

Elektronenmikroskopische Untersuchung von Aktivkohlen.

Von G. Ruess und W. Ruston (Zell am See-Thumersbach).

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 25. Juli 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Okt. 1946.)

Die Primär- und Sekundärstruktur von Aktivkohlen ist durch Röntgenuntersuchung im Verein mit Adsorptionsmessungen und der Messung der katalytischen Wirksamkeit insbesondere durch die Arbeiten von *E. Berl*¹ und *U. Hofmann*² und Mitarbeitern weitgehend aufgeklärt worden. Danach ist wesentlich für die Adsorptions- und katalytische Leistung von Aktivkohlen das Vorliegen extrem kleiner Graphitkristalle, deren enorme Kristalloberfläche infolge des lockeren Zusammenbaus zu Sekundäraggregaten für den zu absorbierenden Stoff weitgehend zugänglich ist.

Die Kristallgröße von Aktivkohlen ist aus den Halbwertsbreiten der Röntgeninterferenzen nach dem Verfahren von *von Laue* und *Brill*³ zu etwa 10 bis 30 Å in Höhe und Durchmesser bestimmt worden, daraus errechnet sich die theoretische Oberfläche aller Kristalle zu etwa 1000 bis 3000 m². g Kohlenstoff. Die aus Adsorptionsmessungen geschätzte wirksame Oberfläche kann im günstigsten Fall maximal etwa $\frac{1}{3}$ bis zur Hälfte der theoretischen Kristalloberfläche betragen, d. h., die Wände zwischen den Poren im Korn können nur mehr etwa 2 bis 3 Graphitkristalle dick sein, müssen also in der Größenordnung von 10⁻⁷ cm liegen. Dies ist bei der Festigkeit, die die Körner einer Adsorptionskohle besitzen, verblüffend.

Die mikroskopische Untersuchung von Aktivkohlen, wie sie u. a. von *A. Engelhardt*⁴ durchgeführt wurde, zeigt einen lockeren schwammigen Aufbau der Kohlekörner mit Hohlräumen von etwa 10⁻³ bis 10⁻⁴ cm

¹ *E. Berl, K. Andress, L. Reinhardt und W. Herbert, Z. physik. Chem. (A) 158, 273 (1932).*

² *U. Hofmann, Z. angew. Chem. 44, 841 (1931). – U. Hofmann und W. Lemcke, Z. anorg. Chem. 208, 194 (1932). – W. Lemcke und U. Hofmann, Z. angew. Chem. 47, 37 (1934). – U. Hofmann und D. Wilm, Z. Elektrochemie 42, 504 (1936).*

³ *M. v. Laue, Z. Kristallogr. und Mineral. 64, 115 (1926). – R. Brill, Übersicht in Kolloid-Z. 55, 164 (1931).*

⁴ *A. Engelhardt, Kolloid-Z. 71, 236 (1935).*

Durchmesser. Dieses Hohlraumssystem erlaubt aber auf keinen Fall die hohen Adsorptionsleistungen der Kohlen. Nach *E. Wicke*⁵ stellen die Makroporen nur die Zufahrtswege für den zu adsorbierenden Stoff dar, und der Transport durch die Makroporen in das Korninnere ist maßgebend für die Sorptionsgeschwindigkeit. Die eigentliche adsorbierende Oberfläche aber ist die innere Oberfläche von Mikro- und Ultraporen, die die Wandungen des Makroporensystems durchsetzen, und deren innere Durchmesser *E. Wicke*⁵ aus theoretischen Überlegungen zu etwa 10^{-7} cm abschätzt, was sich auch mit früheren Angaben anderer Autoren⁶ deckt.

Das System dieser Mikroporen sollte nach seinen linearen Dimensionen gerade noch durch das Elektronenmikroskop gut aufgelöst werden, es müßten daher elektronenmikroskopische Aufnahmen aktiver Kohlen ähnlich wie schon früher die der Ruße⁷ eine wertvolle Ergänzung zu den Ergebnissen der Röntgenstruktur- und Adsorptionsuntersuchungen und der mikroskopischen Aufnahmen darstellen. Die Sichtbarmachung der Mikroporenstruktur des Aktivkohlekorns im Übermikroskop ist bisher aber daran gescheitert, daß keine genügend dünnen Präparate erhalten werden konnten, so daß die Kohlekörnchen im Schattenbild des Elektronenmikroskops nur als dichte, schwarze, mehr oder minder kantige Stückchen sichtbar waren, den inneren Aufbau, der die große Oberflächenentwicklung bedingt, aber höchstens am Rand in einigen Fällen ahnen ließen.⁸

Durch feinstes Mahlen von Aktivkohlen in einer schnelllaufenden exzentrischen Achatkugelmühle (Kolloidmühle) und Aufschlänmen der gemahlene Kohlen in Xylol mit dem Objektträger vibrator von *M. v. Ardenne*⁹ konnten wir auf Kollodiumfolien elektronenmikroskopische Präparate erhalten, die die Mikroporenstruktur innerhalb der Kohlekörner gut erkennen ließen. Einige besonders charakteristische, aus einer größeren Zahl ausgewählte Aufnahmen zeigen die Abb. 1–3. Die Untersuchung wurde mit einem Elektronenmikroskop von *Siemens* durchgeführt.

Untersucht wurden 1. eine gekörnte Gasadsorptionskohle der Deutschen Gasglühlicht und Auergesellschaft: Degea 106¹⁰, 2. wasserdampfaktivierte Pulverkohle zur Reinigung von Flüssigkeiten: Norit-Supra der Noritgesellschaft Amsterdam¹⁰, und 3. eine durch Verkohlen von reiner Saccharose bei 300° hergestellte Zuckerkohle: ZK 300.

Die beiden Handelskohlen wurden mit Flußsäure und Salzsäure gereinigt, so daß die Aschegehalte unter 0,5% lagen, alle Kohlen wurden außerdem durch Glühen im Wasserstoffstrom (Verkoken) bei 1300° durch mehrere Stunden von allen organischen Verunreinigungen gereinigt, so daß sie praktisch aus reinem Kohlenstoff bestanden. Die kleine Differenz auf 100% C, die sich bei der normalen

⁵ *E. Wicke*, Z. Elektrochemie **44**, 587 (1938).

⁶ Siehe z. B. *A. B. Lamb*, *R. E. Wilson* und *N. K. Chaney*, Ind. Eng. Chem. **11**, 420 (1919). – Oder *H. H. Lowry* und *G. A. Hulett*, J. Amer. chem. Soc. **42**, 140 (1920).

⁷ Siehe z. B. *M. v. Ardenne* und *U. Hofmann*, Z. physik. Chem. (B) **50**, 1 (1941). – *U. Hofmann*, *A. Ragoss* und *F. Sinkel*, Kolloid-Z. **96**, 231 (1941). – *A. Ragoss*, *U. Hofmann* und *R. Holst*, Kolloid-Z. **105**, 118 (1943).

⁸ *U. Hofmann*, Wiener Chem. Ztg. **46**, 97 (1943).

⁹ *M. v. Ardenne*, Kolloid-Z. **93**, 158 (1940).

¹⁰ Diese beiden Kohlen wurden uns von Prof. *U. Hofmann* freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm zu großem Dank verpflichtet sind.

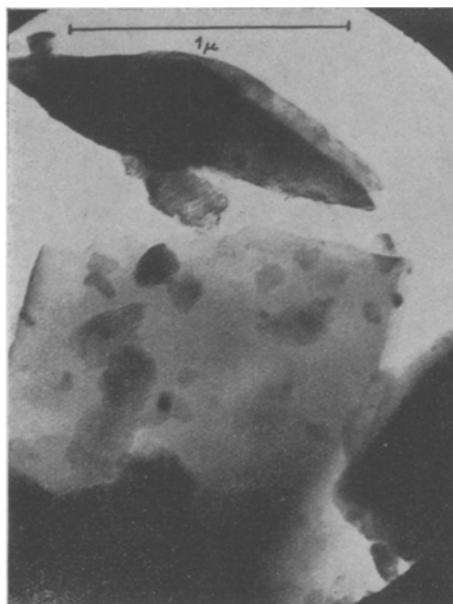


Abb. 1a. Degea 106 (1300°).
Elektronenmikroskopische Vergrößerung 36,900 fach.



Abb. 1b. Degea 106 (aktiviert).
Elektronenmikroskopische Vergrößerung 30,600 fach.

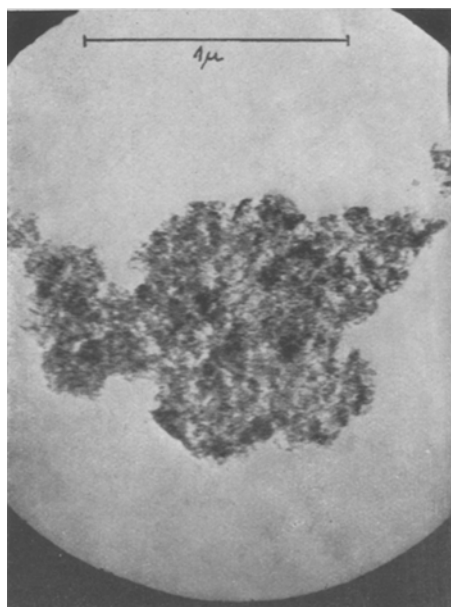


Abb. 2a. Norit-Supra (1300°).
Elektronenmikroskopische Vergrößerung 34,800 fach.

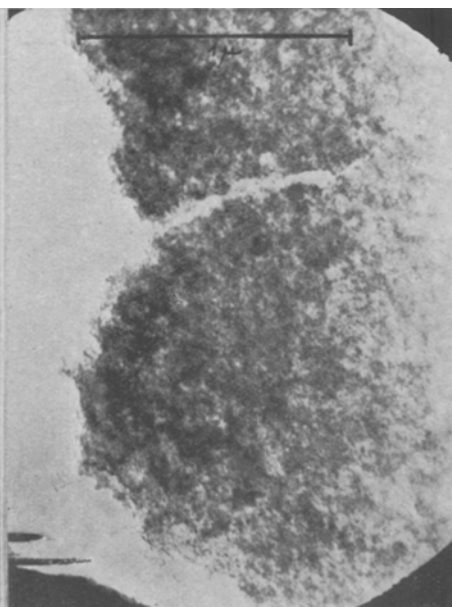


Abb. 2b. Norit-Supra (aktiviert).
Elektronenmikroskopische Vergrößerung 35,500 fach.

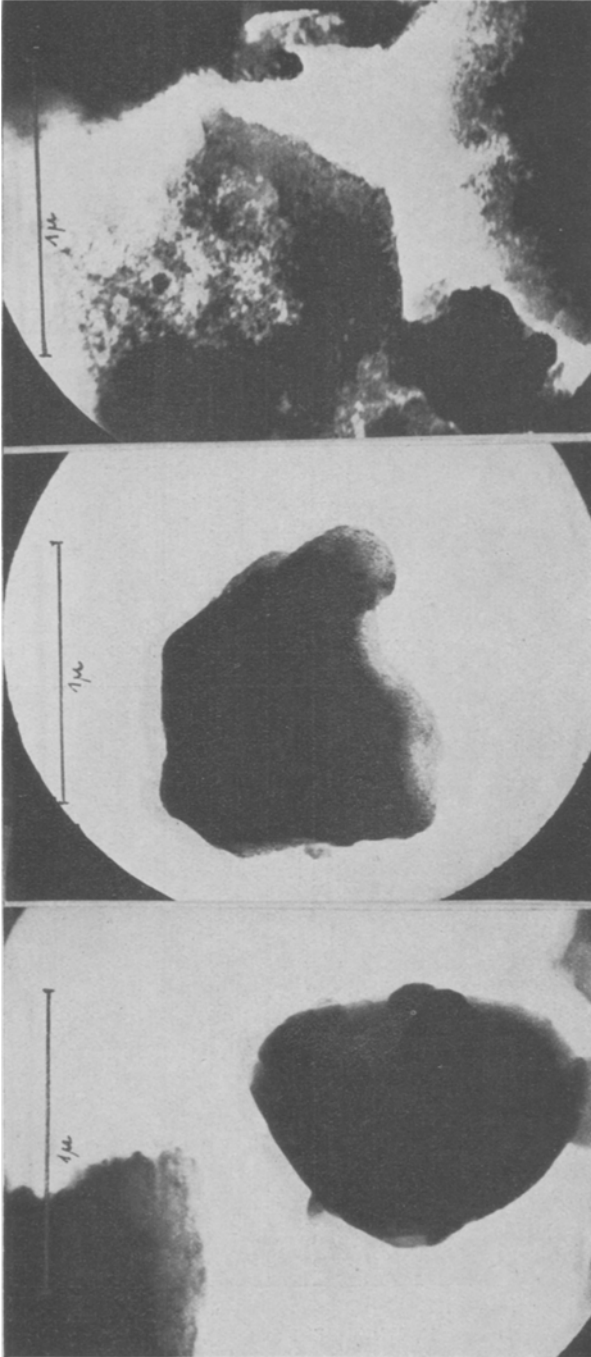


Abb. 3a. Zuckerkohle (300 \times).
Elektronenmikroskopische Vergrößerung 40,000 fach.

Abb. 3b. Zuckerkohle (1300 \times).
Elektronenmikroskopische Vergrößerung 33,800 fach.

Abb. 3c. Zuckerkohle (aktiviert).
Elektronenmikroskopische Vergrößerung 37,500 fach.

C-H-Verbrennung immer ergibt, erklärt sich durch das große Adsorptionsvermögen der Kohlen.

Die so gereinigten und verkokten Kohlen wurden außerdem noch durch langsames Abbrennen im CO_2 -Strom bei etwa 950°, bei Degea und Norit-Supra auf etwa 50% Abbrand, bei Zuckerkohle nur auf 30% Abbrand, aktiviert.

Nach *E. Berl* und *W. Herbert*¹¹ wurde das Adsorptionsvermögen der Kohlen gegen Methylenblau durch Schütteln von ca. 0,1g Kohle mit 0,15%iger Methylenblaulösung und kolorimetrische Bestimmung des Methylenblaugehaltes ermittelt.

In Tabelle 1 sind der C-Gehalt der untersuchten Kohlen, das Adsorptionsvermögen gegen Methylenblau in mg Methylenblau/g Kohle, das der adsorbierenden Oberfläche in m^2/g entspricht¹², die nach *von Laue* und *Brill* ermittelten Kristallgrößen und die daraus errechneten theoretischen Gesamtoberflächen der Kristalle angeführt.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung (Abb. 1, 2 u. 3c) zeigt deutlich den schwammig porösen Aufbau der Kohlekörner bis in die kleinsten Bereiche, soweit nicht wie bei der außerordentlich harten Degeakohle immer noch zu dicke Teilchen vorhanden sind, bei denen nur in den dünneren Randpartien die Porenstruktur erkannt werden kann. Im allgemeinen durchsetzt das Mikroporensystem weitgehend gleichmäßig das ganze Kohlekorn, die Porenweite läßt sich beim aktivierten Norit zu 40 bis 150 Å bestimmen, während bei der Degeakohle die weitesten im Korn erkennbaren Poren hart an der Grenze des Auflösungsvermögens bei etwa < 30 bis 50 Å Durchmesser liegen. Diese hier direkt vermeßbaren Porendurchmesser geben eine einwandfreie Bestätigung der aus den Adsorptionsmessungen geschätzten Porenweiten.

Gleichzeitig aber zeigt das elektronenmikroskopische Bild den Unterschied zwischen der Gasadsorptionskohle Degea und dem speziell zur Reinigung von Flüssigkeiten bestimmten Norit deutlich auf. Genau wie im mikroskopischen Bild sind trotz der erfolgten feinsten Mahlung auch die kleinsten Körnchen der Degeakohle eckige Splitter, während beim Norit Teilchen mit abgerundeten Kanten überwiegen. Darüber hinaus aber zeigt die Gasadsorptionskohle über das ganze Korn verhältnismäßig einheitliche sehr kleine Porendurchmesser, während im Norit die Weite der Mikroporen im Mittel größer bleibt und außerordentlich stark schwankt.

Diese Beobachtung würde die Annahme zu stützen vermögen, daß der von Gasadsorptionskohlen geforderte sehr steile Anstieg der Adsorptionsisotherme bei niedrigem Partialdruck und darauf folgende fast horizontale Verlauf durch die gleichmäßig äußerst geringe Porenweite bedingt ist. Jedenfalls müßte bei Annahme von Kapillarkondensation die Adsorption bei geringen Partialdrücken zuerst in den engsten Kapillaren stattfinden, während weitere Kapillaren erst bei höheren Partialdrücken wirksam werden sollten. Der Norit, dessen Adsorptionsisotherme im Gegensatz zur Degeakohle entsprechend seinem technischen Verwendungszweck einen langsam verlaufenden Anstieg bis zur Sättigung zeigt, weist im elektronenmikroskopischen Bild uneinheitlichere Verteilung der Porenweiten und im Mittel etwas größere Porendurchmesser auf, was der vorher erwähnten Annahme entsprechen würde.

Der außerordentlich gleichmäßige Aufbau und die sehr feine Porenstruktur der Gasadsorptionskohle dürfte außerdem für die von solchen Kohlen verlangte große Härte und Abriebfestigkeit verantwortlich sein.

¹¹ *E. Berl* und *W. Herbert*, *Z. angew. Chem.* **43**, 904 (1930).

¹² *F. Paneth* und *A. Radu*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **57**, 1221 (1924).

Die Nachaktivierung der Kohlen durch langsames Abbrennen im CO_2 -Strom bei etwa 950° , die zu einer wesentlichen Steigerung des Adsorptionsvermögens aus hochwertiger Aktivkohlen führt und durch die geringe Zunahme der Kristalloberflächen infolge Abnahme der Kristallgröße (siehe Tab. 1) nicht erklärt werden kann, führt, wie *Lemcke*

Tabelle 1.

Präparat	% C	mg Methylenblau/g Kohle	Kristallgröße		Ges. Oberfl. errechnet m^2/g
			Durchm.	Höhe	
Degea 106 (1300°)	97,5	410	20	10	2000
Degea 106 aktiviert—50% Abbr.	—	650	17	8	2440
Norit-Supra (1300°)	97,3	490	26	7	2200
Norit-Supra aktiviert—50% Abbr.	—	730	24	7	2260
Zuckerkohle (300°)	72,2	39	~8	~8	3500
Zuckerkohle (1300°)	96,2	74	18	9	2220
Zuckerkohle aktiviert—30% Abbr.		350	17	9	2280

und *Hofmann*² angenommen haben, zu einer Zerstörung einzelner Kristalle, Auflockerung der Kornstruktur und damit zu einer Erweiterung der Poren, so daß zusätzlich weitere Kristallflächen von dem zu adsorbierenden Stoff erreicht werden können. Diese Auflockerung der Körner folgt auch aus der bekannten Verringerung des Schüttgewichtes nach der Aktivierung. Auch die elektronenmikroskopische Untersuchung läßt die Wirkung der Aktivierung erkennen. So zeigt z. B. der Norit nach der Aktivierung eine deutliche Auflockerung des gesamten Korns, die in zahlreichen Aufnahmen erkannt wird, während bei der Degeakohle im Korninnern die Auflockerung nicht feststellbar ist. Bei beiden Kohlen aber sind die Kornränder nach der Aktivierung stark zerklüftet und in vielen Fällen führen tiefe fjordartige Einschnitte vom Rand in das Korninnere, wie z. B. der etwa 3 bis 600 \AA weite Einschnitt in das Noritkorn in Abb. 2b.

Besonders schön aber zeigt die elektronenmikroskopische Untersuchung der Zuckerkohle die Wirkung der Aktivierung, die ja hier auch, wie die Adsorptionsmessungen (Tab. 1) zeigen, gegenüber der bei 1300° verkockten Zuckerkohle zu einer Steigerung des Adsorptionsvermögens auf das Fünffache führt. Die bei 300° hergestellte Zuckerkohle weist trotz der äußerst geringen Kristallgröße der in ihr vorhandenen Graphitkeime¹³ nur sehr geringes Adsorptionsvermögen auf. Das elektronenmikroskopische Bild solcher Zuckerkohle 300° (Abb. 3a) ist weitgehend

¹³ U. Hofmann und F. Sinkel, Z. anorg. Chem. 245, 85 (1940).

uneinheitlich, vollkommen dichte Körner wechseln mit Stücken, deren Randpartien etwas aufgelockert erscheinen, und daneben treten in vielen Fällen rußähnliche kugelförmige Teilchen auf. Die bei 1300⁰ verkokte Zuckerkohle zeigt wesentlich einheitlicheren Charakter (Abb. 3 b), die rußartigen Abscheidungen sind verschwunden, es sind nur noch mehr oder weniger kantige Stückchen wechselnder Größe vorhanden, deren Kornränder deutlich poröse Struktur aufweisen. In keinem Fall aber konnten wir bei der bei 1300⁰ verkokten Zuckerkohle durchgehend poröse Körner sichtbar machen. Dem entspricht, daß auch die Adsorptionsleistung der Zuckerkohle 1300⁰ nur einen geringen Bruchteil der nach der Kristalloberfläche zu erwartenden beträgt.

Während bei der Zuckerkohle 300⁰ die Kohlenstoffoberfläche noch stark durch hochmolekulare organische Verunreinigungen verunreinigt ist¹³, bäckt die Kohle nach dem Verkoken zusammen und die Zugänglichkeit der Kristalloberfläche ist auch hier noch äußerst gering. Schon die Aktivierung auf nur 30% Abbrand bewirkt aber die notwendige Auflockerung und Innenzugänglichkeit der Körner, wie die elektronenmikroskopische Untersuchung hier mit besonderer Schönheit zeigt. Damit steigt, obwohl keine wesentliche Veränderung der Kristallgröße stattfindet, gleichzeitig das Adsorptionsvermögen auf das Fünffache und liegt so bereits in der Größenordnung guter Aktivkohlen.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung bestätigt also auf direktem Wege die bisherige Vorstellung über den Vorgang der Aktivierung.

Zusammenfassung.

Nach feinstem Mahlen in der Kolloidmühle und Suspendierung in Xylol mit dem *Ardenneschen* Vibrator konnten von der Gasadsorptionskohle Degea 106, der Pulverkohle Norit-Supra und einer selbsthergestellten Zuckerkohle elektronenmikroskopische Aufnahmen erhalten werden, die erstmalig guten Einblick in die Mikroporenstruktur von Aktivkohlen gestatten.

Das Elektronenmikroskop bestätigt die bisherigen Annahmen, daß die Durchmesser der Mikroporen etwa in der Größenordnung von 10⁻⁷ cm liegen, und zeigt deutlich den Unterschied in Kornform und Porenstruktur zwischen der Gasadsorptionskohle und der zum Reinigen von Flüssigkeiten bestimmten Pulverkohle auf.

Die Wirkung der Aktivierung von Aktivkohlen durch langsames Abbrennen im CO₂-Strom bei etwa 950⁰ wird durch die elektronenmikroskopische Untersuchung direkt sichtbar. Besonders schön wird die Aktivierung der aus Saccharose hergestellten Zuckerkohle, die vorher bei 1300⁰ verkokt worden war, im Elektronenmikroskop erkannt.