionszustände III und IV im IR-Spektrum aufgrund der stark überlappenden Gaußfunktionen nicht unterschieden werden. Die Halbwertsbreite der Schwingungsbände bei ca. 800 cm^{-1} sowie die starke Verschiebung gegenüber der ν_7 -Schwingung des gasförmigen Ethens bei ca. $949,2 \text{ cm}^{-1}$ implizieren weiterhin, dass eine breite Verteilung von hochenergetischen Adsorptionszentren existiert. Den schmalen IR-Banden bei 950 cm^{-1} und 900 cm^{-1} in den IR-Spektren

bei höheren Drücken p können dann die Gaußfunktionen I und II von Adsorptionsplätzen mit niedrigeren Wechselwirkungsenergien $Q \approx 15 \text{ kJ/mol}$ und $Q \approx 19 \text{ kJ/mol}$ zugeordnet werden. Ihr Anteil am Bedeckungsgrad Θ bei $T = 150 \text{ K}$ und $p = 10^{-2} \text{ mbar}$ beträgt nach Abb. 65 etwa 10%, ebenso wie das Verhältnis der Fläche (als Maß für den Bedeckungsgrad) unter den Banden bei 950 cm^{-1} und 900 cm^{-1} zur Fläche unter der gesamten IR-Bande (Abb. 60a). Auffällig ist auch, dass die IR-Bande bei 900 cm^{-1} erst bei höheren Drücken erscheint, obwohl die Wechselwirkungsenergien Q von Peak II größer sind als die von Peak I. Nach Abb. 65 liegt der Grund darin, dass wesentlich mehr Adsorptionsplätze I als II auf der Rußoberfläche vorhanden sind, wodurch die Isotherme II unterhalb der Isotherme I verläuft.

Aus dem Auftreten der Banden in den Spektren lässt sich weiterhin folgern, dass die Ethen-Moleküle nicht ausschließlich senkrecht mit der Doppelbindung auf den Graphitschichten von Mikrokristalliten bzw. an den Randbereichen dieser Kristallite stehen können, wenn Graphit als zweidimensionales Metall angesehen wird (Auswahlregel für Metalle [159], vgl. Abb. 11, S. 38). Bei einer mit der Molekülachse senkrechten Konfiguration des adsorbierten Moleküls würden nach den in Kapitel 3.3 ausgeführten Überlegungen bei der ν_7 -„Out-of-Plane“-Deformationsschwingung (Abb. 16, S. 49) ein entgegengesetztes Dipolmoment in die zwei-dimensional leitenden Graphitschichten induziert, sodass dann in Summe keine Änderung des Dipolmomentes bei der Schwingung auftreten würde. Damit kann auch keine Bande im IR-Spektrum erscheinen. Mit der Auswahlregel für Metalle ist auch das Fehlen einer ν_{12} -Schwingungsbande bei ca. 1400 cm^{-1} erklärbar. Bei einer parallelen Konfiguration der Doppelbindung würde sich das Dipolmoment bei dieser „In-Plane“-Schwingung parallel zur Oberfläche ändern. Diese Vorzugskonfiguration von flachliegenden zylinderförmigen Ethen Molekülen auf den Graphitschichten wurde bereits in Kapitel 6.1.3.4 mit Hilfe der Yardstick-Methode an der sehr homogenen Oberfläche von graphierten Ruß N220g vermutet. Die parallele Konfiguration des Ethen-Moleküls an den Randbereichen der Mikrokristallite ist energetisch von Vorteil, da in dieser Stellung die p -Orbitale der π -Elektronen des Ethens besser mit dem π -Elektronen-Band der Graphitschichten wechselwirken können. Möglicherweise bildet sich eine Art π -Komplex aus, der häufig bei katalytischen Reaktionen des Ethens an Metalloberflächen neben einer Ethylen-Spezies wie auch doppelt σ -gebundenem Ethen diskutiert wird [194-196]. Dabei werden z. B. für Ethen auf Ag(110)

Adsorptionsgeometrien diskutiert, bei denen das Ethen-Molekül mit seiner Achse parallel zur Oberfläche angeordnet ist [159,197,198]. Die ν_7 erscheint allerdings bei 970 cm^{-1} . Für π -Komplexe werden allgemein Reaktionsenthalpien von 5 - 50 kJ/mol beobachtet [199]. Ein weiterer Hinweis auf hochenergetische Wechselwirkungszentren ergibt sich aus Abb. 60b, wo zwei Spektren nach Druckerniedrigung (Desorption) dargestellt sind. Die IR-Banden bei 900 cm^{-1} und bei 950 cm^{-1} sind sofort nach Druckerniedrigung verschwunden, während die breite Bande bei 800 cm^{-1} erhalten bleibt. Nach weiteren drei Stunden hat diese Bande ihre Form kaum verändert. Dieses Verhalten wird auch durch Messungen mit Hilfe der volumetrischen Gasadsorption bestätigt.

6.2.2.7 Zusammenfassung

Für den Furnace-Ruß N220 wird eine heterogene Verteilung mit vier unterschiedlichen Arten von Adsorptionsplätzen (I - IV) für Ethen gefunden. Die Wechselwirkungsenergien Q reichen von 15 kJ/mol bis 40 kJ/mol. Dieses Ergebnis steht mit isothermen Adsorptionswärmern q_{ads} und Infrarot-spektroskopischen Messungen zur Adsorption von Ethen an N220 in Einklang. Die Verteilungsfunktionen $f(Q)$, erhalten aus Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen, stimmen gut überein. Diese Ergebnisse zeigen die Güte des Verfahrens zur Bestimmung der Energieverteilungsfunktionen $f(Q)$ trotz der stark vereinfachenden Annahmen des lokalen Adsorptionsmodells. Als Modellisotherme $\theta(p,T,Q)$ erwies sich dabei Gl. (20) nach Langmuir mit Korrekturen für die Multischichtadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller als auch Korrekturen für laterale Wechselwirkungen nach Fowler und Guggenheim und Annahme einer pflasterweisen Verteilung von Adsorptionsplätzen am günstigsten. Weiterhin lässt sich aus den infrarotspektroskopischen Messungen auf eine eher parallele Ausrichtung der Doppelbindung des Ethens zu den Basalschichten der graphitartigen Mikrokristallite schließen.

6.2.3 Energieverteilungsfunktionen verschiedener Ruße für Ethen

6.2.3.1 Einleitung

Nachdem im vorigen Kapitel die Energieverteilungsfunktion $f(Q)$ der Adsorptionsplätze für Ethen am Furnace-Ruß N220 untersucht wurde, soll in diesem Abschnitt zunächst die Zuordnung der vier unterschiedlichen Gaußpeaks I - IV zu den Adsorptionsplätzen auf Rußen entsprechend des Modells in Abb. 57 überprüft werden. Dazu wurden einerseits die Referenzmaterialien Graphitpulver und graphitierter N220g untersucht. Bei diesen beiden Materialien sollten Adsorptionsplätze auf Graphitschichten dominieren. Amorphe Bereiche mit sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff sollten nicht vorhanden sein [4]. Andererseits wurde der Ruß N220 mit dem Radikalstarter AIBN behandelt. Es kann vermutet werden, dass die hochreaktiven Radikale mit der Rußoberfläche reagieren, so den amorphen Anteil erhöhen und gleichzeitig hochaktive Adsorptionszentren absättigen.

Des Weiteren soll die Energieverteilungsfunktion $f(Q)$ in Abhängigkeit der Rußpartikelgröße bzw. der Kenngröße Stickstoffoberfläche anhand der drei Furnace-Ruße N115, N220 und N550 untersucht werden. Zusätzlich wurden der Degussa-Gas-Ruß, vergleichbar mit Channel-Rußen, mit sehr großer Stickstoffoberfläche und der Thermal-Ruß N990 mit sehr kleiner Stickstoffoberfläche charakterisiert (Tab. 1, S. 39). Außerdem soll geklärt werden, ob das leicht verbesserte Verstärkungspotential des Experimental Rußes EB1 mit ähnlichen Kenngrößen (Tab. 1) wie der Furnace-Ruß N220 durch eine unterschiedliche Oberflächenaktivität begründet werden kann. Hier wird die Mikrodispersion der beiden Ruße in einem Hoch-Vinyl-Lösungs-SBR miteinander verglichen, da die Mikrodispersion eng mit der Wechselwirkung zwischen Kautschuk und Füllstoffoberfläche in Zusammenhang steht [200]. Zunächst werden jedoch, wie in den vorangegangenen Abschnitten, die Adsorptionsisothermen diskutiert.

6.2.3.2 Adsorptionsisothermen

In Abb. 66 sind die Adsorptionsisothermen von Ethen an den untersuchten Rußen und Graphitpulver bei $T = 223 \text{ K}$ dargestellt. Der Gleichgewichtsdruck p ist auf den

Dampfdruck $p_0 \approx 10000$ mbar von Ethen bei $T = 223$ K normiert, und die adsorbierten Stoffmengen N sind dabei doppeltlogarithmisch gegen den relativen Druck p/p_0 aufgetragen, um leichte Temperaturunterschiede (< 1 K) auszugleichen. Alle Adsorptionsisothermen steigen erst an und verlaufen dann, wie in Abschnitt 6.1.3.2 bereits erläutert, in den Monolagenbereich. Der Plateaubereich gibt die Gesamtzahl N_m der vorhandenen Oberflächenplätze wieder. Der steile Anstieg im Multilagenbereich bei $p/p_0 \rightarrow 1$ wurde nach BET (Gl. (5)) extrapoliert. Die angepassten Monolagenkapazitäten N_m , der Wechselwirkungsparameter c (Gl (5a)) und die daraus berechnete Adsorptionenthalpie ΔH_{Ads} der unterschiedlichen Materialien sind in Tab. 15 aufgelistet. Entsprechend den kleinsten Partikeln hat der Degussa-Gas-Ruß die größte Oberfläche, während der Thermal-Ruß N990 mit den größten Partikeln die kleinste Oberfläche hat. Graphitierung erniedrigt die Zahl der Oberflächenplätze nach Gl. (9), wie in 6.1.3 erläutert. Ebenso ist die Oberfläche des AIBN-behandelten Rußes leicht reduziert. Die Adsorptionenthalpien liegen alle bei 17 bis 18 kJ/mol.

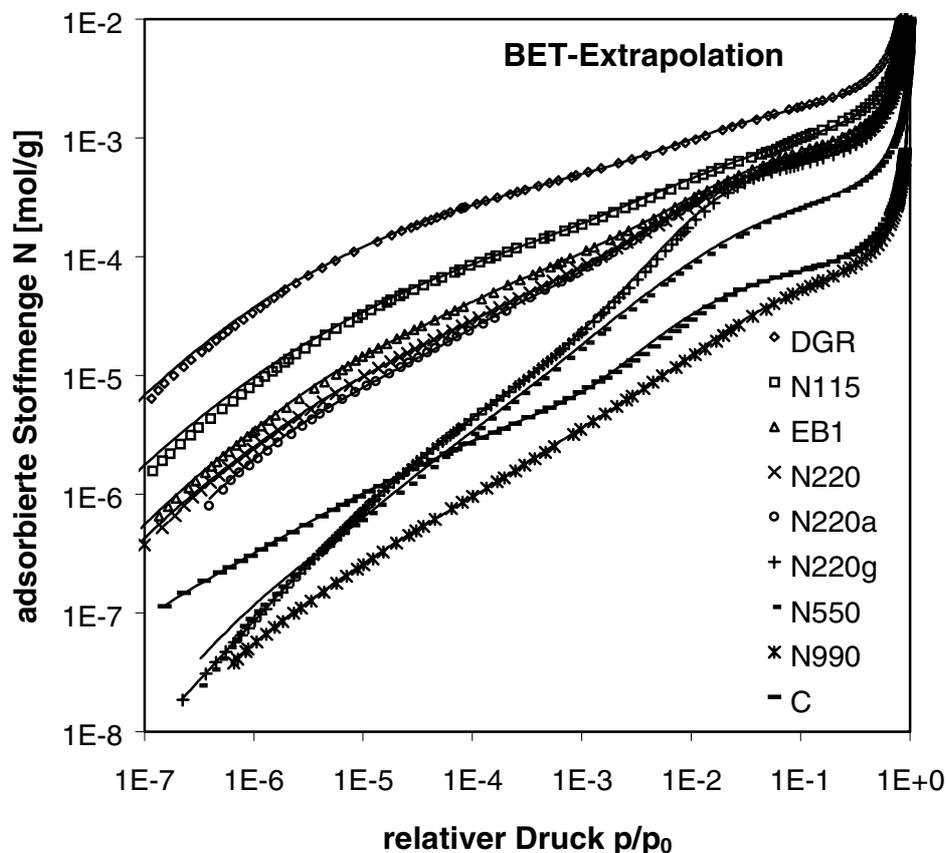


Abb. 66: Adsorptionsisothermen des Ethens bei $T = 223$ K an verschiedenen Rußen und Graphitpulver

Tab. 15: Aus den Adsorptionsisothermen (Abb. 66) bei $T = 223 \text{ K}$ des Ethens an verschiedenen Adsorbentien nach der BET-Theorie (Gl. (5)) bestimmte Monolagenkapazitäten N_m , Wechselwirkungsparameter c und Adsorptionenthalpien $\Delta H_{\text{Ads.}}$

	$N_m [10^{-4} \text{ mol/g}]$	c	$\Delta H_{\text{Ads.}} [\text{kJ/mol}]$
DGR	18,7	67	-18,4
N115	11,1	35	-17,2
EB1	8,3	44	-17,6
N220	7,5	43	-17,6
N220a	7,2	45	-18,2
N220g	6,1	66	-18,4
N550	3,0	36	-17,2
N990	0,6	24	-16,5
C	0,8	64	-18,3

Aus den Verläufen der Adsorptionsisothermen $N(p,T)$ im Submonolagenbereich lassen sich erste Rückschlüsse auf die Oberflächenaktivität der höher energetischen Adsorptionszentren ziehen: Hochenergetische Adsorptionsplätze werden bei konstanter Temperatur schon bei niedrigeren relativen Drücken p/p_0 mit einer höheren Wahrscheinlichkeit belegt [74]: Demnach ist die adsorbierte Stoffmenge N ein Maß für die absolute Anzahl von Adsorptionsplätzen mit einer Wechselwirkungsenergie von wenigstens Q (s. o). Hätten alle untersuchten Ruße dieselbe auf die Gesamtoberfläche N_m normierte Energieverteilungsfunktion $f(Q)$ wie der N220 müssten bei einer doppelt logarithmischen Darstellung alle Adsorptionsisothermen parallel zu der des N220, verlaufen und sich nur im Ordinatenabschnitt entsprechend der unterschiedlichen Monolagenkapazitäten N_m unterscheiden. Dies ist offensichtlich nicht der Fall. Die Adsorptionsisotherme des graphitierten Rußes N220g steigt sehr steil an, entsprechend einer geringen Anzahl hochaktiver Wechselwirkungszentren. Die Adsorptionsisotherme des Gas-Rußes DGR verläuft am flachsten, entsprechend einem hohen Anteil von hochenergetischen Wechselwirkungszentren an der Oberfläche, während die Adsorptionsisotherme des N550 steiler verläuft. Die Steigungen der Isothermen N115, EB1, N220 und N220a liegen dazwischen. Die Isotherme des Thermalrußes N990 und des Graphitpulvers C

verlaufen gegenüber der des N550 auch signifikant flacher. Überraschenderweise sollten diese Materialien daher einen höheren Anteil an aktiveren Zentren haben. D. h. die prozentualen Anteile der hochenergetischen Adsorptionsplätze an der Gesamtoberfläche sind bei den verschiedenen Adsorbentien unterschiedlich, und zeigen, dass die Kenngröße „Stickstoffoberfläche“ nur ein unzureichendes Maß für die Oberflächenaktivität von Rußen gegenüber Polymeren darstellt, da Polymerkettensegmente vornehmlich an den hoch energetischen Zentren adsorbieren. Dies ist ein signifikantes Ergebnis der Untersuchungen.

6.2.3.3 Referenzmaterialien

In Abb. 67 sind die Energieverteilungsfunktionen der Referenzmaterialien graphitierter Furnace-Ruß N220g, AIBN-behandelter Furnace-Ruß N220a und Graphitpulver C mit der Energieverteilungsfunktionen des Original-Furnace-Rußes N220 verglichen. Die Fläche unter den Kurven ist auf eins normiert und entspricht damit der gesamten Oberfläche des jeweiligen Adsorbens. Die Ergebnisse der Anpassung der Energieverteilungsfunktion mit vier Gaußfunktionen I – IV sind in Tab. 16 und Tab. 17 aufgelistet.

Tab. 16: Anteile [%] der verschiedenen Arten (I - IV) der Adsorptionszentren für Ethen an der Gesamtoberfläche der untersuchten Proben

	I	II	III	IV
N220	84	7	7	2
N220a	68	24	6	2
N220g	99	0	< 1	< 1
C	94	0	4	2

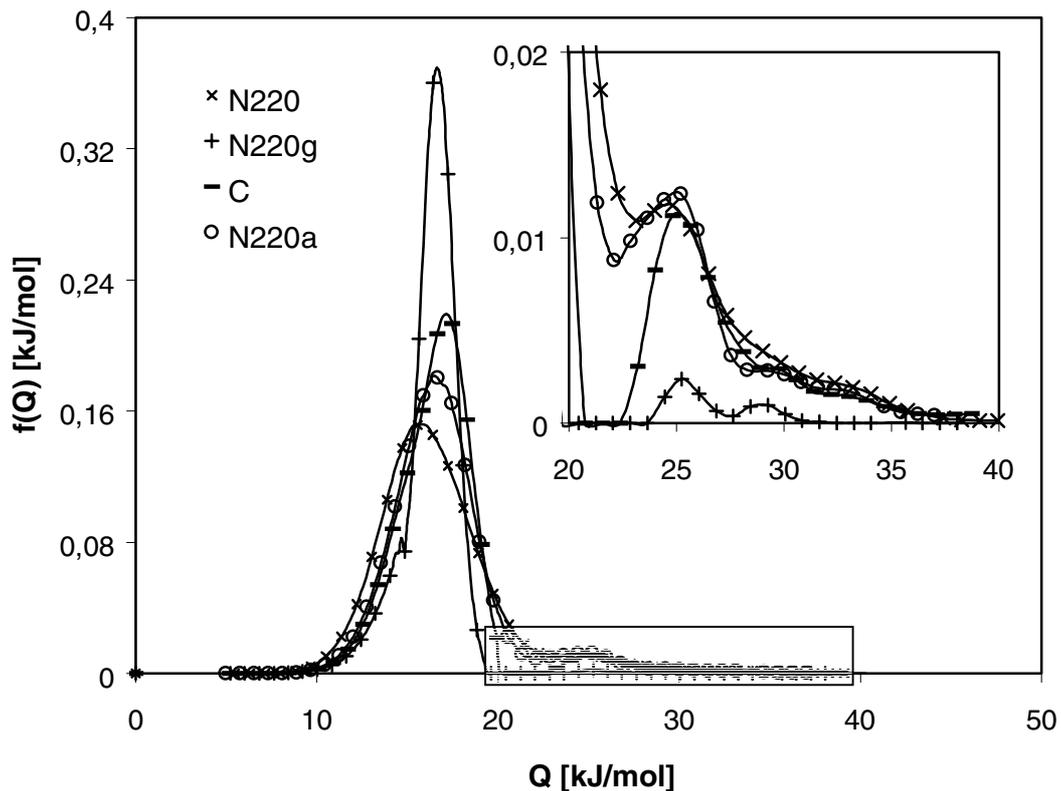


Abb. 67: Vergleich der Energieverteilungsfunktionen der Adsorptionsplätze für Ethen an den Rußen N220, N220g, N220a, und Graphitpulver C bestimmt aus den Adsorptionsisothermen in Abb. 66

Tab. 17: Lage der Maxima [kJ/mol] der an die Energieverteilungsfunktionen $f(Q)$ in Abb. 67 angepassten Gaußkurven I – IV (entsprechend Abb. 56)

	I	II	III	IV
N220	16	19	24	32
N220a	16	17	24	31
N220g	16	-	25	29
Graphitpulver	17	-	25	29

Es zeigt sich, dass Graphitierung des N220 Oberflächenplätze II mit 19 kJ/mol ganz, und hochenergetische Oberflächenplätze III und IV fast verschwinden lässt. Die Verteilung der niedrigenergetischen Plätze I wird schmaler, d. h. an der Oberfläche eines graphitierten Rußes sind fast alle Adsorptionsplätze energetisch nahezu gleichwertig. Außerdem verschiebt sich das Maximum der Verteilung I des graphitierten N220g leicht zu höheren Energien im Vergleich zum Maximum der

Verteilung I beim Original-N220. Daher ist die Adsorptionenthalpie nach BET (Tab. 15) des graphitierten Rußes N220g höher als die des Originalrußes N220.

Durch Graphitierung wird der amorphe Kohlenstoff in kristallinen umgewandelt. Hochauflösende TEM-Messungen implizieren, dass diese Partikel nur aus sehr geordneten graphitartigen Basalschichten bestehen [4,53]. Defektstellen und Abbruchkanten dieser Schichten sind auf der Oberfläche eines graphitierten Partikels kaum vorhanden. Die Energieverteilungsfunktion $f(Q)$ in Abb. 67 des graphitierten Rußes N220 besteht zu 99% aus Adsorptionsplätzen mit Energien $Q \approx 16$ kJ/mol (entsprechend I). Daher können die Adsorptionsplätze I nur Adsorptionsplätzen auf graphitartigen Basalschichten zugeordnet werden. Die leichte Verschiebung zu höheren Energien Q ist möglicherweise mit einer Vergrößerung der Mikrokristallite bei Graphitierung (Tab. 5, S. 43) erklärbar. Die dispersive van der Waals Wechselwirkung des Mikrokristallits wie auch die laterale Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen untereinander sollte bei Adsorptionsplätzen am Randbereich eines Mikrokristallits erniedrigt sein. Bei größeren Mikrokristalliten ist die Zahl der Adsorptionsplätze an Randbereichen geringer, und Peak I ist schmaler und zu höheren Energien Q verschoben.

Die Energieverteilungsfunktion $f(Q)$ von Graphitpulver C steht zwischen der des Original-Furnace-Rußes N220 und der des graphitierten Rußes N220g: Einerseits ist der Anteil an hochenergetischen Adsorptionsplätzen III und IV vergleichbar mit dem des Original-Furnace-Rußes N220 und wesentlich höher als beim graphitierten Ruß N220g. Andererseits fehlen wie beim graphitierten Ruß N220g Adsorptionsplätze II mit Energien Q von etwa 19 kJ/mol vollständig. Da auch beim Graphitpulver kein sp^3 -hybridisierter Kohlenstoff vorhanden ist, kann Peak II (beim N220) den Adsorptionsplätzen des amorphen Kohlenstoffs identifiziert werden. Da Peak I bereits den Plätzen auf den Basalschichten zugewiesen wurde, müssen die hochenergetischen Adsorptionsplätze III und IV dann Defektstellen der Mikrokristallite zuzuordnen sein. Als Defektstellen mit ca. 25 kJ/mol bieten sich z. B. Abbruchkanten der Basalschichten an (Peak III). In mikroskopischen Spalten zwischen zwei Kristalliten findet die Wechselwirkung von zwei Seiten statt. Aus Potentialberechnungen nach [139] ist die Energie Q in einer Spalte mit einer Breite eines Moleküldurchmessers um das 1,6-fache erhöht. In Abhängigkeit der

Spaltenbreite nimmt das Wechselwirkungspotential exponentiell ab. Bei zwei Moleküldurchmessern ist das Potential bereits auf das Wechselwirkungspotential einer Wand abgesunken. Mit der Annahme von mikroskopischen Spalten ist damit eine breite Verteilung von Adsorptionsplätzen IV mit bis zu 40 kJ/mol erklärbar.

Durch die Behandlung der Rußoberfläche mit dem Radikalstarter AIBN (Abb. 13, S. 43) wird die Energieverteilungsfunktion $f(Q)$ vor allem im Bereich I und II verändert. Im Bereich hoher Energien III und IV sind die Änderungen nur geringfügig. Das Ergebnis der Anpassung der Verteilungsfunktion mit der Summe aus den vier Gaußfunktionen ist in Tab. 16 und Tab. 17 angegeben. Demnach ist der prozentuale Anteil der Adsorptionsplätze I reduziert, während der prozentuale Anteil der Adsorptionsplätze II stark erhöht ist. Gleichzeitig ist Peak II zu niedrigeren Energien Q verschoben. D. h. die reaktiven Radikale reagieren einerseits mit Adsorptionsplätzen der amorphen Oberflächenbereiche II und andererseits mit Adsorptionsplätzen I der Graphitschichten. Möglicherweise rekombinieren die Radikale mit ungepaarten π -Elektronen der graphitartigen Mikrokristallite [201]. Die eingesetzte AIBN-Menge reicht aus, um die Rußoberfläche ganz zu bedecken. Dieses Ergebnis unterstützt die Zuordnung des Peak II zu amorphen Kohlenstoffbereichen.

Als wichtiges Ergebnis ist festzuhalten, dass Peak I Adsorptionsplätzen auf graphitartigen Basalschichten und Peak II Adsorptionsplätzen von amorphen Kohlenstoffbereiche zugeordnet werden kann. Aus den Energieverteilungsfunktionen des Graphitpulvers C und des graphitierten Rußen N220g lässt sich schließen, dass Peak III und IV den Seitenflächen von Mikrokristalliten und Spalten zwischen Mikrokristalliten entsprechen.

6.2.3.4 Ruße unterschiedlicher Kenngrößen und Herstellungsverfahren

In Abb. 68 wird die Energieverteilungsfunktion $f(Q)$ des N220 mit den Verteilungsfunktionen der Furnace-Ruße N115 und N550 als auch mit dem Thermal-Ruß N990 und dem Degussa-Gas-Ruß DGR verglichen. Die Ergebnisse der

Anpassung der Summenkurven mit vier Gaußfunktionen sind in Tab. 18 und Tab. 19 dargestellt:

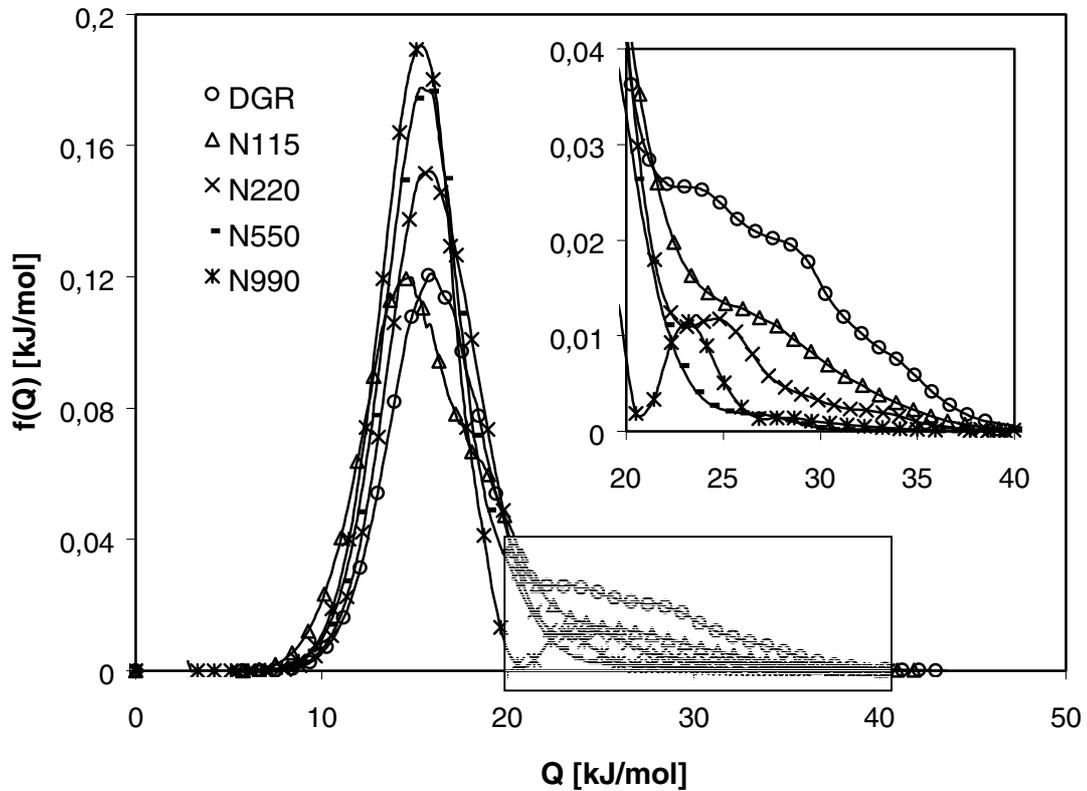


Abb. 68: Vergleich der Energieverteilungsfunktionen der Adsorptionsplätze für Ethen an den Rußen unterschiedlicher Kenngrößen und Herstellungsverfahren (Tab. 1, S. 39), bestimmt aus den Adsorptionsisothermen in Abb. 66

Tab. 18: Anteile [%] der verschiedenen Arten (I - IV) von Adsorptionszentren für Ethen an der Gesamtoberfläche der untersuchten Proben

	I	II	III	IV
DRG	71	5	8	16
N115	77	10	10	3
N220	84	7	7	2
N550	93	6	1	< 1
N990	96	-	3	1

Tab. 19: Lage der Maxima [kJ/mol] der an die Energieverteilungsfunktionen $f(Q)$ in Abb. 68 angepassten Gaußkurven I – IV (entsprechend Abb. 56)

	I	II	III	IV
DRG	16	21	24	29
N115	14,5	19	24	31
N220	15,7	19	24	32
N550	15,4	21	26	32
N990	15,2	-	23	27

Die relative Zahl der hochenergetischen Plätze II, III und IV ist beim N550 mit großem mittleren Partikeldurchmesser (50 nm) gegenüber dem N220 (20 - 30 nm) reduziert. Die Verteilung wird schmaler. Das Gegenteil wird beim N115 mit kleineren mittleren Partikeldurchmessern (10 – 20 nm) beobachtet. Der Degussa-Gas-Ruß DGR mit der größten Stickstoffoberfläche hat den höchsten Anteil an hochenergetischen Plätzen II, III, und IV. Peak II ist dabei signifikant zu höheren Wechselwirkungsenergien verschoben, und der Anteil an IV (Adsorptionsplätze in Spalten) liegt deutlich über 10%. Möglicherweise hängt dies mit einem hohen Sauerstoffgehalt beim Herstellungsverfahren zusammen (vgl. 3.1.2). Bei Oxidation von Rußen wird außerdem die Mikroporosität erhöht [4], sodass mehr Adsorptionsplätze in IV vorhanden sein sollten. Die bei Channel-Rußen, vergleichbar mit dem DRG, vorhandene organofunktionellen Gruppen (bis zu 8% Sauerstoffgehalt) könnten dem amorphem Kohlenstoff zugeordnet werden. Da die organofunktionellen Gruppen ein Dipolmoment aufweisen, sollte eine stärkere Wechselwirkung mit den π -Elektronen der Doppelbindung im Ethen-Molekül möglich sein und so die Lage des Maximums II zu höheren Energien Q verschieben. Organofunktionelle Gruppen liefern bei Furnace-Rußen allerdings keinen großen Beitrag zur Oberflächenheterogenität, da der Sauerstoffanteil im Bereich von 0,1% liegt [4]. Der Thermal-Ruß N990 hat den größten mittleren Partikeldurchmesser und größere prozentuale Anteile an III und IV wie der N550. Dafür wird kein amorpher Bereich II gefunden, da auch der Thermal-Ruß wie der graphitierte Ruß einen hohen Kristallinitätsgrad hat [4].

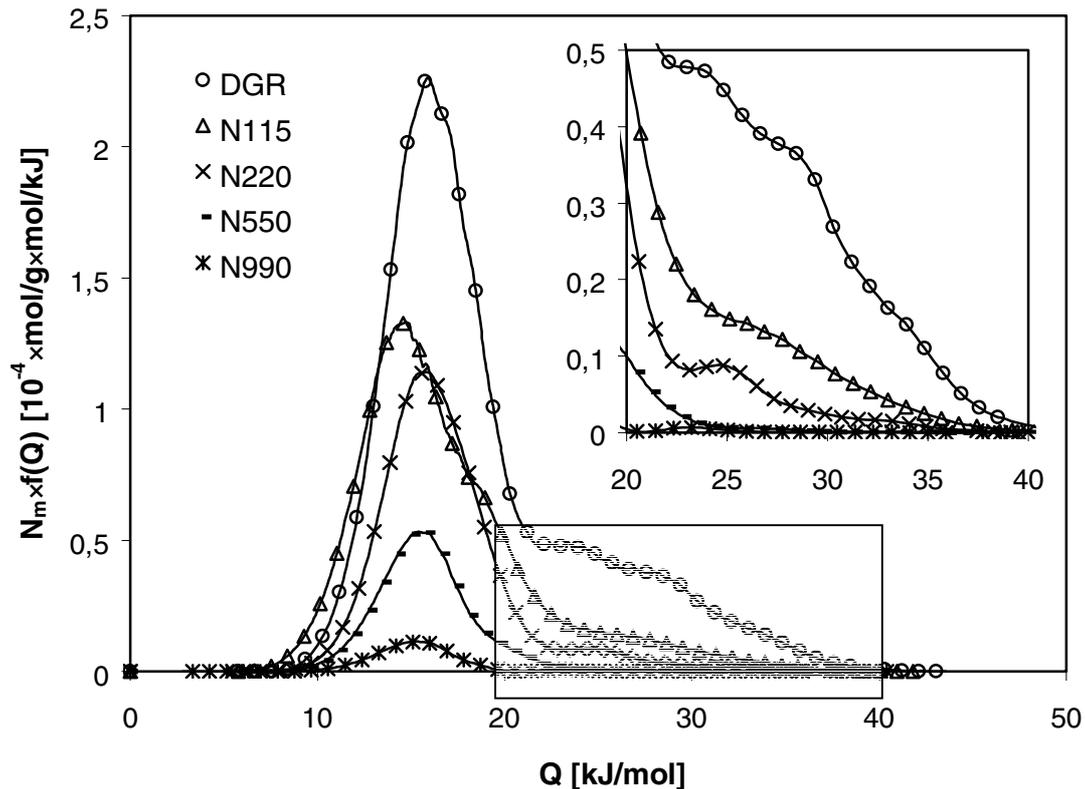


Abb. 69: Vergleich der absoluten Energieverteilungsfunktionen $N_m \cdot f(Q)$ der Adsorptionsplätze für Ethen an den Rußen unterschiedlicher Kenngrößen und Herstellungsverfahren (Tab. 1, S. 39), bestimmt aus den Adsorptionsisothermen in Abb. 66

Etwas verwunderlich ist, dass der halb-aktive N550 einen niedrigeren prozentualen Anteil an III und IV hat als der inaktive N990. Wird jedoch die Verteilungsfunktion mit der Monolagenkapazität N_m multipliziert (Abb. 69), zeigt sich, dass der N550 eine ähnliche absolute Anzahl an hochenergetischen Adsorptionszentren III und IV zur Verfügung stellt. Zusätzlich ist die Zahl der Adsorptionsplätze I und II deutlich erhöht. Die Unterschiede zwischen den einzelnen untersuchten Rußen in Bezug auf die hochenergetischen Adsorptionsplätze III und IV sind in Abb. 69 noch deutlicher ausgeprägt.

Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass in Abhängigkeit der Partikelgröße bzw. der Stickstoffoberfläche die Oberflächenaktivität der Ruße auch gegenüber Polymeren abnimmt. Dieser Befund wurde auch schon in den Adsorptionsisothermen (Abb. 66) ersichtlich. Der Gas-Ruß DGR hat im Bereich von $10^{-5} < p/p_0 < 10^{-1}$ relativen Drücken die geringste Steigung, da bei $10^{-5} p/p_0$ schon viele Adsorptionsplätze mit hohem Q belegt sind. Dadurch adsorbieren weniger Teilchen bei höheren relativen Drücken zum Auffüllen der Monolage N_m . Dementsprechend nimmt die Steigung der

Adsorptionsisothermen in Abb. 66 vom Degussa-Gas-Ruß DGR über den N115 und N220 zum N550 ab. Die gefundene Tendenz der Abnahme von hochenergetischen Plätzen ist hier im Einklang mit den oberflächenfraktalen Dimensionen. D_s nimmt ebenfalls in der Reihe DGR, N115, N220, N550, N990 (Abb. 48, Tab. 14) ab. Dies stimmt mit der Vorstellung überein, dass sich kleine graphitähnliche Kristallite auf Partikeln mit größerem Durchmesser besser an der sphärischen Oberfläche anordnen können und so die Oberfläche etwas weniger rau ist. Dementsprechend tragen auf einer glatteren Oberfläche die Randbereiche der Kristallite weniger zur Partikeloberfläche bei, und die Zahl $f(Q)$ von höher aktiven Adsorptionsplätzen (III, IV) an den Rändern der Basalschichten und in Spalten zwischen diesen Schichten nimmt ab.

6.2.3.5 Ruße ähnlicher Kenngrößen

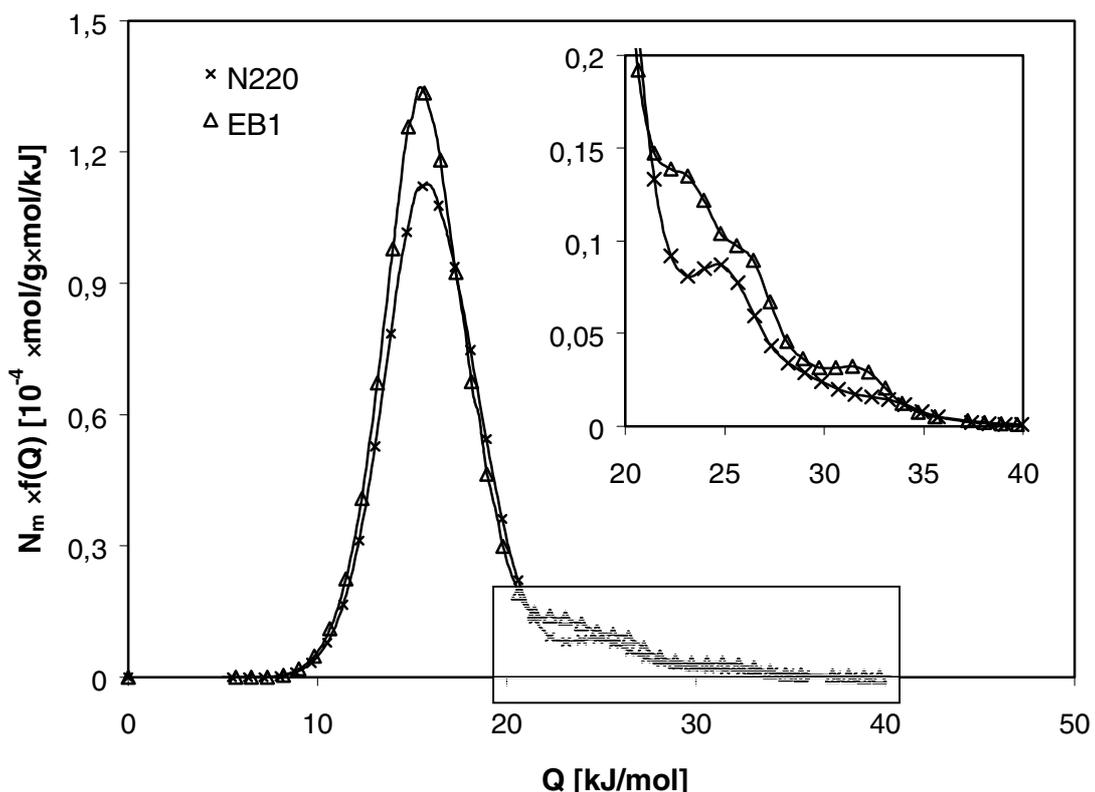


Abb. 70: Vergleich der Energieverteilungsfunktionen der Adsorptionsplätze für Ethen an dem Furnace-Ruß N220 und dem Experimental-Ruß EB1 mit ähnlichen Kenngrößen (Tab. 1, S. 39), bestimmt aus den Adsorptionsisothermen in Abb. 66

In Abb. 70 ist ebenfalls wieder die absolute Energieverteilungsfunktion $N_m \cdot f(Q)$ des Experimentalrußes EB1 mit der des N220 verglichen. Die absolute Zahl der höher energetischen Plätze II, III, IV beim EB1 ist etwas größer als die des Furnace-Ruß N220. Dies scheint sich signifikant auf die Mikrodispersion dieser Ruße in einer SBR-Mischung auszuwirken:

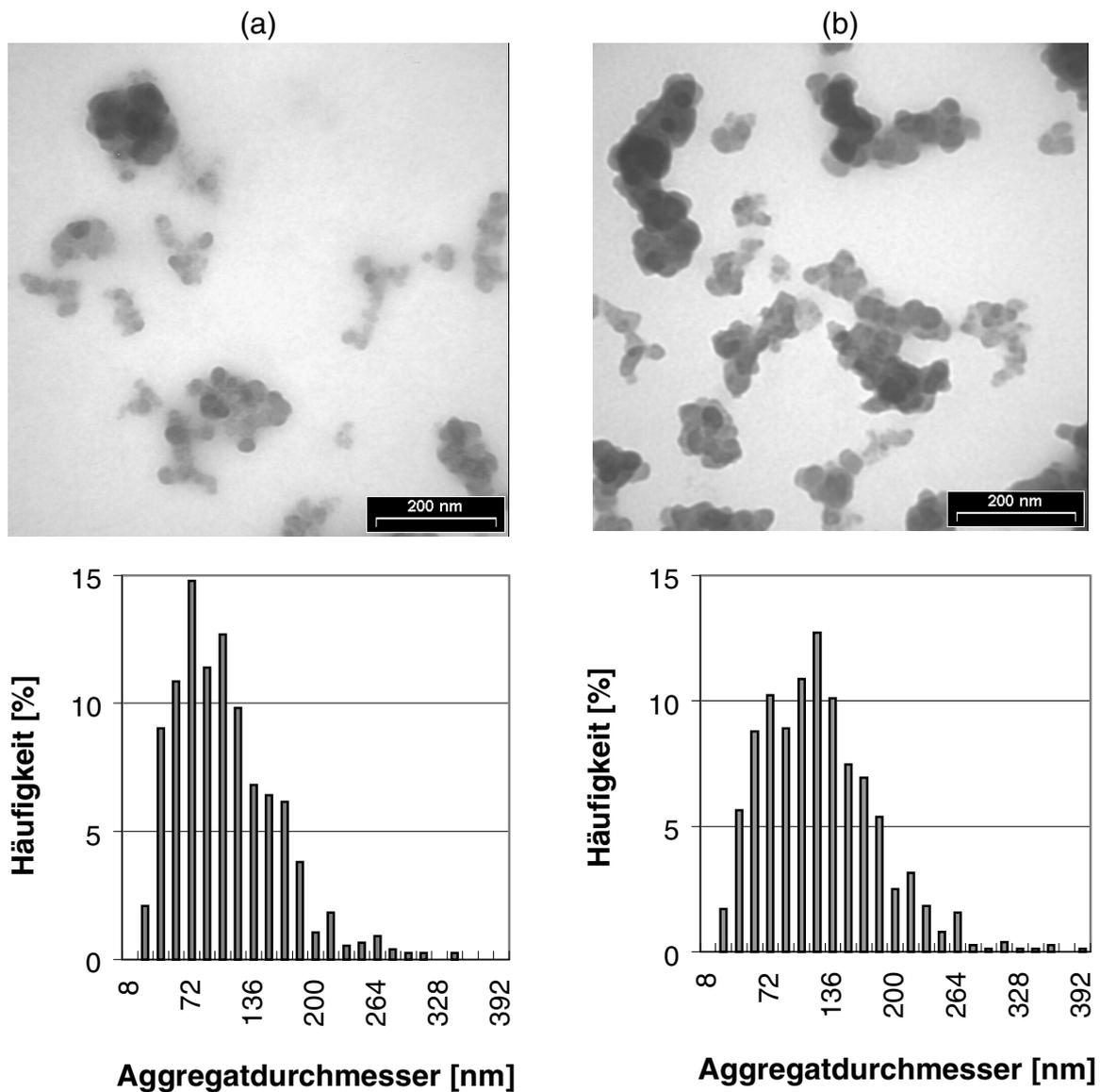


Abb. 71: TEM-Aufnahmen von Rußaggregaten (a, EB1; b, N220), herausgelöst aus einer SBR-Mischung und deren Aggregatdurchmesserverteilung

In Abb. 71 sind TEM-Aufnahmen der herausgelösten Rußaggregate der Mischung verglichen. Die quantitative Auswertung, d. h. Aggregatgrößenverteilung in Abb. 71, zeigt, dass die Aggregate des EB1 durchschnittlich etwas kleiner sind. Der Mittelwert des Aggregatdurchmessers liegt beim EB1 bei 107 nm, während der des N220 bei

123 nm liegt. Dafür kann die stärkere Wechselwirkung zum Polymer verantwortlich gemacht werden. Im Mischprozess können die Aggregate bei einer stärkeren Wechselwirkung Polymer-Ruß verteilt werden. Möglicherweise sind die kleineren Aggregate der Grund für den etwas niedrigeren Speichermodul G' des SBR-Vulkanisats mit 50 phr EB1 (Abb. 72).

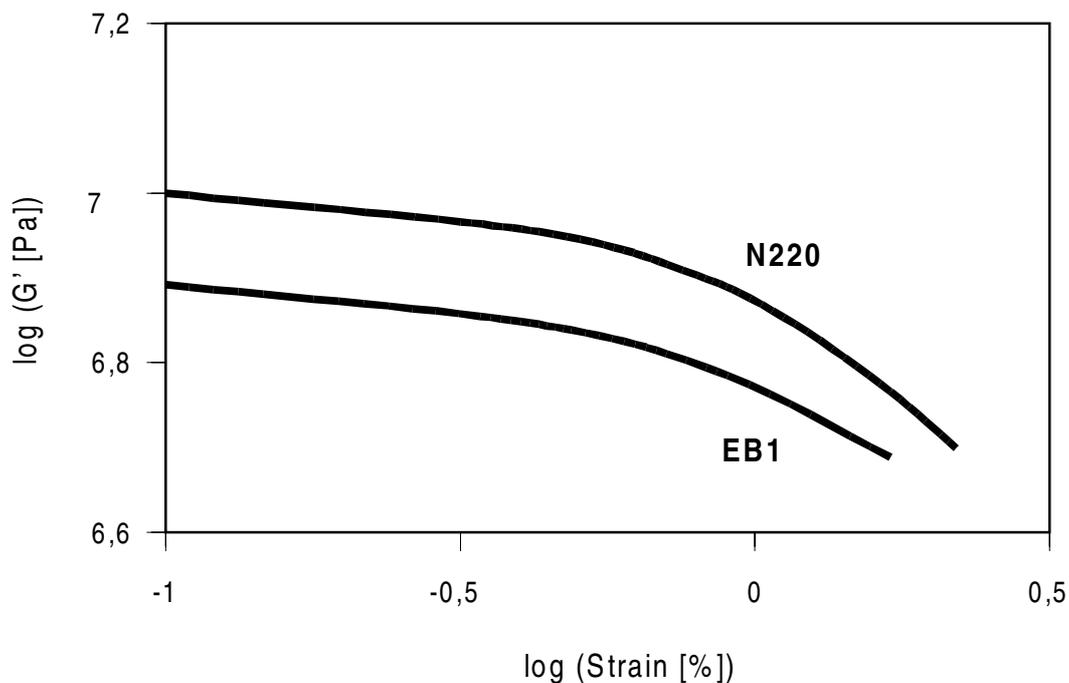


Abb. 72: Dynamische Speichermoduli G' von SBR-Vulkanisaten gefüllt mit 50 phr EB1 bzw. 50 phr N220

6.2.3.6 Zusammenfassung

Graphitierung des N220 lässt den Anteil an hochenergetischen Adsorptionsplätzen II verschwinden und reduziert den Anteil III bzw. IV fast vollständig (Abb. 67). Bei Graphitpulver C sind ebenfalls keine Adsorptionsplätze II vorhanden. Dagegen ist ein beträchtlicher Anteil an hochenergetischen Adsorptionsplätzen (III, IV) vorhanden. Durch AIBN-Behandlung scheint sich der Anteil an II zu erhöhen. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die Adsorptionsplätze I, entsprechend des Rußmodells in Abb. 57, den graphitartigen Basalschichten zugeordnet. II wurde den Adsorptionsplätzen am amorphen Kohlenstoff entsprechend zugerechnet. III wurde Adsorptionsplätzen an den Seitenflächen der Mikrokristallite und IV Adsorptionsplätzen in Spalten zwischen zwei Mikrokristalliten zugewiesen.

Im Gegensatz zur eher einheitlichen Fraktalität (Abb. 48) der Oberfläche von unterschiedlichen Rußtypen wurden deutlich verschiedene energetische Heterogenitäten gefunden (Abb. 68). Der auf die Gesamtoberfläche bezogene Anteil von hochenergetischen Adsorptionsplätzen (II – IV) nimmt mit der Partikelgröße der Ruße ab. Ebenso ist ein geringfügiger, aber signifikanter Unterschied bei der Energieverteilungsfunktion des EB1 gegenüber dem N220 zu beobachten (Abb. 70), der mit der Aggregatgrößenverteilung in einer SBR-Mischung mit diesen Rußen korreliert. Damit sind kleine Unterschiede im Speichermodul G' der Vulkanisate erklärbar (Abb. 72).

6.2.4 Energieverteilungsfunktionen des N220 für verschiedene Adsorptive

6.2.4.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird der Einfluss unterschiedlicher Adsorptive auf die Energieverteilungsfunktion des Original-Furnace-Rußes N220 untersucht. Sind ausschließlich unspezifische dispersive Wechselwirkungen für die Adsorption ausschlaggebend, sollten sich die Verteilungsfunktionen $f(Q)$ unterschiedlicher Adsorptive kaum unterscheiden. Sind jedoch spezifische Wechselwirkungen zu einem Adsorptiv vorhanden, wie z. B. die in Abschnitt 6.2.2.6 diskutierten π -Komplexe des Ethens Seitenflächen der Mikrokristallite, muss sich dies in der Verteilungsfunktion äußern. Außerdem sind sterische Einflüsse der rauen Rußoberfläche zu berücksichtigen, da größere Moleküle mögliche hochenergetische Adsorptionsplätze nicht erreichen könnten.

Daher wird nach der Diskussion der Adsorptionsisothermen der Einfluss der π -Elektronen anhand des Vergleichs der Verteilungsfunktionen des Ethens und des Ethans ermittelt. Auf den Einfluss der Molekülgröße wird durch Vergleich der Reihe Ethen, Propen, iso-Buten geschlossen. Induktive Effekte von Seitengruppen der Doppelbindung wurden zusätzlich zu den genannten Molekülen durch vergleichende Untersuchungen der etwa gleich großen Moleküle n-Buten und 1,3-Butadien bestimmt.

6.2.4.2 Adsorptionsisothermen

Die Adsorptionsisothermen $\Theta(p/p_0)$ von Ethen und Ethan sind auf die Monolage N_m und den Dampfdruck $p_0 \approx 10000$ mbar bezogen, um die Gase besser vergleichen zu können (Abb. 73). Es zeigt sich, dass die Isotherme des Ethans deutlich unterhalb der des Ethens verläuft. Dadurch kann bereits auf eine unterschiedliche Wechselwirkung der Oberflächenplätze zu den Gasmolekülen geschlossen werden, da nach dem Theorem der übereinstimmenden Zustände (vgl. 6.1.3.5) die Isothermen an ein und demselben Adsorbens sonst einheitlich verlaufen müssten.

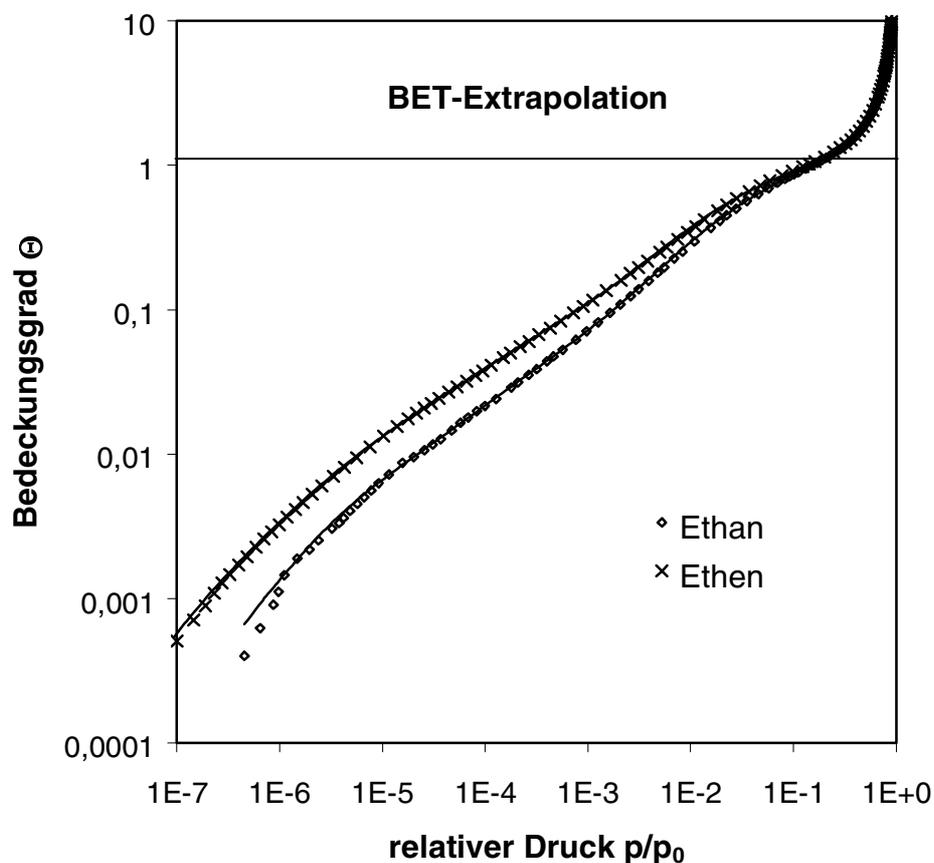


Abb. 73: Adsorptionsisothermen des Ethens und Ethans am N220 bei Temperaturen T entsprechend einem $p_0 \approx 10000$ mbar

Im Gegensatz zum Ethen und Ethan werden im Großen und Ganzen einheitliche Verläufe in Abb. 74 für die Adsorptionsisothermen der Reihe Ethen, Propen, iso-Buten mit unterschiedlichen Molekülgrößen gefunden. Diese Isothermen sind auf

einen Dampfdruck $p_0 \approx 1000$ mbar bezogen³¹. Nur bei sehr niedrigen relativen Drücken p/p_0 verlaufen die Isothermen von Propen und iso-Buten bei geringfügig niedrigeren Bedeckungsgraden Θ . Ein anderes Bild ergibt Abb. 75, wo die Isothermen der Gase 1,3-Butadien und n-Buten mit ähnlichen Molekülgrößen, aber stark unterschiedlichen induktiven Seitengruppen an der Doppelbindung, verglichen sind ($p_0 \approx 1000$ mbar). Hier unterscheiden sich die Isothermen in einer ähnlichen Weise wie beim Ethen und Ethan (Abb. 73). Die Isotherme des 1,3-Butadiens verläuft bei vergleichbaren Drücken bei wesentlich höheren Bedeckungsgraden Θ im Vergleich zur Isotherme des n-Butens.

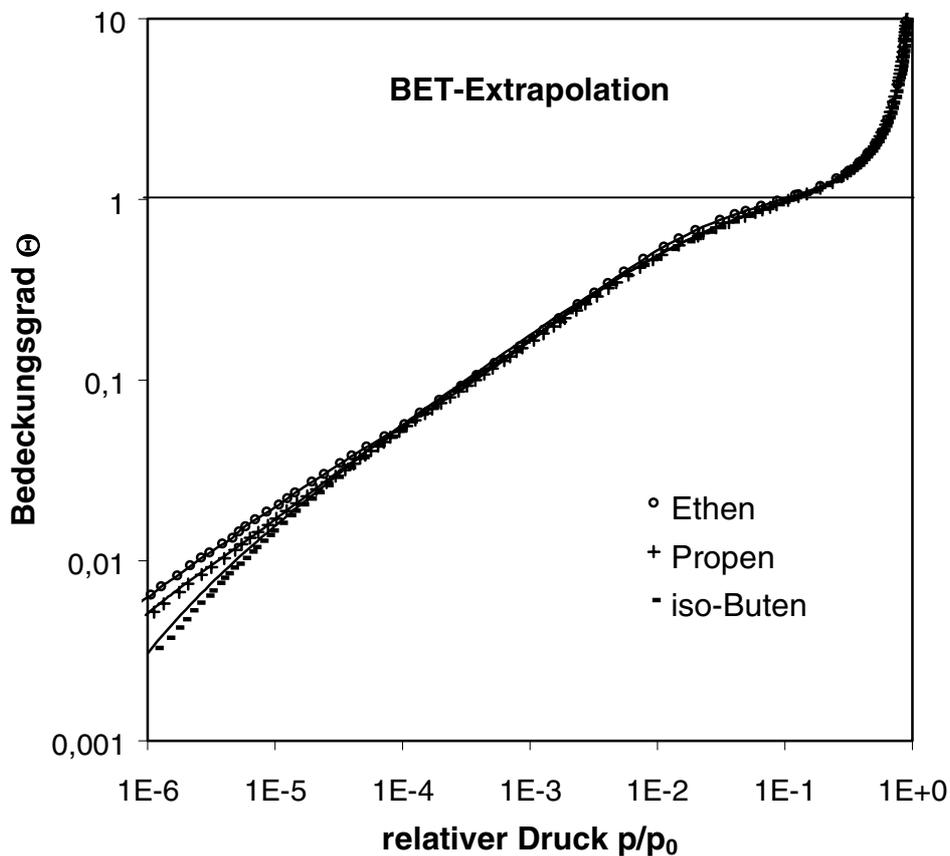


Abb. 74: Adsorptionsisothermen des Ethens, Propens und iso-Butans am N220 bei Temperaturen T entsprechend einem $p_0 \approx 1000$ mbar

³¹ Um die Isothermen auch hier bei einem Dampfdruck $p_0 \approx 10000$ mbar zu messen, hätte ein „Kryostat“ für höhere Temperaturen verwendet müssen. Dieser „Kryostat“ stand aufgrund eines technischen Defektes nicht mehr zur Verfügung.

Die aus den Isothermen mit der BET-Theorie (Gl. (5)) ermittelten Monolagenbedeckungen N_m , Wechselwirkungsparameter c und daraus berechneten Adsorptionseenthalpien $\Delta H_{\text{Ads.}}$ sind in Tab. 20 aufgelistet. Mit steigendem Adsorptionsquerschnitt σ_p (vgl. Tab. 2, S. 39) der Gase nimmt N_m entsprechend (Gl. (9)) ab, während die Adsorptionseenthalpien $\Delta H_{\text{Ads.}}$ mit Molekulargewicht zunehmen. Das Molekül ist bei größerem Molekulargewicht aus einer größten Anzahl von Atomen aufgebaut. Damit stehen dem Molekül mehr Atome zur dispersiven Wechselwirkung zur Verfügung. Dies äußert sich auch in größeren molaren Kondensationsenthalpien bei vergleichbaren Dampfdrücken p_0 (vgl. Tab. 2).

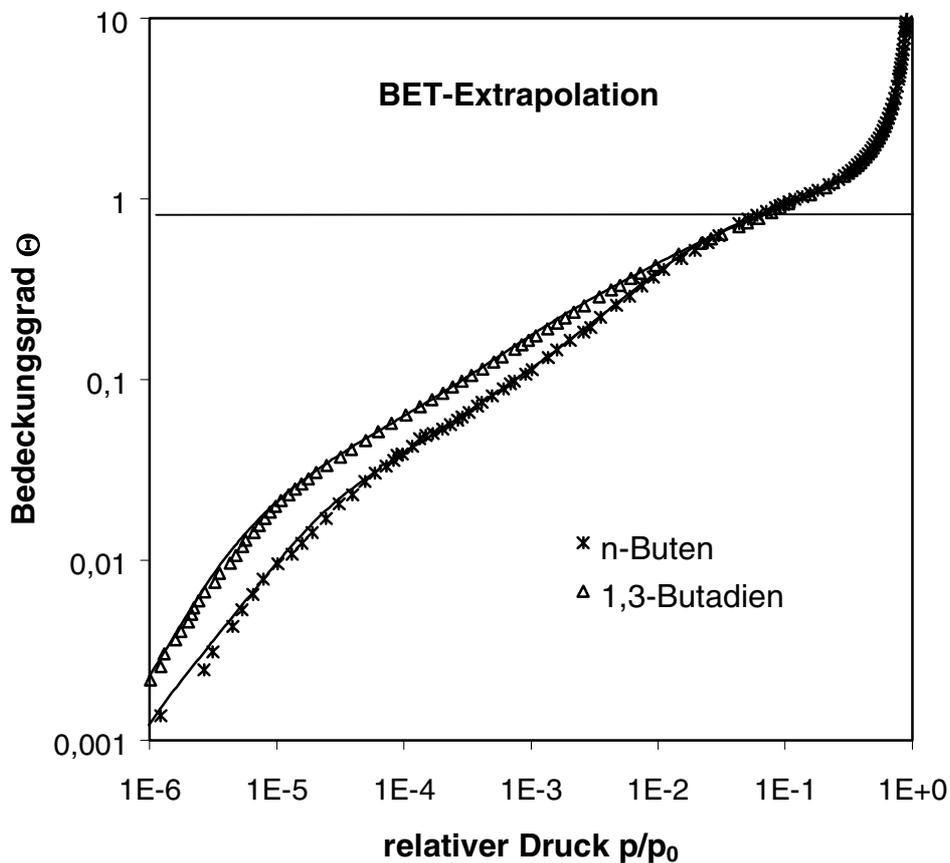


Abb. 75: Adsorptionsisothermen des 1,3-Butadiens und des n-Butens am N220 bei Temperaturen T entsprechend einem $p_0 \approx 1000$ mbar

Tab. 20: Aus den Adsorptionsisothermen (Abb. 73 bis Abb. 75) verschiedener Gase an N220 nach der BET-Theorie (Gl. (5)) bestimmte Monolagenkapazitäten N_m , Wechselwirkungsparameter c und Adsorptionenthalpien $\Delta H_{\text{Ads.}}$

	$N_m [10^{-4} \text{ mol/g}]$	c	$\Delta H_{\text{Ads.}} [\text{kJ/mol}]$
Ethan	7,2	31	-18,6
Ethen*	7,5	43	-17,6
Ethen**	7,8	89	-19,8
Propen	5,9	62	-26,2
iso-Buten	4,7	66	-31,3
n-Buten	4,6	50	-30,5
1,3-Butadien	5,6	42	-31,0

*Adsorptionsisotherme gemessen bei $T = 223 \text{ K}$

**Adsorptionsisotherme gemessen bei $T = 177 \text{ K}$

6.2.4.3 Einfluss der π -Elektronen

In Abb. 76 sind die Energieverteilungsfunktionen $f(Q)$ des Ethans und des Ethens am N220 miteinander verglichen. Die Verteilungsfunktion des Ethans ist zu höheren Energien verschoben, was mit dem höheren Molekulargewicht zusammenhängt. Die Form der Verteilungsfunktionen ist jedoch ähnlich. D. h. es wird auch bei der Verteilungsfunktion des Ethans ein asymmetrischer intensiver Peak bei $Q \approx 17 \text{ kJ/mol}$ mit einer Schulter bei höheren Energien $Q > 20 \text{ kJ/mol}$ beobachtet. Es können wieder vier unterschiedliche Arten von Adsorptionsplätzen I – IV unterschieden werden. Die Ergebnisse der Anpassungen mit vier Gaußfunktionen sind in Tab. 21 dargestellt. Entsprechend Abb. 76 sind die Peakmaxima des Ethans zu höheren Energien Q verschoben. Wie beim Ethen ist auch für Ethan ein hoher Anteil von $> 10\%$ von hochenergetischen Adsorptionsplätzen auf der Oberfläche des N220 vorhanden. Es sind etwas weniger Adsorptionsplätze den höheren Energien II bis IV zuzuordnen. Die π -Elektronen des Ethens könnten elektronenarme Defektstellen auf den Basalschichten absättigen, während der gesättigte Kohlenwasserstoff Ethan dazu nicht in der Lage ist.

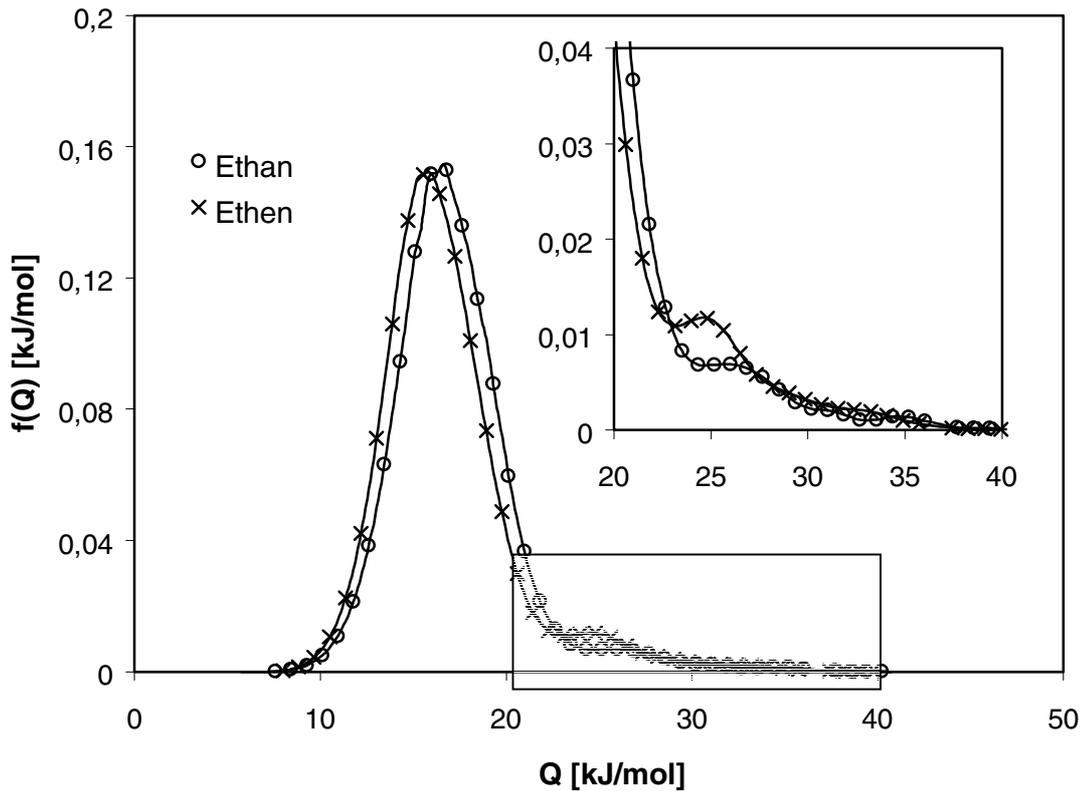


Abb. 76: Vergleich der Energieverteilungsfunktionen der Adsorptionsplätze für Ethen und Ethan am Ruß N220 bestimmt aus den Adsorptionsisothermen in Abb. 73

Tab. 21: Anteile [%] der verschiedenen Arten I - IV von Adsorptionszentren (entsprechend Abb. 56) für Ethen und Ethan an der Gesamtoberfläche des N220

	I	II	III	IV
Ethan	89	5	5	1
Ethen	84	7	7	2

Tab. 22: Lage der Maxima [kJ/mol] der an die Energieverteilungsfunktionen f(Q) des N220 in Abb. 76 angepassten Gaußkurven I - IV (entsprechend Abb. 56)

	I	II	III	IV
Ethan	17	20	26	34
Ethen*	15	19	24	32

Um die Energieverteilungsfunktionen in Abb. 76 für die unterschiedlichen Gase Ethan und Ethen besser vergleichen zu können, wurden die Verdampfungsenthalpien $\Delta H_{\text{Verd.}}$ von der Wechselwirkungsenergie Q subtrahiert und auf die

thermische Energie RT bezogen. Dies entspricht einerseits der Normierung der Adsorptionsisothermen (Abb. 73) auf den Dampfdruck p_0 des kondensierten Adsorptivs bei Adsorptionstemperatur T . Der Gleichgewichtsdruck p ist proportional zu $e^{Q/RT}$, während der Dampfdruck eine Funktion von $e^{\Delta H_{\text{Verd.}}/RT}$ ist. Andererseits entspricht diese Normierung dem natürlich Logarithmus des Wechselwirkungsparameters c der BET-Theorie (vgl. Gl. (5a)). Um die Fläche unter der Kurve wieder auf eins zu normieren, muss die Verteilungsfunktion $f(Q)$ mit der thermischen Energie RT multipliziert werden. Zum Vergleich wird weiterhin davon ausgegangen, dass die Abweichungen von den Annahmen der Modellisotherme $\theta(p,T,Q)$, wie gleiche interne Zustandssummen des adsorbierten und des gasförmigen Moleküls (vgl. 3.2.2), ähnliche Werte für τ_0 (Gl. (3)), etc. dieselbe Größenordnung haben. Das Ergebnis ist in Abb. 77 gezeigt.

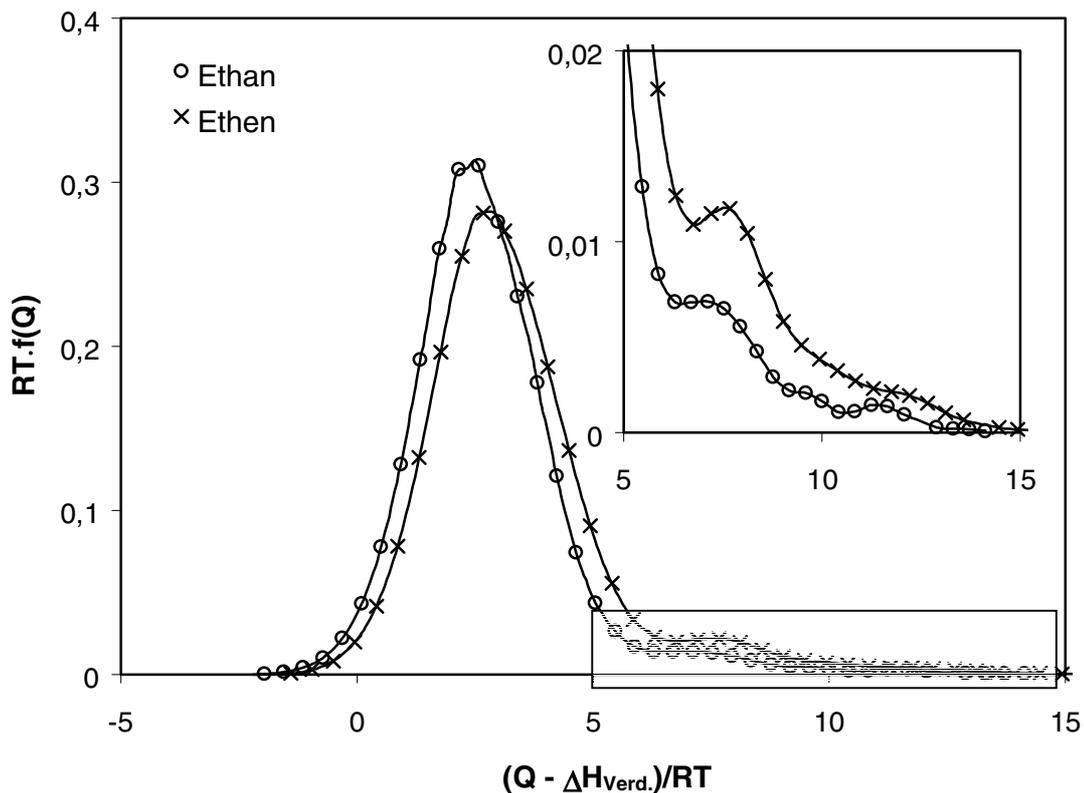


Abb. 77: Vergleich der normierten Energieverteilungsfunktionen $f(Q)$ der Adsorptionsplätze für Ethen und Ethan am Ruß N220 bestimmt aus den Adsorptionsisothermen in Abb. 73

Im Gegensatz zu Abb. 76 ist hier die Verteilungsfunktion des Ethens in Übereinstimmung mit den Adsorptionsisothermen (Abb. 73) zu höheren normierten

Energien $(Q - \Delta H_{\text{Verd.}})/RT$ verschoben. Das bedeutet, die Wechselwirkung aller Arten von Adsorptionszentren I–IV der Oberfläche zu Ethen ist intensiver und damit als spezifisch anzusehen. Der Anteil der Adsorptionsplätze bei „negativen Energien“ $(Q - \Delta H_{\text{Verd.}})/RT < 0$ entspricht Adsorptionsplätzen mit schwachen Wechselwirkungen, die bei der Temperatur T nicht belegt werden. Erst wenn Nachbarplätze mit Molekülen belegt sind, ermöglicht die zusätzliche laterale Wechselwirkung die Adsorption an diesem Platz.

6.2.4.4 Einfluss der Molekülgeometrie und induktiver Effekt von Seitengruppen

Die Energieverteilungsfunktionen $f(Q)$ der Alkenreihe Ethen, Propen, iso-Buten mit zunehmenden Adsorptionsquerschnitt σ (vgl. Tab. 2, S. 40) sind in Abb. 78 miteinander verglichen. Die dazugehörigen Ergebnisse der Anpassung mit vier Gaußfunktionen I - IV sind in Tab. 23 und Tab. 24 enthalten.

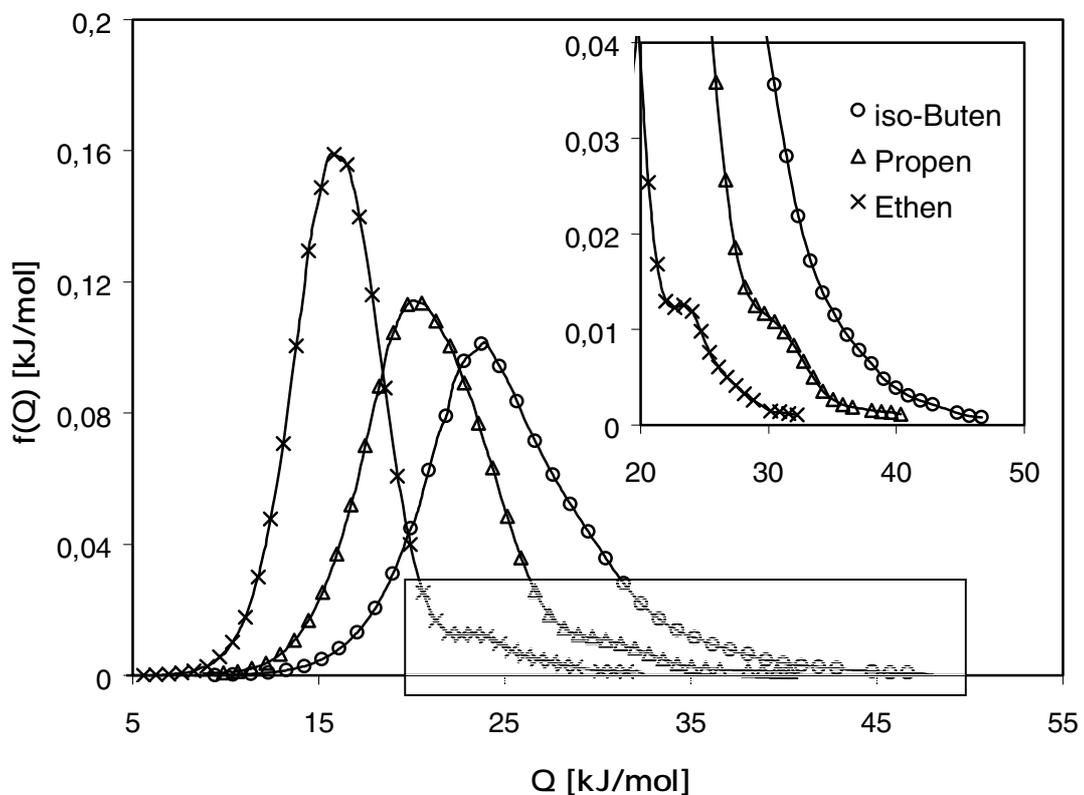


Abb. 78: Vergleich der Energieverteilungsfunktionen der Adsorptionsplätze für die Reihe Ethen, Propen und iso-Buten am Ruß N220 bestimmt aus den Adsorptionsisothermen in Abb. 74

Tab. 23: Anteile [%] der verschiedenen Arten I - IV von Adsorptionszentren (entsprechend Abb. 56) der verschiedenen Gase an der Gesamtoberfläche des N220

	I	II	III	IV
Ethen	85	9	5	1
Propen	85	6	8	1
iso-Buten	80	8	12	1
n-Buten	88	5	7	-
1,3-Butadien	78	13	9	-

Tab. 24: Lage der Maxima [kJ/mol] der an die Energieverteilungsfunktionen $f(Q)$ des N220 in Abb. 78 angepassten Gaußkurven I – IV (entsprechend Abb. 56)

	I	II	III	IV
Ethen	16	19	24	34
Propen	20	25	29	38
iso-Buten	24	30	33	43
n-Buten	24	27	35	-
1,3-Butadien	23	29	36	-

Auch für die beiden Gase Propen und iso-Buten werden wieder Energieverteilungsfunktionen mit einem intensiven asymmetrischen Peak bei niedrigeren Energien Q und einer Schulter bei höheren Energien Q gefunden. Dabei sind die Verteilungsfunktionen $f(Q)$ entsprechend einer höheren Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{\text{Verd.}}$ zu höheren Energien verschoben und gleichzeitig entsprechend des höheren Molekulargewichtes M (Tab. 2) gedehnt. Es werden wieder relative Anteile für alle Gase zwischen 10% und 20% gefunden.

Zum besseren Vergleich sind die einzelnen Funktionen $f(Q)$ in Abb. 79 entsprechend Abb. 77 normiert. Bezogen auf Ethen sind die normierten Wechselwirkungsenergien der Adsorptionsplätze I signifikant zu niedrigeren Energien $(Q - \Delta H_{\text{Verd.}})/RT$ verschoben. Die Alkylgruppen haben wie das Ethan eine niedrigere Wechselwirkungsenergie $(Q - \Delta H_{\text{Verd.}})/RT$ mit der graphitartigen Oberfläche der Mikro-

kristallite. Bei höheren Energien sind die Verteilungsfunktionen $f(Q)$ kaum unterscheidbar. Möglicherweise wird der Effekt einer schwächeren Wechselwirkung der Alkylgruppen (vgl. Ethan Abb. 77) durch einen induktiven Effekt der Alkylgruppen auf die Doppelbindung und einer damit einhergehenden leicht verstärkten Wechselwirkung der Doppelbindung zu höher energetischen Adsorptionsplätze kompensiert. Der Einfluss der Molekülgröße auf die Energieverteilungsfunktion ist kaum vorhanden, wie sich schon in den Adsorptionsisothermen (Abb. 74) angedeutet hat. Immerhin verläuft die Verteilungsfunktion des kleinsten Moleküls Ethen im Bereich der Wechselwirkungsenergien IV für Adsorptionsplätze zwischen zwei Kristalliten oberhalb der Funktionen von Propen und iso-Buten.

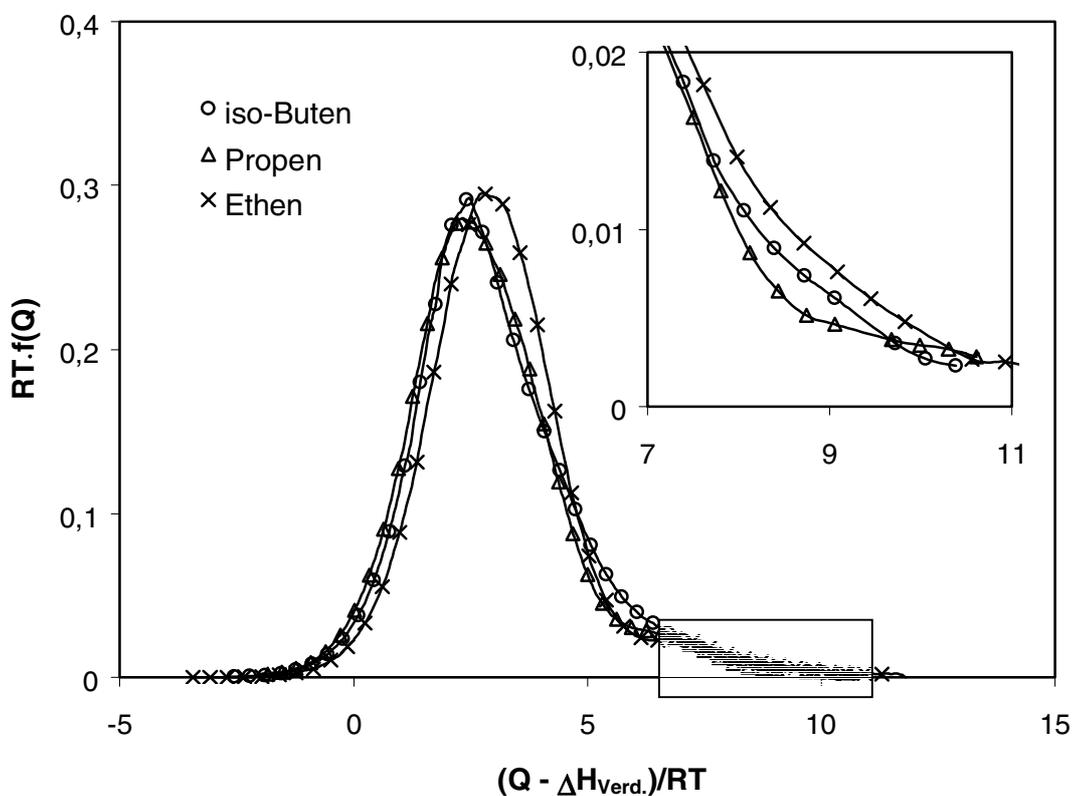


Abb. 79: Vergleich der normierten Energieverteilungsfunktionen $RT \cdot f(Q)$ der Adsorptionsplätze für die Reihe Ethen, Propen und iso-Buten am Ruß N220 bestimmt aus den Adsorptionsisothermen in Abb. 74

Um den Einfluss der induktiven Effekte von Seitengruppen näher zu untersuchen, sind in Abb. 80 die normierten Energieverteilungsfunktionen $RT \cdot f(Q)$ der etwa gleichgroßen Moleküle des 1,3-Butadiens mit einer stark induktiven Vinyl-Gruppe und des n-Butens mit einem vergleichsweise schwach induktiven Ethylrest

gegenübergestellt³². Es wird ein signifikant höherer Anteil von Adsorptionsplätzen mit höheren Energien für 1,3-Butadien gefunden. Dies ist auch in Übereinstimmung mit Abb. 77 für Ethen und Ethan. 1,3-Butadien hat einen doppelt so großen π -Elektronen Anteil wie n-Buten. Dies zeigt noch einmal die Spezifität der hochenergetischen Adsorptionszentren gegenüber Doppelbindungen.

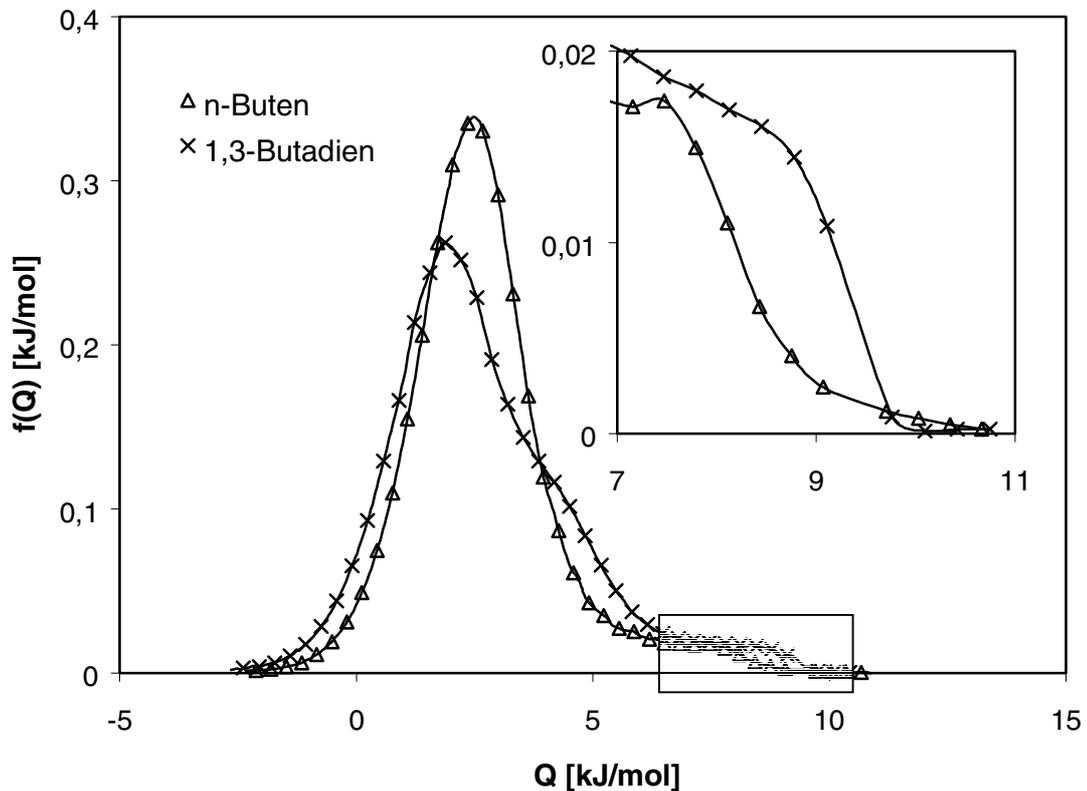


Abb. 80: Vergleich der normierten Energieverteilungsfunktionen $RT \cdot f(Q)$ der Adsorptionsplätze für 1,3-Butadien und n-Buten am Ruß N220 bestimmt aus den Adsorptionsisothermen in Abb. 74

Die Verteilungsfunktionen in Abb. 80 konnten hier am besten mit nur drei Gaußfunktionen angefitet werden. Es kann spekuliert werden, dass die voluminösen Vinyl- und Ethylreste ungünstig für eine Adsorption zwischen zwei Kristalliten und so kaum Adsorptionsplätze IV vorhanden sind. Die Monolagenkapazität N_m des n-Butens ist gegenüber der des gleichgroßen iso-Butens signifikant reduziert (Tab. 20). Unter diesem Aspekt wird verständlich, warum für Ethen dann mehr hochenergetische Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen.

³² Hier sind nur die normierten Verteilungsfunktionen dargestellt, da die Isothermen des 1,3-Butadiens und des n-Butens am N220 bei sehr ähnlichen Temperaturen T gemessen wurden und sich die Verdampfungsenthalpien ΔH_{Verd} der beiden Gase nur unwesentlich differieren. Daher würde sich eine Abbildung der nicht normierten Verteilungsfunktion nur in den Achsenskalierungen unterscheiden.

6.2.4.5 Zusammenfassung

Es wurde eine spezifische Wechselwirkung der π -Elektronen mit der Rußoberfläche des N220 gefunden. Dies zeigt sich beim Vergleich der normierten Energien $(Q - \Delta H_{\text{Verd.}})/RT$ der Adsorptionsplätze für Ethen und Ethan. Aber auch für das 1,3-Butadien mit der stark induktiven Vinyl-Gruppe an der Doppelbindung werden mehr hochenergetische Adsorptionsplätze als für n-Buten mit einer schwach induktiven Ethyl-Gruppe gefunden. Ein Einfluss der Molekülgröße konnte nicht festgestellt werden. Für die größeren Moleküle Propen und iso-Buten sind fast genauso viele hochenergetische Adsorptionsplätze mit normierten Energien $(Q - \Delta H_{\text{Verd.}})/RT$ vorhanden wie für das kleine Ethen.

6.2.5 Vergleich mit Literaturergebnissen

Erste Untersuchungen zur Wechselwirkung von Gasen mit Rußen wurden von Beebe et al. durchgeführt [72,75-77]. Mit volumetrischen als auch kalorimetrischen Gasadsorptionstechniken wurden Adsorptionswärmen q_{ads} unterschiedlicher Gase an den damals gebräuchlichen Channel-Rußen bestimmt. Herausragendes Ergebnis war, dass die Adsorptionswärme von Stickstoff an einem graphitierten Ruß bei kleinen Bedeckungsgraden $\Theta \approx 0,1$ signifikant gegenüber einem Original-Ruß erniedrigt ist. Ross und Olivier [73] ermittelten aus Gasadsorptionsisothermen von Argon an einer Reihe unterschiedlich graphitierter Ruße (im Temperaturbereich von 1100°C bis 3100°C) Energieverteilungsfunktionen $f(Q)$ der Adsorptionsplätze. Zur Lösung von Gl. (19a) wurde jedoch a priori davon ausgegangen, dass die Verteilungsfunktion mit nur einer einzigen Gaußfunktion beschrieben wird. Mit zunehmendem Graphitierungsgrad wird dann eine schmalere Gaußfunktion erhalten, d. h. die Oberfläche wird energetisch homogener. Ein verbleibender Rest von ca. 1% an hochenergetischen Plätzen, der möglicherweise essentiell für die trotz allem verstärkenden Eigenschaften von graphitierten Rußen ist, konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

Neuere Untersuchungen zur energetischen Heterogenität von Rußoberflächen wurden vornehmlich mit inverser Gaschromatographie (IGC) durchgeführt [4,79-85]. Nachteilig bei dieser Methode ist jedoch, dass aus einem kinetischen Experiment auf

statische Bedingungen extrapoliert wird [202]. Die Energieverteilungsfunktion wurde dabei einerseits direkt aus den Retentionsvolumina [4,80,85] und andererseits aus den ermittelten Adsorptionsisothermen nach Gl. (19a) bestimmt [81-83]. Dabei wurde eine approximative Lösung von Gl. (19a) nach [203] verwendet. Als Adsorptive wurde Benzol und Cyclohexan eingesetzt. Für beide Adsorptive wird übereinstimmend mit diesen Untersuchungen eine asymmetrische Gaußfunktion mit einer Schulter bei höheren Energien als Energieverteilung der Adsorptionsplätze gefunden. Vier unterschiedliche Arten von Adsorptionsplätzen konnten nicht nachgewiesen werden. Für Cyclohexan und Benzol wurden absolute Wechselwirkungsenergien Q von maximal bis zu 50 kJ/mol bzw. 56 kJ/mol erhalten. Werden diese Wechselwirkungsenergie wie in Abschnitt 6.2.4 normiert, entspricht dies etwa $(Q - \Delta H_{\text{Verd.}})/RT \approx 7$ gegenüber $(Q - \Delta H_{\text{Verd.}})/RT \approx 10$ in Abb. 77 (S. 153). Nach den Untersuchungen in [4,80] sind also weniger hochenergetische Adsorptionsplätze vorhanden. Dies kann einerseits mit der Größe der Adsorptive zusammenhängen. Andererseits kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Extrapolation auf statische Bedingungen nicht hinreichend war [202]. Für graphitierte Ruße werden ebenfalls schmalere Verteilungen erhalten. Hochenergetische Plätze wie in Abb. 67 (S. 138) wurden nicht nachgewiesen. Sowohl in [80] als auch in [83] wurde eine Reihung der Abnahme von hochenergetischen Adsorptionsplätzen mit zunehmender Partikelgröße wie in Abb. 68 gefunden. Die Literatur [83] vergleicht dabei jedoch die absoluten Energieverteilungsfunktionen, d. h. die auf eins normierten Energieverteilungsfunktionen $f(Q)$ wurden mit der Monolagenkapazität N_m multipliziert. Dann ist das Ergebnis dieser Reihung nicht verwunderlich. Auch in der Literatur [4,80] muss das Ergebnis der Reihung angezweifelt werden. Eine genauere Betrachtung der dort ermittelten Energieverteilungsfunktionen, insbesondere für den N115 und den N990, zeigt, dass die Flächen unter den Kurven nicht identisch sind. Wahrscheinlich hängt dies damit zusammen, dass die Normierung der absoluten Verteilungsfunktionen mit Hilfe der Stickstoffoberflächen durchgeführt wurde. Für unterschiedliche große Adsorptive (Cyclohexan bzw. Benzol gegenüber Stickstoff) sind die Monolagenkapazitäten N_m bei rauen Oberflächen mit $D_s \approx 2,6$ jedoch nicht einfach proportional der Molekülgröße, wie aus der Yardstick-Methode folgt (vgl. Kapitel 6.1.3). Dann ist eine Normierung über die Kenngröße der Stickstoffoberfläche nicht zulässig, sodass die Unterschiede in der Literatur [80] nicht so deutlich ausfallen wie die in Abb. 68 (141).

Eine neuere Untersuchung [192] zur energetischen Heterogenität von u. a. hochporösen Rußen (Rußen mit einer hohen Stickstoffoberfläche um $1000 \text{ m}^2/\text{g}$) wurde mit Hilfe der volumetrische Gasadsorption durchgeführt. Dabei wurde Gl. (19) entsprechend dem in dieser Arbeit angewandten Verfahren (Kapitel 5.4) aus den Stickstoffadsorptionsisothermen bei $T = 77 \text{ K}$ gelöst. Es wurden breite Energieverteilungsfunktionen mit Energien von 5 kJ/mol bis 15 kJ/mol gefunden, wobei diese Funktionen drei Maxima (Peaks) aufweisen. Es konnte gezeigt werden, dass die Intensität des Peaks bei den maximalen Energien von ca. 15 kJ/mol entsprechend den Adsorptionsplätzen IV in Spalten zwischen zwei Mikrokristalliten mit der Anzahl von Mikroporen mit einem Durchmesser von ca. 1 nm variiert. Dieses Ergebnis unterstützt die Zuordnung der Adsorptionsplätze IV entsprechend dem Modell in Abb. 57 (S. 120).

FTIR-spektroskopische Untersuchungen von an Rußen adsorbierten Gasen wurden bisher nicht durchgeführt. Wohl aber sind verschiedene Adsorbatsysteme (NO, CO, CO_2 und CH_3F) an den Kohlenstoff-Modifikationen, Diamant, Graphit und Fullerene, FTIR-spektroskopisch untersucht worden [48-52,176,204]. Im Diamant sind die Kohlenstoffatome sp^3 -hybridisiert. Graphit besteht aus sp^2 -hybridisierten planaren Basalschichten. Bei den Fullerenen formen sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome sphärische Teilchen. Da diese Strukturen auch als Einheiten an der Rußoberfläche diskutiert werden (vgl. 3.1.5), können durch einen Vergleich dieser Untersuchungen mit (Abb. 60, S. 125) Rückschlüsse im Hinblick auf die Zuordnung der Adsorptionsplätze I - V zu diesen Einheiten gezogen werden.

Eine extrem breite IR-Absorption mit einer starken Verschiebung gegenüber der Gasphasenfrequenz von mehr als 100 cm^{-1} wie für Ethen an den Adsorptionsplätzen III und IV (Abb. 60, S. 125) konnte jedoch bei keiner dieser Untersuchungen beobachtet werden. Dies zeigt zunächst, dass die Adsorptionsplätze III und IV charakteristisch für Ruße sind.

In [51] wurde die Adsorption der Gase NO, CO und CH_3F an einem graphitartigen, durch Laser-Verdampfung hergestellten Film und an einem Film aus Diamantstaub untersucht. Es konnte jeweils nur ein einziger Adsorptionszustand an der Oberfläche nachgewiesen werden. Die Halbwertsbreiten der einzelnen IR-Banden lagen im

Bereich von etwa 10 cm^{-1} . Die Verschiebungen gegenüber der Gasphasenfrequenz betragen einige Wellenzahlen bis zu vierzig Wellenzahlen für CH_3F adsorbiert am graphitartigen Film und am Film aus Diamantstaub. Ähnliche Halbwertsbreiten und Verschiebungen der IR-Banden wurden für Ethen an den Adsorptionsplätzen I und II ermittelt (Abb. 60, S. 125). Die Zuordnung der Adsorptionsplätze I und II zu graphitartigen Basalschichten und sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff erscheint daher sinnvoll.

In [176] wurde die Adsorption vor allem der Gase NO , CO , und CO_2 an einem hoch orientierten pyrolytischem Graphit (HOPG) mit sehr homogener Oberfläche untersucht. Hier konnte mit polarisiertem Licht gezeigt werden, dass für die Adsorbatschwingungen die Auswahlregel für Metalle (vgl. 3.3) auch für zweidimensional leitende Graphitschichten gilt. Eine mit der Molekülachse parallele Anordnung des Ethens zu graphitartigen Mikrokristalliten wird damit unterstützt, da diese Regel selbst für sehr Metallkristallite bis zu 2 nm gilt [205]. Auch bei diesen Untersuchungen sind Verschiebungen gegenüber der Gasphasenfrequenz und die Halbwertsbreite im Vergleich zur IR-Absorption III + IV für Ethen am N220 gering (Abb. 60, S. 125). Es ist nur ein energetisch gleichwertiger Adsorptionsplatz für die Gase auf der Graphitoberfläche vorhanden, was sich an der geringen Halbwertsbreite der Bande von nur $0,8 \text{ cm}^{-1}$ zeigt. Bandenaufspaltungen für CO oberhalb der Monolage werden mit einer Phasenumwandlung und verschiedenen Ausrichtungen der Moleküle zur Oberfläche begründet. Außerdem konnte eine im geringe Verbreiterung der Bande einer leicht verunreinigten Probe festgestellt werden. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den breiten IR-Absorptionen für Ethen an N220 (Abb. 60, S. 125) zeigt damit sehr deutlich, wie heterogen die Rußoberfläche im Vergleich zum HOPG ist.

Bei der infrarotspektroskopischen Untersuchungen [51,52] der Gase CO und CO_2 an C_{60} -Filmen treten jeweils zwei Infrarotbanden auf. Die Verschiebungen gegenüber der Gasphasenschwingung betragen wieder nur wenige Wellenzahlen (im Bereich von 10 cm^{-1}). Aus dem Auftreten zweier Banden wird auf das Vorhandensein von zwei unterschiedlichen Adsorptionsspezies mit unterschiedlich starken Wechselwirkungen zur Oberfläche geschlossen. Die Banden mit der stärkeren Verschiebung tritt bereits bei niedrigeren Drücken auf, entsprechend der bevorzugten Belegung von

Adsorptionsplätzen mit höheren Wechselwirkungsenergien Q . Hieraus wurde vermutet, dass zwei unterschiedliche Arten Adsorptionsplätzen, zwischen zwei C_{60} -Molekülen und auf einem C_{60} -Molekül, existieren. Ähnliche Adsorptionsplätze könnten auch an der Rußoberfläche vorhanden sein, und damit zu ihrer energetischen Heterogenität beitragen.

7 Zusammenfassung, Schlussfolgerung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die energetische Heterogenität und Rauheit der Oberflächen verschiedener Ruße unterschiedlicher Partikelgrößen und Aggregatstrukturen mit statischer Gasadsorption untersucht.

Die Rauheit der Partikeloberflächen wurde dabei mit der oberflächenfraktalen Dimension D_s quantifiziert, welche aus den Adsorptionsisothermen verschiedener Gase im Mono- und Multilagenbereich ($1 \leq \Theta$) mit der Yardstick-Methode und der Erweiterung der Frenkel-, Halsey-, Hill-Theorie von planaren auf fraktale Oberflächen (sog. fraktale FHH-Theorie) ermittelt wurden. Zudem wurden die beiden neueren theoretischen Modelle zur Beschreibung der Adsorption von Gasen an fraktalen Oberflächen an realen Systemen überprüft. Im Einzelnen wurde der Einfluss unterschiedlicher Adsorptionstemperaturen T und verschiedener Adsorptive auf das Ergebnis nach beiden Modellen untersucht. Bei der Yardstick-Methode wurden zusätzlich unterschiedliche Bestimmungsverfahren für die Monolagenkapazität N_m und den Adsorptionsquerschnitt σ getestet. Die Voraussagen der fraktalen FHH-Theorie zum Wechselwirkungspotential der Oberfläche wurden mit experimentell bestimmten isothermen Adsorptionswärmern q_{ads} überprüft. Außerdem wurden die oberflächenfraktalen Dimensionen D_s der eher flacheren Referenzmaterialien, graphitierte Ruße und Graphitpulver, bestimmt und die Ergebnisse nach den beiden voneinander unabhängigen Methoden miteinander verglichen.

Den Untersuchungen zu Folge sind die Partikeloberflächen der unbehandelten Original-Ruße bei kleinen Längenskalen $z < 6$ nm mit $D_s \approx 2,6$ einheitlich rau. Unterschiede in der Rauheit sind kaum festzustellen. Nur eine geringfügige Abnahme der oberflächenfraktalen Dimension D_s mit größer werdenden Primärpartikeln (ausgedrückt durch eine kleiner werdende spez. Stickstoffoberfläche) als auch mit abnehmender Aggregatverzweigung (ausgedrückt durch die DBP-Zahl) ist zu beobachten (vgl. Abb. 48 und Abb. 50, S. 105). Daher kann das in der Regel unterschiedliche mechanische Eigenschaftsprofil von entsprechend gefüllten Elastomeren nicht auf eine unterschiedliche Rauheit bei kleinen Längenskalen ($z < 6$ nm) der Ruße zurückgeführt werden. Das Ergebnis zeigt vielmehr, dass auf

molekularer Ebene die untersuchten Original-Ruße nahezu dieselben geometrischen Voraussetzungen zur Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung mitbringen.

Die Güte der Werte für D_s zeigte sich in der physikalisch motivierten Überprüfung der theoretischen Modelle, fraktale FHH-Theorie und Yardstick-Methode. Nach beiden Methoden stimmen die oberflächenfraktale Dimensionen D_s für Original-Ruße ($D_s \approx 2,6$) und auch für die a priori flacheren Oberflächen der Referenzadsorbentien, graphitierte Ruße ($D_s \approx 2,3$) und Graphitpulver ($D_s \approx 2,15$) überein. Bei Anwendung der Yardstick-Methode wurden allerdings nur dann hohe Korrelationen der Messpunkte und übereinstimmende Werte D_s erhalten, wenn der Adsorptionsquerschnitt aus der Dichte des reinen verflüssigten Adsorptivs bei Adsorptionstemperatur T errechnet wurde. Weiterhin muss eine Reihe chemisch ähnlicher Adsorptive, z. B. die hier verwendete Reihe der Alkane (Methan, Ethan, Propan, iso-Butan), gewählt werden. Die Adsorptionstemperaturen müssen entsprechend des Theorems der übereinstimmenden Zustände vergleichbar sein, d. h. die Dampfdrücke p_0 der Adsorptive müssen ähnlich sein (vgl. Abb. 34, S. 83). Die Monolagenkapazitäten N_m können vorzugsweise nach der BET-Theorie im Bereich von 0,02 bis 0,15 relativen Drücken p/p_0 ermittelt werden, wo eine hohe Korrelation zwischen Theorie und Experiment vorlag. Weiterhin wurde erstmalig gezeigt, dass die gemessenen isothermen Adsorptionswärmen des Ethans am N220 mit den Voraussagen der fraktalen FHH-Theorie übereinstimmen. Außerdem wurden ähnliche Werte für D_s weitgehend unabhängig von den hier verwendeten Adsorptiven (Stickstoff, Ethan und Argon) und Adsorptionstemperaturen T bestimmt. Durch diese Überprüfungen wurde bestätigt, dass sowohl mit der fraktalen FHH-Theorie als auch mit der Yardstick-Methode die Rauheit von Oberflächen mit der oberflächenfraktalen Dimension D_s quantifiziert werden kann.

Da nur geringfügige Unterschiede zwischen den Oberflächenrauheiten der untersuchten Ruße festgestellt wurden, wurde die energetische Heterogenität der Oberflächen mit Energieverteilungsfunktionen $f(Q)$ der Adsorptionsplätze für Ethen beschrieben. Mit Hilfe von Vergleichsmessungen an Referenzadsorbentien (graphitierter Ruß N220g, AIBN-behandelter Ruß N220a und Graphitpulver C) wurden den Wechselwirkungsenergien Q Adsorptionsplätze entsprechend eines Rußmodells nach Gerspacher et al. zugeordnet. Einflüsse spezifischer Wechsel-

wirkungen und der Struktur der adsorbierten Moleküle wurden durch Vergleich der Verteilungsfunktionen des N220 für verschiedene organische Adsorptive ermittelt. Die Verteilungsfunktionen wurden dabei nach einem analytisch-iterativen Verfahren basierend auf numerischer Integration nach A. W. Adamson aus den Adsorptionsisothermen vom Sub- bis Monolagenbereich ($0,001 \leq \Theta \leq 1$) erhalten. Als lokales Adsorptionsmodell wurde die Langmuirisotherme mit Korrekturen für Multischichtadsorption (nach Brunauer, Emmett und Teller) Vergleichend wurden isostere Adsorptionswärmen bestimmt. Zum direkten Nachweis unterschiedlicher Wechselwirkungszustände wurden erstmalig Infrarot-Spektren des Furnace-Rußes N220 im Gasstrom des Ethens aufgenommen.

Aus den Untersuchungen folgt, dass die Energieverteilungsfunktionen $f(Q)$ der Adsorptionsplätze für Ethen bei Original-Ruß heterogen ist. Es wurde ein asymmetrischer, intensiver Peak bei 16 kJ/mol und eine breite Schulter mit hohen Wechselwirkungsenergien Q bis zu 40 kJ/mol gefunden. Diese Werte stimmen mit der thermodynamischen Größe der isosteren Adsorptionswärme q_{ads} überein. Die heterogene Energieverteilungsfunktion wurde mit einer Summe aus vier Gaußfunktionen (I - IV), denen Adsorptionsplätze auf graphitähnlichen Basalschichten I ($Q \approx 15$ kJ/mol), auf amorphen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffbereichen II ($Q \approx 20$ kJ/mol), den Seiten der graphitartigen Mikrokristallite III ($Q \approx 25$ kJ/mol) und Adsorptionsplätzen zwischen Spalten IV ($Q \approx 30$ kJ/mol) dieser Kristallite zugewiesen wurden, angepasst.

Im Gegensatz zu den einheitlichen oberflächenfraktalen Dimensionen D_s der untersuchten Original-Ruß sind Energieverteilungsfunktionen $f(Q)$ in Abhängigkeit der Partikelgröße deutlich verschieden. Der Degussa-Gas-Ruß DGR mit den kleinsten Partikeln hat den größten Anteil an hochenergetischen Adsorptionsplätzen II - IV (ca. 30%, Abb. 68, S. 141). Die auf die Gesamtoberfläche bezogene Zahl hochenergetischer Plätze nimmt über den Furnace-Ruß N115 und N220 zum N550 bis auf ca. 7% stark ab. Der inaktive Thermal-Ruß N990 hat etwas überraschend einen größeren Anteil an hochenergetischen Plätzen III und IV als der halb-aktive N550. Hier ist jedoch der Anteil an Adsorptionsplätzen der amorphen Bereiche II stark reduziert. Diese Unterschiede sind noch deutlicher, wenn die Verteilungsfunktionen auf die tatsächlich vorhandene Zahl der Adsorptionsplätze pro Rußmasse

bezogen werden (vgl. Abb. 69, S. 143). Danach bietet der als Aktiv-Ruß bezeichnete N115 den Polymerkettensegmenten gegenüber dem inaktiven Thermal-Ruß N990 ein Vielfaches (Faktor 100) an hochenergetischen Adsorptionszentren (II - IV) an. Die Anbindung eines elastomeren Netzwerkes an die kleinpartikeligen Ruße sollte daher wesentlich intensiver sein, was sich dann in der Dispersion der Füllstoffe und in den mechanischen Eigenschaften gefüllter Elastomere äußert.

Diese energetisch heterogene Verteilung der Adsorptionsplätze wurde durch die erstmalig durchgeführten FTIR-spektroskopischen Messungen zur Adsorption des Ethens im Submonolagenbereich ($\Theta < 0,1$) am Ruß N220 unterstützt. Bei drei unterschiedlichen Temperaturen wurde eine außergewöhnlich breite IR-Absorption bei ca. 800 cm^{-1} beobachtet, die mit steigenden Drücken an Intensität gewann (vgl. Abb. 60, S. 125). Bei höheren Drücken wurden noch zwei weitere Banden bei ca. 950 cm^{-1} und 900 cm^{-1} detektiert. Die drei Banden wurden der ν_7 -Out-of-Plane-Schwingung des gasförmigen Ethens bei 949 cm^{-1} zugeordnet. Letztlich konnte nicht mit absoluter Sicherheit ausgeschlossen werden, dass es sich bei den IR-Absorptionen nicht um Basislinieninstabilitäten handelte, jedoch ließen sich die Form und Entwicklung der IR-Absorptionen mit steigenden Drücken mit den aus der Energieverteilungsfunktion der Adsorptionsplätze theoretisch berechneten Adsorptionsisothermen I - IV korrelieren (vgl. Abb. 65, S. 131). Demnach resultiert die starke Verschiebung und Breite der Bande bei 800 cm^{-1} aus der Adsorption der Ethen-Moleküle an den hochenergetischen Adsorptionsplätzen III und IV mit einer breiten Energieverteilung. Die weniger verschobenen schmalen Schwingungsbanden bei 900 cm^{-1} und bei 950 cm^{-1} wurden adsorbierten Ethen-Molekülen an den Adsorptionsplätzen I und II mit niedrigeren Wechselwirkungsenergien zugewiesen. Weitere Schwingungsbanden des Ethens oberhalb von 950 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} konnten nicht beobachtet werden. Das Ausbleiben dieser Banden kann mit der Auswahlregel für Metalle erklärt werden. Hiernach wird bei einer mit der Molekülachse parallelen Anordnung des Ethens ein entgegengesetzter Dipol in die zweidimensional leitfähigen Graphitschichten der Mikrokristallite induziert, der die In-Plane-Schwingungsbanden des adsorbierten Moleküls im Gegensatz zur Out-of-Plane-Schwingung ν_7 unterdrückt.

Für die unterschiedlichen organischen Gase wurden Energieverteilungsfunktionen $f(Q)$ am N220 gefunden, die wie die Verteilungsfunktion des Ethens am N220 alle einen asymmetrischen Peak mit einer Schulter bei höheren Energien Q aufweisen. Unterschiede zwischen den Verteilungsfunktionen zeigen sich vor allen Dingen aufgrund der unterschiedlichen Anzahl von Atomen im Molekül. Wird dies mit der Verdampfungsenthalpie und der bei der Adsorption vorhandenen thermischen Energie der Moleküle RT berücksichtigt, sind kaum Unterschiede aufgrund der zwischen den Verteilungsfunktionen für Gase mit unterschiedlicher Molekülgröße (Ethen, Propen, iso-Buten) festzustellen. Signifikant unterschieden sich aber insbesondere die Verteilungsfunktionen des Ethens und Ethans, als auch des *n*-Butens und des 1,3-Butadiens. Dies zeigt die Spezifität der Wechselwirkung einiger Adsorptionszentren gegenüber π -Elektronen der untersuchten Gase an. Das Ergebnis sollte sich auch auf die Struktur der Polymere übertragen lassen. Polymere mit einem höheren π -Elektronen Anteil sollten daher eine stärkere Anbindung an die Rußoberfläche erfahren.

Nachdem in dieser Arbeit die experimentellen und Auswerte-Möglichkeiten zur einer qualitativen und quantitativen Charakterisierung der Rußpartikeloberflächen mit statischer Gasadsorption ausgearbeitet wurden, ist es jetzt möglich die Oberflächeneigenschaften mit den mechanisch dynamischen Eigenschaften rußverstärkter elastomerer Netzwerke in Beziehung zu setzen. Dazu können die Oberflächeneigenschaften von Rußen variiert werden, z. B. mit stufenweiser Graphitierung oder Oxidation. Als modellhafte Füllstoffe würden sich auch Fullerene und Nanotubes eignen. Außerdem können die Untersuchungen auf Silikas und die neuartigen Plasmarußen ausgeweitet werden.

8 Literatur

- [1] M. L. Studebaker, Kautschuk Gummi, **6** (1953) WT 193
- [2] S. Ch. Motte veröffentlicht bei B. N. Zimmermann (Hrsg.), Akron, Rubber Division, Am. Chem. Soc., (1989) 193
- [3] G. Kraus, „Reinforcement of Elastomers by Carbon Black“, Wiley Interscience, New York (1965)
- [4] J.-B. Donnet, R. C. Bansal, M.-J. Wang (Eds), “Carbon Black Science and Technology”, Marcel Dekker Inc., New York (1993)
- [5] J.-B. Donnet, Rubb. Chem. Technol. **71** (1998) 323
- [6] A.R. Payne, J. Appl. Polym. Sci. **6** (1963) 873
- [7] H. M. Smallwood, J. Appl. Phys. **15** (1944) 796
- [8] E. Guth, O. Goldt, Phys. Rev. **53** (1936) 322
- [9] M.-J. Wang, S. Wolff, E. H. Tan, Rubb. Chem. Technol. **66** (1993) 178
- [10] S. Wolff, J.-B. Donnet, Rubb. Chem. Technol. **63** (1990) 32
- [11] A. I. Medalia, Rubb. Chem Technol. **51** (1978) 437
- [12] A. I. Medalia, Rubb. Chem Technol. **60** (1987) 45
- [13] A. Voet, A. K. Sircar, T. J. Mullens, Rubber Chem. Technol. **42** (1969) 874
- [14] A. R. Payne, R. E. Whittaker, Rubb. Chem. Technol. **44** (1971) 440
- [15] M. Gerspacher , C.P. O’Farrell, Kaut. Gummi Kunstst. **45** (1992)
- [16] G. Kraus, Angew. Makromol. Chem. **60/61** (1977) 215
- [17] A. Blanchard, Rubber J. **153(3/4)** (1971) 25
- [18] A. P. Alexandrov, S. S. Lazurkin, Dokl. Akad. Nau. USSR **45** (1944) 291
- [19] S. Fujiwara, K. Fujimoto, J. Macromol. Sci. Chem. **A4** (1970) 1119
- [20] A. Gessler, Rubb. Chem. Technol. **42** (1969) 850
- [21] E. H. Dannenberg, Rubb. Chem. Technol. **48** (1975) 410
- [22] M.-J. Wang, S. Wolff, B. Freund, Rubb. Chem. Technol. **67** (1994) 27
- [23] D. Gronski, S. Maas, Kautschuk Gummi Kunstst. **47** (1995) 409
- [24] Mc Brierty, J. C. Kenny, Kautschuk Gummi Kunstst. **47** (1995) 342
- [25] S. Wolff, Rubb. Chem. Technol. **69** (1996) 325
- [26] D. Göritz, Kautschuk Gummi Kunstst., **49** (1996) 18
- [27] M. Klüppel, Kautschuk Gummi Kunstst., **44** (1991)
- [28] M. Klüppel, G. Heinrich, Rubb. Chem. Technol. **68** (1995) 623
- [29] M. Klüppel, Kautschuk Gummi Kunstst., **4** (1997) 282
- [30] R. H. Schuster, Gummi Fasern Kunststoffe **49** (1996) 816
- [31] Th. Alshuth, R. H. Schuster, Tagungsband: DVM-Tag „Bauteil“ (1996) 6

-
- [32] M. Klüppel, R. H. Schuster, J. Schaper, *Rubb. Chem. Technol.* **72** (1999) 91
- [33] M. Klüppel, R. H. Schuster, J. Schaper, *Gummi Fasern Kunststoffe* **51** (1998) 508
- [34] M. Klüppel, R. H. Schuster, G. Heinrich, *Rubb. Chem. Technol.* **70** (1997) 243
- [35] A. Bischoff, M. Klüppel, M. Müller, R. H. Schuster, *Polymer Bulletin* **40** (1998) 283
- [36] R. H. Schuster, DIK-Workshop „Praxis und Theorie der Verstärkung von Elastomeren“, Hannover 27. – 28.6.1996
- [37] R.H. Schuster, M. Klüppel, G. Heinrich, *ACS-Rubber Division* **151**. Technical Meeting, Indianapolis, Mai (1998), Paper 56
- [38] T.A. Vilgis, G. Heinrich, *Macromolecules* **27** (1994) 7896
- [39] J. Heidberg, D. Meine, *Surf. Sci.* **279** (1992) L175-L179
- [40] J. Heidberg, D. Meine, B. Redlich, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **64/65** (1993) 599
- [41] J. Heidberg, L. Cabigon, E. Kampshoff, M. Kandel, R. Kühnemuth, D. Meine, O. Schönekas, M. Suhren, H. Weiss, D. Wetter, „Adsorption of Gases on Ionic Single Crystals: NaCl(100) and MgO(100)“ in : H.-J. Freund, E. Umbach (Hrsg.) „Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films“, Springer Series in Surface Science 33, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (1993) 46
- [42] J. Heidberg, E. Kampshoff, M. Kandel, R. Kühnemuth, D. Meine, O. Schönekas, M. Suhren, H. Weiss, *React. Kinet. Catal. Lett.* **50** (1993) 123
- [43] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekas, *Surf. Sci.* **251/252** (1991)
- [44] J. Heidberg, W. Dierkes, O. Schönekas, R. Schwarte, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98** (1994) 131
- [45] J. Heidberg, N. Guschanskaja, O. Schönekas, R. Schwarte, *Surf. Sci.* **331** (1995) 1473
- [46] J. Heidberg, M. Kandel, D. Meine, U. Wildt, *Surf. Sci.* **331-333** (1995) 1467
- [47] J. Heidberg, G. Lange, O. Schönekas, J. P. Toennies, H. Weiss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99** (1995) 1370
- [48] E. Tsidoni, Y. Kozirovski, M. Folman, J. Heidberg, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **44** (1987) 89
- [49] J. Heidberg, C. Langowski, G. Neubauer, M. Folman, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **45** (1987) 87
- [50] J. Heidberg, M. Warskulat, M. Folman, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **54/55** (1990) 961
- [51] M. Fastow, Y. Kozirovski, M. Folman, J. Heidberg, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 6126
- [52] J. Heidberg, J. Elstner, W. Lassmann, M. Folman, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*

-
- [53] R. D. Heidenreich, W. M. Hess, L. L. Ban, *J. Appl. Cryst.* **1**, (1968) 1
- [54] J.-B. Donnet, *Carbon* **32** (1993) 1305
- [55] Q. L. Zhang, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 525
- [56] H. W. Kroto, K. G. McKee, *Nature* **331** (1988)
- [57] J.-B. Donnet, E. Custodéro, *Carbon* **30** (1992) 813
- [58] T. W. Zerda, W. Xu, H. H. Yang, M. Gerspacher, *Rubber Chem. Technol.*, **71** (1998) 26
- [59] W. Niedermeier, H. Raab, J. Stiersdorfer, S. Kreitmeier, D. Göritz *Kaut. Gummi Kunstst.* **47** (1994) 799
- [60] C. W. Sweitzer, G. L. Heller, *Rubber World*, **134** (1956) 855
- [61] A. E. Austin, „Proc. of 3rd Conf. on Carbon“, University of Buffalo, New York, (1958) 389
- [62] B. E. Warren, *Phys. Review* **59** (1936) 693
- [63] J. Bischoe, B. E. Warren, *J. Appl. Phys.* **13** (1942) 364
- [64] J. Bayer, S. Ergun, *Carbon* **5** (1967) 107
- [65] R. E. Franklin, *Proc. Royal Soc.* **A209** (1950) 196
- [66] R. E. Franklin, *Acta Cryst.* **4** (1951) 253
- [67] H. P. Boehm, *Proc. 2nd Int. Conf. Carbon Black*, Mulhouse (1993) 220
- [68] D. Rivin, *Rubb. Chem. Technol.* **36** (1963) 729
- [69] D. Rivin, *Rubb. Chem. Technol.* **44** (1963) 307
- [70] M. L. Studebaker, *Rubb. Chem. Technol.* **30** (1957) 1400
- [71] J.-B. Donnet, ACS Rubber Division, Denver Colorado, 18.-21. Mai (1993)
- [72] R. A. Beebe, J. Bischoe, W.R. Smith, C.B. Wendell, *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947) 2294
- [73] S. Ross, J. P. Oliver, „On Physical Adsorption“, J. Wiley & Sons, London (1964)
- [74] A. W. Adamson: *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 5. Aufl., (1990)
- [75] R. A. Beebe, G. L. Kington, M. H. Polley, W. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 40
- [76] G. L. Kington, R. A. Beebe, M. H. Polley, W. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **72**
R. A. Beebe, B. Millard, J. Cynarski; *J. Amer. Chem. Soc.* **75** (1953) 839
(1950) 1775
- [77] W. R. Smith, R. A. Beebe, *Ind. Eng. Chem.* **41** (1949) 1431
- [78] F. H. Stoeckli, A. Laederbach, J. Affolter, *Carbon* **34** (1995) 135
- [79] J.-B. Donnet, *Carbon* **32** (1994) 1305
- [80] M.-J. Wang, S. Wolff, *Rubber Chem. Technol.* **65** (1992) 715

-
- [81] E. Papirer, J.-B. Donnet, J. Heinkele, *J. Chim. Phys.* **68** (1971) 580
- [82] E. Papirer, S. Li, H. Balard, J. Jagiello, *Carbon* **29** (1991) 1135
- [83] J.-B. Donnet, E. Custodero, Second International Conference on Carbon Black, Mulhouse (1993) 173
- [84] J.-B. Donnet, C. M. Lansinger, *Kautschuk Gummi Kunstst.* **45** (1992) 459
- [85] S. Ludwig, H.-D. Schmidt, *J. Chrom.*, **520** (1990) 69
- [86] W. Niedermeier, J. Stiersdorfer, S. Kreitmeier, O. Metz, D. Göritz, *Rubber Chem. Technol.* **67** (1994) 148
- [87] H. F. Stoeckli, L. Currit, *Carbon* **33** (1995) 338
- [88] H. Raab, J. Fröhlich, D. Göritz, *Kautschuk Gummi Kunstst.* **3** (2000) 137
- [89] B. Mandelbrot : *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, New York (1977)
- [90] M. H. Reich, S.P. Russo, J.K. Snook, H.K. Wagenfold, *J. Colloid Interface Sci.* **135** (1990) 353
- [91] J. Fröhlich, S. Kreitmeier, D. Göritz, *Kautschuk Gummi Kunstst.* **51** (1998) 370
- [92] B. Sahouil, S. Blacher et al., *Carbon* **34** (1996)
- [93] T. W. Zerda, H. Yang, M. Gerspacher, *Rubber Chem. Technol.* **65** (1992) 130
- [94] I. M. K. Ismail, P. Pfeifer, *Langmuir* **10** (1994) 1532
- [95] W. Xu, T.W. Zerda, H. Yang, M. Gerspacher, *Carbon* **34** (1996) 165
- [96] F. Ehrburger-Dolle, M. Holz, J. Lahaye, *Pure Appl. Chem.* **65** (1993) 2223
- [97] B. Sahouil, S. Blacher, F. Brouers, *Langmuir* **12** (1996) 2872
- [98] H. Darmstadt, C. Roy, S. Kallaguine, B. Sahouil, S. Blacher, R. Pirard, F. Brouers, *Rubber Chem. Technol.* **68** (1995) 32
- [99] A. W. Adamson, I. Ling, *Adv. Chem.* **33** (1961) 51
- [100] W. A. House, M. J. Jaycock; *Colloid & Polymer Sci.*, **256** (1978) 5
- [101] P. Bräuer, M. Fassler, M. Jaroniec; *Thin Solid Films*, **123** (1985) 245
- [102] P. Pfeifer, M. Obert, M.W. Cole, *Proc. R. Soc. Lond. A* **423** (1989) 169
- [103] P. Pfeifer, M.W. Cole, *New J. Chem.* **14** (1990) 221
- [104] P. Pfeifer, D. Avnir, *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 3559
- [105] D. Avnir, D. Farin, P. Pfeifer, *Nature* **308** (1984) 261
- [106] D. Avnir, D. Farin, P. Pfeifer, *New J. Chem.*, **16** (1992), 439
- [107] D. Avnir, D. Farin, *New J. Chem.* **14** (1990) 197
- [108] R. H. Schuster, „Verstärkung von Elastomeren durch Ruß. Teil 1“ *Grünes Buch Nr. 40, Interner Bericht, W. d. K. (Hrg.)* (1989)
- [109] C. E. Hall, *J. Appl. Phys.* **19** (1948) 271
- [110] W. M. Hess, L. L. Ban, G. C. MacDonald, *Rubb. Chem. Technol.* **42** (1969) 1209

-
- [111] F. A. Heckman, D. F. Harling, *Rubb. Chem. Technol.* **39** (1966) 1
- [112] A. I. Medalia, *J. Coll. Interface Sci.* **24** (1967) 393
- [113] J. Biscoe, B. E. Warren, *J. Appl. Physics*, **13** (1942) 364
- [114] W. M. Hess, L. L. Ban, F. J. Eckert, *Rubb. Chem. Technol.* **41** (1968) 356
- [115] F. A. Heckman, *Rubb. Chem. Technol.* **37** (1964) 1245
- [116] H. B. Palmer, C. F. Cullis, „Chemistry and Physics of Carbon“, P. L. Walker Jr. (Hrg.) Marcel Dekker, New York, **1** (1965) 266
- [117] J. Lahaye, G. Prado „Soot in Combustion Systems and Its Toxic Properties“, J. Lahaye, G. Prado (Hrg.), Plenum, New York (1983) 95
- [118] J. Lahaye, G. Prado, „Chemistry and Physics of Carbon“, P. L. Walker Jr. (Hrg.) Marcel Dekker, New York, **14** (1978) 168
- [119] S. D. Tanner, S. M. Goodings, D. K. Bohme, *Can. J. Chem.*, **59** (1981) 760
- [120] S. J. Harris, A. M. Weiner, *Combust. Sci. Technol.* **38** (1984) 75
- [121] P. Meakin, *Prog. Solid State Chem.*, **20** (1990) 135
- [122] J. M. Kim, M. Kosterlitz, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 2289
- [123] P. Meakin, P. Ramanlal, L. M. Sander, *R. C. Ball Phys. Rev. A* **34** (1986) 5091
- [124] W. M. Hess, G. C. MacDonald, *Rubber Chem. Technol.* **56** (1983) 892
- [125] M. Gerspacher, *World Amazon Rubber Conference*, Manaus (1999)
- [126] D. F. Harling, F. A. Heckman, *Mater. Plast. Elastomerics* **35** (1969) 80
- [127] R. L. Collins, M. D. Bell, G. Kraus, *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 56
- [128] G. Kraus, R. L. Collins, *Rubber World* **139** (1958) 219
- [129] B. R. Puri, R. C. Bansal, *Carbon* **1** (1964) 451
- [130] W. M. Hess, *ACS-Meeting, Rubber Division New Orleans* (1975)
- [131] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. J. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309
- [132] D 2414-90, *Annual Book of ASTM Standards* **09.01** (1990) 434
- [133] B. Freund, *DIK-Workshop „Praxis und Theorie der Verstärkung von Elastomeren“*, Hannover (1996) 4
- [134] W. Niedermeyer, B. Freund, *Kautschuk Gummi Kunstst.* **52** (1999) 670
- [135] B. Freund, *DIK Workshop „Verstärkung von Elastomeren durch Ruß und Kieselsäuren“* (1994) 1
- [136] M. Henzler, W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Studienbücher, Stuttgart (1994) 2. Aufl.
- [137] G. Wedler, „Adsorption“, VCH, Weinheim (1970)
- [138] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, „Adsorption, Surface Area and Porosity“, Academic Press London New York Paris San Diego San Francisco Sao Paulo Sydney Tokyo Toronto (1982)

-
- [139] D. H. Everett, J. C. Powl, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I **68** (1976) 619
- [140] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **40** (1918) 1361
- [141] R. H. Fowler, E. A. Guggenheim, „Statistical Thermodynamics“, Cambridge University Press, Cambridge (1952)
- [142] S. Ross, J. P. Olivier: „The Adsorption Isotherm“, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY, (1959) 39
- [143] T. L. Hill, „Introduction to Statistical Thermodynamics“, Cambridge University Press, Cambridge (1949)
- [144] A. Clark, „The Theory of Adsorption and Catalysis“, Academic Press New York (1970)
- [145] J. H. de Boer „The Dynamical Character of Adsorption“, Claredon Press Oxford (1968)
- [146] A. L. McClellan, H.F. Harnsberger, J. Coll. Int. Sci. **23** (1967) 577
- [147] P. H. Emmett, S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc. **59** (1937) 1553
- [148] T. L. Hill, J. Chem. Phys., **16** (1948) 181
- [149] Y. L. Frenkel, „Kinetic Theory of Liquids“, The Claredon Press, Oxford (1946)
- [150] G. D. Halsey, Jr., J. Chem. Phys., **16** (1948) 931
- [151] T. L. Hill, Adv. Catal., **4** (1952) 211
- [152] M. L. Hair, „Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry“, Marcel Dekker, New York (1967)
- [153] J. de Boer, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 10
- [154] A. Fadini, F. M. Schnepel, „Vibrational Spectroscopy“, John Wiley & Sons, New Chichester Brisbane Toronto (1989)
- [155] J. R. Ferraro, L. J. Basile, „Fourier Transform Infrared Spectroscopy“, Academic Press, New York London Paris San Diego San Francisco Sao Paulo Sydney Tokyo Toronto **3** (1982)
- [156] P. W. Atkins, „Physikalische Chemie“, VCH, Weinheim (1988)
- [157] W. Häser, Dissertation Hannover, (1992)
- [158] R. P. Eischens, S. A. Francis, W. A. Pliskin, J. Phys. Chem. **60** (1956) 194
- [159] H. A. Pearce, N. Sheppard, Surf. Sci. **59** (1976) 205
- [160] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber; Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 930
- [161] W. Braker, A.L. Mossman, Matheson Gas Data Book, Lyndhurst (1982), 6. Aufl.
- [162] J. A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry, (1992), 14. Aufl.,
- [163] D. R. Lide : Handbook of Chemistry and Physics CRC Press, Boca Raton Ann Arbor London Tokyo (1995), 75 Aufl.,
- [164] E. U. Franck, Landolt-Börnstein „Zahlenwerte und Funktionen“ Springer Verlag Berlin Göttingen Heidelberg **Band I Teil I** (1950) 370

-
- [165] Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie – Stickstoff, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 8. Aufl., **Hb1/6** (1974) 165
- [166] E. Cheng, M. W. Cole, Physical Review B, **38** (1988) 987
- [167] B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. H. de Boer, J. Catalysis **3** (1964) 32
- [168] A. Vidal, W. Wang, J.-B. Donnet; Kautschuk Gummi Kunstst. **46** (1993) 770
- [169] D. Busmann, Dissertation Universität Hannover (1992)
- [170] A. Blume, F. Boller, R. H. Schuster; GAK; 6, 484, (1997)
- [171] J. Heidberg, E. Kampshoff, O. Schönekas, H. Stein, H. Weiß; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **94** (1990) 112
- [172] C. Brecher, R. S. Halford,; J. Chem. Phys. **35** (1961) 1109
- [173] D. Hoge, Dissertation Hannover (1987)
- [174] H. Schubert, Dissertation Hannover (1988)
- [175] Datenbank „Epa Vapor Phase“ der Firma Nicolet (1980)
- [176] M. Warskulat, Dissertation Hannover (1990)
- [177] A. S. Joy, Vacuum **3** (1953) 254
- [178] A. Voet, P. Aboytes, Carbon **9** (1971) 135
- [179] K. F. Poulter, M. J. Rodgers, P. J. Nash, T. J. Thompson, M. P. Perkin, Vacuum **33** (1983) 311
- [180] C. Meyer, D. Hesse, Chem.-Ing.-Tech. **65** (1993) 1478
- [181] A. V. Neimark, Russ. J. Phys. Chem. **64** (1990)
- [182] J. M. Drake, P. Levitz, J. Klafter, New J. Chem. **17** (1990) 77
- [183] I. M. K. Ismail, Carbon **28** (1990) 423
- [184] I. M. K. Ismail, Langmuir **8** (1992) 360
- [185] G. Wedler, „Lehrbuch der physikalischen Chemie“, VCH, Weinheim (1987), 3. Aufl., p.227
- [186] P. W. Atkins, „Physikalische Chemie“, VCH, Weinheim (1987), 1. Aufl.,
- [187] M. A. Nay, J. L. Morrison, Can. J. Res. **27** (1949) 205
- [188] B. C. Lippens, V.G. Linsen, J.H. de Boer, **3** (1964) 32
- [189] M. H. Polley, W.D. Schaeffer, W.R. Smith, J. Phys. Chem. **66** (1953) 2154
- [190] L. G. Joyner, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc. **70** (1948) 2353
- [191] T. P. Rieker, S. Misono, F. Ehrburger-Dolle, Langmuir **19** (1999) 914
- [192] M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Berezniński, J. Coll. Interface Sci. **182** (1996) 282
- [193] H. Günzler, H. Böck „IR-Spektroskopie“ VCH Weinheim (1983)
- [194] B. J. Bandy, M. A. Chesters, D. I. James, G. S. McDougall, M. E. Pemble, N. Sheppard, Phil. Trans. Roy. Soc. A, **318** (1986) 141
- [195] C. de la Cruz, N. Sheppard, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1987) 1855

-
- [196] P. Zielinski, I. G. Dalla Lana, J. Catal. **137** (1992) 368
- [197] C. Backx, C. P. M. de Groot, P. Biloen, Appl. Surf. Sci. **6** (1981) 649
- [198] G. Ghiotti, F. Bocuzzi, A. Chiorino, Surf. Sci. **178** (1986) 553
- [199] A. F. Hollemann, E. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, Walter de Gruyter Berlin New York (1985)
- [200] R. H. Schuster, M. Klüppel, J. Schramm, G. Heinrich, 153rd Technical Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Indianapolis (1998) paper no. 56
- [201] R. H. Schuster, „Verstärkung von Elastomeren durch Ruß“, Grünes Buch Nr. 41, Interner Bericht W. d. K. (Hg.) (1989)
- [202] Persönliche Mitteilung Prof. Dr. Schuster
- [203] W. Rudzinski, J. Jagiello, Y. Grillet, J. Colloid Interface Sci. **87** (1982) 478
- [204] J. Elstner, Dissertation Hannover (1995)
- [205] R. G. Greenler, D. R. Snider, D. Witt, R. S. Sorbello, Surf. Sci. **118** (1982) 415

Lebenslauf

Name: Andreas Schröder
Anschrift: Meldastr.11,
30419 Hannover
Geburtstag und –ort: 19.6.1968 in Herford
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

08/1974 – 07/1978 Grundschule Lockhausen in Bad Salzuflen
08/1978 – 06/1987 Städt. Gymnasium im Schulzentrum Aspe in Bad Salzuflen
06/1987 Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife

Wehrdienst

10/1987 - 12/1988 Grundwehrdienst bei der Marine

Studium

10/1988 – 9/1990 Grundstudium der Chemie an der Universität Hannover
09/1990 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
10/1990 – 10/1993 Hauptstudium der Chemie an der Universität Hannover
10/1993 Diplom-Chemiker-Prüfung
10/1992 – 03/1993 Organisch-chemisches Auslandspraktikum am Laboratoire de Synthèse Moleculaire an der Université Paris Sud, Frankreich
11/1993 – 06/1994 Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Elektrochemie der Universität Hannover mit dem Thema: „Infrarot-Emission des von heißem MgO (100) / Tantal desorbierten Kohlenmonoxids und Kohlendioxids“
01/1996 – 06/2000 Promotion in der physikalischen Chemie an der Universität Hannover
04/1999 – 07/1999 Forschungsaufenthalt an der Texas Christian University und bei Sid Richardson Carbon Co. in Fort Worth, USA

Beruflicher Werdegang

10/1994 - 09/1995 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physikalische und Elektrochemie der Universität Hannover
Seit 10/1995 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e. V.

Ich versichere an Eides statt,
dass ich meine Dissertation selbstständig verfasst
und die benutzten Hilfsmittel sowie die zu Hilfeleistungen
herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe.

Hannover, 05.06.2000

Andreas Schröder

Ich versichere an Eides statt,
dass diese Dissertation nicht schon
als Diplomarbeit oder ähnliche Prüfungsarbeit
verwendet worden ist.

Hannover, 05.06.2000

Andreas Schröder