

Thermoanalytische Charakterisierung von Adsorbatstrukturen am Beispiel von amorphem Siliciumdioxid

M. Braun^{*}, K. Nestler, G. Marx

Institut für Chemie, Technische Universität Chemnitz, D-09107 Chemnitz, Germany

Received 2 May 2001; received in revised form 12 June 2001; accepted 14 June 2001

Abstract

The present work concentrates on the thermoanalytic characterization of hydride and phenyl groups chemisorbed at the surface of Aerosil 300.

Reaction enthalpies for the oxidation of the hydride and phenyl groups are computed from DTA measurements in DSC mode. Linear relations are received between enthalpy and surface concentrations of the species. The molar reaction enthalpy for the hydride groups is classified into elementary steps in a cyclic process and is compared with theoretically expected molar reaction enthalpies for the oxidation of the possible hydride species at the surface. IR-spectroscopic investigations to the silane absorption band illustrate the existence of different hydride species and support the thermodynamic statements.

Thermal stability of the phenyl groups is investigated by TG–MS measurements. Pyrolysis of the groups runs in several steps. Investigations to the isotope exchange lead to conceptions across possible dismantling ways. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Zusammenfassung

Die an der Oberfläche von Aerosil 300 chemisorbierten Species Wasserstoff und Benzen wurden thermoanalytisch charakterisiert.

Differenzthermoanalytische Untersuchungen im DSC-Modus am Beispiel der Oxidation ergeben lineare Beziehungen zwischen ermittelter Verbrennungsenthalpie und Oberflächenkonzentration der Silan- bzw. Phenylgruppen.

In einem Kreisprozeß wird die berechnete molare Reaktionsenthalpie für die Oxidation von Silangruppen in Elementarreaktionen aufgeschlüsselt. Grundlage für diesen Kreisprozeß bilden eigene kinetische Rechnungen und Ergebnisse anderer experimenteller Arbeiten bezüglich der Bildung reaktiver Oberflächenzentren bei den Untersuchungstemperaturen. Mit Ergebnissen theoretischer Arbeiten sind Vergleiche der experimentell ermittelten molaren Verbrennungsenthalpie mit den molaren Reaktionsenthalpien der einzelnen Silanspecies möglich. Demnach ist der experimentelle Wert ein Mittel aller Silangruppen. Die gewonnenen Erkenntnisse korrelieren mit IR-spektroskopisch erbrachten Ergebnissen, wonach an der Aerosiloberfläche alle wahrscheinlichen Silanstrukturen zu finden sind.

Zur Beurteilung der thermischen Stabilität der Oberflächenphenylgruppen auf Aerosil 300 unter inerten Bedingungen wurden TG–MS-Messungen durchgeführt.

Als massenspektrometrisch nachweisbares Abbauprodukt konnte Benzen identifiziert werden, wobei die Pyrolyse in mehreren Teilschritten abläuft.

^{*} Corresponding author. Fax: +49-371-531-1371.

E-mail address: marek.braun@chemie.tu-chemnitz.de (M. Braun).

Dynamisch ausgeführte Messungen ermöglichen darüber hinaus Aussagen zum Ablauf der Thermolyse. Untersuchungen zum Isotopenaustausch und Diskussionen über parallel ablaufende strukturelle Veränderungen von Aerosil ergänzen Vorstellungen über mögliche Abbauewege. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: DTA; TG–MS; Modified silica; Thermodynamics; Kinetics

Schlagwörter: DTA; TG–MS; Modifizierte Kieselsäure; Thermodynamik; Kinetik

1. Einführung

Reaktionen organischer und anorganischer Substrate an modifizierten Kieselgeloberflächen erlangen zunehmend technische Bedeutung, wie beispielsweise auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse [1] oder der Pharmazie [2]. Das Wissen über Bindungsverhältnisse und Reaktivität von adsorbierten Molekülen ist von grundlegender Bedeutsamkeit für die einzelnen Anwendungen. Es besteht daher ein großes Interesse, kinetische und thermodynamische Parameter für die Wechselwirkung von Adsorbaten mit der Oberfläche zu erhalten.

Die Molekülspektroskopie ist die vorrangig verwendete Untersuchungsmethode. Insbesondere die Bindung zwischen Silicium und Wasserstoff wurde von zahlreichen Autoren eingehend studiert [3–6]. Vergleichende Diskussionen der gewonnenen Ergebnisse leiten zahlreiche empirische und halbempirische Zusammenhänge zwischen Meßgrößen und Bindungseigenschaften am Beispiel von Volumensilanen ab. Diese Erkenntnisse tragen zur Aufklärung der Besonderheiten der Silanbindung an der Oberfläche bei [7].

Für erweiterte strukturelle Informationen ist die Gegenüberstellung von Resultaten unterschiedlicher experimenteller Methoden maßgeblich.

In der vorstehenden Arbeit werden thermoanalytische Methoden zur thermodynamischen Charakterisierung von Silangruppen und Phenylgruppen an der Oberfläche von amorphem Siliciumdioxid eingesetzt. Als Modellsubstanz dient die pyrogene Kieselsäure Aerosil 300. Bevorzugte Analysemethoden sind die Differenzthermoanalyse (DTA), die Thermogravimetrie (TG) und die Massenspektrometrie (MS). Das Massenspektrometer ist mit der Thermowaage über eine Kapillare gekoppelt (TG–MS Kopplung).

Zur Begründung der erzielten Ergebnisse fließen sowohl Resultate der IR-Spektroskopie als auch Ergebnisse theoretischer Arbeiten ein.

2. Experimentelles

2.1. Probenpräparation

Zur Untersuchung kommen verschiedene Modifizierungsbeispiele. Das vom Hersteller als Pulver gelieferte Adsorbens wird unter Druck zu Preßlingscheiben verdichtet. Anschließend erfolgt die Silanisierung bzw. Phenylierung über die Gasphase in der von Heger konzipierten Anlage [8]. Nach Modifizierung mit Wasserstoff werden ausgewählte Preßlingschargen phenyliert. Die Oberflächenkonzentration ist IR-spektroskopisch zugänglich, wobei eine Einstellung der Konzentration über die Funktionalisierungszeit möglich ist [9].

2.2. Thermoanalytische Charakterisierungen

2.2.1. DTA

Die Untersuchungen zur Oxidation erfolgen im Temperaturbereich von 400–800 °C bei unterschiedlichen Heizraten (10, 7.5, 5, und 2.5 K/min) in synthetischer Luft bei einem konstanten Volumenstrom von 20 ml/min. Die Probeneinwaage beträgt jeweils etwa 15 mg und im Vergleichstiegel befindet sich eine unmodifizierte Probe.

Das auf Messung von Wärmestromdifferenzen kalibrierte DTA-Gerät (DTA 7 von Perkin-Elmer) liefert im DSC-Modus Aussagen zur Thermodynamik und Kinetik der Oxidation der Oberflächengruppen.

2.2.2. TG–MS

Die Messungen werden im Temperaturbereich von 600–1000 °C ebenfalls mit variablen Heizraten (15, 10, 7.5 und 5 K/min) in Helium bei einem konstanten Volumenstrom von 30 ml/min durchgeführt. Die Probenmasse ist bei diesen Messungen etwa 20 mg. Die thermische Stabilität der an der Oberfläche adsorbierten Phenylgruppen läßt sich insbesondere massenspektro-

metrisch unter inerten Bedingungen analysieren. Unterstützende Untersuchungen zum Isotopenaustausch liefern Vorstellungen zum Ablauf der Thermolyse.

Für die Messungen kommen eine Thermowaage TGA7 und ein Massenspektrometer QMass-910 von Perkin-Elmer zum Einsatz.

2.2.3. IR-Spektroskopie

IR-spektroskopische Untersuchungen zur Bestimmung von Konzentrationen und zum Studium der Bandenstruktur im Bereich der Si-H Valenzschwingung erfolgen in Transmission. Für Messungen im Wellenzahlbereich von $4000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 0.5 cm^{-1} dient ein FTIR-Spektrometer IFS 48 von Bruker.

In den nachfolgenden Kapiteln sind Enthalpie- und Konzentrationswerte für die Oberflächengruppen jeweils auf ein Gramm Aerosil normiert und werden in J/g und $\mu\text{mol/g}$ angegeben. Durch Division der beiden Werte ergeben sich molare Reaktionsenthalpien (in kJ/mol) für die Reaktion von einem Mol der jeweiligen Oberflächenspecies.

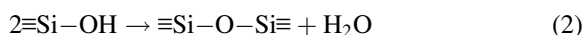
3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. DSC-Messungen

Die Ergebnisse heizratenabhängiger Experimente zur Oxidation am Beispiel einer silanisierten Probe

sind in Fig. 1 dargestellt. Aus den Peakflächen der Meßkurven und der Probenmasse ist die auf 1 g Aerosil bezogene Verbrennungsenthalpie für die Silangruppen zugänglich. Der für die einzelnen Heizraten am obigen Beispiel berechnete Mittelwert der Verbrennungsenthalpie beträgt $\Delta_r H_{\text{Si-H}} = -55.9\text{ J/g} \pm 8\%$ und ist heizratenunabhängig.

Die IR-spektroskopische Charakterisierung des Reaktionsproduktes in Fig. 2b macht deutlich, daß die Silangruppen zu Silanolgruppen oxidiert worden sind. Unter Berücksichtigung einer Arbeit von Sandoval und Pesek [10] ist daher Gleichung (1) als Brutto-Reaktionsgleichung für die Oxidation zu formulieren.



Bei einem quantitativen IR-spektroskopischen Vergleich von Ausgangsprobe (Fig. 2a) und Oxidationsprodukt zeigt sich, daß ein großer Teil der neugebildeten Silanolgruppen zu Siloxanbrücken reagiert hat. Beispielsweise ist die Konzentrationsdifferenz von Silanolgruppen zwischen Produkt und Edukt mit $65\ \mu\text{mol/g}$ kleiner als die Konzentration der zuvor vorhandenen Silangruppen ($220\ \mu\text{mol/g}$). Der Vorgang der Kondensation führt bei den Untersuchungstemperaturen zu einer Konzentrationsabnahme der Silanolgruppen und ist als Reaktionsgleichung (2) angegeben. Für die Wärmebilanz hat die Kondensation keine Bedeutung, da nach Rechnungen in [11] diese Reaktion eine sehr

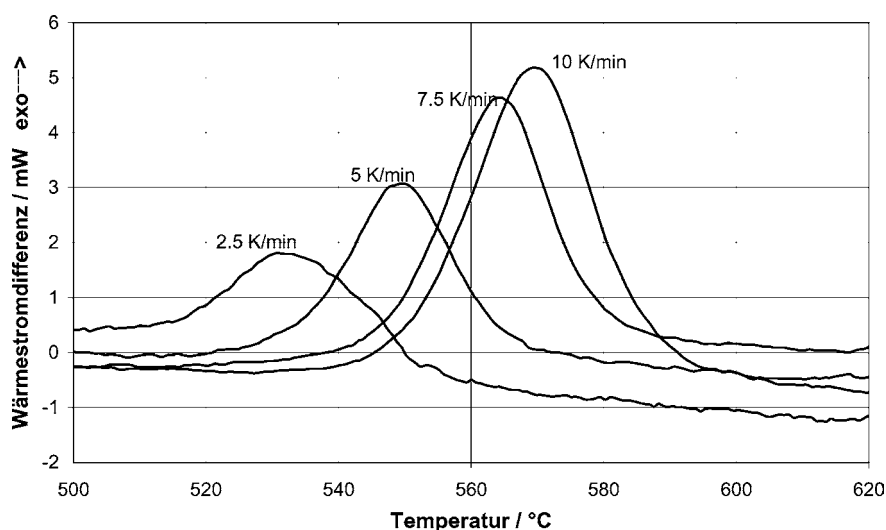


Fig. 1. Wärmestromdifferenz bei variabler Heizrate als Funktion der Temperatur am Beispiel einer silanisierten Probe.

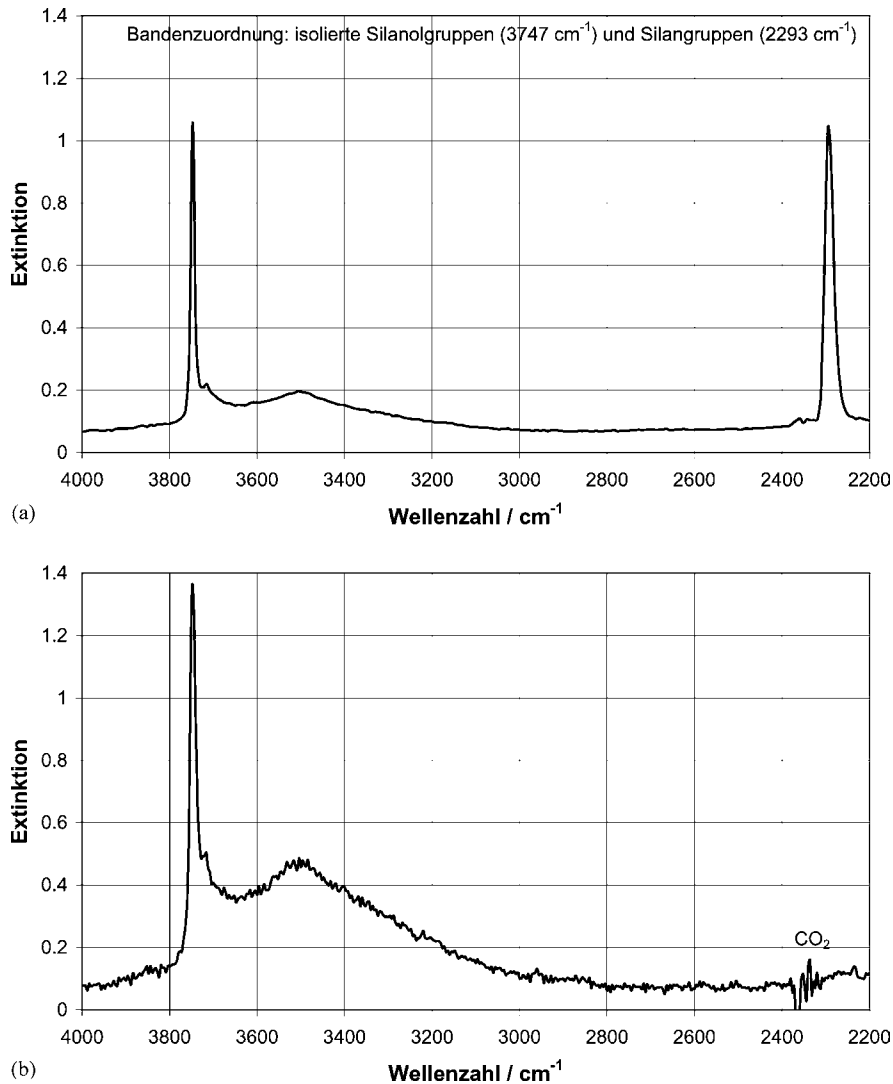


Fig. 2. (a): IR-Spektrum der silanisierten Ausgangsprobe; (b): IR-Spektrum des Oxidationsproduktes der silanisierten Probe.

geringe molare Reaktionsenthalpie ($\Delta_r H_m = -6\text{ kJ/mol}$) aufweist. Im obigen Beispiel reagierten $155\text{ }\mu\text{mol/g}$ Silanolgruppen zu Siloxanbrücken. Mit der molaren Reaktionsenthalpie von Gleichung (2) ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von $\Delta_r H = -0.93\text{ J/g}$. Der Wert liegt innerhalb der Unsicherheitsangabe der weiter oben angegebenen Verbrennungsenthalpie.

Aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen an verschiedenen Modifizierungsbeispielen können lineare Korrelationen zwischen Verbrennungsenthalpie und Oberflächenkonzentration der Silangruppen

abgeleitet werden, was in Fig. 3 dargestellt ist. Analoge Zusammenhänge ergeben sich bezüglich der Dichte der Oberflächengruppen. Die für die Auftragung verwendeten Verbrennungsenthalpien sind Mittelwerte von jeweils vier dynamischen Messungen entsprechend dem Beispiel aus Fig. 1. Damit wird in Ergänzung zur IR-Spektroskopie eine quantitative Methode zur Bestimmung von Oberflächenkonzentrationen und – gruppendichten vorgestellt. Die Linearität ist als Hinweis darauf zu werten, daß laterale Wechselwirkungen zwischen den Adsorptivstrukturen

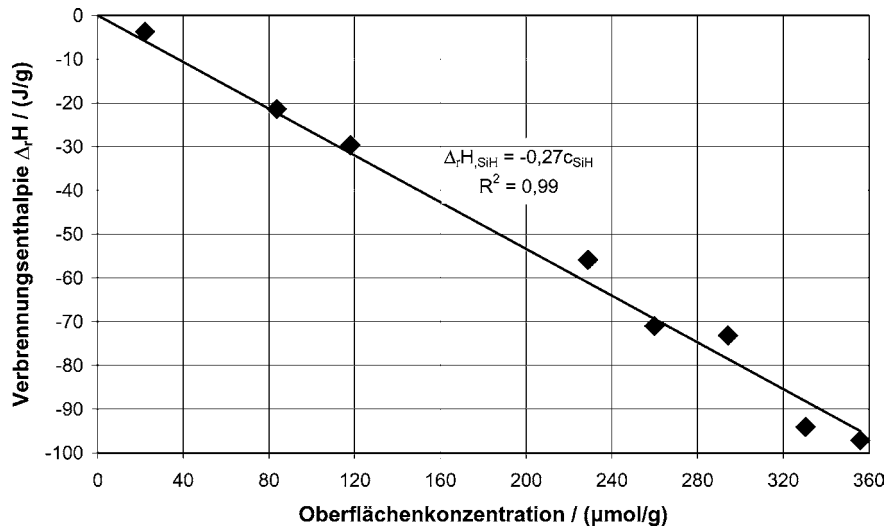


Fig. 3. Verbrennungsenthalpie von Silangruppen als Funktion der Oberflächenkonzentration.

an der Oberfläche zu vernachlässigen sind oder in gleichbleibender Stärke auftreten.

Gleichartige Versuche an phenylierten Beispielen führen zu vergleichbaren Ergebnissen. Gemäß den Besonderheiten dieser Proben, wonach neben Phenylgruppen stets Silangruppen vorhanden sind, stellt die ermittelte Enthalpie die Summe der Enthalpiebeiträge von Silan- und Phenylgruppen dar. Der auf die

Phenylgruppen entfallende Anteil ist aus einem Vergleich von IR-spektroskopisch zugänglicher Silan-konzentration und der daraus zu erwartenden Verbrennungsenthalpie aus Fig. 3 erhältlich und ergibt ebenfalls eine lineare Korrelation zu den Phenylgruppenkonzentrationen (Fig. 4). Der Beitrag von lateralen Wechselwirkungen zur Enthalpie ist demnach auch für Phenylgruppen sehr gering bzw. konstant.

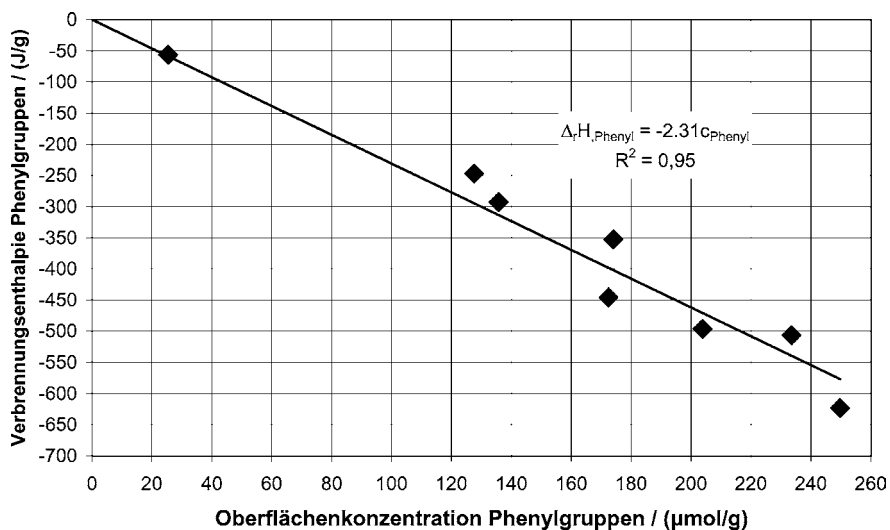


Fig. 4. Verbrennungsenthalpie von Phenylgruppen als Funktion der Oberflächenkonzentration.

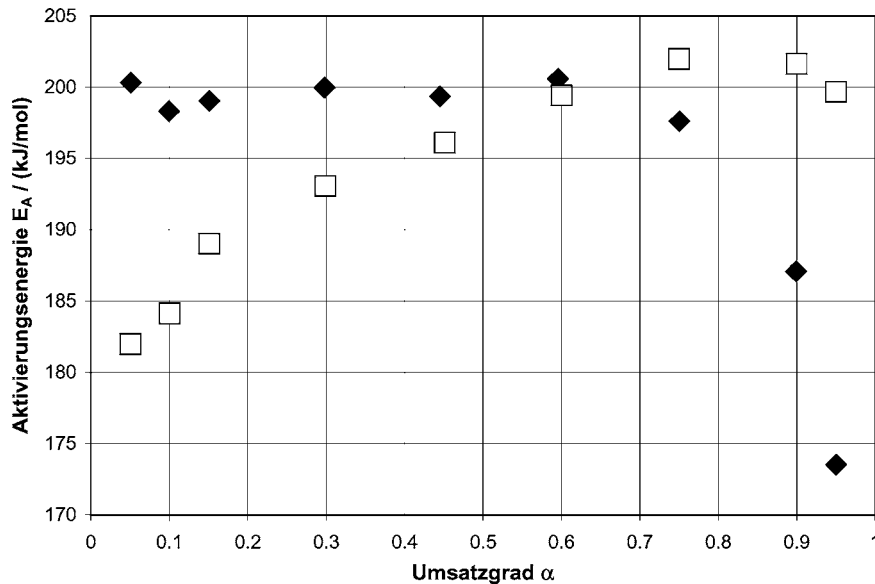


Fig. 5. Aktivierungsenergie für die Oxidation von silaniserten (◆) und phenylierten (□) Proben als Funktion des Umsatzgrades nach dem Ozawa-Flynn-Wall-Verfahren.

Die heizratenabhängigen Versuche ermöglichen eine heterogenkinetische Auswertung der Oxidation silanisierter und phenylierter Proben. Die in Fig. 5 vorgestellten Zusammenhänge sind das Ergebnis von Rechnungen mit Hilfe des Softwareprogramms Thermokinetics der Firma Netzsch. Am Beispiel der silanisierter Probe deutet der modellfreie Ozawa-Flynn-Wall Ansatz [12] auf einen einstufigen, geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt für die Oxidation hin. Beispielsweise ist die Aktivierungsenergie für die Oxidation von Silangruppen über weite Bereiche nur wenig vom Umsatzgrad abhängig. Abweichungen bei hohen Umsatzgraden erwachsen aus der Schwierigkeit der exakten Konstruktion der Basislinie bei den verhältnismäßig kleinen Reaktionsenthalpien. Hingegen ergibt sich für phenylierte Proben ein komplexer Mechanismus. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß Ergebnisse der modellfreien heterogenkinetischen Auswertung stets mit Resultaten anderer analytischer Methoden zu vergleichen sind. In Verbindung mit der IR-Spektroskopie führen Ansätze aus der homogenen Reaktionskinetik zu weiteren Informationen über die Oberflächenoxidation von Silan- und Phenylgruppen. Hierbei wird die dissoziative Chemisorption von Sauerstoff an den Siloxanbrücken als geschwindigkeitsbestimmend ermittelt.

Die molare Reaktionsenthalpie für die Oberflächenoxidation von Silangruppen auf silanisierter Proben ist aus der Verbrennungsenthalpie und der Konzentration erhältlich. Aus den Messungen ergibt sich ein Mittelwert von $\Delta_r H_m = -251 \text{ kJ/mol} \pm 14\%$. Nach Erkenntnissen aus experimentellen Arbeiten [13,14] werden bei höheren Temperaturen an der Oberfläche von amorphem Siliciumdioxid radikalische Zentren gebildet. Der auf dieser Grundlage postulierte Kreisprozeß in Fig. 6 schlüsselt die Oxidation von Silangruppen in Elementarschritte auf. Die molaren Reaktionsenthalpien für die einzelnen Schritte sind in Tabelle 1 (Fig. 6) angegeben. Für eine Bewertung der experimentell ermittelten molaren Reaktionsenthalpie werden die Ergebnisse einer Arbeit von Pacchioni und Vitiello herangezogen [15]. Die auf Basis von ab initio Rechnungen an Clustermodellen berechneten Bindungsdissoziationsenergien der an der Oberfläche anzutreffenden Silanstrukturen in Tabelle 2 (Fig. 6) führen zu theoretisch zu erwartenden molaren Reaktionsenthalpien für die Oxidation der einzelnen Silanstrukturen. Der experimentelle Wert stellt einen Mittelwert aller möglicher Strukturen dar.

IR-spektroskopisch wird aus der Analyse der Valenzschwingungsbande die Existenz aller erwarteten Silanformen dokumentiert (Fig. 7). Die hier

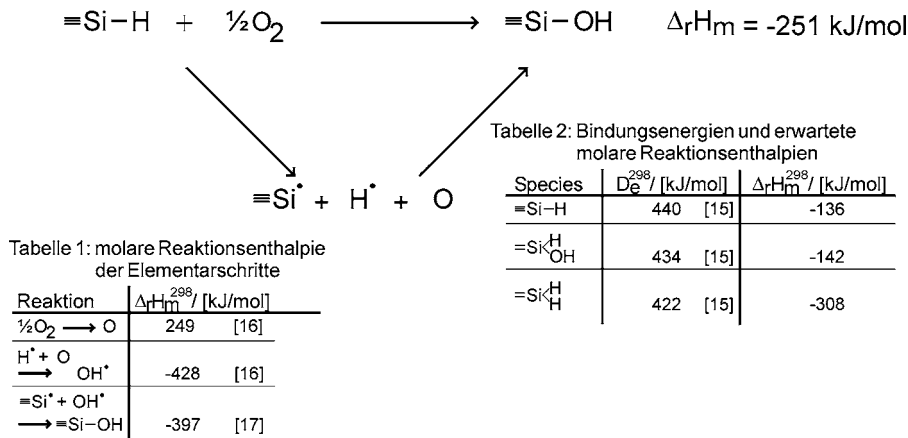


Fig. 6. Kreisprozeß und Vergleich der ermittelten molaren Reaktionsenthalpie mit theoretisch zu erwartenden Werten.

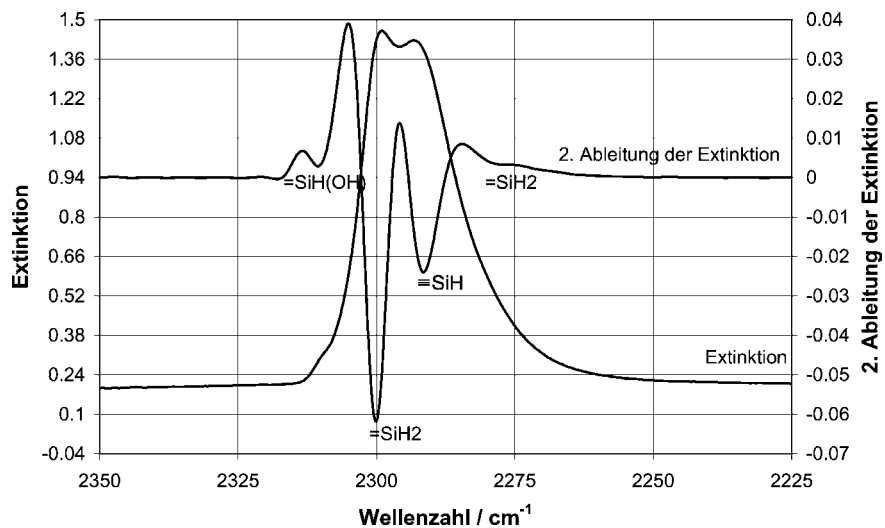


Fig. 7. IR-Spektrum im Bereich der Si-H Valenzschwingung.

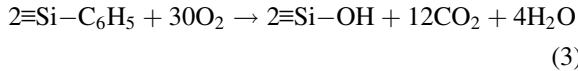
getroffene Banden-zuordnung ist anhand der Arbeit von Pacchioni und Vitiello möglich [15]. Unterschiede in der Bandenlage sind das Ergebnis der Anharmonizität der Bindungen, die in den theoretischen Rechnungen keine Berücksichtigung finden (Table 1).

Die Berechnung der molaren Reaktionsenthalpie für die Oxidation der Phenylgruppen ist mittels der Angaben aus Fig. 4 möglich. Für Reaktionsgleichung

Table 1
Theoretische und experimentelle Werte von Valenzschwingungen der Silanspecies (theoretische Werte nach [15])

Species	Theoretischer Wert (cm^{-1})	Experimenteller Wert (cm^{-1})
$\equiv\text{SiH}$	2323	2293
$\equiv\text{Si}(\text{OH})\text{H}$	2308	2305
$\equiv\text{SiH}_2$	2269 ($\tilde{\nu}_s$), 2286 ($\tilde{\nu}_{as}$)	2282 ($\tilde{\nu}_s$), 2300 ($\tilde{\nu}_{as}$)

(3) ergibt sich ein Wert von $\Delta_r H_m = -2255 \text{ kJ/mol} \pm 10\%$.



Ein IR-spektroskopischer Vergleich von Ausgangsprobe und Reaktionsprodukt (Fig. 8a und b) verdeutlicht die Vollständigkeit der Reaktion und die Umsetzung der Oberflächenspecies zu Silanolgruppen gemäß (3). In Analogie zur Oxidation von silanisierten Proben hat die

Kondensation der neugebildeten Silanolgruppen nach (2) keine Bedeutung für die Wärmebilanz und ist in der Unsicherheitsangabe berücksichtigt.

Der Wert der molaren Verbrennungsenthalpie der Phenylgruppen ist kleiner als die molare Verbrennungsenthalpie von Benzen (-3169 kJ/mol bei 298.15 K [16]). Ursache hierfür ist der bereits aus Fig. 5 angenommene komplexe Reaktionsmechanismus für die Oxidation der Phenylgruppen, der sich im Vergleich zur Oxidation von Benzen unterscheidet.

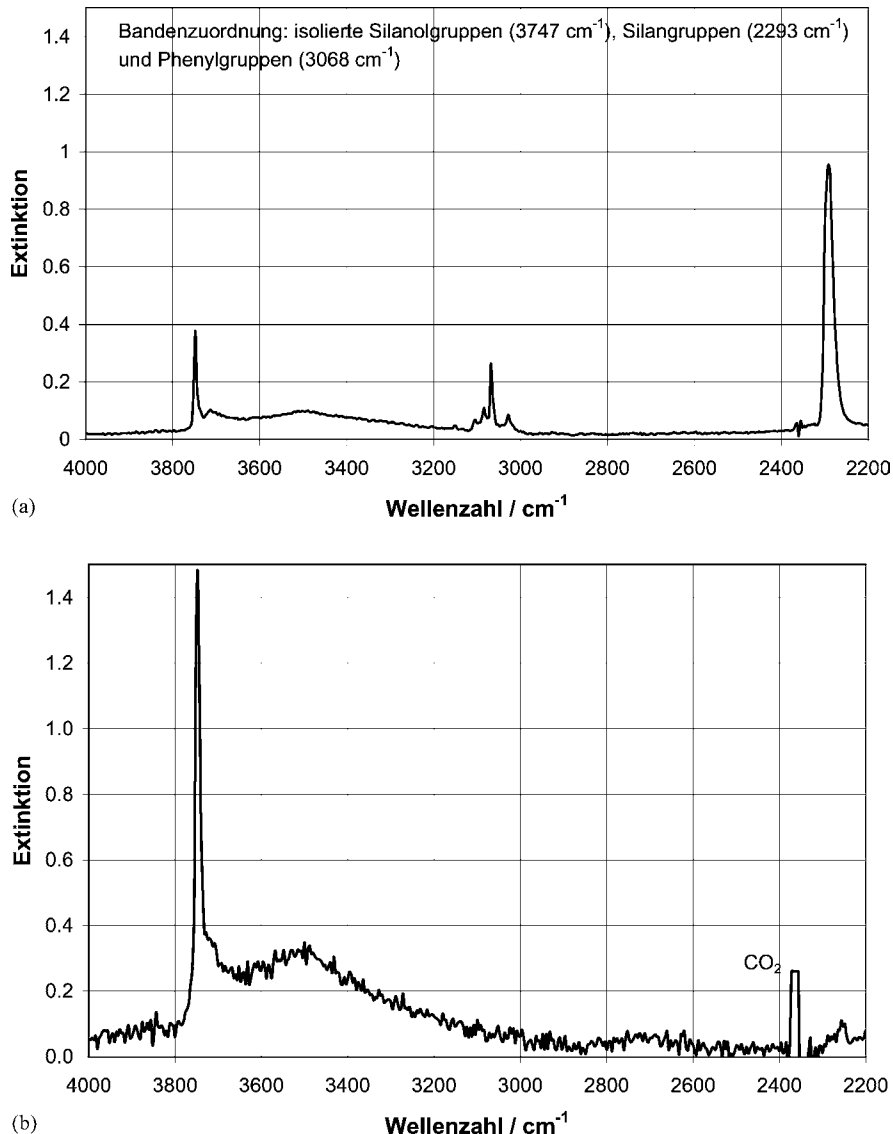


Fig. 8. (a): IR-Spektrum einer phenylierten Ausgangsprobe; (b): IR-Spektrum des Oxidationsproduktes der phenylierten Probe.

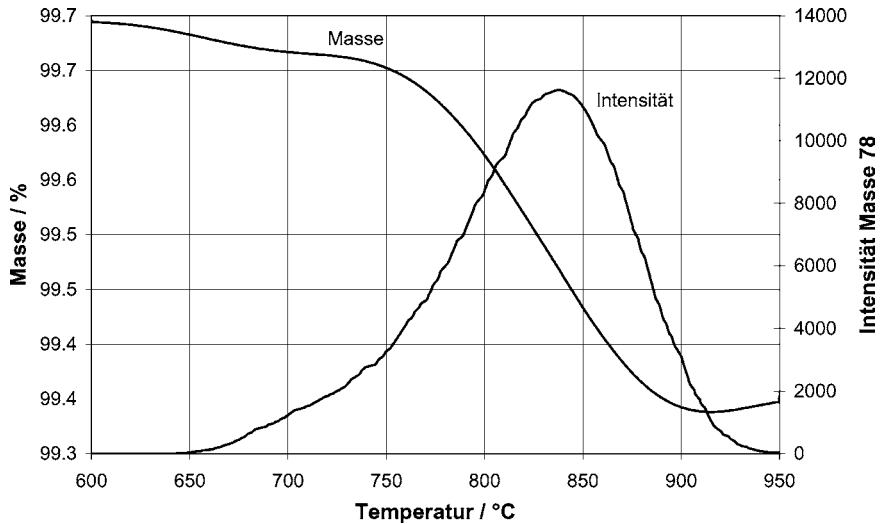


Fig. 9. Prozentuale Masse und Intensität der Masse 78 (Benzen) als Funktion der Temperatur, Heizrate: 30 K/min.

3.2. TG–MS-Messungen

Zur Charakterisierung der thermischen Stabilität der modifizierten Proben unter inerten Bedingungen dienen TG–MS-Messungen an ausgewählten phenylierten Beispielen. Als Pyrolyseprodukt kann im Temperaturbereich von 650–950 °C Benzen massenspektrometrisch identifiziert werden. In Fig. 9 wird die in diesem Temperaturintervall auftretende Benzenabspaltung

und der damit verbundene Masseverlust dargestellt. Rechnungen am Beispiel dieser Probe zeigen, daß höchstens 1/3 der Phenylgruppen Benzen bilden, während der Rest zu pyrolytischem Kohlenstoff reagiert.

Bei dynamischen Experimenten zeigt das Massesignal des bei der Thermolyse entstehenden Benzen eine Strukturierung und eine ungewöhnliche heizratenabhängige Intensitätsverteilung (Fig. 10). Offenbar verläuft die Pyrolyse mehrstufig. Die Strukturierung

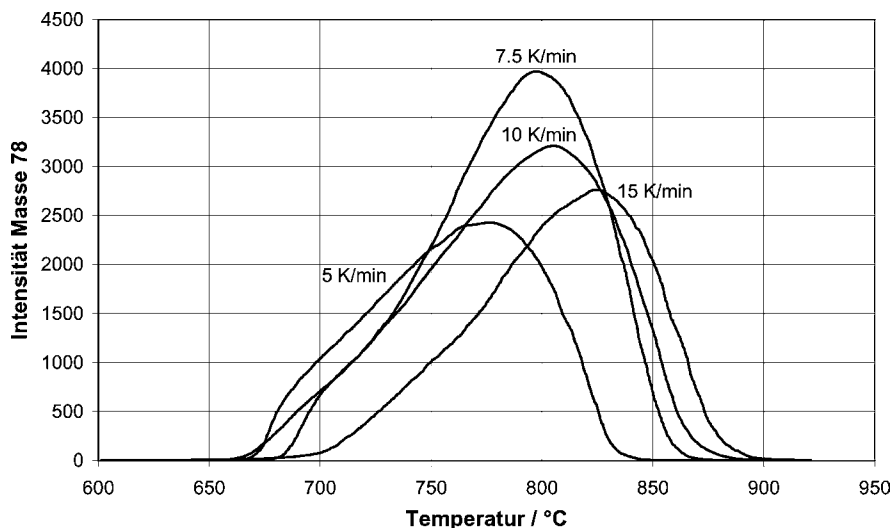
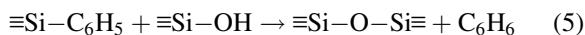
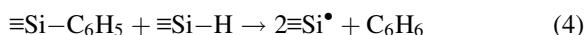


Fig. 10. Intensitätssignal von Benzen bei variabler Heizrate als Funktion der Temperatur am Beispiel einer phenylierten Probe.

nimmt mit abnehmender Heizrate zu und ist Anlaß für weitere kinetische Untersuchungen des thermischen Abbaus.

Experimente zum Isotopenaustausch vermitteln einen tieferen Einblick in die ablaufenden Prozesse. Bei Proben, die Deuterosilan- bzw. Deuterosilanolgruppen tragen, ist neben Massezahl 78 (C_6H_6) auch Massezahl 79 (C_6H_5D) nachweisbar. In den Fig. 11a und b wird deutlich, daß der thermische Abbau über 2

Reaktionspfade verläuft, was mittels der Reaktionsgleichungen (4) und (5) wiedergegeben werden kann. Parallel ablaufende Sinterprozesse beschleunigen die Reaktionen.



Die Silangruppen sind an einem einstufigen Pyrolyseschritt beteiligt (Fig. 11a), während die Reaktion der

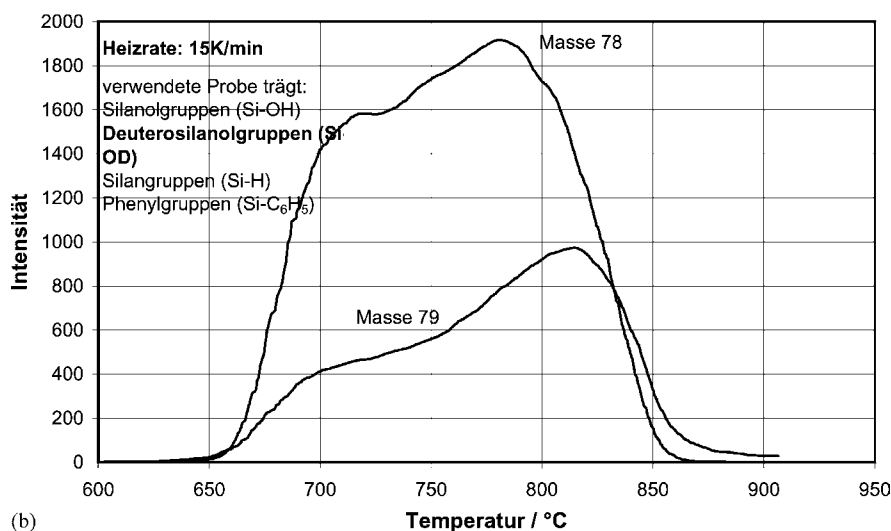
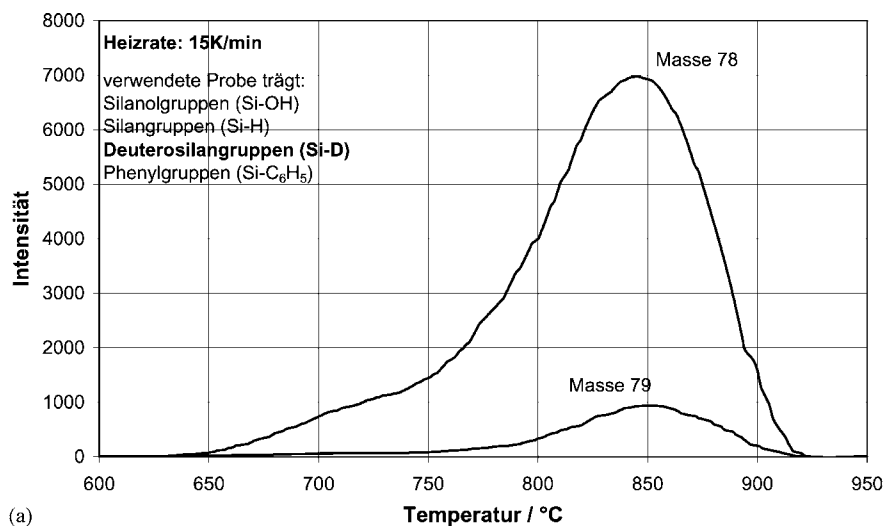


Fig. 11. (a): Vergleich der Intensitäten von Masse 78 (C_6H_6) und Masse 79 (C_6H_5D), jeweils als Funktion der Temperatur bei einer Probe mit Deuterosilangruppen; (b): Vergleich der Intensitäten von Masse 78 (C_6H_6) und Masse 79 (C_6H_5D), jeweils als Funktion der Temperatur bei einer Probe mit Deuterosilanolgruppen.

Silanolgruppen mit Phenylgruppen über zwei Stufen erfolgt.

Ursache für die Zweistufigkeit im Falle der Silanolgruppen ist möglicherweise ihre unterschiedliche Umgebung und Stellung zu den Phenylgruppen. Die Aufklärung dieser Besonderheiten ist Gegenstand weiterer Untersuchungen. Die beobachtete Verbreiterung der Intensitätssignale von Fig. 11b im Gegensatz zu Fig. 11a erklärt die in Fig. 10 beobachtete ungewöhnliche Intensitätsverteilung. Sie ist die Folge einer unterschiedlichen Konzentration an Silanolgruppen. Diese Konzentration ist infolge der inhomogenen Oberfläche von Aerosil nicht immer exakt reproduzierbar.

References

- [1] J.Y. Ying, Ch.P. Mehnert, M.S. Wong, *Angew. Chem.* 38 (1999) 59.
- [2] R. Bode, H. Ferch, H. Fratzscher, *Schriftenreihe Anwendungstechnik Pigmente (Zur Adsorption von pharmazeutischen Wirkstoffen an Aerosil) Nr. 19* Degussa AG.
- [3] A.L. Smith, N.C. Angelotti, *Spectrochim. Acta* 15 (1959) 412.
- [4] G. Kessler, H. Kriegsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 342 (1966) 53.
- [5] P. Reich, H. Kriegsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 334 (1965) 283.
- [6] H.W. Thompson, *Spectrochim. Acta* 16 (1960) 238.
- [7] K. Heger, G. Marx, E. Brendler, B. Thomas, *Fresenius J. Anal. Chem.* 358 (1997) 240.
- [8] A. Reuter, K. Heger, M. Uhlig, L. Libera, G. Marx, *Fresenius J. Anal. Chem.* 349 (1994) 219.
- [9] K. Heger, G. Marx, *Mikrochim. Acta* 133 (2000) 187.
- [10] J.E. Sandoval, J.J. Pesek, *Anal. Chem.* 61 (1989) 2067.
- [11] V.I. Bogillo, L.S. Pirnach, A. Dabrowski, *Langmuir* 13 (1997) 928.
- [12] J. Opfermann, E. Kaisersberger, *Thermochim. Acta* 203 (1992) 167.
- [13] V.A. Radzig, *Colloid Surface A* 74 (1993) 91.
- [14] T.V. Voskoboynikov, M.V. Vishnetskaya, A.Yu. Loginov, B.V. Romanovskii, *React. Kinet. Catal. Lett.* 39 (2) (1989) 387.
- [15] G. Pacchioni, M. Vitiello, *Phys. Rev. B* 58 (12) (1998) 7745.
- [16] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd Edition, 1992–1993, pp. 5.51–5.74, 9.129–9.144.