

**Zur Charakterisierung von
Wechselwirkungen partikulärer
Feststoffoberflächen**

Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades

DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt von

Martin Götzinger

Erlangen - 2005

Als Dissertation genehmigt von
der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 22.10.2004

Tag der Promotion: 14.01.2005

Dekan: Prof. Dr. rer.nat. A. Winnacker

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. W. Peukert

Prof. Dr. rer.nat. H.-J. Butt

Berichte aus der Verfahrenstechnik

Martin Götzinger

**Zur Charakterisierung von Wechselwirkungen
partikulärer Feststoffoberflächen**

D 29 (Diss. Universität Erlangen-Nürnberg)

Shaker Verlag
Aachen 2005

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Zugl.: Erlangen-Nürnberg, Univ., Diss., 2005

Copyright Shaker Verlag 2005

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8322-4242-2

ISSN 0945-1021

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1999 bis 2004 während meiner Tätigkeit am Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der Technischen Universität München bzw. an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Meinen ganz besonderen Dank möchte ich meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Peukert aussprechen. Seine unerschöpfliche Begeisterung für die Partikeltechnik war immer wieder neue Motivation. In den Gründerjahren des Lehrstuhls wuchs unter seiner Führung eine einzigartige Gemeinschaft, die durch Freundschaft, Arbeitsbereitschaft, Pioniergeist, Neugier und der Fähigkeit zu Grenzgängen verbunden ist. Derartige Möglichkeiten der fachlichen und insbesondere auch der persönlichen Entwicklung bieten sich nur selten. Für seine Unterstützung, sein Vertrauen, sowie den gewährten Freiraum und das Interesse, das er mir und meiner Arbeit entgegenbrachte, herzlichen Dank.

Herrn Prof. Dr. Butt danke ich für die bereitwillige Übernahme des Korreferats. Dem Gutachter Herrn Prof. Dr. Greil sei ebenso gedankt wie Herrn Prof. Dr. Wirth für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Viele haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, ihnen allen möchte ich danken: OCE Printing Systems und der DFG für die finanzielle Unterstützung der Projekte, Herrn Dr. Smith für das Bereitstellen der MD-Software DL_POLY und Dr. Gale für das Bereitstellen von GULP. Die TG-MS Analysen konnte ich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Knözinger durchführen, die FTIR-Spektroskopie bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Jakob. Ihnen danke ich auch für viele wertvolle Anregungen zur Oberflächenchemie und -physik. Frau Dr. Hanzlik und meinem alten Freund Dr. Ralf Metzger danke ich für die Möglichkeit zur Nutzung der REMs. Herzlichen Dank auch an Dr. Bernhard Weigl, mit dem es immer eine Freude war zu kooperieren und der mit seiner fröhlichen Art stets für Aufheiterung sorgte. Für die Unterstützung beim Aufbau von Messeinrichtungen bzw. Durchführung von Simulationen und Experimenten danke ich Henning Förster, Andreas Daurer, Oliver Miesbauer, Bernhard Dobmeier, Wolfgang Lützenburg und Maribel Del La Garza.

Allen Mitarbeitern, Kollegen und Freunden am Lehrstuhl danke ich herzlich für die gute Atmosphäre und die gegenseitige Unterstützung. Besonders möchte ich meinen Eltern danken, die mir die Ausbildung ermöglicht haben sowie bei Gina, die mich in meiner Ganzheit ertragen und immer unterstützt hat.

Wörthsee, im April 2005

Zusammenfassung

Wechselwirkung von Partikeln ist ein Elementarvorgang von zentraler Bedeutung für viele Unit-Operations der mechanischen Verfahrenstechnik. Neben dispersen Wechselwirkungen wurde insbesondere an den oxidischen Stoffsystemen ein deutlicher Einfluss von Oberflächeneigenschaften beobachtet. So wirkt sich der Hydroxylierungszustand auf die Bildung von Kapillarbrücken aus. Die Partikelenthaftung bei erhöhter Luftfeuchte ist ein Wechselspiel zwischen Adsorption, Diffusion und Geometrieänderung und damit auch ein dynamischer Vorgang. Diese Effekte wurden mit dem AFM und mit molekulardynamischen Simulationen untersucht. Bei der simulierten Enthftung von Aluminiumoxidpartikeln wurde eine Fadenbildung beobachtet. Experimentelle Hinweise für die Fadenbildung liefert die Existenz einer Phasenverschiebung bei der dynamischen Enthftung sowie die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Haftkraft.

Weiterhin wird die Partikelhaftkraft durch die lokale Geometrie in der Kontaktzone und somit von der Rauheit wesentlich bestimmt. Bei rauen Haftpartnern treten Haftkraftverteilungen auf, die in drei Klassen eingeteilt werden können.

Zur Charakterisierung von Oberflächenwechselwirkungen wurden Moleküle als Sonde verwendet. Aus dem Henry-Koeffizienten von unpolaren Molekülen kann eine äquivalente Hamaker-Konstante ermittelt werden. Für saubere Oberflächen stimmt diese mit der Lifshitz-Theorie sehr gut überein. Die äquivalente Hamaker - Konstante bzw. die Oberflächenenergie ist eine Funktion des Oberflächenzustandes.

Abstract

Particle interaction is an elementary process of central importance for many unit operation in the field of mechanical process engineering. In particular with oxides effects of surface properties were observed. The debinding of particles under humidity is a complex interrelation between adsorption, diffusion and change of geometry and concomitantly a dynamic process. These effects were studied by AFM and by moleculardynamic simulations. Simulations of alumina particle debindings showed thread formations in the contact zone. Phase shifts in dynamic force-distance-experiments as well as the time- and temperature dependence of the adhesion forces are experimental hints for the thread formation. Furthermore, particle adhesion is governed by local geometry in the contact zone and by roughness substantially. With roughness adhesion force distributions arise.

Molecules were used as a probe for the characterisation of surface properties. The capability of Henry coefficients of unipolar molecules for the determination of equivalent Hamaker constant was demonstrated. For cleaned surfaces the values showed very good agreement with bulk values determined by Lifshitz theory. The equivalent Hamaker constants (surface energy) are dependent on the surface properties, e.g. the hydroxyl group density.

1 Einleitung	5
1.1 Problemstellung	6
1.2 Die Bedeutung der Partikeloberflächen	7
1.3 Ziel der Arbeit und Vorgehensweise	8
2 Allgemeine Grundlagen	11
2.1 Die technische Oberfläche	11
2.2 Elementare Wechselwirkungen und deren Quantifizierung	11
2.2.1 Elektrostatische Wechselwirkungen	12
2.2.2 Wasserstoff-Brücken und Säure-Base-Theorie	13
2.2.3 Entropische Beiträge	15
2.2.4 Dispersionswechselwirkungen	16
2.3 Charakterisierung von Feststoffoberflächen	17
2.3.1 Geometrie und Strukturbestimmung	18
2.3.2 Chemische Oberflächenzusammensetzung	18
2.4 Bestimmung von Wechselwirkungen	19
2.4.1 Oberflächenenergetik	19
2.4.2 Partikel-Partikel-Wechselwirkung	21
2.5 Modellierung von Oberflächen- und Partikelwechselwirkungen	23
2.5.1 Quantenchemische Methoden	23
2.5.2 Kraftfeldmethoden	23
2.5.3 Kontinuumstheoretische Methoden	24
3 Materialien und Methoden	25
3.1 Verwendete Standard-Messmethoden	25
3.1.1 Bestimmung der Dichte	25
3.1.2 Charakterisierung mit REM und TEM	25
3.1.3 Charakterisierung mit XRD	26
3.1.4 Charakterisierung mit dynamischer Lichtstreuung	26
3.1.5 Lichtmikroskopie	26
3.1.6 Atomkraftmikroskopie (AFM)	26
3.2 Proben und Probenherstellung für die Adhäsionsstudien	28
3.2.1 Partikelherstellung im Flammenreaktor	28
3.2.2 Gebrochene Aluminiumoxidpartikel	31
3.2.3 Glatte Substrate für die Haftkraftuntersuchungen	31
3.2.4 Substrate mit definierten Rauheiten (SiO ₂)	33
3.3 Proben für Oberflächen- bzw. Adsorptionsstudien	34
3.3.1 Graphit und andere Kohlenstoffe	34
3.3.2 Titandioxid	35
3.3.3 Siliziumdioxid	35
3.3.4 Aluminiumoxide	35
4 Volumenwechselwirkungen	39
4.1 Elektrostatische Kräfte	39
4.2 Magnetostatische Kräfte	40
4.3 Dispersionskräfte von ausgedehnten Körpern	41
4.3.1 Numerische Berechnung von Dispersionswechselwirkungen	45
4.3.2 Dispersionswechselwirkung von Aluminiumoxid	48
4.3.3 Dispersionswechselwirkung von Titandioxid	51
4.3.4 Dispersionswechselwirkung von Siliziumoxid und Silizium	52

4.3.5 Dispersionswechselwirkung von Graphit	52
4.3.6 Dispersionswechselwirkung von Wasser und Polystyrol (PS)	53
4.3.7 Wechselwirkung zwischen verschiedenen Stoffen	54
4.3.8 Zusammenfassung	54
4.4 Volumen - und Oberflächenkräfte sowie der Einfluss von Adsorbatschichten	55
5 Untersuchung von Oberflächeneigenschaften	59
5.1 IR-Spektroskopie	59
5.1.1 Aluminiumoxid	60
5.1.2 Zusammenfassung Aluminiumoxid	65
5.1.3 Siliziumdioxid und Titandioxid	66
5.2 Charakterisierung mit TG-MS-Analyse	68
5.2.1 Aluminiumoxid	69
5.2.2 Siliziumoxid	73
5.2.3 Titandioxid	73
5.2.4 Graphit	74
5.3 Adsorption und Oberflächenwechselwirkungen von Feststoffen	74
5.3.1 Abschätzung der Bindungsenergie aus TG-MS-Analysen	75
5.3.2 Adsorption	77
5.3.3 Experimentelle Aufbauten und Methoden für Adsorptionsmessungen	83
5.3.4 Charakterisierung von Oberflächeneigenschaften mit der Adsorption im Henry-Bereich	86
5.3.5 Wasseradsorption	93
5.3.6 Benetzungsexperimente	97
5.3.7 Bestimmung der Oberflächenenergie mittels Kontaktwinkelmessungen	101
5.4 Diskussion der Oberflächeneigenschaften	103
6 Partikeladhäsion	105
6.1 Kontakttheorien	105
6.1.1 Deformationen nach Hertz	105
6.1.2 Haftkraftverstärkung durch plastische Deformation	106
6.1.3 JKR-Modell	107
6.1.4 DMT-Modell	108
6.1.5 Maugis-Modell	108
6.2 Einfluss von Rauheiten	108
6.2.1 Haftkraftverteilungen auf rauen Oberflächen	110
6.2.2 Beliebige Geometrie des Partikels: Das Stäbe-Modell	113
6.3 Einfluss von Flüssigkeitsbrücken	117
6.3.1 Einfluss der Luftfeuchte	118
6.4 Einfluss der Kontaktzeit und der Enthftungsgeschwindigkeit	124
6.5 Temperatureinfluss	124
6.6 Energiedissipation	126
6.7 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	127
6.7.1 Einfluss des Partikelradius	127
6.7.2 Einfluss des Partikelradius bei Al_2O_3	128
6.7.3 Einfluss von Radius und Partikelrauheit bei TiO_2	129
6.7.4 Einfluss des Partikelradius bei Siliziumdioxid	131
6.7.5 Einfluss der Substratrauheit auf die Adhäsion von Al_2O_3 -Partikeln	131
6.7.6 Einfluss der Substratrauheit auf die Adhäsion von Goldpartikel	132
6.7.7 Einfluss der Hamaker-Konstante	134

6.7.8 Einfluss der Luftfeuchte	136
6.7.9 Detaillierte Studien bei verschiedenen Luftfeuchten	137
6.7.10 Einfluss von niederenergetischen Adsorbaten	142
7 Wechselwirkungen bei kleinen Abständen und Temperatureinfluss .	143
7.1 Problemstellung	143
7.2 Experimentelle Methoden	144
7.2.1 Schwingende Annäherung	144
7.2.2 Entwicklung einer magnetischen Kraftkompensation für AFM-Messungen	145
7.3 Experimentelle Ergebnisse	149
7.3.1 Statische Kraft-Weg-Kurven	149
7.3.2 Schwingende Annäherung	150
7.3.3 Messungen mit der magnetischen Kraftkompensation	152
7.3.4 Temperatureinfluss und Hinweise auf eine Fadenbildung bei der Enthftung von Oxiden	153
7.4 Zusammenfassung	156
8 Molekulardynamische Simulationen	157
8.1 Die Methode von molekulardynamischen Simulationen	157
8.1.1 Randbedingungen	158
8.1.2 Berechnung der Kräfte	158
8.1.3 Berechnung der Trajektorien: Verlet-Leapfrog-Algorithmus	160
8.1.4 Initialisierung und Gleichgewicht - Berechnung von makroskopischen Größen	162
8.1.5 Simulation von Systemen, die starre Körper enthalten	163
8.1.6 Simulation bei vorgegebener Temperatur bzw. konstanter Energie	164
8.1.7 Simulierte Stoffsysteme und verwendete Potentiale	165
8.2 MD Simulationen von Argon und Diskussion	169
8.2.1 Untersuchung der Dehnung	169
8.3 Untersuchungen am Stoffsystem Al₂O₃	171
8.3.1 Simulation einer Kugel mit Durchmesser 1,8 nm	171
8.3.2 Simulation einer Kugel mit 2,6 nm Durchmesser	172
8.3.3 Simulation einer Platte	172
8.3.4 Adsorption von Wasserschichten	174
8.3.5 Wechselwirkung Kugel-Platte	174
8.3.6 Kugel-Platte mit Wasser	176
8.3.7 Wechselwirkung zweier Kugeln	178
8.3.8 Zusammenfassung	183
9 Zusammenfassung	185
10 Ausblick	189
11 Nomenklatur	193
12 Literatur	201

13 Anhang	223
13.1 Definitionen und Begriffe	223
13.2 Methoden und Begriffe zur Feststoffcharakterisierung	225
13.3 Kräfte einzelner Bindungen	227
13.4 Rehydroxylierungsmodell	227
13.5 Dispersionswechselwirkungen	228
13.5.1 Literaturwerte für Hamaker-Konstanten	228
13.5.2 Numerische Genauigkeit der Berechnung von Hamaker-Konstanten	229
13.5.3 Dielektrische Funktionen und London-Spektren	230
13.6 Stoffdaten	236
13.7 Probandaten	236
13.7.1 Übersicht der Pulver	236
13.7.2 Daten der ALU C Temperserie	239
13.8 FTIR-Spektroskopie	241
13.8.1 Wichtige IR-Banden auf den Oxiden aus der Literatur	241
13.8.2 Gemessene FTIR-Spektren	242
13.9 TG-MS-Analyse	244
13.9.1 Hinweise zur Methode	244
13.9.2 TG-MS-Analysen	245
13.10 Bestimmung der Oberflächenenergie mit iGC	249
13.10.1 Theoretischer Hintergrund	249
13.10.2 Durchgeführte Messungen und Ergebnisse	250
13.10.3 Untersuchung von Titandioxid mit iGC (Literatur)	254
13.11 Adsorption	254
13.11.1 Adsorptionswärme	254
13.11.2 Gemessene Adsorptionswärmen	255
13.11.3 Literaturwerte von Adsorptionswärmen von Argon und Stickstoff	256
13.11.4 Adsorptionsdaten im Henry-Bereich	256
13.12 Benetzung	259
13.12.1 Bestimmungsgleichungen der Oberflächenenergie nach Wu	259
13.12.2 Literaturdaten	259
13.13 Adhäsion	260
13.13.1 Foto des kommerziellen AFM's und des AFM-Eigenbaus	260
13.13.2 Beispiel einer Eichkurve von Cantileverauslenkung - Magnetstrom	262
13.13.3 Nachweis der Funktion der magnetischen Kraftkompensation	262
13.13.4 Verschiedene Ergebnisse	263
13.14 Grundlagen von molekularer Modellierung	264
13.14.1 Newton'sche Mechanik als Grundlage der Molekulardynamik	264
13.14.2 Statistische Zustände und Ensembles	266
13.14.3 Energieminimierung - GULP	267