

Sorptionstechniken zur Untersuchung von potentiellen CO₂-Speichermaterialien

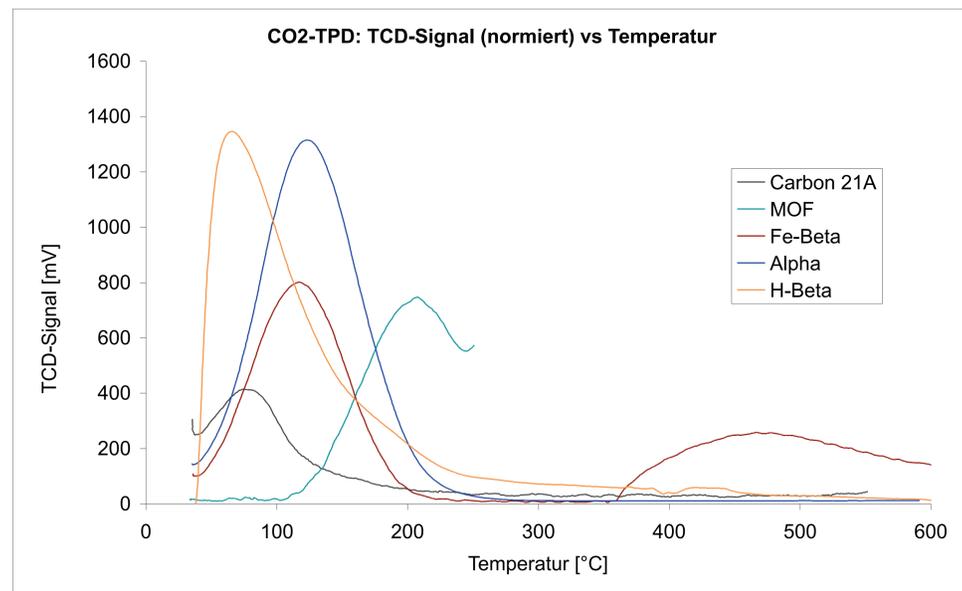
Einleitung

Die Entwicklung und Optimierung von Adsorbentien erfordert neben der Beherrschung der Synthese auch das Verständnis der jeweiligen Ad- und Desorptionsprozesse – wie im Falle der CO₂-Sorption. Diese werden durch verschiedene Materialeigenschaften beeinflusst: neben der Stärke der unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat ist die Kenntnis der zugänglichen Oberfläche für die Bestimmung der Adsorptionskapazität von großer Wichtigkeit. Diese sind mittels physikalisch-chemischer Methoden zugänglich. Darüberhinaus spielen morphologische Eigenschaften eine wichtige Rolle – diese sind für den Stofftransport zu den aktiven Zentren verantwortlich und werden hauptsächlich mittels physikalischer Methoden charakterisiert.

Einen Spezialfall stellt die temperaturprogrammierte Desorption (TPD) dar, bei der beliebige Ad- und Desorptionsprozesse in sehr gut definierten Gasströmen untersucht werden. Die resultierenden Desorptionsspektren enthalten sowohl qualitative als auch quantitative Informationen und geben beispielsweise über die Lage der Peaks wertvolle Hinweise für die Auswahl geeigneter Materialien mit geeigneten Wechselwirkungen. Für die anschließende Materialoptimierung ist der Vergleich zwischen unterschiedlich präparierten Materialien wichtig. Dabei gibt die TPD als „real-life“-Methode direkte Hinweise sowohl auf die adsorbierte Menge als auch zur Kinetik der Sorptionsprozesse – und erlaubt somit eine schnelle Erfolgskontrolle bei der Variation von Syntheseparametern.

TPD-Desorptionsspektren von mikroporösen Materialien

Mikroporöse Substanzen – also Materialien mit Poren im Bereich von bis zu 2 nm – stellen häufig verwendete Adsorbentien dar. Die folgende Grafik zeigt CO₂-Desorptionsspektren einiger typischer Vertreter:



auswertbare Meßgrößen: Beladung [$\mu\text{mol/g}$], Desorptionstemperatur (jeweils abhängig von der Heizrate) über weitere Experimente: Desorptionsenergie, aktive Oberfläche, Adsorptionskapazität, Durchbruchkurven...

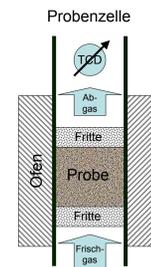
Zeta Partikelanalytik - Ihr Projektpartner bei der Materialentwicklung?

Die Zeta Partikelanalytik GmbH ist spezialisiert auf Hilfe bei Fragestellungen bezüglich Oberfläche, Porensystem und Morphologie von Materialien. Als Spin-Off des Arbeitskreises K.K. Unger / Uni Mainz verfügen wir über ein einzigartiges Know-How auf Basis langjähriger Erfahrungen in Synthese, Optimierung, Modifizierung und Anwendung von anorganischen Sorbentien. Dazu steht uns ein breites Spektrum physikalisch-chemischer Untersuchungsmethoden zur Verfügung, die wir problemspezifisch einsetzen - und sehr gerne auch als aktiver und hochmotivierter Projektpartner.

Dazu gehören beispielsweise: die Bereitstellung von Adsorptionsisothermen oder Desorptionsspektren für die Entwicklung von Adsorbentien; die Bestimmung der effektiven Metalloberfläche oder der aktiven Zentren von Materialien für die heterogene Katalyse; oder die Untersuchung des Porensystems für die Optimierung aller Arten von Sorbentien.

Meßprinzip

Bei der TPD-Messung wird eine mit dem gewünschten Adsorbat beladene Materialprobe in einer temperierbaren Meßzelle von einem Inertgas durchströmt. Die Zusammensetzung des Abgases wird mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (TCD) untersucht.



Messgrößen

- Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD)**
 - Wärmeleitfähigkeit des Abgases als Signalstärke vs. Zeit
 - Flächenkalibrierung bzgl. Adsorbat
- Probe:**
 - Pulver / Pellets etc.
 - Einwaage
 - Temperatur vs. Zeit
- Ofen:**
 - Temperatur vs. Zeit
- Gas:**
 - Art vs. Zeit
 - Fluss vs. Zeit

Probenvorbereitung: die Materialprobe wird zunächst in einen wohldefinierten Ausgangszustand gebracht, der bei Zeolithen in etwa der Kalzinierungsprozedur entspricht. Anschließend wird die Probe mit Adsorbat beladen. Im Falle von CO₂ geschieht dies durch Überleitung von reinem CO₂. Anschließend erfolgt die Entfernung von schwach sorbiertem CO₂ durch Überleiten von Helium bei erhöhter Temperatur.

Messung: während der anschließenden Messung wird die Probe stets in einem konstanten Fluß von Inertgas durchströmt, wobei die gesamte Probenzelle bis maximal 1.100 °C mit definierter Heizrate aufgeheizt wird. Mit Hilfe des TCD wird aufgrund der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit von Adsorbat und Trägergas die desorbierte Menge in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die Kalibrierung des TCD erfolgt über Injektion von definierten Volumina des Adsorbats.

Carbon 21A: dieses graphitierte mikroporöse Material ist sehr hydrophob und weist nur schwache Wechselwirkungen mit CO₂ auf. Zudem ist die Beladungskapazität sehr gering.

MOF: das Spektrum dieses hydrophilen Vertreters aus der Klasse der Metallorganischen Gerüstsubstanzen zeigt keinen Hinweis auf schwache Wechselwirkungen mit CO₂ – der unterste Desorptionspeak weist ein Maximum von 200 °C auf. Aufgrund der eingeschränkten Temperaturstabilität dieses Materials wurde die Messung nur bis zu einer Temperatur von 250 °C geführt.

Zeolith Alpha & H-Beta: diese Vertreter aus der Klasse der Zeolithe zeigen zwar eine hohe Adsorptionskapazität aber nur eine schwache Wechselwirkung mit CO₂. Bei beiden Zeolithen handelt es sich um die „saure“ H-Form.

Zeolith Fe-Beta: das Spektrum dieses eisenhaltigen Zeolithen zeigt neben dem Peak der schwachen Wechselwirkungen (mit einem Maximum bei 120 °C) noch einen Desorptionspeak zwischen 350 - 650 °C, der auf eine Chemisorption deutet.

Stickstoffsorptionsanalyse: wir beschränken uns nicht alleine auf die Bestimmung der Oberfläche nach BET oder die Bestimmung der Porenverteilung nach BJH. Zur Auswertung (auch aus Fremddaten) nutzen wir die aktuellsten DFT-Kernels, die aufgrund der Berücksichtigung der Wechselwirkungen eine bessere Vergleichbarkeit der Werte zwischen unterschiedlichen Materialien ermöglichen.

Inverse Größenausschlusschromatographie: mit dieser Methode gelingt die Untersuchung des Porensystems auch von porösen Polymeren. Durch den Kontakt mit der mobilen Phase kann sogar das Quellverhalten in unterschiedlichen Lösungsmitteln bestimmt werden.

Chemisorption: sowohl temperaturprogrammierte Reduktion und Oxidation als auch Pulsorption können wir im eigenen Labor durchführen.

XRD, XRF, Hg-Intrusion, Lasergranulometrie, REM, uvm...

