

Zur mechanischen Aktivierung von Graphit: Positive Korrelation von Raman, XRD und TGA Ergebnissen

D. Herein¹, G. Mestl²

*¹Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V., Richard-Willstätterstr. 12,
12489 Berlin*

*²Abteilung Anorganische Chemie, Fritz-Haber-Institut der MPG, Faradayweg 4-6,
14895 Berlin*

Einleitung

Die mechanische Aktivierung von Festkörperkatalysatoren ist seit geraumer Zeit eine etablierte Methode zur gezielten Beeinflussung ihrer katalytischen Eigenschaften [1]. Kohlenstoff in Form von Aktivkohlen, Rußen und Graphit wird in der heterogenen Katalyse als Trägermaterial eingesetzt [2]. Hierbei beeinflusst die Realstruktur der Kohlenstoffe die Eigenschaften und Stabilität der geträgerten Katalysatoren [2]. In diesem Beitrag soll die Beeinflussung der Realstruktur durch die mechanischen Aktivierung von Graphit mit Hilfe von Raman, XRD und TGA untersucht werden. Ziel ist es ein Modell zur Struktur-Reaktivitäts-Beziehung in diesem System zu erstellen.

Experimentelles

Graphit der Marke AF-Spezial (Kropfmühl AG, Passau) mit einer Flockengröße von 1 µm wurde in einer Kugelmühle der Firma Retsch (S2, Achatbehälter und Kugeln, Durchmesser 10 mm, Proben zu Kugel Verhältnis 1:4, Füllvolumen 70%) gemahlen. Die Graphitproben wurden sowohl trocken (Serie 1) sowie mit Hexan (Serie 2) gemahlen. Die Mahlzeiten betragen jeweils 3, 24, 72 und 168 Stunden. Raman Untersuchungen wurden mit einem DILOR LABRAM Spektrometer durchgeführt (He-Laser 632.8 nm, 0.14 – 14 mW Leistung). XRD Messungen erfolgten auf einem STOE Stadi P in Debey-Scherrer Geometrie (Cu Kα1 Strahlung). TGA Untersuchungen erfolgten mit einer Seiko Instruments SSC 5200 TG (Al₂O₃ Behälter, Gasfluß 100 ml/min, N₂ : O₂ = 1).

Ergebnisse

Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme beider Serien zeigt wie zu erwarten eine Abnahme der Kristallitgrößen in [002]-Richtung, also der Stapelrichtung des Graphits, mit zunehmender Mahldauer. Gleichzeitig beobachtet man eine Verkleinerung des Graphitflockendurchmessers. Diese ist bei Verwendung von Hexan (Serie 2) jedoch deutlich geringer. Der Fehlordnungsanteil in [002]-Richtung nimmt durch das Mahlen im trockenen Zustand rapide zu, während er mit Hexan nahezu konstant bleibt. Die Raman Spektren von mechanisch behandeltem Graphit zeigen

zwei neue, sogenannte D ($1330 - 1360 \text{ cm}^{-1}$) und D' (1620 cm^{-1}) Fehlordnungs-Banden, deren Intensität mit fortschreitender Mahldauer ansteigt (Serie 1 und 2). Die Intensität dieser Raman Banden ist eindeutig mit der Kristallitgröße in [002]- und [110]-Richtung korreliert.

In den DTG Kurven sind für unbehandeltes Graphit zwei Maxima zu beobachten welche sich mit zunehmender Mahldauer in Hexan (Serie 2) zu geringeren Temperaturen verschieben, sowie ihre Intensitätsverhältnisse ändern. Bei trockenem Mahlen beobachtet man ein zusätzliches Maximum bei tieferen Temperaturen.

Die Änderungen der auftretenden Intensitäten der zwei Hauptmaxima in den DTG Kurven (Serie 1 und 2) korrelieren hierbei sehr gut mit den Kristallitgrößen in [002]-Richtung. Die Intensität der bei tiefen Temperaturen auftretenden Maxima in den DTG Kurven (Serie 1) können hingegen nur mit der Stapelfehlordnung in [002]-Richtung korreliert werden.

Diskussion und Schlußfolgerungen

Aus der Korrelation von XRD, Raman und TGA Daten lassen sich folgende Schlußfolgerungen hinsichtlich der Beeinflussung der Realstruktur von Graphit durch Kugelmühlen ziehen:

Das Mahlen von Graphit in Hexan führt nur zu einer Zerteilung der Graphitflocken. Durch den kleineren Durchmesser der Flocken entstehen mehr „Prismenflächen“, welche zu einer höheren Reaktivität gegenüber Sauerstoff führen.

Das Mahlen von Graphit in trockenem Zustand führt primär ebenfalls zu einer Zerteilung der Flocken. Der Durchmesser der Flocken sinkt hier jedoch um einen Faktor von ~ 4 gegenüber der Behandlung in Hexan. Gleichzeitig erfolgt eine „Verschmierung“ (turbostratische Fehlordnung) der Graphitschichten in [002]-Richtung gegeneinander. Dies entspricht einer Bildung von stark strukturgestörtem Graphit, welches sich in einer deutlichen Erhöhung der Reaktivität gegenüber Sauerstoff niederschlägt.

Aufgrund der hier vorliegenden Daten wird ein Mikrostrukturmodell erarbeitet, welche alle diese wesentlichen Aspekte der Realstruktur beinhaltet.

Literatur

[1] Heinecke G., Tribochemistry, Carl Hanser Verlag, München, 1984.

[2] Radovic L.R., Rodriguez-Reinoso F., Carbon materials in catalysis, in: Thrower PA, editor. Chemistry and physics of carbon, vol 25, New York: Decker, 1996;243-358.