

F7: Adsorption von Gasen an Feststoffen - BET

1. Problemstellung:

Die Adsorptionseigenschaften von Gasen an Feststoffen sollen untersucht und die aktive Oberfläche des untersuchten Feststoffes (Al_2O_3) soll bestimmt werden. Hierzu werden Druck eines Gases in Gegenwart eines adsorbierenden Feststoffes gemessen.

2. Theorie:

2.1. Die Beschaffenheit der Oberfläche:

Während ein Gasraum in erster Näherung bis an die feste Phase heran homogen ist, nimmt die Dichte eines Gases bei genauerer Betrachtung zu einer festen Fläche hin zu, da durch die Grenzflächenatome des Festkörpers eine zusätzliche Anziehung auf die Moleküle der Gasphase ausgeübt wird. Eine Oberfläche – selbst die eines polierten Feststoffes – hat, verglichen mit den molekularen Dimensionen, eine ausgeprägte Oberflächenstruktur in Form von „Bergen“ und „Tälern“. Deshalb gestaltet sich eine thermodynamische Abhandlung schwierig. Auf ein an der Spitze adsorbiertes Molekül wirkt eine andere Kraft als auf ein Molekül, das sich in einem Tal befindet.

In einer Modellvorstellung unterscheidet man drei Phasen. Dabei wird neben den beiden reinen Phasen eine dritte inhomogene Grenzphase angenommen. Die Konzentration in den einzelnen Phasen ist unterschiedlich. Bei Betrachtung des Bereiches Gas/Festkörper beobachtet man eine Konzentrationszunahme der Gasmoleküle beim Übergang in die feste Phase. Dies führt zur Aufstellung der „Adsorptionsisothermen“, die die Zahl der adsorbierten Teilchen n_{ad} als Funktion des Druckes p bei konstanter Temperatur T wiedergibt.

2.2. Grenzfälle der Bindung an der Oberfläche:

Es gibt zwei kontinuierlich ineinander übergehende Grenzfälle der Adsorption: die Physisorption und die Chemisorption. Im Allgemeinen liegen beide Grenzfälle in einem betrachteten System nebeneinander, jedoch mit verschiedener Häufigkeit vor. Chemisorption liegt vor bei Adsorptionswärmen der Größenordnung 40-400 kJ/mol, hoher Aktivierungsenergie (Gleichgewichtseinstellung gehemmt), Lieferung einer Langmuir-Isotherme (monomolekulare Belegung der Oberfläche) und wird bei hohen Temperaturen bevorzugt. Physisorption liegt vor bei Adsorptionswärmen der Größenordnung 0-15 kJ/mol, keiner Aktivierungsenergie (schnelle Einstellung des Gleichgewichts), Auftreten mehrerer Arten von Adsorptionsisothermen (Einfachbelegung, Mehrfachbelegung, Kapillarkondensation) und wird bei niederen Temperaturen bevorzugt.

2.3. Die Brunauer-Emmet-Teller-Gleichung (BET):

Hier liegt kein kinetischer Ansatz zu Grunde. Die Oberfläche soll verschieden aktive Stellen aufweisen und die Adsorption soll so stattfinden, dass sowohl monomolekulare wie auch multimolekulare Ladungen auftreten. Die für die Adsorption in Frage kommende aktive Oberfläche wird in Flächenelemente verschiedener Zähligkeit unterteilt:

$$S_n = \sum_{i=1}^k S_{ni} \quad (1)$$

n gibt die Zahl der auf dem Flächentyp sitzenden Moleküle an, i ist eine Nummerierung der über die gesamte Oberfläche verteilten Flächenelemente.

Aus diesem Ansatz ergibt sich (siehe Atkins) die BET-Isotherme:

$$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{cn_m} + \frac{c-1}{cn_m} \frac{p}{p_0} \quad (2)$$

Hierin sind n , p und p_0 experimentell zugängliche Daten.

Trägt man die linke Seite der Gleichung (2) gegen p/p_0 aus, so erhält man aus der Steigung der Geraden $(c-1)/cn_m = \alpha$ und aus dem Achsenabschnitt $1/(cn_m) = \beta$. c und n_m berechnen sich daraus wie folgt:

$$c = 1 + \frac{\alpha}{\beta} \quad (3)$$

$$n_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad (4)$$

Mit Hilfe von n_m lässt sich jetzt die spezifische Oberfläche O_{spez} (bei Kenntnis des Flächenbedarfs eines Moleküls F) bestimmen. Mit der aktiven Gesamtoberfläche O ergibt sich:

$$N_m = O / F = n_m N_L \quad (5)$$

$$O = n_m F N_L \quad (6)$$

Die spezifische Oberfläche ist dann der Quotient aus der Gesamtoberfläche und der Masse m_a des Adsorbens:

$$O_{spez} = O / m_a \quad (7)$$

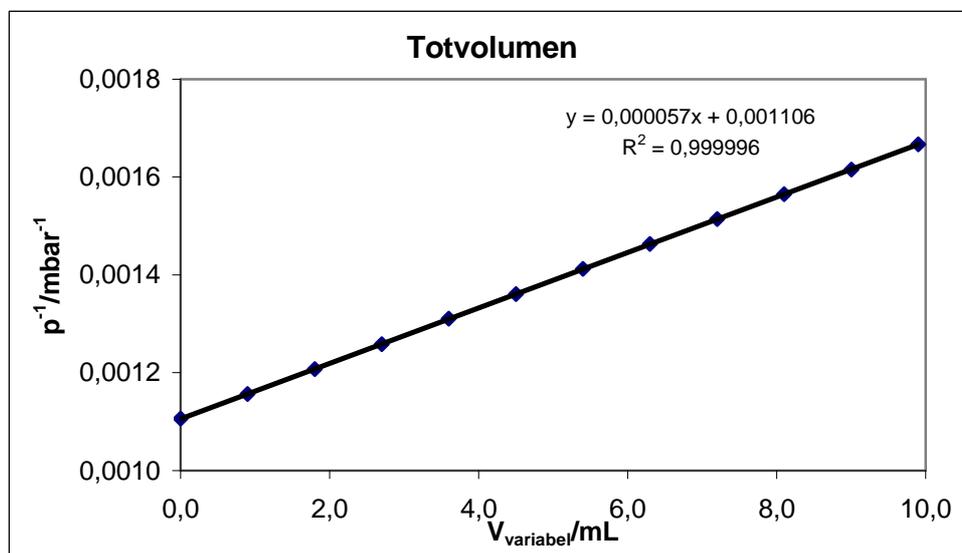
3. Auswertung:

3.1. Bestimmung des Totvolumens V_T :

Nach dem Evakuieren der Apparatur (bis 5 mbar) wurde Stickstoff bis zu einem Druck von 600 mbar eingefüllt. Durch Variation des Volumens (3 Umdrehungen entsprechen 0,9 mL) erhält man folgende Werte:

Umdrehungen	$V_{\text{variabel}}/\text{mL}$	$p_{\text{hin}}/\text{mbar}$	$p_{\text{zurück}}/\text{mbar}$	$p_{\text{mittel}}/\text{mbar}$	p^{-1}/mbar^{-1}
0	9,9	600	600	600,0	0,001667
3	9,0	619	619	619,0	0,001616
6	8,1	639	639	639,0	0,001565
9	7,2	661	660	660,5	0,001514
12	6,3	684	683	683,5	0,001463
15	5,4	708	708	708,0	0,001412
18	4,5	735	735	735,0	0,001361
21	3,6	763	763	763,0	0,001311
24	2,7	794	795	794,5	0,001259
27	1,8	828	828	828,0	0,001208
30	0,9	864	865	864,5	0,001157
33	0,0	904	904	904,0	0,001106

Die Auftragung von $1/p$ gegen V_{variabel} liefert folgendes Diagramm:



Steigung $m = 0,000057 \text{ mbar}^{-1}\text{mL}^{-1} = 57 \text{ bar}^{-1}\text{L}^{-1}$
 Achsenabschnitt $b = 0,001106 \text{ mbar}^{-1} = 1,106 \text{ bar}^{-1}$

Nach der Formel

$$\frac{1}{p} = \frac{V_{\text{variabel}}}{nRT} + \frac{V_T}{nRT} \quad (8)$$

ergibt sich daraus mit der Steigung $\frac{1}{nRT}$ und dem Achsenabschnitt $\frac{V_T}{nRT}$ für das Totvolumen:

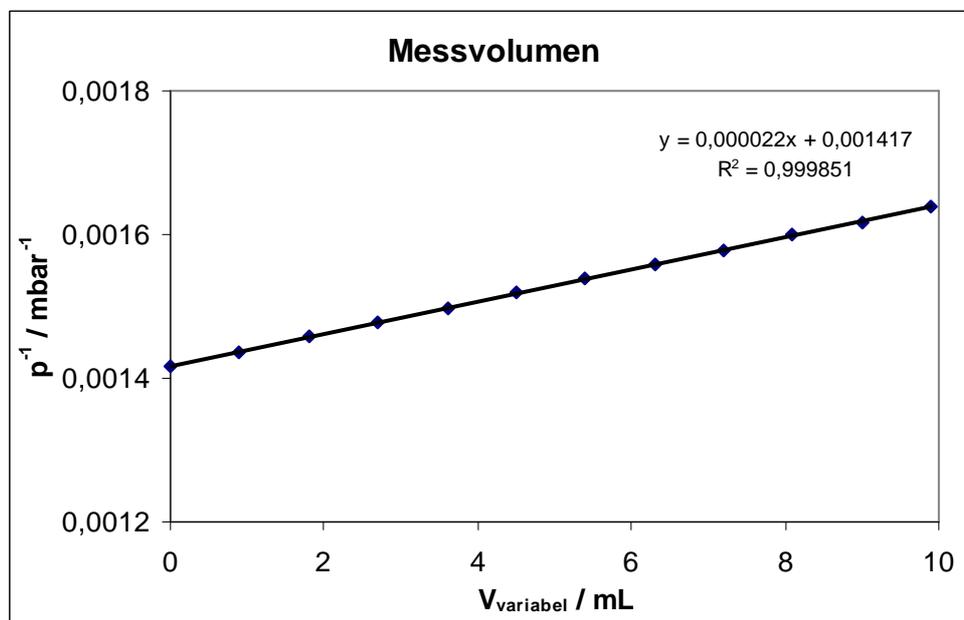
$$V_T = 19,40 \text{ mL}$$

3.2. Bestimmung des Messvolumens V_M :

Die Bestimmung des Messvolumens verläuft analog zur der des Totvolumens, allerdings wird noch zusätzlich der Hahn zu dem mit flüssiger Luft gekühlten Messgefäß geöffnet, so dass dessen Volumen mit einbezogen wird.

Umdrehungen	$\Delta V/\text{mL}$	$p_{\text{hin}}/\text{mbar}$	$p_{\text{zurück}}/\text{mbar}$	$p_{\text{mittel}}/\text{mbar}$	p^{-1}/mbar^{-1}
0	9,9	609	612	610,5	0,00164
3	9,0	617	620	618,5	0,00162
6	8,1	624	626	625,0	0,00160
9	7,2	632	635	633,5	0,00158
12	6,3	641	642	641,5	0,00156
15	5,4	649	651	650,0	0,00154
18	4,5	658	659	658,5	0,00152
21	3,6	667	668	667,5	0,00150
24	2,7	676	677	676,5	0,00148
27	1,8	686	686	686,0	0,00146
30	0,9	696	696	696,0	0,00144
33	0,0	706	706	706,0	0,00142

Die Auftragung von $1/p$ gegen V_{variabel} liefert folgendes Diagramm:



Steigung $m = 0,000022 \text{ mbar}^{-1} \text{ mL}^{-1} = 22 \text{ mbar}^{-1} \text{ L}^{-1}$

Achsenabschnitt $b = 0,001417 \text{ mbar}^{-1} = 1,417 \text{ bar}^{-1}$

Da ein Temperaturgefälle innerhalb von V_M berücksichtigt werden muss, darf Gleichung (8) in dieser Form hier nicht angewandt werden. Hierzu formt man das ideale Gasgesetz zu folgender Gleichung um:

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{nR} \left(\frac{V_M}{T_s} + \frac{V_T}{T} \right) + \frac{V_{\text{variabel}}}{nRT} \quad (9)$$

$\frac{1}{nRT}$ beschreibt hier wiederum die Steigung der Geraden. Der Achsenabschnitt ist

gegeben durch $\frac{1}{nR} \left(\frac{V_M}{T_s} + \frac{V_T}{T} \right)$. T_s meint die Siedetemperatur der flüssigen Luft.

Für das Messvolumen ergibt sich also:

$$V_M = 13,55 \text{ mL}$$

3.3. korrigiertes Messvolumen V_M' :

Bei der Ausführung der Messung befindet sich im Volumen des Messgefäßes noch das Adsorbens. Das wahre V_M' muss erst durch Abziehen des Festkörpervolumens erhalten werden. In grober Näherung setzt man hierzu

$$V_M' = V_M - \frac{m_{ad}}{\rho_{ad}} \quad (10)$$

Bei einer Einwaage von 220 mg Al_2O_3 mit der Dichte $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3,94 \text{ g/cm}^3$ erhält man

$$V_M' = 13,49 \text{ mL}$$

3.4. Messung der adsorbierten Gasmenge:

Nach dem Befüllen der Apparatur mit Adsorbens, wird erneut evakuiert und über Nacht ausgeheizt. Am nächsten Tag wird eine definierte Menge Stickstoff (bis 300 mbar) in die Apparatur eingelassen und die adsorbierte Menge bestimmt. Diese Messungen wurden noch bei den Drücken 450 und 600 mbar wiederholt. Allerdings haben wir vergessen, die Menge an Stickstoff zu bestimmen, die noch in der Apparatur verbleibt, ohne absorbiert zu werden. Dies führt zwangsläufig zu Fehlern bei den ermittelten Werten.

Die Durchführung der Messungen erfolgte analog zu den Bestimmungen des Tot- und des Messvolumens.

Durch Variation von $V_{variabel}$ unter gleichzeitiger Bestimmung des dazugehörigen Drucks, kann über die ideale Gasgleichung die Menge des eingelassenen Stickstoffs berechnet werden.

$$n_{0i} = \frac{V_T + V_{variabel}}{RT} p_i \quad (11)$$

Für $p_I = 300 \text{ mbar}$ erhielten wir folgende Werte:

$V_{variabel} / \text{mL}$	p_{hin} / mbar	$p_{zurück} / \text{mbar}$	p_{mittel} / mbar	n_1 / mol
9,9	303	303	303,0	0,00345
9	313	313	313,0	0,00355
8,1	323	323	323,0	0,00365
7,2	334	334	334,0	0,00376
6,3	345	345	345,0	0,00388
5,4	357	357	357,0	0,00400
4,5	371	371	371,0	0,00414
3,6	385	385	385,0	0,00428
2,7	401	401	401,0	0,00445
1,8	418	418	418,0	0,00462
0,9	436	436	436,0	0,00480
0	456	456	456,0	0,00501

Es wird über alle Messpunkte gemittelt und so ein mittleres n_{01} bestimmt:

$$n_1 = 0,00413 \text{ mol}$$

Für $p_2 = 450 \text{ mbar}$ erhielten wir folgende Werte:

$V_{\text{variabel}} / \text{mL}$	$p_{\text{hin}} / \text{mbar}$	$p_{\text{zurück}} / \text{mbar}$	$p_{\text{mittel}} / \text{mbar}$	n_2 / mol
9,9	451	450	450,5	0,00513
9	464	464	464,0	0,00526
8,1	480	479	479,5	0,00542
7,2	496	495	495,5	0,00558
6,3	513	513	513,0	0,00576
5,4	531	532	531,5	0,00595
4,5	551	551	551,0	0,00615
3,6	573	573	573,0	0,00638
2,7	596	596	596,0	0,00661
1,8	621	621	621,0	0,00686
0,9	648	649	648,5	0,00714
0	678	678	678,0	0,00745

$$n_2 = 0,00614 \text{ mol}$$

Für $p_3 = 600 \text{ mbar}$ erhielten wir folgende Werte:

$V_{\text{variabel}} / \text{mL}$	$p_{\text{hin}} / \text{mbar}$	$p_{\text{zurück}} / \text{mbar}$	$p_{\text{mittel}} / \text{mbar}$	n_3 / mol
9,9	600	599	599,5	0,00682
9	619	617	618,0	0,00701
8,1	640	638	639,0	0,00723
7,2	661	659	660,0	0,00744
6,3	684	682	683,0	0,00767
5,4	709	707	708,0	0,00793
4,5	735	733	734,0	0,00819
3,6	764	762	763,0	0,00849
2,7	795	793	794,0	0,00881
1,8	828	826	827,0	0,00914
0,9	864	863	863,5	0,00951
0	903	903	903,0	0,00992

$$n_3 = 0,00818 \text{ mol}$$

Nach Öffnen des Hahns zum Messgefäß, wird Stickstoff von der eingewogenen Substanz adsorbiert. Die erneute Bestimmung des Messvolumens lieferte uns folgende Werte:

Für 300 mbar:

$V_{\text{variabel}} / \text{mL}$	$p_{\text{hin}} / \text{mbar}$	$p_{\text{zurück}} / \text{mbar}$	$p_{\text{mittel}} / \text{mbar}$	$p^{-1} / \text{mbar}^{-1}$
9,9	273	272	272,5	0,00367
9	276	275	275,5	0,00363
8,1	280	278	279,0	0,00358
7,2	283	281	282,0	0,00355
6,3	286	284	285,0	0,00351
5,4	289	287	288,0	0,00347
4,5	293	291	292,0	0,00342
3,6	296	294	295,0	0,00339
2,7	300	298	299,0	0,00334
1,8	303	302	302,5	0,00331
0,9	307	306	306,5	0,00326
0	311	310	310,5	0,00322

Für 450 mbar:

$V_{\text{variabel}} / \text{mL}$	$p_{\text{hin}} / \text{mbar}$	$p_{\text{zurück}} / \text{mbar}$	$p_{\text{mittel}} / \text{mbar}$	$p^{-1} / \text{mbar}^{-1}$
9,9	331	330	330,5	0,00303
9	335	334	334,5	0,00299
8,1	339	337	338,0	0,00296
7,2	343	341	342,0	0,00292
6,3	347	345	346,0	0,00289
5,4	351	349	350,0	0,00286
4,5	355	353	354,0	0,00282
3,6	359	358	358,5	0,00279
2,7	363	362	362,5	0,00276
1,8	368	367	367,5	0,00272
0,9	372	372	372,0	0,00269
0	377	377	377,0	0,00265

Für 600 mbar:

$V_{\text{variabel}} / \text{mL}$	$p_{\text{hin}} / \text{mbar}$	$p_{\text{zurück}} / \text{mbar}$	$p_{\text{mittel}} / \text{mbar}$	$p^{-1} / \text{mbar}^{-1}$
9,9	410	412	411,0	0,00243
9	415	416	415,5	0,00241
8,1	420	420	420,0	0,00238
7,2	424	425	424,5	0,00236
6,3	429	428	428,5	0,00233
5,4	434	433	433,5	0,00231
4,5	438	437	437,5	0,00229
3,6	443	442	442,5	0,00226
2,7	448	447	447,5	0,00223
1,8	453	452	452,5	0,00221
0,9	458	456	457,0	0,00219
0	463	462	462,5	0,00216

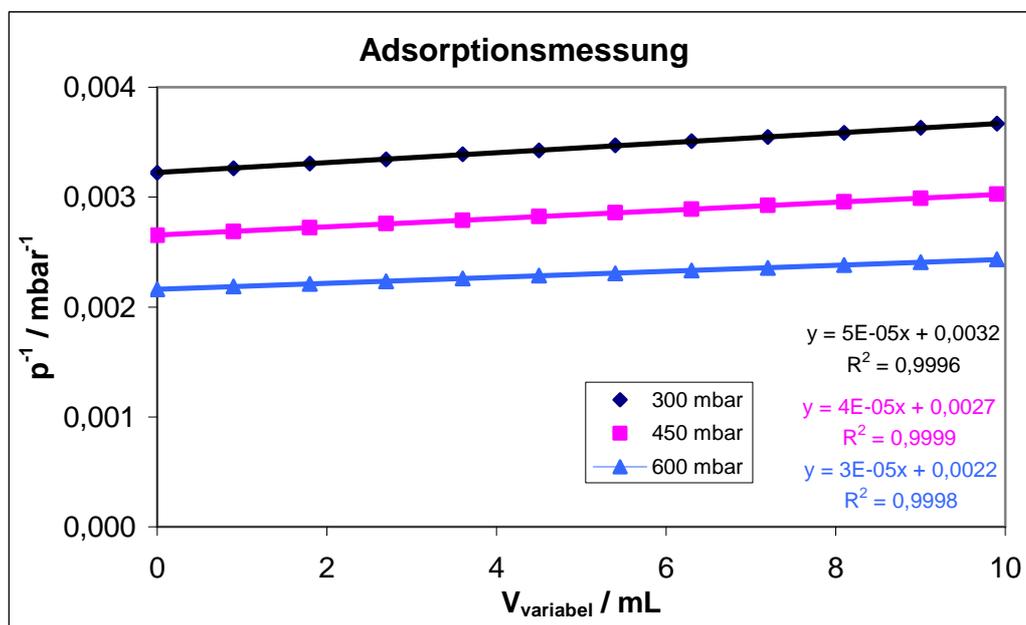
Die Variation von $V_{variabel}$ unter Messung des Drucks führt dann zu folgender Gleichung:

$$p \left(\frac{V_M'}{T_S} + \frac{V_T}{T} + \frac{V_{variabel}}{T} \right) = nR \quad (12)$$

Durch Umformen erhält man daraus eine Geradengleichung:

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{nR} \cdot \left(\frac{V_M'}{T_S} + \frac{V_T}{T} \right) + \frac{1}{nRT} \cdot V_{variabel} \quad (13)$$

Trägt man nun die für alle drei Drücke $1/p$ gegen $V_{variabel}$ auf, ergibt sich folgendes Diagramm:



Aus dem Achsenabschnitt $\frac{1}{nR} \left(\frac{V_M'}{T_S} + \frac{V_T}{T} \right)$ ergeben sich die Stoffmengen:

$$n_{M1} (300 \text{ mbar}) = 0,00158 \text{ mol}$$

$$n_{M2} (450 \text{ mbar}) = 0,00129 \text{ mol}$$

$$n_{M3} (600 \text{ mbar}) = 0,00109 \text{ mol}$$

Die adsorbierte Gasmenge ist die Differenz der Stoffmengen an Stickstoff in der Apparatur vor und nach dem Öffnen des Hahnes zum Messvolumen. Die Gesamtstickstoffmenge in der Gasphase entspricht bei der ersten Messung gerade der ins Totvolumen eingefüllten Menge N_2 . Man kann daher die adsorbierte Menge Stickstoff direkt berechnen:

$$n_{ads} = n_i - n_{Mi} \quad (14)$$

Daraus ergeben sich folgende Werte:

$$n_{ads1} (300 \text{ mbar}) = 0,00279 \text{ mol}$$

$$n_{ads2} (450 \text{ mbar}) = 0,00514 \text{ mol}$$

$$n_{ads3} (600 \text{ mbar}) = 0,00738 \text{ mol}$$

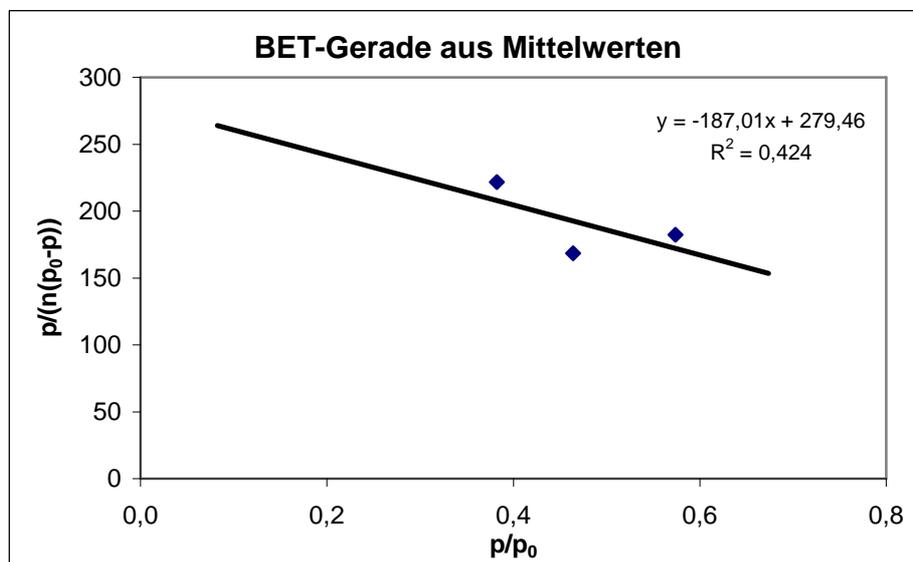
3.5. BET-Gerade und spezifische Oberfläche:

An Hand der Gleichungen (2) bis (7) können die BET-Gerade und die spezifische Oberfläche des Adsorbens bestimmt werden. Dieser Teil der Versuchsauswertung führte jedoch nicht zu den erhofften Ergebnissen...

Durch Verwendung folgender Werte

	300 mbar	450 mbar	600 mbar
n_{ads} / mol	0,00279	0,00514	0,00738
p_0 / mbar	760	760	760
$p_{\text{mittel}} / \text{mbar}$	272,5	330,5	411

und Auftragen von $\frac{p}{n(p_0 - p)}$ erhält man die BET-Gerade.



Mittels der Steigung und dem Achsenabschnitt der Geraden kann man über die Gleichungen (3) und (4) die Parameter c und n_m berechnen:

$$c = 0,33125$$

$$n_m = -0,00536 \text{ mol}$$

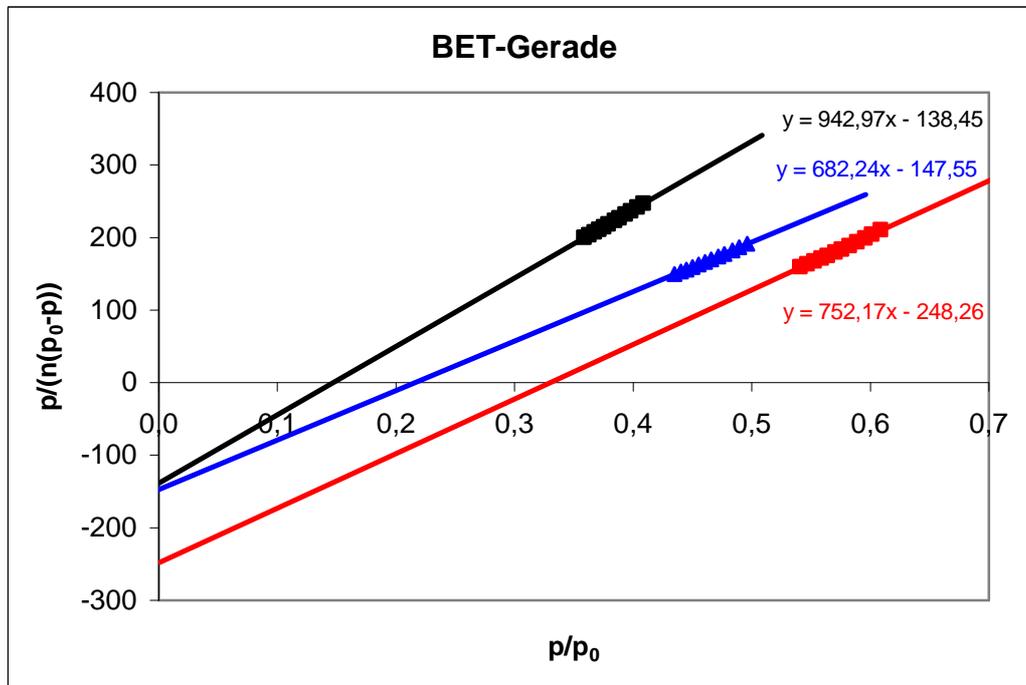
Aus den Gleichungen (5) bis (7) ergibt sich - mit dem Flächenbedarf eines N₂-Moleküls $F = 16,27 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ - für die spezifische Oberfläche:

$$O_{\text{spez.}} = -2387,86 \text{ m}^2/\text{g}$$

Eine negative spezifische Oberfläche als Ergebnis ist jedoch vollkommen unsinnig. Wenn man anstatt des mittleren Drucks alle gemessenen Drücke in einem Diagramm aufträgt, sieht das Ergebnis zwar anders aber leider nicht viel besser aus.

	300 mbar	450 mbar	600 mbar
n(ads)	0,00279	0,00514	0,00738
p ₀	760	760	760
p	272,5	330,5	411,0
p	275,5	334,5	415,5
p	279,0	338,0	420,0
p	282,0	342,0	424,5
p	285,0	346,0	428,5
p	288,0	350,0	433,5
p	292,0	354,0	437,5
p	295,0	358,5	442,5
p	299,0	362,5	447,5
p	302,5	367,5	452,5
p	306,5	372,0	457,0
p	310,5	377,0	462,5
p/p ₀	0,3586	0,4349	0,5408
p/p ₀	0,3625	0,4401	0,5467
p/p ₀	0,3671	0,4447	0,5526
p/p ₀	0,3711	0,4500	0,5586
p/p ₀	0,3750	0,4553	0,5638
p/p ₀	0,3789	0,4605	0,5704
p/p ₀	0,3842	0,4658	0,5757
p/p ₀	0,3882	0,4717	0,5822
p/p ₀	0,3934	0,4770	0,5888
p/p ₀	0,3980	0,4836	0,5954
p/p ₀	0,4033	0,4895	0,6013
p/p ₀	0,4086	0,4961	0,6086
p/(n(p ₀ -p))	200,214	149,819	159,675
p/(n(p ₀ -p))	203,671	153,058	163,532
p/(n(p ₀ -p))	207,760	155,942	167,491
p/(n(p ₀ -p))	211,312	159,297	171,556
p/(n(p ₀ -p))	214,909	162,718	175,263
p/(n(p ₀ -p))	218,551	166,205	180,023
p/(n(p ₀ -p))	223,480	169,760	183,937
p/(n(p ₀ -p))	227,233	173,845	188,969
p/(n(p ₀ -p))	232,313	177,554	194,162
p/(n(p ₀ -p))	236,830	182,296	199,524
p/(n(p ₀ -p))	242,078	186,668	204,501
p/(n(p ₀ -p))	247,420	191,647	210,788

Mit diesen Werten erhält man bei der Auftragung von $\frac{p}{n(p_0 - p)}$ gegen $1/p$ nicht – wie zu erwarten wäre – drei Gruppen von Punkten, die sich in annähernd zu einer Geraden verbinden lassen, sondern drei Geraden mit unterschiedlicher Steigung.



Mittels der Steigung und dem Achsenabschnitt der Geraden kann man über die Gleichungen (3) und (4) die Parameter c und n_m berechnen:

Für 300 mbar:

$$c = -5,81091$$

$$n_m = 0,00107 \text{ mol}$$

Für 450 mbar:

$$c = -3,62379$$

$$n_m = 0,00147 \text{ mol}$$

Für 600 mbar:

$$c = -2,02977$$

$$n_m = 0,00133 \text{ mol}$$

Aus den Gleichungen (5) bis (7) ergibt sich - mit dem Flächenbedarf eines N_2 -Moleküls $F = 16,27 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ - für die jeweilige spezifische Oberfläche:

$$O_{\text{spez.}}(300 \text{ mbar}) = 475,30 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$O_{\text{spez.}}(450 \text{ mbar}) = 656,38 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$O_{\text{spez.}}(600 \text{ mbar}) = 593,79 \text{ m}^2/\text{g}$$

Über diese drei Werte gemittelt ergibt sich somit für die spezifische Oberfläche folgender Wert:

$$O_{spez.}(\text{mittel}) = 575,16 \text{ m}^2/\text{g}$$

Doch auch dieser Wert erscheint uns nicht realistisch, sondern viel zu hoch – was auch durch den Literaturwert bestätigt wird.

Literaturwert⁽¹⁾: $O_{spez.}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 155 \text{ m}^2/\text{g}$

3.5. Diskussion der Ergebnisse:

Zunächst müssen wir bei der Betrachtung der Ergebnisse natürlich berücksichtigen, dass wir vergessen haben die Restmenge an Stickstoff in der Apparatur nach der Adsorption zu bestimmen. Dies führt selbstverständlich zu Abweichungen der Werte. Allerdings kann dadurch keine Oberfläche von $-2388 \text{ m}^2/\text{g}$ zu Stande kommen. Es muss also noch mehr Gründe für die schlechten Ergebnisse geben.

Eigentlich wäre zu erwarten, dass aus beiden Methoden zur Berechnung der BET-Geraden und der spezifischen Oberfläche zumindest annähernd gleiche Werte entstehen. Da die drei Messreihen, die bei unterschiedlichen Drücken erfolgt sind, keine gemeinsame Gerade ergeben, führt dies zu zwei möglichen Erklärungen: Entweder sind uns bei den Messungen grobe Fehler unterlaufen (was wir jedoch ausschließen) oder es liegt ein systematischer Fehler vor.

Als systematischen Fehler kann man z. B. die lineare Näherung (BET-Gerade) betrachten, die eine relativ geringe Genauigkeit aufweist. Hierfür spricht auch die Tatsache, dass sich bei der Berechnung der Stoffmengen n_{Mi} mit Hilfe der Steigung andere Werte ergeben als mit dem Achsenabschnitt.

Außerdem ist es möglich, dass die Adsorption von Al_2O_3 bei den von uns eingestellten Drücken sehr schlecht (zu gering) ist. Dies lässt sich evtl. an Hand der Ergebnisse anderer Gruppen überprüfen.

4. Literatur:

⁽¹⁾ Aldrich, *Inorganics & Organometallics*, 1998/99