

**Montanuniversität Leoben**

**Struktur- und Sorptionsanalyse von  
Holzkeramik**



Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physik der Montanuniversität Leoben  
unter Anleitung von Prof. Oskar Paris durchgeführt.

Leoben, 13.06.2013

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

## **AFFIDAVIT**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

---

Datum

---

Unterschrift

# Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei Herrn Professor Oskar Paris für die Möglichkeit bedanken, diese Diplomarbeit unter seiner außerordentlichen Betreuung verfassen zu dürfen. Seine allzeit offene Türe ermöglichte mir stets die Diskussion auftretender Unklarheiten und Probleme. Mit Hilfe seiner Erklärungen und vor allem seiner Motivationsfähigkeit, war es mir möglich Zusammenhänge zu verstehen und Aufgaben selbst zu lösen. Dafür ein großes Dankeschön!

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Gruppe um Professor Paris bedanken, besonders bei Gerhard Popovski und Rainer Lechner für die Unterstützung bei der Auswertung der Daten und beim Umgang mit den Versuchsanlagen. Aber natürlich auch bei allen anderen, die es mit unterhaltsamen Gesprächen abseits der Physik verstanden, anstrengende Tage aufzulockern.

Insbesondere bedanke ich mich bei Maxim Erko, der mich mit seiner Faszination an der Physik und der Wissenschaft ansteckte und mich in vielen Lagen immer gut beraten hat.

Mein herzlicher Dank gilt auch den beiden Sekretärinnen, Frau Heide Kirchberger und Frau Magdalena Ottrin, für die Hilfe mit der Bürokratie und die Erinnerungen im Falle meines Vergessens.

Mein größter Dank jedoch gilt meiner Familie. Meinen Eltern Gabriele und Maximilian, die mich schon zu Schulzeiten tatkräftig unterstützten und während meines Studiums immer die richtige Art und Weise der Motivation für mich fanden. Meinen Schwestern, Marie-Luise und Simone, die mir mit einem offenen Ohr und Rat, den man nur von seinen Schwestern erhalten kann, zur Seite standen. Meiner Freundin Petra, die es mir erlaubt mich mit meinen Gedanken von der Arbeit zu lösen, um auch entspannen zu können.

Nur aufgrund des Rückhaltes durch meine Familie ist mir die Lösung eines jeden Problems geglückt.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1	Motivation .....	1
1.2	Poröse Materialien .....	4
1.2.1	„Holzkeramik“ .....	6
1.3	Gas-Sorption .....	8
1.3.1	Kelvin-Gleichung .....	11
1.4	Streuung.....	15
1.4.1	Grundlagen der Streuung mit Bezug auf die Kleinwinkelstreuung.....	17
1.4.2	Gesetze der Kleinwinkelstreuung .....	20
<b>2</b>	<b>Experiment</b> .....	<b>25</b>
2.1	Probenherstellung .....	25
2.2	Versuchsanlagen und Durchführung .....	29
2.2.1	Mikrowaage.....	29
2.2.2	COSCAD´s (Combined Scattering and Adsorption System) .....	31
<b>3</b>	<b>Ergebnisse</b> .....	<b>34</b>
3.1	Ergebnisse der Gassorption .....	34
3.2	Ergebnisse der Kleinwinkelstreuung .....	40
3.2.1	Auswertung der Ergebnisse .....	46
3.3	Ergebnisse der N <sub>2</sub> Sorptionsmessung.....	52
<b>4</b>	<b>Diskussion</b> .....	<b>54</b>
4.1	Einflüsse auf die Probenstruktur.....	54
4.2	Weiterentwicklung des Strukturmodells von Holz bzw. Holzkeramik.	60
4.3	Vergleich der N <sub>2</sub> Messungen mit den Mikrowaagenmessungen .....	63
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>66</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>68</b>
6.1	Bedienung Mikrowaage.....	68
6.2	Referenzmessung .....	71
6.3	Auswertung der Ergebnisse .....	72
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>75</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

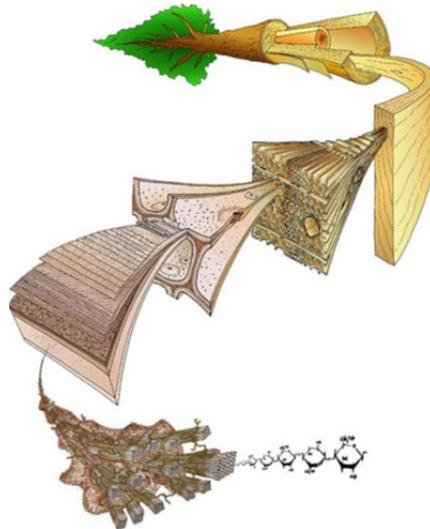
*„Die menschliche Genialität ist für verschiedene Erfindungen verantwortlich, doch keine wird je schöner, einfacher oder zweckdienlicher sein als jene der Natur.“*

*(Leonardo da Vinci, 15. Jahrhundert)*

Diese vor rund 600 Jahren getätigte Aussage hat bis heute nichts an ihrer Gültigkeit verloren und führte unter anderem zur Entstehung des Wissenschaftszweiges der Bionik. Dieser beschäftigt sich mit den Methoden der Natur zur Lösung zum Beispiel mechanischer und strömungstechnischer Probleme mit Hilfe spezifischer, adaptiver Strukturen. Auch optische Eigenschaften, sowie sensorische, aktorische und motorische Eigenschaften natürlicher Materialien werden nachzuahmen versucht. Die Bionik [1, 2], versucht diese Konzepte auch in den Ingenieurwissenschaften zur Verbesserung bereits bestehender, bzw. zur Schaffung neuer Systeme zu verwenden.

Dieser Ansatz ist auch der Hintergrund für das Projekt, das dieser Arbeit zu Grunde liegt. Die Idee ist es, die Struktur von Holz als Vorlage für eine Keramik (Holzkeramik) zu verwenden um die positiven Eigenschaften beider Materialien zu kombinieren und auszunützen. Zu diesen gehören unter anderem die mechanischen Eigenschaften von Holz, wie zum Beispiel die Zug-, Druck- und Biegefestigkeit, oder auch die hierarchische Struktur des Holzes. Dieser liegt eine spezifische Porengrößenverteilung zu Grunde, die für eine Vielzahl von Anwendungen von Vorteil sein kann. Die Keramik trägt vorteilhaft mit der thermischen Beständigkeit bei, wie auch mit der Möglichkeit in gelöster Phase von saugfähigen Materialien aufgenommen zu werden.

Für das bessere Verständnis der Struktur von Holz, sei hier der typische Aufbau kurz erklärt. Wie die meisten in der Natur vorkommenden Materialien hat auch Holz einen hierarchischen Aufbau der in der folgenden Abbildung 1.1 verdeutlicht ist.



**Abb.1. 1: hierarchische Struktur von Holz und Holzzellwand [5]**

Man kann erkennen, dass sich ähnliche Strukturen wie das makroskopische Muster der Jahresringe, bestehend aus dem Früh- und Spätholz, auch in der mikroskopischen Ebene wiederfinden lässt. Dieses setzt sich aus den verschiedenen Schichten der Holzzellwand zusammen.

Die Vorteile, die die Natur aus dieser Art des Aufbaues zieht, sind unter anderem der mechanische Vorteil, der gleichzeitigen Zähigkeit und Festigkeit, bei geringer Dichte, die zu einem minimalen Materialaufwand führt. Diese Eigenschaft wird nicht nur von der Natur sondern auch in der Technik für die Konstruktion von Leichtbauelementen ausgenutzt.

Das Material, das in dieser Diplomarbeit verwendet wird, soll bestmöglich über die Struktur des Holzes, und somit über einen Teil der beschriebenen Eigenschaften verfügen. Dazu wird Holz quasi als Schablone verwendet und mit Hilfe des Sol-Gel Prozesses in eine Keramik umgewandelt (näheres in Kapitel 1.2.1 bzw. 2.1). Das dadurch erhaltene Material wird hier als Holzkeramik bezeichnet.

Das Ziel dieser Arbeit ist es die Strukturparameter auf der Nanometerebene, sowie das Sorptionsverhalten zu untersuchen und damit ein genaueres Model der Holzkeramik zu erhalten, als jenes, das von Fritz-Popovski et al. [3] entwickelt wurde. Das spezielle Augenmerk ist dabei auf die Porosität bzw. auf die Zugänglichkeit der Poren gerichtet worden, um die Erhaltung des hierarchischen Aufbaus des Holzes in der Holzkeramik zu belegen.

Zur Untersuchung dieser Strukturen wurden Messungen am COSCAD's (Combined Scattering and Adsorption System, Kapitel 2.2.2) durchgeführt. Bei diesem Messgerät handelt es sich um eine Labor-Kleinwinkelstreuanlage (SAXS) kombiniert mit einem Gas Adsorptionssystem, das es ermöglicht Sorptionsmessungen in-situ durchzuführen. Dadurch ist es nicht nur möglich

Strukturuntersuchungen im Bereich weniger Nanometer durchzuführen, sondern auch eine Kontraständerung während einer Sorption zu beobachten, welche zusätzlichen Aufschluss über die Poren gibt. Um die erhaltenen Werte untermauern zu können wurden zusätzlich gravimetrische Pentan-Isothermen und volumetrische N<sub>2</sub> Isothermen (Kapitel 1.3 Gas-Sorption) erstellt. Die genauere Beschreibung der Durchführung sowie die Ergebnisse sind aus den Kapiteln 2 Experimente und 3 Ergebnisse zu entnehmen.

Die Motivation dieser Arbeit liegt in der Vielfältigkeit der Anwendung von höchst porösen und mechanisch belastbaren Keramiken, wie beispielsweise in der Sensorik [4], in der neben der hohen Belastbarkeit ebenso das strukturelle Verhalten bei zum Beispiel Sorption ausgenutzt wird. Außerdem bietet das Gebiet der porösen Materialien Herausforderungen und Möglichkeiten, die bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht abzuschätzen sind. So ist es mittlerweile möglich auch komplexe Strukturen, wie die eines Tannenzapfens in eine Keramik überzuführen und dabei den mechanischen Mechanismus des Öffnen und Schließens der Schuppen in geringem Ausmaße zu erhalten [5]. Auch die Struktur der Pomeloschale ist mittlerweile reproduziert worden, die aufgrund der graduellen Verteilung der Poren schaumartig und schockresistent ist [6]. Daher eignet sich diese Struktur in Verbindung mit der Keramikmatrix sehr für eine Vielzahl an Anwendungen, wie etwa thermoschockresistente Anwendungen, biokompatible Implantate, Träger für Katalysatoren oder auch Filter u.v.a.

## 1.2 Poröse Materialien

Zur Materialklasse der porösen Materialien zählen Werkstoffe, die sich aus einem Matrixmaterial und Poren als zweite Phase zusammensetzen, wodurch die Dichte des Werkstoffes, je nach Volumenanteil der Poren, mehr oder weniger stark reduziert wird. Ein Hauptmerkmal der porösen Materialien ist die vergrößerte spezifische Oberfläche, verglichen mit homogenen Stoffen bestehend aus demselben Matrixmaterial. Diese Eigenschaft wird für eine Vielzahl an Anwendungsgebieten benötigt, beispielsweise um Bestandteile aus Gasen abzutrennen. So findet man poröse Materialien in Dunstabzugshauben zur Geruchsminderung, als Atemfilter zur Abtrennung toxischer Luftbestandteile oder als industrielle Abluftfilter zur Reduzierung der Schadstoff- oder Geruchsstoffemission wieder [7].

Poröse Materialien können anhand zweier Faktoren charakterisiert werden. Einerseits mittels der Porosität  $\Phi$ , die dem Volumenanteil der Poren entspricht, und mittels folgender Formel errechnet wird:

$$\Phi = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{V}{V_g}, \quad (1)$$

wobei  $\rho$  die Rohdichte (Dichte des porösen Materials), sowie  $\rho_0$  die Reindichte (Dichte des Matrixwerkstoffes) beschreibt und  $V$ , bzw.  $V_g$  die dazugehörigen Volumina. Eine zweite Charakterisierungsmöglichkeit ist der Porendurchmesser, wodurch sich mikro-, meso- und makroporöse Materialien unterscheiden lassen. Der jeweilige Porendurchmesserbereich wurde von der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) festgelegt und kann aus Tabelle 1.1 entnommen werden. In dieser Arbeit werden hauptsächlich Poren mit der Größe von 2 nm bzw. 10 nm im Detail betrachtet und diskutiert. Trotz der Tatsache, dass die Porengröße von 2 nm genau auf der Grenze von Mikroporen zu Mesoporen liegt, werden diese Poren hier immer als Mikroporen bezeichnet, und die Poren mit 10 nm Durchmesser als Mesoporen. Diese Abweichung von der festgelegten Nomenklatur der IUPAC dient zur deutlichen Unterscheidung der zwei betrachteten Porengrößen.

**Tab.1. 1: Porengrößenbereiche**

	<b>Porendurchmesser:</b>
Mikroporen	$d < 2 \text{ nm}$
Mesoporen	$2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$
Makroporen	$d > 50 \text{ nm}$

Eine dritte Größe, die aber nicht mehr unabhängig von den beiden anderen ist, ist die volumenbezogene spezifische Oberfläche  $\sigma$ , die sich aus der Oberfläche dividiert durch das Volumen ergibt ( $\sigma = A/V$ ).

Ein wichtiger Punkt ist die Zugänglichkeit der Poren, da diese die Eigenschaften des Materials stark beeinflussen. So können Materialien mit geschlossenen Poren gut für Leichtbauapplikationen verwendet werden, aber nicht für Prozesse, die zugängliche Oberflächen benötigen, oder die die Sorptionsfähigkeit ausnützen. Zugängliche Poren hingegen ermöglichen, neben den schon erwähnten Anwendungen auch heterogene Katalyse, sowie den Einsatz in vielen Sensortechnologien bzw. die Speicherung von Gasen und Flüssigkeiten oder auch großen Molekülen wie etwa Proteinen.

Die synthetische Herstellung von porösen Materialien begann mit Beginn des letzten Jahrhunderts. Zuvor musste sich das Studium der Porosität auf natürliche Materialien, wie etwa Mineralien auf der Basis von Silikaten, oder auf abgewandelte natürliche Materialien wie Holzkohle beschränken. Mit Hilfe des Sol-Gel Prozesses zur Herstellung von Xero- und Aerogelen [8], sowie der spinodalen Entmischung von Natrium-Bor-Silikatglas [9] gefolgt von selektivem chemischen Ätzen, war es erstmals möglich synthetisch poröse Materialien mit Porengrößen im Nanometerbereich herzustellen.

Eine Variante des Sol-Gel Prozesses poröse Materialien zu erhalten ist die Nutzung einer natürlichen Vorlage [10]. Auch das verwendete Probenmaterial für diese Arbeit wurde auf diesem Wege hergestellt und wird separat im Kapitel 2.1 behandelt. Allgemein sei gesagt, dass für poröse Materialien, die auf diesem Wege hergestellt werden, Vorbilder aus der Natur gesucht werden, die der gewünschten Porosität entsprechen. Um einen synthetischen Werkstoff zu erhalten wird versucht die natürlichen, meist organischen strukturbestimmenden Bestandteile aus dem ursprünglichen Material herauszulösen und durch anorganische bzw. synthetische Materialien zu ersetzen. Dabei erhält man nicht nur einen Werkstoff mit gezielter Porosität und vorgegebener Matrix, sondern auch einen Werkstoff, der teilweise die Eigenschaften des natürlichen Vorbildes beibehält, wie etwa den hierarchischen Aufbau.

Eine weitere Methode hierarchische Strukturen der Natur zu erhalten kann auch die Isolierung von natürlichen Silica aus Pflanzen mit hohem Silicaeigengehalt sein. Diese Variante wird zum Beispiel in der Arbeit von Sapei et al. [11] behandelt, findet in dieser Arbeit aber keine Anwendung.

### 1.2.1 „Holzkeramik“

Holz ist ein faserverstärkter Verbundwerkstoff mit zellulärem Gewebe, dessen mikroskopischer Aufbau in Abbildung 1.2 (Frühholz) schematisch dargestellt ist [12]. Man kann erkennen, dass sich das Holz aus Kapillaren zusammensetzt, die sich zu einer Art Wabenstruktur zusammenfügen. Wie groß der innere Durchmesser der Kapillaren ist, hängt davon ab, ob es sich um Frühholz (Holz, das im Frühling wächst), oder Spätholz handelt. Bei Frühholz ist der Durchmesser so groß, dass die Kapillaren mit freiem Auge gut an einem Querschnitt erkennbar sind. Bei Spätholz ist der Kapillarendurchmesser geringer, da zum Wachstumszeitpunkt der Nährstofftransport geringer ist. Dadurch ist das Holz, das zu einem späteren Zeitpunkt des Jahres wächst auch dichter. Diese adaptive Eigenschaft ist nur eine von vielen, die Holz besitzt. wie auch die Wachstumsänderung in Richtung des Lichtes. Eine weitere faszinierende Eigenschaft, ist die Strukturänderung im Bereich der Astmündung in den Stamm, um eine Kerbwirkung und somit eine Spannungskonzentration im Belastungsfall zu verhindern. Gerade diese Vielzahl an Besonderheiten führt dazu, dass man die Struktur des Holzes auch in synthetischen Materialien zu transferieren versucht.

Der Begriff der Holzkeramik beschreibt Holz, dessen organische Bestandteile zum Beispiel mittels des Verfahrens, das in Kapitel 2.1 beschrieben wird, durch anorganisches Silica ( $\text{SiO}_2$ ) bzw. Titanoxid ( $\text{TiO}_2$ ), oder auch durch Siliziumkarbid ( $\text{SiC}$ ) ersetzt wird. [13]

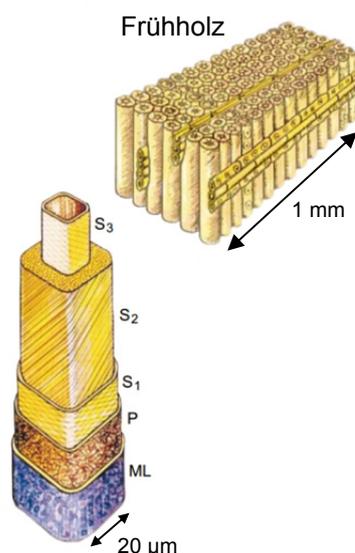
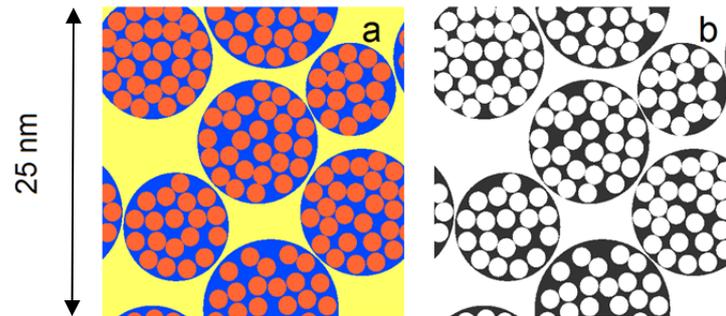


Abb.1. 2: Aufbau der Holzzellwand [14]

Aus Abbildung 1.2 erkennbar ist der schematische Aufbau einer Holzzellwand des Frühholzes, das aus der mittleren Lamelle (ML), der primären Zellwand (P) und den sekundären Zellwänden S1, S2 und S3 besteht. Wie aus der Skizze

ersichtlich ist, hat S2 den größten Volumenanteil, weshalb dieser Teil der Zellwand auch der wichtigste für die mechanischen Eigenschaften ist, und in dieser Arbeit vereinfachend als repräsentativ für die ganze Holzzelle gesehen werden kann.



**Abb.1. 3: a) S2 Aufbau des Holzes; b) S2 Aufbau der Holzkeramik [3]**

Die Abbildung 1.3 zeigt schematisch ein Modell für den mikrostrukturellen Aufbau der sekundären Zellwand S2 im Querschnitt, der aus den Cellulosefibrillen (rot), den Hemicellulosen (blau) und dem Lignin (gelb) besteht [3]. Des Weiteren ist auch die Holzkeramik im selben Bereich dargestellt, wobei die schwarzen Bereiche das Matrixmaterial Silica darstellen, und die weißen Bereiche die Poren.

Bei der Herstellung der Holzkeramik geht man davon aus, dass die Hemicellulose durch Silica ersetzt wird, und anstatt der Cellulosefibrillen Poren in der Größenordnung von 2-3 nm entstehen. Es bilden sich auch Poren in der Größe von ca. 10 nm, die auf das nur teilweise Herauslösen des Lignins zurückzuführen sein dürften, und deshalb wahrscheinlich im Bereich zwischen der Hemicellulose auftreten [3]. Somit ist die Holzkeramik ein poröses Material mit einer Mischung von Mikro- und Mesoporen.

### 1.3 Gas-Sorption

Die Sorption von Gasen (insbesondere Stickstoff bei 77K) in porösen Materialien ist eine der weitverbreitetsten Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Oberfläche, des Volumens und des Porenradius bzw. der Porenradienverteilung von mikro- und mesoporösen Werkstoffen. Anwendung findet diese Methode zur Testung industrieller Adsorptionsmittel, Katalysatoren, Pigmenten, sowie Keramiken und Baustoffen. In dieser Arbeit dient diese Messmethode zur Überprüfung und Ergänzung der Daten der Kleinwinkelstreuung [15].

Die Sorptionsmessung wird im allgemeinen in die Teilschritte Adsorption und Desorption eingeteilt und in einem Diagramm, der Sorptionsisotherme, dargestellt. Die Sorptionsisotherme ergibt sich durch die Auftragung der gemessenen adsorbierten Menge an Adsorptiv über den dabei detektierten Druck. Die Adsorption ist jene Phase der Sorption, in der sich eine oder mehrere gasförmige Komponenten an die Grenzflächen des Adsorbenten (Feststoff, in oder an dem Gas adsorbiert wird) anreichern. Ein wichtiger Unterschied wird in der Art und Weise der Bindung der Gasmoleküle an die Grenzflächen gemacht. So wird die Sorption mit chemischen Bindung Chemisorption und mit physikalischen (Van der Waals Kräfte, elektrostatische Wechselwirkungskräfte, Dispersionskräfte) Physisorption genannt [15].

Bei meso- und makroporösen Werkstoffen beginnt die Phase der Adsorption mit der Bildung einer Mono-Lage aus Gasmolekülen an den Grenzflächen. Der nächste Schritt besteht darin, dass sich auf der bereits bestehenden Lage eine weitere bildet, deren Moleküle keinen direkten Kontakt zur Grenzfläche besitzen. So entstehen Multilagengestaltungen, die bei fortschreitender Adsorption Flüssigkeitsbrücken innerhalb der Hohlräume bilden und somit eine komplette Füllung dieser verursacht. Zwischen den gefüllten Hohlräumen bzw. Poren und der Gasphase kommt es zur Bildung von Menisken, die sich aus dem Zusammenspiel von Benetzung der Wand einerseits und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit andererseits ergibt, wie aus der Abbildung 1.4 zu erkennen ist.

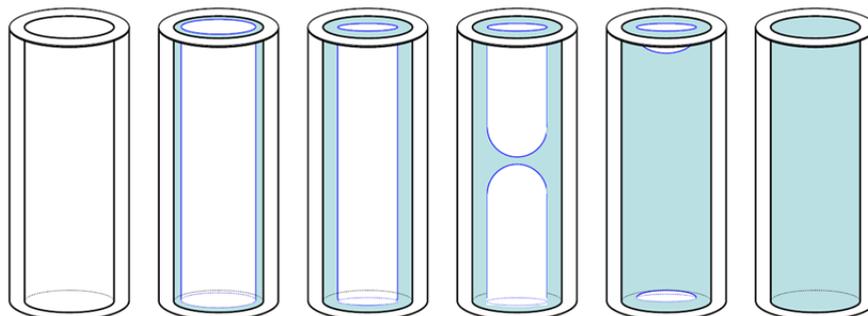


Abb.1. 4: Schematischer Ablauf der Adsorption in meso- und makroporösen Materialien [16]

Bei mikroporösen Materialien kommt es anstelle der Bildung von Mono- und Multilagengleich zur Mikroporenfüllung [15].

Die Desorption ist der umgekehrte Prozess, während dessen die angereicherte Gasmenge wieder abgebaut wird, bzw. der Flüssig-Gas Phasenübergang stattfindet. Dies kann zum Beispiel durch das Aufbauen eines Vakuums um den Adsorbenten geschehen, das das adsorbierte Gas wieder aus den Poren entfernt [15].

Die Auswertung und Darstellung von Sorptionsmessungen wird mittels Sorptionsisothermen durchgeführt, wobei zwischen 6 verschiedenen Typen von Isothermen und 4 verschiedenen Typen von Hystereseschleifen unterschieden wird (Abbildung 1.5).

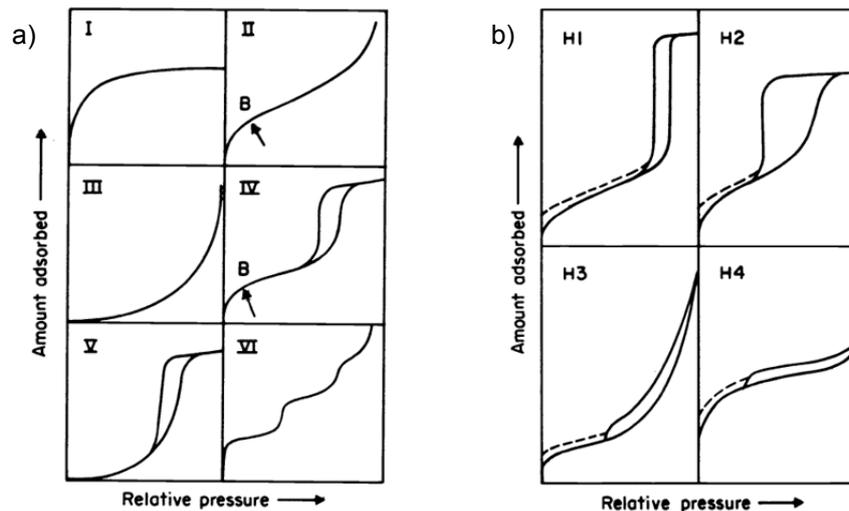


Abb.1. 5: a) Physisorptions-Isotherme, b) Hystereseschleifen [15]

Typ I: Diese Form der Isotherme tritt bei mikroporösen Feststoffen mit kleiner Außenoberfläche auf. Der steile Anstieg zu Beginn beschreibt die Mikroporenfüllung. Der limitierende Faktor bei der Aufnahme von Gasen ist dabei die Zugänglichkeit der Mikroporen und somit des Volumens, wodurch aus der Messung der Gesamtoberfläche üblicherweise kleinere Werte resultieren, als tatsächlich vorliegen.

Typ II: Eine solche Isotherme erhält man bei makroporösen Materialien, wobei es zu einer uneingeschränkten Monolagen – Multilageng Adsorption kommt. Der eingezeichnete Punkt B gibt jenen Zeitpunkt an, bei der die Bildung einer vollständigen Monolage vollendet ist und es zur Bildung einer weiteren Lage kommt. Der lineare Abschnitt beschreibt den Bereich in dem Multilageng entstehen. Der folgende Anstieg ist durch die endgültige Füllung der Poren zu erklären.

- Typ III: Dieser Typ wird üblicherweise kaum detektiert und kommt auch nur sehr selten in System wie Polyethylen mit Stickstoff als Adsorptiv vor.
- Typ IV: Diese Art von Isotherme zeigt eine Hysterese, ein Unterschied zwischen der Adsorption und der Desorption. Dies deutet auf Kapillarkondensation, die bei Mesoporen auftritt, hin. Die Ausbildung der Steigung zu Beginn der Isotherme ist abhängig von der Monolagen- und Multilagenbildung.
- Typ V: Diese Isotherme ist mit dem Typ III verwandt und dementsprechend ebenso unüblich. Trotzdem ist sie in manchen porösen Materialien auffindbar.
- Typ VI: Diese Form wird bei der Adsorption von Gasen an nicht porösen Materialien erhalten. Die Anzahl an Stufen ist abhängig von der Zahl der gebildeten Multilagen. Die Stufenschärfe ist dabei vom System und der Temperatur abhängig. Die Stufenhöhe ist ein Indikator für die Kapazität der Aufnahme von Gas bei der Bildung jeder einzelnen Multilage [15].

Im Multilagenbereich der Sorption ist es möglich, dass es zur Bildung von Hystereseschleifen kommt. Diese werden üblicherweise mit der Kapillarkondensation begründet, einer Kondensation, die oberhalb des Kondensationspunktes in Kapillaren und engen Poren aufgrund der Dampfdruckerniedrigung auftritt. Diese wird hervorgerufen durch Adhäsionskräfte der Kapillar- bzw. Porenwände, bei mesoporösen Materialien. Es gibt viele verschiedene Ausbildungsformen der Hysterese, die mittels zweier extremer Typen charakterisiert werden können. Diese werden in Abbildung 1.5b als H1 und H4 Hysterese bezeichnet [15].

- H1: Diese Hysterese kann durch die vertikalen, parallelen Zweige der Adsorption und Desorption identifiziert werden und tritt vor allem bei porösen Materialien auf, die aus Agglomeraten oder aus regelmäßig angeordneten, einheitlichen Bereichen, mit schmaler Porengrößenverteilung, bestehen.
- H4: Das zweite Extremum wird durch den breiten Druckbereich, der von der Hysterese eingeschlossen wird, charakterisiert. Die Zweige der Adsorption und Desorption verlaufen dabei beinahe parallel zur X-Achse. Diese Art der Hysterese tritt bei Strukturen mit plattenförmigen Partikeln, die schlitzförmige Poren bilden, in Erscheinung.

Die Hysteresetypen H2 und H3 sind Zwischenstufen der Extrema. Die H2 Hysterese wird bei vielen porösen Materialien gebildet, deren Porengrößenverteilung nicht gut definiert ist, weshalb sie auch schwierig zu interpretieren ist. Es wird davon ausgegangen, dass diese Art der Hysterese durch Poren verursacht wird, deren Form der eines Flaschenhalses ähneln. Dadurch ist die Breite Hysterese zu erklären, da bei der Desorption die Entgasung verzögert einsetzt so wie bei der Entleerung einer Flasche mit dünnem Flaschenhals, aus der die Flüssigkeit auch nicht schlagartig und kontinuierlich austreten kann. Zur Breite der Hysterese tragen des Weiteren auch noch Netzwerkeffekte bei. Die H3 Hysterese ähnelt sehr stark der H4, die Materialien besitzen jedoch einen viel kleineren Anteil an Mikroporen, weshalb auch die aufgenommene Menge an Adsorptiv bei geringen Drücken viel geringer ist.

Die gestrichelten Linien in der Abbildung 1.5b weisen auf ein Phänomen der Mikroporen, das der Niederdruckhysterese, hin. Sie lässt sich dadurch erklären, dass es zur vollkommenen Desorption der Mikroporen oft notwendig ist, das Material zu erwärmen. Dabei kann es dazu kommen, dass chemische Reaktionen des Adsorptives mit dem Adsorbenten ablaufen, oder dass es zur Aufweitung flexibler poröser Strukturen kommt, die eine irreversible Aufnahme von Molekülen in den Poren mit einer Porengröße, die dem Moleküldurchmesser entspricht, nach sich zieht [15].

### 1.3.1 Kelvin-Gleichung

Um aus den mit Hilfe der Gas-Sorption erhaltenen Daten Rückschlüsse auf die Porengröße machen zu können, wird die Kelvin-Gleichung benötigt, die in diesem Kapitel anhand der Arbeit von Maxim Erko [16] und J.G. Powles [17] hergeleitet wird.

Grundlegender Effekt dafür ist die Krümmung der Oberfläche einer Flüssigkeit aufgrund ihrer Oberflächenspannung, wie etwa der eines Wassertropfens. Befindet sich der Wassertropfen in einer übersättigten Atmosphäre, so befinden sich die flüssige und die gasförmige Phase im Gleichgewicht und es herrscht der Gleichgewichtsdampfdruck vor. In mesoporösen Materialien hingegen findet die Kapillarkondensation unterhalb des Sättigungsdampfdruckes des Adsorptivs (Druck der Flüssigkeit in freier Umgebung bei gegebener Temperatur und Druck) statt.

Sowohl der Effekt des Gleichgewichtes zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase, als auch der Effekt der Kondensation bei geringeren Drücken, lassen sich auf die Form der Grenzfläche zwischen den Phasen zurückführen.

Betrachtet man eine Flüssigkeit, die eine ebene Grenzfläche mit unendlichem Krümmungsradius (z.B. bei einer vollkommen benetzten Fläche) zur gasförmigen Umgebung besitzt, so können die Drücke der beiden Phasen gleichgesetzt werden (Gleichung (2)).

$$p_v = p_l = p_0 \quad (2)$$

Dabei steht der Index v für die gasförmige Phase, der Index l für die Flüssige Phase und der Index 0 für den Begriff des Sättigungsdampfdruckes für einen unendlichen Krümmungsradius der Grenzfläche. Der Sättigungsdampfdruck  $p_0$  entspricht dem Druck des reinen Adsorptivs bei gegebener Temperatur.

Bei gekrümmten Grenzflächen zwischen Flüssigkeit und Gas im Gleichgewicht, gilt die Gleichung (2) nicht mehr und es kann ein Druckunterschied bestimmt werden. Dieser Druckunterschied setzt sich aus der Oberflächenspannung  $\sigma_{lv}$  und dem Krümmungsradius  $r$  zusammen wie aus Gleichung (3) ersichtlich.

$$\Delta p = p_l - p_v = \Pi = \frac{2\sigma_{lv}}{r} \quad (3)$$

Die Gleichung des Druckunterschieds  $\Delta p$ , bzw.  $\Pi$  wird Young-Laplace-Gleichung genannt, nach Thomas Young und Pierre-Simon Laplace, die diesen Zusammenhang unabhängig voneinander entdeckten.

Ob nun  $\Pi$  einen positiven, oder negativen Wert annimmt, ist von der Form der Grenzfläche abhängig, und so ergibt sich  $-\Pi$  bei konkaver Grenzflächenkrümmung eines Tropfens auf einer planen Oberfläche und  $+\Pi$  bei konvexer Krümmung.

Möchte man den Sättigungsdampfdruck errechnen, kann dies mit Hilfe des chemischen Potentials geschehen. Das Ergebnis für eine gekrümmte Grenzfläche ist der folgenden Gleichung (Gleichung (4)) zu entnehmen.

$$\mu_l^r - \mu_l^\infty = \mu_v^r - \mu_v^\infty \quad (4)$$

Der Index  $r$  des chemischen Potentials  $\mu$  symbolisiert in der Gleichung (4) wiederum den Krümmungsradius, während  $\infty$  einen unendlichen Radius der Grenzfläche darstellen soll. Die Indizes l und v besitzen ihre ursprüngliche Bedeutung. Wendet man nun die Gibbs-Duhem-Beziehung [18] bei konstanter Temperatur an, so erhält man

$$N d\mu = V dp. \quad (5)$$

Diese Gleichung führt des Weiteren zu:

$$\int_{p_l^\infty}^{p_l^r} \frac{dp}{\rho_l} = \int_{p_v^\infty}^{p_v^r} \frac{dp}{\rho_v}, \quad (6)$$

$\rho_l$  und  $\rho_v$  symbolisieren dabei die Dichtewerte der einzelnen Phasen.

Setzt man die Gleichungen (2) und (3) in Gleichung (6) ein, entwickelt sich diese zu:

$$\int_{p_0}^{\frac{2\sigma_{lv} + p_v^r}{r}} \frac{1}{\rho_l} dp = \int_{p_0}^{p_v^r} \frac{kT}{p} dp. \quad (7)$$

Diese Gleichung gilt nur, wenn man annimmt, dass es sich bei der Gasphase um ein ideales Gas handelt, damit  $\rho_v$  durch  $p \cdot (kT)^{-1}$  ersetzt werden kann. Als eine weitere Annahme muss eingeschränkt werden, dass die Flüssigkeit nicht kompressibel ist, um  $\rho_l$  als Konstante bei der Integration betrachten zu können. Dann ergibt sich:

$$\frac{1}{\rho_l} \left( \frac{2\sigma_{lv}}{r} + p_v^r - p_0 \right) = kT \ln \left( \frac{p_v^r}{p_0} \right). \quad (8)$$

Um nun endgültig die Kelvin-Gleichung zu erhalten, muss für die Gleichung (8) noch eine letzte Annahme getroffen werden, nämlich, dass der Young-Laplace Druck um ein Vielfaches größer ist, als der Druckunterschied zwischen dem Sättigungsdampfdruck  $p_v^r$  bei einem Krümmungsradius  $r$  der Grenzfläche und dem Sättigungsdampfdruck  $p_0$  bei einem unendlichen Krümmungsradius.

Somit ergibt sich die **Kelvin-Gleichung**:

$$\frac{1}{\rho_l} \left( \frac{2\sigma_{lv}}{r} \right) = kT \ln \left( \frac{p_v^r}{p_0} \right) \quad (9)$$

Wird die Kelvin-Gleichung zur Ermittlung des Porenradiuses genutzt, so muss die Gleichung (9) nach  $r$  ausgedrückt werden, wobei die Teilchenzahldichte  $\rho_l$  durch das molare Volumen  $V_l^M$  ersetzt wurde.

$$r = \frac{2 \sigma_{lv} V_l^M}{RT \ln \left( \frac{p_v^r}{p_0} \right)} \quad (10)$$

Die Variable  $r$  gilt als Porenradius unter der Voraussetzung, dass das Adsorptiv vollständig benetzend ist. Da sich vor der Ausbildung einer Flüssigkeitsbrücke Mono- bzw. Multilag an den Porenwänden bilden, muss die Dicke dieser Lagen noch zum Radius addiert werden um den exakten Porenradius zu erhalten.

Bei einer Sorptionsmessung werden für die Variablen folgende Messwerte eingesetzt:

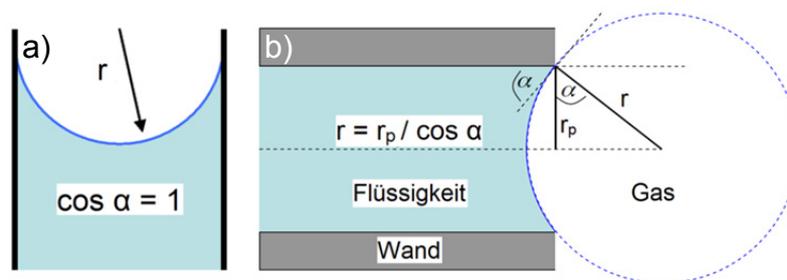
- r ..... Porenradius
- $\sigma_{lv}$  ..... Oberflächenspannung des Adsorptivs
- $V_l^M$  ..... Molvolumen des Adsorptivs in der flüssigen Phase
- R ..... Gaskonstante
- T ..... Temperatur bei der die Sorptionsmessung durchgeführt wird
- $p_v^r$  ..... Druckwerte bei der die Kapillarkondensation stattfindet
- $p_0$  ..... Sättigungsdampfdruck des reinen Adsorptivs

Errechnet man aus den Daten einer Sorptionsmessung mittels der Gleichung (10) den Porenradius der Mesoporen, so ist es wichtig, dass dabei die Werte für den Druck bei Beginn der Kapillarkondensation verwendet werden.

Um einen genauen Porenradius mit Hilfe der Kelvingleichung bei nicht vollständig benetzenden Adsorptiven ermitteln zu können, muss die Gleichung (10) noch mit dem Benetzungswinkel  $\cos(\alpha)$  erweitert werden, um die reale Benetzung der Porenoberfläche zu berücksichtigen.

$$r_p = \frac{2 \sigma_{lv} V_l^M \cos(\alpha)}{RT \ln\left(\frac{p_v^r}{p_0}\right)} \tag{11}$$

In Abbildung 1.6 sei noch einmal der Unterschied zwischen der vollkommenen und der realen Benetzung veranschaulicht, der zu der Erweiterung der Kelvin-Gleichung geführt hat.

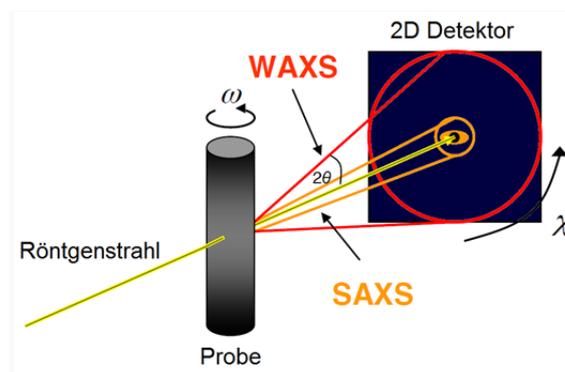


**Abb.1. 6: Benetzung der Porenoberfläche:  
a) ideale vollkommene Benetzung; b) reale Benetzung [16]**

## 1.4 Streuung

Das Prinzip der Streuung von Röntgenstrahlung an Festkörpern wird heutzutage in sehr vielen Gebieten der Naturwissenschaft und Technik als auch für verschiedenste Zwecke in der Industrie angewandt. So können neben strukturellen Analysen in der Größenordnung von wenigen Å zum Beispiel auch biologische Mechanismen beobachtet, analysiert und verstanden werden. In der Industrie findet diese experimentelle Methode im Bereich der Prozessanalyse, sowie der Prüfung von Werkstoffen, Bauteilen bzw. Prototypen zunehmend Anwendung.

Bei der elastischen Streuung werden zwei Arten voneinander unterschieden, zum einen die Diffraktion, die oft auch als Weitwinkelstreuung bezeichnet wird, und zum anderen die Kleinwinkelstreuung bzw. diffuse Streuung (Abbildung 1.7). Die Diffraktion wird vor allem zur Untersuchung von kristallinen Werkstoffen mit geordnetem Aufbau verwendet. Dabei entspricht der Gitterebenenabstand der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge der Strahlung ( $d \sim \lambda$ ). Bei Proben mit großen, unterschiedlichen Distanzen zwischen den Streuobjekten (Objekte innerhalb des Probenvolumens, an denen die Strahlung gestreut wird) bzw. bei Objekten, die selbst „groß“ im Vergleich zur Wellenlänge sind, wird die Kleinwinkelstreuung eingesetzt, da durch den reziproken Raum, in dem die Streubilder dargestellt werden große Distanzen zu kleinen Streuwinkeln führen. Die Streuobjekte können Atome, Moleküle, Cluster wie auch Poren sein.



**Abb.1. 7: Unterschied zwischen Röntgenkleinwinkelstreuung (orange) und der Röntgenweitwinkelstreuung (rot), der Primärstrahl ist gelb gekennzeichnet. [16]**

In dieser Diplomarbeit wurde Röntgenstrahlung zur strukturellen Analyse mit Hilfe der Kleinwinkelstreuung eingesetzt. Natürlich ist es auch möglich andere Arten von Strahlung, wie zum Beispiel Neutronen- oder Elektronenstrahlung zu verwenden. Der Einsatz der verschiedenen Arten ist stark von der Probe, deren Dicke und der Probenumgebung abhängig, und wird zur Erreichung eines

maximalen Kontrastes, der noch im Laufe dieses Kapitels näher besprochen wird, angepasst.

Die Auswertung der erhaltenen Daten der Röntgenkleinwinkelstreuung, die im Kapitel 1.4.2 im Detail erklärt wird, wurde qualitativ durchgeführt. Es wurde nur die elastische Streuung beachtet die in der nachfolgenden Erklärung behandelt wird. Kurz beschrieben wird auch die Absorption des Primärstrahls.

Die Streubilder der verwendeten Proben weisen eine sehr starke Asymmetrie auf, die durch die vorhandene Holzstruktur auf der Nanometerebene erklärt werden kann. Dies lässt sich sehr gut am Beispiel der Abbildung 1.8 erkennen, das ein typisches Streubild senkrecht zur Faserrichtung (symbolisch als schwarzer Zylinder in der Abbildung eingezeichnet) des Holzes darstellt.

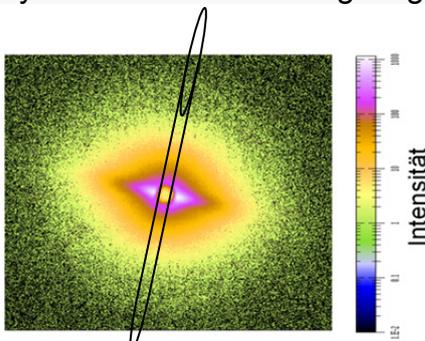


Abb.1. 8: Streubild einer Holzkeramik senkrecht zur Längsrichtung der Holzfaser

Bei der Betrachtung dieser Abbildungen ist immer daran zu denken, dass Streubilder "reziproke" Bilder der Proben sind, und dadurch große Strukturen klein, sowie kleine groß dargestellt werden. Dieses Verhalten wird in Abbildung 1.9 veranschaulicht. In dieser Abbildung ist auch der Einfluss der Strahlungsrichtung bezüglich der Lage zur Längsachse der Fibrille, wie sie im Holz vorkommt gut zu erkennen.

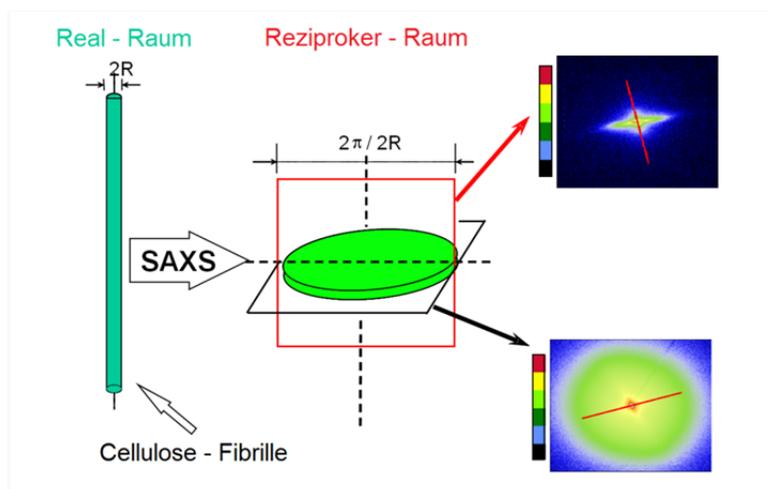


Abb.1. 9: Darstellung eines Zylinders im reziproken Raum [19]

Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass bei der Röntgenkleinwinkelstreuung von Holz statistisch hauptsächlich die schon erwähnte S2 Holzzellwand erfasst wird, die auch bei der Holzkeramik verantwortlich für den Erhalt der Struktur sein soll und deren mikrofibrillärer Winkel das Streubild stark beeinflusst. Nähere Informationen können z.B. aus der Arbeit von Atul S. Despande et al [20], entnommen werden.

### 1.4.1 Grundlagen der Streuung mit Bezug auf die Kleinwinkelstreuung

Die Theorie, die den Kapiteln 1.4.1 sowie 1.4.2 zu Grunde liegt, stammt aus den Werken:

Small angle X-ray scattering von Glatter und Kratky [21], X-Rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter von Lindner und Zemb [22], Small-Angle Scattering of X-Rays von Guinier und Fournet [23], Nanostructure of natural cellulose and cellulose composites. X-ray investigation of the cell wall of Picea abies von H. F. Jakob [24], Sorption von Fluiden in mesoporösen Silicamaterialien von Dirk Mütter [25], Peter Fratzl [26], als auch Vorlesungsunterlagen von Oskar Paris und Peter Fratzl [27].

Bei der Wechselwirkung von Strahlung mit Materie kann es zu drei verschiedenen Prozessen kommen. Den intensitätsmäßig größten Anteil nimmt dabei der nicht gestreute Strahl ein, der ohne Wechselwirkung durch die Probe hindurch geht, und vor dem Detektor vom Strahlungsfänger (Beamstop) aufgefangen wird (Abbildung 1.10). Der Strahlungsfänger ist notwendig, da die Intensität dieses Teilstrahles so hoch ist, dass der Detektor Schaden nehmen würde. Die weiteren Wechselwirkungsprozesse sind der elastisch gestreute und der inelastisch gestreute Strahl. Ein sehr großer Anteil des Primärstrahles wird zusätzlich von der Probe absorbiert.

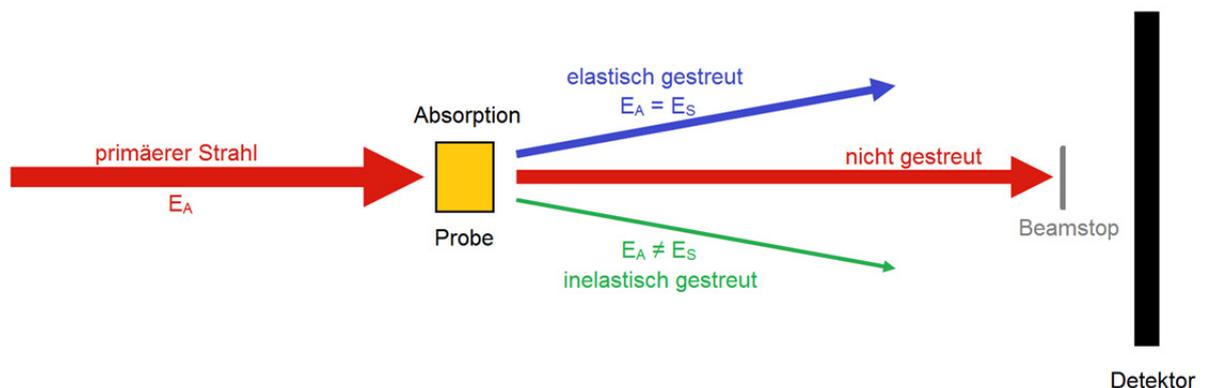


Abb.1. 10: Wechselwirkung von Strahlung mit Materie [16]

Als elastisch gestreut gilt ein Strahl, wenn seine Anfangsenergie  $E_A$  der Energie  $E_S$  der gestreuten Strahlung entspricht. Kommt es jedoch zu einer Änderung der Energie bei der Wechselwirkung mit der Materie so spricht man von inelastischer Streuung. Das kann auch durch die Wellenvektoren ausgedrückt werden, deren Betrag bei elastischer Streuung den selben Wert ergibt:

$$|\vec{k}_A| = |\vec{k}_S| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (12)$$

Bei inelastischer Wechselwirkung gilt:  $|\vec{k}_A| \neq |\vec{k}_S|$ .

Wird ein Strahl an der Probe um den Winkel  $2\theta$  gestreut, so ergibt die Differenz der beiden Wellenvektoren den Streuvektor  $\vec{q}$ , dessen Betrag für elastische Streuung wie folgt vom Winkel abhängig ist:

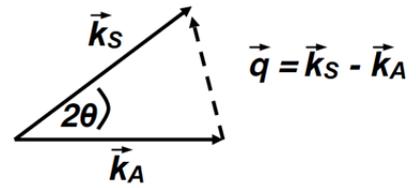


Abb.1. 11: Streuvektor

$$|\vec{q}| = |\vec{k}_S - \vec{k}_A| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (13)$$

In Gleichung (13) stellt  $\vec{k}_S$  den Wellenvektor der gestreuten Strahlung bei elastischer Streuung und  $\vec{k}_A$  den Anfangsstreuvektor dar. Die folgenden Beschreibungen des Streuprozesses beziehen sich ausschließlich auf elastisches Streuverhalten.

Ein weiterer wichtiger Punkt bei Streuexperimenten ist die Mehrfachstreuung, die durch die Wechselwirkung mehrerer Objekte mit dem gleichen Photon der Strahlung verursacht wird. Das bedeutet, dass eine Welle beim Durchwandern der Probe nach der Streuung an einem Streuobjekt an weiteren Streuobjekten gestreut wird, bis die Welle die Probe wieder verlässt. Um dieses Phänomen zu vermeiden ist zu empfehlen, die Probendicke stark zu reduzieren, ohne dabei die zu untersuchende Struktur zu beeinflussen bzw. zu vernichten.

Die Strahlung, die für die Streuexperimente verwendet wird, wird analytisch mit Hilfe einer monochromatischen, ebenen Welle dargestellt deren Amplitude und Phase in der Gleichung (14) dargestellt sind.

$$A_j(\vec{r}, t) = A_0 e^{i(\vec{k}_i \vec{r} - \omega t)} \quad (14)$$

Da bei Streuexperimenten nur Intensitäten anstatt der Amplituden gemessen werden können, benötigt man die Darstellung der Intensität, die mit Hilfe des Detektors registriert wird. Dabei wird wiederum die Streuintensität aus den einzelnen Amplituden der gestreuten Wellen errechnet und kann auf folgende Weise dargestellt werden:

$$I(\vec{q}) = I_0 \left| \sum_n b_n e^{i\vec{q}\vec{r}_n} \right|^2 \quad (15)$$

Diese allgemeine Darstellung setzt sich aus der Anfangsintensität  $I_0$ , die von den experimentellen Parameter abhängig ist, der Streulänge  $b_n$  sowie dem Term  $e^{i\vec{q}\vec{r}_n}$ , der die einzelnen gestreuten Wellen beschreibt und als Phasenfaktor bekannt ist, zusammen.

Bei der Kleinwinkelstreuung wird die Gleichung der Intensität als Integral dargestellt:

$$I(\vec{q}) = I_0 \left| \int_V \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3r \right|^2. \quad (16)$$

Die Streulängendichte  $\rho(\vec{r})$  ersetzt hierbei die Streulänge  $b_n$ .

Für ein Zwei-Phasen System, wie es im Falle der Holzkeramik näherungsweise vorliegt, wird die Intensität mit der Gleichung (17) bestimmt, wenn der Streukontrast  $\Delta\rho^2 = (\rho_A^e - \rho_B^e)^2$  bekannt ist, der bei Kenntnis der Phasen errechnet werden kann.

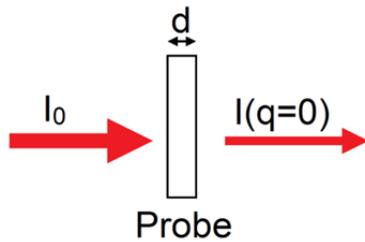
$$I(\vec{q}) = I_0 (\rho_A^e - \rho_B^e)^2 \left| \int_V e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3r \right|^2 \quad (17)$$

Hierbei entspricht  $\rho^e$  der Elektronendichte für die zwei verschiedene Phasen A und B, die bei Holzkeramik das Vakuum in den Poren und die Matrix symbolisieren. Bei einem Sorptionsprozess wird das Vakuum nach und nach durch das Adsorptiv ersetzt. Dadurch muss das 2-Phasensystem durch ein 3-Phasensystem ersetzt werden, weshalb die Darstellung der Intensität in Gleichung (17) genau genommen nur für eine komplett leere bzw. volle Probe gültig ist. Bei einer leeren Probe entspricht  $\rho_B^e$  der Elektronendichte des Vakuums respektive null, und bei voller Probe der Elektronendichte des Adsorptives, während  $\rho_A^e$  in beiden Fällen die Elektronendichte der Silica-Matrix entspricht.

Wichtig zu beachten ist, dass bei Streuexperimenten zur Untersuchung der Struktur und der Strukturänderung während eines Sorptionsprozesses an Holz bzw. Holzkeramik die Röntgenstrahlung senkrecht auf die Fibrillen treffen muss, da nur so keine Punktsymmetrie am Detektor vorherrscht, und es somit möglich ist Änderungen bezüglich der Geometrie zu detektieren. Dabei wird die Fibrille analytisch als ein Zylinder angesehen, worauf bei der Auswertung zu achten ist, da die Intensität sehr stark von der Geometrie abhängig ist. So ergibt sich für die Intensität eines Zylinders mit der Höhe H und dem Radius R:

$$I(q) = I_0 \frac{\sin^2\left(\frac{q_z H}{2}\right)}{\left(\frac{q_z H}{2}\right)^2} \frac{J_1^2\left(R\sqrt{q_x^2 + q_y^2}\right)}{\frac{R\sqrt{q_x^2 + q_y^2}}{2}}. \quad (18)$$

Die Variablen  $q_x$ ,  $q_y$  und  $q_z$  beschreiben hierbei die Koordinaten des Streuvektors  $\vec{q}$ , die Funktion  $J_1$  wird als Bessel-Funktion bezeichnet.



**Abb.1. 12: Transmission durch eine Probe der Dicke  $d$  [16]**

### Transmission:

Eine wichtige Rolle für die Korrektur der gemessenen Intensitäten spielt die Transmission, die das Verhältnis zwischen der Intensität nach der Probe  $I(q=0)$ , und der Intensität vor der Probe  $I_0$  (siehe Abbildung 1.12), angibt.

$$\tau = \frac{I(q=0)}{I_0} = e^{-\mu d} = e^{-\frac{d}{\Lambda}} \quad (19)$$

Die Abschwächung der Intensität der Strahlung ist einerseits auf die Absorption, andererseits auf die Streuung zurückzuführen. In der Gleichung (19) entspricht die Variable  $\mu$  [Länge<sup>-1</sup>] dem linearen Abschwächungskoeffizienten und  $\Lambda = 1/\mu$  der freien Weglänge. Diese gibt die Distanz zwischen zwei Stoßprozessen bzw. die Distanz zwischen dem Eintritt der Strahlung in die Probe und dem ersten Zusammenstoß dieser mit einem Streuobjekt an.

### 1.4.2 Gesetze der Kleinwinkelstreuung

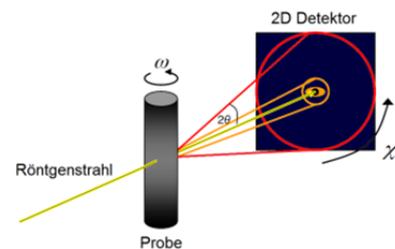
In diesem Kapitel werden Gesetze vorgestellt, mit deren Hilfe, die ermittelten Daten ausgewertet und analysiert werden. Sie erlauben es, Schlussfolgerungen bezüglich des Aufbaues der Holzkeramik, sowie der mengenmäßigen Verteilung der einzelnen Bestandteile zu ziehen.

### Radiale und sphärische Mittelung:

Mit Hilfe der radialen und sphärischen Mittelung werden die Intensitäten aus den gemessenen Streudaten errechnet wobei die zwei, bzw. dreidimensionalen Funktionen die den Streudaten zu Grunde liegen auf Funktionen mit nur einem Parameter reduziert werden.

Dabei hängt es von der Art der Probe ab, welche Mittelung dafür verwendet wird.

Die radiale Mittelung findet ihre Anwendung bei unorientierten Proben, wie etwa Pulver oder Flüssigkeiten mit zufälliger Orientierungsverteilung. Bei solch einer isotropen Anordnung erhält man, wie in Abbildung 1.13 und Abbildung 1.14 erkennbar, konzentrische Kreise und eine radiale Mittelung ist äquivalent zu einer sphärischen Mittelung.



**Abb.1. 13: Position der Winkel [16]**

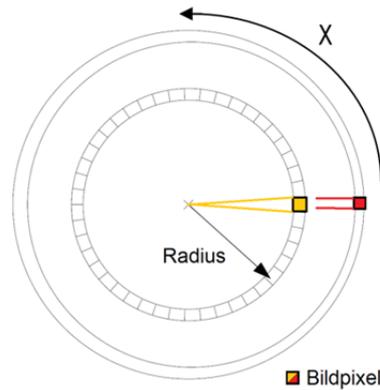


Abb.1. 14: Streubild einer unorientierten Probe

$$I_s(q) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} I(q, \chi) d\chi \quad (20)$$

Die Gleichung (20) gibt die Streuintensität  $I_s(q)$  für einen bestimmten  $q$ -Wert an, die aufgrund der unorientierten Probe nicht vom Winkel  $\chi$  abhängig ist und sich durch die Aufsummierung über den kompletten Winkelbereich ergibt. Dabei wird für jedes Pixel am Detektor, das auf einem bestimmten Radius liegt, die Intensität bestimmt und der Mittelwert daraus errechnet [28]. Die Mittelung verbessert also die Statistik im Vergleich zu einem Schnitt in eine beliebige Richtung.

Eine sphärische Mittelung kann bei Daten angewendet werden, die bei Versuchen mit Proben, deren Symmetrieachse sich in einer definierten Lage zur Strahlrichtung befindet, generiert werden. Durch die spezielle Beziehung der Probe mit dem Strahl verliert die Probe auf dem Detektor seine Rotationssymmetrie, wodurch es möglich wird, die Form und Ausrichtung der Streuobjekte zu bestimmen und somit die Struktur der jeweiligen Probe genau zu untersuchen. Die Streubilder der Intensitäten bei einem bestimmten  $q$ -Wert besitzen deshalb nicht mehr die Form von konzentrischen Kreisen, wodurch die Intensität auch von der Probenorientierung  $\omega$  abhängig ist.

$$I_s(q) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi I(q, \chi, \omega) \sin\chi \, d\chi d\omega \quad (21)$$

Die zylindrische Struktur, die bei den Proben, die für diese Arbeit heran gezogen wurden, vorliegt, ist ein Spezialfall, bei dem die Vereinfachung der Gleichung (22) gilt, sofern die Zylinderachse senkrecht zum Primärstrahl, also in der Detektorebene liegt.

$$I(q, \chi, \omega) = I(q, \chi) \quad (22)$$

Bei dieser Vereinfachung ist aber zu beachten, dass die sphärische Mittelung trotzdem nicht der radialen Mittelung entspricht.

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^\pi I(q, \chi) \sin \chi \, d\chi \neq \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} I(q, \chi) d\chi \quad (23)$$

### Guinier Näherung:

Mit Hilfe dieser Näherung wird das Verhalten der Streuintensität im Bereich sehr kleiner  $q$ -Werte und somit großer Strukturen, wie zum Beispiel Mesoporen, beschrieben. Der Gleichung (24) nach entspricht die Intensität im Bereich kleiner  $q$  bei der Auftragung  $I_s$  über  $q$  der Form einer Gaußkurve.

$$I_s(q) = I_0 \Delta\rho^2 N v^2 e^{-q^2 R_g^2 / 3} \quad (24)$$

Bei dieser sphärisch gemittelten Intensität gibt  $\Delta\rho^2$  das Quadrat des Elektronendichteunterschiedes der verschiedenen Phasen und somit den Kontrast an,  $N$  die Anzahl der identischen, unabhängigen Streuobjekte mit dem Volumen  $v$ , und  $R_g$  stellt den Gyrationradius (radius of gyration) dar, der folgendermaßen gebildet wird:

$$R_g^2 = \frac{1}{v} \int_v \vec{r}^2 d^3r \quad (25)$$

daraus folgt z.B. für eine Kugel:

$$R_g = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^4 dR = \frac{3}{5} R^2 \quad (26)$$

In Formel (26) gibt  $R$  den Radius der Kugel an, wodurch es möglich ist, Aussagen über Größe der Streuobjekte zu treffen, wenn deren Form bekannt ist.

Die Auswertung mit Hilfe der Guinier Näherung liefert die mittlere Ausdehnung im Bereich kleiner  $q$ -Werte der Streuobjekte.

Um die Gültigkeit der Guinier Näherung zu gewährleisten müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein, die von den Proben dieser Arbeit jedoch nicht alle erfüllt werden, daher sind diese Auswertungen mit gewissem Vorbehalt behaftet.

- Das System muss stark verdünnt vorliegen, um eine Wechselwirkung der Streuobjekte ausschließen zu können.
- Die Struktur der Probe muss isotrop sein, das heißt es darf keine Vorzugsrichtung in der Probe geben.
- Das Produkt aus Streuvektor und Gyrationradius muss kleiner als eins sein ( $qR_g < 1$ ) für den Bereich der Auswertung.

Für polydisperse Systeme ist es möglich mittels des Gyrationradius  $R_g$  den Guinierradius  $R_G$  zu bestimmen:

$$R_G = \sqrt{5/3} R_g = \sqrt{\frac{\langle R^8 \rangle}{\langle R^6 \rangle}} \tag{27}$$

Da sich  $R_G$  aus dem Quotienten aus dem achten und sechsten Moment ergibt, werden große Radien in der Größenverteilung hervorgehoben.

**Porod-Gesetz:**

Die sphärisch gemittelte Streuintensität ist zufolge dieses Gesetzes, das seine Gültigkeit für alle Zwei-Phasen Systeme mit scharfen Grenzflächen hat, wie in Gleichung (28) gegeben:

$$I_s(q) = \frac{I_0 2\pi \Delta\rho^2 \sigma}{q^4} = \frac{P}{q^4} \tag{28}$$

Dabei wird die Porod-Konstante  $P$  aus der Anfangsintensität  $I_0$ , dem Kontrast  $\Delta\rho^2$ , sowie der Gesamtgrenzfläche pro Einheitsvolumen  $\sigma$  zusammengesetzt. Das Porod-Gesetz beschreibt das Verhalten der Streuintensität im asymptotischen

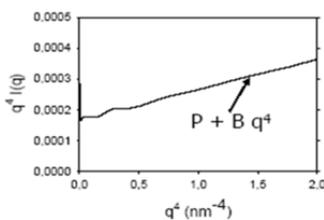


Abb.1. 15:  
Porod Plot [27]

Grenzfall  $qR \gg 1$ , wobei  $R$  die repräsentierende Länge der Probeninhomogenität ist. (z.B. der Gyrationradius)

Trägt man  $Iq^4$  über  $q^4$  auf, so weist der Graph (Abbildung 1.15) bei großen  $q$  einen linearen Bereich auf, deren Ordinatenabschnitt der Porod-Konstante  $P$  und die Steigung  $B$  dem konstanten Anteil der inkohärenten Streuung entspricht, der üblicherweise unabhängig von  $q$

ist. Das Porod-Gesetz definiert die Gesamtgrenzfläche zwischen zwei Phasen und ist daher sehr wichtig für die Beschreibung von mikro- und mesoporösen Materialien. Im Vergleich zur  $N_2$ -Sorptions kann damit beispielsweise auch geschlossene Porosität detektiert werden.

**Integralintensität (Invariante):**

Ebenso wie das Porod-Gesetz ist die Invariante nur gültig für Zwei-Phasen Systeme mit scharfen Grenzflächen und nach sphärischer Mittelung. Aus der Gleichung (29) kann die analytische Zusammensetzung der Invariante entnommen werden.

$$\tilde{I} = I_0 \int_0^\infty I_s(q) q^2 dq = I_0 2\pi^2 \Delta\rho^2 \Phi(1-\Phi) \tag{29}$$

Ist der Kontrast, der gegeben ist durch das Quadrat der Dichtedifferenz  $\Delta\rho^2$ , und die Anfangsintensität  $I_0$  (instrumentale Konstante) bekannt, so ist es möglich mit der Invariante die absoluten Volumenanteile  $\Phi$  und  $1-\Phi$  der Phasen zu bestimmen.

Andererseits kann man bei konstantem Volumenanteil Kontraständerungen, z.B. durch die Aufnahme von Flüssigkeiten in Poren studieren, vorausgesetzt die Flüssigkeit besitzt die selbe Elektronendichte wie die feste Matrix, da ansonsten das 2-Phasenmodell nicht gültig ist [29].

Bei unterschiedlicher Elektronendichte von Adsorptiv und Adsorbent muss die Invariante erweitert werden um für ein 3-Phasensystem gültig zu sein. Die Gleichung (30) gibt eine alternative Art zur Darstellung der Invariante an:

$$\tilde{I} = I_0 \overline{\eta^2} 2 \pi^2. \quad (30)$$

Für eine 2-Phasenstruktur wird  $\overline{\eta^2}$  wie schon aus Gleichung (29) ersichtlich folgendermaßen angegeben:

$$\overline{\eta^2} = \Delta \rho^2 \Phi(1-\Phi). \quad (31)$$

Wird aber eine 3-Phasenstruktur betrachtet muss  $\overline{\eta^2}$  allgemein angeschrieben werden:

$$\overline{\eta^2} = \sum_{i=0}^N \Phi_i \cdot (\rho_i - \bar{\rho})^2, \quad (32)$$

wobei  $\bar{\rho}$  für die mittlere Dichte ( $\bar{\rho} = \sum_{i=0}^N \Phi_i \cdot \rho_i$ ) steht.

### Durchschusslänge:

Dividiert man die Invariante durch die Porod-Konstante so erhält man die Porod-Länge, auch mittlere Durchschusslänge genannt. Diese ist, wie aus Gleichung (33) ersichtlich, unabhängig vom Kontrast, wie auch von  $I_0$  und ist damit experimentell besonders einfach zu bestimmen.

$$T = \frac{4 \tilde{I}}{\pi P} = 4 \frac{\Phi(1-\Phi)}{\sigma} \quad (33)$$

## 2 Experiment

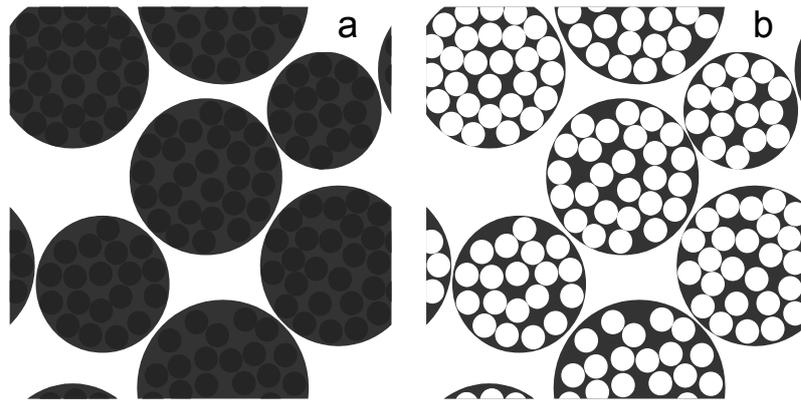
### 2.1 Probenherstellung

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben, wurden von Daniel Van Opdenbosch an der TU München im Rahmen eines Kooperationsprojektes produziert und zur Verfügung gestellt. Die genauen Prozessparameter sind aus der Arbeit [30] zu entnehmen. Um ein grundlegendes Wissen über das Verfahren zur Umwandlung von natürlichen in synthetische Materialien mit Erhalt der Struktur zu erlangen, sind auch noch die Arbeiten von Zollfrank et al [31] und Paris et al [10] zu empfehlen. In dieser Arbeit sind nur die wichtigsten Schritte angeführt.

Die Herstellung der Holzkeramik ist in fünf Prozessschritte gegliedert [5]. Diese sind: Extraktion, Delignifizierung, Funktionalisierung, Infiltrierung, und die anschließende Kalzinierung.

Bei der Extraktion werden aus den Poren des Holzes alle vorhandenen Harze und Nährstoffe mittels organischer Lösungsmittel entfernt [30], [32]. Bei der Delignifizierung wird das Lignin (Bindemittel zwischen den in Hemicellulose eingebetteten Cellulosefibrillen Abbildung 2.1) teilweise aus dem Holz gelöst, wodurch Hohlräume entstehen. Das Tetraethyl Orthosilikat (TEOS) wird vermutlich insbesondere von der hydrophilen, quellbaren Hemicellulose während des Prozessschrittes der Infiltrierung aufgenommen. Die Aufnahme kann vor der Infiltrierung noch mittels chemischer Quellmittel (Maleinsäure (MA)) gesteigert werden um einen mengenmäßig größeren Anteil an Keramik zu erhalten. Das so erhaltene Material wird dann als MA-funktionalisiert bezeichnet. Als letzter Prozessschritt wird dann das mit TEOS vollgesaugte Holz getrocknet und bei ca. 500 °C ausgebrannt, wodurch nur noch die Keramik mit der Struktur der Holzzellwände übrig bleibt. Bei dieser Temperaturbehandlung bzw. auch schon teilweise bei der Trocknung findet eine Kondensationsreaktion statt, bei der das TEOS in Silica umgewandelt wird. Da die Cellulose, die in der Hemicellulose eingebettet ist, kein TEOS aufnimmt und als letzter Bestandteil bei der Kalzinierung verbrannt wird, bleiben in der Keramik Poren in der Größe von Cellulosefibrillen ca. 2-3 nm zurück. Auch im Bereich zwischen den einzelnen Fibrillen, in denen sich die Cellulosefibrillen und die Hemicellulose befindet, bilden sich Hohlräume, die in der Größenordnung von 8-10 nm liegen. Um sich einen Überblick über den Sol-Gel Prozess zu verschaffen sind der Artikel von Larry L. Hench und Jon K. West [33], oder auch das Buch von Ulrich Schubert und Nicola Hüßing [34] zu empfehlen.

Der Kalzinierungsvorgang soll in der folgenden Abbildung (Abbildung 2.1) verdeutlicht werden. Zu sehen ist die Änderung des Verhältnisses der Elektronendichte während der Wärmebehandlung. Man kann erkennen, dass zu Beginn die Cellulose nach wie vor existiert und sich somit kaum von der mit TEOS vollgesaugten Hemicellulose unterscheidet. Nach dem Ausbrennen lässt sich ein sehr starker Kontrast zwischen dem Silica und den ausgebrannten und dadurch mit der bei der Kalzinierung vorherrschenden Atmosphäre gefüllten Bereichen, detektieren. Verdeutlicht ist auch, dass in den Bereichen des Lignins große Hohlräume bzw. Poren aufgrund der Delignifizierung entstehen [3].



**Abb.2. 1** Kalzinierungsprozess: a) extrahierte und infiltrierte Probe mit Weiß für Mesoporen und Schwarz für infiltrierte bzw. gefüllte Bereiche; b) kalzinierte Probe mit Mikroporen anstatt der Cellulose [3]

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden auf drei verschiedene Arten hergestellt. Die Bedeutung der Namen und die Art der Herstellung kann aus Tabelle 2.1 entnommen werden. Im weiteren Verlauf werden nur noch die Probenbezeichnungen verwendet. Bei genauer Betrachtung der Tabelle 2.1 kann man erkennen, dass dem Herstellungsprozess mit jeder Probe ein neuer Arbeitsschritt hinzugefügt wird. So unterscheiden sich die Extr2infKalz Probe und die Delig2infKalz Probe durch den Arbeitsschritt der Delignifizierung. Vergleicht man nun die MA2infKalz Probe mit der Delig2infKalz Probe so kann man erkennen, dass für die Herstellung die Funktionalisierung mit Maleinsäure durchgeführt wurde.

Tab.2. 1: Probenarten und Herstellung

Probenbezeichnung:	Herstellung:
Extr2infKalz	<b>Extrahiert, 2-fach infiltriert, Kalziniert</b>
Delig2infKalz	Extrahiert, <b>delignifiziert, 2-fach infiltriert, Kalziniert</b>
MAinfKalz	Extrahiert, delignifiziert, funktionalisiert mit <b>Malein Säure, infiltriert, Kalziniert</b>
MA2infKalz	Extrahiert, delignifiziert, funktionalisiert mit <b>Malein Säure, 2-fach infiltriert, Kalziniert</b>

Aus der Arbeit von Fritz-Popovski [3] kann entnommen werden, dass die Probenqualität mit geringerem Herstellungsaufwand, das bedeutet ohne Delignifizierung und Funktionalisierung, abnimmt und die hierarchische Struktur des Holzes für die Extr2infKalz Probe nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

In der Arbeit von Daniel Van Opdenbosch [30] sind auch rasterelektronenmikroskopische (REM) Abbildungen (Abbildung 2.2) gemacht worden, die zu einer Vorabaussage über den Erhalt der hierarchischen Struktur des Holzes verleiten.

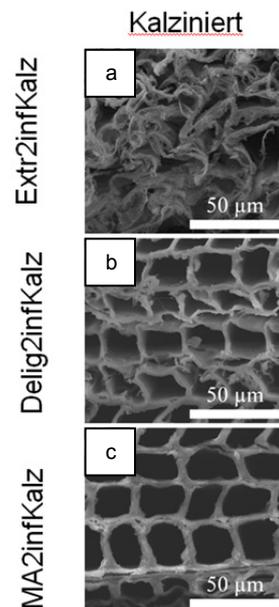


Abb.2. 2: REM Aufnahmen von Kalzinierten Proben [30]

Die REM Aufnahmen legen nahe, dass bei den Proben MA2infKalz und Delig2infKalz die Mikrometerstruktur sehr gut erhalten bleibt, auch wenn klar ersichtlich ist, dass die Struktur der MA2infKalz Probe deutlich besser und stabiler zu sein scheint. Bei der Delig2infKalz Probe ist zu erkennen, dass die Zellwände nur zum Teil ihre ursprüngliche Form besitzen und einige geknickt sind. Die

Extr2infKalz Probe hingegen weist deutlich den Verlust der ursprünglichen Struktur auf. Diese Aussage deckt sich mit den Ergebnissen von Fritz Popovski.

Die Probe MAinfKalz stammt aus der Arbeit von Fritz-Popovski und dient als Referenz, um abklären zu können, ob die verwendeten Proben ein vergleichbares Verhalten aufweisen, wie jene der vorangegangenen Arbeiten. Die Referenzprobe hat sich vor den Messungen im extrahierten, delignifizierten, funktionalisierten und infiltrierten Zustand befunden und wurde im Labor in einem Drehstromofen kalziniert. Dabei wurde die Temperatur alle 10 min um ca. 30-40 °C erhöht, wobei die Temperatursteuerung manuell über Ein- und Ausschalten des Ofens geregelt wurde. Gemessen wurde die Temperatur mit Hilfe eines Thermoelementes, das sich in der Mitte des Ofens befunden hat. Da sich die Probe jedoch in einer Glasschale unmittelbar an der Ofenwand befunden hatte, stimmte die Probentemperatur mit der gemessenen Temperatur nicht überein. Auch die Reaktionszeit des Ofens auf das Ein- und Ausschalten machte einen streng geregelten Kalzinierungsablauf kaum möglich.

Obwohl sich diese Referenzprobe stark im Prozess der Kalzinierung von den anderen Proben unterscheidet, sind die Ergebnisse der Versuche an dieser Probe trotzdem relevant für diese Arbeit. Zum einen kann man den Einfluss der Kalzinierung auf die resultierende Struktur abschätzen, und zum anderen lässt sich überprüfen ob sich die Struktur der Referenz und jene der anderen Proben ähneln. Diese Information ist wichtig, um ausschließen zu können, dass die gemessene Struktur nur in der verwendeten Probencharge auftritt.

Für denselben Zweck wie die MAinfKalz Probe ist auch noch eine Delig2infKalz Referenzprobe gemessen worden, die auch aus der Probensammlung von Gerhard Fritz-Popovski stammt, und ebenso am Synchrotron gemessen worden ist. Diese Probe hat sich vor der Messung für diese Arbeit jedoch schon im kalziniertem Zustand befunden.

## 2.2 Versuchsanlagen und Durchführung

### 2.2.1 Mikrowaage

Die Mikrowaage die zur gravimetrischen Messung von Isothermen dient ist eine Dauerleihgabe der Universität Berlin an das Physikinstitut der Montanuniversität Leoben. Während des Wiederaufbaues in Leoben sind einige Adaptionen, zum Teil im Rahmen dieser Diplomarbeit, am Aufbau und vor allem an der Software zur Aufzeichnung der Daten vorgenommen worden.

Die gravimetrische Gassorption ist eine mögliche Art zur Messung von Sorptionsisothermen. Bei dieser Variante wird direkt die Gewichtszunahme der Probe bei der Adsorption eines Gases, und somit die aufgenommene Menge des Gases gemessen. Diese Gewichtsmessung wurde für die Versuche dieser Diplomarbeit mittels einer Satorius Mikrowaage durchgeführt, die es ermöglicht bis zu  $0.1 \mu\text{g}$  genau zu messen. Neben der Gewichtszunahme muss auch noch der Druck, der an der Probe herrscht, aufgezeichnet werden, was mit Hilfe zweier Druckmessdosen durchgeführt wurde. Um den Druck bei verschiedenen Temperaturen normieren zu können, ist es auch notwendig den Sättigungsdampfdruck zu bestimmen. Dieser wurde mit Hilfe der Temperatur, die direkt an der Probe gemessen wurde, aus einer Tabelle übernommen. Die so erhaltenen Werte ergeben graphisch Sorptionsisothermen, wie sie im Kapitel 1.3 Gas-Sorption besprochen werden. Die Ergebnisse der Versuche werden in Kapitel 3.1 gezeigt.

Die Sorptionsanlage, deren Aufbau aus der Abbildung 2.3 entnommen werden kann, ist aus einem Adsorptions- (rot) und Desorptionsstrang (grün) aufgebaut.

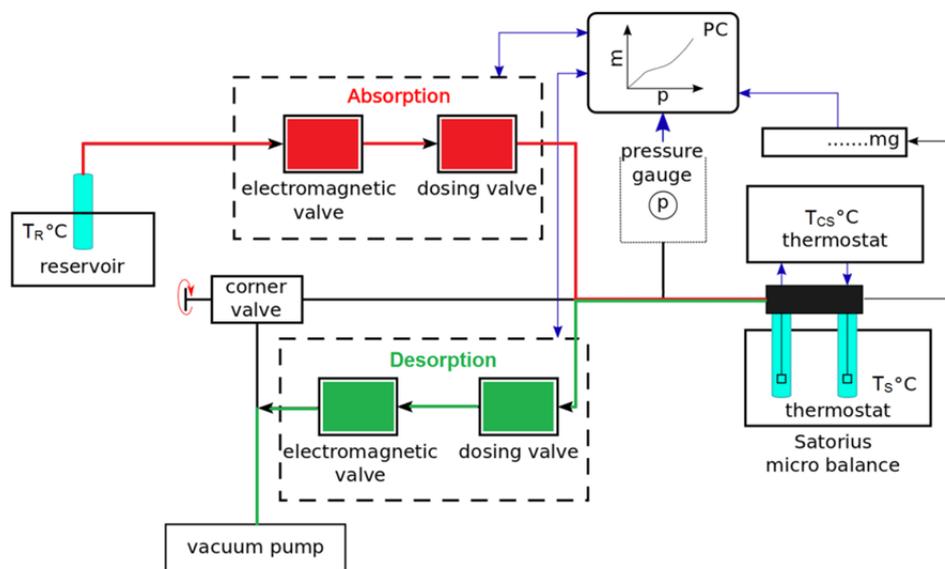


Abb.2. 3: Mikrowaage - Schematischer Aufbau [35]

Der Desorptionsstrang besteht aus einer Drehschiebervakuumpumpe der Firma Pfeifer, die mit einem Belüftungsventil und dem Eckventil verbunden ist. Das Eckventil ist ein mechanisches Ventil mit sehr großem Durchmesser, das zur Evakuierung der Versuchsanlage dient und durch seine Durchmessergröße für einen optimalen Wirkungsgrad der Pumpe sorgt. Für die computergesteuerte Durchführung der Desorption führt eine weitere Verbindung der Pumpe zu einem elektromagnetischen Dosierventil, das bei einer Messung so lange geöffnet wird, bis der gewünschte Druck erreicht ist, und solange geschlossen wird, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Der Desorptionsstrang führt vom elektromagnetischen Ventil weiter, vorbei an zwei Druckmessdosen hin zum Probenbehälter. Dieser Behälter besteht aus einem zylindrischen Quarzglasschälchen, das mit einem dünnen Goldfilm überzogen ist, um eine Reaktion des Schälchens mit dem Adsorptiv zu verhindern und somit eine Sorption bis zur Erreichung des Sättigungsdampfdruckes ausschließlich in der Probe zu garantieren. Zu diesem Zweck sind auch die Glaszylinder, die sich um das Probenschälchen und dem Referenzschälchen befinden, die an jeweils einer Seite des Waagenbalkens befestigt sind, mit Kohlenstoff beschichtet. Eine der Eigenschaften von Kohlenstoff ist nämlich die Hydrophobie, die eine Adsorption der meisten Adsorptive verhindert [36].

Am Anfang des Adsorptionsastes befindet sich das Reservoir für das Adsorptiv, das in einem Wasserbad auf eine Temperatur  $T_R$  von 23-25 °C (Temperatur wählbar von Raumtemperatur bis ca. 50 °C) aufgewärmt und gehalten wird. Dieses Reservoir ist mit einem Sperrventil mit der Vakuumpumpe verbunden, um zu ermöglichen, dass auch das Reservoir abgepumpt werden kann. Die Verbindung zu den Druckmessdosen, sowie dem Probenraum bildet ein elektromagnetisches Ventil, das genauso wie bei der Desorption computergesteuert ist. Nach diesem Ventil teilen sich der Adsorptionsstrang und der Desorptionsstrang dieselben Verbindungen.

Die Verbindungsstränge zwischen den Kreuzungspunkten (Rohrbauteilen mit Flanschen) der Apparatur, bestehen aus flexiblen Metallschläuchen und werden mit ISO KF FPM/Aluminium Dichtungen verbunden.

Zu Beginn einer jeden Messung wird der Probenhalter gefüllt und mittels Goldplättchen, die in die Referenzschale gelegt werden, wird der Waagebalken austariert. Danach muss die Anlage für mindestens 12 Stunden evakuiert werden, um die Probe von allen eingelagerten Flüssigkeiten und Gasen zu befreien und auch zu garantieren, dass sich keine Flüssigkeiten oder Gase innerhalb der Anlage befinden. Um das Ausgasen der Probe zu beschleunigen und zu

verbessern ist es auch möglich und sinnvoll den Glaszylinder, der die Probe umgibt, von außen zu beheizen.

Um mit der Messung zu starten muss noch die Software bezüglich der Anzahl an Messpunkten sowie des zu erreichenden Maximaldruckes eingestellt werden. Danach laufen sowohl die Adsorption, als auch die Desorption automatisiert ab. Eine genauere Beschreibung der Handhabung ist dem Anhang 7.1 Bedienung der Mikrowaage zu entnehmen.

### **2.2.2 COSCAD's (Combined Scattering and Adsorption System)**

Diese Versuchsanlage, die sich aus einem Sorptionssystem und einer Kleinwinkelstreuanlage zusammensetzt, wurde für den Zweck der Untersuchung des Sorptionsverhaltens mesoporöser Materialien im Rahmen der Doktorarbeit von M. Erko am Institut für Physik der Montanuniversität Leoben entwickelt, wobei es hierbei zu einer Kombination zweier verschiedener Untersuchungsmethoden kommt. Einerseits können mit dem Sorptionssystem volumetrisch Sorptionsisothermen gemessen werden und andererseits die strukturelle Änderung des Probenmaterials in der Größenordnung weniger Nanometer während der Sorption mit SAXS beobachtet werden. Das COSCAD System setzt sich aus 3 Hauptkomponenten zusammen.

Die Basis dieser Anlage bildet der sogenannte Nanostar (Abbildung 2.4), eine Kleinwinkelstreuanlage, die für den Einsatz in Labors konzipiert ist. Der Nanostar, der von der Firma Bruker-AXS (Karlsruhe, Deutschland) erzeugt wird, verfügt über eine Kupfer - Röntgenquelle, deren charakteristisches Spektrum von der K- $\alpha$  Linie dominiert wird. Der Röntgenstrahl wird mit Hilfe zweier parabolischer Göbel-Spiegel auf eine Breite von ca. 1 mm fokussiert und gleichzeitig monochromatisiert. Das Kleinwinkelstreumuster wird mit einem Bruker-AXS Hi-Star Area Detektor aufgezeichnet, dessen Abstand zur Probe variiert werden kann. So können die Abstände 0.16, 0.25 sowie 0.55 und 1.05 m eingestellt werden, die dazu führen, dass ein q-Bereich von 0.1 bis 10 nm<sup>-1</sup> verwirklicht werden kann.

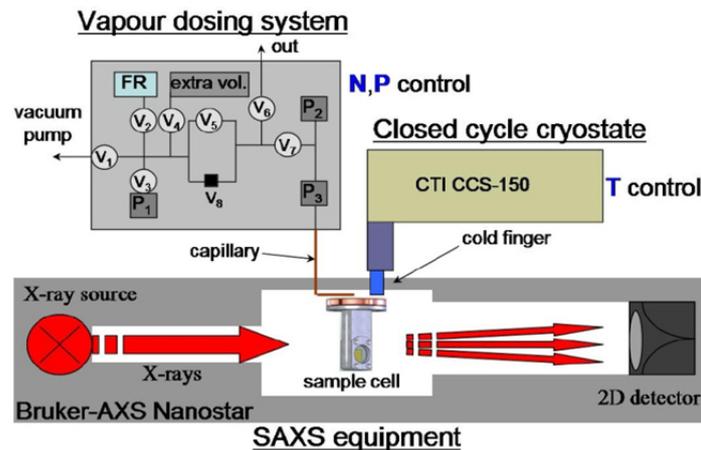


Abb.2. 4: Kleinwinkelstreuanlage mit Gasdosier-System [16]

Der wichtigste Teil zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens ist das Gas-Dosierung System (Abbildung 2.4 Vapour dosing system), das von Maxim Erko entwickelt und aufgebaut wurde. Diese ermöglicht einerseits eine automatische, kontinuierliche Befüllung der Probe mittels eines Sorptives bzw. eine manuelle, schrittweise Befüllung, die eine Equibrilierung des Gesamtsystems ermöglicht. Dieses System kann zusätzlich ausgeheizt bzw. beheizt werden, um eine gezielte Adsorption des Adsorptives in der Probe zu gewährleisten. Der Druck in diesem System wird mit Hilfe dreier Druckmessdosen gemessen, wobei zwei (P1 und P2 siehe Abbildung 2.4) von der Firma Oerlikon Leybold Vacuum (Köln Deutschland) stammen und einen Druckbereich von  $10^{-1}$ -1000 mbar abdecken. Die Druckmessdose P3 der Firma Pfeiffer Vacuum (Aslar, Deutschland) dient zur Detektion kleiner Drücke im Bereich von  $10^{-5}$  - 10 mbar und ist vor allem notwendig um die Dichtheit des Systems zu überprüfen. Die Notwendigkeit zweier Druckmessdosen im selben Druckbereich liegt darin, dass zur Errechnung der adsorbierten Gasmenge in der Probe, bei einer schrittweisen Sorption, der Druckunterschied zwischen bereitgestellter Gasmenge und aufgenommener Gasmenge benötigt wird. Der erste Druck wird mit Hilfe der Druckmessdose P1 gemessen, indem in das System aus dem Reservoir FR eine bestimmte Menge Gas geleitet wird. Nachdem FR wieder geschlossen wird, stellt sich ein konstanter Druck im System ein, wobei darauf zu achten ist, dass das Ventil V7, das das Dosier-System mit der Probe verbindet, geschlossen ist. Nun wird der Druck an P1 detektiert und danach V7 geöffnet. Nach einer entsprechenden Equibrilierungszeit kann der neu eingestellte Druck gemessen werden und bei genauer Kenntnis der einzelnen Volumen des Dosier-Systems, kann über die ideale Gasgleichung

$$\Delta n = \frac{\Delta p V}{RT} \quad (34)$$

(Gleichung (34)) die adsorbierte Gasmenge  $\Delta n$  berechnet werden.  $\Delta p$  entspricht dabei dem Druckunterschied,  $V$  dem Volumen,  $R$  der Gaskonstante und  $T$  der Temperatur, die bei der Adsorption vorherrscht.

Bei einer kontinuierlichen Messung kann eine Druckrampe, in dem dafür vorgesehenen Computerprogramm, eingestellt werden, die das Proportionsventil steuert. Die Größe der Ventilöffnung variiert dabei je nach Bedarf.

Der letzte Teil des COSCAD's wird vom Kühlungssystem, einem Closed Cycle Cryostat (CTI CSS-150 JANIS Research Company, Wilmington USA) gebildet. Dieses ermöglicht theoretisch eine Abkühlung der Probe auf bis zu 10 K. Um diese Temperatur auch zu ermöglichen wird derzeit ein Aufbau um den Probenhalter entwickelt, der den Kaltfinger vor Temperaturstrahlung abschirmt. Diese Strahlung ist dafür verantwortlich, dass es zur Zeit nur möglich ist Temperaturen von ca. 150 K zu erreichen. Die Pläne für die neue Probenumgebung sehen vor, dass um den Kaltfinger des Kryostaten eine abgeschlossene Kammer gebaut wird, die in die Probenkammer des Nanostars passt. In dieser Kammer ist es möglich ein Vakuum mit Drücken von  $10^{-5}$  mbar zu erzeugen, das sowohl konvektive Wärmeleitung, als auch Eisbildung am Probenhalter verhindert. An der Umsetzung dieses Planes wird zum Zeitpunkt der Entstehung dieser Diplomarbeit noch gearbeitet. Bei optimaler Realisierung sollten dann Probertemperaturen von mindestens 50 K erreicht werden, was zur Folge hätte, dass auch Stickstoffisothermen gemessen werden könnten.

### 3 Ergebnisse

Dieses Kapitel präsentiert die Ergebnisse, die zur Eruiierung der Struktur und des Sorptionsverhaltens der Holzkeramik durchgeführt worden sind. Zu aller erst wurden Sorptionsisotherme mit Hilfe der Mikrowaage gemessen, um eine ungefähre Porengrößenverteilung abzuschätzen. Danach ist die Struktur und Strukturänderung derselben Proben in-situ in der Labor-Kleinwinkelstreuunganlage mit Hilfe des COSCAD's bestimmt worden. Um die erhaltenen Ergebnisse noch zu untermauern, wurden zusätzlich N<sub>2</sub> Sorptionsmessung im Labor von Frau Prof. Nicola Hüsing an der Universität Salzburg durchgeführt, die in Kapitel 3.3 dargestellt sind.

Die Proben die den Ergebnissen zu Grunde liegen entsprechen jenen der Tabelle 1.2, wobei für alle Untersuchungsmethoden jeweils dieselben Probenstücke verwendet worden sind.

#### 3.1 Ergebnisse der Gassorption

Die gravimetrische Gassorption von Pentan ist gemessen worden, um die Porosität der Proben zu bewerten und einschätzen zu können. Dafür sind Isothermen mit 100 Messpunkten gemessen worden. Das bedeutet, dass in etwa alle fünf Millibar ein Messpunkt aufgenommen worden ist, da der Sättigungsdampfdruck von n-Pentan bei 17 °C (entspricht der Probentemperatur) 500,05 mbar beträgt. Bei der Aufzeichnung wird einerseits auf ein Druckgleichgewicht, andererseits auch auf ein Gewichtgleichgewicht gewartet, wobei sich zuerst das Druckgleichgewicht, in der, mit Hilfe der Software, bestimmten Zeit, einstellt, und danach das Gewichtgleichgewicht (nähere Information zu den Softwareeinstellungen sind aus dem Anhang 6.1 zu entnehmen). Das Gewicht darf dafür nur in einem prozentuellen Intervall schwanken, bevor über zehn gemessene Werte gemittelt wird. Die Temperatur, bei der alle Proben gemessen worden sind, beträgt 290 K, wodurch sich ein Sättigungsdampfdruck für das Adsorptiv Pentan von 500.05 mbar ergibt.

Der Druck normiert auf den Sättigungsdampfdruck des Adsorptives bei der eingestellten Temperatur wird bei den Isothermen auf der Abszisse aufgetragen. Auf der Ordinate befindet sich die gemessene Gewichtszunahme pro Gramm der gemessenen Probe. Diese Auftragung erlaubt einen direkten Vergleich aller gemessenen Proben miteinander.

Die erhaltene Isotherme für die MA2infKalz Probe ist aus Abbildung 3.1 zu entnehmen. Die Probe weist eine rasche Aufnahme des Adsorptives bei geringen Drücken auf. Es bildet sich auch eine Hysterese bei der Kapillarkondensation, und

somit bei der Füllung der Mesoporen im Bereich von  $0,4 p/p_0$ . Bis zu diesem Punkt kommt es zuvor zur Füllung der Mikroporen, als auch zur Bildung von Multilagen des Adsorptives in den Meso- und Makroporen. Kommt es zur Bildung einer Flüssigkeitsbrücke in Poren, dann werden diese schlagartig gefüllt, wodurch auch normalerweise ein Sprung in der Adsorptionskurve entsteht. Im Falle der gemessenen Probe kann ein Sprung nur in der Desorptionskurve erkannt werden, da hierbei vermutlich der Bottleneck-Effekt eine wichtige Rolle spielt. Dieser geht von der Annahme aus, dass der Zugang zu einem Teil der Meso- und Makroporen nur über kleinere Poren führt, weshalb es zur Entleerung dieser Poren erst kommen kann, wenn auch der entsprechende Druck (Vergleich mit Kelvingleichung (32)) erreicht wird. Da dazu ein geringerer Druck aufgrund der kleineren Poren notwendig ist, kommt es in den größeren Poren zu einer schlagartigen Entleerung bei Erreichung dieses um ein vielfaches geringeren Druckes. Bei der Adsorptionskurve ist zu erkennen, dass die Füllung der Poren kontinuierlich erfolgt.

Errechnet man mit Hilfe der Kelvingleichung (Gleichung 10) den zum Desorptionsdrucksprung gehörigen Porenradius, so erhält man eine Größenordnung von rund 2 nm, was an der Grenze von Mikro- und Mesoporen liegt.

$$r = \frac{2 \sigma_{lv} V_l^M}{RT \ln\left(\frac{p_v^r}{p_0}\right)} \sim 1.65 \text{ nm} \quad (10)$$

#### Parameter:

$\sigma_{lv}$ .....	Grenzflächenspannung
$V_l^M$ .....	Molekularvolumen
R .....	ideale Gaskonstante
$p_v^r$ .....	Druck zu einem bestimmten Zeitpunkt der Messung
$p_0$ .....	Sättigungsdampfdruck

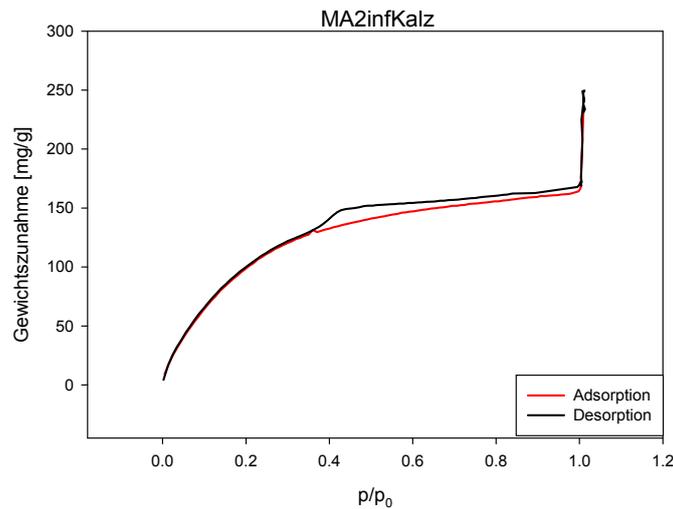
Tab. 3. 1: Parameter von n-Pentan

Sorptiv	$\sigma_{lv}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$V_l^M$ [ml/mol]	R [J/molK]	$p_v^r$ [mbar]	$p_0$ [mbar]
n-Pentan	16	114.5	8.3144621	~ 200	500.05

Die Holzkeramik lässt natürlich auch größere Poren erwarten, die sich aber über ein breites Porengrößenintervall gleichmäßig verteilen und somit zur kontinuierlichen Adsorption führen. Deshalb kann auch keine Stufe bei der Kapillarkondensation erkannt werden. Es gibt nur definierte Mikroporen im Bereich

von ca. 2 nm, die in einem schmalen Größenintervall definiert sind und einen statistisch bedeutenden Anteil an den Gesamtporen besitzen. Deshalb sind sie auch deutlich in der Sorptionsisotherme durch die Hysterese zu erkennen.

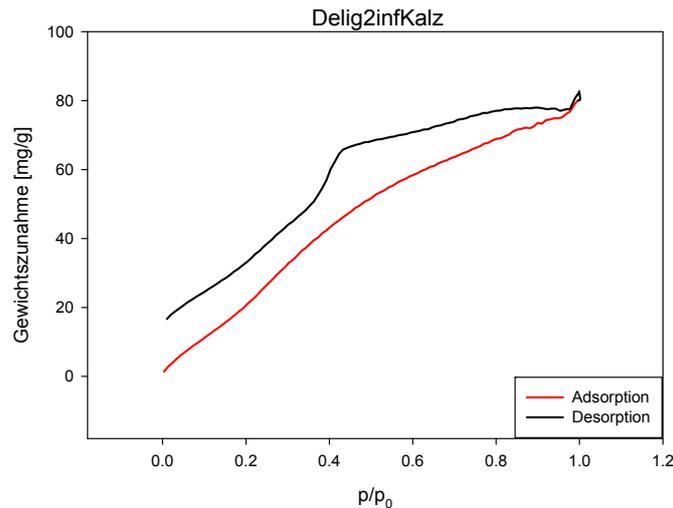
Vergleicht man die Form der Hysterese mit den in der Literatur angegebenen Formen (Kapitel 1.3), so ergibt sich, dass diese Art der Sorptionskurve bei Geometrien mit schlitzförmigen Poren auftreten kann.



**Abb.3. 1: MA2infKalz Isotherme**

Die Höhe des Abfalles der Hysteresekurve bei der Kapillarkondensation kann zur Abschätzung des Anteiles der definierten Poren gegenüber der Gesamtheit aller Poren genutzt werden. Da im Falle der MA2infKalz Probe die Gewichtsänderung oberhalb von  $p/p_0$  nur sehr gering im Verhältnis zur gesamten aufgenommenen Menge des Adsorptives ist, kann davon ausgegangen werden, dass Mesoporen einen kleineren Beitrag zur Gesamtporosität liefern.

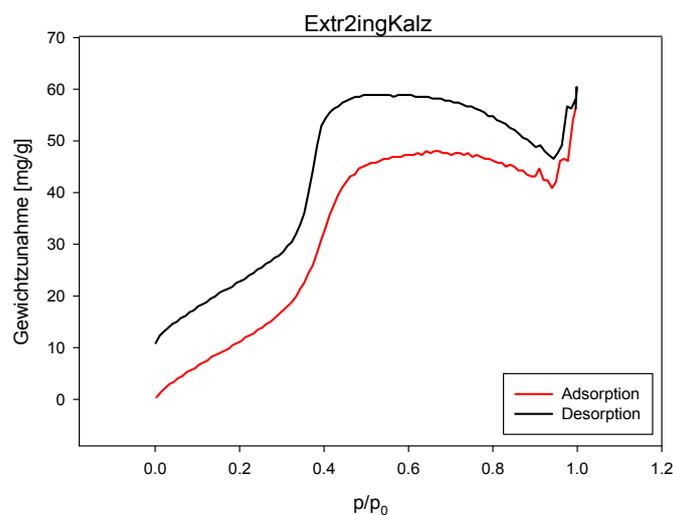
Als zweite Probe hatte Delig2infKalz angesichts der Ergebnisse der Arbeit von Fritz-Popovski [3] ein vergleichbares Ergebnis mit der MA2infKalz Probe erwarten lassen. Die Isotherme (Abbildung 3. 2) weist aber eine viel geringere Aufnahme des Adsorptivs auf, und eine sich nicht schließende Hysterese. Ersteres kann auf eine geringere Zahl an zugänglichen Poren hindeuten und das Zweite auf die Füllung von Poren, aus denen das Adsorptiv bei der Desorption nicht mehr entfernt wird. Das bedeutet, dass ein Teil des Adsorptives in der Probe gefangen bleibt. Dies könnte zur Schlussfolgerung führen, dass sich chemische Bindungen zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorbenten bei der Adsorption bilden (Chemisorption), die sich durch ein Vakuum nicht mehr lösen lassen.



**Abb.3. 2: Delig2infKalz Isotherme**

Bei der Delig2infKalz Probe lässt sich jedoch wiederum eine Hysterese erkennen, die erneut im Bereich von  $0,4 p/p_0$  auftritt und somit auf Poren mit einem Radius von rund 2 nm hindeutet. Im Bereich von  $0,8 p/p_0$  kann man eine leichte Schulter erkennen, die auf eine mögliche definierte Porengröße von rund 7-8 nm hindeuten kann.

Bei der extrahierten Probe (Abbildung 3.3) lässt sich eine sehr starke Gewichtszunahme im Bereich  $0.4 p/p_0$  feststellen. Diese weist darauf hin, dass es eine große Anzahl an Poren in der Größenordnung von 2nm gibt. Die niedrige Gesamtgewichtszunahme jedoch weist wiederum, wie schon bei der Delig2infKalz Probe, auf eine geringe Aufnahme des Adsorptives und somit auf eine geringe Gesamtanzahl an zugänglichen Poren hin.



**Abb.3. 3: Extr2infKalz Isotherme**

Die Gewichtsabnahme der Probe nach der Kapillarkondensation, die der Adsorptionsast zeigt, kann derzeit nicht gedeutet werden.

Vergleicht man alle gemessenen Isothermen direkt miteinander, wie es in der Abbildung 3.4 der Fall ist, so lassen sich die wesentlichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben deutlich erkennen.

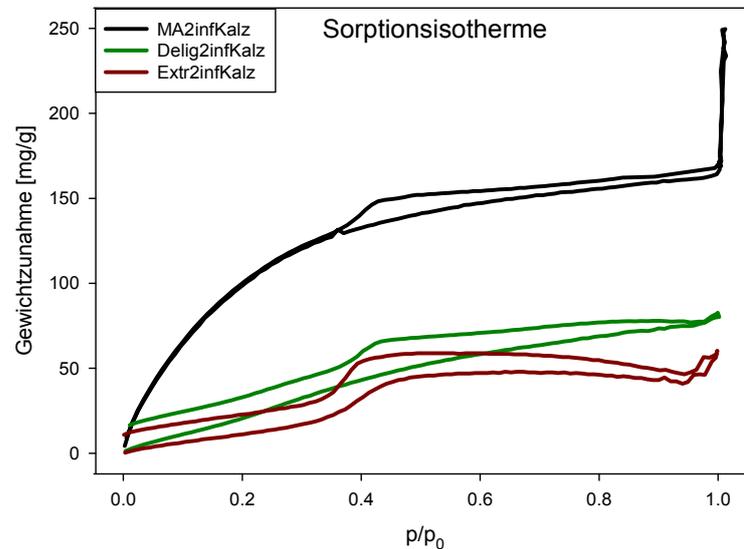


Abb.3. 4: Vergleich der Isothermen

Zu aller erst fällt einem der sehr große Unterschied bezüglich der aufgenommenen Menge des Adsorptives ins Auge. Dieser kann schon ein Indikator für die Qualität der replizierten Struktur sein und somit aussagen, ob der Versuch die hierarchische Struktur des Holzes zu erhalten in der jeweiligen Probe geglückt ist. Legt man nur Augenmerk auf die aufgenommene Adsorptivmenge, so ist man verleitet zu sagen, dass hauptsächlich in der MA2infKalz Probe zugängliche Poren, im speziellen Mikroporen, vorhanden sind. Des Weiteren kann auch erkannt werden, dass sowohl bei der Delig2infKalz Probe, als auch bei der Extr2infKalz Probe keine bzw. kaum eine Gewichtszunahme bei geringen Drücken zu verzeichnen ist. Dies lässt ein Fehlen der Mikroporenfüllung vermuten und somit ein mögliches Fehlen der Mikroporen als solches, was bei einer vollständigen Replizierung der Holzstruktur nicht der Fall sein dürfte. Einzig und allein die MA2infKalz Probe spiegelt das Vorhandensein der zugänglichen Mikroporen wieder und zeigt auch, dass der Anteil der Mikroporen im Vergleich zur gesamten Zahl der Poren einen sehr großen Teil einnehmen dürfte. Die Mikroporen belegen den Strukturertalt, da sie bei der Kalzinierung anstelle der Cellulosefibrillen treten. Die Existenz von Poren kleiner der Cellulosefibrillen bzw. 2 nm, die auch aus der Abbildung 3.4 hervorgeht, kann man damit zu erklären versuchen, dass bei der Abkühlung der Probe nach dem Kalzinieren das SiO<sub>2</sub>

etwas schrumpft, und damit die Porengröße verkleinert. Es wäre natürlich auch möglich, dass noch Verbrennungsprodukte der Kalzinierung in den Poren vorhanden sind, die sich an die Porenwände anlegen, und dadurch den Porenradius verengen. Eine weitere Erklärung wäre, dass bei der Delignifizierung auch Poren mit sehr kleinem Durchmesser, also Mikroporen, entstehen.

### 3.2 Ergebnisse der Kleinwinkelstreuung

Um die mit Hilfe der Gassorption erhaltenen Ergebnisse strukturell zu untermauern, sind des Weiteren in-situ Kleinwinkelstreuungsmessungen an den Proben durchgeführt worden. Dabei sind einzelne Streubilder bei verschiedenen Drücken während der Adsorption bzw. Desorption aufgenommen worden. Die Dosierung des Adsorptives ist mittels COSCAD's, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, durchgeführt worden, wobei die Druckschritte zwischen 15 und 20 mbar betragen. Um den Untergrund, der bei der Messung auftritt, korrigieren zu könne, ist zu allererst eine Messung des leeren Probenhalters gemacht worden, die von den späteren Ergebnissen abgezogen wurde.

Die Ergebnisse der MA2infKalzProbe, die aus der Abbildung 3.5 für die Adsorption und 3.6 für die Desorption ersichtlich sind, zeigen zwei wichtige Bereiche in den Streukurven. Zum einen ist eine Schulter in der Streukurve bei  $\sim 0.5 \text{ nm}^{-1}$  deutlich zu erkennen, die Auskunft über Strukturen in der Größenordnung von ca. 10 nm gibt. In unserem Fall weist sie auf Poren mit einem Durchmesser von  $\sim 10 \text{ nm}$  hin, die schon in der Arbeit von Fritz-Popovski [3] beschrieben wurden. Der zweite wichtige Bereich befindet sich bei rund  $2 \text{ nm}^{-1}$ , in dem eine weitere Schulter zu erkennen ist. Die Größe der Strukturen, die in diesem Bereich die Streuung verursachen, liegt im Realraum bei ca. 2 nm. Dieses Ergebnis belegt die Existenz der Mikroporen und klassifiziert auch deren Größe im Bereich von ca. 2 nm. Daraus kann geschlossen werden, dass die Poren, die anstelle der Cellulosefibrillen treten sollten, auch tatsächlich vorhanden sind.

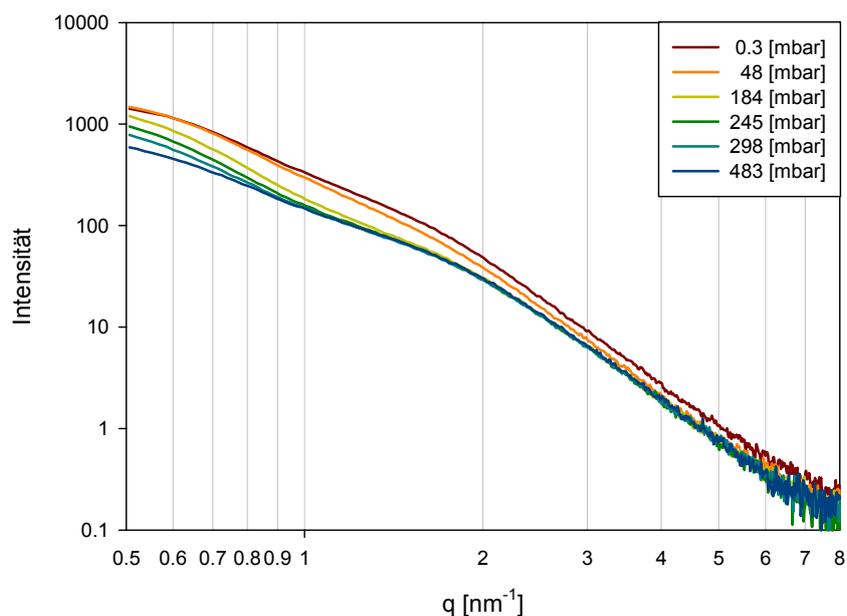
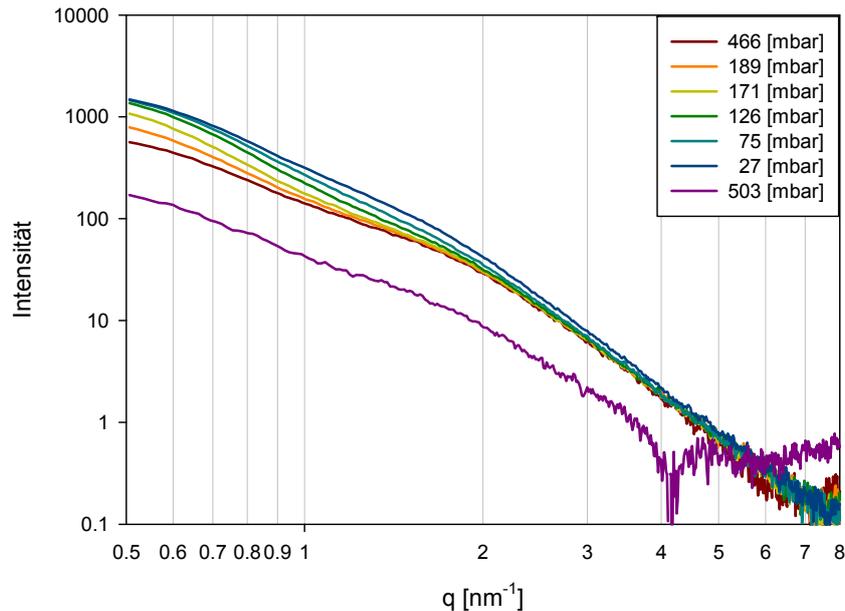


Abb.3. 5: In-situ Adsorptionsstreuungskurven der MA2infKalz Probe



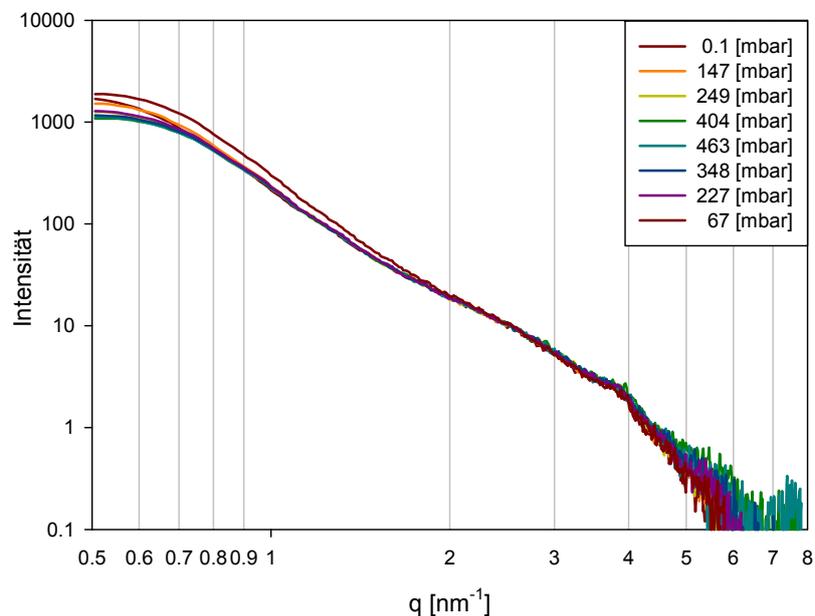
**Abb.3. 6: In-situ Desorptionsstreuern der MA2infKalz Probe**

Eine weitere Auffälligkeit bei der Betrachtung der Streukurven ist die Abnahme der Streuintensität bis der Druck von 483 mbar bei der Adsorption erreicht wird und die darauf folgende Zunahme bei der Desorption. Dieses Verhalten kann auf die Adsorption des Pentans in den Poren der Holzkeramik zurückgeführt werden, da sich dabei der Kontrast ändert, von dem die Intensität abhängig ist. Besonders gut zu erkennen ist, dass sich im Bereich von  $2 \text{ nm}^{-1}$  die Intensität der Streukurven nur in einem Bereich bis ca. 180 mbar bei der Adsorption und im Bereich von 170 mbar bis zur vollkommenden Entleerung bei der Desorption ändert und ansonsten gleich bleibt. Ist die Probe überfüllt, sodass sich Flüssigkeit um die Probe herum bildet, so wird die Streuintensität hauptsächlich vom Adsorptiv bestimmt, wodurch sich die Streukurve wie jene bei 503 mbar ergibt. Die Adsorption in den Mesoporen erfolgt über die komplette Adsorptionsdauer, weshalb eine andauernde Intensitätsänderung zu beobachten ist. Im Vergleich zu großen  $q$ -Werten ist zu erkennen, dass sich die Intensität besonders stark bei Drücken  $> 170 \text{ mbar}$  ändert. Bei der Desorption hingegen erfolgt durch den Bottleneck-Effekt, auf den noch näher bei der Auswertung eingegangen wird, erst der Phasenübergang in den Mesoporen von flüssig in gasförmig bei niedrigen Drücken.

Zusammenfassend geht aus diesen qualitativen Betrachtungen hervor, dass es eine breite, bimodale Porengrößenverteilung mit mittleren Weiten von ca. 2 nm und 10 nm Poren gibt. Dies entspricht dem Modell (Kapitel 1.2.1) bei der Erhaltung der hierarchischen Struktur des Holzes. Eine weitere wichtige Aussage, die aus den Streukurven getroffen werden kann ist, dass diese Poren auch zugänglich für

das Adsorptiv sind. Diese Erkenntnis ist vor allem für die möglichen Anwendungen der Holzkeramik von großer Bedeutung.

Schon bei der ersten Betrachtung der Delig2infKalz Streukurve kann man erkennen, dass sich diese Probe sehr stark von der zuerst gemessenen unterscheidet. Die Schulter bei  $0.5 \text{ nm}^{-1}$  ist nach wie vor zu erkennen, doch die zweite Schulter bei  $2 \text{ nm}^{-1}$  ist gänzlich verschwunden. Daraus kann geschlossen werden, dass es zum einen Poren bzw. Hohlräume in der Größenordnung von  $10 \text{ nm}^{-1}$  gibt, zum anderen aber kaum Poren mit der Größe von  $2 \text{ nm}^{-1}$  vorhanden sind. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist die Änderung der Steigung zu größeren Werten, mit der die Streukurve abfällt. Ein für die Interpretation sehr wichtiges Merkmal ist auch, dass die Änderung der Intensität sehr geringfügig ausfällt und nur noch im Bereich sehr kleiner  $q$ -Werte zu beobachten ist, im Bereich größerer  $q$ -Werte jedoch total verschwindet, wodurch alle Streukurven übereinander liegen. Das deutet darauf hin, dass es zu keiner bzw. kaum einer Aufnahme des Adsorptives kommt und somit die Poren bzw. Hohlräume nicht zugänglich sind. Dieses Ergebnis spiegelt die Resultate der Mikrowaagenmessung deutlich wieder. Daraus lässt sich die Hypothese erstellen, dass in dieser Probe die gewünschte Struktur nicht erhalten geblieben ist.



**Abb.3. 7: In-situ Streukurven der Delig2infKalz Probe**

Bei genauer Betrachtung der Streukurven fällt im Bereich von  $4 \text{ nm}^{-1}$  ein Peak ins Auge, der auf das verwendete Kaptonfenster im Probenhalter zurückzuführen ist, und nicht vollkommen mit Hilfe der Untergrundkorrektur entfernt werden konnte.

Fasst man auch die erhaltenen Ergebnisse dieser Probe zusammen, so kann vermutet werden, dass aufgrund der fehlenden Schulter bzw. Intensitätsänderung im Bereich von  $2 \text{ nm}^{-1}$ , keine Mikroporen vorhanden sind, bzw. die hierarchische Struktur des Holzes nicht repliziert wurde. Im Bereich von  $0.5 \text{ nm}^{-1}$  lässt sich vermuten, dass es Mesoporen gibt, doch dass diese nur zum Teil zugänglich sind, da es nur zu einer geringen Intensitätsänderung während der Adsorption kommt. Der Faktor (Intensität der leeren Probe dividiert durch die Intensität der gefüllten Probe), um den sich die Intensität ändern müsste (Kapitel 4.2: Gleichung (39)) beträgt 2.25, für den Fall einer vollständigen Zugänglichkeit der Poren. Im Falle dieser Probe beträgt der Faktor aber nur ca. 1.5, was bedeutet, dass nur rund 66% aller vorhandenen Poren auch zugänglich sind.

Ein sehr ähnliches Bild, wie bei der Delig2infKalz Probe lässt sich auch bei der Extr2infKalz Probe erkennen, wie auch die Mikrowaagenmessung schon vermuten hat lassen. Im Unterschied zur vorherigen Probe kann aus den Streukurven entnommen werden, dass auch die Schulter bei rund  $0.5 \text{ nm}^{-1}$  kaum ausgeprägt ist und dadurch vermutet werden kann, dass in dieser Probe nahezu keine regelmäßige Struktur vorhanden ist. Dies konnte schon bereits nach den Mikrowaagenmessungen und aufgrund der REM Aufnahmen (Abbildung 2.2a) angenommen werden. Aus diesen Ergebnissen lassen sich mehr oder weniger dieselben Schlüsse wie aus den Delig2infKalz Ergebnissen ziehen.

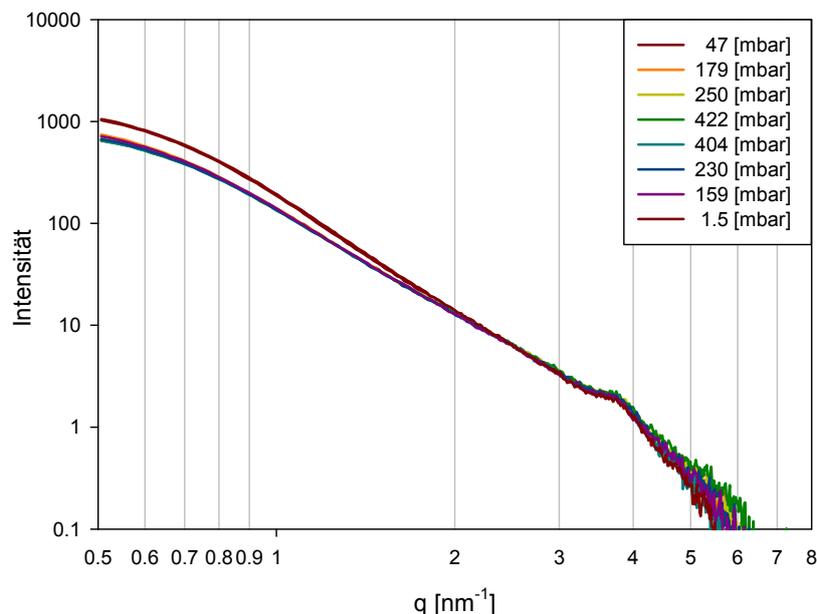
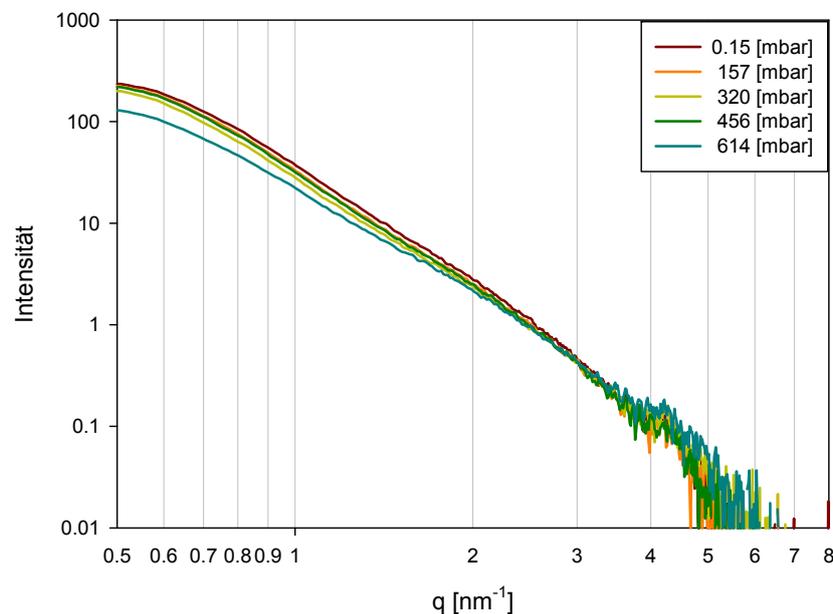


Abb.3. 8: In-situ Streukurven der Extr2infKalz Probe

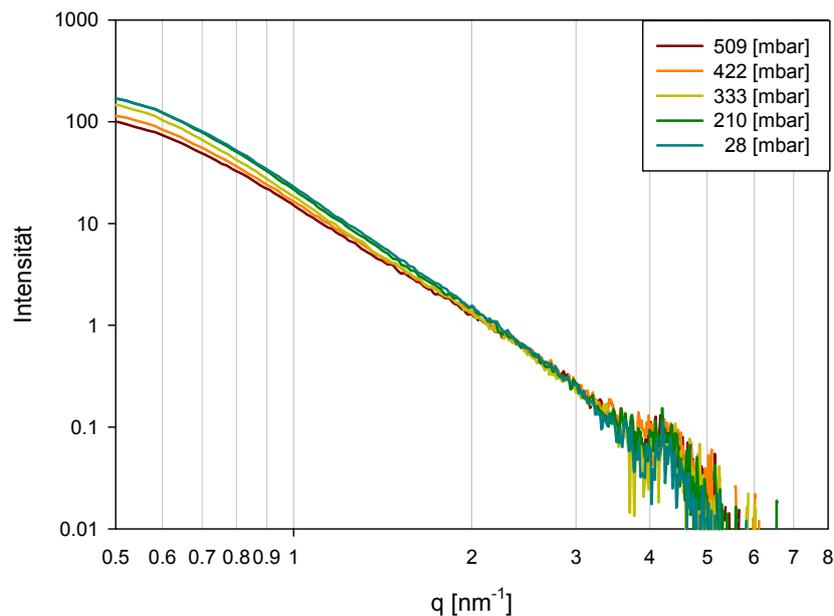
Da die Proben MA2infKalz, Delig2infKalz sowie Extr2infKalz aus der gleichen Charge stammen, ist auch noch eine weitere Probe (MAinfKalz) als Referenz gemessen worden, die für die Arbeit von Fritz- Popovski [3] am Synchrotron Bessy in Berlin hergestellt wurde.

Die Referenzmessung ist unter anderem durchgeführt worden, um ausschließen zu können, dass die Dicke der Proben einen Einfluss auf die Erhaltung der Struktur hat. Die für diese Arbeit verwendeten Proben sind aus einem ursprünglich  $1 \text{ cm}^3$  großem Stück herausgetrennt worden. Gerhard Fritz-Popovski hingegen verwendete Dünnschichtproben, deren Dicke im Bereich weniger  $100 \text{ }\mu\text{m}$  liegt.

Bei der selbst durchgeführten Kalzinierung dieser Probe (siehe Kapitel 2.1) bestand die Gefahr die Struktur zu zerstören, da das bei der Kalzinierung entstehende Gas aufgrund der hohen Heizrate kaum Zeit zum Entweichen hatte. Dabei wäre es möglich gewesen, dass sich ein Druck aufgebaut hat, der zu groß für die fragile Struktur gewesen wäre. Ein weiteres Problem stellte auch das Probenvolumen dar, da die Holzkeramik schon bei geringster Belastung mit zum Beispiel einer Pinzette kollabieren hätte können.



**Abb.3. 9: In-situ Adsorptionsstreuungskurve der MAinfKalz Referenzprobe**



**Abb.3. 10: In-situ Desorptionsstreu Kurven der MAinfKalz Referenzprobe**

Die Streukurven der Referenzprobe, Abbildung 3.9 und 3.10, zeigen ähnliche, wenn auch abgeschwächte Merkmale der MA2infKalz Probe, wie etwa die Schulter bei  $0.5 \text{ nm}^{-1}$ , sowie eine leichte Schulter bei  $2 \text{ nm}^{-1}$ . Bei der Schulter im Bereich der Mikroporen ist zu erkennen, dass sich die Intensität nur sehr geringfügig ändert. Dies lässt darauf schließen, dass nur sehr wenig Adsorptiv adsorbiert wird. Des Weiteren fällt auf, dass die Intensität bei der Desorption nicht mehr zunimmt. Ein Grund dafür kann sein, dass die instabile Struktur nach der Adsorption kollabiert ist und es dadurch nicht mehr möglich ist, das Adsorptiv aus den Mikroporen zu desorbieren. Im Bereich von  $0.5 \text{ nm}^{-1}$  kann man einen der Adsorption bzw. Desorption folgenden Peakshift, wie bei der MA2infKalz Probe erkennen.

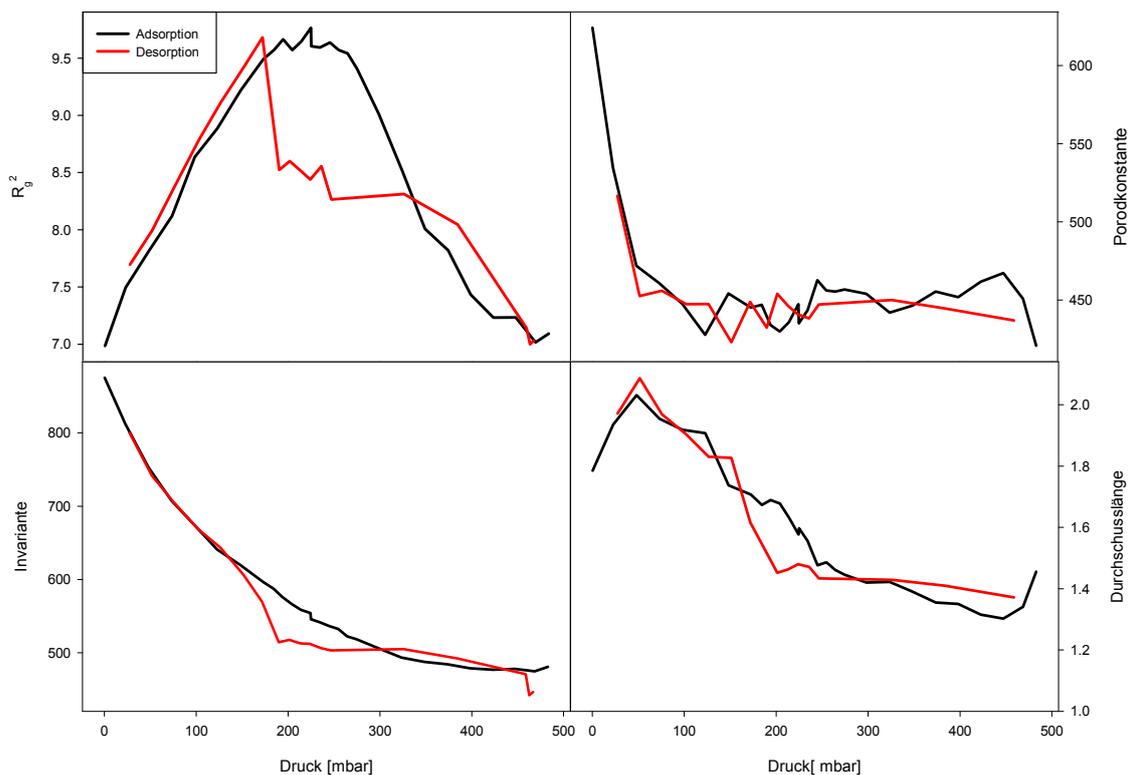
Die Referenzprobe zeigt somit ein vergleichbares Verhalten mit der MA2infKalz Probe, wobei die Abschwächung der für die Struktur wichtigen Kurvenabschnitte auf die fehlende zweite Infiltrierung der Probe, sowie die ungeeignet schnelle Kalzinierung zurückgeführt werden könnte.

Um auch die Gültigkeit der Messungen der beiden anderen Proben zu belegen, ist auch eine Referenzprobe der Herstellungsrouten Delig2infKalz gemessen worden. Da sich die Messkurve der Referenzprobe nicht von der ursprünglichen Probe unterscheidet, wird sie in diesem Kapitel nicht angeführt, jedoch in Kapitel 4.2 diskutiert. Der Vollständigkeit halber sind die vollständigen Streukurven im Anhang abgebildet.

### 3.2.1 Auswertung der Ergebnisse

Um aus den gemessenen Werten der Streukurven quantitative oder zumindest semi-quantitative Informationen zu erhalten, werden verschiedene Parameter berechnet und graphisch dargestellt. Bei diesen Parametern handelt es sich um die Anwendungen der Gesetze der Kleinwinkelstreuung, die in Kapitel 1.4.2 vorgestellt wurden. Es ist dabei jedoch zu beachten, dass es sich hierbei um kein 2-Phasensystem handelt, so dass die Interpretation dieser Parameter sehr vorsichtig zu erfolgen hat.

Da die Proben Delig2infKalz und Extr2infKalz keine relevanten Ergebnisse aufweisen, sind die entsprechenden Abbildungen nur im Anhang angeführt. In diesem Kapitel werden ausschließlich die Parameter der MA2infKalz Probe, als auch die Parameter der Referenzprobe veranschaulicht.



**Abb.3. 11: Auswertungsparameter der MA2infKalz Probe**

Die Abbildung 3.11 zeigt die vier verschiedenen ausgewerteten Parameter, wobei in der linken oberen Ecke der Gyrationradius über den Druck aufgetragen ist. Diese Auftragung zeigt die verschiedenen Stadien der Adsorption und Desorption, die mit einer scheinbaren Radienvergrößerung bei der Adsorption beginnen. Diese scheinbare Vergrößerung der Porenradien lässt sich darauf zurückführen, dass zu Beginn einer Adsorption die Mikroporen gefüllt werden, wohingegen sich in den

Meso- und Makroporen zuerst einzelne Schichten bilden. Da die gefüllten Mikroporen weniger zur Streuung beitragen, nimmt somit der Anteil großer Poren, die noch un- bzw. teilweise gefüllt sind, an der Gesamtzahl der ungefüllten Poren zu. Dies führt dazu, dass der Gyrationradius ebenfalls zunimmt, bis zu dem Punkt, an dem der Porenradius wieder stark reduziert wird. Dies passiert bei ca. 200 mbar, einem Druck, der bei einer Normierung über den Sättigungsdampfdruck  $p_0$  einem Wert von ca. 0.4 mbar entspricht. Dieser Wert entspricht jenem Wert, der auch schon bei der Auswertung der Mikrowaagenmessungen eine wichtige Rolle zur Bestimmung der Porengröße gespielt hat. Das lässt darauf schließen, dass die verschiedenen Sorptionsmessungen an der Mikrowaage und dem COSCAD's durchaus vergleichbar sind. Auch der Radiensprung der Desorptionskurve entspricht der Hysteresenbildung bei den gravimetrischen Sorptionskurven. Hier lässt sich der Bottleneck-Effekt noch einmal gut nachvollziehen. Erst bei Erreichen des Druckes, der zur Desorption der Mikroporen, die als Eingänge einer Vielzahl an Meso- bzw. Makroporen fungieren, notwendig ist, kann es zur Entleerung der großen Poren kommen. Diese Entleerung läuft aufgrund des bereits sehr geringen Druckes sehr schlagartig ab, wodurch auch der Radius der leeren Proben schlagartig steigt. Augenscheinlich ist auch, dass der Gyrationradius bei gefüllter und auch bei leerer Probe den selben Wert aufweist. Dieses Verhalten kann darauf hindeuten, dass die Poren, die für den Gyrationradius ausschlaggebend sind (kleiner  $q$ -Bereich bzw. große Poren), zur Gänze gefüllt werden.

Die Abbildung in der rechten oberen Ecke zeigt die Porodkonstante, die für den  $q$ -smit zunehmenden Druck und somit fortschreitender Adsorption ab. Dieses Verhalten lässt sich auf die Kontraständerung (Gleichung (39)) während der Sorption zurückführen und ist aufgrund der 3-Phasigkeit schwer zu interpretieren.

Die Abbildung in der linken unteren Ecke stellt die Invariante über dem Druck dar, mit derer es möglich ist, die verschiedenen Volumenanteile der vorkommenden Phasen zu bestimmen. Ein weiteres Merkmal Kurve ist, dass man bei Spiegelung an der X-Achse die Sorptionsisotherme erhält. Dadurch bestätigt diese Abbildung die Mikrowaagenmessung, wobei wiederum deutlich die Hysterese im Bereich von 200 mbar bzw. 0.4  $p/p_0$  zu erkennen ist.

Als letzter Parameter wurde die Durchschusslänge bestimmt, die sich aus dem Verhältnis der Invariante und der Porodkonstante zusammensetzt. Dementsprechend wird dieser Parameter auch stark von kleinen Poren bzw. deren Zugänglichkeit beeinflusst (stärker als der Gyrationradius).

Bei uneingeschränktem Zugang zu den Poren, müsste der Wert der Durchschusslänge bei leerer Probe jenem bei vollkommen gefüllter Probe

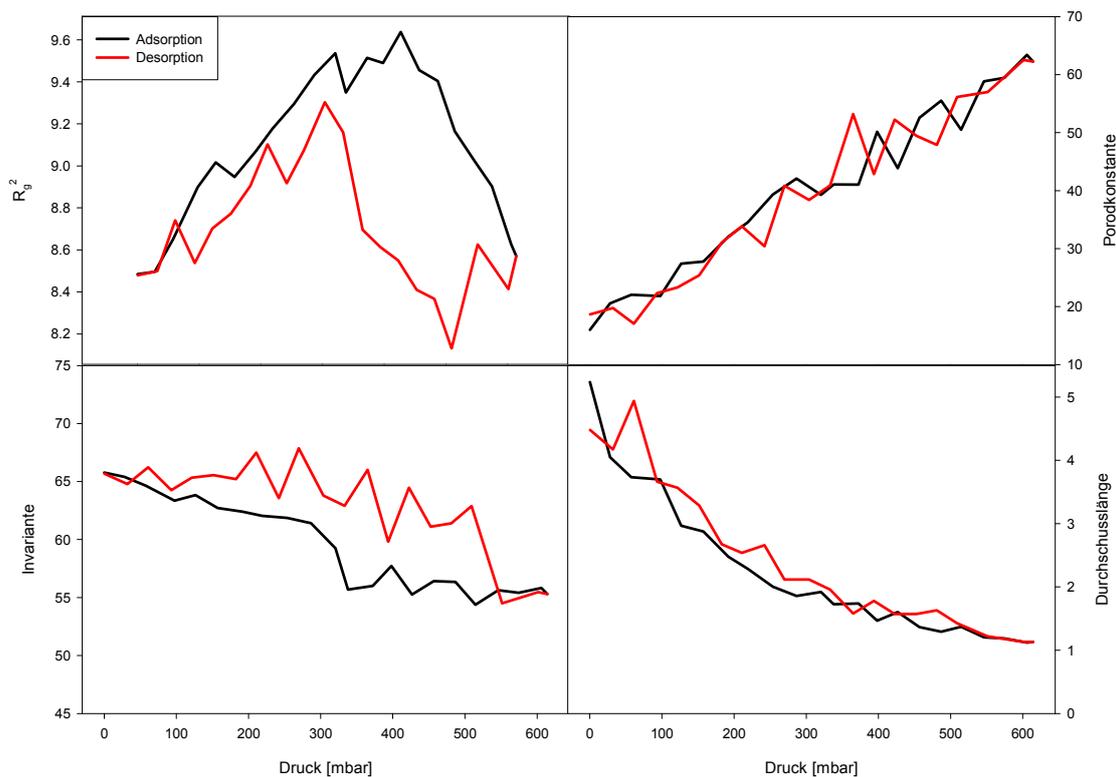
entsprechen. Die Diskrepanz zwischen den Werten weist somit darauf hin, dass nicht alle Poren der Probe zugänglich sind.

In diesem Kapitel sind auch noch die Ergebnisse der Referenzprobe dargestellt (Abbildung 3.12), um einen Vergleich mit der MA2infKalz Probe anstellen zu können. Bei der Messung dieser Probe ist es jedoch zu einem Stromausfall gekommen, der zu Problemen mit der Versuchsanordnung geführt hat, die nur mit Hilfe des Ausbaues der Strahlungsquelle behoben werden konnten, wodurch es zu einer Verschiebung der gemessenen Intensität zu niedrigeren Werten gekommen ist. Diese Verschiebung lässt sich am besten an der Kurve des Gyrationradius erkennen. Bei der Desorptionskurve kommt es im Bereich zwischen 500 und 600 mbar zu einem großen Sprung. Dieser konnte auch nicht mit Hilfe der Anpassung der Endwerte der Desorption an die Anfangswerte der Adsorption korrigiert werden.

Nichts desto trotz kann man sehr gut die Ähnlichkeit der Kurve mit jener der MA2infKalz Probe erkennen. Auffällig dabei ist, dass es zu einer Verschiebung des maximalen Gyrationradius zu höheren Druckwerten und somit zu größeren Porengrößen gekommen ist. Ein Grund dafür kann sein, dass die Referenzprobe nur einmal infiltriert wurde und somit die Mesoporen einen größeren Durchmesser besitzen. Wie schon in der allgemeinen Erklärung in Kapitel 1.2.1 erwähnt wurde, bilden sich die Mesoporen wahrscheinlich in den Bereichen zwischen der Hemicellulose anstelle des Lignins, das teilweise vorab entfernt wird. Infiltriert man die Probe nur einmal, dann gelangt weniger TEOS in die schwellbare Hemicellulose, wodurch es zu größeren Hohlräumen bzw. Poren kommt. Ein weiterer Grund könnte der erhöhte Gasdruck bei der Kalzinierung sein, der zu einer Ausdehnung der Mesoporen geführt haben könnte. Die Gleichheit der Anfangs- und Endwerte der Adsorption lässt, wie auch schon bei der MA2infKalz Probe, auf eine vollkommene Zugänglichkeit der größeren Poren schließen.

Auch die Porodkonstante der Desorption wurde auf die Anfangswerte der Adsorption angepasst. Zu erkennen ist, dass die Porodkonstante zunimmt, ein unerwartetes Verhalten, da durch die Kontraständerung mit einer Abnahme zu rechnen war. Grund für diesen Verlauf könnten die sehr stark schwankenden und somit schlecht definierten Streukurven bei  $q$ -Werten größer  $3.5 \text{ nm}^{-1}$  sein, wie aus den Abbildung 3.9 und 3.10 zu erkennen ist. Dadurch sollte man diesem Ergebnis auch keine Bedeutung beimessen. Es sei zusätzlich noch einmal erwähnt, dass die Änderungen dieses Parameter hauptsächlich durch die Kontraständerung eines 3-Phasenmodells zustande kommen, weshalb auch die Interpretationen, die für ein 2-Phasenmodell angewendet werden können, hier kaum gelten.

Bei der Invariante lässt sich anhand der schwarzen Adsorptionskurve ein kleiner Sprung im Bereich der 300 mbar erkennen, der sich mit dem Maximum des Gyrationradiuses deckt. Errechnet man für diesen Druck mit Hilfe der Kelvingleichung den Porenradius, so erhält man nur eine geringfügige Änderung im Vergleich mit dem Porenradius der MA2infKalz Probe von  $\sim 1.6$  nm auf  $\sim 2.0$  nm. Diese Änderung könnte sich, wie schon in der Beschreibung des Gyrationradius erklärt, auf das Fehlen des zweiten Infiltrationsschrittes, bzw. des zu hohen Gasdruckes beim Kalzinieren zurückführen lassen.

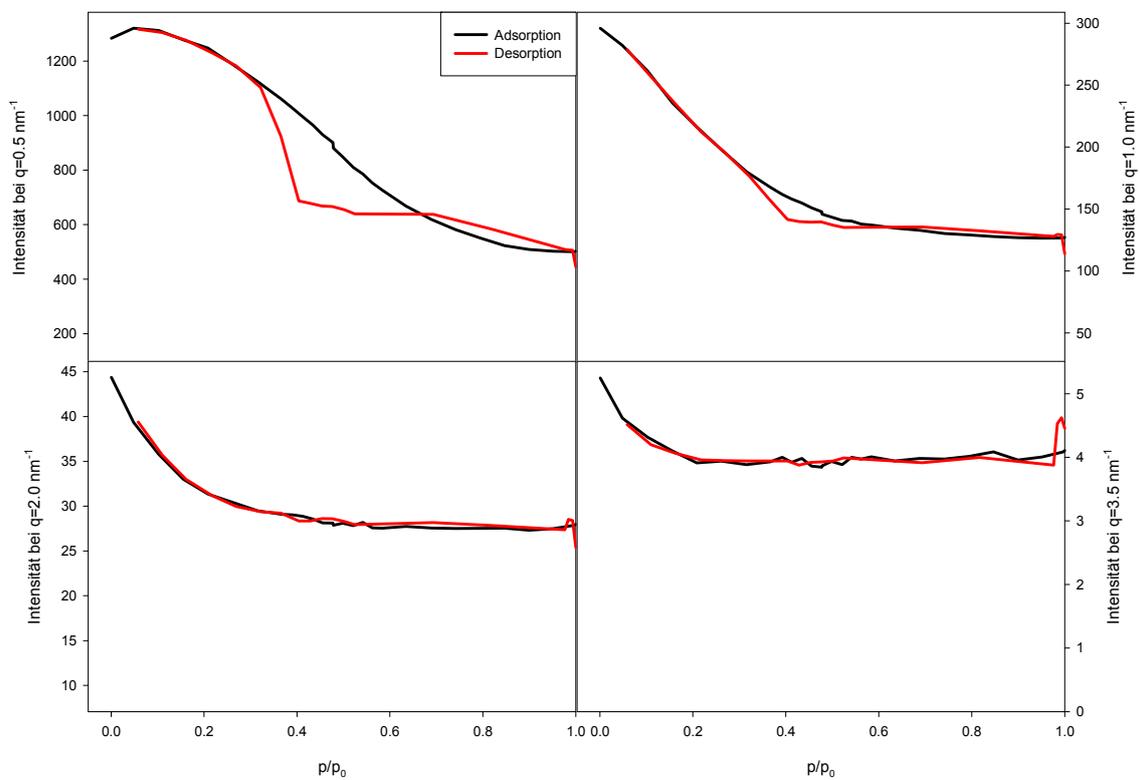


**Abb.3. 12: Auswertungsparameter der Referenzprobe**

Die Durchschusslänge liefert wie schon bei der MA2infKalz Probe einen Hinweis, dass die Poren in der Probe eine beschränkte Zugänglichkeit besitzen dürften.

Als letzte Auswertung sind in der Abbildungen 3.13 Intensitätskurven über dem Druck für verschiedene  $q$ -Werte aufgetragen. Dabei sind die wichtigsten und aussagekräftigsten  $q$ -Werte, wie etwa  $0.5 \text{ nm}^{-1}$ ,  $1.0 \text{ nm}^{-1}$ ,  $2.0 \text{ nm}^{-1}$ , und  $3.5 \text{ nm}^{-1}$  ausgewählt worden, die bestimmten Porengrößenbereichen zugeordnet werden können.

Die Abbildung in diesem Kapitel zeigt die Auswertungen der MA2infKalz Probe. Die Graphen der restlichen Proben sind im Anhang zu finden.



**Abb.3. 13: Auftragung der Intensität über dem Druck für spezielle  $q$ -Werte (MA2infKalz)**

Die Abbildung 3.13 gibt qualitativ Auskunft über das Sorptionsverhalten bei verschiedenen Porengrößen. So kann man für den  $q$ -Wert  $0.5 \text{ nm}^{-1}$ , der einem Porendurchmesser von ca. 10 nm entspricht, eine sehr deutliche Hysterese erkennen, die sich wiederum bei einem Druckwert von  $0.4 p/p_0$  ausbildet. Diese Hysterese ist bekannter Weise ein deutliches Merkmal für Mesoporen.

Errechnet man den zu erwartenden Intensitätsabfall zwischen leerer und voller Probe bei der Adsorption für zugängliche Poren (näheres in Kapitel 4.2), so kann man durch den Vergleich mit dem tatsächlichen Intensitätsabfall die prozentuale Zugänglichkeit (Tabelle 3.2) erhalten.

Tab. 3. 2: Zugänglichkeit der Poren

q-Bereich [ $\text{nm}^{-1}$ ]	Intensitätsabfall	Zugänglichkeit der Poren [%]
~ 0.5	~ 2.5	100
~ 1.0	~ 2.3	92
~ 2.0	~ 1.6	64
~ 3.5	~ 1.25	50

Der Wert für den q-Bereich von  $0.5 \text{ nm}^{-1}$  zeigt, dass alle Poren dieser Größenordnung für das Adsorptiv zugänglich sind.

Im Bereich von  $1 \text{ nm}^{-1}$  kann man erkennen, dass die vollständige Zugänglichkeit der Poren nach wie vor fast vollständig gegeben ist, die Hysterese jedoch schon deutlich schwächer ausgeprägt ist. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Poren in diesem Bereich kleiner sind, als jene bei  $0.5 \text{ nm}^{-1}$ . Deshalb ist auch der Druckunterschied zwischen der Desorption dieser Poren ohne und mit Bottleneck-Effekt geringer, weshalb auch die sprunghaft desorbierte Menge an Adsorptiv geringer ist. Aufgrund dessen ist auch der Intensitätssprung nicht so stark ausgeprägt.

Bei den q-Werten von 2 und  $3.5 \text{ nm}^{-1}$  ist keine Hysterese mehr zu erkennen, jedoch weiterhin eine Abnahme der Intensität und somit kann eine bestehende Zugänglichkeit vermutet werden. Errechnet man sich allerdings die Differenz der maximalen und minimalen Intensität so kann gefolgert werden, dass die Zugänglichkeit nur teilweise besteht.

Auch die MAinfKalz Referenzprobe zeigt vergleichbare Ergebnisse, die im Anhang veranschaulicht sind.

### 3.3 Ergebnisse der N<sub>2</sub> Sorptionsmessung

Um die vorangegangenen Ergebnisse zu belegen und abzusichern, wurde eine normierte Sorptionsmessung in Form einer N<sub>2</sub> Sorption an der Universität Salzburg von Prof. Hüssing durchgeführt. Hierbei dient als Adsorptiv Stickstoff, der aufgrund seiner optimalen Molekülform (sehr kleines Stäbchen) und der genauen Kenntnis seines Molekülvolumens, sich bestens als Adsorptiv eignet. Dadurch lassen sich einige wichtige Parameter, wie etwa die Gesamtoberfläche (Summe aus innerer und äußerer Oberfläche), das genaue Porenvolumen und somit die Porosität, als auch der Porendurchmesser bestimmen. Aus Tabelle 3.2 können die genannten Parameter entnommen werden, so wie sie mit der BET-Methode bestimmt werden.

**Tab. 3. 3 Parameter der N<sub>2</sub>-Sorptionsmessung**

<b>Gesamtoberfläche:</b>	<b>MA2infKalz</b>	<b>Delig2infKalz</b>
BET Surface Area:	299.0824 m <sup>2</sup> /g	85.3300 m <sup>2</sup> /g
<b>Porenvolumen:</b>		
Single point adsorption total pore volume of pores less than 2019.515 Å diameter at P/P <sub>0</sub> = 0.990021179:	0.203771 cm <sup>3</sup> /g	0.108332 cm <sup>3</sup> /g
<b>Porendurchmesser:</b>		
Adsorption average pore width (4V/A by BET):	27.2528 Å	50.7826 Å

Bei den Werten der Tabelle 3.2 handelt es sich um automatisch generierte Ergebnisse, die mit der Gesamtzahl der Poren ermittelt werden, weshalb diese auch nur eine grobe Abschätzung liefern und keine konkreten Aussagen.

Aus Abbildung 3.14 ist sehr gut ersichtlich, dass die Form der Sorptionsisothermen mit jenen der Mikrowaagenmessung (Abbildung 3.5) übereinstimmen und bestätigen somit diese Messung in ihrer Richtigkeit.

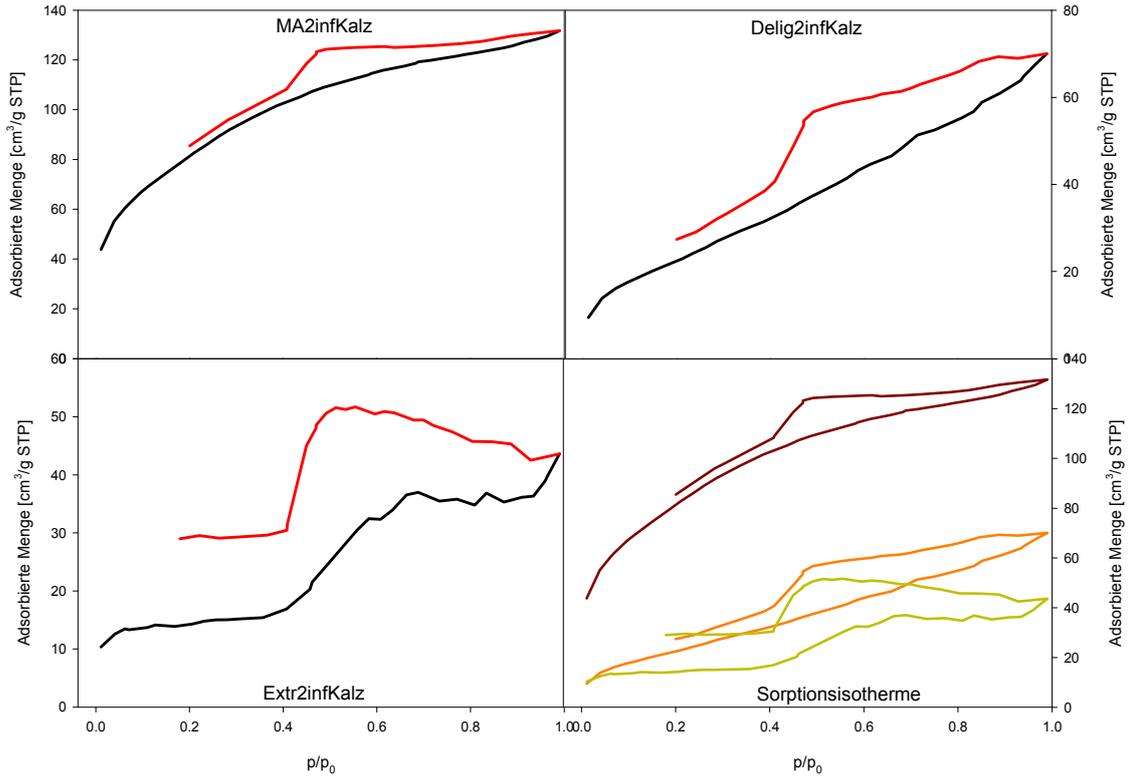


Abb.3. 14: Stickstoffvergleichsisothermen

## 4 Diskussion

### 4.1 Einflüsse auf die Probenstruktur

Das Ziel dieser Arbeit ist es die genaue Bestimmung der Strukturparameter, wie der Porengrößen, der Porenform, oder auch die strukturelle Anordnung der Poren innerhalb der Holzkeramik, sowie die Weiterentwicklung des Strukturmodells, das von Gerhard Fritz-Popovski entwickelt wurde [3]. Dazu ist es auch nötig gewesen, die Zugänglichkeit der Poren zu überprüfen, genauso wie den Einfluss der Prozessschritte zur Herstellung der Holzkeramik auf die erhaltene Struktur abzuklären.

Um den Einfluss der Prozessschritte und der Probendicke auf die Struktur bestimmen zu können, ist es erforderlich die Ergebnisse dieser Arbeit mit jenen der Arbeit von Fritz-Popovski et al. [3] zu vergleichen. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf die Herstellungsunterschiede der Proben, sowie auf die Versuchsdurchführung gelegt. In der Arbeit von Fritz-Popovski et al. wurden Röntgenkleinwinkelmessungen während der Kalzinierung der Proben durchgeführt, um die strukturelle Entwicklung während des Aufheizens beobachten zu können. Dabei konnte beobachtet werden, dass es von Beginn an einen Elektronendichtenkontrast gibt, der zur Bildung einer Schulter der Streukurve bei kleinen  $q$ -Werten führt. Diese Schulter, die in einem Größenbereich von  $\sim 10$  nm auftritt wurde als Poren in Folge der Delignifizierung interpretiert. Diese könnten entstehen, da aufgrund der Hydrophobie des Lignins in diesen Bereichen kein TEOS aufgenommen werden sollte. Nach Erreichen von  $500$  °C konnte eine weitere Schulter in den Streukurven erkannt werden. Diese befindet sich diesmal bei größeren  $q$ -Werten ( $\sim 2\text{nm}^{-1}$ ), und wurde als Mikroporen interpretiert, da bei dieser Temperatur Cellulose verbrennt und die Cellulosefibrillen genau dieser Größenordnung entsprechen. Deshalb wird vermutet, dass Mikroporen anstelle der Cellulosefibrillen treten.

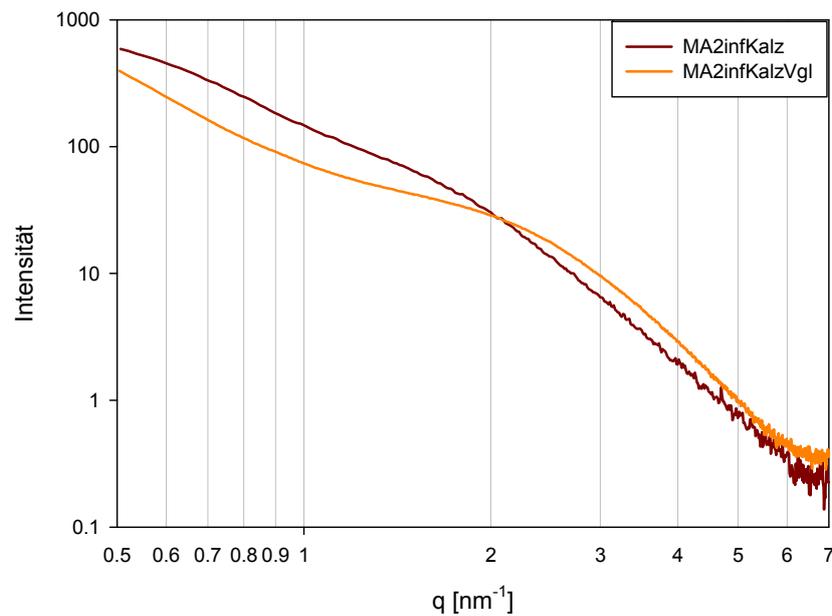
Da anhand von reinen Streudaten keine konkreten Aussagen weder über die Existenz noch über die Zugänglichkeit von Poren gemacht werden können, ist es notwendig mit Hilfe differenter Messmethoden die Interpretationen zu überprüfen. In dieser Arbeit wurde diese Überprüfung einerseits mit Hilfe einer in-situ Sorption während der Kleinwinkelstreuung durchgeführt und andererseits wurden Pentan- und  $\text{N}_2$  Sorptionsmessungen zur Untermauerung der Ergebnisse gemacht.

Die Streudaten haben gezeigt, dass sich die Intensität der Streukurven im Bereich der auftretenden Schultern bei Zugabe des Adsorptives ändert (siehe Kapitel 3.2).

Diese Änderung tritt als Folge der Änderung des Elektronendichtenkontrastes auf, die nur stattfindet, wenn in diesen Bereichen auch das Adsorptiv eindringen kann. Dadurch ist die vermutete, poröse Struktur für die MA2infKalz Probe bestätigt worden, nicht aber für die Delig2infKalz Probe und die Extr2infKalz Probe. Mit dieser Methode kann auch quantifiziert werden, wie groß der Anteil der zugänglichen Poren ist (detailliert in Kapitel 4.2).

Ein weiterer wichtiger Punkt dieser Untersuchungen ist der Unterschied der Proben zum Zeitpunkt der Messung und somit der Einfluss von Prozessschritten. Die Proben, die in der Arbeit [3] verwendet wurden befanden sich ursprünglich noch im unkalzinierten Zustand, und wurden in-situ kalziniert. Dabei wurden die Proben mit Hilfe zweier leistungsstarker, regelbarer Halogenlampen beheizt, und mittels eines Thermoelements gesteuert. Die Aufheizrate hat dabei  $10^{\circ}\text{C}/5\text{min}$  betragen, und wurde so gering gewählt, um den bei der Kalzinierung entstehenden Gasen die Möglichkeit zu bieten ohne Erhöhung des Druckes und Beschädigung der Struktur, zu entweichen. Nach der Abkühlung wurden die Proben nicht mehr gemessen, wodurch keine Aussagen getroffen werden konnten, welchen Einfluss die Abkühlung als Folge der Kalzinierung auf die Probenstruktur hat. Die Proben dieser Arbeit jedoch haben diese Abkühlung schon durchlaufen, weshalb der Vergleich mit den Ergebnissen aus der Arbeit [3] auch eine Vermutung über den Einfluss der Abkühlung ermöglicht.

Bei den in der vorangegangenen Arbeit [3] durchgeführten Versuchen wurde die Temperatur kontinuierlich erhöht, um eruieren zu können, ab welcher Temperatur Mikroporen zu beobachten sind und somit auch die Cellulose ausgebrannt wird. Ebenso wurde dabei getestet, ab welcher Temperatur die Struktur Versagenserscheinungen aufweist. Die zum Vergleich der Daten interessanten Versuche, sind jene, bei denen die Endtemperatur der Aufheizung jener der Kalzinierung der Proben, die für diese Diplomarbeit verwendet wurden, entspricht. Diese Temperatur beträgt in etwa  $500^{\circ}\text{C}$ , und die dazugehörige Kurve ist dunkelrot in der Abbildung 4.1 dargestellt.



**Abb.4. 1: Vergleich MA2infKalz Probe und MA2infKalzVgl Probe [3]**

Deutlich zu erkennen ist, dass sich die beiden Kurven in Abbildung 4.1 zumindest ähnlich sind, auch wenn die beiden Streukurven im Bereich der Schulter bei  $2 \text{ nm}^{-1}$  sich ein wenig unterscheiden. Die Kurve der Vergleichsprobe aus den Daten der vorangegangenen Arbeit, die hier zur deutlichen Unterscheidung als MA2infKalzVgl bezeichnet wird, zeigt eine sehr dominante Schulter bei  $2 \text{ nm}^{-1}$ , während die MA2infKalz Probe nur eine Schulter andeutet.

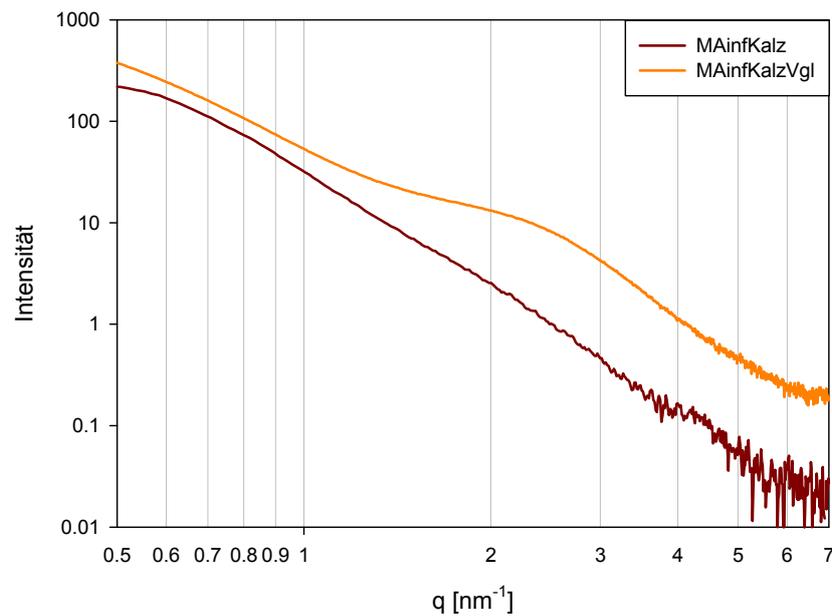
Dieser Unterschied in der Kurvenform ist nicht so einfach zu erklären und könnte womöglich auf die unterschiedliche Probendicke, die unterschiedlichen Strahlquellen bzw. auf den unterschiedlichen Probenzustand (Vgl: unabgekühlt bei  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Probe: abgekühlt bei  $17 \text{ }^\circ\text{C}$ ) zurückzuführen sein.

Zum einen ist es möglich, dass es in der MA2infKalzVgl eine große Anzahl an Mikroporen gibt, die aber nur solange stabil sind, solange das Matrixmaterial auf der Kalzinierungstemperatur gehalten wird. Beim Abkühlen der Probe könnte es durch das Auftreten von Eigenspannungen in der Silicamatrix zur Destruktion einer Vielzahl der Poren gekommen sein. Dadurch könnten sich auch geschlossene Poren gebildet haben, deren Existenz schon in Kapitel 3.2.1 gezeigt wurde. Auf den Mengenanteil an geschlossener Poren wird im nächsten Kapitel noch näher eingegangen. Somit wäre die Struktur der Holzkeramik auch entscheidend vom Abkühlprozess und den dabei entstehenden Spannungen abhängig. Die geschlossenen Poren könnten natürlich auch dadurch entstehen, dass Verbrennungsprodukte der organischen Materialien im Zuge der Kalzinierung die Mikroporen verstopfen.

Zum anderen kann natürlich auch die Heizrate strukturbestimmend sein, da diese festlegt, wie viel Zeit das Gas, das bei der Verbrennung des organischen Materials entsteht, hat, aus der Holzkeramik zu entweichen. Ist die Heizrate zu groß gewählt, könnte es passieren, dass der Gasdruck schnell steigt und somit Mikroporen zerstört.

Ein weiterer Parameter, der die Wahl der Heizrate beeinflusst, ist die schon erwähnte Probendicke, die in diesem Fall dafür verantwortlich ist, dass das Gas einen weiteren Weg zum Entweichen hat und dadurch auch eine längere Zeit dafür benötigt. Deshalb kann man vermuten, dass, je dicker die Probe ist, desto geringer muss die Heizrate gewählt werden.

Dass die Kalzinierung und die anschließende Abkühlung einen sehr großen Einfluss auf die Struktur haben, kann vor allem an der, im Rahmen dieser Diplomarbeit, gemessenen MAinfKalz Referenzprobe beobachtet werden. Betrachtet man Abbildung 4.2, so sticht der Unterschied im Bereich der großen  $q$ -Werte hervor, obwohl es sich um dieselbe Probe wie die Vergleichsprobe aus der Arbeit von Fritz-Popovski [3] handelt. Trotz des Unterschiedes sind die beiden strukturbestimmenden Merkmale (Schultern) in der Streukurve der Referenzprobe noch vorhanden, wenn auch nur schwach erkennbar. Bei der Referenzprobe handelt es sich um ein kleines Stück der nicht kalzinierten Vergleichsprobe, welches bei den in-situ Messungen am Synchrotron Bessy übrig geblieben ist. Verglichen mit der Vergleichsprobe wurde die Referenzprobe jedoch mit einer äußerst unregelmäßigen, relativ hohen Heizrate kalziniert (näheres in Kapitel 2.1) und vor allem auch erst nach der Abkühlung gemessen. Diese unterschiedlichen Prozessabläufe scheinen hier ausschlaggebend für die unterschiedlichen Strukturen zu sein.



**Abb.4. 2: Vergleich MAinfKalzReferenz Probe und MAinfKalzVgl Probe [3]**

Aus diesem Vergleich kann geschlossen werden, dass die Struktur der Holzkeramik sehr stark von der Kalzinierung und der makroskopischen Probengeometrie abhängt.

Wie aus den Ergebnissen bereits bekannt ist, ist natürlich auch die Herstellungsrouten von größter Bedeutung. Die Versuche, die im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführt wurden, haben gezeigt, dass Proben mit wenigen Millimeter Dicke, einer Kalzinierung mit einer kleinen Heizrate und einer Abkühlung bei Raumtemperatur, nur dann zu einem hochporösen geordneten Material bzw. zu einer hierarchischen Holzstruktur führen, wenn diese alle Prozessschritte durchlaufen haben. Diese inkludieren beginnend mit der Extrahierung, auch noch die darauf folgende Delignifizierung, sowie Funktionalisierung und Infiltrierung. Dieser Aspekt ist vor allem für die folgende Herstellung von Holzkeramik von Bedeutung.

Ein weiterer Vergleich mit der Arbeit von Fritz-Popovski [3] untermauert nochmalig die Vermutung des starken Einflusses der Abkühlung auf die erhaltenen Strukturen. In Abbildung 4.3 sind je eine Streukurve der Delig2infKalz Referenzprobe und der Delig2infKalz Vergleichsprobe dargestellt. In diesem Fall sind diese Streuversuche an derselben Probe durchgeführt worden, mit dem Unterschied, dass die Vergleichsprobe während der Messung kalziniert worden ist, und die Referenzmessung an der Laborkleinwinkelstreuanlage Monate später durchgeführt worden ist. Man kann erkennen, dass die Delig2infKalzVgl Probe während der Kalzinierung (rote Kurve) dieselben Merkmale wie auch die

MA2infKalz und MA2infKalzVgl aufweist. Nach der Abkühlung und Lagerung bis zur Referenzmessung ändert sich jedoch die Struktur, wie die orange Kurve verdeutlicht.

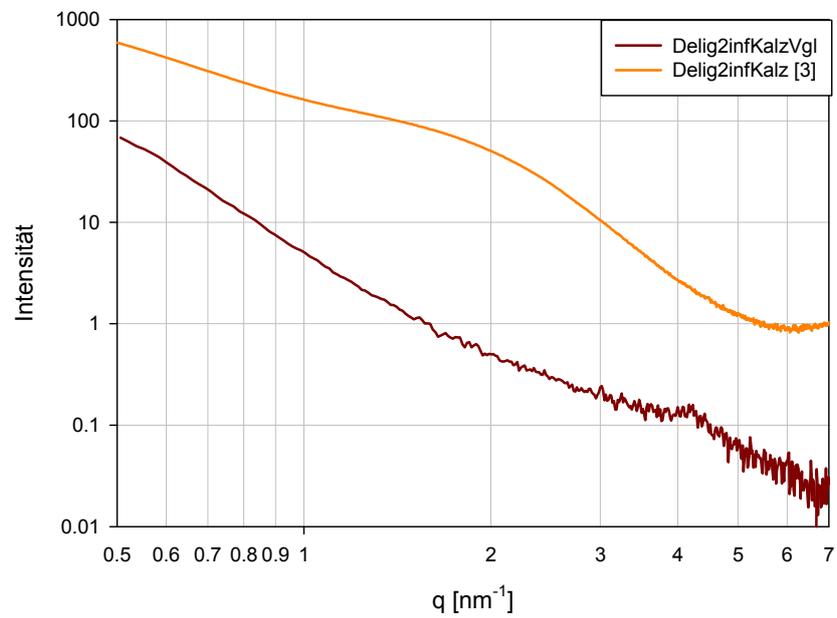
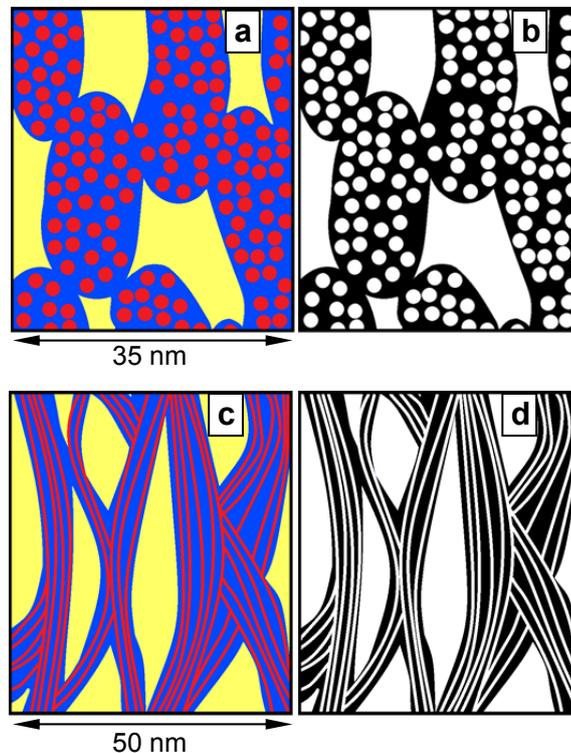


Abb.4. 3: Vergleich Delig2infKalz Probe und Delig2infKalzVgl Probe [3]

## 4.2 Weiterentwicklung des Strukturmodells von Holz bzw. Holzkeramik

Das Strukturmodell, das sich aus den Ergebnissen und deren Interpretation ergibt, ist optisch in Abbildung 4.4 dargestellt, in dem rot die Cellulosefibrillen, blau die Hemicellulose und gelb das Lignin dargestellt sind.



**Abb.4. 4:** a) Querschnitt des neuen Modells der Zusammensetzung des Holzes mit Gelb für Lignin, Blau für die Hemicellulose und Rot für die Cellulosefibrillen; b) extrahierte, infiltrierte und kalzinierte Probe mit Weiß für Mesoporen und Mikroporen und Schwarz für infiltrierte bzw. gefüllte Bereiche; c) Längsschnitt der Fibrillen des Holzes; d) Längsschnitt der Holzkeramik

Das neue Strukturmodell im Querschnitt (Abbildung 4.4a) zeigt Gebiete mit einer hohen Dichte an Cellulosefibrillen und dazwischen spaltenförmige Gebiete mit Lignin. Prozesstechnisch umgewandelt in eine Keramik sieht die Struktur wie in Abbildung 4.4b aus. Im Längsschnitt (Abbildung 4.4c) kann man erkennen, dass die Ligningebiete von der Hemicellulose umschlossen werden. Bei Betrachtung der Holzkeramik (Abbildung 4.4d) bemerkt man, dass aus diesen Gebieten geschlossene Mesoporen entstehen, die nur über die Mikroporen zugänglich sind. Der Unterschied zum alten Modell liegt darin, dass davon ausgegangen wird, dass die Mesoporen schlitzförmig, bzw. spaltenförmig sind, und dass diese nur über Mikroporen zugänglich sind.

Die Begründung für die spalten- bzw. schlitzförmigen Poren, die anstelle der Ligningebiete treten, liegt im Ergebnis der Mikrowaagenversuche. Vergleicht man die Isothermen in Abbildung 3.1 mit jenen die im Kapitel 1.3, Abbildung 1.5b

angegeben sind, so kann man feststellen, dass diese dem Typ H4 entsprechen, der bei schlitzförmigen Poren auftritt. Die Hysterese, die in den Isothermen (Abbildung 3.1) gut erkennbar ist, weist auf den Bottleneck-Effekt hin, der wiederum darauf hindeutet, dass die Mesoporen nur über Mikroporen zugänglich sind. Des weiteren kann erkannt werden, dass es eine große Anzahl an Mikroporen geben dürfte, da der Anstieg bei geringen Drücken sehr groß ist, und sich bei höheren Drücken ein Sättigungsplateau bildet. Bei Erreichen des Sättigungsdampfdruckes kommt es schlussendlich noch zu einem senkrechten Anstieg der Gewichtszunahme, der die Bulkflüssigkeitsbildung signalisiert. Diese Ergebnisse konnten mit Hilfe der N<sub>2</sub> Isothermen bestätigt werden.

Die Existenz der Mikroporen, die im Bereich der Cellulosefibrillen auftreten dürften, kann auch aus den Streukurven Abbildung 4.2 gedeutet werden, wie auch die Existenz der Mesoporen.

Ein wesentlicher Punkt der Struktur, vor allem in Hinblick auf die Anwendung der Holzkeramik, ist die Zugänglichkeit der Poren, die mittels der Auswertung der Ergebnisse der in-situ Streuversuche durch die Auftragung der Intensität über dem Druck (Abbildung 3.13) belegt zu sein scheint. Hier kann man eindeutig die Abnahme der Intensität im Zuge der Adsorption erkennen, die in der Kontraständerung begründet liegt, und nur zustande kommen kann, wenn das Adsorptiv in den Poren aufgenommen wird.

Auch der prozentuelle Anteil an zugänglichen Poren in spezifischen Größenbereichen können dadurch abgeschätzt werden. Dazu ist, wie in Gleichung (35) erkennbar, die Intensität notwendig, wie auch die Kontraste von Silica und Pentan.

$$I(q) = (\Delta\rho)^2 \cdot F^2(q) \cdot S(q) \quad (35)$$

$$\Delta\rho_{\text{Anfang}} = \rho_{\text{Silica}} \quad (36)$$

$$\Delta\rho_{\text{Ende}} = \rho_{\text{Silica}} - \rho_{\text{Pentan}} \quad (37)$$

$$\frac{\rho_{\text{Silica}}}{\rho_{\text{Silica}} - \rho_{\text{Pentan}}} = \frac{\Delta\rho_{\text{Anfang}}}{\Delta\rho_{\text{Ende}}} = 1.5 \quad (38)$$

$$\left( \frac{\Delta\rho_{\text{Anfang}}}{\Delta\rho_{\text{Ende}}} \right)^2 = 2.25 \quad (39)$$

$I(q)$ .....	Intensität
$\rho$ .....	Kontrast
$F$ .....	Formfaktor
$S$ .....	Strukturfactor
$\rho_{\text{Silica}}$ .....	$1.87 \cdot 10^{11} \text{ [cm}^2\text{]}$
$\rho_{\text{Pentan}}$ .....	$6.23 \cdot 10^{10} \text{ [cm}^2\text{]}$

Der Wert der Gleichung (39) bestimmt um welchen Faktor die Intensität zwischen dem vollkommen leeren und den vollkommen gefüllten Zustand sinkt.

In Tabelle 3.2 sind die genauen Zahlenwerte angegeben, um welchen Faktor die Intensität bei den 4 q-Bereichen aus Abbildung 3.13 tatsächlich sinkt, und der daraus berechnete prozentuellen Anteile an zugänglichen Poren.

Der Faktor in Tabelle 3.2 um den die Intensität bei großen Poren (kleinen q-Werten) sinkt weicht etwas vom theoretisch errechneten Faktor ab, was sich darauf zurückführen lässt, dass ein ausschließlich 2 phasiges Gefüge (Silica und Vakuum bzw. Silica und Pentan) im Falle dieser Arbeit nicht vorliegt, obwohl man nur den vollkommen leeren bzw. gefüllten Zustand der Poren betrachtet. Der Grund dafür ist, dass es in den verwendeten Versuchsanlagen kaum möglich ist in den Proben ein perfektes Vakuum zu erzeugen. Somit befinden sich immer gewisse Bestandteile der Atmosphärenluft innerhalb der Proben, und führen deshalb zu einem 3-Phasensystem.

Möchte man eine weitere Phase in die Berechnung mit einbeziehen, so kann das wie in Kapitel 1.4.2 beschrieben geschehen.

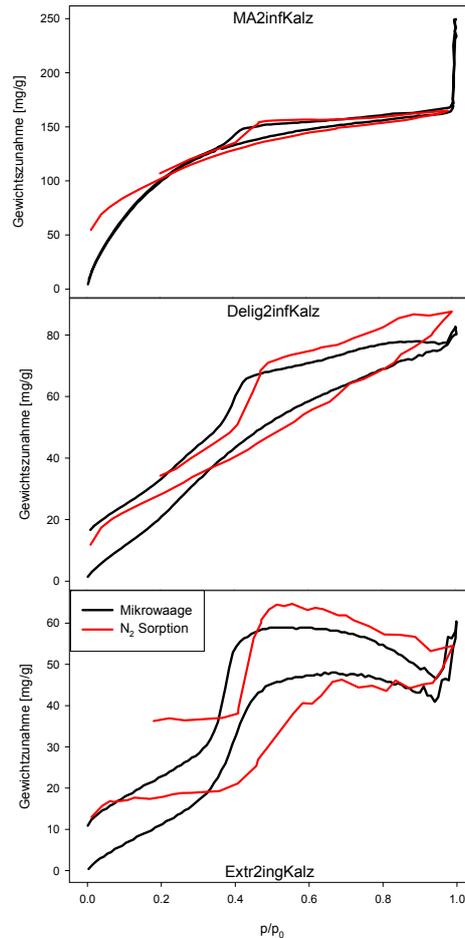
### 4.3 Vergleich der N<sub>2</sub> Messungen mit den Mikrowaagenmessungen

Wie schon in Kapitel 3.3 gezeigt, ähneln sich die Sorptionskurven der N<sub>2</sub>-Messung und der Mikrowaagenmessung in der Kurvenform.

Die Abbildung 4.5 zeigt den Vergleich der N<sub>2</sub>-Sorptionsmessung mit der Mikrowaagenmessung. Bei der N<sub>2</sub>-Sorptionsmessung wird auf der Y-Achse normalerweise die quantitative Adsorption in cm<sup>3</sup>/g STP aufgetragen. STP steht dabei für Standard Temperature and Pressure, deren Wert dabei 0 °C und 1 Atmosphäre betragen. Die Dichte von N<sub>2</sub> unter STP-Bedingungen beträgt 1.2506 mg/cm<sup>3</sup>, die multipliziert mit der quantitativen Adsorption mg/g adsorbierten Stickstoff ergibt. Abbildung 4.5 zeigt eine Übereinstimmung der Messungen auch in der quantitativen Aufnahmemenge des Sorptivs, obwohl es sich dabei zum einen um Stickstoff und zum anderen um Pentan handelt. Somit ist es vielleicht möglich die Mikrowaage für Pentan zu eichen, und einen Korrekturfaktor zu bestimmen, der bei der geringen Abweichung der beiden Messungen nur für eine exakte Bestimmung des Porenvolumens notwendig ist.

Generell zeigen beide Untersuchungsmethoden, dass es in allen drei Proben Mikro- und Mesoporen gibt. Die Mikroporen sind in einer großen Menge aber nur in der MA2infKalz Probe vorhanden, was durch die starke Gewichtszunahme bis 0.4 p/p<sub>0</sub> gezeigt wird. Bei den restlichen Proben ist allgemein die Aufnahme des Sorptivs sehr gering, wodurch angenommen werden kann, dass es wenige zugängliche Poren gibt, bzw. überhaupt wenige Poren vorhanden sind. Diese Erkenntnis verdeutlicht noch einmal den starken Einfluss der Probenherstellung auf die erhaltene Struktur. Hier sei abermals betont, dass es notwendig ist den Herstellungsprozess, der sich aus der Extrahierung, Funktionalisierung, Infiltrierung und Kalzinierung zusammensetzt, zur Erzeugung der Holzkeramik zu verwenden, um auch einen hierarchischen Aufbau zu erhalten.

Der deutlichste Unterschied der beiden unterschiedlichen Sorptionsverfahren, wie aus der folgenden Abbildung klar ersichtlich, ist im Bereich der Mikroporen bei kleinen Drücken gegeben.



**Abb.4. 5: Vergleich der Mikrowaagenmessungen mit den N<sub>2</sub>-Sorptionsmessungen**

In diesem Bereich zeigt die N<sub>2</sub>-Sorptionsmessung einen Sprung bis zur ersten Detektion der Gewichtszunahme, und somit ein schlagartiges Befüllen der Mikroporen, wohingegen bei der Mikrowaagenmessung diese nur nach und nach gefüllt werden. Dieses Verhalten wird vermutlich auf die unterschiedliche Form der beiden Molekülararten zurückzuführen sein. Das Stickstoffmolekül besteht nur aus 2 Stickstoffatomen, die mit einer 3-fach Bindung sehr stark aneinander gebunden sind und somit ein sehr kleines Molekül bilden. Deshalb passt dieses Molekül auch sehr gut in Mikroporen und kann diese dicht gepackt ausfüllen. Die Pentanmoleküle (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>), die aus 5 Kohlenstoffatomen und 12 Wasserstoffatomen bestehen bilden eine relativ lange Kette und somit auch ein längeres zylindrisches Molekül. Dieses kann nur dann die Mikroporen füllen, wenn sie mit der richtigen Orientierung in die Poren gelangen. Liegt das Molekül quer zur Längsachse des Zylinders, so wird dieses sehr viel Volumen einnehmen, und somit wird auch die Dichte an Pentanmolekülen in den Mikroporen sehr gering sein. Dadurch könnte man die geringe Aufnahme von Pentan, verglichen mit Stickstoff, im Bereich kleiner Drücke erklären. Durch die kürzeren Stickstoffmoleküle bei der N<sub>2</sub>-Sorptionsmessung kommt es zu einer viel stärkeren und vor allem rascheren

Zunahme des Gewichtes und somit Aufnahme der Moleküle. Für die Sorption auch wesentlich ist die Wechselwirkung der Moleküle mit dem Sorbenten, die einerseits Einfluss auf die Füllung, bzw. die Dichte der Füllung haben kann, aber auch besonders entscheidend für die Entleerung ist. Bei starker Wechselwirkung kann es dazu kommen, dass das Sorptiv nicht mehr aus den Poren entweicht und in diesen verweilt.

Im Bereich der Mesoporen gleichen sich hingegen die Ergebnisse der BET-Messung und der Mikrowaagenmessung, da hier auch die Pentanmoleküle klein im Verhältnis zum Porendurchmesser sind und sich somit dicht gepackt in diesen Poren anordnen können. Die Verschiebung der Sorptionskurve bezüglich der Kapillarkondensation kann mit Hilfe der Kelvin-Gleichung (Gleichung (10)) erklärt werden. Da sich die Parameter des Stickstoffs von jenen des Pentans unterscheiden, erhält man den Porenradius von 1.65 nm bei einem Druckverhältnis  $p/p_0$  von 0.5, wodurch es auch zur Verschiebung der Sorptionskurve zu höheren Drücken kommt.

$$r = \frac{2 \sigma_{lv} V_l^M}{RT \ln\left(\frac{p_v}{p_0}\right)} \sim 1.40 \text{ nm} \quad (10)$$

Tab.1. 2: Parameter von N<sub>2</sub>

Sorptiv	$\sigma_{lv}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$V_l^M$ [ml/mol]	R [J/molK]	$p/p_0$
N <sub>2</sub>	8.843	34.709	8.3144621	~ 0.5

Da die Ergebnisse sehr gut miteinander vergleichbar sind (vor allem im Mesoporenbereich) könnte man zum Schluss gelangen, dass die N<sub>2</sub>-Sorptionmessung mit Stickstoff und deshalb bei einer Temperatur von mindestens 77 K, durch eine Messung mit Pentan bei Raumtemperatur ersetzbar ist. Dies würde zu einer starken Vereinfachung der Messung führen, da das Erreichen von Temperaturen < 77 K sehr aufwendig ist. Um den Schluss, Stickstoff durch Pentan zu ersetzen, untermauern zu können, müssen noch weitere Messungen an standardisierten Proben vorgenommen werden.

## 5 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Diplomarbeit ist die Prüfung der Struktur von Holzkeramik mit Hilfe von Röntgenkleinwinkelstreuung, und die damit einhergehende Porosität, sowie die Zugänglichkeit der Poren. Um auch quantitative Aussagen darüber zu treffen wurde auch das Verhalten der Holzkeramik bei Sorption in-situ bzw. gravimetrisch gemessen. Dadurch ist es möglich zu klären, welche Herstellungsrouten der Holzkeramik am besten die Struktur des Holzes widerspiegelt. Somit können auch Vermutungen über den Erhalt des hierarchischen Aufbaues des Holzes gemacht werden

Die dazu zu Verfügung stehenden Mittel sind einerseits eine Mikrowaage, mit Hilfe derer es möglich ist gravimetrische Sorptionsisothermen aufzunehmen, und andererseits der Nanostar, eine Laborkleinwinkelstreuungsanlage. An den Nanostar gekoppelt befindet sich noch das COSCAD's, das die Möglichkeit bietet, ein Gas in der Probe zu adsorbieren bzw. desorbieren, während Kleinwinkelstreuungsmessungen durchgeführt werden.

Die Ergebnisse, die mittels dieser Versuchsanlagen ermittelt worden sind, zeigen, dass nur eine der verwendeten Herstellungsrouten erfolgreich zu sein scheint, um den Struktur des Holzes zu erhalten und somit einen hochporösen Werkstoff zu erzeugen. Dieses Ergebnis steht einerseits im Widerspruch zu den dieser Arbeit vorangegangenen Untersuchungen [3] und zeigt die Empfindlichkeit der Proben gegenüber der verschiedenen Herstellungsparameter. So ist es äußerst wichtig dass die Herstellungsschritte der Extrahierung, Delignifizierung, Funktionalisierung, Infiltrierung (am besten 2-fach), sowie der Kalzinierung vom Werkstoff durchlaufen werden. Bei der Kalzinierung ist eine geeignete Heizrate, als auch eine kontrollierte Abkühlrate zu definieren, um die Struktur nicht zu zerstören. Andererseits beweisen die Ergebnisse die Vermutung der Arbeit von Fritz-Popovski [3], dass Poren im Bereich von 10 nm bzw. 2 nm in der Holzkeramik vorhanden sind, die vermutlich anstelle des Lignins bzw. der Cellulose des ursprünglichen Holzes treten. Auch die Zugänglichkeit dieser Poren konnte belegt werden, die eine wichtige Rolle bezüglich der Anwendungen dieses Werkstoffes spielt. Darüber hinaus konnte das Verständnis über die Anordnung der Poren, und somit über die Struktur der Holzzellwand anhand der Ergebnisse der Messungen verbessert werden, bzw. das Modell der vorangegangenen Arbeit [3] teilweise bestätigt und weiterentwickelt werden.

Bei der Weiterentwicklung dieses Materials wird nun das Augenmerk auf die Anwendungsmöglichkeiten gerichtet, die möglicherweise das breite Spektrum der Porosität ausnutzen könnten um zum Beispiel als Träger eines Katalysators für

ein biokompatibles Implantat oder als spezieller Filter zu dienen. Auch ist es denkbar, dass die entstehenden Poren mit einem metallischen Leiter, bzw. Halbleiter gefüllt werden um so mögliche elektrische Funktionen zu generieren. Natürlich möchte man auch die mechanischen Eigenschaften von Holz auf die Keramik übertragen, um so die Zähigkeit und Duktilität zu steigern.

Verfolgt wird mittlerweile der Ansatz, Holzstrukturen, wie die eines Tannenzapfens, die spezielle Funktionen, wie das Öffnen und Schließen der Schuppen, bei Änderung der Luftfeuchtigkeit besitzen, in eine Holzkeramik umzuwandeln, um diese Funktionen wenn möglich zu übertragen.

## 6 Anhang

### 6.1 Bedienung Mikrowaage

#### Vorbereitungen zur Messung:

- Bevor die Messung gestartet werden kann ist der Probenhalter mit der zu untersuchenden Probe zu füllen und durch differenzwiegen die Probenmasse zu bestimmen.
- Der Probenhalter wird nach der Befüllung an der rechten Seite der Waage an dem dafür vorgesehenen Draht aufgehängt. Auf der linken Seite des Waagebalkens wird eine Referenzschale platziert um ein Gleichgewicht der Waage einzustellen. Der Anzeige auf der Waage ist zu entnehmen wie groß die Differenz der beiden Massen ist, und welche Seite schwerer ist. Um eine Messung starten zu können dürfen sich die beiden Massen nur um maximal 1 mg voneinander unterscheiden. Um das zu erreichen muss die Menge Gold in der Referenzschale solange variiert werden, bis die Anzeige ein Gleichgewicht signalisiert. Danach muss die Waage ausgeschaltet und neu gestartet werden (on/off Taste), damit am Display eine vollständige Anzeige erscheint, die bis auf zehntel  $\mu\text{g}$  genau ablesbar ist.
- Nach der Equibrilierung der Waage werden die beiden Glaszylinder um die Probenhalter fixiert. Dabei ist darauf zu achten, dass die Glaszylinder zuerst in Wasser getaucht werden sollen, um elektrostatische Aufladungen der Probenhalter und der Zylinder zu vermeiden, die eine Ablenkung der Probenhalter an die Zylinderwände zur Folge hätte. Es ist bei diesem Vorgang unbedingt darauf zu achten, dass kein Wasser in die Zylinder gelangt, da dies zu einer Ablösung der Kohlenstoffbeschichtung der Zylinder führen kann.
- Start der Evakuierung der Anlage um eine vollkommen trockene Probe zu erhalten und alle Gase, die unerwünscht in der Probe adsorbiert wurden zu beseitigen. Dabei ist die Vakuumpumpe zu starten und das Desorptionsventil manuell zu öffnen. Ist der Druck auf 100 mbar gesunken (einfach mit Hilfe der Software zu kontrollieren), kann das Eckventil geöffnet werden. Wird dieses zu früh geöffnet, kann es bei einem leichten Probenmaterial dazu kommen, dass dieses (teilweise) aus der Probenschale fällt bzw. gezogen wird. Der große Durchmesser des Eckventiles ermöglicht einen besseren Wirkungsgrad der Pumpe, der sehr stark von diesem abhängig ist. Die Evakuierungsdauer sollte mindestens 12 Stunden dauern und kann, wenn es das Probenmaterial zulässt mit Hilfe einer Heizmanschette, die an dem Glaszylinder um den Probenhalter befestigt wird, unterstützt werden.

**Messung:**

- Vor der Messung muss die Heizmanschette entfernt werden und das Probenkühlungssystem gestartet werden. Dieses besteht aus einem Wassertank, der um die Glaszylinder gehoben wird und mit Hilfe eines Pumpsystems auch die Waagenabdeckung kühlt. Damit die Anlage wieder in einen Gleichgewichtszustand kommt muss die Anlage in diesem Zustand eine weitere Stunde verbleiben.
- Danach wird das Eckventil und das Desorptionsventil geschlossen und mit Hilfe des Sperrventiles das Reservoir des Adsorptives evakuiert (bis das Adsorptiv kocht um auch Atmosphärgase aus dem Reservoir zu entfernen). Darauf folgt die Tarierung der Mikrowaage mit Hilfe der dafür vorhandenen Taste, die sich unterhalb des Displays befindet und mit einem T gekennzeichnet ist.
- Um nun die Messung zu starten, ist das dafür vorgesehene Computerprogramm zu öffnen und die gewünschten Parameter einzustellen. Zu den Parametern gehört der Startdruck und Enddruck, sowie die Anzahl der zu messenden Drücke dazwischen. Der Enddruck kann dabei maximal den Wert des Sättigungsdampfdruckes des jeweiligen Adsorptives bei der vorherrschenden Temperatur von 17 °C (einzustellen mit Hilfe der Wasserkühlung um zu garantieren, dass die Probe der kälteste Punkt im System ist, damit das Adsorptiv auch darin adsorbiert) betragen. Des Weiteren kann die Equibrilierungsdauer gewählt werden, als auch die Anzahl der Werte, die für einen statistischen Mittelwert der Masse pro Druckwert gemessen werden.

Die Funktionsweise der Software bewirkt, dass keine Druckänderung durch Zudosierung vollzogen wird, solange die Equibrilierungsdauer läuft. Diese Zeitspanne wird aus Probemessungen gewonnen, die zeigen sollen, wie lange es dauert, bis sich der Druck nach erfolgter Adsorptions- bzw. Desorptionsschritt stabilisiert. Danach wartet das Programm, bis auch die Masse einen konstanten Wert annimmt und den Wert der Masse aufzeichnet, der über die eingestellte Anzahl gemittelt wird.

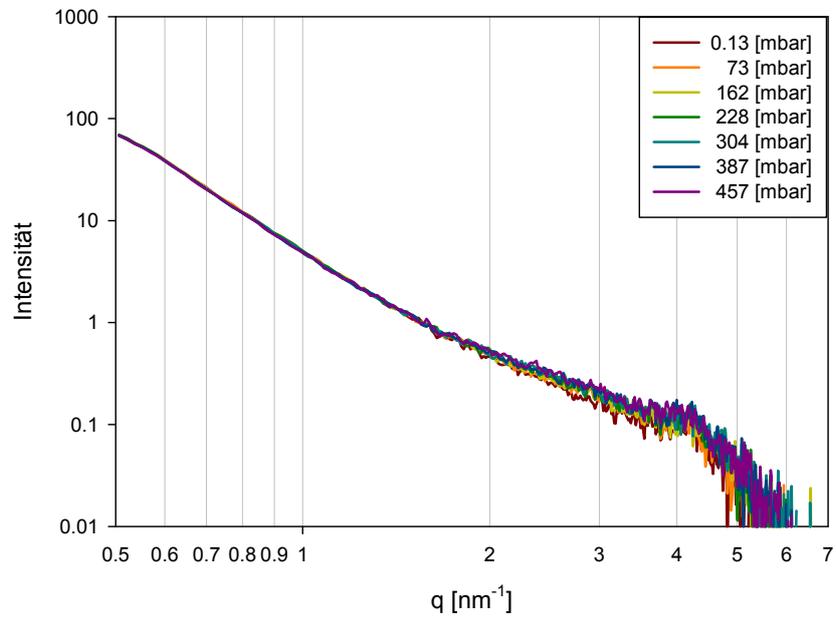
Um eine automatische Adsorption und Desorption durchzuführen ist es noch notwendig bei der Druckwahl die Option hin und zurück zu wählen. Danach kann die Messung mit der Befehlstaste Array OK gestartet werden.

**Probenausbau:**

- Nach der Messung wird die Vakuumpumpe ausgeschaltet, das Desorptionsventil manuell geöffnet und das Belüftungsventil geöffnet. Es sollte wiederum mit dem Öffnen des Eckventiles gewartet werden, bis nahezu Atmosphärendruck vorherrscht, damit die Probe in der Probenschale bleibt. Ist der Druckausgleich vollständig, kann das Wasserkühlungssystem gesenkt und die Glaszylinder abgeschraubt werden.

## 6.2 Referenzmessung

Die hier dargestellten Daten entsprechen den vollständigen Sorptions-Streukurven der Delig2infKalz Referenzprobe.



**Abb.6. 1: Streukurven der Delig2infKalz Referenzprobe**

### 6.3 Auswertung der Ergebnisse

Die folgenden Graphen entsprechen den fehlenden Auswertungsdaten, der Proben Delig2infKalz, Extr2infKalz und MAinfKalz Referenz.

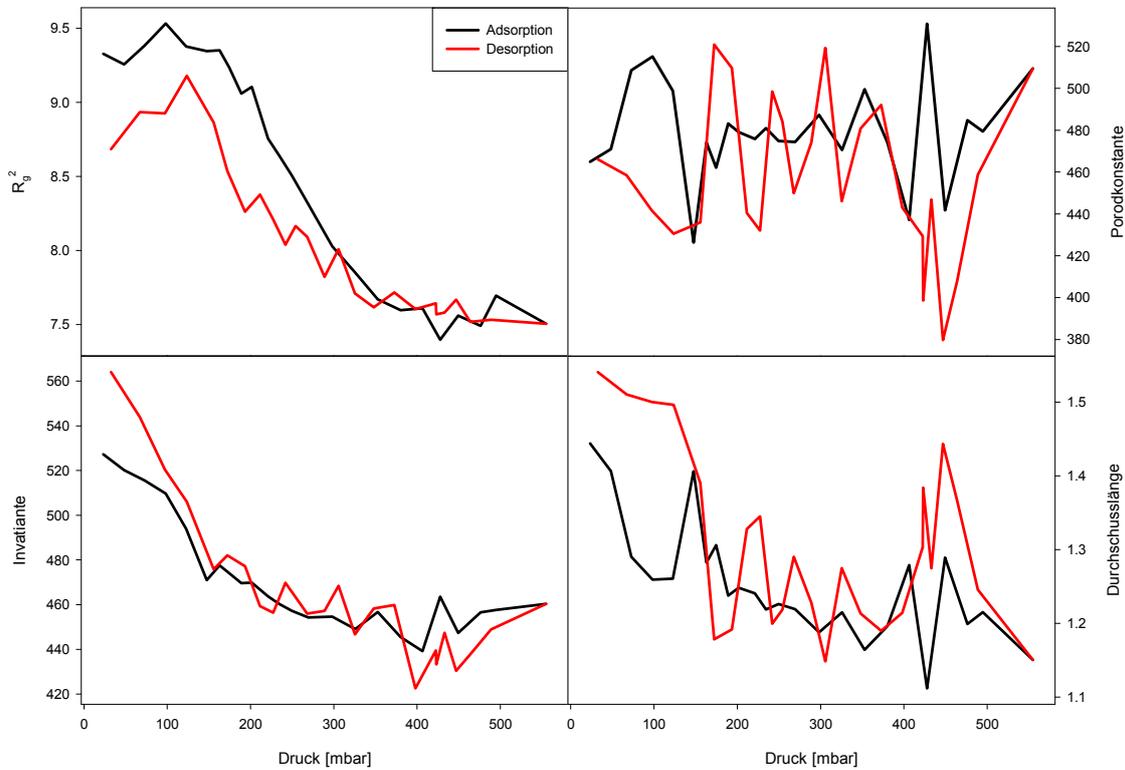


Abb.6. 2: Auswertung der Delig2infKalz Probe

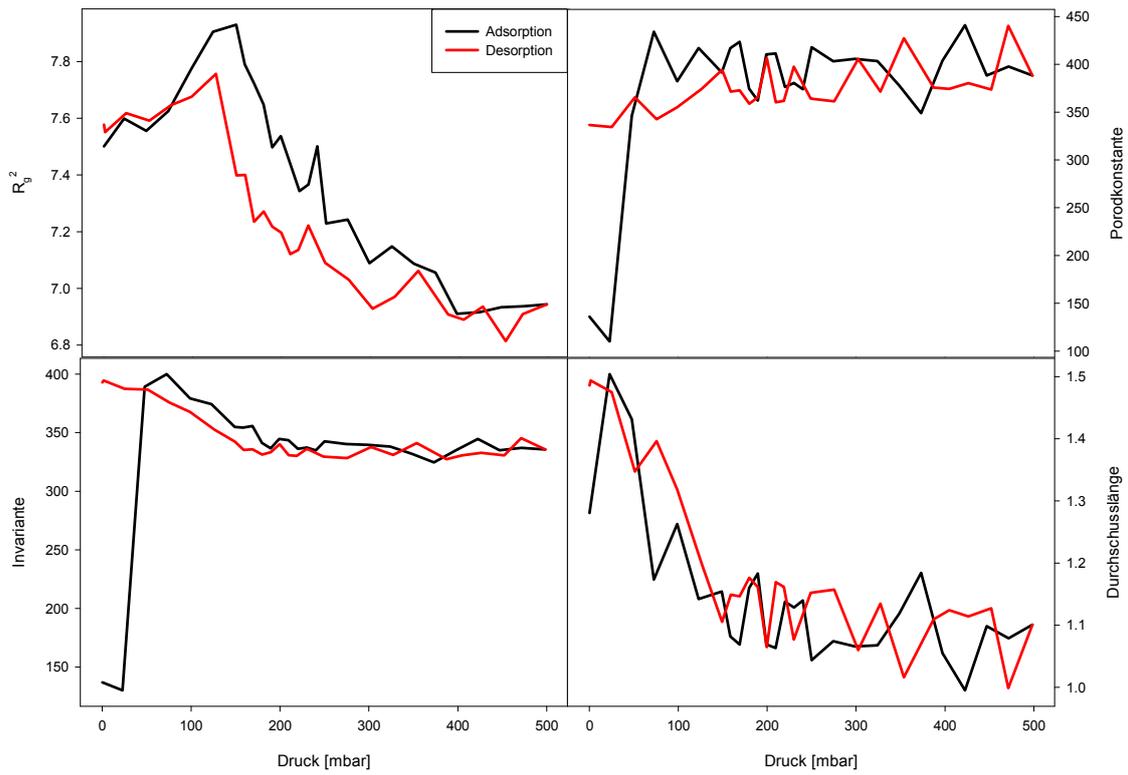


Abb.6. 3: Auswertung der Extr2infKalz Probe

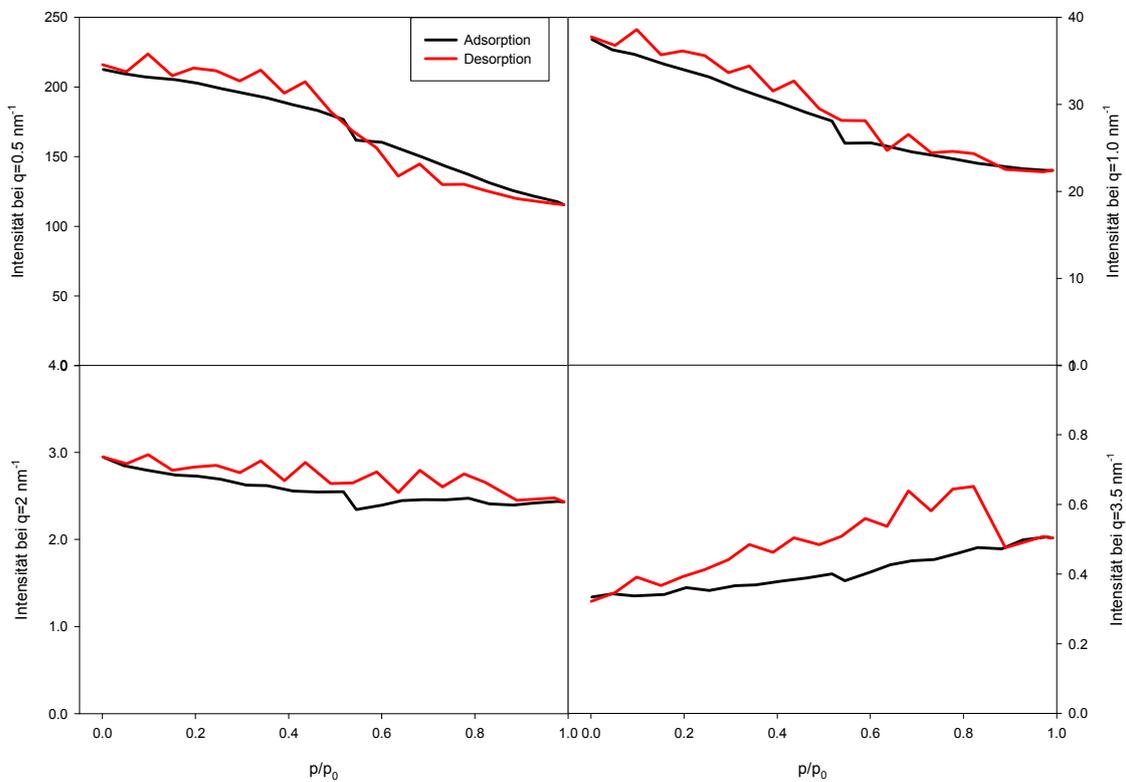


Abb.6. 4: Auftragung der Intensität über dem Druck für spezielle q-Werte (Referenzprobe)

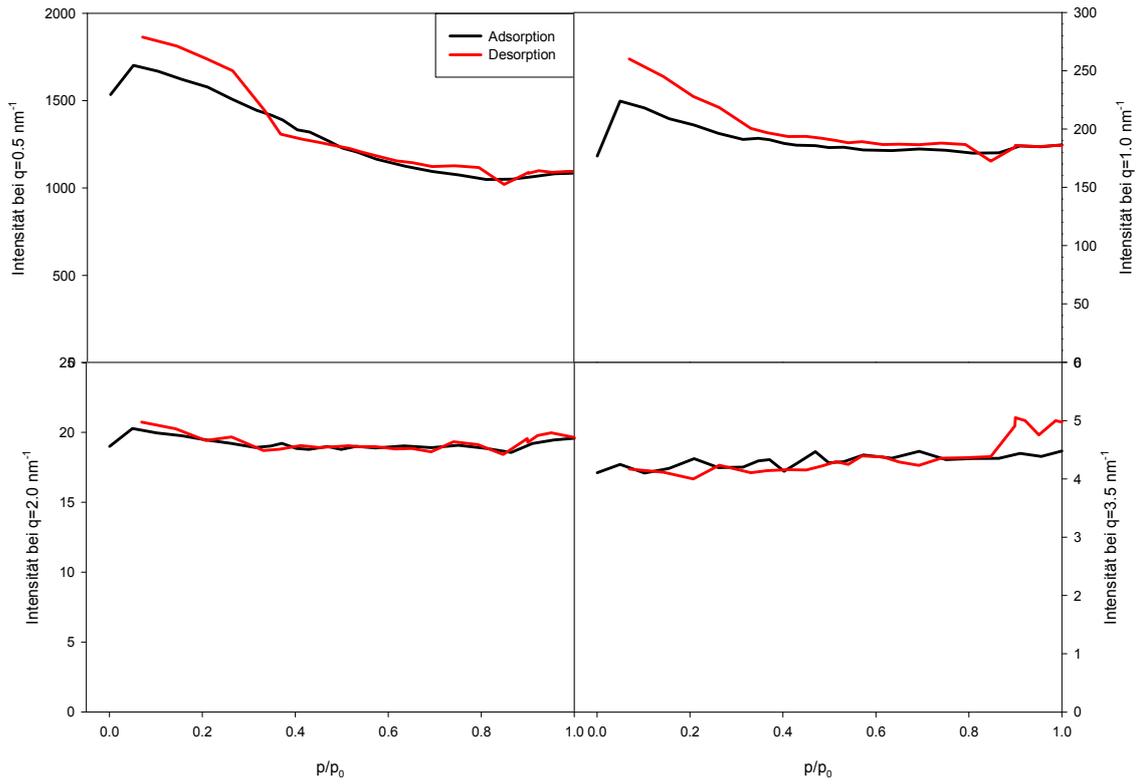


Abb.6. 5: Intensität über Druck der Delig2infKalz Probe

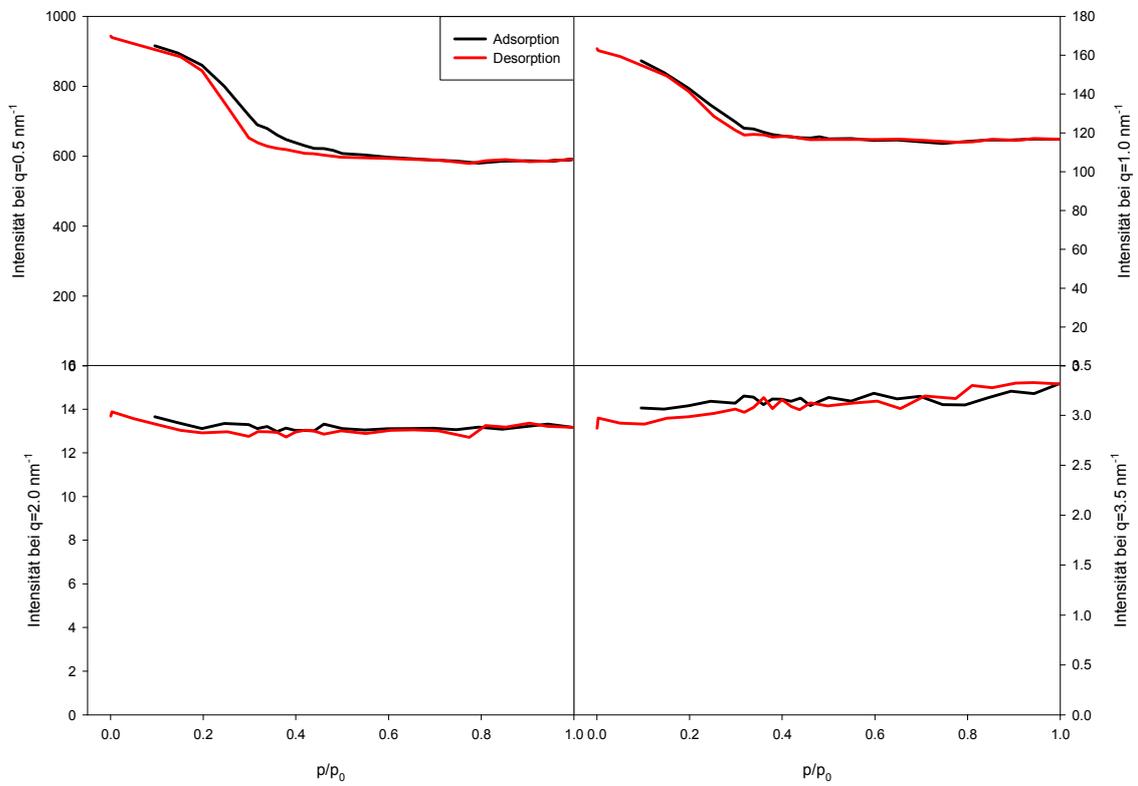


Abb.6. 6: Intensität über Druck der Extr2infKalz Probe

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] W. Nachtigall und K. G. Büchel, Das Große Buch der Bionik: Neue Technologien nach dem Vorbild der Natur, Stuttgart, München: DvA (Deutsche Verlags-Anstalt), 2000.
- [2] T. Rossmann und T. Cameron, Bionik Aktuelle Forschungsergebnisse in Natur-, Ingenieur- und Geisteswissenschaften, Berlin: Springer Verlag, 2004.
- [3] G. Fritz-Popovski, D. Van Opdenbosch, C. Zollfrank, B. Aichmayer und O. Paris, „Development of the Fibrillar and Microfibrillar Structure During Biomimetic Mineralization of Wood,“ *Advanced Functional Materials*, Nr. 23, pp. 1265-1272, 2013.
- [4] J. J. Kasianowicz, J. W. Robertson, E. R. Chan, J. E. Reiner und V. M. Stanford, „Nanoscope Porous Sensors,“ *Annual Reviews of Analytic Chemistry*, Bd. 1, Nr. 1, pp. 737-766, 2008.
- [5] D. Van Opdenbosch, Nanostrukturierte hierarchische Materialien durch Biotemplating (Doktorarbeit), TU München, 2013.
- [6] D. Van Opdenbosch, M. Thielen, R. Seidel, G. Fritz-Popovski, T. Fey, O. Paris, T. Speck und C. Zollfrank, „The pomelo peel and derived nanoscale-precision gradient silica foams,“ *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials*, Nr. 1, pp. 117-122, 21 12 2012.
- [7] Fraunhofer-Institut,  
„[http://www.iws.fraunhofer.de/de/geschaeftsfelder/chemische\\_oberflaechen\\_reaktionstechnik/prozess\\_monitoring/technologien/anwendungen\\_porouser\\_materialien.html](http://www.iws.fraunhofer.de/de/geschaeftsfelder/chemische_oberflaechen_reaktionstechnik/prozess_monitoring/technologien/anwendungen_porouser_materialien.html),“ Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik, Jänner 2013. [Online]. Available: <http://www.iws.fraunhofer.de/>.
- [8] T. Burger und J. Fricke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* , Nr. 102, pp. 1523-8, 1998.

- [9] Y. Hanzawa, K. Kaneko, R. W. Pekala und M. S. Dresselhaus, *Langmuir*, Nr. 12, pp. 6167-9, 1996.
- [10] O. Paris, G. Fritz-Popovski, D. Van Opdenbosch und C. Zollfrank, „Recent Progress in the Replication of Hierarchical Biological Tissues,“ *Advanced Functional Materials*, 2013, in press.
- [11] L. Sapei, R. Nöske, P. Strauch und O. Paris, „Isolation of Mesoporous Biogenic Silica from the Perennial Plant *Equistum hyemale*,“ *Chem.Mater.*, Nr. 20, pp. 2020-2025, 14 Februar 2008.
- [12] D. Fengel und G. Wegener, *Wood*, München: Walter de Gruyter & Co., 1984.
- [13] P. Greil, „Biomorphous ceramics from lignocellulosics,“ *Journal of the European Ceramic Society*, Nr. 21, pp. 105-118, 26 May 2001.
- [14] L. A. Jozsa und G. R. Middleton, „A Discussion of Wood Quality Attributes and Their Practical Implications,“ *Forintek Canada Corp.*, Nr. SP-34, 1994.
- [15] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol und T. Siemieniowska, „Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Spacial Reference to the Determination of Surface Area and Porosity,“ *Pure and Applied Chemistry*, Nr. 57, pp. 603-619, 1985.
- [16] M. Erko, *Water Properties in Confined Geometry (Doktorarbeit)*, Montanuniversität Leoben, 2012.
- [17] J. G. Powles, „On the Validity of the Kelvin Equation,“ *J. Phys.A: Math. Gen.*, Bd. 9, Nr. 18, pp. 1551-1560, 1985.
- [18] H. D. Baehr und S. Kabelac, *Thermodynamik*, Hannover: Springer, 2012.

- [19] H. Lichtenegger, The composite architecture of the wood cell wall - Nanostructure investigations with x-ray scattering (Doktorarbeit), Universität Wien, 1999.
- [20] A. S. Deshpande, I. Burgert und O. Paris, „Hierarchically Structured Ceramics by High-Precision Nanoparticle Casting of Wood,“ *Small*, Nr. 2, pp. 994-998, 2006.
- [21] O. Glatter und O. Kratky, Small Angle X-ray Scattering, Graz: ACADEMIC PRESS, 1982.
- [22] P. Lindner und T. Zemb, Neutrons, X-rays and light, Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2002.
- [23] Guinier und Fournet, Small-Angle Scattering of X-Rays, New York: John Wiley and Sons, 1955.
- [24] H. F. Jakob, *Nanostructure of natural cellulose and cellulose composites. X-ray investigation of the cell wall of Picea abies (Doktorarbeit)*, Universität Wien, 1996.
- [25] D. Mütter, Sorption von Fluiden in mesoporösen Silikamaterialien (Doktorarbeit), Humboldt-Universität zu Berlin, 2010.
- [26] P. Fratzl, *Journal of Applied Crystallography*, Nr. 36, pp. 397-404, 2003.
- [27] O. Paris und P. Fratzl, *Vorlesungsunterlagen*, 2007.
- [28] M. Mertinat, *Temperaturabhängige Strukturuntersuchung an FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und VO<sub>2</sub> in Transmissionselektronenmikroskop (Doktorarbeit)*, Augsburg, 2003.
- [29] G. H. Findenegg, S. Jähnert, D. Mütter, J. Prass und O. Paris, „Fluid adsorption in ordered mesoporous solids determined by in situ,“ *Physical Chemistry Chemical Physics*, Nr. 12, pp. 7211-7220, 2010.

- [30] D. Van Opdenbosch, „Silica replication of the hierarchical structure of wood with nanometer precision,“ *J Mater Res*, Bd. 26, Nr. 10, pp. 1193-1202, 2011.
- [31] C. Zollfrank, P. Cromme, H. Scheel, M. H. Kostova, K. Gutbrod, S. Gruber und D. Van Opdenbosch, „Biotemplating of inorganic functional materials from polysaccharides,“ *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials*, Nr. 1, pp. 13-25, 05 September 2011.
- [32] K. Jungnickl, O. Paris, P. Fratzl und I. Burgert, „The implication of chemical extraction treatments on the cell wall nanostructure of softwood,“ *Cellulose*, Nr. 15, pp. 407-418, 2008.
- [33] L. L. Hench und J. K. West, „The Sol-Gel Process,“ *Chem. Rev.*, Nr. 90, pp. 33-72, January 1990.
- [34] U. Schubert und N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Germany : Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012.
- [35] S. Jähnert, *Untersuchung von reinen Stoffen in periodisch mesoporösen Silikamaterialien mit thermophysikalischen Methoden und in-situ Röntgenkleinwinkelstreuung (Doktorarbeit)*, Berlin, 2008.
- [36] O. Popovicheva, N. M. Persiantseva, N. K. Shonija, P. DeMott, K. Koehler, M. Petters, S. Kredenweis, V. Tishkova, B. Demirdjian und J. Suzanne, „Water interaction with hydrophobic and hydrophilic soot particles,“ *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Nr. 10, pp. 2332-2344, 3 March 2008.
- [37] I. Burgert, „<http://www.mpg.de/393531/forschungsSchwerpunkt>,“ 2007. [Online]. Available: <http://www.mpg.de/>. [Zugriff am 08 Jänner 2013].
- [38] M. T. Madigan und J. M. Martinko, *Brock Mikrobiologie*, München : Pearson Studium, 2008.