

# Zu Gast in Nanoporen

**Jakob Benedikt Mietner**

**Das große Potential von PMOs bei der  
Untersuchung der Eigenschaften von Wasser  
in Nanoporen unterschiedlicher Polarität**

## **Dissertation**

zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angefertigt an der Fakultät für Mathematik,  
Informatik und Naturwissenschaften  
im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

Dezember 2018

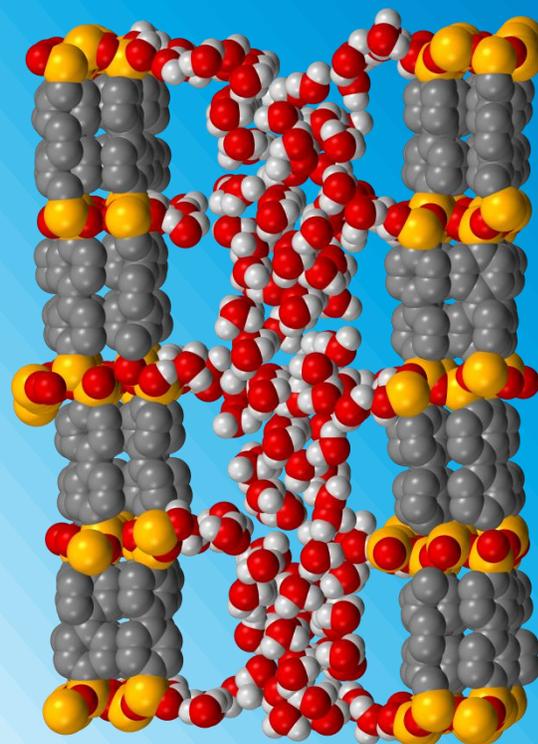


Abbildung „*Realistic water*“ (oberes Drittel des Titelblatts)

Designed by Vexels.com

<https://www.vexels.com/vectors/preview/2761/realistic-water>

Die Druckfreigabe für diese Arbeit wurde am 21.12.2018 durch das Studienbüro des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg erteilt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2013 bis Dezember 2018 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Fröba am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Diese Arbeit wurde vom Exzellenzcluster *'The Hamburg Centre for Ultrafast Imaging - Structure, Dynamics and Control of Matter at the Atomic Scale (CUI)'* der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt (DFG EXC 1074).

1. Gutachter: Prof. Dr. Michael Fröba

2. Gutachter: JProf. Dr. Simone Mascotto

Tag der Disputation: 21.12.2018

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, den 09.01.2019

Jakob Benedikt Mietner



## Danksagung

Ich bedanke mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. Michael Fröba für die Möglichkeit im Rahmen meiner Promotion an diesem interessanten und aktuellen Thema zu forschen. Vor allem die wissenschaftliche Freiheit des Themas, verbunden mit Ihrem Vertrauen und Ihrer Unterstützung waren ausschlaggebend für das Gelingen meiner Arbeit. Darüber hinaus bedanke ich mich für die Möglichkeit meine Ergebnisse auf vielen, zum Teil internationalen, Tagungen teilen zu können und durch die Teilnahme meinen wissenschaftlichen Horizont erweitert zu haben.

Prof. Dr. Simone Mascotto danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens, sowie für die stete Bereitschaft zur Diskussion meiner Ergebnisse und weiteren Vorhaben, welche mir halfen, zielführende Strategien für folgende Untersuchungen zu entwickeln.

Herrn Dr. Thomas Hackl und Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Wittko Francke danke ich für das Beiwohnen der Prüfungskommission.

Als Untergruppenleiter hat Dr. Felix Brieler auch einen großen Teil zu meiner Arbeit beigetragen. Dafür und für das Korrekturlesen meiner Arbeit gebührt ihm Dank. Auch Dr. Frank Hoffmann hat einen Teil meiner Arbeit Korrektur gelesen, danke dafür.

Ich danke außerdem meinen frühen Laborkollegen Lyubov Grösch und Sven Martens dafür, mich in ihrem Labor aufgenommen und unterstützt zu haben. Später kam Norman Freudenreich zu mir ins Labor und auch ihm danke ich für die spitzenmäßige Arbeitsatmosphäre. Zu den besten Momenten im Labor gehörte das freitägliche Ritual den Arbeitstag mit einem speziellen Song unserer *Freitags-playlist* zu eröffnen.

Bei meinen ersten Bürokollegen Christopher Stapelfeldt, Daniela Brieler, Annalena Vijn und Katharina Peikert bedanke ich mich für die Aufnahme in das Büro, sowie für die gute Stimmung und die Beantwortung meiner zahlreichen Fragen. Meinen späteren Bürokollegen Eva Gjuzi und Martin Nopens danke ich darüber hinaus auch noch für die vielen Gespräche, welche nicht immer nur wissenschaftlicher Natur waren, aber dadurch meinen Arbeitsalltag aufheiterten.

In ähnlicher Weise half mir auch Dr. Michael Dreifke den Kopf für weitere Arbeiten frei zu bekommen, indem über ganz andere Dinge beraten wurde.

Jeden Mittag um 11:15 Uhr traf sich das *Küchensquad*, um in Windeseile zu entscheiden welches Essen heute auf den Tisch kommen soll. Die dabei produzierten kulinarischen Ergebnisse wurden in lockerer Atmosphäre eingenommen, sodass mit gestärktem Geist und Leib der Rest des Arbeitstages gemeistert werden konnte. Danke Leute!

Zum Gelingen dieser Arbeit haben auch viele Menschen erheblich beigetragen, indem sie mir bei Messungen halfen, oder diese für mich durchführten und mir bei der Auswertung der Ergebnisse halfen. Für die vielen Stunden an Vorbereitung und Messzeit danke ich Sandra König für Sorptionsmessungen, Uta Sazama für TG und DSC-Messungen, Isabelle Nevoigt; Cornelia Bretzke und Claudia Wontorra für die Röntgenpulverdiffraktometrie, Renate Walter für die REM-Aufnahmen, Dr. Andreas Meyer für die SAXS/WAXS-Messungen und dem damit verbundenen aufwendigen Umbau des Geräts, Prof. Dr. Rustem Valiullin für die PFG-NMR-Experimente und die Zusammenarbeit bei der Veröffentlichung der Ergebnisse aus diesen Messungen. Dr. Felix Lehmkuhler für die Organisation der ESRF-Messzeit und Durchführung der XCS-Experimente, sowie deren Auswertung und Dr. Young Joo Lee für das Messen der vielen Festkörper-NMR-Proben und den Cryo-NMR-Experimenten, sowie die damit verbundenen Auswertungen, Erklärungen und Gespräche, welche schließlich auch in einer gemeinsamen Publikation mündeten.

Ich bedanke mich bei Philipp Melle, Julian Petry und Markus Dohrmann, die mich als Praktikanten im Labor unterstützt haben.

Bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des AK Fröba möchte ich mich für die immerwährende Hilfsbereitschaft und Unterstützung, sowie den stets freundschaftlichen Umgang bedanken.

Ohne die uneingeschränkte Unterstützung durch meine Familie hätte ich es allerdings noch viel schwerer gehabt. Daher danke ich meinen Eltern und meinen Brüdern, aber vor allem Hedda, die so viel für mich getan hat, wodurch ich mich auf das Gelingen meiner Arbeit konzentrieren konnte. Auch danke ich meiner Tochter Mali, dass sie mich im letzten Jahr meiner Promotion jeden Tag zum Lächeln brachte.







## INHALTSVERZEICHNIS

<b><u>1</u></b>	<b><u>EINLEITUNG</u></b>	<b><u>1</u></b>
1.1	PORÖSE FESTKÖRPER	1
1.2	SOL-GEL-VERFAHREN	5
1.3	TEMPLATISIERUNGSVERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON POROSITÄT	9
1.3.1	EXOTEMPLATISIERUNG	9
1.3.2	ENDOTEMPLATISIERUNG	10
1.4	FLÜSSIGKRISTALL-TEMPLAT-MECHANISMUS	11
1.5	ORGANISCH-ANORGANISCHE HYBRIDMATERIALIEN	19
1.5.1	PERIODISCH MESOPORÖSE ORGANOSILICAS (PMOs)	22
1.6	ZU GAST IN NANOPOREN	28
1.7	DIE EIGENSCHAFTEN UND ANOMALIEN DES WASSERS	30
1.8	WASSER IN BEDRÄNGNIS	37
<b><u>2</u></b>	<b><u>MOTIVATION UND AUFGABENSTELLUNG</u></b>	<b><u>42</u></b>
<b><u>3</u></b>	<b><u>VERWENDETE CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN PORÖSER MATERIALIEN</u></b>	<b><u>45</u></b>
3.1	RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOMETRIE / SAXS / WAXS	45
3.2	PHYSISORPTION	47
3.2.1	SORPTIONSISOTHERMEN UND HYSTERESEFORMEN NACH IUPAC	47
3.2.2	AUSWERTUNGSMÖGLICHKEITEN VON PHYSISORPTIONISOTHERMEN	52
3.2.3	WASSERDAMPFSORPTION	55
3.3	DSC	64
3.4	NMR	64
3.4.1	FESTKÖRPER-NMR / HETCOR	66
3.4.2	KERNSPIN-RELAXATIONSZEITMESSUNGEN UND PFG-NMR	67
3.5	CRYO-POROSIMETRIE	68
3.6	COMPTON-STREUUNG	70
<b><u>4</u></b>	<b><u>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</u></b>	<b><u>72</u></b>

<b>4.1</b>	<b>MATERIALIEN UND STANDARD-CHARAKTERISIERUNG</b>	<b>72</b>
4.1.1	MCM-41-REFERENZMATERIALIEN	73
4.1.2	PERIODISCH-MESOPORÖSE ORGANOSILICAMATERIALIEN	81
4.1.2.1	Benzolverbrücktes periodisch-mesoporöses Organosilica ohne pseudokristalline Porenwände	93
<b>4.2</b>	<b>HYSTERESE-SCANNING BEI AR-SORPTION @ 77 K</b>	<b>98</b>
<b>4.3</b>	<b>HYDROPHILIE DER PORÖSEN MATERIALIEN: WASSERDAMPFSORPTION</b>	<b>103</b>
4.3.1	ZYKLISIERTE WASSERDAMPFSORPTION	105
4.3.2	WASSERDAMPFSORPTION: UNTERSCHIEDLICHE PORENGRÖßEN	109
4.3.3	WASSERDAMPFSORPTION: UNTERSCHIEDLICHE OBERFLÄCHENPOLARITÄT	110
4.3.4	TEMPERATURABHÄNGIGE WASSERDAMPFSORPTION	118
<b>4.4</b>	<b>CRYOSTABILITÄT DER PORÖSEN MATERIALIEN</b>	<b>124</b>
<b>4.5</b>	<b>SCHMELZPUNKTBESTIMMUNG VON INTRAPORÖSEM WASSER</b>	<b>126</b>
4.5.1	TIEFTEMPERATUR DIFFERENZKALORIMETRIE	126
4.5.2	CRYO-NMR	141
4.5.3	EINFLUSS OBERFLÄCHENPOLARITÄT AUF SCHMELZPUNKT VON INTRAPORÖSEM WASSER	144
<b>4.6</b>	<b>INTRAPORÖSE EISKRYSTALLE: CRYO- WEITWINKEL-RÖNTGENSTREUUNG</b>	<b>147</b>
<b>4.7</b>	<b>WASSERLOKALISATION IN PMO-NANOPOREN: MAS-NMR-SPEKTROSKOPIE</b>	<b>154</b>
4.7.1	TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER $^1\text{H}$ -NMR $T_1/T_2$ -RELAXATIONSZEIT	154
4.7.2	1D $^1\text{H}$ -MAS-NMR MESSUNGEN	158
4.7.3	1D $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-NMR MESSUNGEN	163
4.7.3.1	Quantitative $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR Messungen	163
4.7.3.2	Qualitative $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-NMR Messungen	165
4.7.4	1D $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR MESSUNGEN	169
4.7.5	2D FSLG HETCOR-CP/MAS-NMR MESSUNGEN	173
4.7.5.1	FSLG HETCOR-NMR: BP-PMO	176
4.7.5.2	FSLG HETCOR-NMR: $\text{C}_{14}$ -B-PMO	180
4.7.5.3	FSLG HETCOR-NMR: DVA-PMO 3.2 nm	181
4.7.5.4	FSLG HETCOR-NMR: $\text{C}_{12}$ -E-PMO	184
4.7.5.5	FSLG HETCOR-NMR: $\text{C}_{14}$ -aB-PMO	185
<b>4.8</b>	<b>WASSERTRANSPORT IN PMO-NANOPOREN: PFG-NMR</b>	<b>187</b>
<b>4.9</b>	<b>OH-BINDUNGSGEOMETRIEN BEI INTRAPORÖSEM WASSER: COMPTON STREUUNG</b>	<b>194</b>
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>199</b>

<b>6</b>	<b>CONCLUSION</b>	<b>206</b>
<b>7</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>212</b>
<b>7.1</b>	<b>METHODEN UND GERÄTE</b>	<b>212</b>
7.1.1	RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOMETRIE (P-XRD / WAXS)	212
7.1.2	N <sub>2</sub> -PHYSISORPTION	213
7.1.3	DSC	214
7.1.4	NMR-SPEKTROSKOPIE (CRYO, HETCOR, PFG)	214
7.1.5	COMPTON	217
7.1.6	REM	217
<b>7.2</b>	<b>DARSTELLUNG DER TENSIDE C<sub>20</sub>- UND C<sub>22</sub>TAB</b>	<b>218</b>
<b>7.3</b>	<b>DARSTELLUNG DER PMO-PRÄKURSOREN</b>	<b>219</b>
7.3.1	DARSTELLUNG VON 1,4-BIS(TRIETHOXSILYL)BENZOL (BTEB)	220
7.3.2	DARSTELLUNG VON 4,4'-BIS(TRIETHOXSILYL)-1,1'-BIPHENYL (BTEBP)	221
7.3.3	DARSTELLUNG VON 2,5-[(E)-2-BIS(TRIETHOXSILYL)VINYLBENZOL (BTEVB)	222
7.3.4	DARSTELLUNG VON 2,5-[(E)-2-BIS(TRIETHOXSILYL)VINYLANILIN (BTEVA)	223
<b>7.4</b>	<b>DARSTELLUNG DER PORÖSEN MATERIALIEN</b>	<b>225</b>
7.4.1	DARSTELLUNG DER MCM-41-SILICAMATERIALIEN	225
7.4.2	DARSTELLUNG DER PMO-MATERIALIEN	226
<b>7.5</b>	<b>WASSERBELADUNG DER PORÖSEN MATERIALIEN</b>	<b>227</b>
<b>8</b>	<b>SICHERHEIT UND ENTSORGUNG</b>	<b>228</b>
<b>9</b>	<b>ANHANG</b>	<b>232</b>
<b>10</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>240</b>

## Abkürzungsverzeichnis

%RH	% <i>relative humidity</i> , % relative Luftfeuchtigkeit
BET	Brunauer-Emmett-Teller, Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche
BJH	Barett-Joyner-Halenda, Methode zur Porengrößen-Bestimmung
BTEB	1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol
BTEBP	4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl
BTEE	1,4-Bis(triethoxysilyl)ethan
BTEVA	2,5-[( <i>E</i> )-2-bis(triethoxysilyl)vinyl]anilin
BTEVB	2,5-[( <i>E</i> )-2-bis(triethoxysilyl)vinyl]benzol
CMC	<i>critical micelle concentration</i> , kritische Mizellenkonzentration
CP	<i>cross polarisation</i> , Technik im Festkörper-NMR
CT	<i>contact time</i> , Kontaktzeit
C <sub>xx</sub> TAB	Alkyltrimethylammoniumbromid, XX = Anzahl Kohlenstoffe der Alkylkette
C <sub>xx</sub> TAC	Alkyltrimethylammoniumchlorid, XX = Anzahl Kohlenstoffe der Alkylkette
DC	Dünnschichtchromatographie
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i> , dynamische Differenzkalorimetrie
ESRF	<i>European Synchrotron Radiation Facility</i>
FSLG	<i>frequency switched Lee-Goldburg</i> , Technik bei der Festkörper-NMR
H-Brücke	Wasserstoffbrückenbindung
HDL	<i>high-density liquid</i> , hochdichtes flüssiges Wasser
HETCOR	<i>heteronuclear correlation</i> , Technik bei der Festkörper-NMR

HI	Hydrophobieindex
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KMR-Stoffe	krebserzeugende, mutagene und reproduktionstoxische Stoffe
LDL	<i>low-density liquid</i> , niederdichtetes flüssiges Wasser
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i> , Technik bei der Festkörper-NMR
MCM	<i>Mobil Composition of Matter</i>
MD	Molekulardynamik (-Simulation)
MOF	<i>metal-organic framework</i> , metall-organische Gerüstverbindung
NaOH	Natriumhydroxid
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernspinresonanz
PCM	<i>phase change materials</i> , Phasenwechselmaterialien
PFG	<i>pulsed-field-gradient</i> , gepulster Feldgradient, NMR Technik
PMO	Periodisch-mesoporöses Organosilica
P-XRD	<i>powder X-ray- diffractogram / diffractometry</i> , Röntgenpulverdiffraktometrie
PZC	<i>Point of zero charge</i> , pH-Wert, bei welchem eine Verbindung ungeladen vorliegt
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SAXS	<i>small angle x-ray scattering</i> , Kleinwinkelstreuung
SDA	Strukturdirigierende Agentien
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TMAOH	Tetramethylammoniumhydroxid

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

WAXS        *wide angle x-ray scattering*, Weitwinkelstreuung

XCS        *x-ray Compton scattering*, Röntgen-Compton-Streuung

## 1 Einleitung

### 1.1 Poröse Festkörper

Die Welt, in der wir leben, ist voll von Porosität und das oft ohne, dass wir es merken. Und nicht alles, was porös ist, nennen wir auch so. So ist z.B. ein Hausflur ein rechteckiger, poröser Kanal, durch den wir hindurchspazieren, aber nicht als Pore bezeichnen. Porosität beschreibt die Eigenschaft eines Körpers von Poren, also Hohlräumen durchzogen zu sein. Das Wort Pore leitet sich aus dem Griechischen *póros* für Durchgang, Furt, Meerenge ab, beschreibt also einen für fluide Medien passierbaren Zwischenraum, flankiert von festen Begrenzungen. In der Natur gibt es überall Beispiele für Porosität. Verschiedene Gesteine, wie Sandstein oder Gesteine vulkanischen Ursprungs (z. B. Bimsstein wie in Abbildung 1 gezeigt), sind porös, also z. B. für Wasser durchlässig.

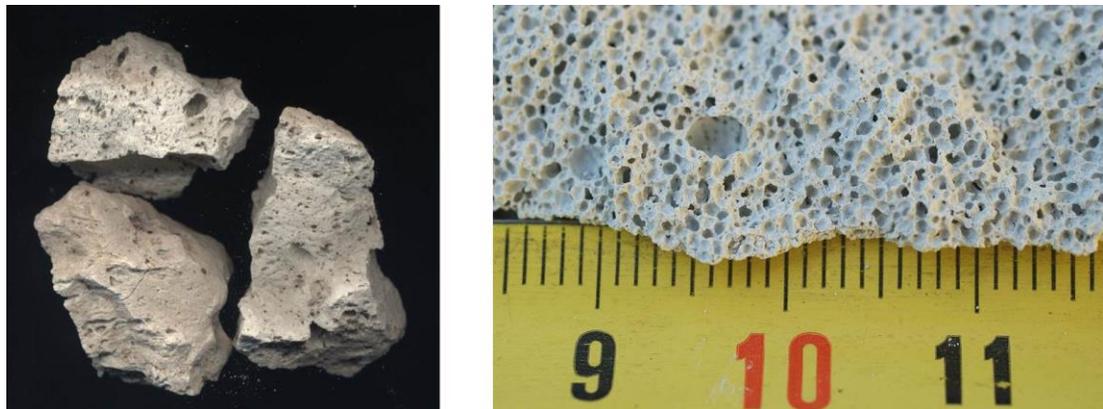


Abbildung 1: links: Bimsstein vulkanischen Ursprungs, rechts: synthetischer Porenbeton. Urheber rechtes Bild: Marco Bernardini. Lizenz: [CC BY-SA 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/).

Diverse Mineralwasserhersteller werben damit, dass das von ihnen verkaufte Wasser durch verschiedene Gesteinsschichten filtriert wurde und somit besonders rein sei. Neben diesen Beispielen aus der unbelebten Natur existieren in der belebten Natur noch weitaus mehr Beispiele für Porosität. Jedes Lebewesen ist mehr oder weniger auf Porosität angewiesen; so kommen selbst in tiefen Gesteinsschichten Bakterien vor, welche von dem Abbau mineralischer Verbindungen leben. Diese Bakterien brauchen poröse Gesteine, um darin zu leben. Bäume hingegen sind selbst porös. Das Holz der Stämme muss Wasser und Nährstoffe zu den Blättern in die Krone transportieren. Dies geschieht durch kleine Kanäle im Holz. Auch synthetisch lassen sich verschiedene Porositäten erzeugen. Ein Beispiel wäre hier der Porenbeton, wie in Abbildung 1

gezeigt. Dies ist ein beim Hausbau Verwendung findender Rohstoff auf Beton-Basis. Der Porenbeton besitzt jedoch so viele Lufteinschlüsse in Form kleiner Bläschen, dass ein Stein aus Porenbeton sogar auf Wasser schwimmen kann und dabei beinahe so stabil ist wie ein massiver Betonstein. Porosität findet aber auch bei Textilien Anwendung und dort am eindrucksvollsten bei Textilien, in denen Löcher eher unerwünscht sind, wie Regenjacken. Die Außenhülle einer Regenjacke soll wasserundurchdringlich sein, damit wir im Regen nicht nass werden. Allerdings möchten wir jedoch ein atmungsaktives Material, damit schweißbedingte Feuchtigkeit nach außen abtransportiert werden kann. Somit sollte das Material von außen nach innen wasserdicht sein, von innen nach außen aber wasserdurchlässig. Ein Material, welches diese Eigenschaften liefert, ist die Gore-Tex® Membran, schematisch in Abbildung 2 gezeigt.

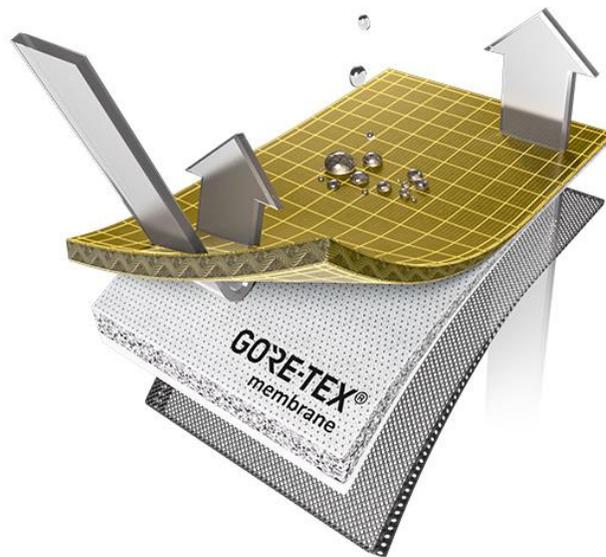


Abbildung 2: 2-Lagen GORE-TEX® Laminat. Copyright © 2018, by W. L. Gore & Associates, Inc. *Used by permission.*<sup>[1]</sup>

Auf der Internetseite des Herstellers heißt es: „Die GORE-TEX® Membrane ist eine extrem dünne Schicht aus gerecktem Polytetrafluoroethylen (ePTFE). Sie verfügt über mehr als 1,4 Milliarden Poren pro Quadratzentimeter. Diese Poren verleihen dem GORE-TEX® Material seine besonderen Eigenschaften.“<sup>[1]</sup> Diese Poren sind laut Hersteller dafür verantwortlich, dass die Membran wasserundurchlässig ist, weil die Poren kleiner als Wassertropfen sind, aber atmungsaktiv, weil die Poren größer als gasförmige Wassermoleküle sind.

Diese Beispiele des alltäglichen Lebens zeigen wie wichtig Porosität für uns Menschen ist und wie wir von der Herstellung poröser Materialien profitieren können. Daher ist es

kaum verwunderlich, dass es von Seiten der Wissenschaft ein sehr großes Interesse an der Erforschung poröser Materialien gibt. Um poröse Materialien anhand ihrer Porengröße zu klassifizieren, hat die *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) 1985 eine Einteilung vorgenommen.<sup>[2]</sup>

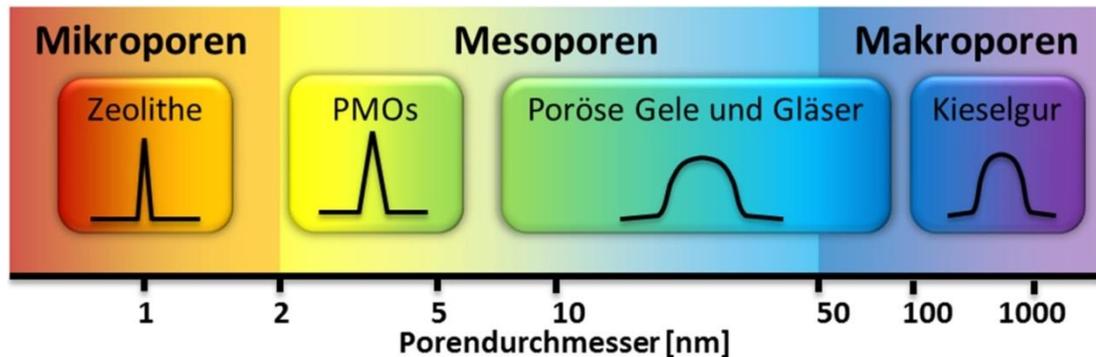


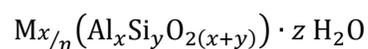
Abbildung 3: IUPAC-Klassifizierung von porösen Materialien anhand ihrer Porengröße mit einigen Beispielen von Vertretern der einzelnen Klassen.

Wie in Abbildung 3 zu erkennen ist, werden Poren in drei Klassen eingeteilt:

- Poren mit Durchmessern unter 2 nm werden Mikroporen genannt
- Poren mit Durchmessern zwischen 2 nm und 50 nm werden Mesoporen genannt
- Poren mit Durchmessern über 50 nm werden Makroporen genannt

In einem weiteren IUPAC *Technical Report* von 2015 wurden darüber hinaus noch weitere Unterteilungen vorgenommen.<sup>[3]</sup> Der mikroporöse Bereich wurde in Ultramikroporen mit Porendurchmessern kleiner als 0,7 nm und Supermikroporen mit Porendurchmessern zwischen 0,7 nm und 2 nm unterteilt.

Vertreter der mikroporösen Materialien sind z. B. metall-organische Gerüstverbindungen (*metal-organic frameworks*, MOFs) oder Zeolithe. Zeolithe sind kristalline Alumosilikate mit intrinsischer Mikroporosität.<sup>[4]</sup> Neben den über 40 natürlich vorkommenden, mineralischen Zeolithen ist es möglich, eine weit größere Anzahl synthetisch herzustellen. Die allgemeine Formel für Zeolithe ist die Folgende:



Wobei M für ein Kation (meist ein Alkali- oder Erdalkaliion) steht, da das Zeolithnetzwerk durch die vierfach koordinierten Aluminium(III)spezies negativ geladen ist. In Abbildung 4 sind einige Beispiele von Zeolithstrukturen sowie einem häufig zugrundeliegenden Strukturmotiv, dem  $\beta$ -Käfig, gezeigt. Dieser wird - weil Grundmotiv des Sodalithen - auch Sodalith-Käfig genannt.

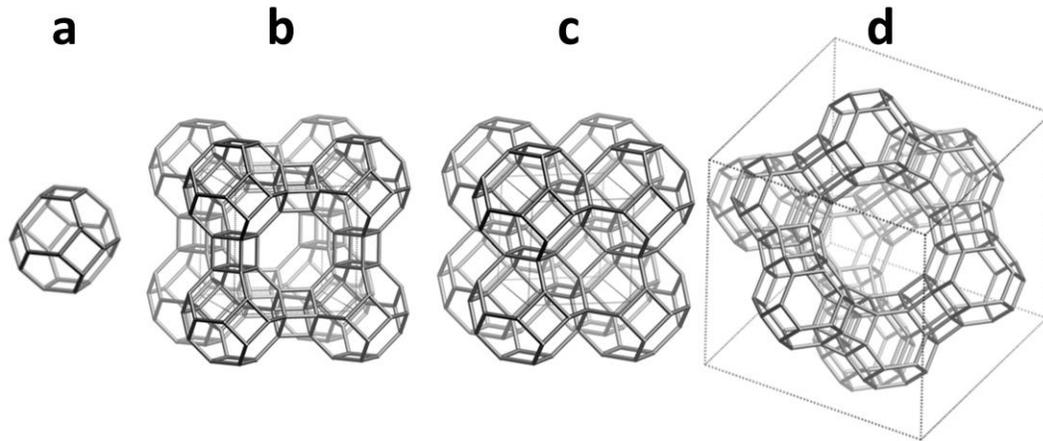


Abbildung 4: a) Grundmotiv des Sodalithen:  $\beta$ -Käfig, Strukturen einiger Zeolithe: b) Zeolith A, c) Sodalith, d) Faujasit. Verwendet nach freundlicher Genehmigung von Elsevier.<sup>[5]</sup>

Das Si/Al-Verhältnis bei Zeolithen ist variabel. Durch die negative Ladung der Zeolithe sind zum Ladungsausgleich Kationen in den Poren vonnöten. Diese Kationen lassen sich gezielt austauschen, und somit können Zeolithe als Ionentauscher eingesetzt werden.

Ein Vertreter der makroporösen Feststoffe ist die Kieselgur, ein natürlich vorkommender Rohstoff. Bis vor kurzem wurde dieser auch in der Lüneburger Heide abgebaut. Es handelt sich dabei um mikroskopische Schalen fossiler Kieselalgen (Diatomeen), was in Abbildung 5 gut zu erkennen ist.

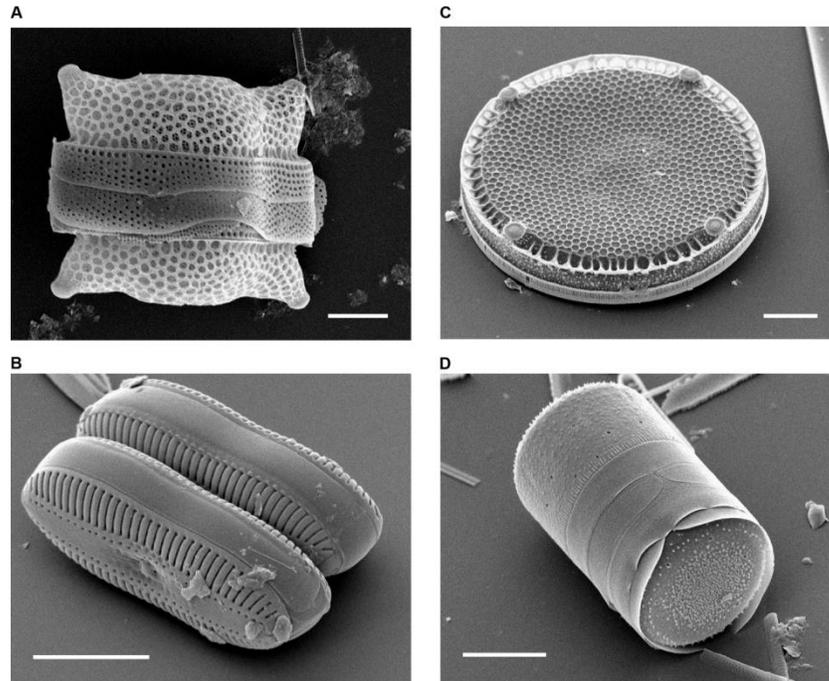


Abbildung 5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von skelettierten Kieselalgen. Maßstabsbalken: A, B und D = 10  $\mu\text{m}$ , C = 20  $\mu\text{m}$ . Urheber: Mary Ann Tiffany, San Diego State University. Lizenz: [CC BY 2.5](https://creativecommons.org/licenses/by/2.5/).

Die Kieselgur besteht hauptsächlich aus amorphem Siliciumdioxid, im folgenden Silica\* genannt. Aufgrund ihrer porösen Struktur eignet sich die Kieselgur hervorragend als Filtermaterial. Diese Eigenschaft wird z. B. bei der Klärung von Bieren ausgenutzt.

Neben einigen wenigen Zeolithen mit kleinen Mesoporen ist eine Reihe an mesoporösen Materialien bekannt, welche auf amorphem Silica basieren. Diese werden in den folgenden Kapiteln behandelt.

## 1.2 Sol-Gel-Verfahren

Die Darstellung amorpher Silicamaterialien erfolgt meist nach dem Sol-Gel-Prinzip. Das Sol-Gel-Verfahren ist ein Prozess zur Herstellung amorpher, anorganisch-oxidischer Materialien aus Solen. Ein Sol beschreibt eine stabile Suspension von kolloidalen,

---

\* Der Ausdruck „Silica“ für amorphe Siliciumdioxid-Spezies ist im deutschen Sprachgebrauch weniger geläufig. Richtiger wäre der Ausdruck Silicat (auch Silikat). Silicate umfassen allerdings alle Salze und Ester der Ortho-Kieselsäure ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) und deren Kondensate. In diesem Falle sind allerdings nur die (möglicherweise unvollständigen) Kondensate gemeint. Um diesen Bedeutungskonflikten zu entgehen, wird an dieser Stelle der in der chemischen Wissenschaft gängige Ausdruck Silica verwendet.

kristallinen oder amorphen Teilchen in einem fluiden Medium, meist einer Flüssigkeit. Ein Gel ist ein hochporöses, dreidimensionales Netzwerk einer festen Phase. Das Netzwerk wird dabei von einer Flüssigkeit umgeben und stabilisiert.<sup>[4]</sup> In Abbildung 6 ist das Prinzip des Sol-Gel-Verfahrens gezeigt.

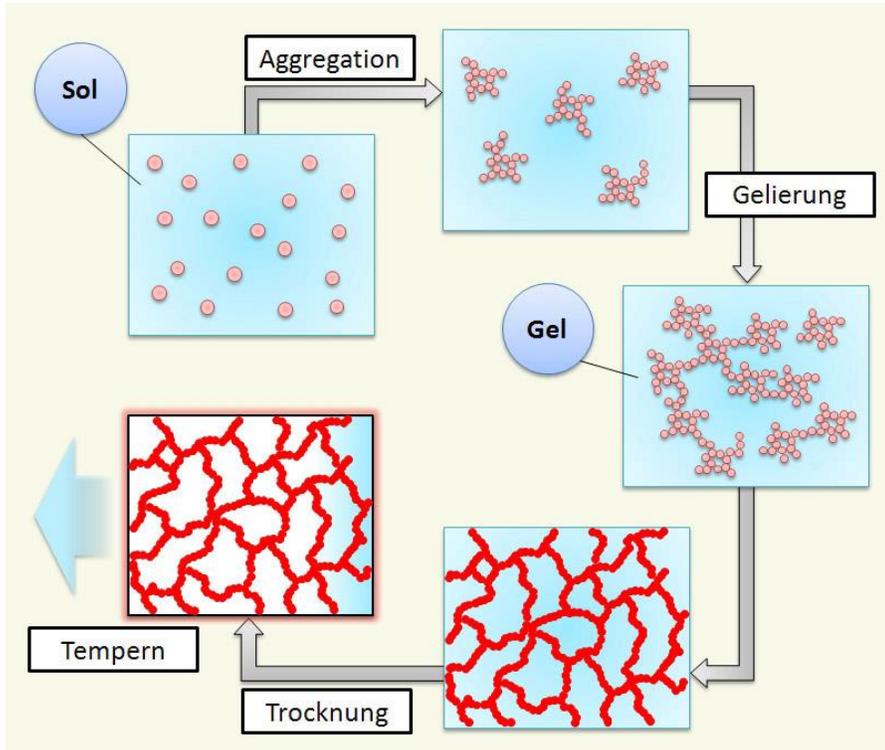
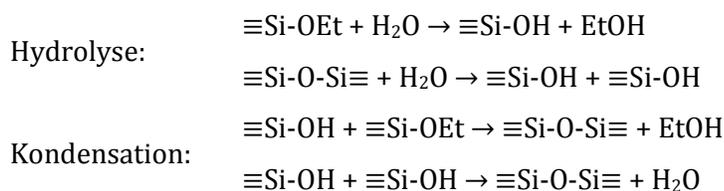
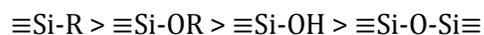


Abbildung 6: Prinzip des Sol-Gel-Verfahrens: Ein Sol wird durch Aggregation und Gelierung in ein Gel überführt, welches unter geeigneten Bedingungen getrocknet und weiterverarbeitet werden kann. Urheber: Dipl-ing-metaller. Lizenz: [CC BY-SA 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/).

Ein Gel wird durch die Hydrolyse und partielle Kondensation einer Vorläuferverbindung, eines sogenannten Präkursors, erhalten. Ein solcher Präkursor ist meist ein Metallalkoholat, wie z. B. das Tetraethylorthosilicat ( $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , TEOS). Bei der Hydrolyse von TEOS entsteht durch die sauer oder basisch katalysierte Reaktion mit Wassermolekülen ein Silanol ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ), welches dann in dem Kondensationsschritt unter Abspaltung von Wasser und der Ausbildung einer Si-O-Si-Bindung zu einem Siloxan reagiert:



Die Hydrolyse- und Kondensationsbedingungen sind maßgeblich für die Struktur und Eigenschaften des resultierenden Gels und somit auch eines etwaigen porösen Produkts verantwortlich. Daher ist es wichtig, die Bedingungen der Hydrolyse und Kondensation bestmöglich zu kontrollieren. Parameter zur Kontrolle sind die Art des Präkursors (u. a. auch die Art der Alkoxy-Gruppe), die Art des Lösungsmittels bzw. bei Gemischen deren Zusammensetzung, die Konzentrationen, die Synthesetemperatur und der pH-Wert. Der pH-Wert ist von den hier aufgeführten Parametern besonders hervorzuheben, da durch relativ geringe Änderungen des pH-Werts drastisch unterschiedliche Gele erzeugt werden können. Darüber hinaus sind bei vielen Synthesen die anderen Parameter häufig nur eingeschränkt variierbar, da es sonst zu Löslichkeitsproblemen, zu stark abweichenden Reaktionsgeschwindigkeiten oder hohem Aufwand bei der Synthese von verschiedenen Präkursoren kommt. Bei der Betrachtung des pH-Werts von Sol-Gel-Reaktionen ist generell zwischen einer sauren und einer basischen Reaktionsführung zu unterscheiden. Hierfür ist der pH-Wert, bei welchem die Siliciumspezies ungeladen vorliegt (*Point of zero charge, PZC*) entscheidend. Dieser liegt zwischen pH 1.5 und 4.5. Bei pH-Werten über dem PZC wird von einer basischen Reaktionsführung, bei pH-Werten unter dem PZC von einer sauren Reaktionsführung gesprochen. Unter sauren Bedingungen wird das Sauerstoffatom einer Si-OH- oder Si-OR-Gruppe protoniert (positiv geladener Übergangszustand) und es bildet sich eine gute Abgangsgruppe (Wasser oder Alkohol). Durch den positiv geladenen Übergangszustand wird auch Elektronendichte vom Si-Atom auf das Sauerstoffatom übertragen, was das Si-Atom elektrophiler macht. Infolgedessen kann das Si-Atom besser nucleophil von Wasser oder Silanolgruppen angegriffen werden, was zur weiteren Hydrolyse, bzw. zur Kondensation führt. Unter basischen Bedingungen werden durch die Dissoziation von H<sup>+</sup> von einem Wassermolekül oder einer ≡Si-OH-Gruppe OH<sup>-</sup> oder ≡Si-O<sup>-</sup> gebildet und die Reaktion verläuft durch einen nukleophilen Angriff eines dieser Spezies an ein neutrales Siliciumatom (negativ geladener Übergangszustand). Nach Abspaltung eines Alkoholats ist die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion vollständig. Die Elektronendichte am Siliciumatom nimmt in folgender Reihenfolge ab:



Für eine saure Reaktionsführung ist eine hohe Elektronendichte am Siliciumatom bevorzugt, da die Reaktion über einen positiv geladenen Übergangszustand verläuft.

Daher nimmt die Reaktionsfreudigkeit in derselben Reihenfolge wie die Elektronendichte am Siliciumatom zu. Eine Reaktion im basischen Milieu verläuft hingegen über einen negativ geladenen Übergangszustand, daher nimmt die Reaktionsfreudigkeit mit sinkender Elektronendichte zu. Dies hat zur Folge, dass unter sauren Bedingungen bevorzugt gering kondensierte, kettenförmige Netzwerke erzeugt werden, da die Reaktion an terminalen Silanolgruppen begünstigt ist. Unter basischen Bedingungen werden bevorzugt hochkondensierte, verzweigte Netzwerke gebildet, da Reaktion an zentralen Silanolgruppen begünstigt ist. Neben dieser pH-Wert-Abhängigkeit der bevorzugten Reaktionsstellen sind auch die Geschwindigkeiten der Hydrolyse und Kondensation pH-Wert-abhängig. Bei einem sauren pH-Wert ist die Hydrolyse schneller als die Kondensation. Es bilden sich mehr hydrolysierte Mono- und Oligomere. Bei einem eher basischen pH-Wert ist hingegen die Kondensation schneller als die Hydrolyse und somit ist die Bildung von größeren Partikeln bevorzugt, da alle hydrolysierten Monomere unmittelbar kondensieren. Eine Veranschaulichung der beiden Synthesewege ist in Abbildung 7 zu sehen.

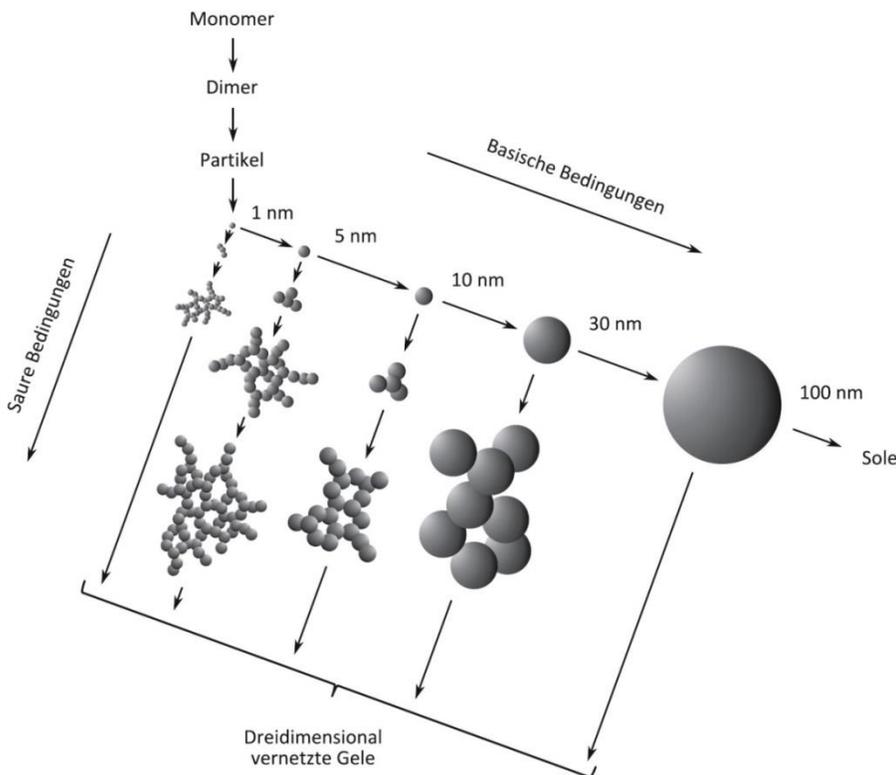


Abbildung 7: Unterschiedliche strukturelle Entwicklung eines Silica-Gels unter basischen oder sauren Bedingungen. Darstellung von Anika Juhl<sup>[6]</sup> nach Schubert und Hüsing,<sup>[4]</sup> verwendet unter freundlicher Genehmigung.

In beiden Fällen gelangt man zu einem Gel, wenn ein sich über das gesamte Reaktionsgefäß erstreckendes Netzwerk gebildet wurde. Dieses Netzwerk weist eine hohe Porosität auf. In diesen Poren befindet sich direkt nach der Gelierung das Lösungsmittel. Um das Lösungsmittel aus den Poren zu entfernen, gibt es verschiedene Strategien, welche zu unterschiedlich porösen Materialien führen. Ein Xerogel wird erhalten, wenn das Gel durch einfache Verdunstung getrocknet wird. Durch starke Kapillarkräfte in den Poren schrumpft das Gel bisweilen drastisch und es kommt zur Rissbildung. Außerdem kann es zur Nachkondensation kommen, da sich benachbarte Silanolgruppen durch die Schrumpfung näher kommen. Das resultierende Xerogel ist aufgrund dieser Schrumpfung deutlich weniger porös als das Ausgangsgel. Die Porosität des Gels wird bei der Gefriertrocknung besser erhalten. Ein so getrocknetes Gel wird Cryogel genannt. Am besten bleibt die Porosität erhalten, wenn vor dem Trocknen ein Lösungsmittelaustausch mit einem Stoff vorgenommen wird, welcher sich leicht in einen überkritischen Zustand versetzen lässt, z. B. Kohlenstoffdioxid. Wird dieser flüssige Stoff über den überkritischen Zustand in die Gasphase überführt treten keine Kapillarkräfte auf, *ergo* kommt es zu keiner Schrumpfung des Gels. Ein über den überkritischen Zustand getrocknetes Gel behält das volle Volumen und somit auch die volle Porosität des Ausgangsgels und wird dann Aerogel genannt.

Die aus der Sol-Gel-Chemie bekannten Reaktionsstrategien können auch auf andere Syntheserouten angewendet werden. Z. B. ist es möglich, durch die Kombination von geeigneten Templaten und Sol-Gel-Synthesen, definierte Poren in amorphen Silicamaterialien zu generieren.

### **1.3 Templatisierungsverfahren zur Erzeugung von Porosität**

#### **1.3.1 Exotemplatisierung**

Exotemplatisierung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Replikaten durch das Anfertigen eines Abdrucks. Viele Menschen sind diesem Verfahren schon einmal beim Zahnarzt oder Kieferorthopäden begegnet. Wenn hier ein Abdruck von den Zähnen im Kiefer gemacht wird, dient dieser als Exotemplat zur Erstellung eines Replikats der Zähne im Kiefer. Wenn dieses Verfahren zur Erstellung nanoporöser Materialien verwendet wird, ist der Ausdruck des *Nanocasting* gebräuchlich.<sup>[7,8]</sup> Das Templat ist bei diesem Verfahren oft selbst porös, wie bei der Verwendung von MCM-48-, SBA-15- oder KIT-6-Silicamaterialien. Die hier genannten Materialien haben neben ihrer Porosität

noch weitere Gemeinsamkeiten, sie bestehen alle aus amorphem Silica und haben ein dreidimensional vernetztes Porensystem. Wird in diesen Poren ein Kohlenstoff erzeugt und anschließend das Silica herausgeätzt, wird als Replikat ein poröser Kohlenstoff erhalten.<sup>[7,9-11]</sup> Die hier genannten Template werden aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften harte Template genannt. Allerdings können auch weiche Template verwendet werden, wie z. B. Flüssigkristallmizellen. Bei diesen Verfahren handelt es sich allerdings meist nicht um Exo- sondern um Endotemplatisierung.

### 1.3.2 Endotemplatisierung

Ein Endotemplat dient wie ein Exotemplat der Generierung von Poren in einem Material. Ein Exotemplat erstreckt sich allerdings über große Volumina und muss seinerseits porös sein um Poren zu erzeugen. Ein Endotemplat muss diese Eigenschaft nicht haben. Beide Templatisierungsverfahren sind schematisch in Abbildung 8 dargestellt. Wie zu erkennen ist, müssen Endotemplate nicht zwangsläufig einen Verbund aufweisen. Es kann sich auch z. B. um isolierte Partikel handeln, welche in dem Komposit von der später porösen Phase umschlossen werden. Nach dem Entfernen des Templats befinden sich an der Stelle der Partikel Poren.

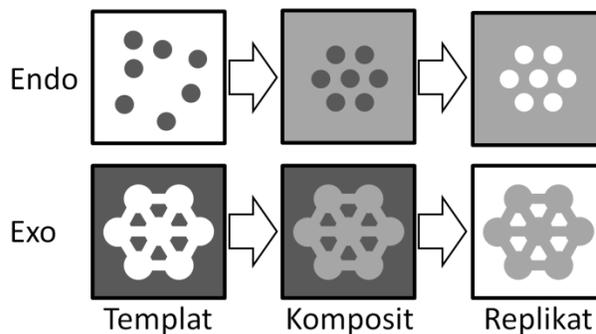


Abbildung 8: Vergleich der Syntheschemata nach dem Endo- und dem Exotemplatverfahren.

Als Endotemplate können verschiedenste Materialien über einen weiten Größenbereich verwendet werden. Dieser Größenbereich erstreckt sich von einigen *Ångström* bei dem Einsatz von Molekülen bis in den makroskopischen Bereich bei der Verwendung von z. B. Latexpartikeln.<sup>[7]</sup> Bei der Synthese von Zeolithen etwa kommt es zum Einsatz von Molekülen wie dem Tetrapropylammoniumion als Endotemplat.<sup>[7,12]</sup> Allerdings sind Zeolithe meist rein mikroporös. Partikel aus Polymeren wie Latex liefern hingegen Makroporen. Um mesoporöse Materialien zu erzeugen kommen sehr häufig supramolekulare Aggregate aus Tensiden oder Blockcopolymeren als strukturdirigierende Agentien (SDA) zum Einsatz.

## 1.4 Flüssigkristall-Templat-Mechanismus

Die Synthese von mesoporösen Silicamaterialien mit sehr einheitlichen Porengrößen gelang erstmals 1990 durch Yanagisawa *et al.*<sup>[13]</sup> Ausgehend von dem Schichtsilicat Kanemit ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) wurde durch den Einsatz von Alkyltrimethylammoniumchlorid-Tensiden mesoporöse Materialien erhalten. Diese Materialien hatten eine spezifische Oberfläche von ca.  $900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  und Porendurchmesser von 2-4 nm. Auch eine Ordnung der Mesoporen konnte nachgewiesen werden. 1992 wurde durch die *Mobile Research and Development Corporation* der *Mobil Oil Company* über die Entwicklung von geordneten, mesoporösen Molekularsieben berichtet.<sup>[14,15]</sup> Die mesoskalige Ordnung der Vertreter dieser neuen Materialklasse (M41S-Silicaphasen) sind in Abbildung 9 schematisch dargestellt.

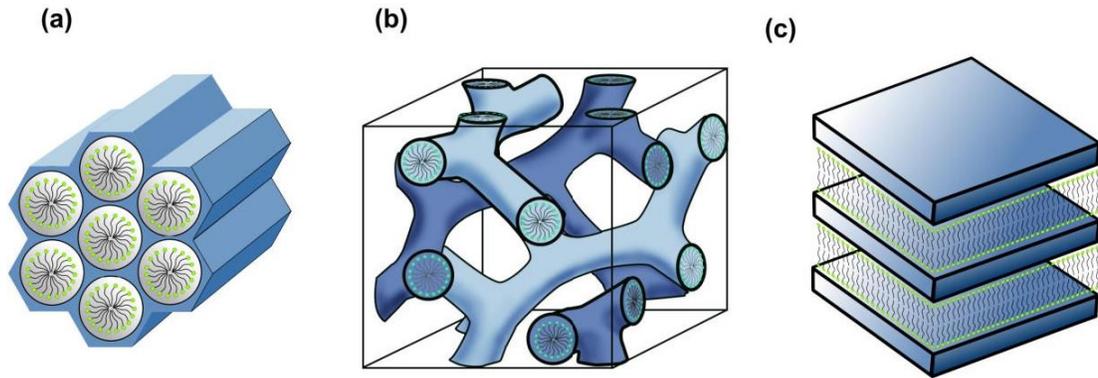


Abbildung 9: Schematische Strukturen der mesoporösen Materialien der M41S-Klasse: (a) 2D hexagonale MCM-41 Phase, (b) kubische MCM-48 Phase, (c) lamellare MCM-50 Phase. Verwendet nach freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[16]</sup>

Die Bezeichnungen dieser Materialklasse, MCM-41/-48/-50, setzen sich aus MCM für *Mobil Composition of Matter* und einer laufenden Nummer zusammen. Die Synthese dieser neuen Klasse an Materialien wurde durch den Flüssigkristall-Templat-Mechanismus realisiert.<sup>[14,15]</sup> Dieser ist eine Spezialform des Endotemplatverfahrens zur Erzeugung von mesostrukturierten Materialien. Es wird, wie der Name suggeriert, ein lyotroper Flüssigkristall als Templat für spätere Poren verwendet. Dieser Flüssigkristall wird aus supramolekularen Aggregaten von strukturdirigierenden Agentien, z. B. Tensiden oder amphiphilen Blockcopolymeren, in einem Lösungsmittel gebildet. Der schematische Syntheseverlauf ist in Abbildung 10 gezeigt.

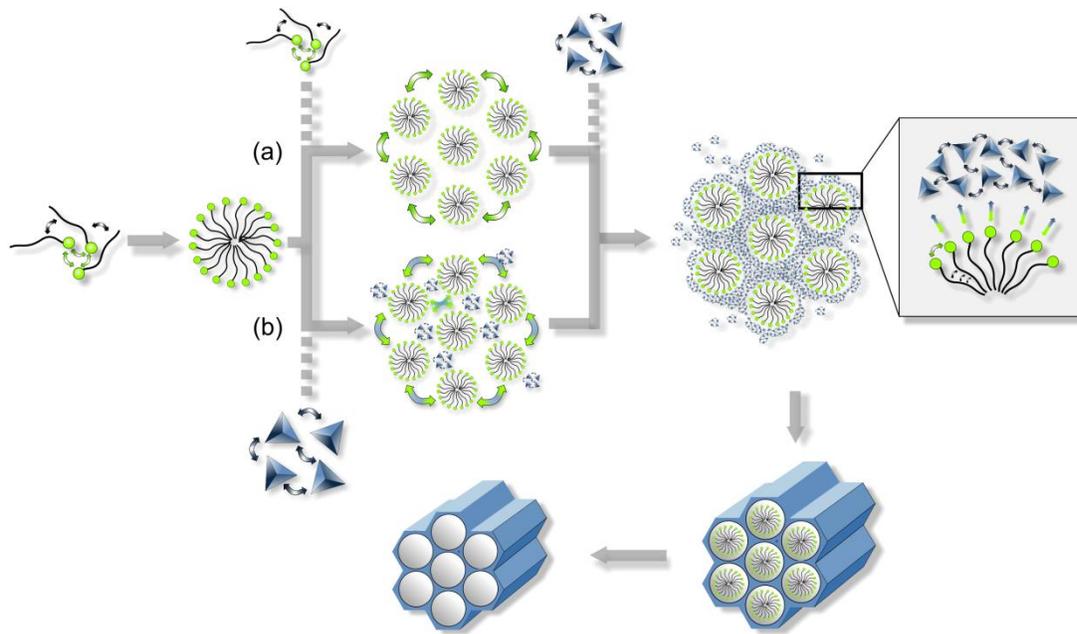


Abbildung 10: Schema des Flüssigkristall-Templat-Mechanismus. a) echter Flüssigkristall-Templat-Mechanismus, b) kooperativer Flüssigkristall-Templat-Mechanismus. Verwendet nach freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[16]</sup>

Um einen Flüssigkristall zu erhalten, bedarf es eines Tensids und eines Lösungsmittels.<sup>[17,18]</sup> Ein Tensid ist ein Molekül mit amphiphilen Eigenschaften bezüglich seiner Löslichkeit. Dies bedeutet, dass ein Tensid einen hydrophilen, also wasserlöslichen Teil und einen hydrophoben, also wasserabstoßenden Teil besitzt. Chemisch realisiert wird dies oft durch eine ionische, hydrophile Kopfgruppe und eine hydrophobe Alkylkette. Werden nun Tensidmoleküle in Wasser eingebracht, gehen sie aufgrund ihrer hydrophilen Kopfgruppe in Lösung. Die hydrophoben Alkylketten wechselwirken jedoch lieber miteinander als mit dem Wasser, was dazu führt, dass es ab einer speziellen Konzentration des Tensids zur Ausbildung von kugelförmigen Mizellen kommt. Diese spezielle Konzentration wird kritische Mizellenkonzentration (*critical micelle concentration*, CMC) genannt. Eine solche Mizelle ist ein supramolekulares Aggregat aus vielen Tensidmolekülen, wobei die hydrophilen Kopfgruppen dem Wasser zugewandt sind und die Außenhülle der Kugelmizelle bilden. Die hydrophoben Alkylketten zeigen ins Innere der Kugelmizelle und sind somit abgeschirmt vom ungeliebten Wasser. Wird nun die Konzentration des Tensids in Wasser erhöht, formen sich aus den Kugelmizellen Stäbchenmizellen, welche sich bei weiterer Erhöhung der Konzentration zu einem zweidimensionalen, lyotropen, hexagonalen Flüssigkristall zusammenlagern können. Bei einer weiteren Erhöhung der

Konzentration kann es zu der Ausbildung von kubischen, flüssigkristallinen Phasen bis hin zu einer lamellaren Phase kommen.

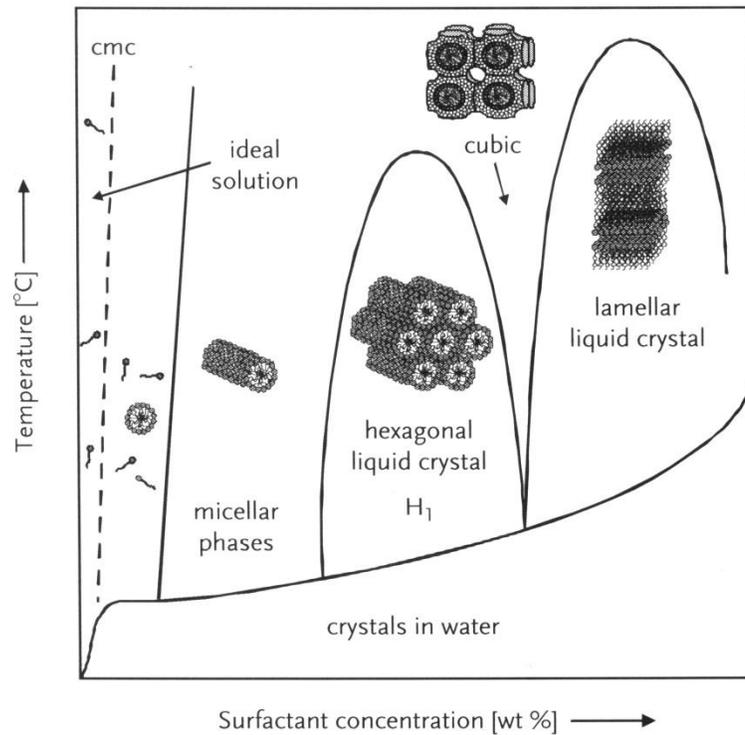


Abbildung 11: Schematisches Phasendiagramm eines Tensids in Wasser. Verwendet nach freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[4]</sup>

Es wird zwischen dem echten und dem kooperativen Flüssigkristall-Templat-Mechanismus unterschieden. Bei dem echten Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (Abbildung 10a) wird eine Tensidlösung verwendet, deren Konzentration höher als die CMC ist und welche eine lyotrope, flüssigkristalline Phase enthält. Zu dieser Lösung wird ein Präkursor des späteren Feststoffs gegeben. Dieser Präkursor wandert in die Zwischenräume der Mizellen des Flüssigkristalls, ohne diesen in seiner Struktur zu verändern. Nach Hydrolyse und Kondensation des Präkursors wird ein Komposit aus Flüssigkristallmizellen und mesostrukturiertem Festkörper erhalten. Der kooperative Flüssigkristall-Templat-Mechanismus geht von einer Tensidlösung aus, dessen Konzentration nicht ausreicht, um eine lyotrope, flüssigkristalline Phase zu bilden. Erst durch die Zugabe des Präkursors erfolgt durch einen kooperativen Selbstanordnungsprozess die Bildung einer flüssigkristallinen Phase, umgeben von Präkursormolekülen und Lösungsmittel, wie in Abbildung 10b gezeigt. Dies liegt an attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Tensid-Kopfgruppen und den teilweise hydrolysierten und kondensierten Präkursormolekülen. Der schematische

Mechanismus in Abbildung 10 führt zu einem 2D-hexagonal strukturierten Material, allerdings sind mit Alkyltrimethylammonium-Tensiden auf diesem Wege auch kubische oder lamellare Materialien darstellbar.<sup>[19]</sup>

Um bestimmte flüssigkristalline Phasen bevorzugt herzustellen, reicht es bisweilen nicht aus, nur die Konzentration eines Tensids zu variieren. Es kann durchaus ratsam sein, auch unterschiedliche Tenside zu verwenden. Eine Eigenschaft, welche maßgeblich für die bevorzugte flüssigkristalline Phase eines Tensids verantwortlich ist, ist der Packungsparameter  $g$ .<sup>[20,21]</sup> Dies ist eine rein geometrische Größe von Tensiden, welche aus dem Volumen und der Länge des hydrophoben Kerns und der Fläche der hydrophilen Kopfgruppe berechnet wird, wie in Abbildung 12 veranschaulicht.

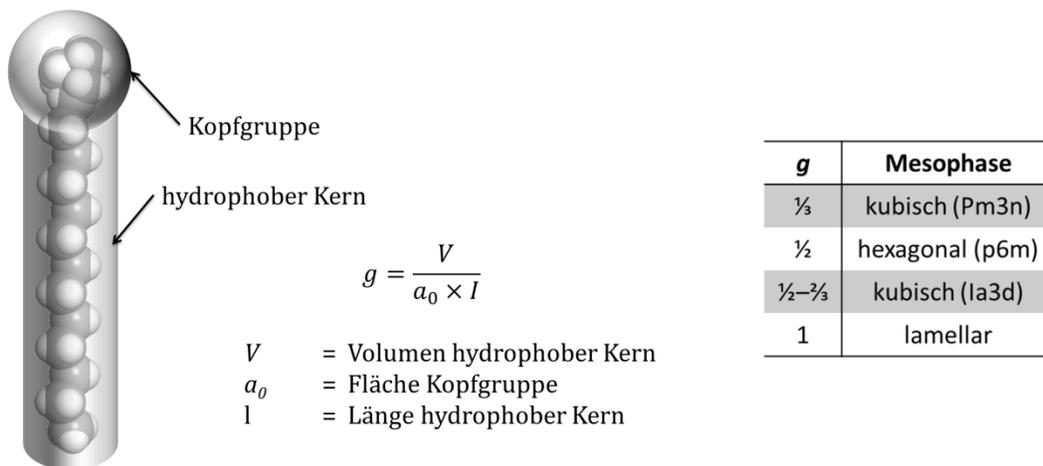


Abbildung 12: Veranschaulichung und Berechnung des Packungsparameters  $g$ , sowie erwartete Mesophasen bei verschiedenen Packungsparametern.

Ein geringer Wert für  $g$  sorgt bevorzugt für eine hohe Krümmung, ein hoher Wert entsprechend für eine geringere Krümmung der Mizellenoberfläche. Um Einfluss auf den Packungsparameter zu nehmen, ist es möglich, das Tensid an verschiedenen Stellen zu modifizieren. Zum einen ist es möglich, die Kopfgruppe, ausgehend von einem Alkyltrimethylammonium durch Substitution der Methylgruppen am Stickstoffatom durch größere Gruppen, zu vergrößern. Dies wurde durch das sukzessive Ersetzen von Methylgruppen durch Ethylgruppen untersucht.<sup>[22]</sup> Dadurch konnte gezeigt werden, dass die Verwendung eines Tensid mit Methylgruppen und einem Packungsparameter von  $\frac{1}{2}$  zu einem hexagonal geordneten Produkt (SBA-3) führte. Die Verwendung eines Tensid mit Ethylgruppen und einem Packungsparameter von  $\frac{1}{3}$  führte zu einem kubisch geordneten Produkt (SBA-1).<sup>[22]</sup> Diese Materialien wurden an der *University of*

California at Santa Barbara entwickelt und als *Santa Barbara Amorphous type material* (SBA) benannt. Es wurden noch etliche weitere ionische Tenside mit unterschiedlichen Packungsparametern synthetisiert um mit diesen mesoporöse Materialien zu templatisieren. In Abbildung 13 ist eine Auswahl von Tensiden mit einer ionischen, ammoniumbasierten Kopfgruppe gezeigt.

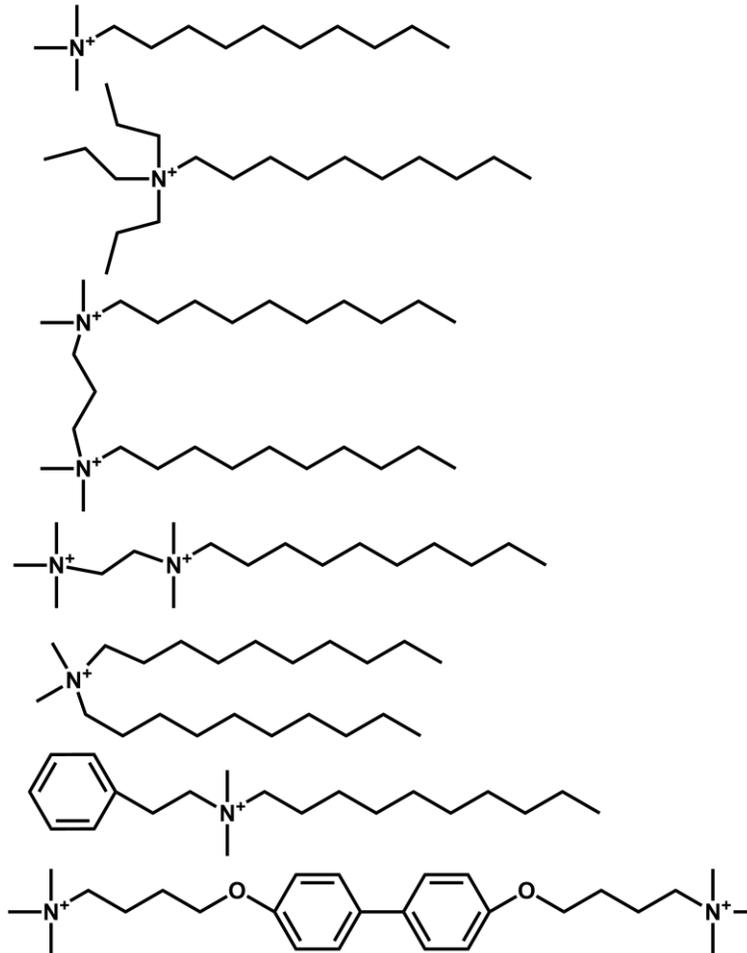


Abbildung 13: Verschiedene Tenside mit ionischen Ammoniumkopfgruppen.<sup>[22-24]</sup>

Neben der Variation der Kopfgruppe von ionischen Tensiden ist es natürlich auch möglich, die Länge der hydrophoben Alkylkette zu variieren. Werden kürzere Alkylketten verwendet, bilden sich Mizellen mit geringerem Durchmesser, wenn längere Alkylketten verwendet werden, resultieren höhere Durchmesser der Tensidmizelle. Diese Größenunterschiede spiegeln sich in einem über den Flüssigkristall-Templat-Mechanismus dargestellten, porösen Material in kleineren oder größeren Poren wider.<sup>[15,25]</sup> Die Porendurchmesser dieser Materialien reichen von 1.8 nm bei der Verwendung eines Alkyltrimethylammonium-Tensids mit acht

Kohlenstoffen in der Alkylkette bis 3.7 nm bei der Verwendung einer Alkylkette mit 18 Kohlenstoffatomen.<sup>[15]</sup> Diese Form der Einflussname auf die Synthese von porösen Materialien ist jedoch nur in einem gewissen Rahmen möglich. Wenn die hydrophobe Alkylkette zu lang oder zu kurz ist, kann keine flüssigkristalline Phase mehr entstehen. Deshalb ist man auf die Verwendung von Alkyltrimethylammoniumhalogenid-Tensiden mit einer Alkylkettenlänge von 8 bis 22 Kohlenstoffen beschränkt. Allerdings gibt es noch die Möglichkeit, durch den Zusatz von Expander-Molekülen größere Poren zu erzeugen. Als Expander fungieren hydrophobe, organische Moleküle wie 1,3,5-Trimethylbenzol oder *n*-Tridecan, welche sich in das Innere der Tensidmizellen einlagern und diese anschwellen lassen. Somit sind auch Materialien mit einem Porendurchmesser von bis zu 12.0 nm zugänglich.<sup>[26]</sup>

Neben Tensiden mit den kationischen Ammoniumkopffgruppen existieren auch noch weitere Tenside mit anionischen Kopfgruppen, wie das Natriumdodecylsulfat,<sup>[27]</sup> oder neutrale Tenside, wie Glycolipide<sup>[28]</sup> und Blockcopolymer. Eine sehr gute Übersicht über verschiedene Tenside und den Synthesen von porösen Materialien bietet der Übersichtsartikel von Wan und Zhao.<sup>[29]</sup> Durch die Verwendung von Triblockcopolymeren der Form Poly(ethylenoxid)-poly(propylenoxid)-poly(ethylenoxid) konnten weitere SBA-Materialien wie das 2D-hexagonal geordnete SBA-15 oder das kubisch geordnete SBA-16 synthetisiert werden.<sup>[30,31]</sup> Die Verwendung dieses Typs an Triblockcopolymer ermöglicht durch verschiedene Blocklängen und verschiedene Synthesetemperaturen unterschiedliche Porengrößen, wobei es auch möglich ist, Materialien mit größeren Mesoporen (bis 30 nm Durchmesser) herzustellen.<sup>[30]</sup> So große Mesoporen sind mit Alkyltrimethylammonium-Tensiden nicht realisierbar. Bei der Synthese von Blockcopolymer-templatisierten Materialien ist dieses Material nicht nur mesoporös, sondern weist auch eine Mikroporosität in den Porenwänden der Mesoporen auf. Dies liegt daran, dass die stärker hydrophilen Polyethylenoxidblöcke des Tensids mit dem Silicapräkursor so stark wechselwirken, dass diese bei der Synthese in den Porenwänden eingeschlossen werden und nach dem Entfernen des Tensids an diesen Stellen Mikroporen zurücklassen.

Bei der Entstehung eines Flüssigkristalls spielen verschiedene Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle. Für den Selbstanordnungsprozess der Tensidmoleküle zu einem Flüssigkristall sind natürlich die hydrophoben-hydrophoben Wechselwirkungen der hydrophoben Tensidteile wichtig, jedoch spielen auch Wechselwirkungen der

geladenen Kopfgruppen der Tenside untereinander und mit dem umgebenden Wasser bzw. Lösungsmittelgemisch eine Rolle. Um mit Hilfe dieses Flüssigkristalls ein Komposit zu erzeugen ist, wie schon auf Abbildung 10 angedeutet, außerdem eine attraktive Wechselwirkung zwischen der Tensidkopfgruppe und den Präkursoren der anorganischen Phase bzw. deren teilweise hydrolysierten und kondensierten Produkte von enormer Wichtigkeit. Diese können durch verschiedene Synthesebedingungen und verschiedene Tenside stark variieren. Hydrolysierte Produkte von Silicapräkursoren sind in Abhängigkeit des pH-Werts entweder neutral oder positiv bzw. negativ geladen (der isoelektrische Punkt einer Si-OH tragenden anorganischen Spezies liegt etwa bei  $\text{pH} \approx 2$ ). Tenside können anionische oder kationische Kopfgruppen aufweisen. Auch zwischen neutralen Tensid-Kopfgruppen und der anorganischen Spezies kann es zu verschiedenen Interaktionen kommen. In Abbildung 14 sind diese verschiedenen Wechselwirkungen schematisch dargestellt.

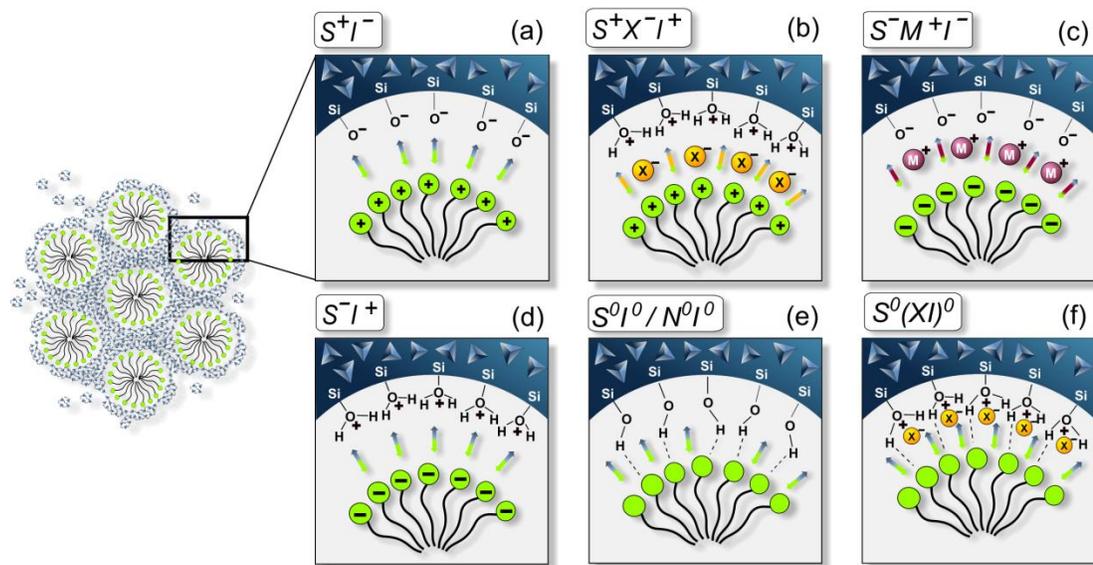


Abbildung 14: Wechselwirkungen zwischen der Kopfgruppe des Tensids und der anorganischen Spezies unter Berücksichtigung der möglichen Synthesewege im sauren, basischen oder neutralen Milieu. Elektrostatische Wechselwirkungen:  $S^+I^-$ ,  $S^+X^-I^+$ ,  $S^-M^+I^-$ ,  $S^-I^+$ ; Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrückenbindungen:  $S^0I^0/N^0I^0$ ,  $S^0(XI)^0$ . Verwendet nach freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[16]</sup>

Die verschiedenen Interaktionen wurden wie folgt klassifiziert: (S steht dabei für Tensid (*Surfactant*), I für anorganische Spezies (*Inorganic species*),  $M^+$  bzw.  $X^-$  für ein Vermittlerkation bzw. Vermittleranion und N für ein nichtionischen Tensid).<sup>[23,32,33]</sup>

- (a)  $S^+I^-$ : Die Synthese findet im basischen Milieu statt, die Silicaspezies liegt anionisch vor ( $I^-$ ). Es werden kationische Tenside verwendet ( $S^+$ , z. B. quartäre Ammoniumtenside), welche elektrostatisch mit der Silicaspezies wechselwirken.
- (b)  $S^+X^-I^+$ : Die Synthese findet im sauren Milieu statt. Die Silicaspezies liegt kationisch vor ( $I^+$ ). Zur Interaktion mit kationischen Tensiden ( $S^+$ ) ist ein Vermittlerion ( $X^-$ , meist ein Halogenid) vonnöten. Dadurch kann es zu elektrostatischen Wechselwirkungen kommen.
- (c)  $S^-M^+I^-$ : Die Synthese findet im basischen Milieu statt. Die Silicaspezies liegt anionisch vor ( $I^-$ ). Zur Interaktion mit anionischen Tensiden ( $S^-$ , Alkylphosphate oder -sulfate) ist ein Vermittlerion ( $M^+$ , meist ein Alkali- oder Erdalkalimetallion) vonnöten. Dadurch kann es zu elektrostatischen Wechselwirkungen kommen.
- (d)  $S^-I^+$ : Die Synthese findet im sauren Milieu statt. Die Silicaspezies liegt kationisch vor ( $I^+$ ). Es werden anionische Tenside ( $S^-$ ) verwendet welche elektrostatisch mit der Silicaspezies wechselwirken.
- (e)  $S^0I^0 / N^0I^0$ : Die Synthese findet am isoelektrischen Punkt ( $pH \approx 2$ ) der Silicaspezies statt, weshalb diese ungeladen ist ( $I^0$ ). Bei der Verwendung von nichtionischen Tensiden ( $S^0$ , z. B. langkettiges Amin oder  $N^0$ , z. B. Polyethylenoxid). Findet die Wechselwirkung über Wasserstoffbrücken statt.
- (f)  $S^0(IX)^0$ : Die Silicaspezies liegt als Ionenpaar neutral vor ( $(IX)^0$ ). Bei der Verwendung von nichtionischen Tensiden ( $S^0$ ) findet die Wechselwirkung über Wasserstoffbrücken statt.

Die Synthese von porösen anorganischen Materialien mithilfe des Flüssigkristall-Templat-Mechanismus ist nicht nur auf Silica oder silicabasierte Materialien beschränkt. Es gibt ebenfalls Beispiele für die Synthese von mesoporösen Metalloxiden,<sup>[34-41]</sup> Metallphosphaten<sup>[42,43]</sup> und Metallsulfiden.<sup>[44]</sup>

Für die heutige Forschung an geordnet-mesoporösen Materialien sind vor allem das MCM-41/-48 und das SBA-15/-16 von besonderer Wichtigkeit, weil sich diese Materialien sehr einfach in großen Mengen und hohen Qualitäten darstellen lassen und somit sehr häufig als Modellverbindung oder als Vergleichssubstanz herangezogen werden.

## 1.5 Organisch-anorganische Hybridmaterialien

Rein anorganische, poröse Phasen sind zwar thermisch und mechanisch stabil und liefern hohe spezifische Oberflächen und enge Porengrößenverteilungen, sind aber in ihrer Anwendbarkeit durch ihre geringe Funktionalisierbarkeit beschränkt. Deshalb wurden verschiedene Wege entwickelt, anorganische Materialien mit organischen Gruppen zu kombinieren. Die organische Gruppe kann dann theoretisch mit der vollen Diversität der organischen Chemie funktionalisiert werden. Dadurch lassen sich Materialien erschaffen, welche einerseits die Stabilität von anorganischen Festkörpern aufweisen und andererseits aus der Funktionalitätsfülle der organischen Chemie schöpfen können. Die organischen Einheiten können über das Endotemplatverfahren durch drei verschiedene Prinzipien in die anorganischen, porösen Phasen eingebracht werden. Zum einen durch die Pfropfung von organischen Resten auf ein vorhandenes periodisch-mesoporöses, anorganisches Gerüst, zum anderen durch die Cokondensation. Bei der Cokondensation werden zwei Präkursor-Spezies eingesetzt, von denen eine Spezies mit organischen Resten funktionalisiert ist und die andere Spezies ein anorganisches Gerüst liefert. Als dritte Möglichkeit bietet sich die Synthese von porösen, organisch-anorganischen Hybridmaterialien aus nur einem Präkursor an, welcher sowohl organische sowie anorganische Einheiten enthält. Diese drei Verfahren zur Generierung von organisch-anorganischen Kompositmaterialien werden im Folgenden am Beispiel der Synthese von Organosilicas näher erläutert.

Die postpräparative Funktionalisierung von einem periodisch-mesoporösen, anorganischen Gerüstes wird Pfropfung oder *grafting* genannt.<sup>[45]</sup> Ein vorhandenes periodisch-mesoporöses Silicagerüst wird nachträglich, meist über ein Organotrialkoxysilan, modifiziert. Die freien, reaktiven Stellen an den Porenwänden des Silicagerüst, die Silanolgruppen, reagieren mit dem Organosilan, wodurch der organische Rest in die Pore hineinragt, wie in Abbildung 15 gezeigt.

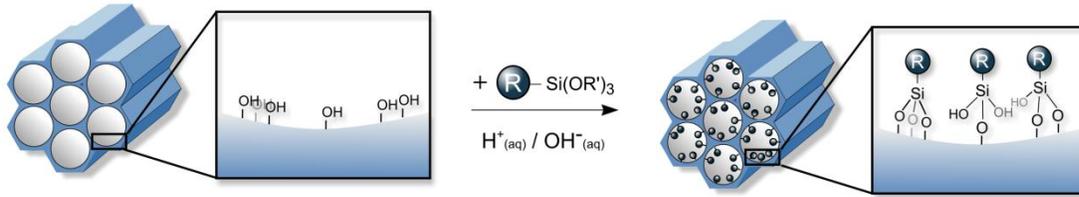


Abbildung 15: Postsynthetische Funktionalisierung durch Pfropfung zur organischen Modifizierung von mesoporösen reinen Silicaphasen mit terminalen Organotrialkoxysilanen des Typs  $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$ . R = organische, funktionelle Gruppe. Verwendet nach freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[16]</sup>

Da sich die organischen Reste an den Porenwänden befinden, sinkt das Porenvolumen und die Porosität des Silicagerüsts in Abhängigkeit der Größe des organischen Restes, wobei das Silicagerüst unverändert bleibt. Wenn die verwendeten organischen Reagenzien direkt an den Porenöffnungen kondensieren, kann dies das Eindringen weiterer organischer Reagenzien in die Pore beeinträchtigen, was eine geringere und inhomogene Bedeckung der Porenoberfläche oder auch einen Verschluss der Pore zur Folge hätte. Da meist eine hohe und homogene Beladung gewünscht ist, sind dies Nachteile dieser Methode. Außerdem kann es auch zu Polykondensation der Organosilica-Vorläuferverbindung kommen,<sup>[46]</sup> wodurch im Extremfall eine physikalische Mischung der Silicaphase und des Kondensationsprodukts der Organosilica-Vorläuferverbindung resultiert.

Eine weitere Variante, um organisch funktionalisierte mesoporöse Silicas zu synthetisieren, ist die Cokondensationsmethode, auch Direkt- oder Eintopfsynthese genannt.<sup>[47]</sup> In Abbildung 16 ist das Schema einer Cokondensation von Tetraethylorthosilicat (TEOS) und einem Organosilan, sowie die Cokondensation von TEOS und einer bissilylierten Vorläuferverbindung gezeigt.

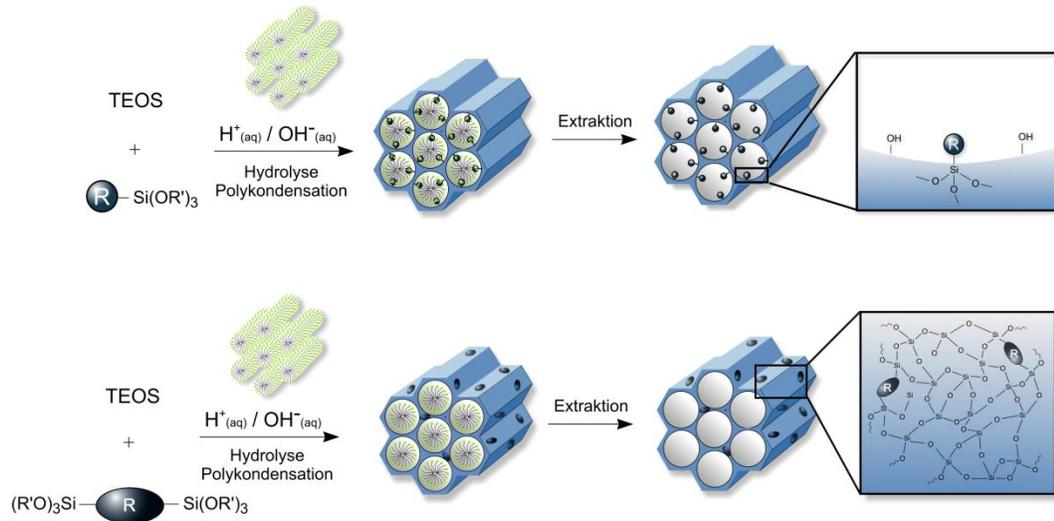


Abbildung 16: Co-Kondensationsmethode, auch Direktsynthese, mit TEOS und einem terminalen Organotrialkoxysilan (oben) oder TEOS mit einem organisch verbrücktem Silsesquioxan (unten) als gemischte Vorstufen für die organische Modifizierung von mesoporösen reinen Silicaphasen. R = organische, funktionelle Gruppe. Verwendet nach freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[16]</sup>

Bei diesem Prinzip wird der Flüssigkristall-Templat-Mechanismus ausgenutzt und eine Organik enthaltende Komponente direkt in der Synthese mit einem Silicapräkursor umzusetzen.

Es ist einerseits möglich, terminale Organotrialkoxysilane zu verwenden. Bei dem hieraus resultierenden Material ragen die organischen Reste in die Pore hinein. Dies liegt daran, dass der organische Rest mit dem hydrophoben Teil des Tensids eine attraktive Wechselwirkung eingehen kann. Außerdem werden so die Wechselwirkungen des unpolaren, organischen Rests mit der polaren Silicawand minimiert. Daher kann auch der Porendurchmesser bei einem hohen Anteil an Organik sinken. Andererseits können auch bissilylierte organisch-anorganische Präkursoren des Typs  $(\text{R}'\text{O})_3\text{Si-R-Si(OR')}_3$  verwendet werden, bei welchen die organische Brücke von zwei zur Kondensation befähigten Alkoxysilanen flankiert wird. Bei dem Produkt einer solchen Synthese sind die organischen Gruppen in die Porenwand eingebaut. Allerdings herrscht bei beiden Varianten der Cokondensationsmethode die Schwierigkeit der Ermittlung der geeigneten Reaktionsbedingungen, bei denen sowohl der anorganische als auch der Organik-enthaltende Vorläufer optimal reagiert. Sollten Unterschiede in der Reaktivität der beiden Ausgangsverbindungen auftreten, kann es zu einer Homokondensation kommen, welche in der Regel unerwünscht ist. Von einer Homokondensation wird gesprochen, wenn die Präkursoren der einen und/oder

anderen Sorte jeweils bevorzugt untereinander reagieren und es zu einer Phasenseparation zwischen dem anorganisch und dem organisch funktionalisierten Teil des Kondensationsprodukts kommt. Des Weiteren ist der Anteil an (anorganisch-) organischen Komponenten auf maximal 15–20 % beschränkt, da ein zu hoher Gehalt in der Reaktionsmischung zu einer geringeren Ordnung der Mesoporen führen kann oder es nicht mehr zu der Ausbildung einer Mesophase kommt. Außerdem kann es bei der Verwendung von sowohl bissilylierten, aber vor allem bei monosilylierten Vorläuferverbindungen mit großen organischen Resten durch die Wechselwirkungen mit dem hydrophoben Rest und dem Tensids zu einer Störung der Flüssigkristallbildung kommen.

Bei der dritten Möglichkeit zur Synthese von organisch-anorganischen Hybridmaterialien werden ausschließlich, bissilylierte Organosilica-Präkursoren über den Flüssigkristall-Templat-Mechanismus zur Reaktion gebracht. Als Produkt dieser Synthese wird von einem periodisch mesoporösen Organosilica (PMO) gesprochen.

### 1.5.1 Periodisch Mesoporöse Organosilicas (PMOs)

Im Sol-Gel-Prozess werden schon seit längerem bissilylierte Organosilica-Präkursoren des Typs  $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$  verwendet. Hierdurch können hochporöse, organisch-anorganischer Hybridmaterialien in Form von Aero-, Cryo- oder Xerogelen erhalten werden.<sup>[48,49]</sup> Solche bissilylierten Organosilicapräkursoren lassen sich aber auch durch den Flüssigkristall-Templat-Mechanismus zu periodisch mesoporösen Organosilicas (PMOs) umsetzen, was drei Arbeitsgruppen unabhängig voneinander 1999 gelang.<sup>[50–52]</sup> Der allgemeine Syntheseweg eines PMOs ist in Abbildung 17 gezeigt.

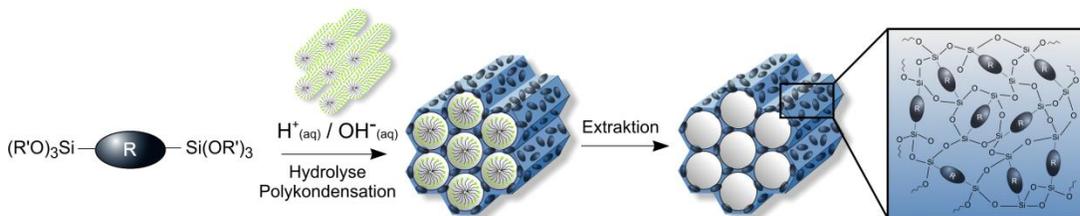


Abbildung 17: Allgemeiner Syntheseweg eines PMOs, welcher aus bissilylierten organisch-verbrückenden Einheiten aufgebaut ist. R = organische, funktionelle Gruppe. Verwendet nach freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[16]</sup>

Die organischen Gruppen befinden sich bei einem PMO direkt in der Porenwand, führen also zu keinem Verlust des Porenvolumens oder des Porendurchmessers wie beim *Grafting*. Da nur eine Vorläuferverbindung zur Synthese eingesetzt wird, kann auch

keine Phasenseparation wie bei der Cokondensation auftreten. Wie bei nach dem gleichen Prinzip synthetisierten, reinen Silicaphasen besitzen auch PMOs eine große spezifische Oberfläche, eine enge Porengrößenverteilung und geordnete Porensysteme bei, in der Regel, amorphen Porenwänden. Die bisher realisierten organischen Brücken von PMOs können grob in drei Kategorien eingeteilt werden. Erstens in kurze Alkyl-<sup>[50]</sup> oder Alkengruppen,<sup>[51,52]</sup> zweitens in aromatische und heteroaromatische Gruppen<sup>[52,53]</sup> und drittens in cyclische<sup>[54]</sup> und multi-silylierte<sup>[55]</sup> Verbindungen. Abbildung 18 zeigt eine Auswahl vereinfacht dargestellter Organosilicapräkursorer, welche schon erfolgreich zu PMOs umgesetzt wurden. Genau wie reine Silicamaterialien lassen sich auch PMOs mit unterschiedlichen Porengrößen durch die Verwendung von unterschiedlich langen Alkylketten der Alkylammoniumtenside herstellen.<sup>[56]</sup>

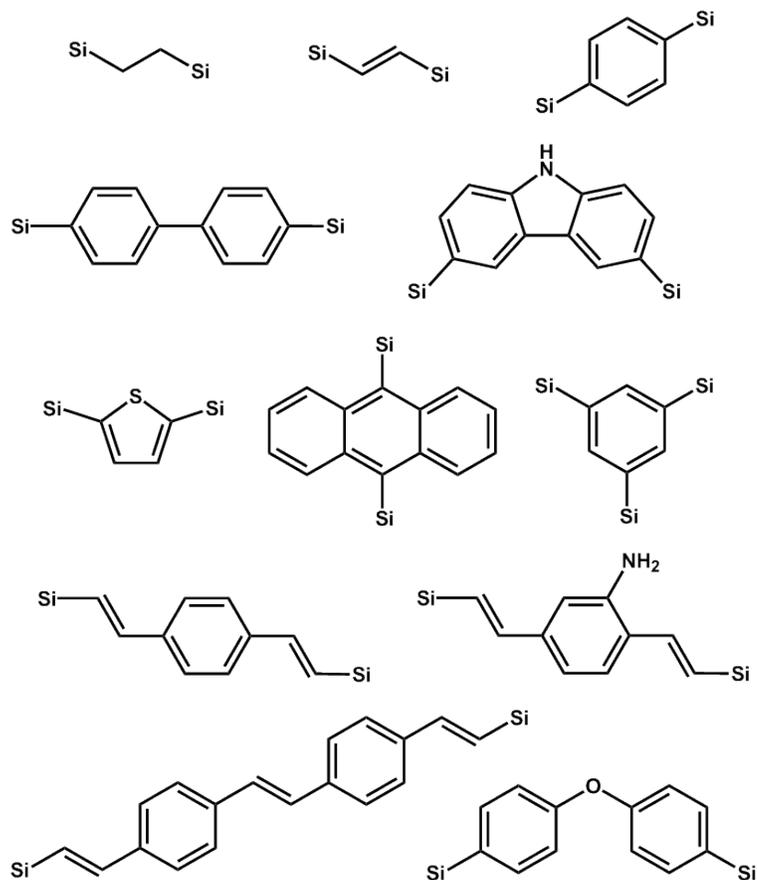


Abbildung 18: Eine Auswahl von Organosilicapräkursorern aus denen erfolgreich PMOs synthetisiert wurden; terminale Si-Atome: Si = Si(OR)<sub>3</sub> mit R = Me, Et oder <sup>i</sup>Pr.

PMOs mit ungesättigten Alkengruppen, oder besser noch aromatischen Brücken, können durch geeignete Synthesestrategien nicht nur eine mesoskopische Periodizität (regelmäßige Anordnung der Mesoporen), sondern auch eine kristallähnliche Struktur der organischen Gruppen in den Porenwänden aufweisen. Abbildung 19 zeigt den Syntheseweg zu PMOs mit sogenannten „pseudokristallinen“ Porenwänden.

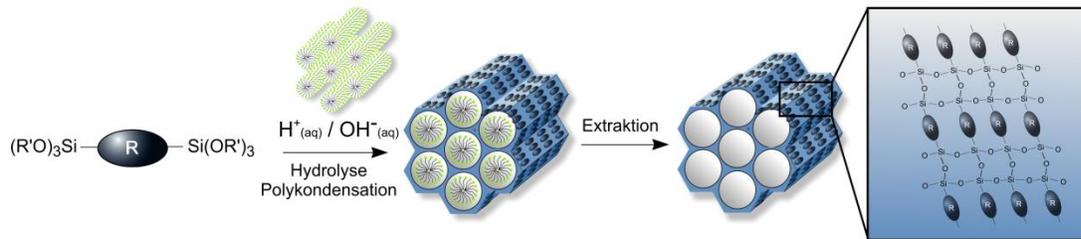


Abbildung 19: Syntheseweg eines PMOs mit pseudokristallinen Porenwänden. R = organische, ungesättigte, funktionelle Gruppe. Verwendet nach freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[16]</sup>

Dies wurde erstmals 2002 von Inagaki *et al.* bei einem benzolverbrückten PMO beschrieben.<sup>[57]</sup> Mittlerweile existieren noch eine Reihe anderer PMOs mit pseudokristallinen Porenwänden (engl. *crystal-like pore walls*). Da es sich bei allen PMOs mit pseudokristallinen Porenwänden um Systeme mit ungesättigten Kohlenwasserstoffgruppen handelt, ist es sehr wahrscheinlich, dass eine  $\pi$ - $\pi$ -Interaktion während der Synthese für das Ausbilden der kristallähnlichen Porenwände verantwortlich ist. In Abbildung 20 ist ein Ausschnitt einer Porenwand eines 1,4-Divinylbenzol-verbrückten (DVB-)PMOs gezeigt.

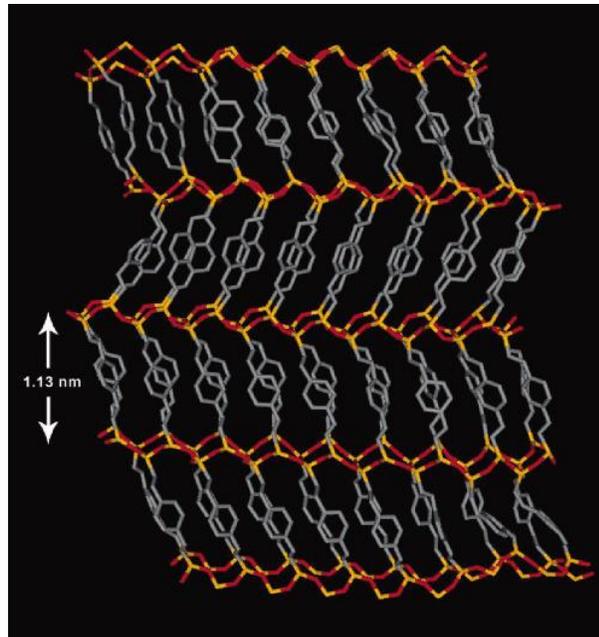


Abbildung 20: Modell eines Abschnitts der Porenwand des 1,4-Divinylbenzol-verbrückten PMO-Materials; Silicium orange, Sauerstoff rot, Kohlenstoff grau. Verwendet nach freundlicher Genehmigung aus Cornelius, M.; Hoffmann, F.; Fröba, M. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6674. Copyright © 2005 American Chemical Society.<sup>[58]</sup>

Wie die schematische Darstellung in Abbildung 20 zeigt, handelt es sich um keine klassische, kristalline Anordnung der organischen oder anorganischen Bereiche der Porenwand, weshalb von einer Pseudokristallinität gesprochen wird. Diese Pseudokristallinität ist jedoch eindeutig in elektronenmikroskopischen und röntgenpulverdiffraktometrischen Messungen (*powder X-ray-diffractometry*, P-XRD) detektierbar<sup>[57]</sup> und führt zu äquidistanten Reflexen bei höheren Winkeln, welche im Falle eines 1,4-Divinylbenzol-verbrückten PMOs auf einen Abstand von 1.13 nm hinweisen,<sup>[58]</sup> siehe Abbildung 20. Die organischen Einheiten könnten theoretisch in drei verschiedenen Anordnungen relativ zu den zylinderförmigen Porenkanälen eines 2D-hexagonal geordneten PMOs mit pseudokristalliner Porenwand ausgerichtet sein. Diese sind in folgender Abbildung schematisch dargestellt.

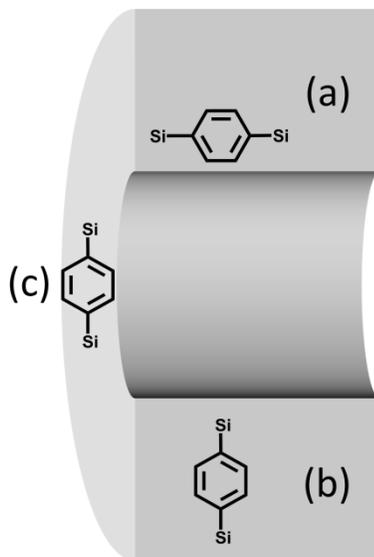


Abbildung 21: Möglichkeiten der Ausrichtung der organischen Brücke in einem PMO mit pseudokristalliner Porenwand am Beispiel der Benzolbrücke.

Die organische Brücke kann parallel zur Richtung des Porenkanals und der Porenwand ausgerichtet sein (Fall (a)), sie kann rechtwinklig zum Porenkanal und parallel zur Porenwand (Fall (b)) ausgerichtet sein oder rechtwinklig zum Porenkanal und zur Porenwand (Fall (c)). Um der gekrümmten Porenwand, bzw. während der Synthese der gekrümmten Oberfläche der Tensidmizelle zu entsprechen, müsste sich im Fall (c) auch die organische Brücke „verbiegen“. Dies ist vor allem für große und starre Brücken, wie der Benzol- oder Biphenylbrücke nicht möglich, weshalb diese Anordnung eher unwahrscheinlich scheint. Der Fall (b) sollte auch mit größeren, starren Brücken denkbar sein, da keine Verbiegung der Brücke notwendig ist. Außerdem kommt es in dieser Konformation auch einzig zu einer Interaktion der geladenen Si-Einheiten und der Tensidkopfgruppen, wohingegen die ungeladenen, organischen Einheiten keinen direkten Kontakt zu den Mizelloberflächen hätten. Stellt man sich nun eine pseudokristalline Anordnung in dieser Konformation vor, so ergeben sich sternförmig angeordnete Si-R-Si-Einheiten um die Pore herum. Aufgrund der zylindrischen Geometrie der Pore hätten die Si-Einheiten, welche die Porenwand bilden einen deutlich geringeren Abstand, als die Si-Einheiten auf der porenabgewandten Seite. Dies würde eine enorme geometrische Spannung in den Porenwänden bedeuten. Im Fall (a) kämen zwar sowohl die geladenen Si-Einheiten, als auch die ungeladenen, organischen Einheiten der Mizelloberfläche nahe, jedoch würde sich in dieser Konformation bei einer pseudokristallinen Anordnung keine geometrische Spannung aufbauen.

Tatsächlich sind in der Literatur nur Beispiele mit parallel ausgerichteten organischen Einheiten, wie im Fall (a) bekannt, wie schematisch in Abbildung 22 gezeigt.

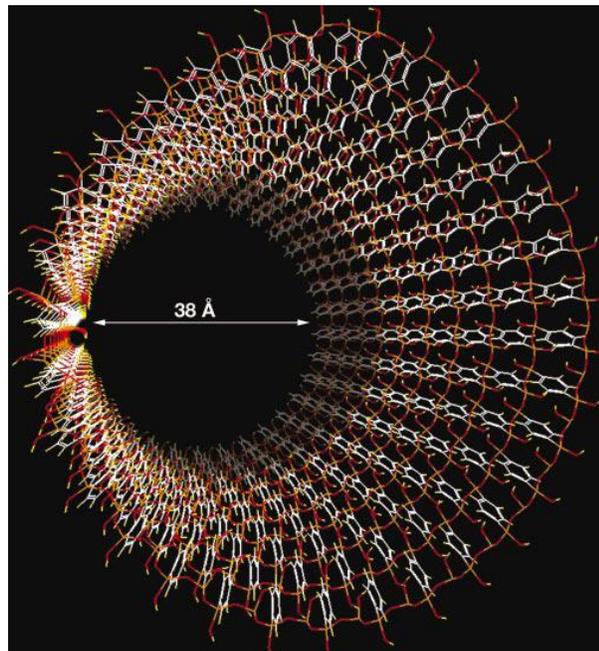


Abbildung 22: Schematische Porenoberfläche einer zylindrischen, benzolverbrückten PMO-Pore mit pseudokristalliner Porenwand. Sowohl die Benzolmoleküle, als auch die Silica-Schichten sind kreisförmig um die Pore angeordnet. Es resultiert also eine alternierende Abfolge von organischen und anorganischen Bereichen entlang der Porenachse; Silicium orange, Sauerstoff rot, Kohlenstoff weiß, Wasserstoff gelb. Verwendet nach freundlicher Genehmigung von Springer Nature.<sup>[57]</sup>

Diese Anordnung wird wahrscheinlich bei der Hydrothermalsynthese durch die klassische Wechselwirkung der beiden Silicagruppen und den Tensidkopfgruppen und der  $\pi$ - $\pi$ -Interaktion der Benzolgruppen untereinander in einem hochkooperativen Prozess verursacht.<sup>[59-61]</sup> Allerdings ist auch eine Wechselwirkung der organischen Einheit und des hydrophoben Teils des Tensids nicht auszuschließen. Für das Generieren von pseudokristallinen Porenwänden in PMOs ist es außerdem wichtig, die Synthese unter basischen Bedingungen durchzuführen. Unter basischen Bedingungen stellt sich zwischen Hydrolyse und Kondensation der Siloxanbindungen ein Gleichgewicht ein, welches zwingend für den Anordnungsprozess der pseudokristallinen Porenwände erforderlich ist, da die hierfür verantwortliche  $\pi$ - $\pi$ -Interaktionen eher schwach sind. Wird hingegen unter sauren Bedingungen gearbeitet, lassen sich zwar PMOs mit ungesättigten und aromatischen, organischen Brücken synthetisieren, diese weisen jedoch in den allermeisten Fällen keine messbare, regelmäßige Anordnungen der organischen Einheiten in der Porenwand auf. In der

Literatur findet sich nur ein Beispiel einer solchen Synthese, jedoch ist die molekulare Ordnung der pseudokristallinen Porenwände sehr viel schwächer ausgeprägt als bei Materialien aus basischen Synthesen, wie P-XRD-Messungen zeigten.<sup>[62]</sup>

### 1.6 Zu Gast in Nanoporen

Materialien mit einer besonderen Porosität werden fast immer mit dem Ziel hergestellt den Porenraum zu nutzen. Dies kann auf verschiedene Weise erfolgen. Meistens ist hierfür jedoch die Anwesenheit eines Gastes in der Pore vonnöten. In diesen Fällen wird auch von Wirt-Gast-Systemen (engl. *host-guest systems*) gesprochen. Entscheidenden Einfluss auf die geometrische Einschränkung der Gäste haben insbesondere die Topologie, Größe und Oberflächenpolarität der Poren. Ein gängiges Beispiel für Wirt-Gast-Systeme sind heterogene Katalysatoren. Dies sind poröse, feste Phasen, welche entweder selber eine katalytische Aktivität besitzen, oder als Trägermaterial für katalytisch aktive Substanzen dienen. Eine Porosität und die dadurch hervorgerufene hohe spezifische Oberfläche liefert viele Reaktionsplätze des festen Katalysators mit fluiden, also gasförmigen oder flüssigen Reaktionspartnern. Katalysatoren zur Abgasreinigung von Automobilen arbeiten genau nach diesem Prinzip. Neben der hohen spezifischen Oberfläche eines porösen Materials können auch andere Eigenschaften des Materials ausgenutzt werden. So werden z. B. Biomoleküle (wie Enzyme), sofern sie in das richtige Wirtmaterial eingelagert werden, durch dieses stabilisiert und können besser aus einem Reaktionsmedium abgetrennt werden als in gelöster Form.<sup>[63,64]</sup> Mikroporöse Materialien haben ein großes Potential zur Wasserstoffspeicherung um dieses z. B. für Brennstoffzellen und damit für saubere Antriebe im Mobilitätssektor zu verwenden. Kandidaten hierfür sind unter anderem MOFs<sup>[65,66]</sup> oder hochporöse Kohlenstoffe.<sup>[67]</sup> Auch in Energiespeichermaterialien werden häufig hochporöse Materialien eingesetzt. Bei der Herstellung von Superkondensatoren werden poröse Kohlenstoffe verwendet.<sup>[68]</sup> Auch bei den Elektroden von Lithiumbatterien kann der Einsatz von hochporösen Materialien von Nutzen sein.<sup>[69,70]</sup> Sowohl bei den Kondensatoren, als auch bei den Lithiumbatterien sind die Wechselwirkungen von Gastspezies, wie Elektrolytlösungen oder Lithiumverbindungen mit den Porenwänden der Materialien entscheidend. Außerdem kann durch die Einlagerung von Magnesiumsulfat in poröse Polymer-Matrices und die kontrollierte Hydratisierung und Dehydratisierung des Salzes ein saisonaler Wärmespeicher hergestellt werden.<sup>[71]</sup> Bei diesem Beispiel führt die Nanostrukturierung des Wirtmaterials einerseits zu einer

guten Erreichbarkeit des Magnesiumsulfats für trockene, kalte oder feuchte, warme Luft, wodurch die Abgabe und Aufnahme von Wärme verbessert wird. Zum anderen hält es die Kristallite des Magnesiumsulfats örtlich gebunden und sorgt dafür, dass die kleinen Kristallite nicht zu einem großen Volumen-Kristall zusammenwachsen. Darüber hinaus gibt es noch eine Vielzahl von anderen Beispielen, mesoporöse Materialien als Wirt für funktionelle Gastspezies zu verwenden. Ein erst kürzlich erschienener, lesenswerter Übersichtsartikel über verschiedenen Wirt-Gast-Systeme wurde von Gloria Tabacchi veröffentlicht.<sup>[72]</sup> Ein Übersichtsartikel von Moller *et al.* behandelt folgende Wirt-Gast Systeme von mesoporösen Silicamaterialien: Sorption und Phasenübergänge, Ionenaustausch und Komplexierung, Metall- und Halbleitercluster, Oxid- und Sulfidcluster, Metallkomplexe und Polymerisation.<sup>[73]</sup> Einige weitere, spannende Beispiele, ausgehend von PMOs als Wirtssysteme, sind in einigen Übersichtsartikeln zu finden.<sup>[74-77]</sup>

Neben der Ausnutzung einer porösen Matrix für verschiedene Anwendungen lassen sich durch den Einfluss von Nanoporen auch fundamentale Eigenschaften erforschen. Denn die räumliche Einschränkung (engl. *spatial confinement*) von Flüssigkeiten in den Poren nanoporöser Materialien beeinflusst ihre physikalischen Eigenschaften, vor allem wenn die Porengröße molekulare Größenordnungen erreicht.<sup>[78,79]</sup> Zu diesen Beschränkungseffekten tragen verschiedene Mechanismen bei, wie rein geometrische Einschränkungen und Fest-flüssig-Wechselwirkungen an der Phasengrenze. Welche Rolle diese Effekte bei den drastischen Änderungen der thermodynamischen Eigenschaften und des dynamischen Verhaltens von Flüssigkeiten wie Wasser spielen, ist jedoch noch nicht vollständig geklärt. Vor allem oberflächenadsorbierte oder intraporöse\* Wassermoleküle sind in der Biochemie,<sup>[80]</sup> Katalyse<sup>[81]</sup> oder für Energiespeicher<sup>[82]</sup> interessant. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Eigenschaften von Wasser in der Volumenphase, sowie von intraporösem Wasser in Nanoporen betrachtet.

---

\* Mit dem Begriff „intraporös“ soll definiert werden, dass es sich in diesem Fall um Wassermoleküle in den Poren handelt. „Extraporös“ beschreibt infolgedessen Bereiche außerhalb der Poren eines porösen Materials.

### 1.7 Die Eigenschaften und Anomalien des Wassers

Wasser ist farblos, geruchlos und geschmacklos. Das Wassermolekül ist sehr klein und leicht und besteht gerade mal aus zwei Elementen (Wasserstoff und Sauerstoff) und drei Atomen. Damit ist es das einfachste Produkt von zwei der häufigsten Elemente des Universums. Die Menschen benutzen Wasser täglich zum Kaffee kochen, Waschen oder als Toilettenspülung. Bei mir zuhause sprudelt Wasser aus dem Hahn, sobald ich dies wünsche. Es ist so alltäglich, dass viele Menschen (zumindest in der sogenannten ersten Welt) dem Wasser keine große Beachtung beimessen, da es immer und für alles jederzeit zur Verfügung steht. So gesehen gehört Wasser wohl zu den langweiligsten Molekülen der Welt. Denkt man jedoch einmal über die Bedeutung von Wasser für den Menschen nach, kommt man schnell dahinter, dass dieses kleine Molekül sehr viel mehr kann, als es auf den ersten Blick scheint. Wasser spielte nämlich bei der Entstehung des Lebens eine ganz entscheidende Rolle. So kann man sagen, ohne Wasser würde kein Leben existieren (zumindest nicht in der Form wie wir es kennen).<sup>[83]</sup> Es ist unser Nahrungsmittel Nummer 1 und für uns und alle Lebewesen auf unserer Erde existentiell. Darüber hinaus ist es auch für unser Wohlempfinden mitverantwortlich und das in seinen drei natürlich vorkommenden Aggregatzuständen. Für viele Menschen ist es nämlich erholsam, einige Zeit in einer Sauna (mit zum Teil sehr hohen Luftfeuchten) zu verbringen, oder ein Bad im Meer zu nehmen. Auch ein paar Stunden Schlittschuhfahren oder Rodeln kann zu besserer Laune und Ausgeglichenheit führen. Dieser Nutzung des Wassers für Luxusangebote stehen natürlich auch noch fundamentalere Fakten gegenüber, warum Wasser so enorm interessant ist. Es bedeckt z. B. den größten Teil unserer Erdoberfläche und ist damit maßgeblich für unser Klima und das Wetter verantwortlich. Der kontinuierliche Zyklus von Verdunstung, Wolkenbildung und Abregnung macht unser Leben möglich. Darüber hinaus kommt Wasser als einzige Substanz natürlicherweise in allen drei gängigen Aggregatzuständen auf der Erde vor. Dies führt schon zu der ersten und wohl bekanntesten Anomalie des Wassers, der Dichteanomalie. Die Dichte eines sich normal verhaltenden Stoffs erhöht sich mit sinkender Temperatur. Wasser verhält sich insofern anormal, als das seine Dichte ein Maximum bei 277 K von  $0.999972 \text{ g cm}^{-3}$  durchläuft.<sup>[84]</sup> Dieses Phänomen ist dafür verantwortlich, dass Eis auf flüssigem Wasser schwimmt und natürliche Gewässer nicht von unten nach oben zufrieren, sondern sich eine Eisschicht auf der Oberfläche bildet und darunter das Wasser flüssig bleibt. Daher

können Fische und andere Wasserbewohner auch in einem zugefrorenen Gewässer überleben.

Dies ist nur ein bekanntes Beispiel von über 70 bisher beschriebenen Anomalien des Wassers.<sup>[85]</sup> Viele dieser Anomalien sind heutzutage erklärbar, jedoch gibt es auch weiterhin noch viele offene Fragen bezüglich der Anomalien des Wassers. Dies führte und führt zu einer großen Anzahl von Amateurforschern und Geschäftemachern, welche Fragen zum Thema Wasser geschickt ausnutzen, um Profit zu machen. Diese oft unter dem Begriff Esoterik zusammengefasste Scharlatanerie bringt dann z. B. Apparaturen hervor, mit denen sich unser Trinkwasser durch Verwirbelung und „Informationseintrag“ veredeln, levitieren, kleinclustrig machen, informieren, vitalisieren, beleben, energetisieren und anderweitig besser machen lässt. Diese und andere pseudowissenschaftliche Auswüchse zum Thema Wasser können in den entsprechenden Artikeln von K. Roth<sup>[86]</sup> und P. Rademacher<sup>[87]</sup> nachgelesen werden.

Demgegenüber wird aber auch ein sehr großer, ernsthaft wissenschaftlicher Forschungsaufwand zu dem Thema Wasseranomalien betrieben. Weitere Anomalien sind z. B. der ungewöhnlich hohe Schmelz- und Siedepunkt von Wasser. In Abbildung 23 sind die Siedepunkte und molare Massen von Wasserstoffverbindungen der 4. und 6. Hauptgruppe vergleichend dargestellt.

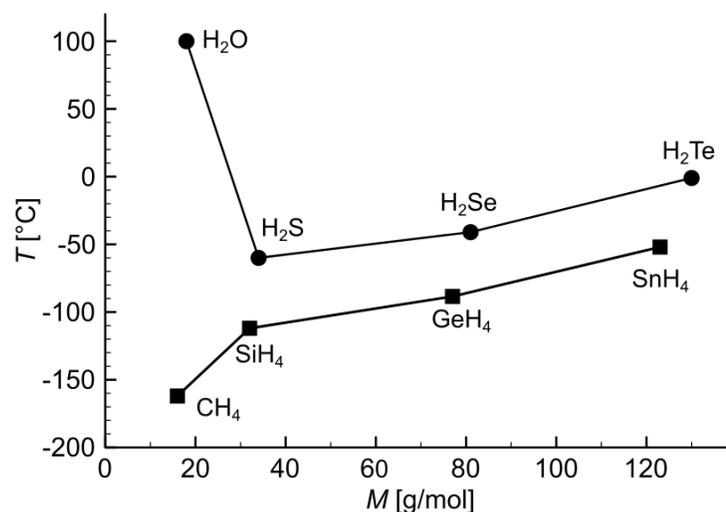


Abbildung 23: Gegenüberstellung der Siedepunkte und molare Massen von Wasserstoffverbindungen der 4. und 6. Hauptgruppe: Wasser hat im Vergleich einen sehr hohen Siedepunkt. Urheber: Roland.chem, Lizenz: [CC0](#).

Wie in Abbildung 23 ersichtlich hat Wasser einen untypisch höheren Siedepunkt als z. B. Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), obwohl Wasser ein geringeres Molekulargewicht hat als  $\text{H}_2\text{S}$ . Auch das als „Mpemba-Effekt“ bekannte, anti-intuitive Phänomen, das zuvor erhitztes Wasser schneller gefriert als Wasser bei Raumtemperatur, wenn beides auf dieselbe Temperatur gekühlt wird, ist bemerkenswert.<sup>[88]</sup> Dieses Phänomen wurde schon 350 vor Christus von Aristoteles in seinem Werk „*Meteorologica*“ beschrieben.<sup>[89]</sup> Auch wenn es einige Anstrengungen zur Klärung dieses Effekts gegeben hat<sup>[90]</sup> bleibt die Wissenschaft eine abschließende Erklärung schuldig. Viele Wasseranomalien und bemerkenswerte Eigenschaften des Wassers hängen mit der Mikrostruktur des Wassers zusammen. Wasser kann aufgrund seines Aufbaus Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken) ausbilden.<sup>[91]</sup> Diese haben ihren Ursprung in der hochpolaren O-H-Bindung. Sauerstoff ist das zweielektronegativste Element des Periodensystems und damit sehr viel stärker elektronegativer als Wasserstoff. Dies hat zur Folge, dass sich im Wassermolekül Partialladungen ausbilden. Das Sauerstoffatom im Wassermolekül ist partiell negativ geladen und das Wasserstoffatom partiell positiv. Hinzu kommt, dass das Wassermolekül gewinkelt aufgebaut ist und somit als elektrostatischer Dipol fungiert. Die positiven und negativen Ladungen von zwei benachbarten Wassermolekülen können elektrostatisch wechselwirken, was die Ausbildung der H-Brücke zur Folge hat, wie in Abbildung 24 schematisch dargestellt.

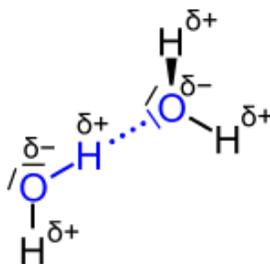


Abbildung 24: Zwei Wassermoleküle mit Partialladungen. Die an der H-Brücke (gepunktete Bindung) beteiligten Atome sind blau markiert. Urheber: Roland.chem, Lizenz: [CC0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Um z. B. flüssiges Wasser zu verdampfen, ist es notwendig diese H-Brücken zu spalten, damit isolierte Wassermoleküle in der Gasphase existieren können. H-Brücken sind zwar verglichen mit ionischen ( $778 \text{ kJ mol}^{-1}$  für Natriumchlorid) oder kovalenten Bindungen ( $345 \text{ kJ mol}^{-1}$  für C-C) relativ schwach (je nach Bindungspartnern ca.  $10\text{--}40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), jedoch um einiges stärker als Van-der-Waals-Bindungen ( $0.5\text{--}5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), welche z. B. für die steigende Siedetemperatur von Alkanen mit zunehmender

Kettenlänge verantwortlich sind.<sup>[92]</sup> H-Brücken sind nicht nur zwischen Wassermolekülen zu finden, sie beschreiben generell die Wechselwirkung von partiell positiv geladenen Wasserstoffatomen mit partiell negativ geladenen Atomen, wie Verbindungen mit Halogenen oder Stickstoff. H-Brücken sind z. B. auch für die Struktur von Proteinen und den helikalen Aufbau von Desoxyribonukleinsäure (DNS) verantwortlich.

H-Brücken sind auch für die Ausbildung der verschiedenen Phasen von festem Wasser (also Eis) verantwortlich. In den verschiedenen Eisphasen (z. B. hexagonalem oder kubischem Eis) ist ein Wassermolekül tetraedrisch von vier umgebenden Wassermolekülen koordiniert, zu sehen in Abbildung 25.

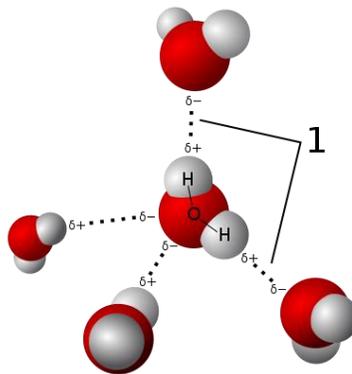


Abbildung 25: Ideale, tetraedrische Koordinationsgeometrie eines Wassermoleküls in einem Wassercluster. Urheber: Qwerter, Lizenz: [CC BY-SA 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/).

Hexagonales und kubisches Eis sind zwei Vertreter der niederdruck-Eisphasen. Im Hochdruckbereich (100 MPa–1 TPa) existieren demgegenüber diverse weitere Eisphasen, deren Existenzbereich im folgenden Phasendiagramm eingezeichnet sind.

# 1 EINLEITUNG

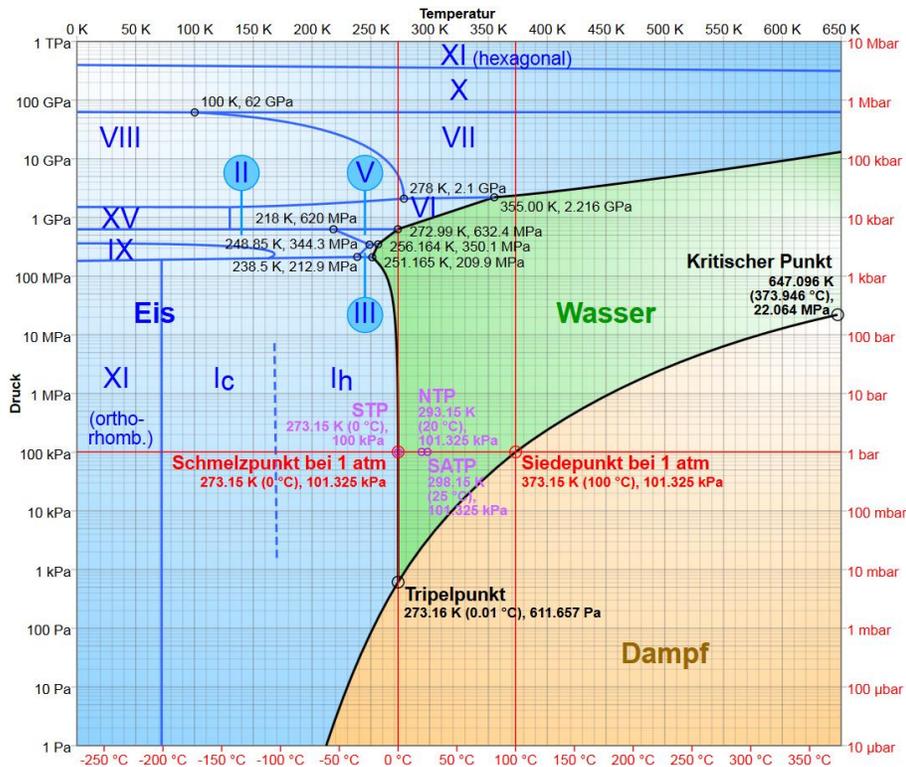


Abbildung 26: Eis-Modifikationen im Phasendiagramm von Wasser. Urheber: Cmglee, Lizenz: [CC BY-SA 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/).

In dem Phasendiagramm von Wasser in Abbildung 26 ist zu erkennen, dass die Phasengrenzen aller hochdruck-Modifikationen von Eis parallel zur Temperaturachse verlaufen. Diese Phasenübergänge sind von der Dichtemaximierung des entsprechenden Eises getrieben. Dies geschieht, indem sich bei Hochdruckphasen bis ca. 800 MPa (Eis II, III, IX und V) die tetraedrische Koordination um die Sauerstoffatome verzerrt, nicht jedoch die Koordinationszahl von 4 erhöht wird. Diese Koordinationszahl wird auch bei Modifikation bei noch höheren Drücken nicht verändert (Eis VI, VII und VIII), sondern es entstehen Modifikationen mit zwei interpenetrierenden Teilstrukturen, wodurch die Dichte des Eises nochmals erhöht wird.

Bei Normaldruck existieren nur drei verschiedene, kristalline Eismodifikationen, Eis XI, kubisches ( $I_c$ ) und hexagonales ( $I_h$ ) Eis. Deren Phasengrenzen sind parallel zur Druckachse und deren Umwandlung ist Entropiegetrieben. In den beiden gängigsten Formen, dem hexagonalen und dem kubischen Eis liegen die Sauerstoffatome nahezu ideal tetraedrisch koordiniert vor, wobei die Wasserstoffatome fehlgeordnet sind. In

der folgenden Abbildung sind die Kristallstrukturen dieser beiden Eismodifikationen gezeigt.

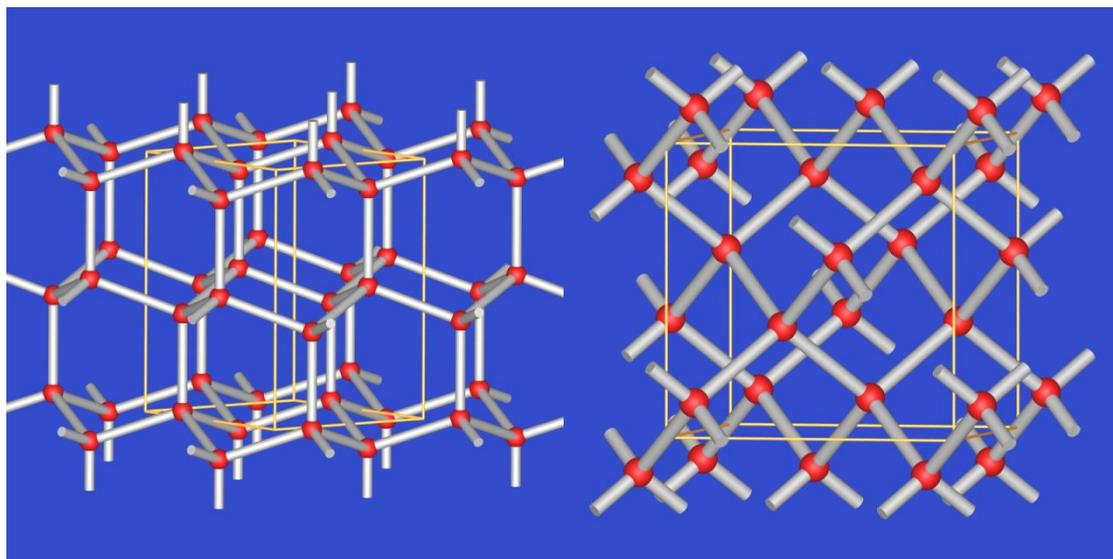


Abbildung 27: links: Eis  $I_h$  (Tridymit-Eis), rechts: Eis  $I_c$  (Cristobalit-Eis). Die roten Kugeln entsprechen den Sauerstoffpositionen, die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Verwendet unter freundlicher Genehmigung von Caroline Röhr.<sup>[93]</sup>

Die Struktur des hexagonalen Eises (Abbildung 27 links) entspricht der  $\text{SiO}_2$ -Modifikation  $\beta$ -Tridymit, wobei die O-Atome die Si-Positionen des  $\beta$ -Tridymits besetzen. Deshalb wird  $I_h$  auch Tridymit-Eis genannt. Die Wasserstoffatome befinden sich jeweils zwischen zwei Sauerstoffatomen, wobei zu dem einen Sauerstoffatom eine chemische Bindung besteht, das andere über eine H-Brücke koordiniert wird. Eine regelmäßige Abfolge von chemischer Bindung und H-Brücke existiert nicht, weshalb von einer Fehlordnung der Wasserstoffatome gesprochen wird. Dies ist auch im kubischen Eis der Fall. Die Struktur des kubischen Eises (Abbildung 27 rechts) entspricht der  $\text{SiO}_2$ -Modifikation Cristobalit, wobei die O-Atome die Si-Positionen des Cristobalits besetzen. Es entsteht durch Kondensation von Wasserdampf bei vermindertem Druck bei Temperaturen deutlich unter  $-80\text{ °C}$  und ist metastabil gegen den Zerfall in Eis  $I_h$ . Durch die extremen Druck- und Temperaturbedingungen und die Metastabilität von  $I_c$  ist es extrem schwierig Volumen-Eiskristalle mit großen Anteilen an kubischem Eis zu züchten.

In flüssigem Wasser scheint die Koordinationszahl geringer zu sein als in den kristallinen Eisphasen. In einer Veröffentlichung von Wernet *et al.* wurde gezeigt, dass 80–85 % der Wassermoleküle in einem Temperaturbereich von  $25\text{--}90\text{ °C}$  nur über zwei H-Brücken koordiniert werden.<sup>[94]</sup> Dies sind eine starke Donor-H-Brücke über ein

Wasserstoffatom und eine starke Akzeptor-H-Brücke über das Sauerstoffatom. Allerdings gibt es andere Arbeiten in welchen auch für flüssiges Wasser von einer Koordinationszahl von vier und einer tetraedrischen Koordinationsumgebung ausgegangen wird.<sup>[95,96]</sup> Mit dieser Annahme ist es möglich, Cluster von Wassermolekülen zu konstruieren und mit Hilfe von Molekulardynamik-Simulationen über verschiedene Konformationen dieser Cluster das anormale Temperatur-Dichte- und das Druck-Viskositäts-Verhalten von Wasser zu erklären.<sup>[97]</sup> Die hierfür angeführten Wassercluster sind in Abbildung 28 gezeigt.

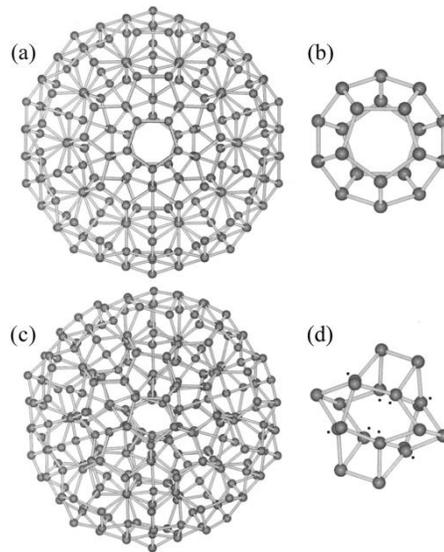


Abbildung 28: Zur Verdeutlichung ist nur das Netzwerk der Sauerstoffatome der Wassermoleküle gezeigt. (a) expandierter ikosaedrischer 280-Molekül-Wassercluster. (b) zentraler Dodekaeder aus (a). (c): Die Struktur aus (a) kollabiert zu einem weniger symmetrischen, dichteren Cluster. (d): zentraler Dodekaeder aus (c). Verwendet nach freundlicher Genehmigung von Elsevier.<sup>[97]</sup>

Wird Wasser schnell auf unter 0 °C gekühlt, kann es einige Zeit bei dieser Temperatur verbleiben ohne dabei zu gefrieren. Das Wasser befindet sich dann in einem metastabilen Zustand, welcher „unterkühltes Wasser“ (engl. *supercooled water*) genannt wird. Dieses Wasser bleibt flüssig und deshalb natürlich auch amorph. Darüber hinaus existieren auch feste amorphe Eisphasen. Die amorphen Phasen des Wassers sind in dem schematischen Phasendiagramm in Abbildung 29 zusammengefasst.

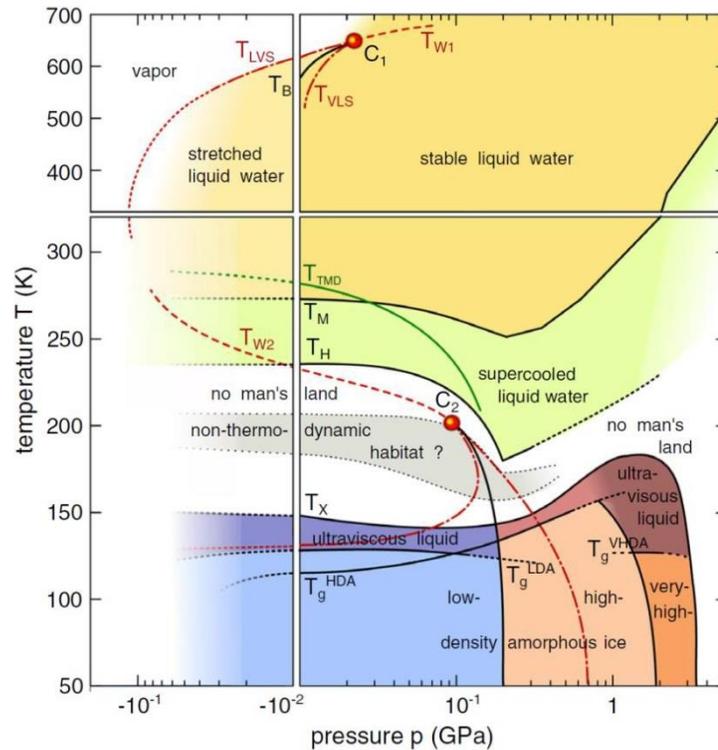


Abbildung 29: Schematisches Druck-Temperatur-Phasendiagramm von nicht kristallinem Wasser. Verwendet nach freundlicher Genehmigung der American Physical Society.<sup>[98]</sup>

Das in Abbildung 29 mittig eingezeichnete „no man's land“ ist ein Temperatur- und Druckbereich, in dem normalerweise kein flüssiges oder fest-amorphes Wasser vorliegen kann, da eine Kristallisation umgehend einsetzt. Allerdings gibt es Computersimulationen, welche einen zweiten kritischen Punkt ( $C_2$ ) von Wasser mit einem flüssig-flüssig-Übergang in diesem Bereich vermuten lassen.<sup>[99]</sup> An diesem Punkt sollen niederdichtes und hochdichtes, flüssiges Wasser koexistent sein. Die Existenz von niederdichten und hochdichten amorphen Eisphasen ist schon nachgewiesen.<sup>[100,101]</sup> Das Vorhandensein eines zweiten kritischen Punkts wäre auch für die Erklärung verschiedener Phänomene des Wassers dienlich.

## 1.8 Wasser in Bedrängnis

Wie schon in Kapitel 1.6 beschrieben, ist die Untersuchung der Interaktion und Einflussnahme von mesoporösen Wirtmaterialien auf intraporöse Gastspezies von besonders hohem Forschungsinteresse. Werden nun die beiden vorangegangenen Kapitel vereint, gelangt man zu der Frage, wie sich Wasser in Nanoporen verhält. Neben dem Interesse am grundlegenden Verständnis von Wassereigenschaften auf Oberflächen und in Poren ist die Fragestellung auch für Anwendungen interessant,

insbesondere im biochemischen Bereich (Wechselwirkung zwischen Wasser und z. B. Biomembranen oder Enzymen) und im Bereich der Katalyse und Energiespeicherung (Wechselwirkung zwischen Wasser und Katalysator- oder Elektrodenoberflächen).

Der Einfluss der Porengröße auf den Schmelz- und Gefrierpunkt, sowie die Siede- und Kondensationstemperatur von intraporösem Wasser wurde schon für einige Materialien, darunter auch reine Silicamaterialien, ausführlich untersucht.<sup>[102-109]</sup> Durch das Einbringen eines Fluids in Nanoporen verschiebt sich das Phasendiagramm, wie schematisch in Abbildung 30 gezeigt.

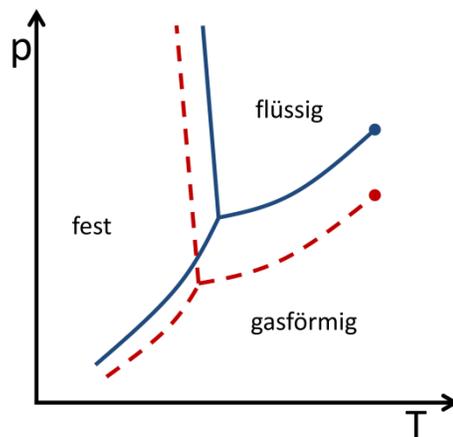


Abbildung 30: Phasendiagramm einer reinen Substanz. Phasengrenzen von einem Fluid in der Volumenphase (blau) im Vergleich zu Substanz in begrenzten Geometrien (gestrichelt rot). Abbildung nach einer Darstellung von Susanne Jähnert.<sup>[110]</sup>

Die Phasengrenzen einer Flüssigkeit in Nanoporen verschieben sich gegenüber einem Fluid in der Volumenphase insoweit, dass die Phasengrenze zwischen fest und flüssig zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist und die Phasengrenze zwischen flüssig und gasförmig bei niedrigeren Drücken liegt. Wie stark diese Verschiebung ausgeprägt ist, ist vor allem von der Porengröße des porösen Materials abhängig. Mit kleiner werdenden Poren sinkt der Schmelzpunkt von intraporösem Wasser zusehends, bis ab einem Porendurchmesser von ca. 3 nm Wasser in Nanoporen nicht mehr zu gefrieren scheint.<sup>[103]</sup> Es ist bekannt, dass auf Oberflächen von Festkörpern, auch auf inneren Oberflächen von porösen Festkörpern, eine nichtgefrierbare Schicht von Wassermolekülen existiert.<sup>[111-113]</sup> Diese ist in der Abbildung 31 schematisch anhand einer mit Wasser gefüllten, zylindrischen Pore bei einer Temperatur unterhalb des Gefrierpunkts des intraporösen Wassers dargestellt.

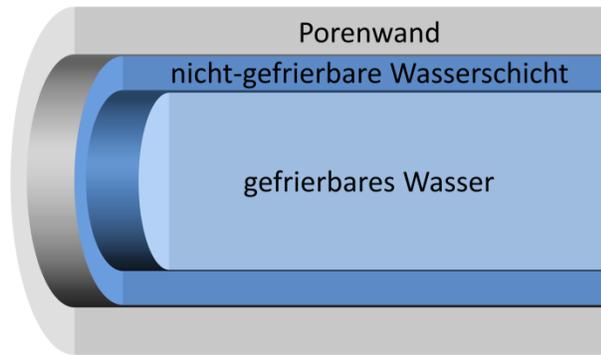


Abbildung 31: Schematische Darstellung der nicht-gefrierbaren Wasserschicht in einer zylindrischen Nanopore.

Diese Schicht ist aber nur wenige Wassermoleküle, also ca. 0.3–0.5 nm, dick. Zieht man diese Schicht von einem Porendurchmesser von 3 nm ab bleibt noch ein Wasserzylinder mit 2 nm Durchmesser übrig, welcher potentiell gefrieren könnte. Ein Ausbleiben der Kristallisation von Wasser bei sehr tiefen Temperaturen liegt also nicht nur in dieser nicht-gefrierbaren Wasserschicht begründet. Allerdings zeigen mehrere Untersuchungen, dass es zwar zu keiner echten Kristallisation kommt, aber sich die Beweglichkeit der Wassermoleküle stark ändert. Dies liegt daran, dass sich bei sehr tiefen Temperaturen in sehr kleinen Nanoporen eher eine amorphe Eisphase oder ein glasähnlicher Zustand von Wasser bildet.<sup>[114,115]</sup> Außerdem wurde neben dem bekannten Dichtemaximum bei ca. 4 °C von einem Dichteminimum von Wasser in den Poren eines MCM-41 Silicas bei 210 K berichtet.<sup>[116]</sup> Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass bei der gleichen Temperatur intraporöses Wasser mehr H-Brücken ausbildet als Wasser in der Volumenphase.<sup>[117]</sup> In dem Phasendiagramm von nichtkristallinem Wasser in Abbildung 29 ist das „no man’s land“ eingezeichnet, in welchem unter Normalbedingungen nur kristalline Wassermodifikationen vorliegen können. Dadurch, dass Wasser in Nanoporen aber bei sehr viel tieferen Temperaturen erstarrt (entweder zu kristallinem oder amorphem Eis), ist es hierdurch möglich dieses „no man’s land“ zu betreten. Dies wurde realisiert, indem die Dichte von schwerem Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur bei hohem Druck bestimmt wurde.<sup>[118]</sup> Es ergab sich bei Drücken von 1000–2900 bar eine Hysterese der Dichte bei Temperaturen von 130–300 K, was die Autoren auf das Vorhandensein eines Phasenübergang erster Ordnung zwischen hochdichtem und niederdichtem Wasser zurückführen und deshalb als Indiz für das Vorhandensein eines zweiten kritischen Punktes bei tiefen Temperaturen ansehen, wie der in Abbildung 29 eingezeichnete  $C_2$ .

Bei den bisher angeführten Beispielen für die Untersuchung von intraporösem Wasser wurde jeweils eine Materialklasse untersucht, bei welcher sich die Oberflächenpolarität von Probe zu Probe nicht unterscheidet. Einige Veröffentlichungen beschäftigen sich allerdings mit der Fragestellung, inwiefern die Oberflächenpolarität bzw. die Oberflächenhydrophilie die Eigenschaften von Wasser in den Poren beeinflusst. So wurde durch Molekulardynamik-Simulationen die molekulare Struktur von Wasser an der Grenzfläche zu einem hydrophoben Substrat untersucht.<sup>[119]</sup> Es zeigte sich, dass das Wasser direkt an der Grenzfläche mit zunehmender Hydrophobie eine geringere Dichte aufwies, bzw. sich der mittlere Abstand der Wassermoleküle zur Oberfläche vergrößerte. In einer weiteren auf Molekulardynamik-Simulationen basierende Veröffentlichung wurden hydrophobe Atome von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren sukzessive durch hydrophile Atome ersetzt und die Verteilung einer 1:1-Mischung der beiden Atomsorten variiert.<sup>[120]</sup> Es ergab sich eine favorisierte Anzahl von 5 Wassermolekülen in den Nanoröhren, welche zu 25–100 % aus hydrophilen Atomen bestehen, nur die vollkommen hydrophobe Röhre beherbergt am liebsten keine Wassermoleküle. Weiterhin wurde der Durchfluss von Wasser durch die Röhren untersucht, mit dem Ergebnis, dass der Fluss durch eine zu unter 40 % aus hydrophilen Atomen bestehende Röhre linear mit dem weiteren Absenken des Anteils an hydrophilen Atomen sinkt. Diese lineare Abhängigkeit des Wasserflusses wird mit der ebenfalls linearen Beziehung der Wasserbelegung erklärt. Bei über 40 % hydrophiler Atome besteht keine solche Abhängigkeit. Die Verteilung einer 1:1-Mischung der beiden Atomsorten hatte keinerlei Einfluss auf den Wasserfluss.

Neben theoretisch berechneten Prognosen für das Verhalten von intraporösen Wassermolekülen in Abhängigkeit der Oberflächenpolarität ist die Zahl von tatsächlich auf realen Messungen beruhenden Publikationen sehr gering, da es an geeigneten, hochdefinierten, porösen Systemen mangelt. Periodisch mesoporöse Organosilicas sind genau diese Art von Materialien, denn sie kombinieren durch die organische Brücke ein hochgeordnetes Porensystem der wohlbekannteren M41S-Phasen<sup>[14]</sup> mit einer Variabilität der Oberflächenchemie. Diese organische Brückeneinheit kann je nach gewünschten Oberflächeneigenschaften angepasst werden. Erste Untersuchungen der strukturellen und thermodynamischen Eigenschaften von Wasser in den Poren eines Benzol-

verbrückten PMOs (B-PMO) bei tiefen Temperaturen wurden 2013 von Aso *et al.* unternommen.<sup>[121]</sup> Die Gruppe untersuchte Wasser in einem B-PMO mit einem BJH-Porendurchmesser\* von 3.0 nm und verglichen die Ergebnisse mit zuvor publizierten Ergebnissen einer MCM-41 Probe mit einem BJH-Porendurchmesser von 2.83 nm.<sup>[122]</sup> Mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (engl.: *differential scanning calorimetry*, DSC) wurden die Gefrier- und Schmelzpunkte des intraporösen Wassers ermittelt. Der Schmelzpunkt des Wassers in dem B-PMO lag bei 227.9 K und damit ca. 2 K höher als bei dem Wasser im MCM-41. Für diesen Unterschied der Schmelzpunkte werden die hydrophoben Phenylengruppen in den Porenwänden verantwortlich gemacht. Durch XRD-Messungen unterhalb des Gefrierpunkts von dem intraporösen Wasser konnte ermittelt werden, dass das Wasser als Eis in kubischer Modifikation vorliegt. Für Eis in kleinen Poren ist laut der Literatur die kubische Modifikation die bevorzugte.<sup>[123-125]</sup> Des Weiteren wurde in der Veröffentlichung von Aso *et al.* gezeigt, dass Wassermoleküle in dem B-PMO mit einer kleineren Aktivierungsenergie rotieren und diffundieren als in dem reinen MCM-41 Silica, was an unterschiedlichen Wechselwirkungen an der Grenzfläche Wasser-Porenwand liegt.

Das für die Untersuchungen von Aso *et al.* benutzte B-PMO wies außerdem eine Pseudokristallinität der Porenwände auf. Diese resultiert, wie in Kapitel 1.5.1 beschrieben, aus der periodisch alternierenden Anordnung von anorganischem Silica und den aromatisch-organischen Gruppen, entlang der Porenachse. Deshalb werden aufgrund der unterschiedlichen hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften Wassermoleküle voraussichtlich an den verschiedenen Bereichen der Porenwand unterschiedlich adsorbieren.

---

\* Die BJH-Methode ist eine Methode zur Porengrößenbestimmung aus Physisorptionsdaten von Barrett, Joyner und Halenda, siehe Kapitel 2.2.2.

## 2 Motivation und Aufgabenstellung

Das Forschungsinteresse an den strukturellen und thermodynamischen Eigenschaften des Wassers besteht schon sehr lang und ist auch heute noch ungebrochen. Dieses Interesse ist einerseits fundamentalen Charakters und beschäftigt sich mit der Grundlagenforschung allgemeiner Phänomene und Anomalien des Wassers. Andererseits spielt Wasser in allen Lebensbereichen des Menschen eine überaus wichtige Rolle und somit sind neue Erkenntnisse über das Verhalten des Wassers häufig auf aktuelle Fragestellungen anwendbar. Bei vielen dieser aktuellen Fragestellungen geht es um das Verhalten von Wasser an Oberflächen und in Poren. Die Eigenschaften von Wasser in Nanoporen sind allerdings stark von der umgebenden Matrix beeinflusst. Diese Beeinflussung wurde schon für einzelne Materialklassen, wie Kohlenstoffe oder Silicamaterialien untersucht. Ziel dieser Dissertation waren strukturelle und thermodynamische Untersuchungen zum Phasenverhalten von Wasser in geordneten, nanoporösen Wirtstrukturen mit unterschiedlichen Porengrößen und Oberflächenpolaritäten. Es sollte also Vergleiche zwischen sehr ähnlichen Materialien angestellt werden, wobei jeweils nur ein Parameter, wie die Porengröße oder die Oberflächenpolarität, in einem definierten Maße variiert werden sollte.

Um diese Art von Untersuchungen anstellen zu können, ist es zuerst notwendig, geeignete nanoporöse Wirtstrukturen herzustellen. Unterschiedliche Oberflächenpolaritäten, bei ansonsten gleichen Porengeometrien und gleicher Mesostrukturierung sind durch die Verwendung von PMOs zu realisieren. Deshalb sollten im Rahmen dieser Arbeit fünf PMO-Materialien mit verschiedenen organischen Brücken, sowie als Referenz MCM-41-Silicamaterialien hergestellt werden. Um sehr definiert nur einzelne Parameter zu variieren ist es notwendig, dass alle Materialien eine zweidimensional-hexagonale Porenanordnung von zylindrischen, nicht vernetzten Poren aufweisen. Diese Materialien sind schematisch in Abbildung 32 aufgeführt, wobei eine Reihenfolge der Materialien nach der Oberflächenhydrophobie von hydrophil nach hydrophob gewählt wurde.

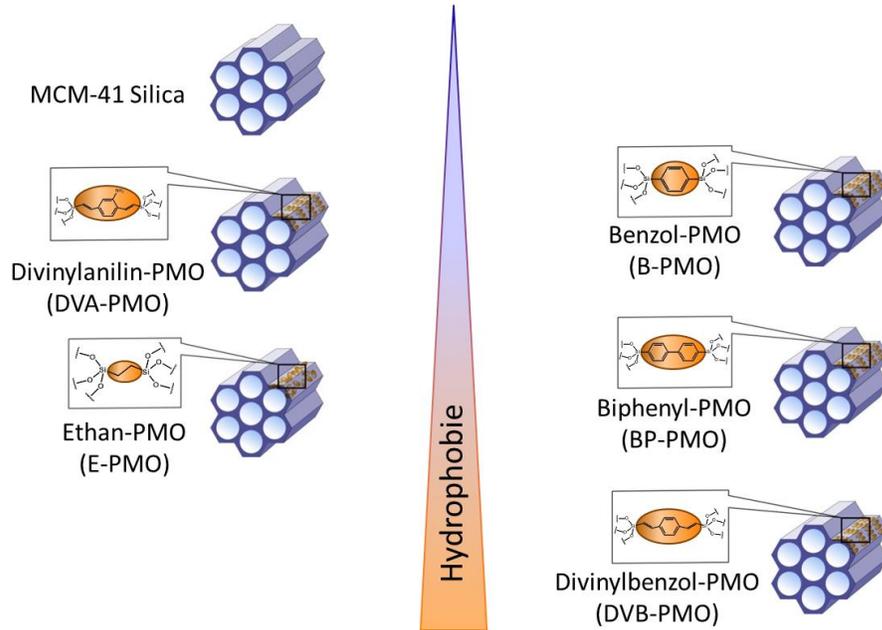


Abbildung 32: Potentielle poröse Materialien in der Reihenfolge ihrer Oberflächenhydrophobie: MCM-41 < DVA-PMO < E-PMO < B-PMO < BP-PMO < DVB-PMO.

Neben dem nur aus Silica bestehenden MCM-41 sollten PMOs mit nur aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Brücken (Ethan- (E-), Benzol- (B-), Biphenyl- (BP-) und Divinylbenzol- (DVB-) PMO) hergestellt werden, welche unterschiedlich stark hydrophobe Oberflächen haben. Dem steht ein Divinylanilin- (DVA-) PMO gegenüber, welches aufgrund eines primären Amins in der organischen Brücke, sofern geladen, elektrostatisch oder, wenn ungeladen, über H-Brücken mit Wassermolekülen wechselwirken kann. Von all diesen Materialien sollten unter der Verwendung von verschiedenen langen Alkyltrimethylammoniumhalogenid-Tensiden über den Flüssigkristall-Templat-Mechanismus Proben mit unterschiedlichen Porengrößen hergestellt werden. Dies ist notwendig, um einerseits den Einfluss der Porengröße auf Wasser in den Poren von Materialien derselben Oberflächenpolarität zu untersuchen, andererseits ist es dadurch aber auch möglich den Einfluss der Oberflächenpolarität auf intraporöses Wasser zu untersuchen, wobei die Porengröße der verschiedenen Materialien jeweils dieselbe ist.

Um einen umfassenden Eindruck der Auswirkung von verschiedenen, porösen Materialien auf die strukturellen und thermodynamischen Eigenschaften von intraporösem Wasser zu bekommen, sollten verschiedene Untersuchungen durchgeführt werden. Durch H<sub>2</sub>O-Sorptionsmessungen ist es möglich, die Hydrophobie der Materialien zu vergleichen.

Des Weiteren war die Überlegung, ob die Schmelzpunkte von Wasser in den Poren der verschiedenen Materialien sich abhängig von der Oberflächenpolarität ändern, was per DSC und Cryo-NMR detektierbar ist. Außerdem können durch WAXS-Messungen bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt des intraporösen Wassers die Kristallphasen des Eises ermittelt werden. Mittels HETCOR-NMR-Messungen sollte die räumliche Struktur der Porenfüllung mit Wasser von PMOs mit pseudokristallinen Porenwänden für den Fall von hydrophilen und hydrophoben, organischen Brücken untersucht werden. Daraus könnte sich möglicherweise eine Erklärung für Unterschiede der Schmelzpunkte bei verschiedenen Oberflächenpolariäten ableiten lassen. Über PFG-NMR-Messungen von Wasser in PMO-Poren könnte es außerdem möglich sein, verschiedene Diffusionseigenschaften von Wasser in verschiedenen polaren PMO-Poren zu bestimmen.

### 3 Verwendete Charakterisierungsmethoden poröser Materialien

#### 3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie / SAXS / WAXS

Durch die Röntgenpulverdiffraktometrie können Informationen über die Struktur eines kristallinen Festkörpers erhalten werden. Sie beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlung an den Netzebenen einer kristallinen Probe. Die Röntgenstrahlung hat eine Wellenlänge von ca. 100 pm und liegt damit im selben Bereich wie die Abstände der Netzebenen in Netzebenen einer kristallinen Festkörpers. Das Braggsche Gesetz beschreibt das Kriterium der konstruktiven Interferenz zweier Teilröntgenstrahlen, die an zwei benachbarten Netzebenen einer Schar gebeugt werden:<sup>[126]</sup>

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

$n$  = ist eine natürliche Zahl (Beugungsordnung),  $\lambda$  = Wellenlänge der Strahlung,  $d$  = Abstand der Netzebenen,  $\theta$  = Winkel der einfallenden Strahlung zur Netzebene

Aus Abbildung 33 ist ersichtlich, dass es zu Interferenzen kommt, wenn Röntgenstrahlen an Netzebenen gebeugt werden. Zu konstruktiver Interferenz kommt es, wenn die zurückgelegte Strecke der zuvor phasengleichen Röntgenstrahlung im Kristall ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist. Je größer die einkristallinen Bereiche in Pulver-Proben sind, desto schärfere Reflexe liefern sie im Pulver-XRD.

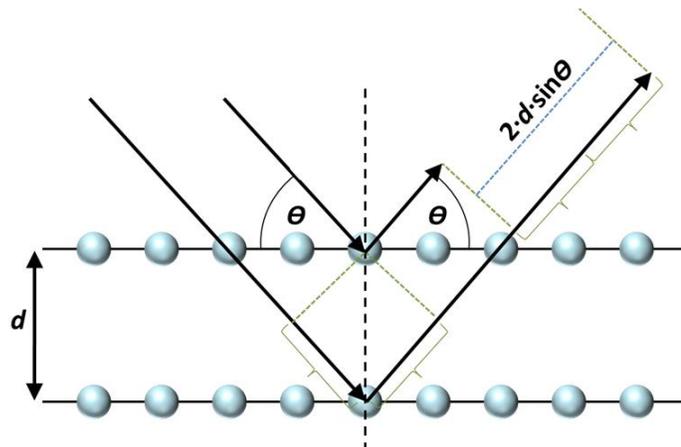


Abbildung 33: Schematische Darstellung der Röntgenbeugung an Kristallebenen. Röntgenstrahlung die in einem Winkel  $\theta$  auf die erste Netzebene fällt hat einen Gangunterschied von  $2d \sin \theta$  im Vergleich zu Röntgenstrahlung, welche an der zweiten Netzebene gebeugt wird.

Es gibt verschiedene Messverfahren bei der Röntgenpulverdiffraktometrie, entweder ist der Abstand zwischen Probe und Detektor festgelegt und der Fokussierungskreis variabel (Bragg-Brentano-Geometrie) oder es ist der Fokussierungskreis festgelegt und der Abstand zwischen Probe und Detektor ist variabel (Seemann-Bohlin-Geometrie). Des Weiteren können die Röntgenstrahlen in Reflexion (theta/theta-Geometrie genannt) oder in Transmission gemessen werden.<sup>[127]</sup>

Bei der Charakterisierung von periodisch-porösen Materialien wird die Pulver-XRD eingesetzt, um festzustellen, ob die Probe eine Periodizität hinsichtlich der Mesostrukturierung aufweist. Je nach Größe und Art der periodischen Mesostrukturierung können verschiedene Reflexe im Kleinwinkelbereich beobachtet werden. Weist die Probe außerdem kristallähnliche Porenwände auf, kommt es zu weiteren Reflexen im Weitwinkelbereich.

Neben der Pulver-XRD gibt es weitere Messverfahren, um die Streuung von Röntgenstrahlung einer Probe zu detektieren. Wenn von einer Probe Reflexe im sehr kleinen Winkelbereich hervorgerufen werden, können diese oftmals von normalen Röntgenpulverdiffraktometern nicht mehr genau detektiert werden. Die Röntgen-Kleinwinkelstreuung (*small angle x-ray scattering*, SAXS) kann Reflexe in einem Bereich von 0.1–10° detektieren und somit auch in kleineren Winkelbereichen als die Pulver-XRD, welche nur ab ca. 0.5° detektieren kann. Neben Feststoffproben können auch Lösungen oder Suspensionen von mesoskopischen Strukturen untersucht werden. Durch geeignete theoretische Überlegungen ist es möglich, durch das Vornehmen einer Regression des Abfalls der Diffraktogrammkurve auf Partikelgröße und -form von Feststoffen, aber auch von Polymeren oder Biomolekülen zu schließen. Ist das Ziel einer Untersuchung Reflexe bei höheren Winkeln zu beobachten, können beispielsweise durch Veränderungen vom Abstand zwischen Probe und Detektor auch höhere Winkel mit einem SAXS-Aufbau registriert werden, in diesem Fall wird auch von WAXS (*wide angle x-ray scattering*) gesprochen. Bei Auftragungen von SAXS-, sowie WAXS-Messungen ist es üblich auf der Abszisse anstelle des Winkels  $\theta$  den Streuvektor  $q$  aufzutragen. Wird  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung verwendet, sind beide durch folgende Formel ineinander überführbar:

$$q = \frac{4 \pi}{0.1542 \text{ nm}} \cdot \sin(\theta) \quad (2)$$

wobei  $q$  auch in den d-Wert umgerechnet werden kann:

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (3)$$

### 3.2 Physisorption

Die Physisorption (physikalische Adsorption) wird zur Charakterisierung von porösen Feststoffen eingesetzt und liefert Informationen über die spezifische Oberfläche, das spezifische Porenvolumen und den mittleren Porenradius, sowie die Porenradienverteilung von porösen Materialien.

Das Anhaften von Teilchen auf einer Oberfläche heißt Adsorption. Das adsorbierte Teilchen ist das Adsorbat, und der Stoff, an dem es adsorbiert ist, heißt Adsorbens. Das Gegenteil zur Adsorption ist die Desorption, also die Loslösung des adsorbierten Teilchens, wie in Abbildung 34 schematisch gezeigt.

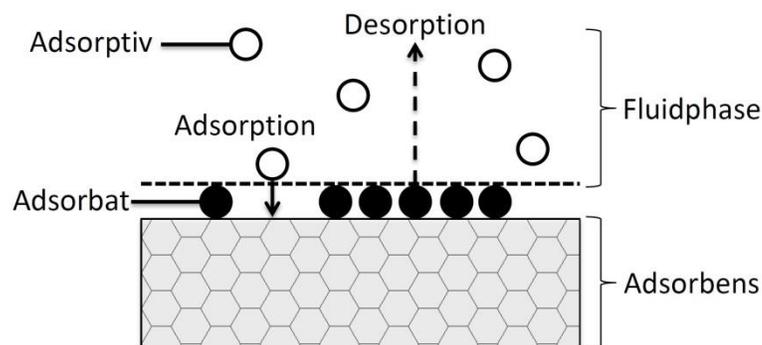


Abbildung 34: Schematischer Adsorptionsvorgang.

Bei der Physisorption wird das Adsorbat an der Oberfläche nur durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen gebunden. Die Adsorptionenthalpie der Physisorption ( $<40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ist geringer als bei der Chemisorption ( $>80 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), erstreckt sich aber über größere Distanzen als kovalente Bindungslängen, wobei das Adsorptiv, im Gegensatz zur Chemisorption, chemisch unverändert bleibt. Bei der Chemisorption hingegen wird das Adsorptiv nach einer Reaktion über eine kovalente chemische Bindung gebunden.

#### 3.2.1 Sorptionsisothermen und Hystereseformen nach IUPAC

Sorptionsisothermen beschreiben den Gleichgewichtszustand zwischen Adsorption und Desorption eines Stoffes bei konstanter Temperatur über einen definierten Druckbereich. Die Form einer Sorptionsisotherme lässt einen ersten Rückschluss darauf zu, ob das untersuchte Material mikro-, meso- oder makroporös ist. Laut IUPAC gibt es

sechs unterschiedliche Kategorien von Sorptionsisothermen, welche in Abbildung 35 dargestellt sind, wobei es von zwei Isothermentypen noch Unterkategorien gibt.<sup>[3]</sup>

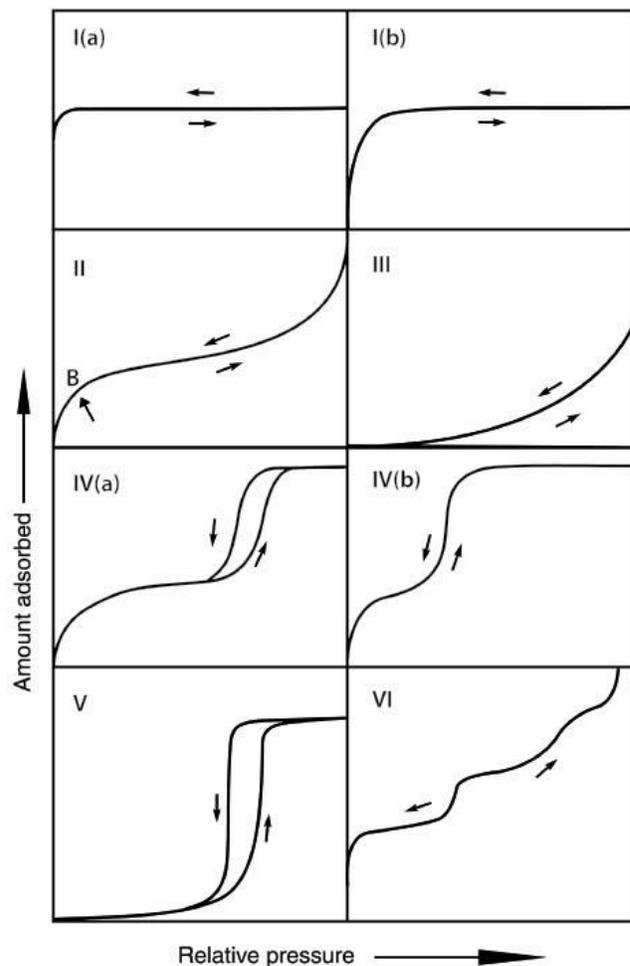


Abbildung 35: Klassifizierung von Physisorptionsisothermen nach IUPAC. Copyright © 2015 IUPAC & De Gruyter.<sup>[3]</sup>

Die Typ-I-Isotherme zeichnet sich durch einen konkaven, asymptotischen Verlauf aus und tritt vor allem bei mikroporösen Stoffen auf. Die aufgenommene Menge an Adsorptiv erreicht schon bei einem relativ niedrigen Relativdruck ein Maximum, welches mehr vom Porenvolumen als von der spezifischen Oberfläche des Adsorbens abhängt. Im Falle von Argon bei 87 K und Stickstoff bei 77 K als Adsorptiv wird außerdem zwischen der Isotherme I(a) und I(b) unterschieden. Die Isotherme I(a) wird bei der Vermessung von mikroporösen Materialien mit Ultramikroporen und Mikroporen bis 1 nm erhalten, wohingegen die Isotherme I(b) von Materialien mit Supermikroporen und breiteren Porengrößenverteilungen bis zu kleinen Mesoporen von ca. 2.5 nm hervorgerufen wird.

Die Typ-II-Isotherme zeichnet sich durch einen Monolagen-Multilagen-Übergang aus. Als erstes werden alle Bindungsstellen des Adsorbens mit Adsorbat belegt, da die Wechselwirkungen direkt an der Oberfläche des Adsorbens am größten sind. Bei einem bestimmten Relativdruck sind alle diese Plätze belegt, es existiert also eine Monoschicht. Bei einem höheren Relativdruck adsorbiert das Adsorbat in mehreren Multischichten. Die Typ-II-Isotherme verläuft nach einem kleinen, asymptotischen Ansatz zunächst nahezu linear, was auf eine komplette Monolage an Adsorbat auf der Oberfläche hindeutet, und endet in einem nahezu exponentiellen Anstieg. Diese Art von Isotherme tritt vorrangig in makroporösen oder nicht-porösen Feststoffen auf.

Die Typ-III-Isotherme ist eine eher selten vorkommende Isotherme. Sie hat einen konvexen, exponentiellen Verlauf, und deutet auf eine schwache Adsorbens-Adsorbat Wechselwirkung hin, wie bei der Adsorption von Wasser an nicht-poröse, reine Kohlenstoffe.

Die Typ-IV-Isotherme ist wohl der interessanteste Isothermentyp, da aus dieser die meisten Informationen gezogen werden können. Sie wird in der Regel von mesoporösen Materialien hervorgerufen. Beim Adsorptionsverhalten eines Adsorptivs in Mesoporen spielen einerseits Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens eine Rolle, aber andererseits auch die Interaktionen mit dem Adsorbat in seiner kondensierten Form. Der Anfang der Typ-IV-Isotherme ähnelt der Typ-II-Isotherme und ist geprägt von einem Monolagen-Multilagen-Übergang, geht dann jedoch in die sogenannte Porenkondensation über. Die Porenkondensation beschreibt den Übergang eines Gases in einen flüssig-ähnlichen (engl. *liquid-like*) Zustand. Dies geschieht bei einem Druck  $p$ , welcher geringer ist als der Sättigungsdruck  $p^0$ .<sup>[128,129]</sup> Je nach Material und Porengröße endet die Typ-IV-Isotherme in einem stärker oder schwächer ausgeprägtem Plateau. Bei der Typ-IV-Isotherme wird noch unterschieden zwischen dem Fall IV(a) und IV(b). Eine Typ-IV(a)-Isotherme weist eine Hystereseschleife bei der Porenkondensation auf, eine Typ-IV(b)-Isotherme nicht. Eine Hystereseschleife tritt erst ab einer bestimmten, kritischen Porengröße auf. Diese kritische Porengröße hängt zusätzlich von dem verwendeten Adsorptiv und der Temperatur ab. Für Argon bei 87 K und Stickstoff bei 77 K ist eine Hysterese ab einem Porendurchmesser von etwa 4 nm beobachtbar.<sup>[130]</sup>

Die Typ-V-Isotherme hat, wie die Typ-III-Isotherme, einen eher untypischen Verlauf. Sie tritt nur bei wenigen Adsorbentien auf und weist ebenfalls auf eine schwache Adsorbens-Adsorbat Wechselwirkung und das Vorhandensein von Mesoporen hin.

Die Typ-VI-Isotherme zeigt eine Multilagen-Adsorption an. Jede Stufe spiegelt eine Adsorbatschicht wider, dessen Höhe als Maß für die Aufnahmekapazität genutzt werden kann.

Wie schon erwähnt zeigen Physisorptionsisothermen mesoporöser Materialien ab einem Porendurchmesser von 4 nm eine Hystereseschleife. Von einer Hysterese wird gesprochen, wenn die Adsorption und Desorption nicht über den gesamten Bereich deckungsgleich verlaufen. Diese Hystereseschleifen wurden ebenfalls von der IUPAC klassifiziert und sind in Abbildung 36 dargestellt.

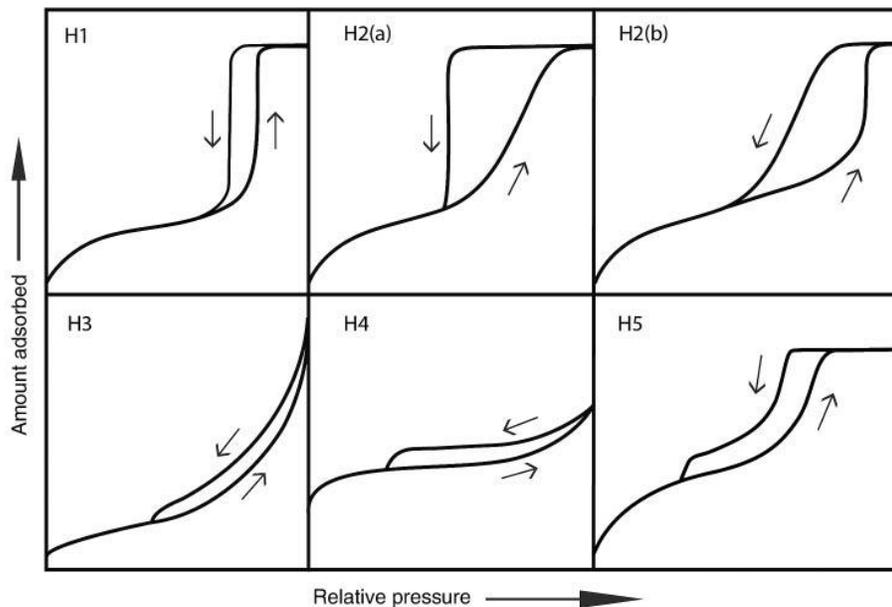


Abbildung 36: Klassifizierung von Hystereseschleifen nach IUPAC. Copyright © 2015 IUPAC & De Gruyter.<sup>[3]</sup>

Eine Hystereseschleife tritt oft auf, nachdem in einer Pore eine Kapillarkondensation stattgefunden hat. Oft hat das Auftreten einer Hysterese mit metastabiler Adsorption und/oder Netzwerkeffekten zu tun.<sup>[3]</sup> In einer zylindrischen Pore ist dies der Fall, wenn das Adsorbat ab einem bestimmten Relativdruck in metastabilen Multischichten vorliegt. Ab einer gewissen Dicke dieser metastabilen Multischichten kommen sich die Schichten von gegenüberliegenden Porenwänden sehr nahe und sind nicht mehr stabil. An dieser Stelle kommt es zu einem Gas-Flüssig-Übergang und somit zur Kondensation.

Aufgrund der Bildung von metastabilen Adsorptionsfilmen und der gehemmten Nukleation findet dieser Adsorptionsschritt nicht im thermodynamischen Gleichgewicht statt. Verdunstet eine Flüssigkeit, ist die Flüssig-Gas-Phasengrenzfläche bereits vorhanden und nicht von der Nukleation abhängig, deshalb läuft die Desorption über die Bildung eines Meniskus in der Pore aus dem thermodynamischen Gleichgewicht heraus ab und ist im Bereich der Kapillarkondensation, verglichen mit der Adsorption, zu niedrigeren Relativdrücken verschoben.<sup>[129]</sup> Über die verschiedenen Formen der Sorptionshysteresen lassen sich Aussagen über die Form und die Struktur der Poren treffen.

Für die H1-Hysterese sind der parallele Adsorptions- und Desorptionsteil, sowie deren vertikaler Anstieg charakteristisch. Sie tritt bei einheitlichen Poren mit enger Porengrößenverteilung auf, wie in Abbildung 37a gezeigt.

Die H2-Hysterese wurde in dem neuen IUPAC *Technical Report*<sup>[3]</sup> in zwei Spezialfälle unterteilt und wird von komplexeren Porensystemen hervorgerufen, in denen Netzwerkeffekte oder Flaschenhalsporen eine wichtige Rolle spielen. Der Hysteresetyp H2(a) tritt in Poren auf, bei denen entweder *pore-blocking* und Perkolation durch einen schmalen Porenhals- Größenverteilung oder durch Kavitation ausgelöste Desorption eine Rolle spielen. Der Hysteresetyp H2(b) hingegen kommt von *pore-blocking* durch Porenhäse, welche eine deutlich breitere Größenverteilung haben.<sup>[129]</sup> Die Hysteresetypen H1 und H2 sind in Abbildung 37 schematisch dargestellt.

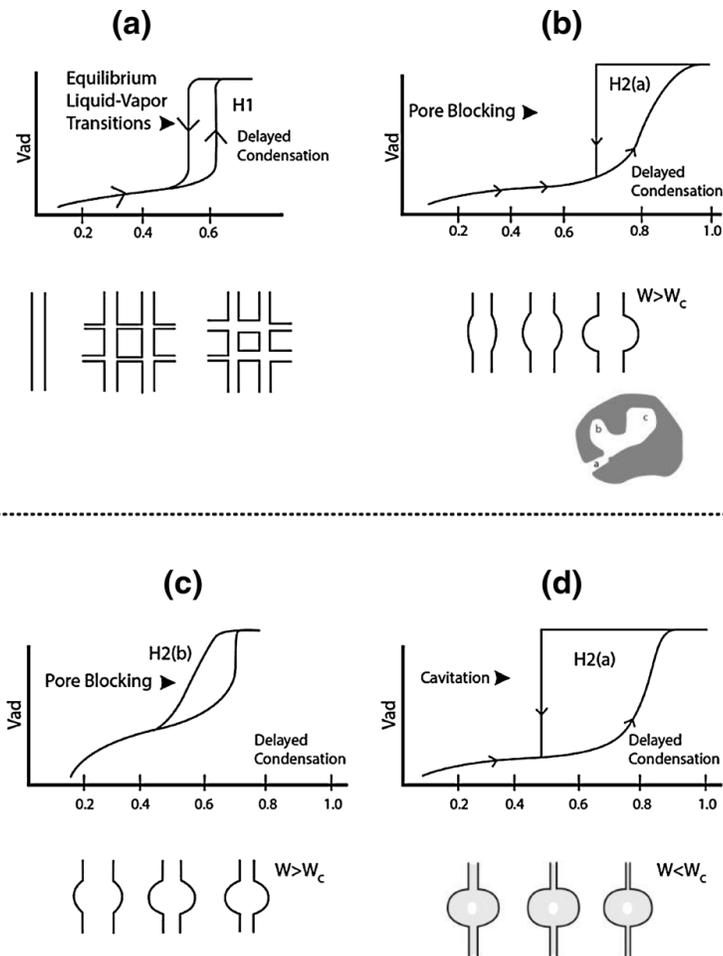


Abbildung 37: Sorptions-Hysterese-Typen und ihre Korrelation mit der Porenstruktur gekoppelt mit dem zugrundeliegenden Sorptionsmechanismus. (a) Typ H1 Hysterese, (b) Typ H2(a) Hysterese in Materialien mit breiter Porengrößenverteilung, (c) Typ H2(b) Hysterese in Materialien mit breiter Porenhalsgrößenverteilung und (d) Typ H2(a) Hysterese zur Veranschaulichung der Kavitation in einem Porensystem mit sehr engen Hälsen. Verwendet nach freundlicher Genehmigung von Springer Nature.<sup>[129]</sup>

Die H3-Hysterese wird meist bei Agglomeraten von plattenförmigen Partikeln aufgrund der interpartikulären Zwischenräume oder bei schlitzförmigen Poren beobachtet.

Die H4-Hysterese sieht ähnlich aus. Der Adsorptions- und Desorptionsteil liegen auch parallel, aber eher horizontal und deutet auf schmale, schlitzförmige Mikroporen hin.

Die H5-Hysterese ist eher untypisch. Sie wird von einer Mischung aus offenen und teilweise blockierten Poren hervorgerufen.

### 3.2.2 Auswertungsmöglichkeiten von Physisorptionisothermen

Zur Charakterisierung von porösen Materialien wird meist Stickstoff (N<sub>2</sub>)-Physisorption bei 77 K angewendet. Dies liegt vor allem an der Verfügbarkeit und der einfachen

Handhabung von flüssigem Stickstoff zur Kühlung. Über die N<sub>2</sub>-Physisorption lassen sich mit geeigneten Analyseprogrammen die spezifischen Oberflächen, die spezifischen Porenvolumina und die Porengrößenverteilungen von Proben bestimmen.

Da das Adsorbens nicht nur in einer Monolage adsorbiert, sondern sich Multilagen bilden, ist eine Auswertung nach dem Langmuir-Modell, welches nur Monolagen berücksichtigt, zu ungenau. Eine von Brunauer, Emmett und Teller entwickelte Theorie (BET-Theorie)<sup>[131]</sup> bezieht eine Multilagenadsorption ein und wird heutzutage standardmäßig zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen aus Physisorptionsdaten verwendet. Die BET-Theorie beruht auf einer Monolage des Adsorbats nach dem Langmuir-Modell, auf welcher weitere Schichten adsorbieren können. Für die weiteren Schichten gelten nun die Gesetzmäßigkeiten des reinen kondensierenden Stoffes. Auch wenn vollständige Isothermen aufgenommen werden, reicht für die Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode ein kleiner, relativ niedriger Relativdruckbereich. Bei höheren Druckbereichen haben die vereinfachenden Annahmen keine Gültigkeit mehr. Die BET-Methode beruht auf folgender, linearisierter Gleichung:

$$\frac{p/p_0}{V \cdot (1 - p/p_0)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C - 1}{C \cdot V_m} p/p_0 \quad (4)$$

wobei  $p/p_0$  den Relativdruck angibt,  $V$  das adsorbierte Gasvolumen,  $V_m$  das adsorbierte Gasvolumen einer Monolage und  $C$  eine Stoffkonstante ist. Wenn der linke Teil der Gleichung nun gegen den Relativdruck aufgetragen wird, ergibt sich in einem bestimmten Relativdruckbereich (meist zwischen 0.05 und 0.3) ein linearer Zusammenhang. Aus einem linearen Fit lassen sich aus dem Achsenabschnitt und der Steigung sowohl die Stoffkonstante  $C$  als auch das Monolagen-Gasvolumen  $V_m$  bestimmen. Die Bestimmung von  $C$  kann an dieser Stelle als Gütekriterium des Fits verwendet werden, denn sollte für  $C$  ein negativer Wert resultieren, ist der Fit falsch und berechnete das Monolagen-Gasvolumen nicht zu verwenden. Zur Berechnung der Oberfläche ( $S_{\text{BET}}$ ) wird nun folgende Formel verwendet:

$$S_{\text{BET}} = \frac{N_A \cdot V_m}{V_{\text{mol}}} \cdot a_m \quad (5)$$

wobei die Avogadro Zahl ( $N_A$ ,  $6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ), sowie der Platzbedarf eines Adsorbatmoleküls ( $a_m$ , für  $N_2$ :  $1.62 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ ) und das molare Volumen des kondensierten Gases ( $V_{mol}$ , für  $N_2$ :  $34.7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) verwendet werden.

Um die mittleren Porenradien und die Porenradienverteilung ermitteln zu können, werden verschiedene Ansätze verwendet. Am häufigsten wird die Porenradienverteilung aus der Desorption nach einer Methode von Barrett, Joyner und Halenda (BJH-Methode) ermittelt. Diese liefert aber nur bei Porenradienverteilungen von mittleren bis großen Mesoporen akzeptable Werte. Bessere und verlässlichere Werte liefert die Dichtefunktionaltheorie (*Density Functional Theory*, DFT). Die DFT-Methode basiert auf statistischer Mechanik und kann unter anderem die Porengeometrie und verschiedene Adsorbentien berücksichtigen. Für eine genauere Analyse der Porenradien eignet sich die Argonphysisorption. Argon ist ein einatomiges Gas, während ein Stickstoffmolekül aus zwei Atomen besteht und ein Quadrupolmoment aufweist. Aufgrund des zweiatomigen Aufbaus des  $N_2$ -Moleküls existieren verschiedene Adsorbat-Konformationen, welche einen unterschiedlichen Platzbedarf beim adsorbieren auf einer Oberfläche haben. Steht das  $N_2$ -Molekül aufrecht auf der Oberfläche ist die dafür benötigte Fläche  $10.0 \text{ \AA}^2$ , wenn das Molekül liegt und eine kompakte Schicht angenommen wird, benötigt es eine Fläche von  $13.5 \text{ \AA}^2$ .<sup>[132]</sup> Der am häufigsten verwendete Wert von  $16.2 \text{ \AA}^2$  geht auch von einer liegenden Konformation und einer dichtesten Packung aus, allerdings wird noch eine Bewegung der Moleküle in Form von Drehung und Vibration einkalkuliert.<sup>[3]</sup> Es wurde ebenfalls gezeigt, dass Stickstoff aufgrund seines Quadrupolmoments auf verschiedenen Oberflächen einen unterschiedlichen Platzbedarf hat.<sup>[132]</sup> Deshalb kann es bei der Verwendung von  $N_2$  zu einem Fehler in der Auswertung der spezifischen Oberflächen kommen. Für Ar existiert nur eine Konformation, weshalb dieser Fehler durch die Verwendung von Ar nicht auftritt. Ebenfalls ist es möglich, aber seltener angewendet, Krypton zu verwenden.

Falls Materialien auf ihre Eigenschaften als Gasspeicher getestet werden sollen, ist es ratsam neben  $N_2$ -Messungen auch das Adsorptionsverhalten von anderen Gasen zu untersuchen. Meist werden die Sorptionseigenschaften von Wasserstoff bei 77 K oder Kohlenstoffdioxid bei Raumtemperatur untersucht.

### 3.2.3 Wasserdampfsorption

Neben der Verwendung von unter Standardbedingungen gasförmigen Adsorptiven ist es auch möglich Sorptionsisothermen mit Flüssigkeiten zu messen. Schon seit den 60er Jahren wurde die Adsorption von hydrophilen<sup>[133-139]</sup> oder hydrophoben<sup>[133,135]</sup> Molekülen an poröse Materialien untersucht. Auch Wasser kann als Adsorptiv verwendet werden. Jedoch wird nicht die Adsorption von flüssigem Wasser durchgeführt, sondern es wird Wasserdampf\* verwendet. Um dies zu tun, gibt es zwei unterschiedliche Messmethoden. Einerseits kann ein Adsorbens einem definierten Feuchtigkeitsprofil ausgesetzt werden, wobei der Realdruck immer derselbe und standardmäßig der Umgebungsdruck ist. Durch ein Trägergas, z. B. Stickstoff, welches das Adsorbens konstant umspült, wird das Adsorbens einer definierten Feuchtigkeit ausgesetzt. Hierfür wird das Trägergas zuvor auf eine bestimmte, relative Feuchte zwischen 0–100 % eingestellt. Die relative Feuchte des Trägergases wird so variiert, dass eine komplette Isotherme aufgezeichnet wird. Die Wasseraufnahme des Adsorbens wird bei dieser Methode meist gravimetrisch bestimmt.

Die andere Variante der Wasserdampfsorption ( $H_2O$ -Sorptions) ähnelt in ihrem Prinzip dem der herkömmlichen Gassorptionen. Die Aufnahme einer Isotherme beginnt hier mit einem Vakuum, woraufhin das Adsorbens definierten Mengen, bzw. Drücken von Wasserdampf ausgesetzt wird. Adsorbiert das Adsorbens Wasser, so sinkt der Druck in der Probenzelle. Diese Information wird von einem Drucksensor registriert. Es wird also in einem Relativdruckbereich von 0–1 gemessen. In diesem Falle spricht man von einer volumetrischen Messung.

Obwohl der volumetrischen und der gravimetrischen Messmethode verschiedene Prinzipien zugrunde liegen, sind die gemessenen Isothermen deckungsgleich und die relative Feuchte direkt in den Relativdruck überführbar.<sup>[140]</sup>

Es wurden schon verschiedene Materialien mittels  $H_2O$ -Sorptions untersucht, wie z. B. Zeolithe<sup>[141]</sup> und Aktivkohlen,<sup>[142]</sup> sowie mesoporösen Kohlenstoffe.<sup>[140]</sup> Selbst

---

\* Unter Wasserdampf werden umgangssprachlich sichtbare Dampfschwaden verstanden. Diese sind sehr fein verteilte, mikroskopisch kleine Wassertröpfchen, also flüssiges Wasser. In der Naturwissenschaft beschreibt Wasserdampf allerdings den gasförmigen und unsichtbaren Zustand von Wasser. So ist dieser Ausdruck auch hier zu verstehen.

Diamanten in Form von Nanopartikeln aus Detonationssynthesen wurden schon mittels  $H_2O$ -Sorption charakterisiert.<sup>[143]</sup> Neben diesen Beispielen gibt es natürlich auch diverse Beispiele für die Untersuchung von mikroporösen<sup>[144,145]</sup> und mesoporösen<sup>[146–149]</sup> Silicamaterialien. Diese Materialien sind insofern besonders erwähnenswert, da die Adsorption von Wasser an Silica die Oberfläche des Materials verändern kann. Dies wurde unter anderem im Hinblick auf die Vorbehandlung des Silicamaterials untersucht. Ein bei einer hohen Temperatur calciniertes, poröses Silicamaterial verfügt über weniger Silanolgruppen als ein zuvor nicht oder bei niedrigeren Temperaturen behandeltes Material.<sup>[150]</sup> Unter Calcination ist in diesem Falle das kontrollierte Erhitzen der Materialien auf hohe Temperaturen, normalerweise auf  $550\text{ °C}$ , zu verstehen. Dadurch verbrennen die Tenside in den Poren der Materialien und die Porosität wird zugänglich. Durch hohe Calcinationstemperaturen kommt es außerdem zu einer vollständigeren Kondensation des Silicas. Ein vollständig kondensiertes Silica ist allerdings sehr hydrophob. Daraus folgt, dass die Kapillarkondensation der  $H_2O$ -Sorptionisotherme bei einem höheren Relativdruck stattfindet. Wird anschließend die gleiche Probe noch einmal vermessen, befindet sich der Kapillarkondensationsschritt bei einem vergleichsweise niedrigeren Relativdruck. Dies ist auf die partielle Hydrolyse der Siloxanbindungen zu Silanolgruppen durch die Anwesenheit von Wasser zurückzuführen, wie in Kapitel 1.2 beschrieben. Eine mit Silanolgruppen versehene Silicaoberfläche ist deutlich hydrophiler, da die Silanolgruppen mit den Wassermolekülen H-Brücken ausbilden können. Dieses Verhalten wurde in verschiedenen Veröffentlichungen beschrieben.<sup>[138,139,147,150,151]</sup> In Abbildung 38 ist die partielle Hydrolyse der Oberfläche von porösem Silica durch Wasser(-dampfsorption) veranschaulicht.

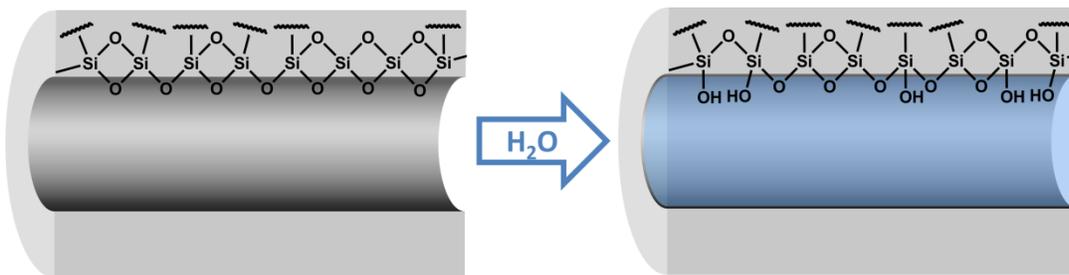


Abbildung 38: Hydrolyse der Oberfläche einer zylindrischen Silicapore durch Wasser.

Neben den Beobachtungen der partiellen Hydrolyse von Silicamaterialien bei der  $H_2O$ -Sorption wurde das Löse- und Rekondensationsverhalten von MCM-41- und SBA-15-

Silica in Wasser untersucht.<sup>[148]</sup> Hierfür wurden die Silicaproben in Wasser dispergiert und entweder vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt oder vier Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Durch N<sub>2</sub>-Physisorption und hyperpolarisierte <sup>129</sup>Xe-NMR konnte nachgewiesen werden, dass diese Behandlung zu einem Rückgang der Porosität der Materialien führte. Die Behandlung durch die H<sub>2</sub>O-Sorption ist insofern anders, als dass die Silicaproben statisch vermessen und nicht gerührt werden, dies tilgt den Anteil der Porositätseinbußen aufgrund physischer Einwirkungen wie beim Rühren einer Dispersion. Außerdem befindet sich kein extrapartikuläres Wasser um die Partikel der Silicaproben, weshalb eine Diffusion gelöster Silicaspezies gehindert ist. Die H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen von dreimal hintereinander vermessenen Silicaproben ändern sich nach dem zweiten Zyklus nicht mehr, was darauf schließen lässt, dass durch die H<sub>2</sub>O-Sorption nur die (innere) Oberfläche der Proben partiell hydrolysiert wird, das Material aber ansonsten stabil bleibt.<sup>[139]</sup>

Neben diesen rein anorganischen Silicamaterialien wurden auch eine Reihe oberflächenmodifizierte Proben untersucht.<sup>[152-158]</sup> Ausgehend von anorganischen Silicamaterialien wurden diese mit verschiedenen, langkettigen Alkylsilanen,<sup>[152-154]</sup> organischen Alkoholen<sup>[155,157]</sup> oder Organometallresten<sup>[156,157]</sup> modifiziert. Die H<sub>2</sub>O-Sorptionsisotherme der unmodifizierten Materialien entsprach dem Typ IV. Nach der organischen Modifizierung wurden Typ V- oder Typ III-Isothermen aufgenommen. Dies weist darauf hin, dass die Adsorbens-Adsorbat Wechselwirkungen nach der Modifizierung deutlich schwächer sind, was für eine gesteigerte Hydrophobie der Materialien spricht. Abhängig von der Größe<sup>[155]</sup> und Struktur<sup>[154]</sup> des organischen Rests nahm auch die Aufnahmekapazität von Wasser ab. Dies liegt an der Sensitivität des Wassermoleküls für seine Umgebung. Durch den stark polaren Aufbau des Wassermoleküls ist die Adsorption von Wasser an eine Oberfläche sensitiv bezüglich dessen Polarität. Neben einer solchen Wechselwirkung über elektrische Dipole, können Wassermoleküle mit entsprechenden Gruppen einer Oberfläche (-OH, -NH, ...) auch über H-Brücken wechselwirken.

Die Sensitivität des Wassermoleküls bezüglich einer Oberfläche kann dazu genutzt werden, die Oberfläche hinsichtlich ihrer Hydrophilie zu charakterisieren. Dies kann auf verschiedene Weise erfolgen. Zum einen kann auch aus H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen eine spezifische BET-Oberfläche berechnet werden. Dieser Oberflächenwert kann dann mit der BET-Oberfläche des gleichen Materials verglichen werden, welche aus N<sub>2</sub>- oder Ar-

Sorptionsdaten berechnet wurde. Stickstoff oder Argon sind im Gegensatz zu Wasser keine oberflächensensitiven Adsorptive und registrieren die gesamte spezifische Oberfläche des Materials. Wasser adsorbiert hingegen im Druckbereich der BET-Auswertung nur an hydrophile Oberflächen. Sind die Werte der BET-Oberflächen aus  $N_2$ - und  $H_2O$ -Sorptions identisch, handelt es sich um ein hydrophiles Material, ist aus der  $H_2O$ -Sorptions keine BET-Oberfläche ermittelbar und aus  $N_2$ -Sorptions schon, ist das Material durchweg hydrophob. Entspricht die BET-Oberfläche aus der  $H_2O$ -Sorptions einem gewissen Prozentsatz der BET-Oberfläche aus der  $N_2$ -Sorptions, so existieren in dem Material hydrophile und hydrophobe Bereiche.<sup>[81,159]</sup>

Neben diesem Vorgehen gab es verschiedene Ansätze, einen Hydrophobieindex (HI) zu etablieren. 1986 wurde der erste HI von Anderson und Klinowski als Quotient aus dem Gewichtsverlust eines porösen, mit Wasser beladenen Stoffes bei 150 °C und bei 400 °C erdacht.<sup>[160]</sup> Die Überlegung war, dass ein hydrophobes Material schon bei niedrigeren Temperaturen Wasser verlieren wird, ein hydrophiles jedoch nicht. Allerdings spielen neben der Hydrophilie bei der Desorption von Wasser auch andere Parameter eine Rolle, wie Porengröße und -zugänglichkeit. Der nächste HI wurde von Weitkamp *et al.* 1991 vorgestellt.<sup>[161]</sup> Einem porösen Stoff wird eine gasförmige 1:1-Mischung von Wasser und einem Kohlenwasserstoff (Toluol oder Methylcyclohexan) angeboten und es wird beobachtet, wie sich die Partialdrücke der Adsorptive über die Zeit ändern. Ein hydrophober Stoff wird eher den Kohlenwasserstoff adsorbieren, ein hydrophiler das Wasser. 2012 folgte der Hydrophilieindex von Thommes *et al.*<sup>[141]</sup> Bei diesem werden wiederum Vergleiche zwischen der  $H_2O$ -Sorptionsisotherme und einer  $N_2$ - oder Ar-Sorptionsisotherme angestellt. Es werden die Adsorbat-Mengen von Wasser und  $N_2$ , bzw. Ar bei den Relativdrücken 0.15 und 0.92 verglichen und der Grad der Porenfüllung mit Wasser ermittelt. Diese Relativdrücke wurden gewählt, weil bei diesen Drücken in der  $N_2$ - bzw. Ar-Sorptions alle Micro- ( $p/p_0 = 0.15$ ) bzw. Mesoporen ( $p/p_0 = 0.92$ ) gefüllt sind. Werden diese Werte für sehr ähnliche Materialien verglichen, ist es möglich eine Reihenfolge der Hydrophilie dieser Materialien zu bestimmen. Dabei ist das Material das hydrophilste, bei welchem der Grad der Porenfüllung der höchste ist, ähnlich wie bei dem Vergleich der BET-Oberflächen. Unterscheiden sich die Materialien jedoch hinsichtlich ihrer Porengröße, spezifischen Oberfläche oder Oberflächenfunktionalität stärker, ist eine treffsichere Aussage nicht mehr möglich.

Der Unterschied von Wassersorptionsisothermen von PMOs mit unterschiedlichen organischen Brücken wurde ebenfalls von Thommes *et al.* beschrieben.<sup>[140]</sup> In einer Studie wurden H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen von zwei PMOs, eines mit einer Benzolbrücke und eines mit einer Divinylbenzolbrücke, gemessen. Beide PMOs weisen laut Ar-Physisorption dieselbe Porengrößenverteilung mit einem mittleren Porendurchmesser von 3.6 nm und sehr ähnliche spezifische Oberflächen auf (B-PMO: 576 cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, DVB-PMO: 616 cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Die H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen zeigen jedoch sehr stark unterschiedliche Charakteristika, wie in der folgenden Abbildung zu erkennen.

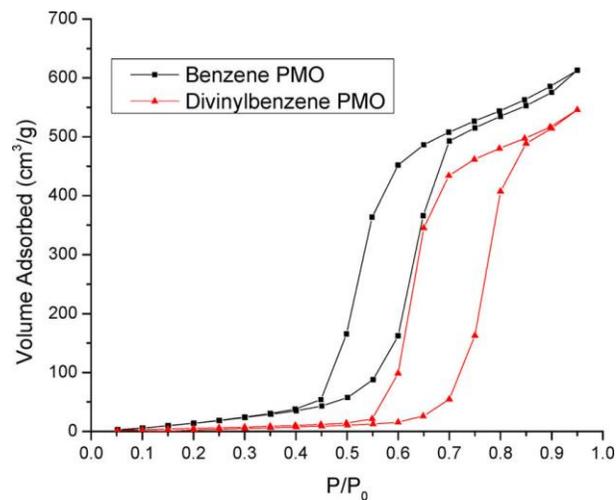


Abbildung 39: Wasser (298 K) Adsorptionsisothermen für B- und DVB-PMO. Verwendet nach freundlicher Genehmigung aus Thommes, M.; Morell, J.; Cychosz, K. A.; Fröba, M. *Langmuir* **2013**, 29, 14893–14902. Copyright © 2013 American Chemical Society.<sup>[140]</sup>

In der Veröffentlichung wird beschrieben, dass sowohl die Verschiebung der Porenkondensation zu höheren Relativdrücken für Wasser im DVB-PMO, als auch die geringere Wasseradsorptionsmenge vor der Kondensation im Vergleich zum B-PMO die Unterschiede in der Oberflächenchemie der beiden Proben widerspiegeln, was darauf hinweist, dass das DVB-PMO hydrophober als das B-PMO ist.

Eine H<sub>2</sub>O-Sorptionsisotherme wird normalerweise bei 25 °C aufgenommen. Diese Temperatur kann jedoch auch variiert werden und somit temperaturabhängige Vergleiche von H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen angestellt werden. Ähnliche Untersuchungen wurden auch mit anderen Adsorptiven durchgeführt, wie z. B. mit Ar. Ziel dieser Studien war allerdings, anders als bei den temperaturabhängigen H<sub>2</sub>O-Sorptionsmessungen, die Untersuchung der Hysterese.<sup>[162]</sup> Die Temperaturen, welche für diese Untersuchung genutzt wurden, lagen um die Siedetemperatur von Argon bei Standardbedingungen

von 87.15 K. Es zeigte sich, dass die Hysterese bei tieferen Temperaturen breiter war als bei höheren. Außerdem kann die temperaturabhängige Kapillarkondensation im Falle von einfachen Adsorptiven wie Ar oder N<sub>2</sub> durch die Kelvin-Gleichung beschrieben werden. Bei den temperaturabhängigen H<sub>2</sub>O-Sorptionsmessungen steht vor allem der Porenfüllungsmechanismus im Vordergrund. 2013 wurden von Thommes *et al.* am Beispiel der geordneten, mesoporösen Kohlenstoffe CMK-1 und -3 ebendiese Untersuchungen durchgeführt.<sup>[140]</sup> Es zeigte sich, dass der Desorptionsschritt der Hysterese, also die Desorption, welche zum Leeren der Mesoporen führte, aufgetragen als Funktion des Relativdrucks, eine Temperaturabhängigkeit aufwies. Mit steigender Temperatur verschob sich die Desorption zu höheren Relativdrücken. Dies ist durch den klassischen Mechanismus der Desorption aus einer Kapillare über einen zurückgehenden Meniskus erklärbar, also konform mit der Kelvin-Gleichung. Die Oberflächenspannung von Wasser, welche für die Ausbildung des Meniskus verantwortlich ist, sinkt nämlich mit steigender Temperatur.<sup>[163]</sup> Die Füllung der Mesoporen in dem Adsorptionsast der Isotherme weist allerdings keine Temperaturabhängigkeit auf. Dies führen die Autoren auf einen anderen Porenfüllungsmechanismus als die Kapillarkondensation zurück. Wird gegen den Realdruck aufgetragen ergibt sich eine starke Beeinflussung der Lage der gesamten Isotherme von der Temperatur, was an dem temperaturabhängigen Dampfdruck von Wasser liegt. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 40 gezeigt.

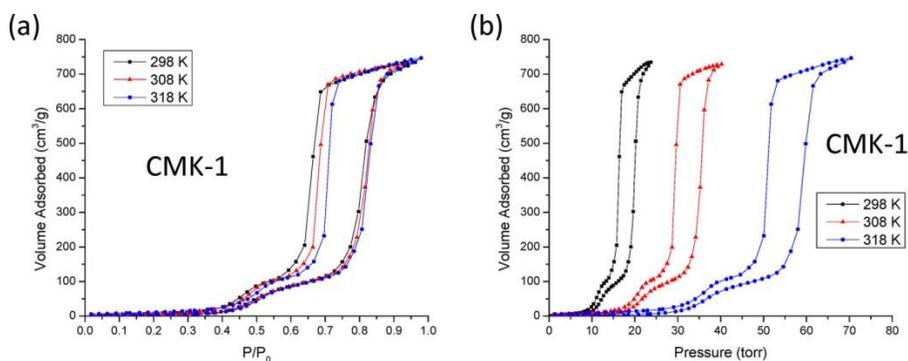


Abbildung 40: Wasseradsorptionsisothermen bei drei verschiedenen Temperaturen an CMK-1. Aufgetragen als Funktion von Relativdruck (a) und Absolutdruck (b). Verwendet nach freundlicher Genehmigung aus Thommes, M.; Morell, J.; Cychosz, K. A.; Fröba, M. *Langmuir* **2013**, 29, 14893–14902. Copyright © 2013 American Chemical Society.<sup>[140]</sup>

Bei nicht oberflächensensitiven Adsorptiven wie Argon oder hydrophilen Materialien in der H<sub>2</sub>O-Sorption läuft die Porenfüllung einer Mesopore über den Porenkondensationsschritt ab, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Bei dem Adsorptiv

Wasser und einem hydrophoben Material wie Kohlenstoff ist dieser Mechanismus nun nicht mehr gültig, sondern es gilt der „Wasser-Cluster“-Mechanismus.<sup>[164–166]</sup> Bei diesem wird angenommen, dass Wassermoleküle an polaren Gruppen an der Oberfläche der Mesopore adsorbieren und mit steigendem Relativdruck metastabile Wasser-Cluster bilden. Zu der Porenfüllung, also der Ausbildung des flüssig-ähnlichen Zustands von Wasser in der Pore, kommt es, wenn die Wasser-Cluster eine kritische Größe überschritten haben, bei der sie nicht mehr stabil sind. Die Größe dieser Wasser-Cluster wird als temperaturunabhängig angenommen, weshalb der Adsorptionsast der H<sub>2</sub>O-Sorptionsisotherme mit ändernder Temperatur gleich bleibt. Folgende Darstellung zeigt den Wasser-Cluster-Mechanismus, welcher für mikroporöse Kohlenstoffe mit stark hydrophoben Graphitnanoporen entwickelt wurde.<sup>[167]</sup>

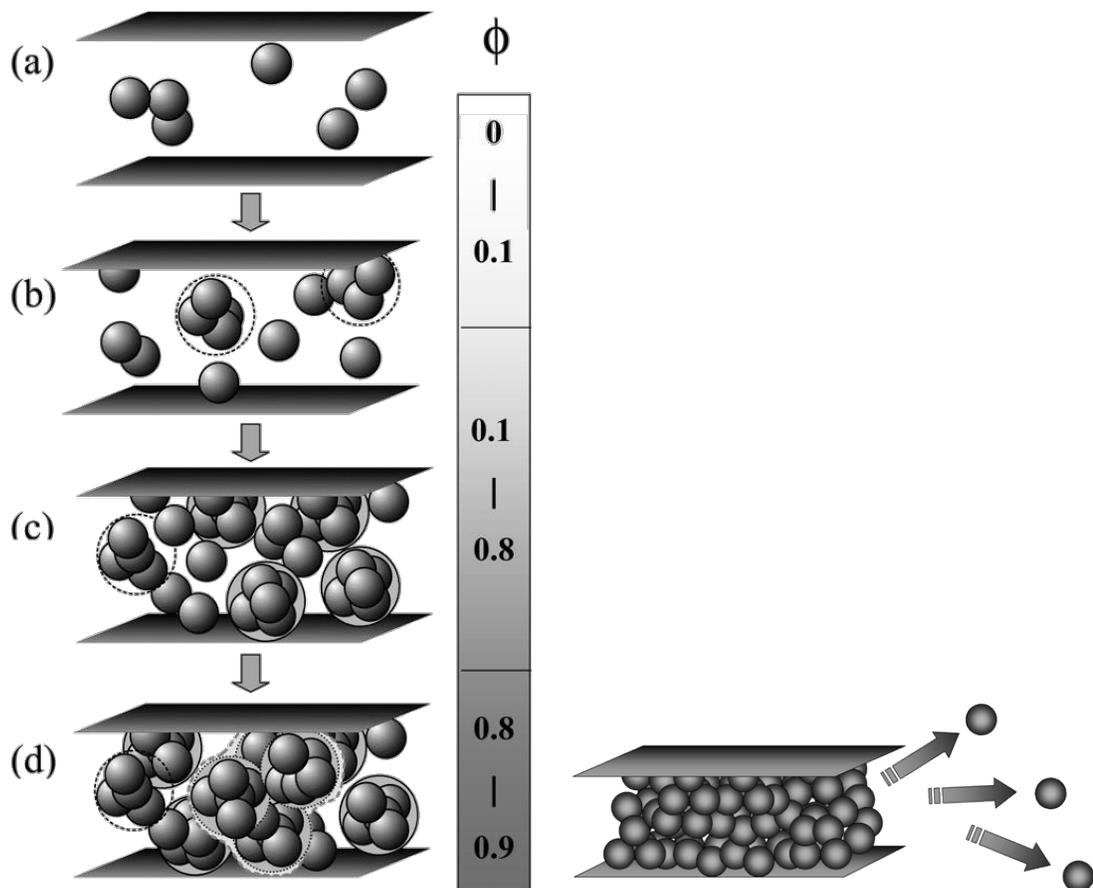


Abbildung 41: Links: Mechanismus der Wasseradsorption in stark hydrophoben Graphitnanoporen: (a) Assoziation von Wassermolekülen, (b) Clusterbildung, (c) Verstärkung der Wechselwirkung zwischen Clustern und Wänden und (d) Bildung von hochgeordneten Strukturen. Rechts: Mechanismus der Wasserdesorption aus stark hydrophoben Graphitnanoporen (kontinuierlicher Prozess). Verwendet nach freundlicher Genehmigung. Copyright © 2018 American Chemical Society.<sup>[167]</sup>

Dieser Mechanismus wird in der Veröffentlichung wie folgt beschrieben. Wassermoleküle werden bei niedrigem Druck nicht an den Oberflächen der Graphitnanopore adsorbiert, allerdings können einige Wassermoleküle in die Pore eindringen. Dies geschieht aufgrund einer schwachen Molekül-Porenwand-Wechselwirkung und / oder einer geringeren Hydrophilie von Wassermolekülen durch partielle Dimerisierung von Wassermolekülen in der Gasphase, wie in Abbildung 41a gezeigt. Wird der Relativdruck von Wasser erhöht, können mehr Wassermoleküle in den Nanoporen adsorbiert werden und es bilden sich kleine Cluster (Abbildung 41b). In einem höheren Druckbereich wachsen die Cluster mit bis zur Porenfüllung (Abbildung 41c). Bei der Porenfüllung bilden sich hochgeordnete Strukturen aus mehreren Clustern aus (Abbildung 41d). Gleichzeitig wird die Wechselwirkung zwischen den Kohlenstoffwänden und den Wasserclustern aufgrund der Affinitätsänderung durch die Clusterisierung verstärkt. Die Desorption aus einer solchen gefüllten Graphitnanopore unterscheidet sich gravierend von der Adsorption da die Desorption gleichmäßig aus einer kondensierten Wasserphase passiert (Abbildung 41, rechts).

In einer Publikation von Horikawa *et al.* aus demselben Jahr wurden ebenfalls die Effekte der Temperatur auf die Wasser-Adsorption an mikro- und mesoporösen Kohlenstoffen untersucht.<sup>[168]</sup> In diesem Falle zeigte sich allerdings eine starke Temperaturabhängigkeit des Adsorptionsastes im Bereich der Porenfüllung, wie in Abbildung 42 zu sehen ist.

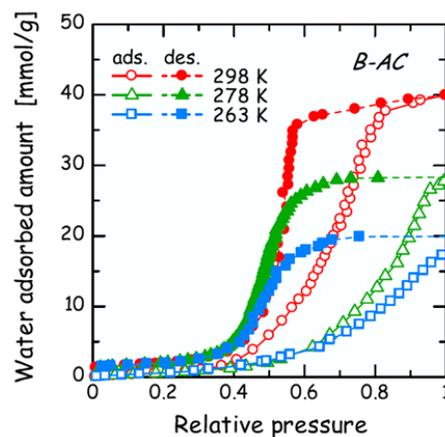


Abbildung 42: Wasserdampfisothermen eines mikro- und mesoporösen aktivierten Kohlenstoffs bei verschiedenen Adsorptionstemperaturen. Verwendet nach freundlicher Genehmigung von Elsevier.<sup>[168]</sup>

Auch dieses Phänomen wurde durch den Wasser-Cluster-Mechanismus erklärt. Die Autoren interpretierten ihre Ergebnisse so, dass die Cluster auf der Außenseite der Partikel zu wachsen beginnen. Dieses Cluster-Wachstum soll eine Folge von Quasi-Reaktionen sein, da sich bei der Anlagerung von weiteren Wassermolekülen H-Brücken ausbilden. Diese Reaktionen folgen der Arrhenius-Gleichung, was bedeutet, dass mit steigender Temperatur die Wahrscheinlichkeit größer wird, größere Cluster zu bilden. Erst wenn die Cluster eine entsprechende Größe erreicht haben, dringen diese in die Mesopore ein und es kommt zur Porenfüllung. Dies ist aber erst bei höheren Temperaturen möglich, was erklärt, warum bei höheren Temperaturen die aufgenommene Menge an Wasser steigt und sich der Bereich der Porenfüllung zu geringeren Relativdrücken verschiebt.

Diese beiden Aussagen sind nicht einfach in Einklang zu bringen, weil für gegensätzliche Phänomene dieselbe Begründung benutzt wird. Allerdings muss auch erwähnt werden, dass Thommes *et al.* bei Temperaturen im Bereich zwischen dem Schmelz- und Siedepunkt von Wasser gearbeitet hat und Horikawa *et al.* bei Temperaturen um den Schmelzpunkt von Wasser. Daher ist es nicht möglich beide Ergebnisse direkt zu vergleichen. In diesem Temperaturbereich ändert sich beispielsweise der Dampfdruck und die Oberflächenspannung von Wasser dramatisch, wie in folgender Abbildung zu sehen ist.

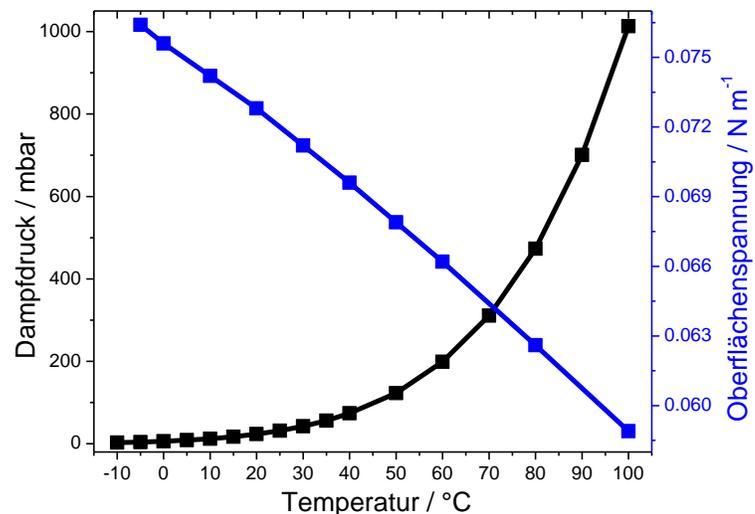


Abbildung 43: Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks und der Oberflächenspannung von Volumenwasser.

Die im Vorfeld aufgezeigten Methoden stellen Möglichkeiten dar, H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen im Hinblick auf die Frage nach der Hydrophilie/Hydrophobie eines Materials auszuwerten.

#### 3.3 DSC

Die dynamische Differenzkalorimetrie oder (engl.: *differential scanning calorimetry*, DSC) gehört zu den thermoanalytischen Messverfahren. Es wird die aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur aufgezeichnet. Das Messverfahren ist dabei sehr simpel: eine Probe wird in einen Behälter gefüllt und dieser verschlossen. Dieses Probengefäß wird zusammen mit einem zweiten Behälter selben Ausmaßes und aus demselben Material in eine Messzelle gebracht. Beide Behälter werden dann einem zuvor festgelegten Temperaturprogramm ausgesetzt. Während des Temperaturprogramms werden die Wärmeströme in oder aus den beiden Behältern registriert. Findet in der Probe ein exo- oder endothermer Prozess statt, sorgt dies für einen Temperaturunterschied der beiden Behälter. Solche Prozesse können z. B. Phasenänderungen wie Schmelzen/Gefrieren, Verdampfen/Kondensieren oder auch Glasübergänge sein.

#### 3.4 NMR

Die Kernspinresonanzspektroskopie (*nuclear magnetic resonance*, NMR-Spektroskopie) beruht auf den magnetischen Momenten einiger Atomkerne. Ein Atomkern hat ein magnetisches Moment, wenn der Kernspin ungleich null ist. Dieses magnetische Moment kann nicht nur mit den Magnetfeldern anderer Atomkerne wechselwirken, sondern auch von externen Feldern stimuliert und detektiert werden. Das magnetische Moment eines Atomkerns wird durch seinen Eigendrehimpuls hervorgerufen und ist in einer Probe statistisch verteilt. Hat eine Kernsorte, wie der Wasserstoffatomkern, einen Kernspin von  $\frac{1}{2}$ , existieren zwei Magnetquantenzahlen, und zwar  $+\frac{1}{2}$  und  $-\frac{1}{2}$ . Wird die Probe in ein starkes, externes Magnetfeld eingebracht, kommt es zur Aufspaltung der Kern-Zeeman-Energieniveaus. Bei einem Kernspin von  $\frac{1}{2}$  existieren dann zwei Energieniveaus, und zwar  $\alpha$  und  $\beta$ , wobei  $\alpha$  der energieärmere Zustand ist. Die Atomkerne sind mit der Boltzmann-Verteilung auf diese beiden Energieniveaus verteilt. Die Energiedifferenz der beiden Niveaus ist jedoch verglichen mit der thermischen Energie einer Probe bei Raumtemperatur so gering, dass der energieärmere Zustand  $\alpha$  nur wenig stärker besetzt ist. Dennoch resultiert daraus eine makroskopisch messbare Magnetisierung  $M$  entlang des externen Magnetfelds, wie in Abbildung 44a gezeigt.

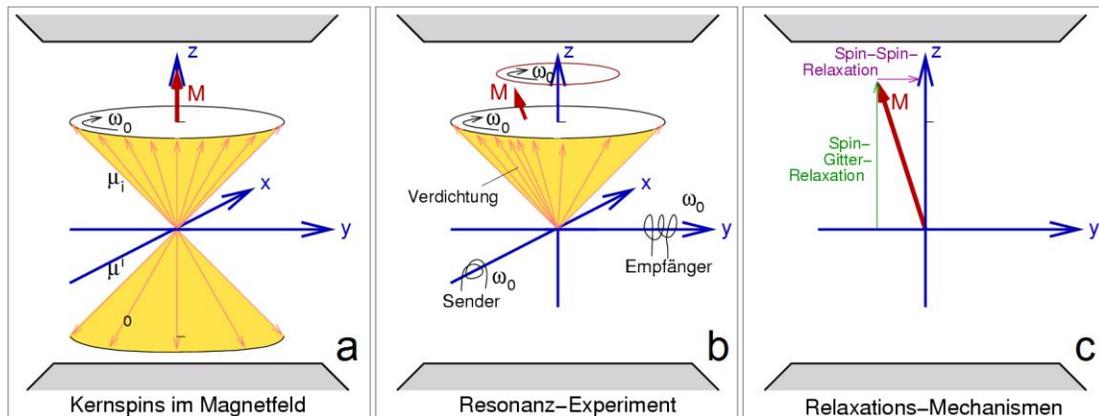


Abbildung 44: Prinzip eines NMR Experiments.<sup>[169]</sup>

Die Richtung des Magnetfeldes wird als z-Richtung des räumlichen Laborkoordinatensystems festgelegt. Die Kernspins präzedieren dabei mit einer bestimmten Frequenz um die Richtung des externen Magnetfelds. Diese Frequenz wird Larmorfrequenz genannt und ist für jede Atomsorte unterschiedlich und von dem externen Magnetfeld abhängig. Durch einen elektromagnetischen Impuls nahe der Larmorfrequenz des zu untersuchenden Atomkerns kann der Besetzungsunterschied zwischen den Energieniveaus  $\alpha$  und  $\beta$  aufgehoben werden. Dies ist in Abbildung 44b gezeigt. Bei der Rückkehr der Spins in den thermischen Gleichgewichtszustand finden zwei verschiedene Relaxationsprozesse statt. Zum einen die longitudinale Relaxation  $T_1$ , auch Spin-Gitter-Relaxation genannt und zum anderen die transversale oder Spin-Spin-Relaxation  $T_2$ , wie in Abbildung 44c schematisch gezeigt. Bei der longitudinalen Relaxation wird die aufgenommene Energie in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben. Diese Relaxation bewirkt die zeitliche Änderung der Magnetisierung entlang des äußeren Magnetfelds. Die transversale Relaxation wird von den Wechselwirkungen der Kerne untereinander hervorgerufen und bewirkt, dass die magnetischen Momente der Kerne mit unterschiedlichen Frequenzen um die Richtung des äußeren Magnetfelds präzedieren. Die Detektorspule ist im rechten Winkel zur externen Magnetfeldrichtung angeordnet. Kerne von unterschiedlichen Atomen in einem Molekül haben verschiedene chemische Umgebungen und wechselwirken mit den Kernen in dieser Umgebung. Diese verschiedenen Wechselwirkungen verursachen leicht unterschiedliche Frequenzen, mit welchen die magnetischen Momente präzedieren. Durch die Relaxation nimmt das Signal mit der Zeit ab. Das detektierte Signal wird deshalb freier Induktionsabfall (*Free Induction Decay*, FID) genannt. In dem FID sind die einzelnen Frequenzen der magnetischen Momente einer Atomsorte enthalten. Der zeitabhängige FID wird

anschließend durch eine Fourier-Transformation in ein frequenzabhängiges Spektrum umgerechnet.

Wird in einem NMR-Experiment die Intensität gegenüber einer Frequenzachse aufgenommen, so wird von einem eindimensionalen NMR-Spektrum gesprochen. Es können allerdings auch die Intensitäten in Abhängigkeit von zwei Frequenzachsen aufgezeichnet werden, das Ergebnis ist dann ein zweidimensionales Spektrum. Die Frequenzachsen können derselben Atomkernsorte entsprechen, aber auch unterschiedlichen. Dadurch ist es möglich, die Wechselwirkung von Kernen unterschiedlicher Elemente zu beobachten.

#### **3.4.1 Festkörper-NMR / HETCOR**

Die gängigste Methode ein NMR-Spektrum aufzunehmen, ist die Messung der Probe in Lösung. Jedoch ist es auch möglich NMR-Messungen an Festkörpern durchzuführen. Dabei kommt es jedoch aufgrund der magnetischen Anisotropie im Festkörper, zu welcher beispielsweise Elektronenspin-, Zeeman- und Quadrupolwechselwirkungen gehören, zu einer starken Linienverbreiterung. Diese Linienverbreiterung erschwert eine genaue Unterscheidung von nah beieinander liegenden Signalen und deren Auswertung. Deshalb wurde nach Möglichkeiten gesucht, dieser Linienverbreiterung entgegen zu wirken. Die anisotropen Wechselwirkungen treten in Lösungen oder Flüssigkeiten zwar auch auf, jedoch werden diese nicht detektiert, da sie sich durch die Molekularbewegung ausmitteln. In einem Festkörper müssen die anisotropen Wechselwirkungen jedoch auf andere Art ausgemittelt werden. Dies kann durch die *Magic-Angle-Spinning*- (magischer-Winkel-Rotations-, MAS-) Technik erreicht werden. Der magische Winkel entspricht etwa  $54.7^\circ$ . Durch die schnelle Drehung der Probe im magischen Winkel zur Magnetfeldrichtung können nun die anisotropen Wechselwirkungen ausgemittelt werden. Dies führt zu einer deutlichen Abnahme der Linienverbreiterung der Signale und somit können MAS-NMR-Spektren präziser ausgewertet werden.

Auch bei Festkörper-NMR-Messungen können sowohl die Korrelationen von verschiedenen Kernen, als auch mehrdimensionale NMR-Messungen durchgeführt werden. Ein leistungsfähiges Tool hierfür ist die 2D *HETeronuclear CORrelation*- (HETCOR-) MAS-NMR. Durch diese Technik lassen sich nicht nur die chemischen Verschiebungen von Kernen und Konnektivitäten durch chemische Bindungen untersuchen, sondern sie liefert auch detaillierte Informationen zur räumlichen Nähe

von Atomen durch die Dipol-Dipol-Kopplung der Atomkerne.<sup>[170–172]</sup> Durch die Variation der Kontaktzeit (*contact time*, CT) können räumlich nahe oder weit entfernte Nachbaratome mit der Entfernung von einigen Å bis zu einem Nanometer unterschieden werden.<sup>[173,174]</sup>

### 3.4.2 Kernspin-Relaxationszeitmessungen und PFG-NMR

In einer Flüssigkeit unter makroskopischen Gleichgewichtsbedingungen bewegen sich die Moleküle der Flüssigkeit, solange die Temperatur höher ist als 0 K. Diese Bewegung der Moleküle kann durch die Brownsche Molekularbewegung beschrieben werden. Die molekularen Dynamiken von Flüssigkeiten, welche in Nanoporen eingeschlossen sind, unterscheiden sich grundlegend von denen der Volumenphase. Kernspin-Relaxationszeiten werden vor allem durch molekulare Reorientierung verursacht und sind somit ein gutes Maß für die molekulare Beweglichkeit und daher sensitiv für Adsorbat-Oberflächen-Interaktionen und den geometrischen Beschränkungen von Molekülen.<sup>[175–177]</sup>

Eine noch bessere Methode um die Diffusion von Molekülen während eines NMR-Experiments zu verfolgen, ist die gepulste Feldgradienten-NMR (engl. *pulsed-field-gradient*, PFG-NMR). In einem normalen NMR-Experiment wird ein starkes, homogenes äußeres Magnetfeld verwendet. Dadurch sind die gemessenen Signale abhängig von der Frequenz und somit energieaufgelöst. In einem PFG-NMR-Experiment wird ein kontrolliertes, inhomogenes, äußeres Magnetfeld verwendet. Somit sind die gemessenen Signale von der Position des Moleküls in diesem inhomogenen Magnetfeld abhängig, was eine orts aufgelöste Auswertung möglich macht. Mit dieser Methode ist es also möglich, strukturelle und dynamische Eigenschaften von Gastmolekülen, die in mesoporösen Silicamaterialien eingeschlossen sind, zu untersuchen. Es kann gezeigt werden, dass die intraporösen Fluide andere Eigenschaften aufweisen, als das Fluid in der Volumenphase.<sup>[178]</sup> Bei einer Untersuchung von *n*-Heptan, welches an die innere Oberfläche von porösen Silicamaterialien adsorbiert war, zeigte sich, dass die gemessenen Diffusivitäten eine zunehmende Mobilität der Gastmoleküle mit zunehmender Oberflächenbedeckung aufwies, was auf Heterogenität der Oberflächeneigenschaften hinweist.<sup>[179]</sup> Als Diffusivität wird dabei die Eigenschaft eines Materials bezeichnet, die Ausbreitung eines Stoffes in sich selbst zu ermöglichen. Der Ausbreitungsprozess selbst wird als Diffusion bezeichnet. In einem porösen Festkörper beschreibt die Diffusivität also, inwieweit ein intraporöses Gastmolekül durch die Poren

diffundieren kann, wobei die treibende Kraft die thermische Energie ist und die Diffusion aufgrund zufälliger Bewegungen des Gastmoleküls erfolgt. Als Diffusivität wird dabei der Diffusionskoeffizient aus den Fickschen Gesetzen bezeichnet:

$$D = \frac{x^2}{2t} \quad (6)$$

Die Diffusivität setzt sich also aus der durchschnittlich zurückgelegten Wegstrecke ( $x$ ) in einer bestimmten Zeit ( $t$ ) zusammen und hat daher die Einheit  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ .

### 3.5 Cryo-Porosimetrie

Wie schon in Kapitel 1.8 beschrieben ist der Schmelzpunkt von Wasser in Poren von der Porengröße abhängig. Dieses Phänomen kann auch zur Bestimmung von Porengrößen verwendet werden, indem eine poröse Probe mit Wasser beladen und anschließend der Schmelzpunkt des intraporösen Wassers bestimmt wird. Die Verschiebung des Phasenübergangs fest/flüssig kann dabei durch die Gibbs-Thomson-Gleichung beschrieben werden:<sup>[180,181]</sup>

$$\Delta T_m(R) = \frac{C_{GT}}{R} \quad \text{mit} \quad C_{GT} = \frac{2T_0\gamma_{sl}v_l}{\Delta h_b} \quad (7)$$

$\Delta T_m(R)$  ist die Änderung der Schmelztemperatur abhängig von  $R$ , dem Porenradius.  $C_{GT}$  ist die Gibbs-Thomson-Konstante und setzt sich wie folgt zusammen:  $\gamma_{sl}$  steht für die freie Oberflächenenergie bzw. Grenzflächenspannung der fest/flüssig-Grenzfläche,  $v_l$  ist das molare Volumen der Flüssigkeit und  $\Delta h_b$  ist die Schmelzenthalpie der Volumenphase, wobei  $T_0$  die Temperatur ist, bei der die feste und die flüssige Phase koexistent ist. In Kapitel 1.8 wurde auch schon von dem Phänomen berichtet, dass auch unterhalb des Gefrierpunkts von Wasser auf der Oberfläche einer porösen Matrix eine dünne, nichtgefrierbare Wasserschicht zurückbleibt. Wird das Gefrieren und Schmelzen in kleinen Nanoporen untersucht, gelangt die Porengröße in den gleichen Größenbereich wie diese nichtgefrierbare Wasserschicht. Ist dies der Fall, kann es sinnvoll sein, diese Schicht in die Gibbs-Thomson-Gleichung zu integrieren, wie dies von der Gruppe um Prof. Findenegg getan wurde:<sup>[106]</sup>

$$\Delta T_m = \frac{C}{R - t} \quad (8)$$

In dieser modifizierten Gibbs-Thomson Beziehung wird der Porenradius  $R$  um einen Wert  $t$  verringert, welcher der nicht-gefrierbaren Wasserschicht an der Porenwand

entspricht. Dadurch ist es nun möglich, auch das Schmelzen von Wasser in Poren mit sehr kleinen Durchmessern (3–5 nm) zu beschreiben. Bei diesen sehr kleinen Nanoporen ist es nicht notwendig oder sinnvoll die Porengrößen über die Schmelzpunkte von Wasser oder einem anderen Fluid zu bestimmen, da durch geeignete Physisorptionsmethoden eine sehr gute Porengrößenbestimmung möglich ist. Allerdings lassen sich durch die Anwendung der modifizierten Gibbs-Thomson-Beziehung bei bekannter Porengröße unter anderem die Dicke der nicht-gefrierbaren Wasserschicht in MCM-41 Poren zu 0.66 nm bestimmen.<sup>[106]</sup>

In der hier vorliegenden Arbeit wurden die Schmelztemperaturen von intraporösem Wasser auf zwei verschiedene Arten bestimmt. Zum einen wurden DSC-Messungen von porösen Materialien durchgeführt, welche zuvor in einer Weise mit Wasser beladen wurden, welche nur den intraporösen Raum füllt. Für DSC-Messungen ist ein messbarer Wärmefluss notwendig. Beim Gefrieren von Wasser kommt es durch die Kristallisationswärme zu einem solchen Wärmefluss.<sup>[182]</sup> Sehr kleine Nanoporen hemmen die Kristallisation von Wasser immer stärker mit kleiner werdenden Poren. Dies führt nicht nur dazu, dass Schmelzpunkte nur bis zu einem Porendurchmesser von ~3 nm detektierbar sind, sondern auch zu immer schwächeren Signalen in kleinen Nanoporen über 3 nm Porendurchmesser, welche eine exakte Auswertung des Schmelzpunkts erschweren.<sup>[106]</sup>

Mittels temperaturabhängigen NMR-Messungen bei tiefen Temperaturen (Cryo-NMR) können auch Schmelzpunkte von Wasser in Nanoporen bestimmt werden.<sup>[106]</sup> Hierbei ist die Mobilität der Wassermoleküle in den Poren entscheidend. Wird ein mit Wasser beladenes, poröses Material in einem Flüssig-NMR-Aufbau untersucht, kann das Wasser in den Poren wie eine Flüssigkeit vermessen werden. Wird ein Protonen-Spektrum aufgenommen, können allein die Wasserprotonen detektiert werden. Wenn dieses Wasser einen Phasenübergang von flüssig zu fest vollzieht, wird die  $T_2$ -Relaxationszeit drastisch reduziert. Ist das Wasser flüssig, kann ein Signal detektiert werden, ist das Wasser gefroren, sorgt die wesentlich kürzere  $T_2$ -Relaxation in festen Medien dafür, dass ein deutlich schwächer intensives Signal resultiert, welches häufig nicht mehr detektiert werden kann. Deshalb ist es möglich über die  $^1\text{H}$ -Spin-Echo-NMR-Intensitäten auf die nicht gefrorenen, also mobilen Wassermoleküle zu schließen.<sup>[103,183,184]</sup> Dies kann durch das *“apparent-phase-transition-Model“* von Resing<sup>[185]</sup> und Overloop<sup>[103,186]</sup> erklärt werden. Dabei kann ein System durch eine log-

normal-Funktion mit einer Verteilung in den Bewegungs-Korrelationszeiten wie folgt beschrieben werden:

$$P(\tau) = \frac{1}{B\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{Z^2}{B^2}\right), \quad Z = \ln\left(\frac{\tau}{\tau^*}\right) \quad (9)$$

In der Formel (9) sind B und  $\tau^*$  die Parameter, welche die Breite bzw. das Zentrum der Verteilung angeben. Dadurch kann die NMR-Signalintensität im flüssigen Zustand bei jeder Temperatur ausgedrückt werden als

$$I(T) = I_0 \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[ \frac{1}{\sqrt{2}\Delta} \left( \frac{1}{T_c} - \frac{1}{T} \right) \right] \right\} \quad (10)$$

wobei  $I_0$  die Intensität bei einer Temperatur vor dem Gefrieren ist, bei der sich das gesamte Wasser in einem flüssigen Zustand befindet,  $T_c$  ist die Übergangstemperatur und  $\Delta$  ein Parameter, der die Steigung der Übergangskurve darstellt. Das  $\operatorname{erf}(x)$  ist die Fehlerfunktion und definiert durch

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^x \exp(-u^2) du \quad (11)$$

Schmelzpunkte von Wasser innerhalb der Poren können aus der Anpassung der experimentellen Daten an die Formel (10) ermittelt werden. Da bei der Cryo-NMR nur ein Unterschied zwischen mobilen und festen Wassermolekülen gemacht wird, kann nicht zwischen dem echten Kristallisieren und einem Glasübergang unterschieden werden. Wasser kann in kleinen Nanoporen auch einen amorphen, festen Zustand einnehmen, siehe Kapitel 1.8. Das bedeutet, dass auch in Poren kleiner als 3 nm ein Übergang zwischen einer flüssigen und festen Phase beobachtet werden kann.

### 3.6 Compton-Streuung

Die Compton-Streuung ist ein Streuprozess von Photonen an Teilchen und der dominierende Wechselwirkungsprozess energiereicher Strahlung mit Materie für Photonenenergien zwischen 100 keV und 10 MeV. Bei der Compton-Streuung werden Impuls und Energie übertragen. Die Entdeckung des Compton-Effekts von Arthur Holly Compton im Jahre 1922 war neben dem Photoeffekt der einzige Beweis dafür, dass Licht nicht nur Wellen- sondern auch Teilchencharakter besitzt und untermauerte dadurch die Theorie des Welle-Teilchen-Dualismus.<sup>[187]</sup> Für diese Entdeckung erhielt Compton 1927 den Nobelpreis. Als Compton-Effekt wird die Vergrößerung der

Wellenlänge eines Photons bei der elastischen Streuung an einem Teilchen, wie einem Elektron, bezeichnet. In Abbildung 45 ist das Prinzip der Compton-Streuung dargestellt:

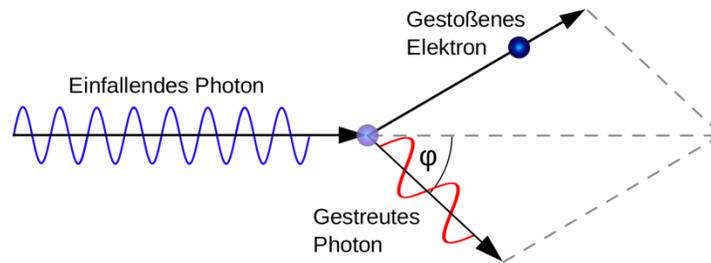


Abbildung 45: Prinzip der Compton-Streuung. Nach der elastischen Streuung von Photonen (blau) an einem Elektron ist die Wellenlänge des gestreuten Photons größer (rot). Urheber: EoD. Lizenz: [CC BY-SA 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/).

Ein Photon trifft auf ein ruhendes Elektron und es kommt zu einem elastischen Stoß. Dabei überträgt das Photon einen Teil seiner Energie auf das Elektron. Dieser Energieverlust des Photons macht sich dadurch bemerkbar, dass sich die Wellenlänge des Photons verlängert. Der elastische Stoß führt dazu, dass sich die Richtung des Photons ändert, es also gestreut wird. Die auf das Elektron übertragene Energie sorgt dafür, dass es sich nach dem Stoß mit einer gewissen Geschwindigkeit bewegt. Für den Grad der Streuung ist es entscheidend wie das Photon das Elektron trifft. Wird das Elektron nur gestreift, wird kaum Energie übertragen und das Photon ändert nur marginal seine Richtung. Bei einem zentralen Stoß wird das Photon in die Richtung aus der es kam zurückgestreut und es wird die meiste Energie auf das Elektron übertragen. Diese Beschreibung des Compton-Effekts ist nur der Versuch einer klassisch-physikalischen Erklärung, in Wahrheit sind quantenmechanische Phänomene zu berücksichtigen, insbesondere wenn Impulsverteilungen gemessen werden, welche intrinsisch nur quantenmechanisch zu verstehen sind.

Da bei der Compton-Streuung die gestreute Strahlung eine längere Wellenlänge aufweist, als die einfallende Röntgenstrahlung ist es möglich diese gestreute Strahlung spektroskopisch zu untersuchen. In dem idealisierten Bild der Compton-Streuung ergibt sich für einen bestimmten Streuwinkel eine definierte Wellenlänge des gestreuten Röntgen-Photons. Da in Wirklichkeit jedoch keine ruhenden Elektronen vorliegen, sondern diese sich in der Elektronenhülle eines Atoms bewegen, verbreitert sich auch die Wellenlängenverteilung der gestreuten Röntgenstrahlung. Die Intensitätsverteilung der Compton-Linie ergibt sich aus dabei aus einem Doppler-Effekt. Für die

Verbreiterung der Compton-Linie ist daher die Impulsverteilung der untersuchten Atomelektronen ausschlaggebend.

In Compton-Streuexperimenten wird die eindimensional projizierte Impulsdichte eines Elektronensystems in seinem Grundzustand untersucht.<sup>[188]</sup> Diese Technik ist besonders empfindlich für Bindungsgeometrien in einer untersuchten Probe. In den letzten Jahren wurden viele Studien an Wasser- und Eis-Systemen durchgeführt, bei denen sich zeigte, dass die Compton-Streuung geeignet ist, die strukturellen Eigenschaften von H-Brücken und O-H-Bindungen zu untersuchen.<sup>[189,190]</sup> Darüber hinaus ermöglicht die Compton-Streuung die Messung von thermodynamischen Eigenschaften, wie z. B. die konfigurative Wärmekapazität, und ermöglicht somit eine direkte Messung dieser thermodynamischen Wasser-Anomalie.

Da bei Compton-Streuexperimenten die Änderungen der Photonenenergie gemessen werden, ist es nötig, eine Röntgenstrahlung mit klar definierter, hoher Energie zu verwenden. Deshalb werden Compton-Experimente mit Synchrotron-Strahlung durchgeführt.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Materialien und Standard-Charakterisierung

In Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden MCM-41-Silicamaterialien, sowie periodisch-mesoporöse Organosilicas mit unterschiedlichen organischen Brücken hergestellt. Alle Materialien wurden durch Hydrothermalsynthesen unter Ausnutzung des Flüssigkristall-Templat-Mechanismus dargestellt. Die verschiedenen Materialien wurden jeweils unter der Verwendung von Trimethylalkylammonium-Tensiden mit unterschiedlich langen Alkylketten und daraus resultierend unterschiedlichen Porengrößen synthetisiert. Die verwendeten Tenside werden im Folgenden wie folgt abgekürzt: C<sub>xx</sub>TAB oder C<sub>xx</sub>TAC. C<sub>xx</sub> steht dabei für die Anzahl der Kohlenstoffatome in der langen Alkylkette des Tensids, die drei anderen Alkylgruppen der quartären Ammonium-Kopfgruppe sind in jedem Fall Methylgruppen. TAB bezeichnet ein Tensid mit Bromid-Anion und TAC eines mit Chlorid-Anion. Dementsprechend bezeichnet z. B. C<sub>16</sub>TAB das Hexadecyltrimethyl-ammoniumbromid. Im Anschluss an die Synthese wurden die Tensidmizellen aus den Kompositmaterialien entfernt, um die Poren für weitere Untersuchungen zugänglich zu machen. Im Folgenden werden einige

exemplarische  $N_2$ -Sorptionsmessungen, sowie einige repräsentative P-XRD-Diffraktogramme der Materialien gezeigt und diskutiert.

#### 4.1.1 MCM-41-Referenzmaterialien

Es wurden sieben verschiedene MCM-41-Silicamaterialien synthetisiert. Die Röntgenpulverdiffraktogramme dieser Materialien sind in Abbildung 46 vergleichend dargestellt. Zur besseren Sichtbarkeit aller Reflexe wurde für die Ordinate eine logarithmische Skalierung gewählt. Alle Diffraktogramme mit nicht-logarithmischer Skalierung sind im Anhang gezeigt.

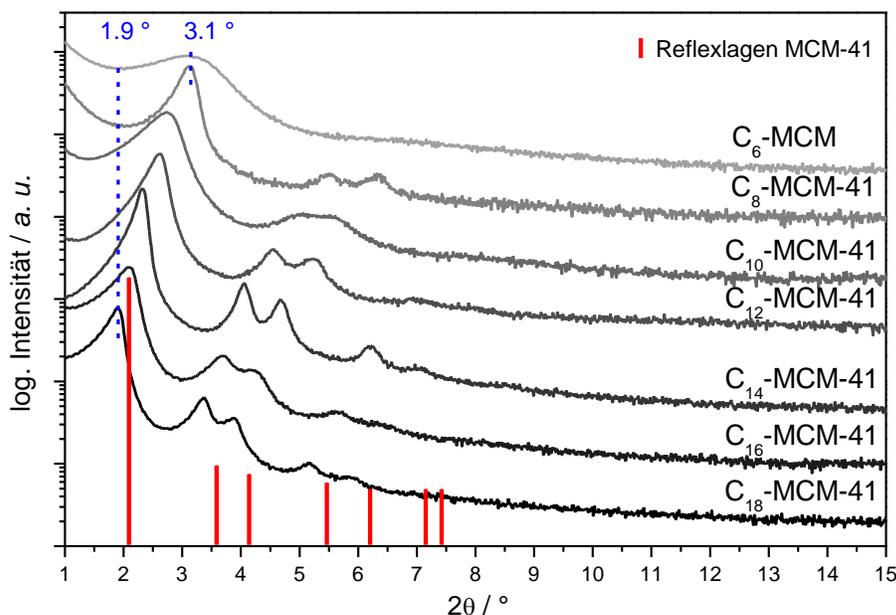


Abbildung 46: P-XRDs der verschiedenen MCM-41-Silicamaterialien. Die in Rot dargestellten Vergleichsdaten für MCM-41 entstammen dem PDF-2-Datensatz der ICDD mit der PDF-Nummer 00-049-1711.\* Dieses MCM-41-Silicamaterial wurde mit  $C_{16}$ -TAC hergestellt und das den Reflexlagen zugrundeliegende Diffraktogramm wurde mit  $Cu_{K\alpha}$ -Röntgenstrahlung aufgenommen.<sup>[191]</sup>

Die MCM-41-Silicamaterialien wurden durch die Verwendung von Tensiden mit unterschiedlichen Längen der längsten Alkylkette hergestellt. Die Benennung der Materialien enthält die Länge der längsten Alkylkette des verwendeten Tensids: (bei den anderen drei Alkylgruppen des Tensids handelt es sich immer um Methylgruppen)

\* PDF-2-2001, International Centre for Diffraction Data, 12 Campus Blvd., Newtown Square, PA 19073-3273 U.S.A.

$C_{XX}$  steht auch hier für die Anzahl an Kohlenstoffatomen in der längsten Alkylkette. Die Anzahl der Kohlenstoffe in dieser Alkylkette der verwendeten Tenside reichen von 18 beim  $C_{18}$ -MCM-41 bis 6 beim  $C_6$ -MCM. Für alle Materialien, bis auf das  $C_6$ -MCM, sind 3 bis 5 Reflexe zu erkennen. Diese sprechen für eine zweidimensional-hexagonale Ordnung von zylindrischen Poren, wie durch den Vergleich mit den Referenzdaten von MCM-41-Silica zu erkennen ist. Außerdem verschieben sich die Reflexe entsprechend der Alkylkettenlänge des verwendeten Tensids, wie in Abbildung 46 und Tabelle 1 zu erkennen ist. Für den 100-Reflex wurde diese Verschiebung in Abbildung 46 durch die blauen, gestrichelten Linien gekennzeichnet und es ist zu erkennen, dass eine Verschiebung des d-Werts von 46.4 Å zu 15.0 Å stattfindet. Dies liegt daran, dass durch die Verwendung von kürzeren Tensiden, kleinere Mizellen erzeugt werden. Kleinere Mizellen führen zu kleineren regelmäßigen Abständen.

Tabelle 1: Millersche Indizes (hkl), Reflexlagen bei  $Cu_{K\alpha}$ -Röntgenstrahlung, d-Werte und relative Intensitäten der Reflexe aus den P-XRDs der MCM-41-Silicamaterialien.

H	K	L	Pos. / °2 $\theta$	d-Wert / Å	Rel. Int. / %
<b>C<sub>18</sub>-MCM-41</b>					
1	0	0	1.90	46.4	100
1	1	0	3.37	26.2	7.41
2	0	0	3.89	22.7	3.22
2	1	0	5.19	17.0	0.42
3	0	0	5.91	15.0	0.13
<b>C<sub>16</sub>-MCM-41</b>					
1	0	0	2.10	42.0	100
1	1	0	3.74	23.6	5.74
2	0	0	4.29	20.6	3.12
2	1	0	5.67	15.6	0.05
3	0	0	6.39	13.8	0.08
<b>C<sub>14</sub>-MCM-41</b>					
1	0	0	2.32	38.0	100
1	1	0	4.05	21.8	5.89
2	0	0	4.68	18.9	3.38
2	1	0	6.20	14.3	0.49
3	0	0	7.07	12.5	0.06
<b>C<sub>12</sub>-MCM-41</b>					
1	0	0	2.62	33.7	100
1	1	0	4.54	19.4	4.22
2	0	0	5.23	16.9	2.91
2	1	0	6.99	12.6	0.04
3	0	0	8.01	11.0	0.04

H	K	L	Pos. / °2 $\theta$	d-Wert / Å	Rel. Int. / %
<b>C<sub>10</sub>-MCM-41</b>					
1	0	0	2.74	32.2	100
1	1	0	5.04	17.5	6.70
2	0	0	5.53	16.0	3.89
<b>C<sub>8</sub>-MCM-41</b>					
1	0	0	3.13	28.2	100
1	1	0	5.50	16.0	1.60
2	0	0	6.32	14.0	1.87

Das Material C<sub>6</sub>-MCM zeigt nur einen breiten Reflex im P-XRD. Von diesem Material wurden aufgrund besserer Auflösung auch WAXS-Messungen durchgeführt. Die bessere Auflösung resultiert aus einer längeren Messzeit und der Verwendung eines Flächendetektors. Außerdem wird die Energie und Wellenlänge des einfallenden Röntgenstrahls genauer eingestellt. Das Ergebnis dieser WAXS-Messungen ist in Abbildung 47 gezeigt:

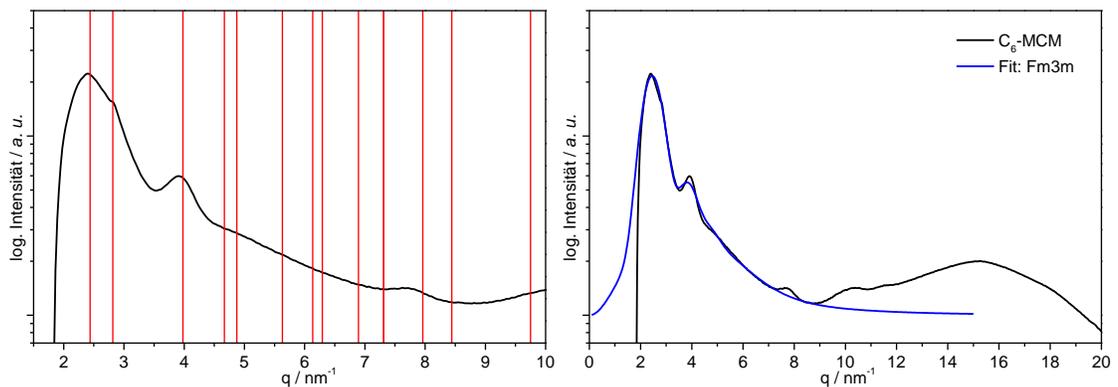


Abbildung 47: WAXS Messung von C<sub>6</sub>-MCM. Die roten Linien in der linken Abbildung entsprechen den berechneten Reflexlagen von sphärischen Partikeln, welche kubisch nach der Raumgruppe Fm3m gepackt sind. In der rechten Abbildung sind die Messung von C<sub>6</sub>-MCM und eine angepasste Kurve entsprechend einem kubisch nach der Raumgruppe Fm3m geordneten, porösen Materials gezeigt.

Wie zu erkennen ist, lässt sich die WAXS-Messung mit den Reflexlagen von kubisch gepackten, sphärischen Partikeln recht gut erklären, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass es sich bei dem Material C<sub>6</sub>-MCM nicht um ein zweidimensional-hexagonal geordnetes MCM-41 handelt. Dafür wurde mit C<sub>6</sub>-TAB über den Flüssigkristall-Templat-Mechanismus offenbar ein Material dargestellt, welches nach der Raumgruppe Fm3m kubisch geordnete und über Fenster verbundene sphärische Poren hat. In der Literatur ist nur ein Silicamaterial mit der gleichen mesoskopischen

Ordnung bekannt, allerdings wurde dabei als SDA ein Triblockcopolymer verwendet.<sup>[192]</sup>

Die Millerschen Indizes (hkl) dieses Materials sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 2: Millersche Indizes (hkl), relative Intensitäten der Reflexe und Ergebnisse der Anpassung aus der WAXS-Messung des C<sub>6</sub>-MCM.

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>q / nm<sup>-1</sup></b>	<b>Rel. Int. / %</b>
1	1	1	2.43	100
2	0	0	2.80	69.8
2	2	0	3.97	26.4
2	2	2	4.86	12.9

Die Anpassung der gemessenen Daten lieferte einen Abstand der Sphären (Mitte zu Mitte) von 3.17 nm mit einer Standardabweichung von 8.04 % vom idealen Gitterplatz. Die mittlere Größe einer kristallinen Domäne wurde mit 7.2 nm angepasst, was für eine starke Störung des Systems spricht. Der Durchmesser einer Pore wurde mit 1.388 nm mit einer Standardabweichung von 25 % angepasst. Die Güte der Anpassung und der angepassten Parameter sind im Anhang einzusehen.

Der Packungsparameter der Tenside dient der Vorhersage einer bevorzugten Mesophase von Tensidmizellen bei einer wässrigen Lösung mit einer Konzentration über der kritischen Mizellenkonzentration. Dieser wird, wie in Kapitel 1.4 beschrieben, nach folgender Formel berechnet:  $g = V/a_0 \cdot l$ , wobei  $l$  für die Länge des hydrophoben Teils des Tensides steht. Also nimmt der Wert von  $g$  zu, wenn  $a_0$  abnimmt,  $V$  steigt oder  $l$  abnimmt. Bei der Reihe an MCM-41-Silicamaterialien wird die Länge des hydrophoben Teils des Tensids variiert, somit ändert sich auch der Packungsparameter der Tenside, wenn auch nicht gravierend. Also ist es nicht überraschend, wenn bei dem kürzesten, verwendeten Tensid sphärische Tensidmizellen entstehen und dadurch eine kubische Ordnung der Poren hervorgerufen wird.

In Abbildung 48 sind die N<sub>2</sub>-Sorptionisothermen der MCM-41-Silicamaterialien dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Isothermen nur bis zu einem Relativdruck von 0.9 gezeigt und das adsorbierte Volumen normiert. Im Relativdruckbereich von über 0.9 kommt es bei den Messungen zu einer unspezifischen Kondensation, wahrscheinlich in den interpartikulären Zwischenräumen der

Pulverpackung. Diese variiert von Material zu Material, wodurch die vergleichende Ansicht der normierten Isothermen verloren gehen würde.

Die nicht-normierten  $N_2$ -Sorptionisothermen sind im Anhang gezeigt.

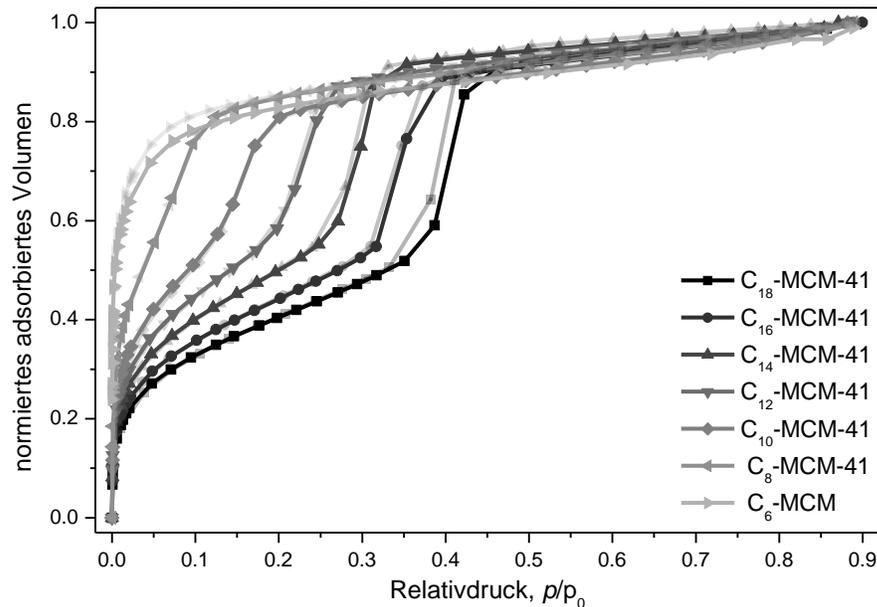


Abbildung 48: Normierte  $N_2$ -Sorptionisothermen (77 K) der MCM-41-Silicamaterialien.

Es ist zu erkennen, dass sich der Kapillarkondensationsschritt in den Isothermen mit kürzer werdender Alkylkettenlänge des verwendeten Tensids zu geringeren Relativdrücken verschiebt. Dies liegt an den entsprechend kleineren Poren bei der Verwendung von kürzerkettigen Tensiden. Außerdem ist zu erkennen, dass die Isotherme des  $C_{18}$ -MCM-41 eine schmale Hysterese zeigt, die Messungen der anderen Materialien jedoch nicht. Das spricht dafür, dass bei den Materialien  $C_{16}$ - bis  $C_8$ -MCM-41 und  $C_6$ -MCM Poren mit Durchmessern unter 4 nm vorliegen, da bei Stickstoff als Adsorptiv und einer Temperatur von 77 K eine Hysterese erst ab dieser Porengröße beobachtet werden kann.<sup>[3]</sup> Dies wird durch die DFT-Porengrößenverteilungen in Abbildung 49 bestätigen. Des Weiteren sind alle Isothermen den Typen IV(a/b) zuzuordnen, bis auf die Isotherme von  $C_6$ -MCM, welches eine Typ I(b) Isotherme aufweist, was wiederum für sehr kleine Mesoporen, bzw. Mikroporen spricht.

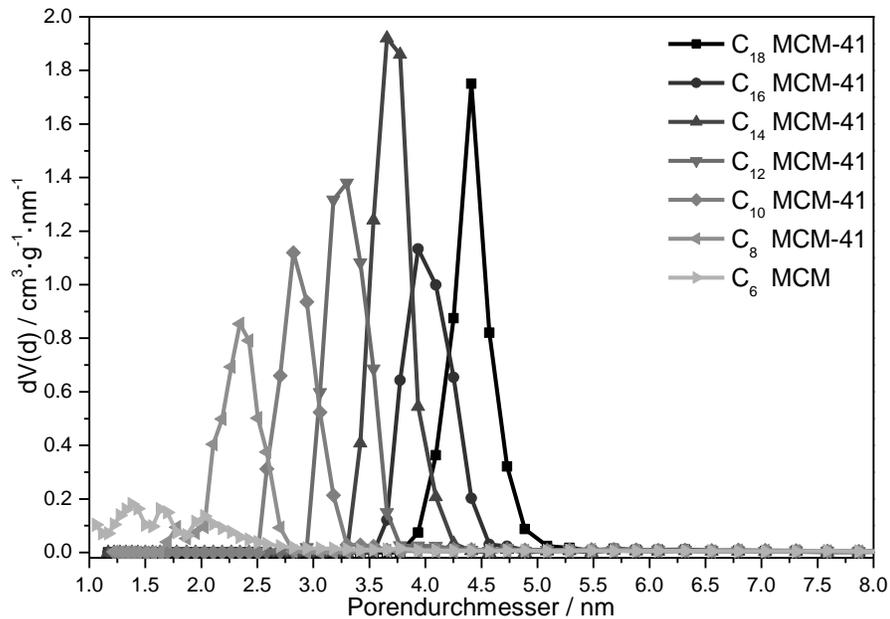


Abbildung 49: Porendurchmesserverteilung der MCM-41-Silicamaterialien aus dem Quantachrome NLDFT-Kernel für die Adsorption von  $N_2$  auf Silica bei 77 K, basierend auf einem zylindrischen Poren-Modell.

An den Porengrößenverteilungen der MCM-41-Silicamaterialien ist zu erkennen, dass eine um zwei Kohlenstoffatome kürzere Alkylkette des Tensids zu einem Material mit ca. 0,4 nm kleineren Poren führt. Dieser Wert stimmt mit der Summe aus zwei  $sp^3$ -C-C-Bindungen (154 pm) und zwei Kohlenstoffatomradien (70 pm) von 448 pm für das Strukturmotiv  $(-CH_2-CH_2)$  überein. Des Weiteren ist zu sehen, dass die Porengrößenverteilungen der Materialien einheitlich und sehr schmal sind. Einzig das  $C_6$ -MCM fällt heraus, da dieses keine monomodale Porengrößenverteilung aus der  $N_2$ -Sorptions aufweist. Dies liegt zum einen daran, dass Stickstoff als Adsorptiv nur begrenzt für eine Auswertung von Mikroporen taugt und zum anderen daran, dass die DFT-Auswertung bei sehr kleinen Mesoporen und Mikroporen an ihre Grenzen stößt. Deshalb wurde von diesem Material eine Ar-Sorptionsisotherme bei 87 K aufgenommen, welche im Folgenden im Vergleich zur  $N_2$ -Isotherme gezeigt ist. Argon als Adsorptiv ist im Gegensatz zu Stickstoff für die Auswertung von Mikroporen anwendbar. Dies liegt zum einen daran, dass Argon im Vergleich zum Stickstoffmolekül kein Quadrupolmoment besitzt und daher keine spezifischen Wechselwirkungen mit funktionellen Gruppen an der Oberfläche poröser Materialien zeigt. Zum anderen ist die Adsorption in Mikroporen zu höheren Relativdrücken verschoben, was eine akkurate Messung erleichtert.<sup>[3]</sup>

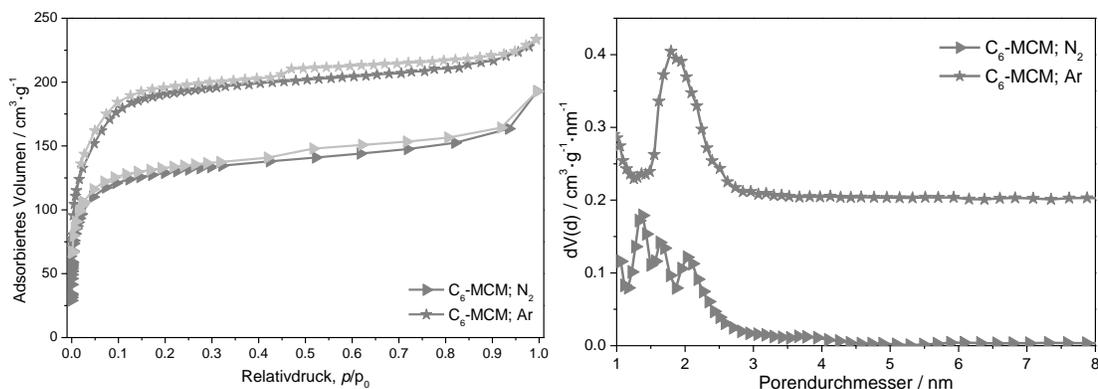


Abbildung 50 links: Ar (87 K)- und N<sub>2</sub> (77 K)-Sorptionsisothermen des C<sub>6</sub>-MCM. Zur besseren Sichtbarkeit ist die Ar-Sorptionsisotherme um 50 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> verschoben. Rechts: Porendurchmesserverteilung des C<sub>6</sub>-MCM aus der N<sub>2</sub>- sowie der Ar-Messung. Berechnet mit dem Quantachrome NLDFT-Kernel für die Adsorption von N<sub>2</sub> auf Silica bei 77 K, bzw. Ar auf Silica/Zeolith bei 87 K, basierend auf einem sphärischen/zylindrischen Poren-Modell.

In Abbildung 50 links ist eine Verschiebung der Adsorption in die Mikroporen bei Argon im Vergleich zu Stickstoff zu erkennen. Dies ist daran zu sehen, dass die Füllung der Mikroporen bei der N<sub>2</sub>-Sorptions bei einem Relativdruck von 0,05 vollständig ist, bei der Ar-Sorption erst bei 0,11. Daraus resultiert eine bessere Auflösung des Niederdruckteils der Isotherme, weshalb die DFT-Auswertung präziser ist. Außerdem lässt sich in Abbildung 50 rechts erkennen, dass die Porengrößenverteilung aus der Ar-Sorption eine monomodale Porengröße zeigt, wohingegen die Porengrößenverteilung aus der N<sub>2</sub>-Sorptions mehrere Maxima aufweist, auch wenn in beiden Fällen nach einem DFT-Kernel für sphärische Poren ausgewertet wird. Dies war notwendig, weil die WAXS-Messungen vermuten lassen, dass es sich um ein Material mit verknüpften kugelförmigen Poren handelt. Da eine monomodale Porengrößenverteilung erwartet wurde und Porengrößen im Mikroporenbereich vorgefunden wurden, ist davon auszugehen, dass die Ar-Sorption die verlässlicheren Ergebnisse liefert. Die Auswertung der Ar-Sorption ergibt einen mittleren Porendurchmesser von 1,9 nm. Dieser Wert liegt zwar nicht in dem Bereich von  $1.388 \pm 0.347$  nm für den Porendurchmesser, welcher durch die Anpassung der WAXS-Daten hervorging, jedoch ist die Berechnung einer Porengröße aus WAXS-Daten über die Kalkulation einer Anpassung für ein System mit relativ schwach ausgeprägter Ordnung wie das C<sub>6</sub>-MCM stark fehlerbehaftet. Dem Wert aus der Ar-Sorption wird in diesem Falle mehr Akkuratess beigemessen.

Aus dem d<sub>100</sub>-Wert (XRD) und dem Porendurchmesser (Sorptions) eines Materials lässt sich auf geometrischem Wege die Porenwanddicke berechnen. Dazu wird zuerst die Gitterkonstante *a* des zweidimensional-hexagonalen Systems berechnet:

$$a = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (12)$$

Die Gitterkonstante entspricht dem kürzesten Abstand zweier benachbarten Zylinderporen vom Zentrum der einen Pore zum Zentrum der anderen. Wird von der Gitterkonstante der Porendurchmesser abgezogen, wird die Porenwanddicke  $h_{hex}$  erhalten:

$$h_{hex} = a - D \quad (13)$$

In der folgenden Tabelle sind die mittleren Porendurchmesser, spezifischen Oberflächen, Porenvolumina und Porenwanddicken der MCM-41-Silicamaterialien aufgeführt.

Table 3: Porositätswerte aus der N<sub>2</sub>-Sorption der MCM-41-Silicamaterialien. Der Wert der Porenwanddicke für das C<sub>6</sub>-MCM wurde nicht aus der Gitterkonstante nach Formel (12) berechnet (gilt nur für 2D-hexagonale Ordnung), sondern es wurde der Abstand zweier Poren aus der Anpassung der WAXS-Daten verwendet.

Probenbezeichnung	spez. Oberfläche / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	mittlerer DFT-Porendurchmesser / nm	spez. Porenvolumen / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Porenwanddicke / nm
C <sub>18</sub> -MCM-41	802	4.3	0.93	1.1
C <sub>16</sub> -MCM-41	753	4.0	0.83	0.85
C <sub>14</sub> -MCM-41	1100	3.6	0.93	0.79
C <sub>12</sub> -MCM-41	1030	3.2	0.82	0.69
C <sub>10</sub> -MCM-41	838	2.9	0.71	0.82
C <sub>8</sub> -MCM-41	722	2.3	0.56	0.96
C <sub>6</sub> -MCM	530	1.9	0.30	1.27

#### 4.1.2 Periodisch-mesoporöse Organosilicamaterialien

Es wurden PMOs mit fünf unterschiedlichen, organischen Brückenfunktionen hergestellt. Dafür wurden fünf unterschiedliche Präkursoren verwendet, welche im Folgenden gezeigt sind.

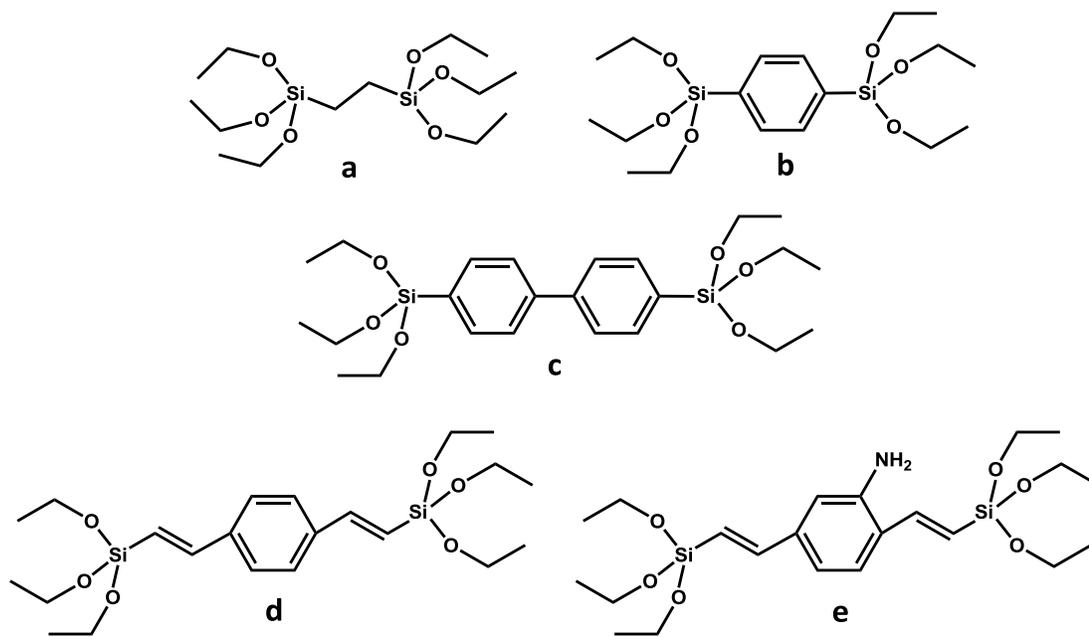


Abbildung 51: Verwendete Präkursormoleküle. a: 1,4-Bis(triethoxysilyl)ethan (BTEE), b: 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB), c: 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl (BTEBP), d: 2,5-[(E)-2-bis(triethoxysilyl)vinyl]benzol (BTEVB), e: 2,5-[(E)-2-bis(triethoxysilyl)vinyl]anilin (BTEVA).

Alle Präkursoren tragen die gleichen Triethoxysilyl-Gruppen, jedoch unterscheiden sie sich durch die organischen Brücken zwischen den Silylgruppen. Das BTEE beinhaltet eine Ethanbrücke und ist der einzige Präkursor mit vollständig gesättigter Brücke. Alle anderen Präkursoren beinhalten aromatische Sechsringe und/oder Vinylgruppen. Das BTEB hat als organische Brücke einen Benzolring, das BTEBP trägt ein Biphenyl. Die organische Brücke des BTEBP ist also entsprechend länger als die des BTEB. Das BTEVB hat als organische Brücke einen Benzolring, welcher über zwei Vinylgruppen mit den Silylgruppen verbunden ist. BTEVA ist analog aufgebaut, jedoch trägt der Benzolring eine primäre Aminogruppe. Dadurch ist das BTEVA der einzige der verwendeten Präkursoren mit einem Heteroatom in der organischen Brücke.

Alle Präkursoren wurden durch die Ausnutzung des kooperativen Flüssigkristall-Templat-Mechanismus mit S<sup>+</sup>I<sup>-</sup>-Wechselwirkungen mit Alkyltrimethylammonium-halogenid-Tensiden unter basischen Bedingungen zu porösen Materialien umgesetzt. Eine solche Synthese setzt sich aus verschiedenen Schritten zusammen. Zuerst wird das

Tensid in einer verdünnten, wässrigen Base (meist Natriumhydroxid) gelöst. Anschließend wird der Präkursor zugegeben. Daraufhin wird die Mischung in einem geeigneten Gefäß verschlossen und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Während dieses Schrittes kommt es zur Hydrolyse der Triethoxysilylgruppen des Präkursoren unter Abspaltung der Ethanolateinheiten und zur Bildung von teilweise deprotonierten Silanolgruppen. Diese können auch schon bei diesem Schritt durch Kondensation Oligomere bilden. Außerdem kommt es durch attraktive ionische Wechselwirkungen der negativ geladenen Silicaspezies und der positiv geladenen Ammonium-Kopfgruppen des Tensids zur Bildung eines hexagonal geordneten Komposits aus stäbchenförmigen Tensidmizellen und hydrolysierten und teilweise kondensierten Präkursormolekülen. In einer folgenden Hydrothermalbehandlung der Synthesemischung vervollständigt sich die Kondensation und es bildet sich ein Feststoff aus kondensiertem Präkursor, welcher die Tensidmizellen umschließt. Wird das Templat aus den Poren durch Extraktion entfernt wird das periodisch mesoporöse Organosilica (PMO) erhalten.

Im Allgemeinen sind die Synthesen dieser PMOs literaturbekannt.<sup>[50,57,58,193,194]</sup> Allerdings wurden alle PMOs mit verschiedenen Porengrößen hergestellt. Um dies zu erreichen wurden Tenside mit unterschiedlichen Längen der längsten Alkylkette des Tensids verwendet. In literaturbekannten Standard-PMO-Synthesen werden häufig C<sub>18</sub>- oder C<sub>16</sub>-TAB/C als Tenside verwendet. Um eine größere Vielzahl an PMOs mit verschiedenen Porengrößen zu synthetisieren mussten also Synthesen entwickelt werden, welche eine Variation der Länge der längsten Alkylkette der Tenside zuließen. Es wurde versucht für jeden Präkursor eine Synthesevorschrift zu entwickeln, bei welcher nur die Länge der längsten Alkylkette des Tensids geändert werden konnte, um zu garantieren, dass sich die resultierenden PMO-Materialien bis auf die Porengröße in allen anderen Spezifikationen gleichen und verlässliche, vergleichende Untersuchungen angestellt werden können. Dies gelang bei allen PMO-Synthesen. Es stellte sich dabei heraus, dass die PMO-Synthesen vor allem sensitiv auf die Basenkonzentration und damit auf den pH-Wert während der Synthese sind, wohingegen die Konzentrationen des Tensids und des Präkursoren weniger entscheidend sind. Ein engmaschiges Rastern der Basenkonzentration bei einer Synthese in 0.05 M-Schritten in einem Bereich von 0.1 bis 1.0 M wässriger Natriumhydroxid-Lösung lieferte dabei jeweils die Basenkonzentration für die einzelnen PMO Synthesen. Es war dabei auffällig, dass sich die benötigten Basenkonzentrationen der Synthesen von PMOs mit verschiedenen

organischen Brücken sehr stark unterscheiden können. So wird für die Synthese eines B-PMOs eine Konzentration von 0.35 M NaOH benötigt, für die Synthese des DVB-PMOs hingegen 0.9 M NaOH. Zwar unterscheiden sich auch die Mengen an Präkursor und Tensid in diesen beiden Synthesen, jedoch wiegt dies den drastischen Unterschied in der Basenkonzentration nicht auf. Diese starken Unterschiede der Basenkonzentrationen in den Synthesen der PMOs hängen mit der Hydrolyse- und Kondensationsfreudigkeit der eingesetzten Präkursoren zusammen, denn diese Eigenschaften der Silylgruppen werden stark von der organischen Einheit beeinflusst. Die genauen Zusammensetzungen der Synthesen sind im Kapitel 7.4.2 einzusehen.

Im Folgenden sind die Charakterisierungen dieser PMOs beschrieben. Die verschiedenen PMO-Materialien zeigen unterschiedlich gute Ordnungen im P-XRD. In Abbildung 52 sind exemplarisch die Diffraktogramme der verschiedenen C<sub>18</sub>-PMOs dargestellt. Zur besseren Sichtbarkeit aller Reflexe wurde für die Ordinate eine logarithmische Skalierung gewählt. Die Diffraktogramme aller synthetisierten Materialien in logarithmischer und nicht-logarithmischer Skalierung sind im Anhang gezeigt.

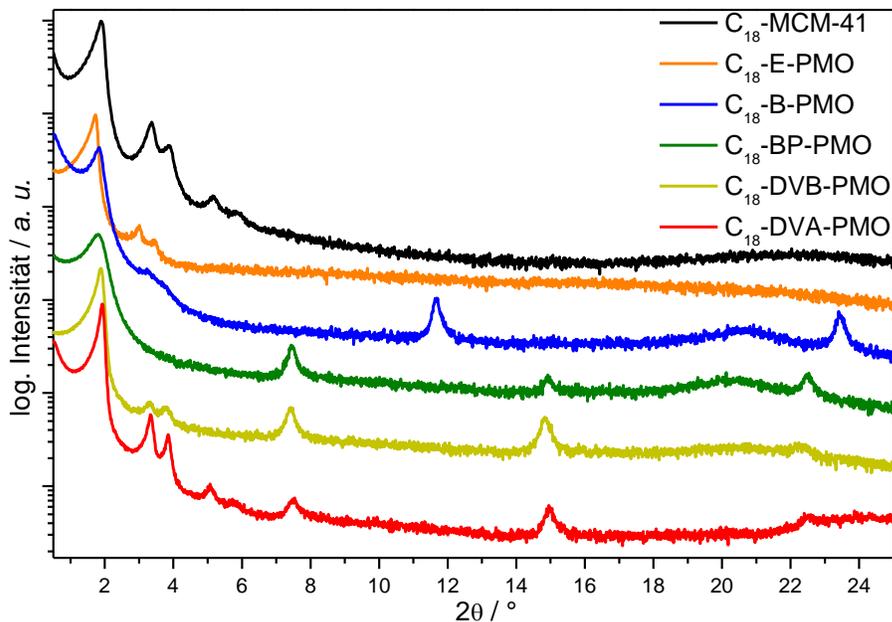


Abbildung 52: Diffraktogramme aller C<sub>18</sub>-Materialien.

Tabelle 4: Millersche Indizes (hkl), Reflexlagen, d-Werte und relative Intensitäten der Reflexe der mesoskopischen Ordnung aus den Diffraktogrammen aller C<sub>18</sub>-Materialien.

H	K	L	Pos. / °2θ	d-Wert / Å	Rel. Int. / %
<b>C<sub>18</sub>-MCM-41</b>					
1	0	0	1.90	46.4	100
1	1	0	3.37	26.2	7.41
2	0	0	3.89	22.7	3.22
2	1	0	5.19	17.0	0.42
3	0	0	5.91	15.0	0.13
<b>C<sub>18</sub>-E-PMO</b>					
1	0	0	1.73	51.1	100
1	1	0	3.00	29.4	2.97
2	0	0	3.46	25.5	3.65
<b>C<sub>18</sub>-B-PMO</b>					
1	0	0	1.84	48.0	100
1	1	0	3.23	27.3	2.75
2	0	0	3.70	23.9	1.10
<b>C<sub>18</sub>-BP-PMO</b>					
1	0	0	1.82	48.5	100
<b>C<sub>18</sub>-DVB-PMO</b>					
1	0	0	1.89	46.8	100
1	1	0	3.31	26.6	2.29
2	0	0	3.78	23.3	1.89
<b>C<sub>18</sub>-DVA-PMO</b>					
1	0	0	1.93	45.7	100
1	1	0	3.34	26.5	6.16
2	0	0	3.86	22.9	3.38
2	1	0	5.10	17.3	0.63
3	0	0	5.77	15.3	0.28

Wie zu erkennen ist, zeigen alle Materialien 3–5 Reflexe unter 7°, welche von der mesoskopischen, zweidimensional-hexagonalen Ordnung der Poren hervorgerufen werden. Einzig das BP-PMO zeigt nur einen Reflex in diesem Bereich. Dies bedeutet, dass die Poren eine gewisse mesoskopische Regelmäßigkeit bezüglich ihrer Größe und ihres Abstands aufweisen, jedoch nicht zwingend über weite Bereiche zweidimensional hexagonal geordnet sein müssen. Allerdings kann schon eine leichte Verkipfung von hexagonal geordneten Poren zueinander zur Auslöschung des 110- und 200-Reflexes führen, wobei das Material immer noch hexagonal geordnete Poren aufweisen würde, jedoch im P-XRD nur der 100-Reflex detektierbar wäre. Auch durch diverse Optimierungsversuche bei der Synthesedurchführung konnten mit diesem Präkursor keine Materialien mit mehr als einem Reflex durch mesoskopische Ordnung in P-XRD erzeugt werden. Werden die BP-PMO-Materialien mit den DVB-PMO-Materialien verglichen, dessen organische Brücke eine vergleichbare Länge hat, ist zu erkennen,

dass bei dem DVB-PMO die ersten drei Reflexe der mesoskopischen, hexagonalen Ordnung der Poren erkennbar sind. Diese unterschiedlich gute Ordnung wird vor allem auf das unterschiedliche Hydrolyse- und Kondensationsverhalten der beiden Präkursoren in der Synthese zurückgeführt, was einen direkten Vergleich erschwert.

Des Weiteren fällt auf, dass die Ordnung vom E-PMO über das B-PMO zum BP-PMO abnimmt. In derselben Folge nimmt aufgrund der größer werdenden, hydrophoben organischen Brücke, auch die Hydrophobie der Präkursoren zu, was zu einer schlechteren Interaktion eines hydrophoberen Präkursoren mit den geladenen Tensidkopfgruppen führen kann, woraus die Abnahme der Ordnung in den PMO-Materialien resultieren könnte. Des Weiteren sind die organischen Brücken in selbiger Folge immer stärker befähigt mit dem hydrophoben Teil des Tensids Wechselwirkungen einzugehen, was auch zu einer Störung der Ausbildung von Mizellen und damit des Flüssigkristall-Templat-Mechanismus führen kann. Außerdem führt eine zunehmende Hydrophobie zu immer schlechterer Löslichkeit der Präkursoren im wässrigen Synthesemedium. Dies ist auch daran zu erkennen, dass nach Zugabe des Präkursoren zur Syntheselösung im Falle von BTEE eine sofortige Lösung des Präkursoren zu erkennen ist, im Falle des BTEBP der flüssige Präkursor zunächst als feinverteilte Tröpfchen ungelöst weiterexistiert und erst nach einiger Zeit mit zunehmender Hydrolyse in Lösung geht. Diese Aussage wird von der sehr guten Ordnung des DVA-PMO unterstützt, bei welchem fünf Reflexe sichtbar sind. In der organischen Brücke des DVA-PMO ist eine Aminogruppe vorhanden, welche selbst polar ist und somit während der Synthese mit den Tensidkopfgruppen wechselwirken kann, indem es zu einer polaren Wechselwirkung zwischen der geladenen Kopfgruppe des Tensids zusammen mit dem Gegenion und des primären Amins kommt. Dadurch wiederum resultiert eine bessere Ordnung des PMO-Materials. Auch ist eine sofortige Lösung des Präkursoren in der wässrigen Syntheselösung zu erkennen. Die verschiedenen Löslichkeiten und damit auch die Hydrophobien lassen sich durch die Berechnung des  $\log P$ -Werts ausdrücken. Dieser spiegelt den Logarithmus des theoretischen Verteilungskoeffizienten in einem Zweiphasengemisch aus n-Octanol und Wasser ( $\log(c_{\text{Octanol}}/c_{\text{Wasser}})$ ) wieder und wird aus Datenbankwerten für verschiedene funktionelle Gruppen berechnet. Wird die Datenbank von Bio-Loom verwendet, werden folgende Werte berechnet:<sup>[195]</sup>

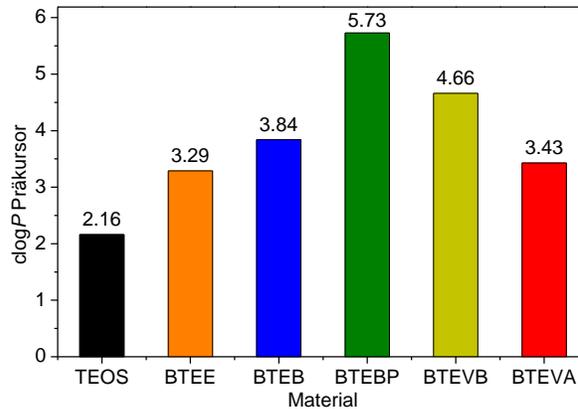


Abbildung 53: Durch Bio-Loom berechnete  $\text{clog}P$ -Werte der PMO-Präkursoren.

Je höher der Wert für  $\text{clog}P$  ist, desto eher wäre der Präkursor in der *n*-Oktanol-Phase gelöst, dementsprechend spricht ein hoher  $\text{clog}P$ -Wert für eine hohe Hydrophobie. Der  $\text{clog}P$ -Wert nimmt in der Reihe BTEE  $\rightarrow$  BTEB  $\rightarrow$  BTEBP stetig zu, genau wie die Ordnung des entsprechenden PMO abnimmt. Das BTEBP hat den höchsten  $\text{clog}P$ -Wert, wohingegen das BTEVB wieder einen geringeren Wert aufweist. Wie schon erwähnt weist das DVB-PMO eine bessere Ordnung auf, als das BP-PMO, auch hier korreliert die Ordnung des PMO also mit dem  $\text{clog}P$ -Wert. Genauso verhält es sich mit dem  $\text{clog}P$ -Wert des BTEVA, welcher fast dem des BTEE entspricht. Durch den  $\text{clog}P$ -Wert ist also scheinbar eine gute Voraussage möglich, ob sich aus einem Präkursor ein gut geordnetes PMO synthetisieren lässt.

Alle PMOs mit aromatischen Brücken, also das B-, BP-, DVB- und DVA-PMO, zeigen neben den Reflexen der mesoskopischen Ordnung im Kleinwinkelbereich auch Reflexe bei höheren Winkeln. Diese werden wie in Kapitel 1.5.1 beschrieben von der pseudokristallinen Ordnung in der Porenwand hervorgerufen, für die intermolekulare Wechselwirkungen der aromatischen Brücken verantwortlich sind. In folgender Abbildung ist schematisch gezeigt, wie die einzelnen Porenwände mit pseudokristalliner Ordnung aufgebaut sind.

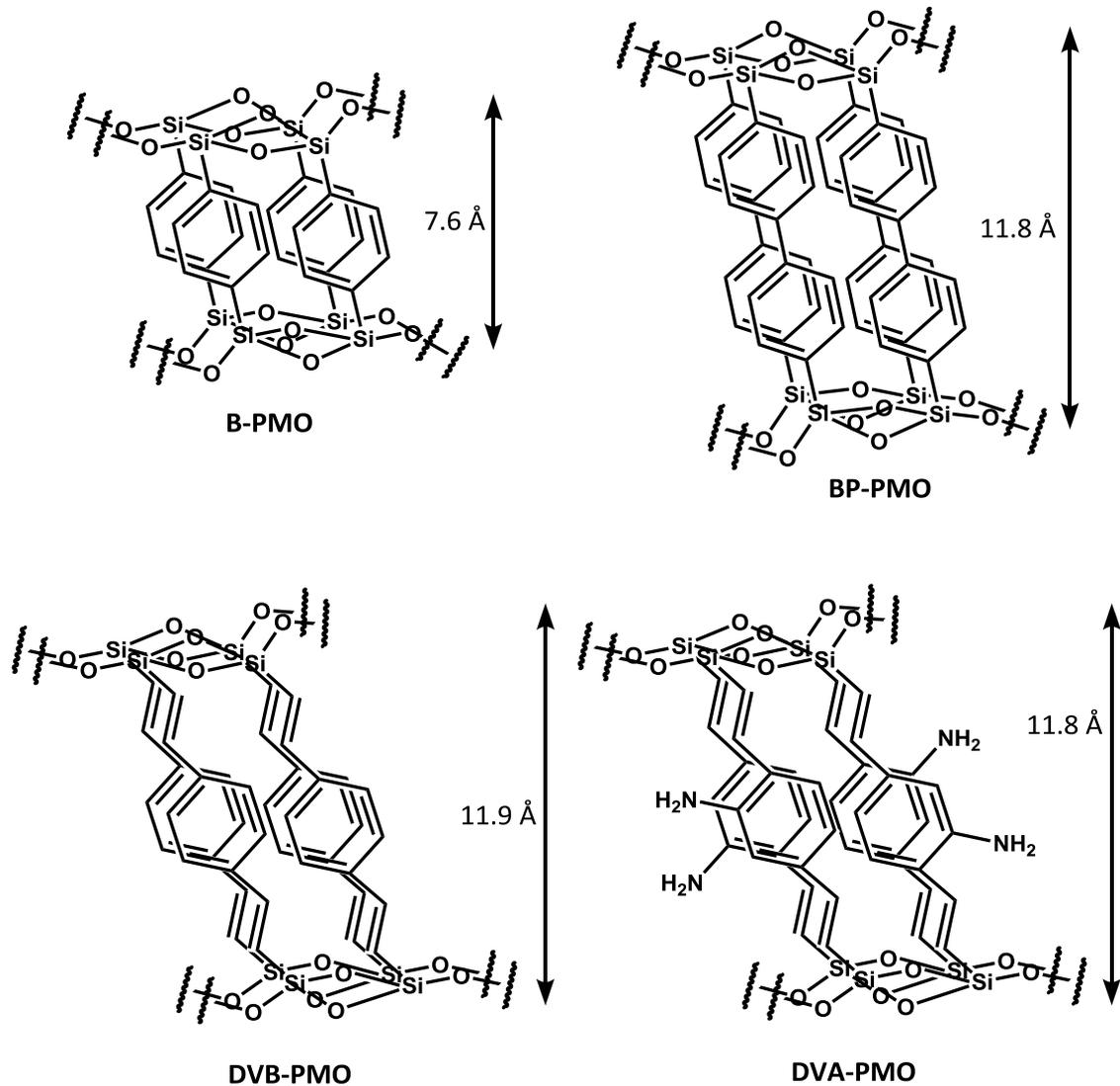


Abbildung 54: Schematische Repräsentation der Pseudokristallinität in den Porenwänden von B-, BP-, DVB- und DVA-PMO. Abgebildete Winkel und Größen sollen rein schematisch den Aufbau zeigen und entsprechen keinen wirklichen Begebenheiten. Die Pfeile zeigen die molekularen Periodizitäten, welche aus P-XRD-Messungen hervorgehen.

Wie in Abbildung 54 zu erkennen ist, resultieren je nach Länge der organischen Brücke unterschiedliche, molekulare Periodizitäten in den Porenwänden von pseudokristallinen PMOs, welche zu äquidistanten Reflexen bei unterschiedlichen Winkeln in XRD-Messungen führen. In folgender Tabelle sind die aus den P-XRD-Messungen ermittelten, molekularen Periodizitäten der verschiedenen, dargestellten PMOs mit der Angabe von Literaturdaten zum Vergleich zusammengefasst.

Tabelle 5: Molekularen Periodizitäten der verschiedenen, dargestellten PMOs mit der Angabe von Literaturdaten.

PMO	Periodizität / Å	Literaturangabe / Å
<b>B-PMO</b>	7.58	7.68 [57]
<b>BP-PMO</b>	11.8	11.6 [194]
<b>DVB-PMO</b>	11.9	11.9 [58]
<b>DVA-PMO</b>	11.8	11.8 [196]

Diese Werte entsprechen einem regelmäßigen Abstand von organischen Gruppen in der PMO-Porenwand entlang der Pore. Wie in Kapitel 1.5.1 beschrieben, können die Periodizitäten durch eine kristallähnliche Anordnung der organischen Brücken in den Porenwänden der PMOs erklärt werden. Die periodischen Abstände entsprechen dabei nicht der Länge der ausgestreckten organischen Brücke zusammen mit den Silicaeinheiten, sondern sind etwas kürzer. Dies liegt daran, dass die organische Brücke in der pseudokristallinen Porenwand leicht gewinkelt zu den Silicaschichten steht. Dieser Sachverhalt wurde in verschiedenen Veröffentlichungen durch Kraftfeldrechnungen nachvollzogen, wobei sich für leicht gewinkelt angeordnete, organische Brücken ein Energieminimum ergab.[57,58,194]

Die N<sub>2</sub>-Sorptionsmessungen zeigten für alle PMO-Materialien eine Typ-IV-Isotherme. Diese und die entsprechenden DFT-Porendurchmesserverteilungen sind im Anhang gezeigt. Die DFT-Porendurchmesserverteilungen sind etwas breiter als bei den MCM-41-Silicamaterialien, wie exemplarisch für die C<sub>18</sub>-Materialien in Abbildung 55 gezeigt.

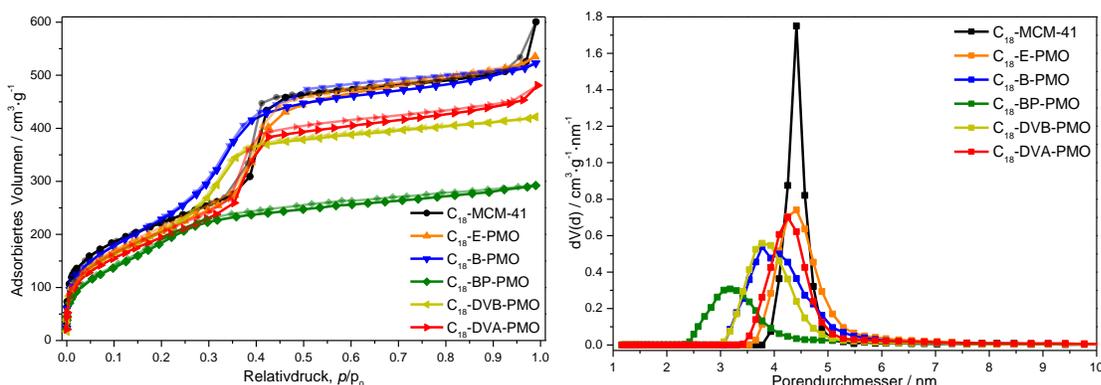


Abbildung 55: N<sub>2</sub>-Isothermen (77 K, links) und Porendurchmesserverteilung (rechts) der C<sub>18</sub>-Materialien aus dem Quantachrome NLDFT-Kernell für die Adsorption von N<sub>2</sub> auf Silica bei 77 K, basierend auf einem zylindrischen Poren-Modell.

Es wurden viele Versuche unternommen die einzelnen PMOs mit der bestmöglichen Ordnung der Poren und den besten Porositätsmerkmalen (Porengrößenverteilung,

spez. Oberfläche, Porenvolumen) zu synthetisieren. Wie auch bei den MCM-41-Silicamaterialien beinhaltet die Synthese nach dem kooperativen Flüssigkristall-Templat-Mechanismus verschiedene Parameter, welche für eine Syntheseoptimierung variiert werden können. Einerseits kann die Zusammensetzung der Synthesemischung optimiert werden, indem die Konzentrationen von Präkursor, Tensid und Base geändert wird. Andererseits können auch die Bedingungen der Synthese variiert werden, indem die Zeiten des Hydrolyseschritts bei Raumtemperatur und des Hydrothermalschritts bei einer höheren Temperatur geändert werden. Die Temperaturen dieser beiden Schritte können ebenfalls variiert werden, genauso wie die Aufarbeitung des PMOs durch Filtrieren vs. Zentrifugieren und die Extraktionsbedingungen des Templats. Wie schon erwähnt ist der einflussreichste Parameter der PMO-Synthesen die Basenkonzentration. Wird für die Basenkonzentration ein Wert ermittelt, bei welchem ein gutes PMO entsteht können durch die anderen Parameter Feinjustierungen vorgenommen werden um das PMO weiter zu Optimieren. In diesen Fällen bewirkte häufig eine geringe Änderung der Tensidmenge eine Optimierung des PMO. Im Allgemeinen wurde herausgefunden, dass eine Basenkonzentration anzustreben ist, bei welcher sich nach dem Hydrolyseschritt noch kein Feststoff bildete und nach dem Hydrothermalschritt ein Feststoff erhalten wurde. Dies spiegelt wieder, dass der kooperative Flüssigkristall-Templat-Mechanismus bei der Synthese von PMOs die besten Chancen hat, wenn erstens, die Hydrolyse zeitlich von der Kondensation getrennt werden kann und zweitens, wenn die Basenkonzentration einem Wert entspricht, bei welcher neugeknüpfte Siloxanbrücken leicht rehydrolysiert werden können. Diese Befunde lassen sich damit erklären, dass einerseits eine attraktive, ionische Wechselwirkung dann auftritt, wenn freie und nicht kondensierte Silicaspezies hydrolysiert und geladen vorliegen und andererseits ein Gleichgewicht zwischen Hydrolyse und Kondensation die kooperative Anordnung des geordneten Komposits aus Tensidmizellen und Präkursormolekülen zulassen.

In Abbildung 55 ist ebenfalls ersichtlich, dass mit dem gleichen Tensid verschiedene Porengrößen in verschiedenen Materialien resultieren. Dies wird in der Auftragung in Abbildung 56 noch deutlicher, in welcher die Porendurchmesser der verschiedenen Materialien gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome in der langen Alkylkette des verwendeten Tensids aufgetragen sind.

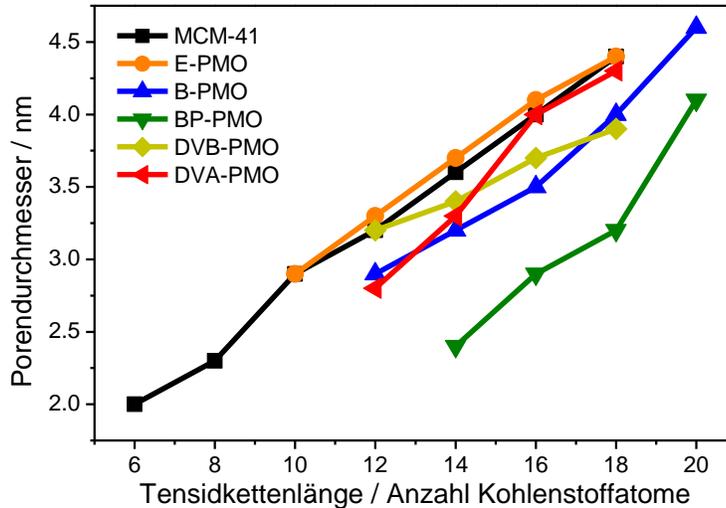


Abbildung 56: Porendurchmesser der verschiedenen Materialien gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome in der langen Alkylkette des verwendeten Tensids.

Es ist zu erkennen, dass im Vergleich zu den MCM-41-Silicamaterialien alle PMOs, mit Ausnahme des E-PMOs, bei Verwendung desselben Tensids kleinere Poren aufweisen. Dabei ist zu bedenken, ob es bei den verschiedenen PMOs wirklich zu unterschiedlichen Porengrößen mit demselben Tensid kommt, oder ob die Sorptionsmessungen unterschiedliche Porengrößen ergeben, weil es durch die Kapillarkondensation zu einer unterschiedlich starken Deformation der Poren kommt. Es ist schon länger bekannt, dass die Adsorption eines Fluids in Nanoporen zu einer Deformation der Poren, bzw. zu einer elastischen Änderung deren Porengröße führen kann. In Aktivkohlen ist dieser Effekt porengrößenabhängig und führt bei Poren mit einem Durchmesser von 0.29 nm zu einer Aufweitung der Pore und bei Poren mit einem Durchmesser von über 0.38 nm zu einer Schrumpfung der Pore.<sup>[197]</sup> Die Untersuchung wurde für graphitische Kohlenstoffe vorgenommen, daher sind sowohl das Material, als auch die untersuchten Porengrößen nicht mit PMOs vergleichbar. In einer anderen Studie wurde allerdings die Sorption von Stickstoff bei 77.4 K und Wasserdampf bei 20 °C in ein SBA-15-Silicamaterial untersucht.<sup>[198]</sup> Es zeigte sich, dass die Poren physischem Stress ausgesetzt waren, vor allem wenn es zur Kapillarkondensation während der Adsorption und zur Porenleerung während der Desorption kam. Das Material hatte dabei eine Porengröße von 8.2 nm. Allerdings lagen die tatsächlichen Porengrößenänderungen in einem Bereich von 0.1–0.2 %. Bezogen auf eine Porengröße von 8.2 nm würde dies bedeuten, dass durch die Adsorption eines Fluids die Porengröße von 8.2000 nm auf maximal 8.2164 nm ansteigt. Diese Größenordnung an Porengrößenänderung ist in der

Standardmäßigen Physisorptionsuntersuchung gar nicht zugänglich. Die beobachteten Porengrößenunterschiede bei Verwendung des gleichen Tensids der in dieser Arbeit behandelten Materialien liegen in einem Bereich von über einem Nanometer Durchmesser, sind also um zwei Größenordnungen größer. Deshalb kann eine adsorptionsinduzierte Deformation der PMO-Poren nicht für die unterschiedlichen Porengrößen verantwortlich sein.

Werden die E-, B- und BP-PMOs untereinander verglichen, kann ein Trend beobachtet werden, wonach eine größere und steifere, hydrophobe Brücke zu immer kleineren Poren bei der Verwendung des gleichen Tensids führt. Dies könnte daran liegen, dass die hydrophoben, organischen Brücken der Präkursoren während der Synthese mit den Alkylketten des Tensids wechselwirken, was dazu führt, dass die Präkursoren in die Oberfläche der Tensidmizellen eindringen müssten und somit die Pore schrumpfen würde. Das DVB-PMO folgt diesem Trend allerdings nicht, was jedoch auch an unterschiedlichen Synthesebedingungen liegen könnte. Wird der Verlauf der Porengröße gegen die Alkylkettenlänge als linear angenommen ist ersichtlich, dass die Zunahme der Porengröße beim DVB-PMO eine andere Steigung aufweist als die der anderen PMOs. Dies könnte ein weiteres Indiz dafür sein, dass die Unterschiede bei den Syntheseparametern des DVB-PMO im Gegensatz zu den anderen PMOs für dieses Verhalten verantwortlich sein könnten. Neben der Basenkonzentration weicht vor allem die Zeit der Hydrothermalsynthese beim DVB-PMO stark von den Zeiten der anderen PMOs ab. Die Hydrothermalbehandlung wird bei allen PMOs für 24 Stunden durchgeführt, beim DVB-PMO allerdings nur für 12 Stunden, da bei einer längeren Zeit die Porengrößenverteilung der DVB-PMOs breiter wird, wie M. Cornelius in seiner Dissertation dargelegt hat.<sup>[59]</sup> In dieser beschreibt M. Cornelius, dass sich das DVB-PMO am besten nicht mit einer „Standardzeit“ von 24 Stunden Hydrothermalbehandlung herstellen lässt, da sich mit zunehmender Hydrothermalzeit „immer größerer Bereiche mit lamellarer bzw. schließlich wurmlochartiger Struktur“ ausbilden.<sup>[59]</sup> Dies hat zur Folge, dass die Porengrößenverteilung breiter wird und sich ein zweites Maximum von 5–10 nm ausbildet. Als Erklärung wird angeführt, dass benachbarte Kanäle, welche ohne die Tensidmizellen die Poren bilden, bei längerer Hydrothermalbehandlung zusammenwachsen und somit größere Poren bilden. Für die anderen PMO-Synthesen wurde nicht von einem solchen Phänomen berichtet und auch in den selbst durchgeführten Synthesen konnten keine Hinweise auf ein solches Verhalten gefunden werden, weshalb alle anderen PMOs mit einer „Standardzeit“ von 24 Stunden

Hydrothermalbehandlung hergestellt wurden. Dies zeigt allerdings, dass die Synthese des DVB-PMOs andere Charakteristika aufweist und vor allem die Porengröße von der Hydrothermalbehandlungszeit beeinflusst werden kann, weshalb das DVB-PMO nicht zwangsläufig dem beobachteten Trend von E-, B-, und BP-PMO folgen muss, wonach eine größere und steifere, hydrophobe Brücke zu immer kleineren Poren bei der Verwendung des gleichen Tensids führt.

Von einer C<sub>14</sub>-B-PMO-Probe wurden außerdem hochaufgelöste TEM-Aufnahmen angefertigt. Diese sind im Folgenden gezeigt.

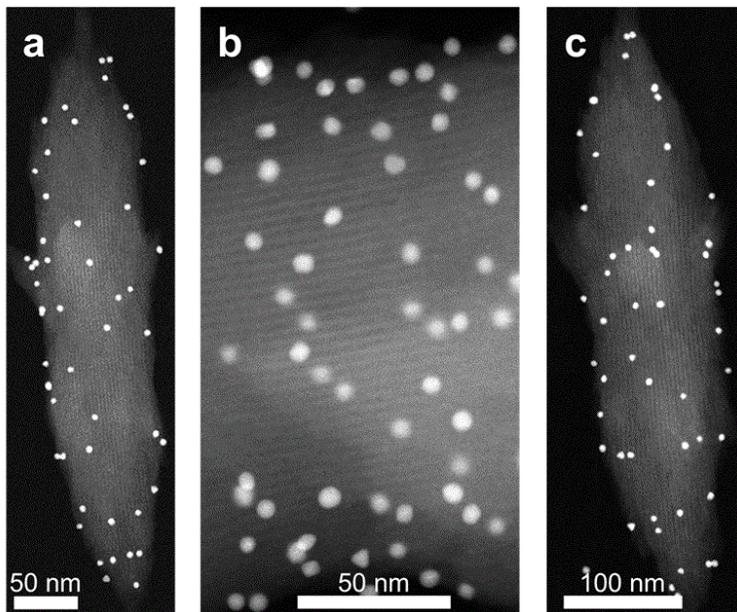


Abbildung 57: TEM Aufnahmen eines C<sub>14</sub>-B-PMOs. Helle Punkte auf den Aufnahmen sind bei der Präparation für die TEM-Aufnahme zugefügte Gold-Partikel und gehören nicht zu dem PMO-Material. Aufnahmen angefertigt von Wu Wang an einem Mikroskop der *Karlsruhe Nano Micro Facility*.

Auf den TEM-Aufnahmen in Abbildung 57 sind die eindimensionalen Porenkanäle der B-PMO Probe zu erkennen. Die Poren weisen eine hohe Regelmäßigkeit bezüglich Größe und Abstand auf, was sich mit den Physisorptionsdaten deckt.

In der folgenden Tabelle sind die mittleren Porendurchmesser, spezifischen Oberflächen, Porenvolumina und Porenwanddicken der PMO-Materialien aufgeführt.

Table 6: Porositätswerte aus der N<sub>2</sub>-Sorptions der PMO-Materialien.

<b>Proben- bezeichnung</b>	<b>spez. Oberfläche</b> / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	<b>mittlerer DFT-Poren- durchmesser</b> / nm	<b>spez. Poren- volumen</b> / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	<b>Porenwand- dicke</b> / nm
<b>E-PMO</b>				
C <sub>18</sub> -E-PMO	853	4.2	0.74	1.70
C <sub>16</sub> -E-PMO	565	3.7	0.43	2.13
C <sub>14</sub> -E-PMO	751	3.6	0.31	1.91
C <sub>12</sub> -E-PMO	940	3.3	0.38	1.98
C <sub>10</sub> -E-PMO	797	2.7	0.39	2.72
<b>B-PMO</b>				
C <sub>20</sub> -B-PMO	800	4.6	0.87	1.74
C <sub>18</sub> -B-PMO	837	4.0	0.80	1.54
C <sub>16</sub> -B-PMO	815	3.5	0.65	1.28
C <sub>14</sub> -B-PMO	731	3.3	0.63	1.17
C <sub>12</sub> -B-PMO	1109	2.7	0.43	1.48
<b>BP-PMO</b>				
C <sub>20</sub> -BP-PMO	685	4.1	0.65	3.19
C <sub>18</sub> -BP-PMO	755	3.4	0.40	2.20
C <sub>16</sub> -BP-PMO	746	2.9	0.39	2.38
C <sub>14</sub> -BP-PMO	600	2.4	0.31	2.37
<b>DVB-PMO</b>				
C <sub>18</sub> -DVB-PMO	802	3.8	0.620	1.60
C <sub>16</sub> -DVB-PMO	696	3.7	0.636	1.69
C <sub>14</sub> -DVB-PMO	696	3.3	0.557	2.00
C <sub>12</sub> -DVB-PMO	683	3.1	0.455	1.90
<b>DVA-PMO</b>				
C <sub>18</sub> -DVA-PMO	744	4.3	0.699	0.98
C <sub>16</sub> -DVA-PMO	1315	4.0	1.068	1.15
C <sub>14</sub> -DVA-PMO	1585	3.2	0.661	1.35
C <sub>12</sub> -DVA-PMO	887	2.6	0.480	1.66

#### **4.1.2.1 Benzolverbrücktes periodisch-mesoporöses Organosilica ohne pseudokristalline Porenwände**

Neben den Standard-PMO-Materialien wurde auch noch ein weiteres Benzolverbrücktes PMO synthetisiert, welches bezüglich der mesoskopischen Ordnung und Porosität identisch mit den anderen B-PMOs ist, jedoch keine pseudokristallinen Porenwände besitzt. Dieses PMO hat also vollkommen amorphe Porenwände und wird

deshalb als **amorphes, benzolverbrücktes periodisch-mesoporöses Organosilica** (aB-PMO) betitelt. Die Synthese dieses aB-PMO gelang unter sauren Synthesebedingungen, wohingegen unter basischen Bedingungen immer pseudokristalline Porenwände entstehen. Unter basischen Bedingungen ist die Kondensation zu Siloxanbrücken reversibel und es herrscht ein Gleichgewicht zwischen Hydrolyse und Kondensation während der Hydrothermalbehandlung.<sup>[4]</sup> Unter sauren Bedingungen ist die Siloxanbrücke hingegen stabiler und es findet keine nennenswerte Hydrolyse statt, da die Geschwindigkeit der Hydrolyse sehr gering ist, wie schon in einer Studie aus dem Jahre 1970 an amorphem, kolloidalem Silica gezeigt wurde.<sup>[199]</sup> Selbst unter sehr harschen Bedingungen wie dem Rühren in einer 6 N Phosphorsäure für 96 Stunden bei Raumtemperatur scheint ein mesoporöses Silica stabil, wie für diverse Materialien (SBA-3, SBA-15, MCM-41, SBA-1 und MCM-48) durch diffraktometrische Messungen und N<sub>2</sub>-Sorption gezeigt wurde.<sup>[200]</sup> Es kommt zwar zu einer Abnahme der Porosität, jedoch ist immer noch die Ordnung der mesoporösen Silicaphase erkennbar. In einer anderen Arbeit wurde gezeigt, dass auch die Behandlung mit neutralem Wasser bei 100 °C unter Rückflussbedingungen zu einem Rückgang der Periodizität von MCM-41 führt.<sup>[201]</sup> Eine pH-abhängige Stabilität von Silica wurde auch in einer Untersuchung von Landau *et al.* beobachtet.<sup>[202]</sup> Bei dieser Studie wurde die Stabilität von MCM-41-Silica im sauren (pH = 3.5), neutralen (pH = 7.0) und basischen Milieu (pH = 7.8 und 8.9) untersucht. Es zeigte sich, dass ein hydrothermal behandeltes und calciniertes MCM-41 in saurem und neutralem, wässrigem Milieu stabil ist und es weder zu Porositätseinbußen, noch zu einer schlechteren mesoskopischen Ordnung nach der Behandlung kommt. Wird das Material allerdings mild-basisch behandelt kommt es zu einer starken Abnahme der Porosität und der mesoskopischen Ordnung. Außerdem wurde herausgefunden, dass sich unter basischen Bedingungen das Silica teilweise auflöst. Die saure und neutrale Behandlung führt nur zu einer Zunahme an Oberflächensilanolgruppen, nicht aber zu der Herauslösung von Material. Dies spricht zwar dafür, dass Siloxanbrücken in saurem oder neutralem Milieu gebrochen werden können, allerdings bevorzugt die an der Porenoberfläche und nicht jene in der Porenwand. Diese Beispiele behandeln entweder prinzipiell die Siloxanbrücke oder im speziellen reine Silicamaterialien. Ein Organosilica zeigt aufgrund der Si-C-Bindung eine leicht andere Reaktivität, jedoch sollten die prinzipiellen Gegebenheiten der Sol-Gel-Chemie und die Befunde für mesoporöses Silica im allgemeinen auch für Organosilicas gelten, solange die organische Funktionalität

nicht aktiv an chemischen Reaktionen teilnimmt oder die Siliciumeinheit zu stark beeinflusst.

Wird nun die basische und saure Reaktionsführung bei der Synthese von B-PMO hinsichtlich der Ausbildung von pseudokristallinen Porenwänden betrachtet, kann das Ausbleiben der pseudokristallinen Porenwände unter sauren Reaktionsbedingungen wie folgt erklärt werden. Wird eine Mischung aus Tensid und Säure in Wasser mit dem Präkursor des B-PMO versetzt, hydrolysiert dieser schnell und kondensiert teilweise zu kleinen Oligomeren, noch bevor der Selbstanordnungsprozess der mesoskopischen Ordnung sowie der pseudokristallinen Porenwände einen Einfluss auf die Ausrichtung der Präkursormoleküle haben kann. Diese Oligomere können sich anschließend mit Tensidmizellen zu dem Komposit zusammenlagern. Da die Bindungsbildung von Siloxanbrücken im sauren nur schwach und langsam reversibel ist, kann es durch Bindungsbruch und neue Bindungsbildung nicht zu einer weiteren Ausrichtung der Präkursormoleküle kommen.<sup>[203]</sup> Dadurch ist die Anordnung der organischen Brücken aufgrund von den im Vergleich schwachen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zu pseudokristallinen Porenwänden nicht mehr möglich. Im basischen Milieu kann es allerdings während der gesamten Synthesezeit durch wiederholte Bindungsbrüche und -knüpfungen zu einer weiteren Anordnung der organischen Einheiten zu pseudokristallinen Porenwänden kommen. Der Bildungsprozess von PMOs mit pseudokristallinen Porenwänden im basischen Milieu wurde von der Gruppe um Prof. Fröba durch *in situ*-Röntgenbeugung während der Synthese von PMOs näher untersucht. Dabei wurde herausgefunden, dass die Mesophase und die Periodizität innerhalb der Porenwand während der Hydrothermalbehandlung simultan und wahrscheinlich in einem hochkooperativen Prozess gebildet werden.<sup>[59-61]</sup> In einer weiteren *in situ*-Studie zum Bildungsprozess von PMOs im sauren Milieu konnte nachgewiesen werden, dass es schon kurz nach der Zugabe des Präkursors BTEB zur sauren Reaktionsmischung zur Hydrolyse und Kondensation kam und sich Oligomere und kleine Partikel bildeten, welche sich dann zu einem mesoskopisch geordneten Komposit mit dem SDA zusammenlagerten.<sup>[204]</sup> Als SDA wurde in diesem Falle allerdings das nichtionische Blockcopolymer Brij 76 verwendet. Bei dem Voranschreiten der Reaktion konnte beobachtet werden, dass sich bei 50 °C Reaktionstemperatur ein Komposit ausbildete, welches 2D- ( $p6mm$ ) und 3D- hexagonale Ordnung ( $P6_3/mmc$ ) zeigte. Nach einem Hydrothermalschritt konnte ein phasenreines 2D-hexagonal geordnetes Material erhalten werden. Von einem Auftreten einer pseudokristallinen

Ordnung in den Porenwänden dieses unter sauren Bedingungen synthetisierten Materials wird nicht berichtet. Um die Bildung eines PMOs mit vollständig amorphen Porenwänden unter sauren Bedingungen mit einem Alkyltrimethylammonium-halogenid-Tensids besser zu verstehen, wäre eine zeitaufgelöste oder *in situ*-Untersuchung des Bildungsprozesses interessant.

In Abbildung 58 ist das P-XRD von  $C_{16}$ -B-PMO, sowie die Diffraktogramme von einem aB-PMO nach der Synthese ohne das Tensid zu extrahierten (*as synthesized, a.s.*) und demselben aB-PMO nach saurer und basischer Nachbehandlung gezeigt. Die Synthesevorschrift entstammt einer privaten Kommunikation eines Kollegen und wurde ohne Hydrothermalschritt durchgeführt. Eine Nachbehandlung des aB-PMO war notwendig, da bei der Synthese bei Raumtemperatur der Kondensationsgrad des Materials geringer war als bei den anderen PMOs. Um einen höheren Kondensationsgrad zu erreichen und damit eine bessere Vergleichbarkeit zu den anderen PMOs zu bewirken und um den Einfluss einer sauren, bzw. basischen Nachbehandlung zu untersuchen, wurden das aB-PMO sauer und basisch hydrothermal nachbehandelt.

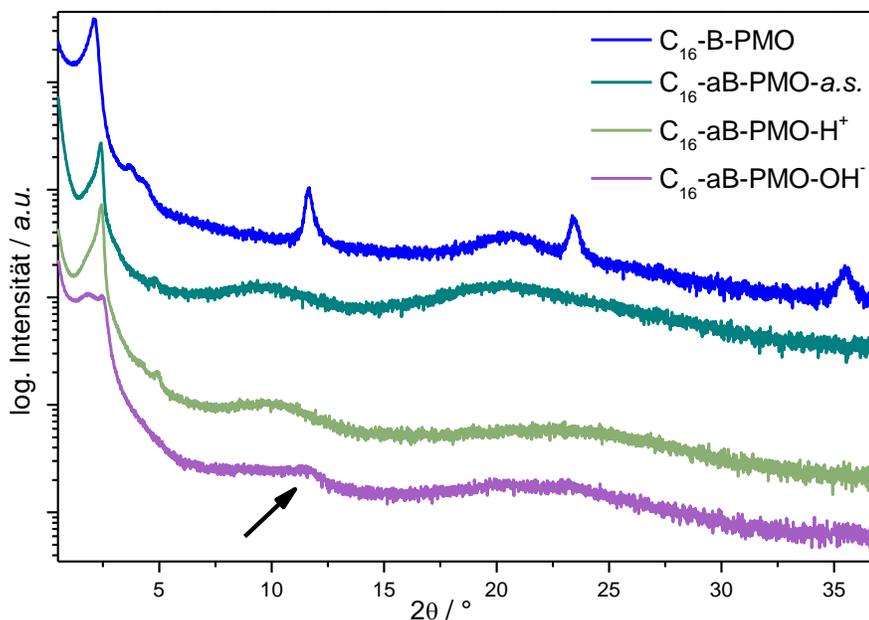


Abbildung 58: Diffraktogramme von B-PMO-Materialien mit und ohne pseudokristalline Porenwände.  $C_{16}$ -aB-PMO-a.s. ist das aB-PMO nach der Synthese bei Raumtemperatur (*as synthesized, a.s.*) sowie nach saurer Nachbehandlung in 2 M HCl bei 80 °C für 24 Stunden ( $C_{16}$ -aB-PMO-H<sup>+</sup>), bzw. basischer Nachbehandlung in 2 M NH<sub>3</sub> bei 80 °C für 24 Stunden ( $C_{16}$ -aB-PMO-OH<sup>-</sup>).

Wird das  $C_{16}$ -B-PMO mit dem  $C_{16}$ -aB-PMO-*a.s.* verglichen, fällt auf, dass eine ähnliche mesoskopische Ordnung vorliegt, da ein ähnliches Reflexmuster zu erkennen ist, wobei der 100-Reflex jedoch leicht von einem d-Wert von 4.14 nm beim  $C_{16}$ -B-PMO auf 3.66 nm beim  $C_{16}$ -aB-PMO-*a.s.* verschoben ist und der 110-Reflex des aB-PMO-*a.s.* nicht zu erkennen ist. Allerdings sind beim  $C_{16}$ -aB-PMO-*a.s.* keine Reflexe zu erkennen, welche für pseudokristalline Porenwände sprächen. Es existiert einzig ein sehr breiter Reflex um den d-Wert von 9.2 Å, welcher von der amorphen Anordnung der organischen Brücken in der Porenwand herrührt und seinen Ursprung in dem Abstand von Si-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Si hat, ähnlich wie der breite Reflex bei 4.4 Å, welcher von den amorphen Silicaeinheiten des PMO und dem Abstand von Si-O-Si hervorgerufen wird. Dieser sehr breite Reflex des amorphen Silicas ist in allen MCM-41-Silicamaterialien und in allen PMOs zu erkennen, unabhängig von der Syntheseführung. Wird nun dieses bei Raumtemperatur synthetisierte aB-PMO-*a.s.* vor der Extraktion sauer und hydrothermal nachbehandelt, um die Kondensation zu vervollständigen und anschließend das Tensid extrahiert, ändert dies an dem P-XRD nichts, außer dass durch die Abwesenheit des Tensids in den Poren die Reflexe der mesoskopischen Ordnung stärker ausgeprägt sind, da ein höherer Kontrast zwischen Pore und Porenwand vorherrscht. Nun lässt sich auch der 110-Reflex des aB-PMO erkennen. Wird dasselbe aB-PMO-*a.s.* mild basisch nachbehandelt und anschließend extrahiert, ist zu erkennen, dass der 110- und 200-Reflex nicht zu sehen sind und der 100-Reflex an Intensität verliert und sich in zwei Reflexe aufspaltet. Dieses Reflexmuster mit zwei nahe beieinander liegenden Reflexen bei kurzen Winkeln könnte als eine kubische MCM-48-Phase ausgelegt werden. Allerdings scheint hierfür die Tensidkonzentration zu gering, weshalb das Auftauchen eines zweiten Reflexes als ein Indiz für eine massive Zerstörung der zweidimensional-hexagonalen Ordnung der aB-PMO-Poren angesehen wird. Außerdem ist zu erkennen, dass im selben Zuge die Reflexe der pseudokristallinen Ordnung erscheinen, in Abbildung 58 mit einem Pfeil gekennzeichnet. Da es das Ziel war, ein vergleichbares PMO nur ohne pseudokristalline Porenwände zu erzeugen, ist die basische Nachbehandlung nicht sinnvoll.

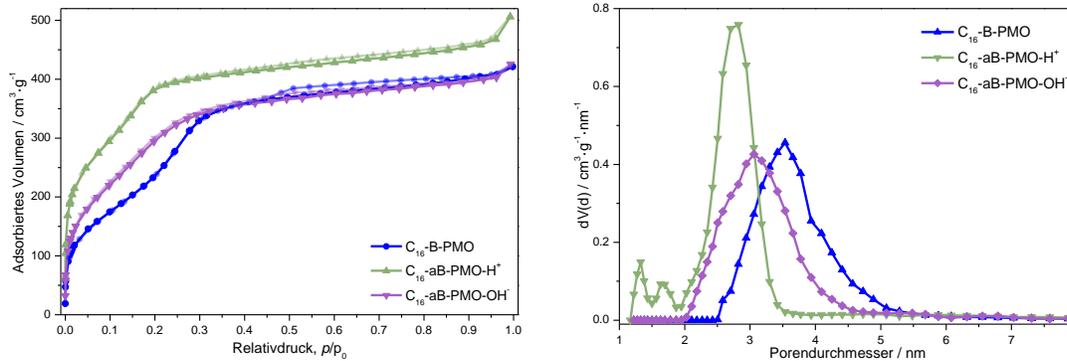


Abbildung 59: Links: N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen (77 K) der nachbehandelten aB-PMO-Materialien, rechts die zugehörigen NLDFT-Porendurchmesser-Verteilungen. Zum Vergleich ist die Messung von C<sub>16</sub>-B-PMO mit aufgeführt.

Die N<sub>2</sub>-Sorptionsuntersuchung der nachbehandelten aB-PMO-Materialien zeigen ebenfalls denselben Trend, wie in Abbildung 59 zu sehen. Die BET-Oberfläche von C<sub>16</sub>-aB-PMO-OH<sup>-</sup> ist mit 1200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> zwar sehr hoch, jedoch um einiges niedriger als die BET-Oberfläche von C<sub>16</sub>-aB-PMO-H<sup>+</sup> mit 1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Die Porendurchmesser-Verteilungen der beiden Materialien zeigen ein ähnliches Bild: durch die basische Nachbehandlung verbreitert sich die Porendurchmesser-Verteilung und verschiebt sich zu höheren Werten. Dies alles spricht dafür, dass eine saure Nachbehandlung keinen negativen Einfluss auf das Material hat und zu dem gewünschten, vollständiger kondensierten Produkt führt, eine basische Nachbehandlung jedoch zu einer partiellen Auflösung des Materials und dadurch zu einem dramatischen Rückgang der Ordnung und zu Einbußen der Porosität führt. Diese Ergebnisse für B-PMOs decken sich also mit den Ergebnissen für MCM-41 von Landau *et al.*, welcher berichtete, dass eine saure Nachbehandlung eines MCM-41-Silicamaterials keine Auswirkungen auf deren Ordnung und Porosität hat, eine basische hingegen zu einem Rückgang der Reflexe im XRD sowohl an Anzahl, als auch an Intensität und zu einer geringeren Porosität führt.<sup>[202]</sup> Im Vergleich zum unter basischen Bedingungen hergestellten C<sub>16</sub>-B-PMO ist zu erkennen, dass auch der pH-Wert der Synthese zu einer relativ drastisch anderen Porengröße führt.

## 4.2 Hysterese-scanning bei Ar-Sorption @ 77 K

Ab einem gewissen Porendurchmesser treten in Physisorptionsisothermen poröser Materialien Hysteresen auf. Die kritische Porengröße, unter welcher eine Hysterese nicht mehr zu beobachten ist, hängt zum einen vom Adsorptiv ab und zum anderen von der Messtemperatur. Mit sinkenden Messtemperaturen sinkt auch die kritische Porengröße für das Auftreten einer Hysterese, also können bei tieferen Temperaturen

Hysteresen auch bei kleinporigeren Materialien beobachtet werden.<sup>[162]</sup> Eine apparativ recht einfache Methode solche Messungen durchzuführen ist die Verwendung von Argon als Adsorptiv unter der Verwendung von flüssigem Stickstoff zur Kühlung. Normalerweise werden Ar-Sorptionen bei der Siedetemperatur von Argon, also 87 K, durchgeführt, durch die Verwendung von flüssigem Stickstoff zur Kühlung kann jedoch sehr einfach bei 77 K, also der Siedetemperatur von Stickstoff gemessen werden. Durch diese Absenkung der Temperatur wird erreicht, dass Argon schon bei geringeren Drücken kondensiert, *ergo* eine Kapillarkondensation und Porendesorption zu geringeren Drücken verschoben wird. Dies bewirkt, dass Hysteresen deutlich breiter und besser ausgeprägt werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Hysterese von der Existenz eines metastabilen Gaszustands und / oder von der Existenz eines metastabilen flüssigen Zustands in den Poren herrührt. Die Breite der Hystereseschleife schrumpft mit steigender Temperatur und verschwindet bei der kritischen Kapillartemperatur, die von der durchschnittlichen Porengröße abhängt, aber wesentlich unterhalb der kritischen Temperatur der Volumenflüssigkeit liegt.<sup>[205]</sup> Eine gut ausgeprägte Hysterese ist die Voraussetzung für Hysterese-scanning Untersuchungen. Bei diesen Messungen wird eine volle Adsorptions- und Desorptionsmessung angefertigt und anschließend die Hysterese aus der Ads- oder Desorption heraus gescannt, indem Ads- oder Desorption nicht vollständig durchfahren werden, sondern bei gewissen Drücken innerhalb der Hysterese von der Adsorption zur Desorption gewechselt wird und *vice versa*. Durch diese Art von Untersuchung können Rückschlüsse auf Porengeometrie und -konnectivitäten gezogen werden. In Abbildung 60 sind die schematischen *scanning*-Messungen von idealen, voneinander unabhängigen Poren und von ungeordneten, abhängigen Poren gezeigt.

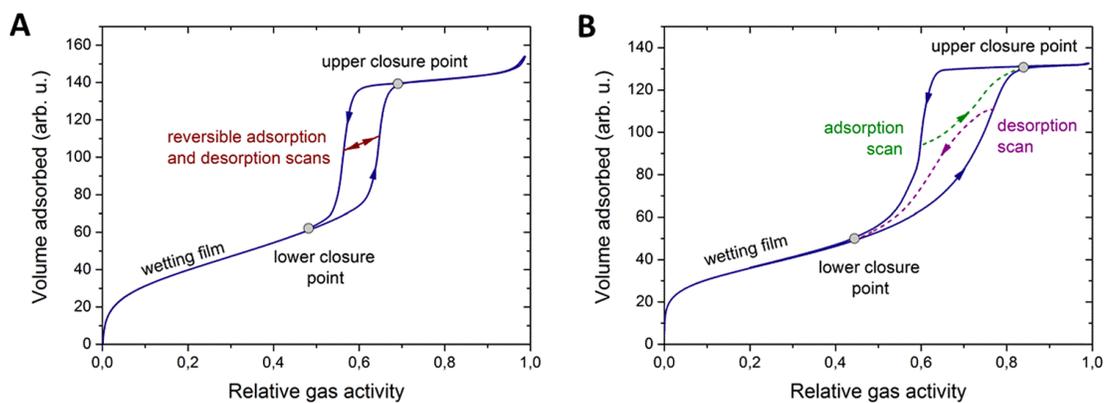


Abbildung 60: Schematische Darstellung der Gassorptionsisothermen mit *scanning*-Messungen, welche typischerweise bei Isothermen von mesoporösen Festkörpern mit (A) zylindrischer

Porengeometrie, wie MCM-41, und mit (B) fehlgeordneten Poren, wie porösem Vycor-Glas, beobachtet werden können. Urheber: Daniel Schneider, Daria Kondrashova & Rustem Valiullin. Lizenz: [CC BY-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/).

Im Fall (A) wird bei der *scanning*-Messung, welche parallel zur Abszisse verläuft, vom *crossing*, also überqueren gesprochen. Im Fall (B) wird bei den *scanning*-Messungen, welche zum oberen oder unteren Schließpunkt der Hysterese laufen, von *converging*, also zusammenlaufen, gesprochen. Normalerweise werden *crossing-scanning*-Messungen bei idealen und voneinander unabhängigen Zylinderporen erwartet, für welche auch die von Everett entwickelte, unabhängige Domänen-Theorie für Kapillarphänomene gültig ist.<sup>[206]</sup> Domänen sind in diesem Falle gleichbedeutend mit Poren, weshalb auch vom unabhängigen Porenmodell gesprochen wird. Bei diesen idealen Materialien ist das Sorptionsverhalten einzig von der Porengröße der einzelnen Pore abhängig und selbst unterschiedlich große Poren füllen und leeren sich unabhängig voneinander. *Converging-scanning*-Messungen werden hingegen bei Poren-Netzwerken beobachtet. Bei solchen Netzwerken beeinflussen sich unterschiedlich große Poren. Es ist z. B. möglich, dass Adsorbat aus einer großen Pore nur durch das Passieren einer kleinen Pore oder durch ein kleineres Porenfenster desorbieren kann. Schematisch ist dies in Abbildung 61 gezeigt.

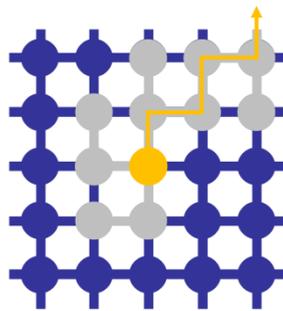


Abbildung 61: Die Desorption aus der gelben Pore ist nur durch das Passieren der kleineren Porenhälse der angrenzenden Poren möglich. Darstellung von Felix Brieler, verwendet unter freundlicher Genehmigung.

Im Folgenden sind die *scanning*-Messungen von C<sub>20</sub>-B- und C<sub>18</sub>-DVB-PMO gezeigt. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit denen von C<sub>18</sub>-MCM-41, welche im Anhang einzusehen sind.

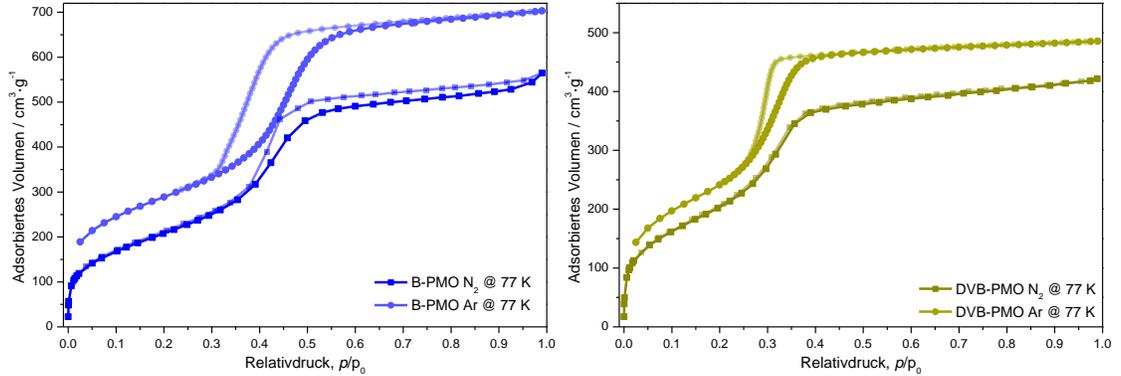


Abbildung 62: Ar- und N<sub>2</sub>-Isothermen bei 77 K. Links C<sub>20</sub>-B-PMO, rechts C<sub>18</sub>-DVB-PMO. Die Ar-Isotherme von C<sub>20</sub>-B-PMO ist um 100 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, die von C<sub>18</sub>-DVB-PMO um 50 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> auf der Ordinate verschoben.

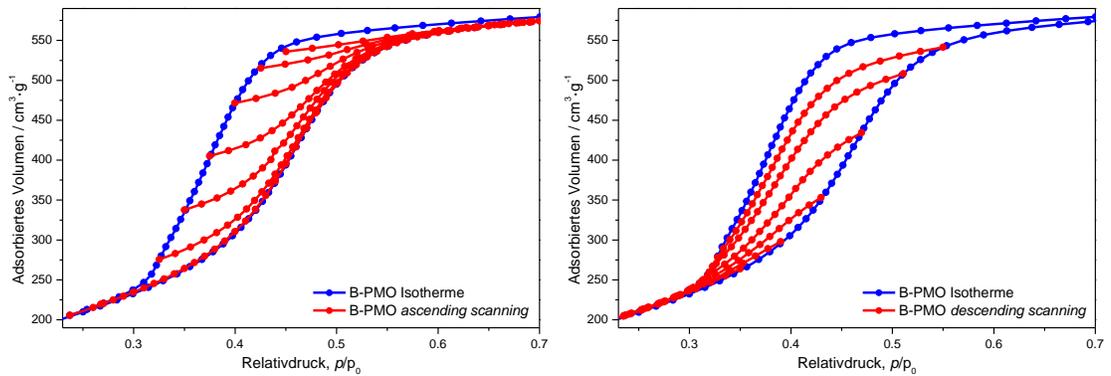


Abbildung 63: Ar-Isotherme und *ascending-scanning*-Messungen (links), sowie *descending-scanning*-Messungen (rechts) von C<sub>20</sub>-B-PMO bei 77 K.

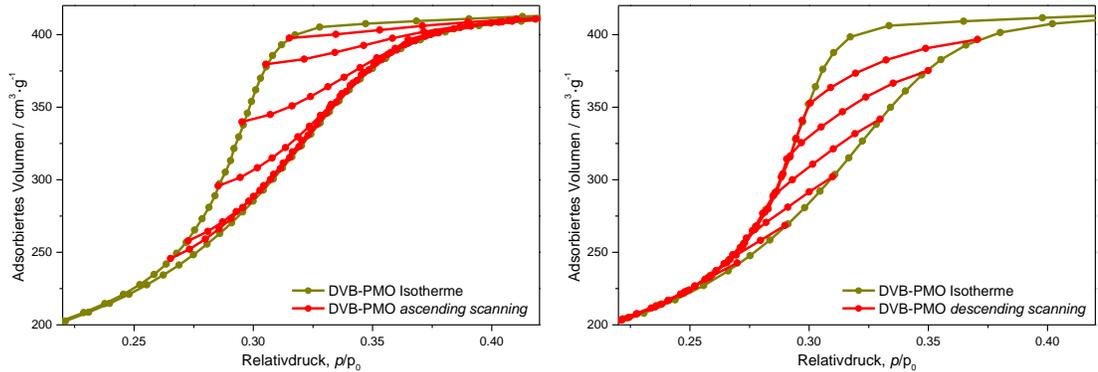


Abbildung 64: Ar-Isotherme und *ascending-scanning*-Messungen (links), sowie *descending-scanning*-Messungen (rechts) von C<sub>18</sub>-DVB-PMO bei 77 K.

In der Abbildung 63 sind links die *ascending-scanning*-Messungen, also das *scanning* der Adsorption und rechts die *descending-scanning*-Messungen also das *scanning* der Desorption gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Messungen der C<sub>20</sub>-B-PMO-Probe im Falle der *ascending*- und der *descending*-Messungen einen *converging*-Verlauf zeigen. Die Messungen von C<sub>18</sub>-MCM-41 lieferten genau die gleichen Ergebnisse. Da es sich bei den Poren der beiden Materialien der Theorie nach um eindimensionale Zylinderporen

handelt, welche voneinander unabhängig sind, da sie keine Verbindungen aufweisen, wurde für die *scanning*-Messungen ein *crossing* erwartet. Einige Beispiele in der Literatur beschäftigen sich mit demselben Phänomen, welches auch bei anderen MCM-41- und SBA-15-Materialien beobachtet wurde. Der Erklärungsversuch für die unerwarteten Verläufe von *scanning*-Messungen dieser Materialien ist der "*single-pore blocking effect*", also der einzelporige Blockierungseffekt.<sup>[207-209]</sup> Im Gegensatz zum herkömmlichen *pore-blocking*, bei welcher eine größere Pore durch eine kleinere Pore blockiert wird (Siehe auch Kapitel 3.2.2) ist beim einzelporigen Blockierungseffekt nur eine von anderen Poren unabhängige Pore involviert. Diese Pore weist jedoch Unregelmäßigkeiten in ihrem Durchmesser entlang der Längsachse der Pore auf. Dies ist in folgender Abbildung schematisch dargestellt.

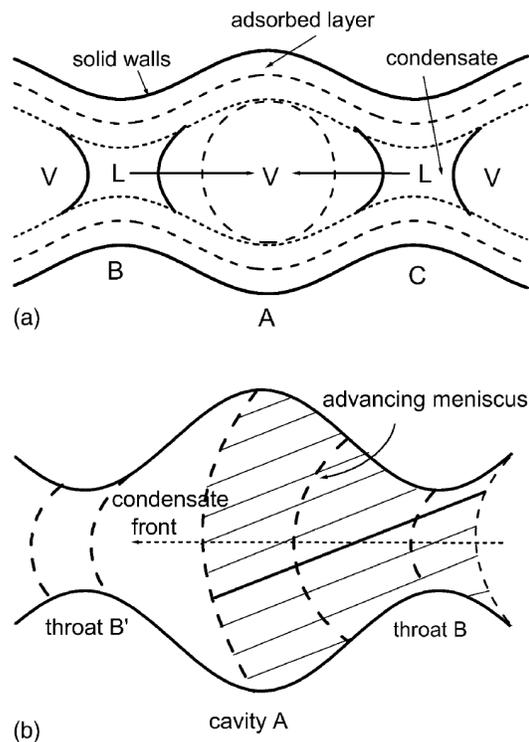


Abbildung 65: Schematische Darstellung der komplexen Kondensationsvorgänge innerhalb einer gewellten, zylindrischen Pore: (a) Die flüssig (L) - gas (V) -Menisken, die zuerst an den Halsen B und C erscheinen, rücken in Richtung der Ausbuchtung A vor und füllen sie vollständig mit Kondensat auf. (b) Ein L-V-Meniskus wird zuerst am Hals B gebildet und bewegt sich dann in den Hohlraum A und den Hals B'. Verwendet nach freundlicher Genehmigung von Elsevier.<sup>[209]</sup>

Dieses Bild einer welligen Porenoberfläche ist für die PMOs mit pseudokristallinen Porenwänden durch die Heterogenität der Porenwand sehr gut nachvollziehbar, da sich in diesen Poren organische und anorganische Bereiche entlang der Porenachse abwechseln. Während der Synthese wirken sehr unterschiedliche Wechselwirkungen

zwischen den Tensidmizellen und den organischen Brücken der PMO-Präkursoren, sowie den anorganischen Silicaspezies. Deshalb ist es möglich, dass sich dies auch in Unterschieden der Porengröße von organischen bzw. anorganischen Bereichen der Pore ausdrücken könnte, was zu einer Welligkeit der Porenwände führen würde. Hinzu kommt, dass auch bei exakt gleichen Porengrößen des organischen bzw. anorganischen Bereichs einer Pore unterschiedliche Adsorptionspotentiale der jeweiligen Wandmaterialien zu leicht unterschiedlichen Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen führen würden. Die  $N_2$ -Sorptionsmessungen zeigen für die PMOs etwas breitere Porengrößenverteilungen, welche sowohl von unterschiedlich großen Poren mit jeweils demselben Durchmesser, als auch von Poren, welche entlang der Porenachse unterschiedliche Durchmesser haben können hervorgerufen worden sein können. Daher ist die Erklärung der *scanning*-Messungen über einzelporige Blockierungseffekte zutreffend.

Die Messungen der  $C_{18}$ -DVB-PMO-Probe zeigt im Falle der *ascending-scanning*-Messungen einen *converging*- und im Falle der *descending-scanning*-Messungen eher einen *crossing*-Verlauf. Dies liegt jedoch nicht an wesentlich einheitlicheren Porengrößen im Falle von DVB-PMO, sondern daran, dass der Porendurchmesser des  $C_{18}$ -DVB-PMO mit 3.8 nm genau an der Grenze liegt, bei welcher eine Hysterese bei Argon bei 77 K auftritt.<sup>[210]</sup> Diese Grenze ist auch durch den Relativdruck von  $\approx 0.27$  definiert. Das bedeutet, dass der Desorptionsteil der Hysterese nicht vollständig aufgelöst wird und mit einem anderen Adsorptiv oder bei tieferen Temperaturen noch zu geringeren Relativdrücken verschoben sein würde. Deshalb kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob die *descending-scanning*-Messungen eher einen *crossing*- oder *converging*-Verlauf zeigen würden. Da die *ascending*-Messungen jedoch eindeutig einen *converging*-Verlauf zeigen ist davon auszugehen, dass die *descending*-Messungen dies ebenfalls tun würden. Deshalb gilt auch für das DVB-PMO die Erklärung über einzelporige Blockierungseffekte.

### 4.3 Hydrophilie der porösen Materialien: Wasserdampfsorption

Da Wasser ein Adsorptiv ist, welches Sensitivität bezüglich unterschiedlicher Oberflächenpolaritäten zeigt, eignet sich die  $H_2O$ -Sorptions ideal, um die Materialien zu charakterisieren, welche im Zuge der dieser Dissertation zugrundeliegenden Arbeit synthetisiert wurden. Wie schon im vorrangegangenen Kapitel beschrieben, ähneln sich alle Materialien hinsichtlich ihrer Porosität und Porenanordnung, einzig die

## 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Oberflächenchemie, wie z. B. die Polarität und damit einhergehend die Hydrophilie wurden variiert. Darüber hinaus wurden von jedem Material Proben mit unterschiedlichen Porengrößen hergestellt, um einerseits zu Materialien zu gelangen, welche die gleiche Porengröße, jedoch unterschiedliche Oberflächenpolaritäten aufweisen und andererseits Materialien vergleichen zu können, bei welchen die Oberflächenpolarität dieselbe ist und sich Abhängigkeiten der Porengröße untersuchen lassen. In den folgenden Abbildungen sind vergleichend N<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen von MCM-41 und B-PMO gezeigt.

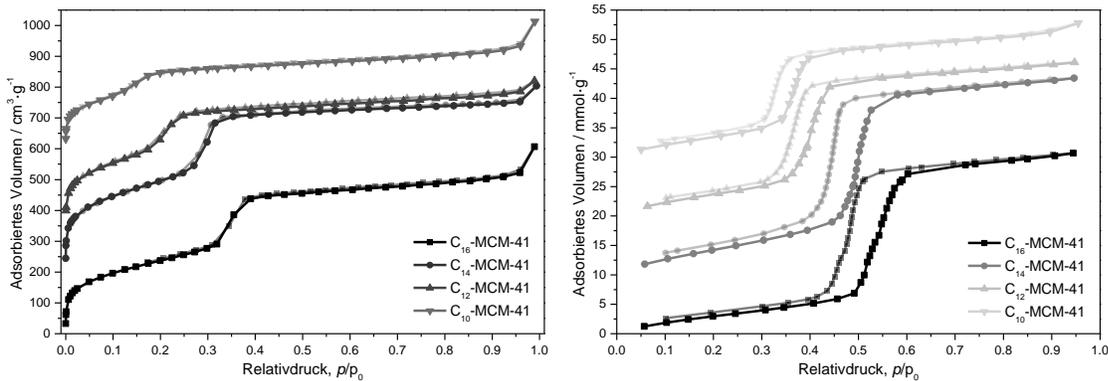


Abbildung 66: Vergleich zwischen N<sub>2</sub> bei 77 K (links) und H<sub>2</sub>O bei 25 °C (rechts) als Adsorptiv verschiedener MCM-41-Silicamaterialien. Die Isothermen sind zur besseren Sichtbarkeit um einen konstanten Betrag auf der Ordinate verschoben.

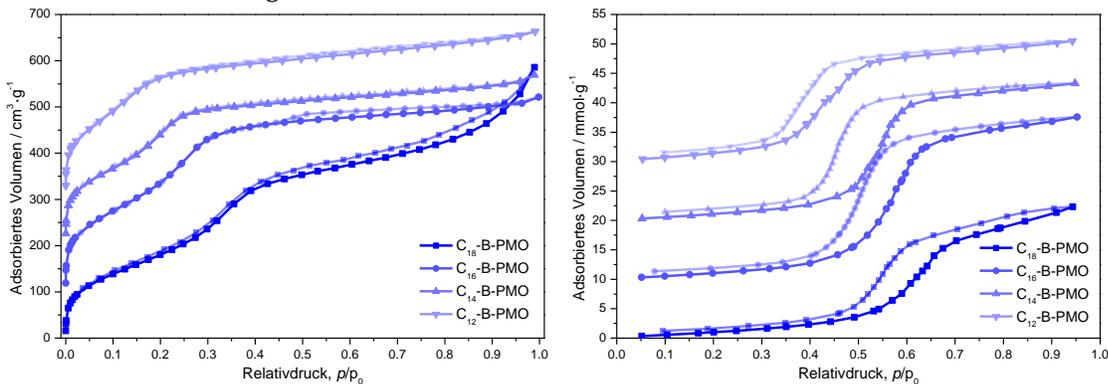


Abbildung 67: Vergleich zwischen N<sub>2</sub> bei 77 K (links) und H<sub>2</sub>O bei 25 °C (rechts) als Adsorptiv verschiedener B-PMOs. Die Isothermen sind zur besseren Sichtbarkeit um einen konstanten Betrag auf der Ordinate verschoben.

Der Vergleich zwischen N<sub>2</sub> bei 77 K und H<sub>2</sub>O bei 25 °C als Adsorptiv verschiedener MCM-41-Silicamaterialien in Abbildung 66 zeigt, dass sich die Isothermen desselben Materials mit unterschiedlichen Adsorptiven prinzipiell stark ähneln. Mit beiden Adsorptiven wird eine Typ-IV-Isotherme erhalten, in welcher ein steiler Porenkondensationsschritt zu verzeichnen ist. Vor und nach diesem Porenkondensationsschritt verlaufen die Isothermen parallel zur Abszisse. Allerdings

wird in der  $N_2$ -Sorptions eine Typ-IV(b)-Isotherme und in der  $H_2O$ -Sorptions eine Typ-IV(a)-Isotherme mit einer H1-Hysterese beobachtet. Außerdem wird mit Wasser bei 25 °C im Vergleich zu Stickstoff bei 77 K als Adsorptiv die Porenkondensation zu höheren Relativdrücken verschoben. Des Weiteren fällt auf, dass bei der  $N_2$ -Sorptions die Isotherme mit einer steilen Steigung bei sehr niedrigen Relativdrücken beginnt, bei der  $H_2O$ -Sorptions dies nicht der Fall ist. Dies spricht für eine höhere Affinität von Stickstoff bei 77 K zur Silicaoberfläche als Wasser bei 25 °C. Der Vergleich der beiden Adsorptive bei den B-PMOs liefert prinzipiell selbige Ergebnisse. Alles in allem lassen beide Messmethoden ein Material vermuten, welches hochporös ist und eine schmale, monomodale Porengrößenverteilung aufweist. Ansonsten lassen sich die beiden Messmethoden eher schlecht vergleichen, da die Stickstoffmessung bei der Siedetemperatur des Adsorptivs aufgenommen wurde, die Wassermessung bei einer Temperatur, welche 75 °C unterhalb des Siedepunkts liegt. Außerdem handelt es sich bei Wasser um ein Adsorptiv mit einem starken Dipolmoment, Stickstoff hingegen besitzt kein Dipolmoment. Dies führt dazu, dass die  $H_2O$ -Sorptions sensitiv auf Oberflächenpolaritäten poröser Materialien ist, die  $N_2$ -Sorptions jedoch nicht.

Um alle Proben untereinander vergleichen zu können, sollte aber nur der Beitrag der organischen Brücken zur Oberflächenpolarität untersucht werden, was eine einheitliche Beladung der anorganischen Bereiche der Porenwände mit Silanolgruppen voraussetzt.

#### 4.3.1 Zyklisierte Wasserdampfsorption

In Kapitel 3.2.3 wurde beschrieben, dass die Adsorption von Wasser an ein poröses, silicabasiertes Material zu Änderungen der Porenoberfläche führen kann. Dies passiert durch die Hydrolyse von Siloxanbrücken und führt zu einer höheren Anzahl von Silanolgruppen auf der Porenoberfläche der Materialien. Eine Zunahme der Anzahl von Silanolgruppen unter Rückgang der Siloxanbrücken macht das Material hydrophiler, da Silanolgruppen H-Brücken zu Wassermolekülen ausbilden können. Durch das mehrmalige Vermessen derselben Probe eines Materials mittels  $H_2O$ -Sorptions kann dies verfolgt werden. In Abbildung 68 sind exemplarisch die zyklisierten  $H_2O$ -Sorptionsmessungen von  $C_{12}$ -MCM-41 dargestellt.

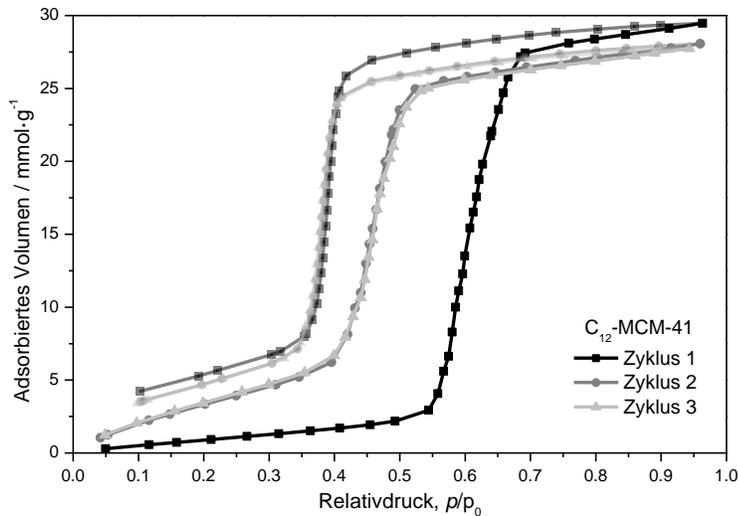


Abbildung 68: Zyklisierte H<sub>2</sub>O-Sorptionsmessungen bei 25 °C von C<sub>12</sub>-MCM-41.

Bei den MCM-41-Silicamaterialien erfolgt die Tensidentfernung durch Calcination bei 550 °C. Bei den verschiedenen PMO-Materialien ist dies nicht möglich, da sonst nicht nur die Tenside verbrennen, sondern auch die organischen Brücken Schaden nehmen würden. Dies bedeutet aber auch, dass die Porenoberfläche von frisch calciniertem MCM-41-Silica deutlich weniger Silanolgruppen aufweist als die der PMOs, da es durch die Calcination bei 550 °C zu einer Nachkondensation von synthesebedingten Oberflächen-Silanolgruppen kommt. Eine vollständig kondensierte Silica-Oberfläche ist stark hydrophob. Dies ist in Abbildung 68 bei dem Zyklus 1 zu sehen, da die Wasseraufnahme vor der Porenkondensation sehr gering ist. Zum Zeitpunkt der Messung war die Probe insofern noch unberührt, als dass keinerlei Messungen oder andere Untersuchungen mit der Probe durchgeführt wurden, welche zu einer starken Beladung der Probe mit Wasser geführt hätten. Die Zyklen 1–3 wurden mit genau derselben Probe direkt in Folge gemessen. Zwischen den Messungen wurde nicht bei hohen Temperaturen ausgeheizt, lediglich bei 25 °C und Vakuum getrocknet. Die Adsorptions- und Desorptionsteile der Isothermen aller drei Zyklen laufen bei niedrigen Relativdrücken nicht zusammen, was bedeutet, dass auch bei einem Relativdruck von 0.1 physisorbiertes Wasser an der Porenoberfläche verbleibt, welches jedoch durch die Trocknung im Vakuum zwischen den Messungen ausgetrieben werden konnte. Es ist zu erkennen, dass bei der Adsorption des Zyklus 1 bei niedrigen Relativdrücken wenig Wasser aufgenommen wird und bei Zyklus 2 und 3 mehr. Das entspricht den Erwartungen, da es durch die erste Adsorption von Wasser zu einer partiellen Hydrolyse der Porenoberfläche kommt und infolgedessen die Hydrophilie der

Oberfläche zunimmt. Die Zyklen 2 und 3 zeigen eine deutlich höhere Wasseraufnahme bei niedrigeren Partialdrücken als der Zyklus 1.

Aus der adsorbierten Wassermenge am *onset* der Porenkondensation und der spezifischen Oberfläche der Materialien lässt sich die oberflächenbezogene Wasserbeladung in Wassermolekülen pro Quadratnanometer spezifischer Oberfläche ( $N \text{ nm}^{-2}$ ) berechnen.<sup>[103]</sup> Wird dies für die C<sub>12</sub>-MCM-41 Probe durchgeführt, so wird ein Wert von  $1.9 N \text{ nm}^{-2}$  für den Zyklus 1 und ein Wert von 4.9, bzw.  $5.0 N \text{ nm}^{-2}$  für den Zyklus 2 bzw. 3 erhalten. Diese Werte können mit der Oberflächendichte von Silanolgruppen korreliert werden.<sup>[103]</sup> Die Silanol-Oberflächendichte von MCM-41-Silica wurde von anderen Forschern durch <sup>15</sup>N-Festkörper-NMR mit Pyridin als Sondenmolekül zu  $N_{\text{OH}} = 3 \text{ nm}^{-2}$  bestimmt.<sup>[211]</sup> Die für diese Studie verwendeten mesoporösen Silicamaterialien wurden nach der Synthese und Calcination bei 150 °C im Hochvakuum getrocknet und mit wasserfreiem Pyridin beladen. Es wurde nicht beschrieben, ob die Materialien nach der Synthese unter Inertbedingungen gelagert wurden, oder ob sie mit Umgebungsluft in Berührung kamen und somit eine partielle Rehydroxylierung durch Luftfeuchte stattfinden konnte. Die selbst ermittelten Werte von Wassermolekülen pro Quadratnanometer spezifischer Oberfläche liegen in demselben Bereich. Auffällig ist, dass der Wert aus dem Zyklus 1 mit  $1.9 N \text{ nm}^{-2}$  deutlich unter den Werten von 4.9, bzw.  $5.0 N \text{ nm}^{-2}$  für den Zyklus 2 bzw. 3 liegt. Da ein direkter Zusammenhang zu der Silanol-Oberflächendichte besteht ist dieser Befund ein weiterer Beweis für die Rehydroxylierung der spezifischen Oberfläche von silicabasierten Materialien durch die H<sub>2</sub>O-Sorption.

In den Zyklen 2 und 3 ist im Gegensatz zum Zyklus 1 auch die Porenkondensation zu niedrigeren Partialdrücken verschoben, was ebenfalls für eine gesteigerte Hydrophilie spricht. Dies hat auch zur Folge, dass die Hysterese von Zyklus 1 zu Zyklus 2 schmaler wird, da die Lage der Porendesorption deckungsgleich verläuft. Dies liegt daran, dass es schon während der ersten Adsorption zur Rehydroxylierung der Oberfläche kommt und auch die Desorption des Zyklus 1 aus einem vollständig rehydroxylierten Material stattfindet. Somit ist die Lage der Porendesorption nur noch von der Porengröße abhängig. Des Weiteren fällt auf, dass die maximal aufgenommene Menge an Wasser bei Zyklus 2 und 3 geringer ist als beim Zyklus 1. Der Zyklus 1 enthält jedoch auch die Wassermenge, welche für die Rehydroxylierung der Oberfläche benötigt wird, es handelt sich also zum Teil um chemisorbiertes Wasser. Dies bleibt auch beim Trocknen

der Probe gebunden. Da bei Zyklus 2 und 3 keine weitere Rehydroxylierung stattfindet, entfällt dieser Betrag und die Proben nehmen weniger Wasser auf. Die Zyklen 2 und 3 verlaufen über den gesamten Relativdruckbereich absolut deckungsgleich, was dafür spricht, dass die Rehydroxylierung der Oberfläche nach einem Wassersorptionszyklus vollständig abgelaufen ist und durch die wiederholte Vermessung der Probe keine weitere Veränderung der Porenoberfläche zu erwarten ist. Diese Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen anderer Forscher.<sup>[139]</sup>

Die gleichen Ergebnisse liefern zyklisierte H<sub>2</sub>O-Sorptionsmessungen von PMO-Materialien, wie die zyklisierte H<sub>2</sub>O-Sorption von C<sub>12</sub>-DVA-PMO, gezeigt in Abbildung 69.

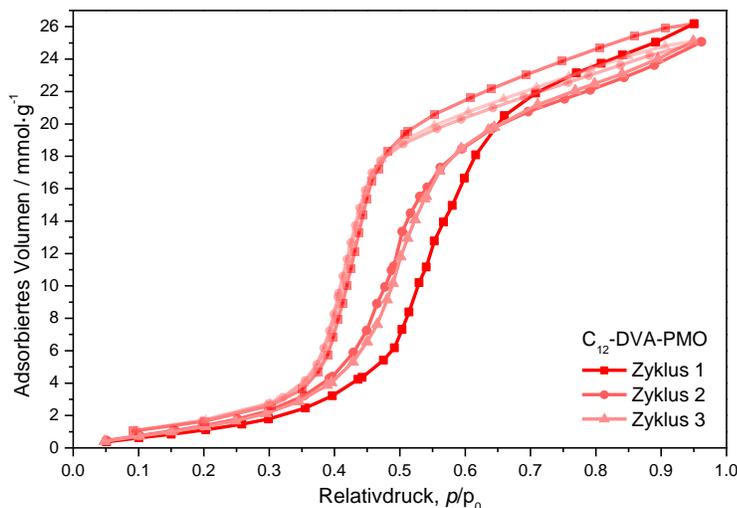


Abbildung 69: Zyklisierte H<sub>2</sub>O-Sorptionsmessungen bei 25 °C von C<sub>12</sub>-DVA-PMO.

Es fällt auf, dass der Unterschied der Wasseraufnahme bei geringen Relativdrücken und der Unterschied der Breite der Hysterese geringer ist als bei dem C<sub>12</sub>-MCM-41. Dies liegt an der schon erwähnten unterschiedlichen Tensidentfernung. Bei den PMOs wurde das Tensid per Extraktion mit Ethanol entfernt. Dadurch kommt es zu keiner Nachkondensation von synthesebedingten Silanolgruppen wie beim MCM-41, weshalb sich auf der PMO-Oberfläche mehr Silanolgruppen befinden und es kommt zu einer schwächeren Rehydroxylierung der Oberfläche durch die Wasserbeladung.

Wird auch von dieser Probe die Wasserbeladung in Wassermolekülen pro Quadratnanometer spezifischer Oberfläche berechnet, so wird ein Wert von 1,6 N nm<sup>-2</sup> für den Zyklus 1 und ein Wert von 1,8 N nm<sup>-2</sup> für den Zyklus 2 und 3 erhalten. Der Wert

steigt also auch vom Zyklus 1 zu den Zyklen 2 und 3 an. Dies liegt genauso wie bei der MCM-41-Silicaprobe an der Bildung von Silanolgruppen durch den Zyklus 1. Die Werte sind insgesamt niedriger, da weniger spezifische Oberfläche aus Silica besteht, da in PMOs auch die organischen Brücken zur Oberfläche beitragen.

Bei dem C<sub>12</sub>-DVA-PMO ist der Porenkondensationsschritt von Zyklus 2 im Gegensatz zu Zyklus 1 zu niedrigeren Relativdrücken verschoben, was ebenfalls für eine Rehydroxylierung der Porenoberfläche durch die erste H<sub>2</sub>O-Sorptionsmessung spricht. Auch die maximal aufgenommene Menge an Wasser ist im Zyklus 1 höher als bei den Zyklen 2 und 3. Auch hier ist dafür die Wassermenge verantwortlich, die für die Rehydroxylierung der Oberfläche benötigt wird. Diese bleibt chemisch als neue Silanolgruppen gebunden und kann durch mildes Trocknen bei 25 °C und Vakuum nicht entfernt werden. Die Zyklen 2 und 3 unterscheiden sich hingegen nicht, was bedeutet, dass es zu keiner weiteren Rehydroxylierung der Probe nach dem Zyklus 1 kommt.

Um eine einheitliche Silanolgruppenbeladungen der verschiedenen Materialien zu gewährleisten, wurde jede H<sub>2</sub>O-Sorptionsmessung mindestens zweimal gemessen und im Folgenden werden nur die zweiten Zyklen gezeigt und diskutiert.

#### 4.3.2 Wasserdampfsorption: unterschiedliche Porengrößen

In Abbildung 70 sind die Porendurchmesserverteilungen aus der N<sub>2</sub>-Sorptions von einigen MCM-41-Silica- und B-PMO-Materialien gezeigt. Wie zu erkennen ist, handelt es sich bei den ausgewählten Proben um Materialien mit unterschiedlichen Porendurchmessern. Die N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen dieser Materialien sind in Abbildung 66 und Abbildung 67 gezeigt und im Kapitel 4.3 tiefergehend diskutiert.

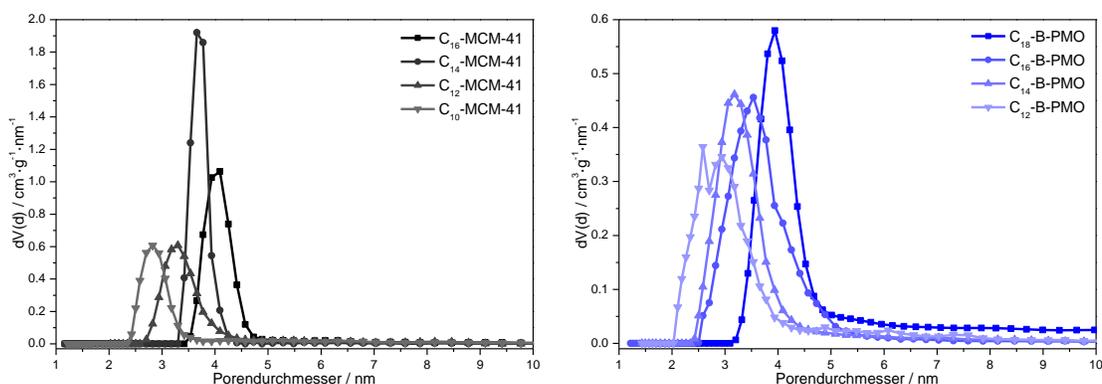


Abbildung 70: Porendurchmesserverteilungen der MCM-41-Silicamaterialien links und der B-PMO-Materialien rechts aus dem Quantachrome NLDFT-Kernel für die Adsorption von N<sub>2</sub> auf Silica bei 77 K, basierend auf einem zylindrischen Poren-Modell.

In Abbildung 71 sind exemplarisch die Adsorptionsäste der  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionsisothermen dieser Materialien zu sehen. Die kompletten Isothermen sind in Abbildung 66 und Abbildung 67 gezeigt. Weitere  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionsmessungen von allen anderen PMOs sind im Anhang einzusehen.

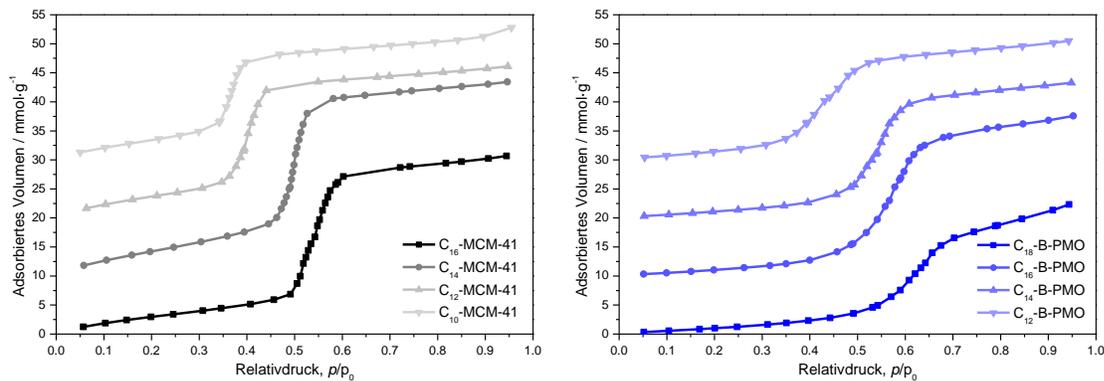


Abbildung 71: Adsorptionsäste der  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionsisothermen bei 25 °C von MCM-41 links und B-PMO rechts. Die Isothermen sind zur besseren Sichtbarkeit um einen konstanten Betrag auf der Ordinate verschoben.

Wie schon bei den  $\text{N}_2$ -Physisorptionsmessungen zu erkennen war, verschiebt sich auch bei den  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionsmessungen der Porenkondensationsschritt mit kleiner werdenden Porengrößen zu geringeren Relativdrücken. Dies ist genau der erwartete Effekt und analog zu anderen Gassorptionen zu erklären, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben.

#### 4.3.3 Wasserdampfsorption: unterschiedliche Oberflächenpolarität

Im Unterschied zu  $\text{N}_2$ - oder Ar-Sorption ist bei der  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptions neben der Porengröße auch die Oberflächenpolarität und damit die Hydrophilie für die Lage des Porenkondensationsschritts verantwortlich. Dieser Effekt ist vor allem dann gut zu beobachten, wenn die  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionsisothermen von verschiedenen Materialien mit unterschiedlichen Oberflächenpolaritäten, jedoch derselben Porengröße verglichen werden. Bei  $\text{N}_2$ -Sorptionsmessungen tritt der Porenkondensationsschritt von unterschiedlichen Materialien mit derselben Porengröße bei dem gleichen Relativdruck auf. Dies ist in den  $\text{N}_2$ -Sorptionsisothermen in Abbildung 72 gezeigt.

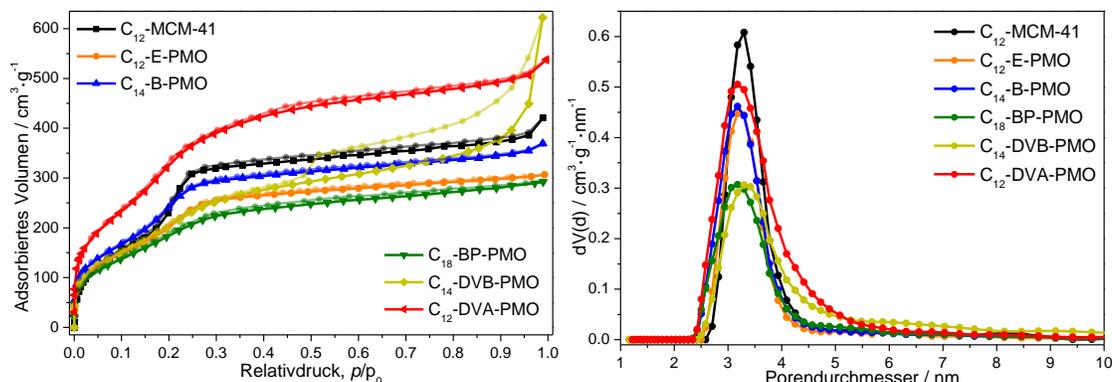


Abbildung 72 links: N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen (77 K) verschiedener Materialien. Rechts: Porendurchmesserverteilungen der verschiedenen Materialien aus dem Quantachrome NLDFT-Kernell für die Adsorption von N<sub>2</sub> auf Silica bei 77 K, basierend auf einem zylindrischen Porenmodell.

Die Porendurchmesserverteilungen der in Abbildung 72 gezeigten Materialien stimmen sehr gut überein und haben alle einen mittleren Wert von  $\approx 3.2$  nm. Alle Materialien zeigen typische Typ IV(b)-Isothermen. Der Porenkondensationschritt in den N<sub>2</sub>-Isothermen aller Materialien liegt bei  $p/p_0 = 0.2$ . Da die Porengröße der Materialien unter der kritischen Porengröße für das Auftreten einer Hysterese liegt, zeigen die Isothermen keine Hysterese. Einzig das C<sub>14</sub>-DVB-PMO zeigt eine Hysterese in einem relativ hohen Druckbereich, diese ist allerdings nicht von den hexagonal geordneten Mesoporen aus dem Flüssigkristall-Templat-Mechanismus verursacht, sondern wird durch intrapartikuläre Poren der Pulverpackung des Materials hervorgerufen. Werden nun die N<sub>2</sub>-Isothermen mit den Isothermen der H<sub>2</sub>O-Sorption verglichen, sind starke Unterschiede sichtbar.

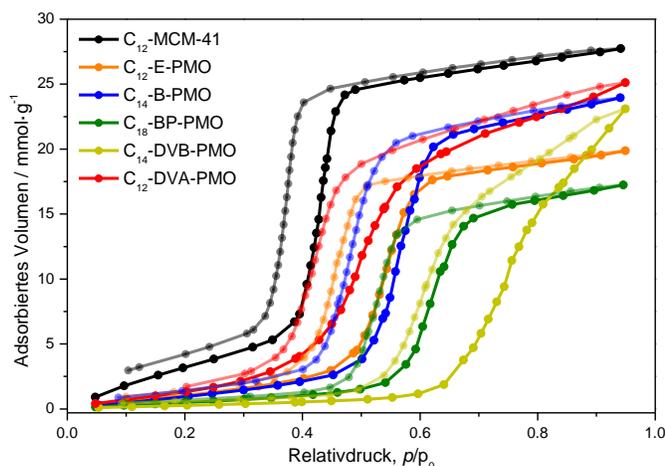


Abbildung 73: H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen (25 °C) von MCM-41 und allen PMOs mit einem Porendurchmesser von  $\approx 3.2$  nm.

Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionsisothermen aller Materialien zeigen eine typische Typ IV(a)-Isotherme mit einer H1-Hysterese. Das Auftreten einer Hysterese bei der  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionsisotherme im Gegensatz zur  $\text{N}_2$ -Sorptionsisotherme liegt an unterschiedlichen Messparametern und vor allem an den schon erwähnten unterschiedlichen Temperaturen der Messungen. Für die hier gezeigten Materialien ist 77 K bei der  $\text{N}_2$ -Sorption eine Temperatur oberhalb und 25 °C bei der  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorption eine Temperatur unterhalb der kritischen Kapillartemperatur.<sup>[205]</sup> Auch die  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionsisotherme des  $\text{C}_{14}$ -DVB-PMO unterscheidet sich in einem Punkt von den Isothermen der anderen PMOs. Nach dem Porenkondensationsschritt ist bei allen anderen Isothermen das Erreichen eines Plateaus erkennbar, bei der Isotherme des  $\text{C}_{14}$ -DVB-PMOs ist dies nicht der Fall. Dies liegt wahrscheinlich an der Anwesenheit der intrapartikulären Porosität, welche schon in der  $\text{N}_2$ -Sorptionsisotherme zu erkennen war. Neben dem Auftreten von Hysterese bei der  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorption unterscheidet sich vor allem die Lage der Porenkondensationsschritte beim Vergleich der beiden Adsorptive. Dies wird umso deutlicher, wenn nur die Adsorptionsäste der Isothermen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptions verglichen werden.

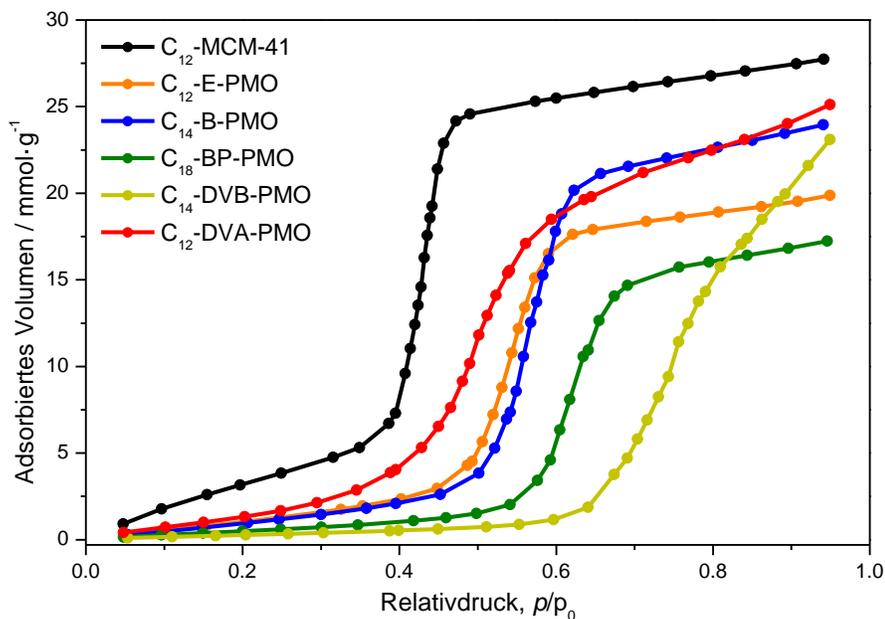


Abbildung 74: Adsorptionsäste der  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionsisothermen (25 °C) von MCM-41 und allen PMOs mit einem Porendurchmesser von  $\approx 3.2$  nm.

In Abbildung 74 sind die Adsorptionsäste der  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionsisothermen von allen Materialien mit  $\approx 3.2$  nm Porendurchmesser abgebildet. Wie unschwer zu erkennen ist, liegt der Porenkondensationsschritt von allen Materialien mit  $\approx 3.2$  nm

Porendurchmesser nicht bei demselben Relativdruck, wie dies bei N<sub>2</sub>- oder Ar-Sorptionsmessungen der Fall sein würde, sondern er ist für jedes Material anders, was an den unterschiedlichen Oberflächenpolaritäten und dadurch auch an den unterschiedlichen Hydrophilen der Materialien liegt.

Um die Hydrophilie der Materialien zu vergleichen, wurden zunächst zwei literaturbekannte Methoden angewandt, welche im Kapitel 3.2.3 beschrieben wurden. Zum einen wurde die prozentuale BET-Oberflächenbeladung mit Wasser nach Brunauer<sup>[159]</sup> berechnet, zum anderen der Hydrophilieindex nach Thommes<sup>[141]</sup> aufgestellt. Für die Berechnung des Hydrophilieindex nach Thommes wurde ein Relativdruck von  $p/p_0 = 0.85$  verwendet, um zu gewährleisten, dass sowohl bei der N<sub>2</sub>-Sorptions, als auch bei der H<sub>2</sub>O-Sorption die Mesoporen vollständig gefüllt sind. Außerdem entspricht der Relativdruck einem Punkt in der H<sub>2</sub>O-Adsorptionsisotherme des C<sub>14</sub>-DVB-PMO, an welchem die Mesoporen gefüllt sind, die Adsorption in die zwischenpartikulären Poren gerade beginnt. Diesen Punkt zu bestimmen gestaltet sich sehr schwierig, weshalb die Werte für die C<sub>14</sub>-DVB-PMO-Probe mit Vorsicht zu genießen sind. Die folgende Abbildung und Tabelle zeigen die Ergebnisse dieser Berechnungen.

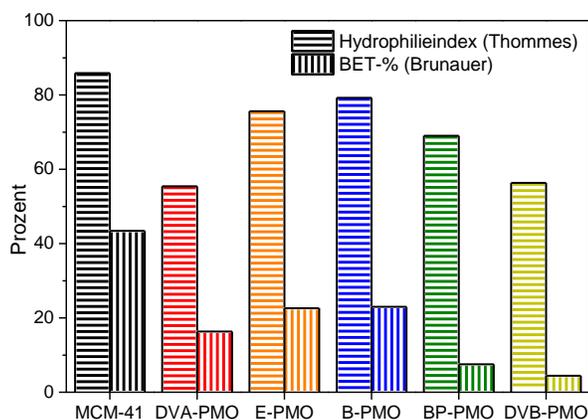


Abbildung 75: Hydrophilieindex nach Thommes und prozentuale BET-Oberflächenbeladung mit Wasser nach Brunauer der verschiedenen Materialien mit einem Porendurchmesser von  $\approx 3.2$  nm.

Tabelle 7: Hydrophilieindex nach Thommes ( $X_{0.85}$ ) und prozentuale BET-Oberflächenbeladung mit Wasser nach Brunauer (%-BET) der verschiedenen Materialien mit einem Porendurchmesser von  $\approx 3.2$  nm.

Material	$X_{0.85}$ Thommes	%-BET Brunauer
<b>MCM-41</b>	86	43
<b>DVA-PMO</b>	55	16
<b>E-PMO</b>	76	23
<b>B-PMO</b>	79	23
<b>BP-PMO</b>	69	7.5
<b>DVB-PMO</b>	56	4.5

Beide Herangehensweisen zeigen denselben Trend: MCM-41 hat die höchsten Werte und ist somit am hydrophilsten. Werden die PMOs mit nur aus Kohlenwasserstoffen bestehenden, aromatischen Brücken vergleichend betrachtet, so stimmt der Trend mit der Erwartung überein und ein Material mit größerer, organischer Brücke hat eine hydrophobere Oberfläche, *ergo* einen niedrigeren Wert des Hydrophilieindex nach

Thommes, sowie eine niedrigere prozentuale BET-Oberflächenbeladung mit Wasser nach Brunauer. Nur die Werte des E-PMO liegen etwas unter den Werten des B-PMO und entsprechen daher nicht den Erwartungen. Für beide Berechnungen werden allerdings Daten aus der N<sub>2</sub>-Sorptions mit Daten aus der H<sub>2</sub>O-Sorption verglichen, wodurch die Fehler beider Messungen berücksichtigt werden müssten. Die Unterschiede der Werte von E-PMO und B-PMO könnten also innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Allerdings hat das DVA-PMO mit  $X_{0.85} = 55$  den niedrigsten Hydrophilieindex nach Thommes und mit 16 % eine mittlere BET-Oberflächenbeladung mit Wasser nach Brunauer. Dieser Befund widerspricht den Erwartungen des Autors, da die primäre Aminogruppe für eine gesteigerte Hydrophilie sorgen sollte. Eventuell sollte für eine genauere Berechnung Werte aus der Ar-Sorption, statt aus der N<sub>2</sub>-Sorptions herangezogen werden, da diese verlässlichere spezifische Oberflächen liefern, so wie es Thommes *et al.* es bei der Bestimmung des Hydrophilieindex getan hat.<sup>[141]</sup> Es scheint jedoch wahrscheinlicher, dass sich diese Methoden nur auf sehr ähnliche Materialien anwenden lassen. So wurde der Hydrophilieindex anhand von Messungen an Zeolithproben entwickelt, welche unterschiedliche Si/Al-Verhältnisse aufwiesen, jedoch aus demselben Material durch postsynthetische Verfahren erhalten wurden.<sup>[141]</sup> Dies bedeutet, dass die Proben eine weitgehend identische Porosität aufweisen. In einer weiteren Veröffentlichung wird der Hydrophilieindex für zwei Kohlenstoffmaterialien angegeben und diskutiert, jedoch für zwei PMO-Materialien mit stark ähnlicher Porosität und unterschiedlichen organischen Brücken nicht erwähnt, obwohl der Unterschied der Hydrophilie der beiden PMOs durchaus thematisiert wird.<sup>[140]</sup> Dies legt die Vermutung nahe, dass eine Auswertung der H<sub>2</sub>O-Sorption mithilfe des Hydrophilieindex nach Thommes und der prozentuale BET-Oberflächenbeladung mit Wasser nach Brunauer für durch verschiedene Synthesen erhaltene Materialien nicht anwendbar sind und die Bestimmung der Reihenfolge der Oberflächenhydrophilie der Materialien auf anderem Wege erfolgen muss.

In der schon erwähnten Arbeit von Thommes *et al.*, in welcher die beiden PMO-Materialien hinsichtlich ihrer Oberflächenchemie und Hydrophobie verglichen wurden, geschah dies ausschließlich anhand der H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen.<sup>[140]</sup> Es wurde zum einen die Lage der Porenkondensation betrachtet und zum anderen die adsorbierte Menge an Wasser vor der Porenkondensation. Diese Vorgehensweise wird im Folgenden auf die hier diskutierten Messungen übertragen.

Die H<sub>2</sub>O-Adsorptionsisothermen zeigen prinzipiell sigmoidale Verläufe. Aus einer Sigmoidfunktion kann durch Anpassung sehr einfach und präzise der Wendepunkt bestimmt werden. Neben dem Wendepunkt ist der *onset* des Porenkondensatonschritts eine gängige Größe zur Bestimmung des Anfangsdrucks der Porenkondensation. Auch dieser lässt sich aus den Adsorptionsisothermen durch Anpassung berechnen. Beide Parameter können dazu genutzt werden, die Isothermen der einzelnen Materialien vergleichend zu betrachten. Die Reihenfolge des *onsets* und des Wendepunkts der Porenkondensatonschritte ist die folgende: MCM-41, DVA-PMO, E-PMO, B-PMO, BP-PMO, DVB-PMO. Die Adsorption von Wasser bei geringen Relativdrücken kann auch als Maß für die Hydrophilie von Materialien genutzt werden.<sup>[151]</sup> Wird der Wert der Wasseraufnahme bei einem Relativdruck von 0.3 (also vor dem Porenkondensatonschritt bei allen Materialien) verglichen, nachdem auf die maximale Wasseraufnahme der jeweiligen Probe normiert wurde, ergibt sich dieselbe Reihenfolge wie bei den Porenkondensatonschritten. In Tabelle 8 sind diese Daten aufgelistet und in Abbildung 76 graphisch dargestellt, welche die Reihenfolge der Hydrophilie der Materialien bestätigen.

Tabelle 8: Werte der auf die maximale Wasseraufnahme der jeweiligen Probe normierten Adsorption bei  $p/p_0 = 0.3$ , sowie dem *onset* und dem Wendepunkt des Kapillarkondensatonschrittes von den verschiedenen Materialien mit einem Porendurchmesser von  $\approx 3.2$  nm.

<b>Material</b>	<b>norm. Ads bei 0.3 / cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></b>	<b><i>onset</i> p/p<sub>0</sub></b>	<b>Wendepunkt p/p<sub>0</sub></b>
<b>MCM-41</b>	0.18	0.38	0.41
<b>DVA-PMO</b>	0.092	0.41	0.49
<b>E-PMO</b>	0.088	0.48	0.54
<b>B-PMO</b>	0.061	0.51	0.57
<b>BP-PMO</b>	0.044	0.56	0.62
<b>DVB-PMO</b>	0.017	0.65	0.75

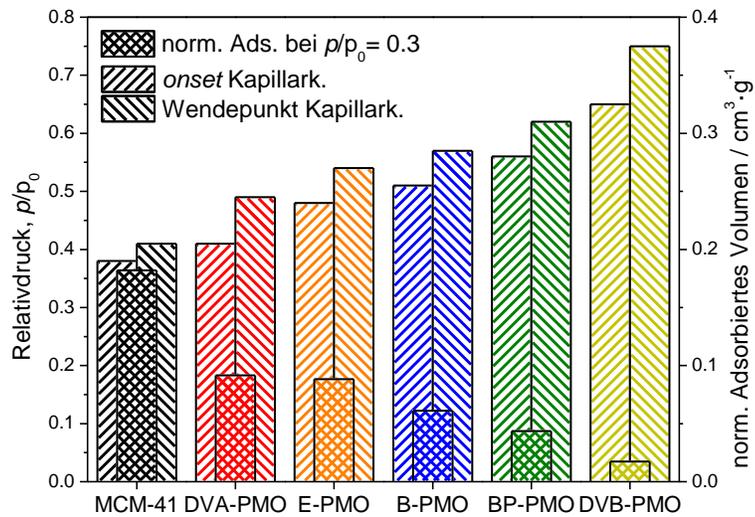


Abbildung 76: Graphische Darstellung der auf die maximale Wasseraufnahme der jeweiligen Probe normierten Adsorption bei  $p/p_0 = 0.3$ , sowie dem *Onset* und dem Wendepunkt des Kapillarkondensationschrittes von den verschiedenen Materialien mit einem Porendurchmesser von  $\approx 3.2$  nm.

Je hydrophiler die Porenoberfläche des Materials ist, desto mehr Wasser wird bei einem bestimmten Relativdruck adsorbiert. Dies spiegelt sich erwartungsgemäß bei den normierten Adsorptionen wider, aber auch die Unterschiede der Lage der Kapillarkondensation sind dadurch zu erklären. Wird schon bei geringeren Relativdrücken mehr Wasser adsorbiert, kommt es auch bei vergleichsweise geringeren Relativdrücken zur Kapillarkondensation. Die Reihenfolge verläuft auch den Erwartungen des Autors entsprechend. Das nur aus Silica bestehende Material MCM-41 hat die höchste Dichte an Silanolgruppen auf der Porenoberfläche und ist damit das hydrophilste Material. Dies wird deutlich, wenn die Anzahl der adsorbierten Wassermoleküle pro Porenoberfläche berechnet werden, wie schon im Kapitel 4.3.1 beschrieben wurde.<sup>[103]</sup>

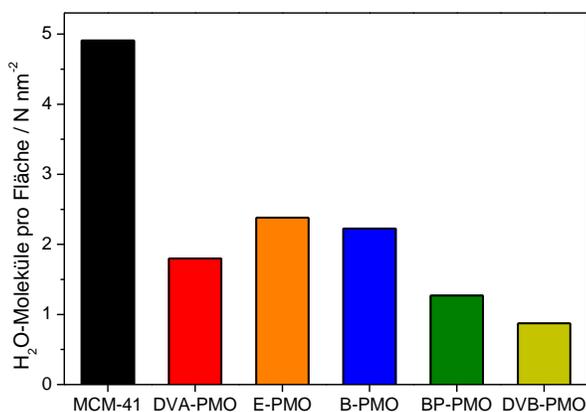


Abbildung 77: Anzahl der adsorbierten Wassermoleküle pro Porenoberfläche von den verschiedenen Materialien mit einem Porendurchmesser von  $\approx 3.2$  nm.

Tabelle 9: Anzahl der adsorbierten Wassermoleküle pro Porenoberfläche von den verschiedenen Materialien mit einem Porendurchmesser von  $\approx 3.2$  nm.

Material	H <sub>2</sub> O-Molek. pro Fläche / N nm <sup>-2</sup>
<b>MCM-41</b>	4.9
<b>DVA-PMO</b>	1.8
<b>E-PMO</b>	2.4
<b>B-PMO</b>	2.2
<b>BP-PMO</b>	1.3
<b>DVB-PMO</b>	0.87

Die Anzahl der adsorbierten Wassermoleküle pro Porenoberfläche korreliert mit der Oberflächendichte an Silanolgruppen.<sup>[103]</sup> Die Oberflächendichte an Silanolgruppen nimmt also erwartungsgemäß mit größer werdenden organischen Brücken ab, wenn diese nur aus Kohlenwasserstoffen bestehen. Dies liegt daran, dass die Anzahl an Silicaeinheiten pro organischer Brücke konstant ist, die Brücke selber von Material zu Material jedoch wächst. Somit nimmt das Verhältnis von Silica zu Organik bei größer werdender organischer Brücke stetig ab und nur an den Silicabereichen der Porenwand können Silanolgruppen existieren. Interessant ist wiederum der Vergleich zwischen DVA- und DVB-PMO. Die organischen Brücken sind genau gleich lang, daher sollte auch das Verhältnis zwischen organischer und anorganischer Porenwand identisch sein. Bei gleicher Oberflächendichte an Silanolgruppen, wovon nach dem ersten zur Konditionierung benutzten Wassersorptionszyklus auszugehen ist, sollte also auch die Anzahl der adsorbierten Wassermoleküle pro Porenoberfläche gleich sein. Der Wert für das DVA-PMO liegt aber mit  $1.8 \text{ N nm}^{-2}$  um mehr als das Doppelte höher als der Wert für das DVB-PMO mit  $0.87 \text{ N nm}^{-2}$ . Das bedeutet, dass bei dem DVA-PMO Wassermoleküle nicht nur an den Silanolgruppen adsorbieren, sondern auch an den polaren Aminogruppen des Anilins. Eine weitere Erklärung könnte natürlich sein, dass auf der DVA-PMO-Oberfläche mehr Silanolgruppen gebildet wurden, allerdings sollte dies nicht der Fall sein, da die Nachbehandlung der beiden Materialien die gleiche ist.

Wird wieder die Abfolge der Materialien aus Abbildung 76 betrachtet, so ist zu erkennen, dass die PMOs mit den nur aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Brücken eine gesteigerte Hydrophobie zeigen, je größer die organische Brücke ist. Einzig der

Umstand, dass DVB-PMO hydrophober ist als BP-PMO ist interessant, da die Brücke des BP-PMO ein höheres Molekulargewicht von  $152 \text{ g mol}^{-1}$  aufweist als die Brücke von DVB-PMO mit  $128 \text{ g mol}^{-1}$ . Die Länge der Brücken unterscheidet sich jedoch kaum, wie aus den P-XRD-Messungen der PMOs ersichtlich war. Dies zeigt, dass die hydrophoben Bereiche, bzw. deren relative Flächenanteile an der Porenwand wichtiger für die Adsorption von Wasser scheinen, als der Massenanteil der Organik des Materials. Dabei reicht es allerdings nicht aus, nur die Porenwandflächen zu berücksichtigen, die Art der organischen Gruppe ist in jedem Fall der stärkste Faktor bei der Betrachtung der Oberflächenhydrophobie.

Umso spannender ist nun die Tatsache, dass sich das DVA-PMO bei weitem am hydrophilsten von allen untersuchten PMOs zeigt, obwohl es genauso aufgebaut ist wie das DVB-PMO. Der einzige Unterschied ist, dass ein Wasserstoffatom am Benzolring durch ein primäres Amin substituiert ist. Dieses Amin kann unter den gegebenen Umständen sehr gut H-Brücken mit adsorbierten Wassermolekülen ausbilden, was für die gesteigerte Hydrophilie dieses PMOs verantwortlich ist. Die beiden Materialien DVA-PMO und DVB-PMO eignen sich deshalb also sehr gut um den Einfluss der Hydrophilie, bzw. der Oberflächenpolarität eines porösen Materials auf Gastspezies wie Wasser zu untersuchen, wobei alle anderen Eigenschaften der beiden Materialien, wie Porenordnung und daher auch Oberflächenkrümmung der Porenwand, spezifische Oberfläche und Porengröße vergleichbar sind.

### 4.3.4 Temperaturabhängige Wasserdampfsorption

Wie schon in Kapitel 3.2.3 beschrieben wurden schon temperaturabhängige  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptions an verschiedenen mikro- und mesoporösen Kohlenstoffmaterialien durchgeführt, mit dem Ergebnis, dass für Kohlenstoffe, als sehr hydrophobe Materialien, ein anderer Porenfüllungsmechanismus gilt als für die  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptions an hydrophilen Materialien oder die Sorptions von einfachen Adsorptiven wie Stickstoff oder Argon an porösen Materialien. Bei den letztgenannten füllen sich die Poren durch die Kapillarkondensation, bei der Adsorption von Wasser in mesoporösen Kohlenstoffen läuft die Porenfüllung über den Wasser-Cluster-Mechanismus. Temperaturabhängige  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionsuntersuchungen an silicabasierten Materialien wurden nach bestem Wissen des Autors noch nicht veröffentlicht. Um die Ergebnisse für die stark hydrophoben Kohlenstoffmaterialien mit hydrophilem Silica und unterschiedlich hydrophilen PMOs zu vergleichen, wurden temperaturabhängige  $\text{H}_2\text{O}$ -

Sorptionsmessungen von allen Materialien aufgenommen. Die Temperaturen dieser Messungen wurden dabei zuerst genauso gewählt wie sie von Thommes *et al.* gewählt wurden, also 25 °C, 35 °C und 45 °C.<sup>[140]</sup> Exemplarisch für die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen die temperaturabhängigen Messungen eines MCM-41-Silicamaterials, sowie von DVA- und BP-PMO gezeigt. Die Messungen der anderen PMOs sind im Anhang gezeigt. Es handelt sich bei den Materialien der hier abgebildeten Messungen um dieselben Proben wie im vorangegangenen Kapitel. Die N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen und die Porengrößenverteilungen dieser Materialien sind der Abbildung 72 zu entnehmen.

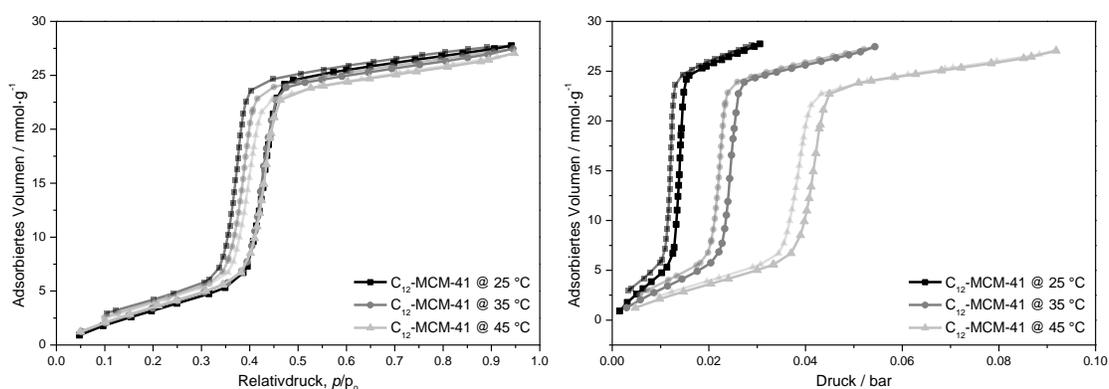


Abbildung 78: H<sub>2</sub>O-Sorption von C<sub>12</sub>-MCM-41 (D = 3.3 nm) bei 25, 35 und 45 °C, aufgetragen gegen den Relativdruck links und gegen den Realdruck rechts.

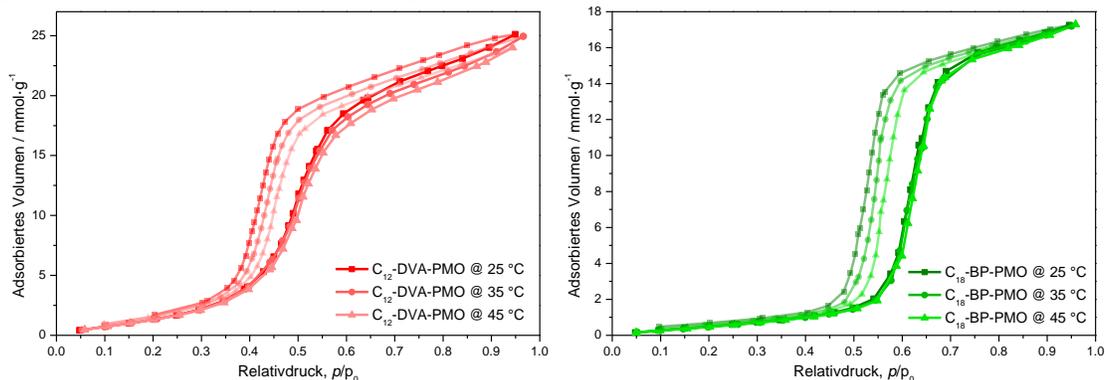


Abbildung 79: H<sub>2</sub>O-Sorption von C<sub>12</sub>-DVA-PMO (D = 3.3 nm) links und C<sub>12</sub>-BP-PMO (D = 3.2 nm) rechts bei 25, 35 und 45 °C

Werden die Isothermen der verschiedenen Materialien verglichen, so ist zu erkennen, dass bei der Isotherme des DVA-PMO die Hysterese am Hochdruckpunkt (ca.  $p/p_0 = 0.6$ ) nicht schließt, wie bei den anderen Proben. Dies ist durch interpartikuläre Porosität zu erklären. Des Weiteren ist zu erkennen, dass sowohl sehr hydrophobe Materialien, wie das BP-PMO, als auch sehr hydrophile Materialien, wie das MCM-41 und das DVA-PMO immer dasselbe Ergebnis liefern, nämlich eine von der Temperatur unabhängige Lage

der Porenfüllung und ein mit steigender Temperatur zu höheren Relativdrücken verschobener Desorptionsschritt bei der Porenleerung. Dies gilt für die Auftragung der Messungen gegen den Relativdruck, wird gegen den Realdruck aufgetragen ergibt sich eine starke Beeinflussung der Lage der gesamten Isotherme von der Temperatur, was an dem temperaturabhängigen Dampfdruck von Wasser liegt. Der Einfluss der Temperatur auf die Desorption aus den Mesoporen ist klassisch-physikochemisch zu erklären. Die Oberflächenspannung von Wasser, welche für die Ausbildung des Meniskus verantwortlich ist, sinkt mit steigender Temperatur, weshalb sich die Desorption aus den Mesoporen zu höheren Relativdrücken verschiebt.<sup>[163]</sup> Dies ist genau das gleiche Phänomen wie es von Thommes *et al.* beschrieben wurde und in Abbildung 40 zu sehen ist.<sup>[140]</sup> Allerdings ist bei den hier vermessenen Proben die Erklärung der temperaturunabhängigen Lage des Porenfüllungsschritts über den Wasser-Cluster-Mechanismus anstelle der Porenkondensation nicht ohne weiteres möglich, da der Wasser-Cluster-Mechanismus eine stark hydrophobe Oberfläche wie Kohlenstoff, mit einzelnen, hydrophilen Verunreinigungen (z. B. Sauerstoffatomen) voraussetzt. Diese hydrophilen Atome können als Keim für die Bildung eines Wasser-Clusters wirken. Allerdings kann bei Wasser auf einer Silica-Oberfläche, welche durch Silanolgruppen abgesättigt ist, davon ausgegangen werden, dass Wasser ein weitgehend vollständig oberflächenbenetzendes Adsorbat ist. Dies würde den Wasser-Cluster-Mechanismus ausschließen. Der Wasser-Cluster-Mechanismus, wie er von Thommes *et al.* beschrieben wurde, scheint aber zumindest für die pseudokristallinen, hydrophoben PMOs (B-, BP- und DVB-PMO) denkbar. Die Porenoberfläche dieser Materialien ist alternierend aus organisch-hydrophoben Bereichen und anorganisch-hydrophilen Bereichen aufgebaut. Das Wasser wird erst an den Silanolgruppen der anorganischen Silica-Bereiche adsorbieren und dort metastabile Cluster oder Kondensatschichten ausbilden. Dies ist natürlich bei dem hydrophilen DVA-PMO oder bei MCM-41-Silica nicht der Fall, da dort die gesamte Porenoberfläche hydrophil sein sollte. Allerdings ist der Porenkondensationsschritt bei einfachen Adsorptiven wie N<sub>2</sub> oder Ar eine Folge der Bildung von metastabilen Adsorbat-Multischichten.<sup>[3]</sup> Im Falle der Adsorption von Wasser an eine homogen-hydrophile Porenoberfläche, wie die des MCM-41, bilden sich also entweder metastabile Wassercluster oder metastabile Multischichten, welche beide zu einer schlagartigen Füllung des Porenraums mit Wasser führen, wenn diese ab einer gewissen Größe nicht mehr stabil sind. Der Übergang dieser beiden Extrema sollte von der Verteilung von Kondensationskeimen, im Falle von Silica also von der Verteilung

der Silanolgruppen abhängig sein. Allerdings unterscheiden sich beide Szenarien nur durch die Größe der metastabilen Adsorbatbereiche. Ist diese Größe nun variabel existiert ein fließender Übergang vom Cluster-Mechanismus zum Multischichten-Mechanismus. Die beobachtete Temperaturunabhängigkeit des Porenkondensations-schritts ist also dem Anschein nach nicht von der Größe der metastabilen Adsorbatbereiche abhängig. Möglicherweise liegt der Grund eher in den sehr starken, intermolekularen Wechselwirkungen der Wassermoleküle begründet, welche neben der Oberflächensensitivität von Wassermolekülen der größte Unterschied zu herkömmlichen, einfachen Adsorptiven ist. Ein Maß hierfür ist die Verdampfungsenthalpie, welche für Stickstoff bei  $5.586 \text{ kJ mol}^{-1}$  und für Wasser bei  $40.636 \text{ kJ mol}^{-1}$  liegt, und sich stark unterscheidet.<sup>[212]</sup>

Wie schon in Kapitel 3.2.3 erwähnt, existiert auch eine Publikation von Horikawa *et al.* in welcher ebenfalls die temperaturabhängige  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptions an mikro- und mesoporösen Kohlenstoffen untersucht wurde.<sup>[168]</sup> Die Ergebnisse sind insoweit sehr verschieden zu den Ergebnissen von Thommes *et al.* und zu den bisher in dieser Arbeit diskutierten, als dass eine starke Temperaturabhängigkeit der Porenfüllung beobachtet wurde. Die Erklärung dieses Phänomens erfolgt jedoch ebenfalls über den Wasser-Cluster-Mechanismus. Der Hauptunterschied der Messungen von Horikawa *et al.* und denen von Thommes *et al.* sind die verwendeten Temperaturbereiche der Untersuchung. Die Temperaturen in den Messungen von Horikawa *et al.* lagen zwischen  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , also um den Gefrierpunkt von Wasser. Die Temperaturen bei Thommes *et al.* liegen zwischen  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ . Daher lassen sich die Ergebnisse nicht ohne weiteres vergleichen.

Um die Ergebnisse von Horikawa *et al.* zu verifizieren und auf silicabasierte Materialien zu übertragen, wurden  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionsmessungen von MCM-41 und B-, DVB- und DVA-PMO in einem Temperaturbereich von  $-5$  bis  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Im Folgenden sind diese Ergebnisse, sowie die Ergebnisse der  $\text{N}_2$ -Sorptions derselben Materialien vergleichend dargestellt. Die Auftragungen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionsisothermen gegen den Realdruck sind im Anhang einzusehen.

## 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

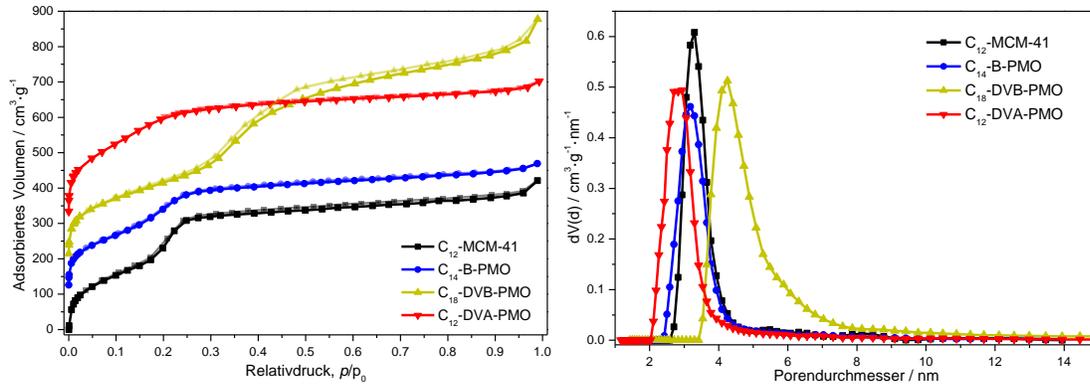


Abbildung 80: Links:  $N_2$ -Adsorptionsisothermen (77 K), rechts: Porendurchmesserverteilungen aus dem Quantachrome NLDFT-Kernel für die Adsorption von  $N_2$  auf Silica bei 77 K, basierend auf einem zylindrischen Poren-Modell der Materialien für die Tieftemperatur  $H_2O$ -Sorptions.

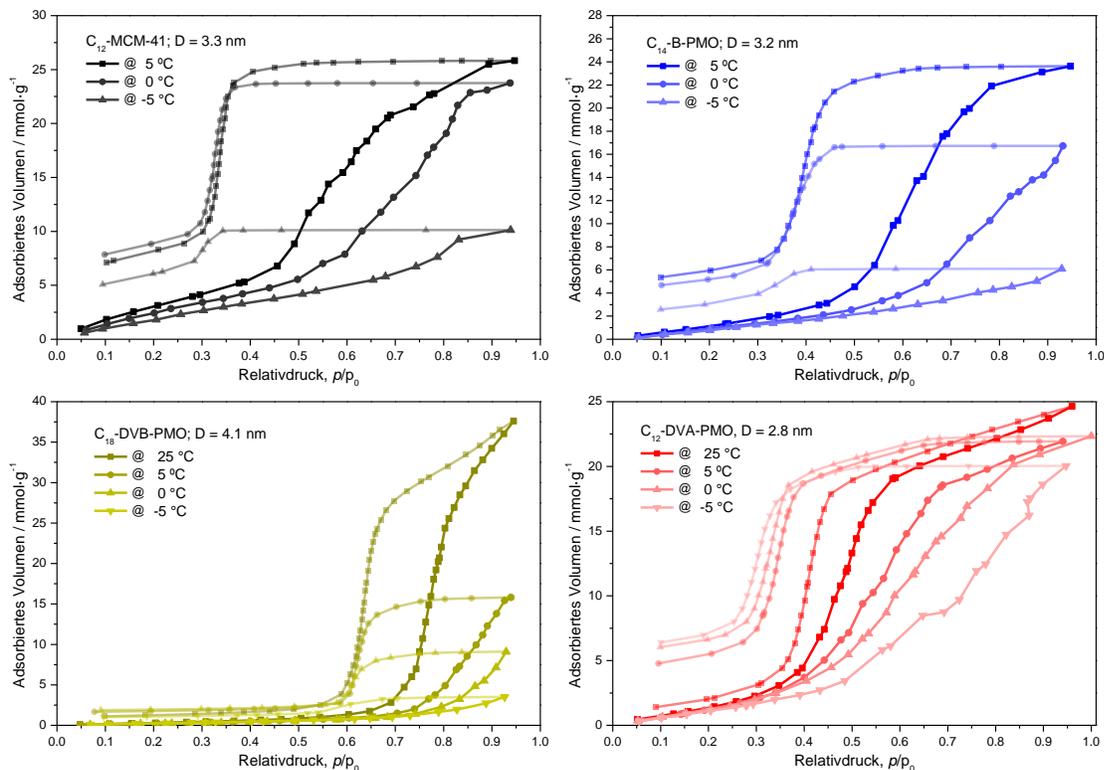


Abbildung 81:  $H_2O$ -Sorptions von  $C_{12}$ -MCM-41 (oben links) und  $C_{14}$ -B-PMO (oben rechts) bei -5, 0 und 5 °C, sowie  $C_{18}$ -DVB-PMO (unten links) und  $C_{12}$ -DVA-PMO (unten rechts) bei -5, 0, 5 und 25 °C.

In Abbildung 81 ist zu erkennen, dass bei allen Materialien der Porenfüllungsschritt im Bereich um 0 °C sehr stark von der Temperatur abhängig ist. Mit sinkender Temperatur verschiebt sich der Porenfüllungsschritt stark zu höheren Relativdrücken. Des Weiteren fällt auf, dass die maximal aufgenommene Menge an Wasser bezogen auf die Einwaage mit sinkender Temperatur abnimmt. Eine ähnlicher Trend wurde bei den Messungen von Horikawa *et al.* beobachtet, vor allem für den meso- und mikroporösen Kohlenstoff, welcher aus Bambus hergestellt wurde (Abbildung 42).<sup>[168]</sup> Werden die Messungen von

MCM-41-Silica und B-PMO (beide mit derselben Porengröße von  $\approx 3.2$  nm, Abbildung 81 oben links und rechts) verglichen, ist zu erkennen, dass der Porenfüllgrad der Materialien bezogen auf die Messung bei 25 °C bei den Messungen um 0 °C bei den jeweiligen Temperaturen ähnliche Werte annimmt. Diese Werte sind in folgender Tabelle aufgeführt:

Tabelle 10: Prozentualer Porenfüllgrad der Materialien bei Temperaturen um 0 °C bezogen auf die maximal adsorbierte Menge bei 25 °C.

Temperatur	Porenfüllgrad bezogen auf max. adsorbierte Menge bei 25 °C			
	C <sub>12</sub> -MCM-41	C <sub>14</sub> -B-PMO	C <sub>18</sub> -DVB-PMO	C <sub>12</sub> -DVA-PMO
-5 °C	35 %	23 %	9 %	80 %
0 °C	86 %	65 %	24 %	88 %
5 °C	93 %	92 %	42 %	88 %

Im Hinblick auf die Hydrophobie, bzw. Benetzbarkeit der Porenoberflächen dieser Materialien mit Wasser, welche unterschiedlich sein sollten, ist dieses Ergebnis eher unerwartet, wenn der Argumentation von Horikawa *et al.* gefolgt wird und für ein stärker hydrophobes Material (wie dem B-PMO) der Wasser-Cluster-Mechanismus angenommen werden würde. Nach Horikawa *et al.* ist das Clusterwachstum auf einem hydrophoben Material Temperaturabhängig und es können sich erst bei höheren Temperaturen größere Cluster bilden. Erst wenn die Cluster eine entsprechende Größe erreicht haben, dringen diese in die Mesopore ein und es kommt zur Porenfüllung. Dies soll erklären, warum bei höheren Temperaturen die aufgenommene Menge an Wasser steigt und sich der Bereich der Porenfüllung zu geringeren Relativdrücken verschiebt. Diese Argumentation ist in Kapitel 3.2.3 genauer ausgeführt. Bei den hier gezeigten, eigenen Messungen zeigt sich allerdings eher eine Unabhängigkeit der Porenfüllung bei Temperaturen um 0 °C von der Oberflächenpolarität, zumindest bei dem hier untersuchten MCM-41-Silicamaterial und dem B-PMO derselben Porengröße.

Werden die Messungen von DVB- und DVA-PMO in Abbildung 81 unten links und rechts verglichen, so zeigt sich, dass sich der Porenfüllgrad bei den Messungen um 0 °C bei den jeweiligen Temperaturen dieser beiden Materialien deutlich unterscheidet. Das DVB-PMO nimmt bei -5 °C nur maximal 9 % des Wassers auf, welches es bei 25 °C adsorbiert, das DVA-PMO 80 %. Dies könnte zum Teil an den unterschiedlichen Oberflächenpolaritäten liegen, jedoch handelt es sich bei den Proben auch um Materialien mit deutlich unterschiedlichen Porengrößen (DVB-PMO:  $D = 4.1$  nm,

DVA-PMO:  $D = 2.8 \text{ nm}$ ). Weil im Vergleich des MCM-41 und B-PMOs mit derselben Porengröße kein Einfluss der Oberflächenpolarität festzustellen war, liegt der unterschiedliche Porenfüllgrad bei dem DVB- und DVA-PMO aller Wahrscheinlichkeit nach an den unterschiedlichen Porengrößen. Also kann festgehalten werden, dass auch bei temperaturabhängigen  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionsmessungen um  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  der Porenfüllgrad von mesoporösen Materialien stärker von der Porengröße als von der Oberflächenpolarität abhängt und somit der Wasser-Cluster-Mechanismus auf die hier untersuchten Materialien nicht oder nur begrenzt angewendet werden kann.

Um der Ursache der Phänomene der temperaturabhängigen  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionsmessungen näher zu kommen, wäre es einerseits interessant Proben mit stärker verschiedenen Porengrößen zu vermessen, da die Porendurchmesser der Mesoporen der Materialien in den hier erwähnten Arbeiten alle zwischen 2 und 4 nm liegen. Möglicherweise sind die hier gefundenen Ergebnisse stark von der Porengröße der Materialien abhängig, was sich durch die Messungen des DVB- und DVA-PMO mit unterschiedlichen Porengrößen schon andeutet. Durch die Untersuchung von Proben mit deutlich größeren Poren, wie SBA-15 und analog synthetisierten PMOs, könnte dies überprüft werden. Andererseits sollte auch ein deutlich größerer Temperaturbereich für die  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionsmessungen in Erwägung gezogen werden, z. B. von  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , um zu überprüfen, ob in einem anderen Temperaturbereich MCM-41- oder PMO-Materialien oberflächenpolaritätsabhängige Unterschiede der  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionsisotherme zeigen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich zwei Möglichkeiten der Erklärung der Ergebnisse ergeben: einerseits könnte die Benetzbarkeit von vergleichsweise hydrophilen Materialien wie dem MCM-41 oder dem DVA-PMO mit Wasser nicht so uneingeschränkt gelten wie z. B. bei der  $\text{N}_2$ - oder Ar-Sorption, oder der Wasser-Cluster-Mechanismus ist nicht der Grund für die temperaturunabhängige Lage des Porenfüllungsschritts zwischen  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ , sowie des Porenfüllgrades zwischen  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### **4.4 Cryostabilität der porösen Materialien**

Wie in dem vorangegangenen Kapitel erläutert wurde, führt die Adsorption von Wasser in die Poren eines silicabasierten Materials zu einer Änderung der Porenoberfläche, indem Siloxanbrücken zu Silanolgruppen hydrolysiert werden. In weiteren Untersuchungen innerhalb der vorliegenden Arbeit wurden mit Wasser beladene

Proben bis auf unter  $-80\text{ °C}$  gekühlt. Je nach Porengröße des Materials kann das Wasser in den Poren gefrieren. Wasser dehnt sich beim Gefrieren und auch danach noch mit sinkender Temperatur aus. Dies führt zu einem erhöhten Druck des gefrorenen Wassers auf die Porenwände, was zu leichten Deformationen des Porensystems führen kann.<sup>[213]</sup> Um zu überprüfen, ob etwaige Deformationen des Porensystems durch das zum Teil wiederholte Gefrieren und Schmelzen von Wasser in den Poren zu einer Abnahme der Porosität oder gar zu einer Zerstörung des porösen Materials führen könnte, wurden Cryostabilitätsuntersuchungen durchgeführt. Dabei wurde wie folgt vorgegangen: von einem  $C_{18}$ -MCM-41-Silicamaterial ( $D = 4.4\text{ nm}$ ) wurden drei Proben zu  $30\text{ mg}$  abgenommen. Die erste Probe wurde nicht besonders behandelt, die zweite Probe wurde für  $30\text{ Minuten}$  in flüssigem Stickstoff auf  $-196\text{ °C}$  gekühlt, die dritte Probe wurde für zwei Tage bei  $90\%RH$  ( $90\%$  *relative humidity*,  $90\%$  relative Luftfeuchtigkeit) mit Wasser beladen und anschließend für  $30\text{ Minuten}$  in flüssigem Stickstoff auf  $-196\text{ °C}$  gekühlt. Alle Proben wurden daraufhin getrocknet und per  $N_2$ -Sorption vermessen. Sollte die sehr drastische Kühlung einer Probe in flüssigem Stickstoff mit oder ohne Wasser in den Poren zu einer (partiellen) Zerstörung des Materials führen, würden sich die  $N_2$ -Sorptionmessungen der drei Proben stark unterscheiden. Die Isothermen und DFT-Porendurchmesserverteilungen der behandelten Proben sind in den folgenden Abbildungen gezeigt.

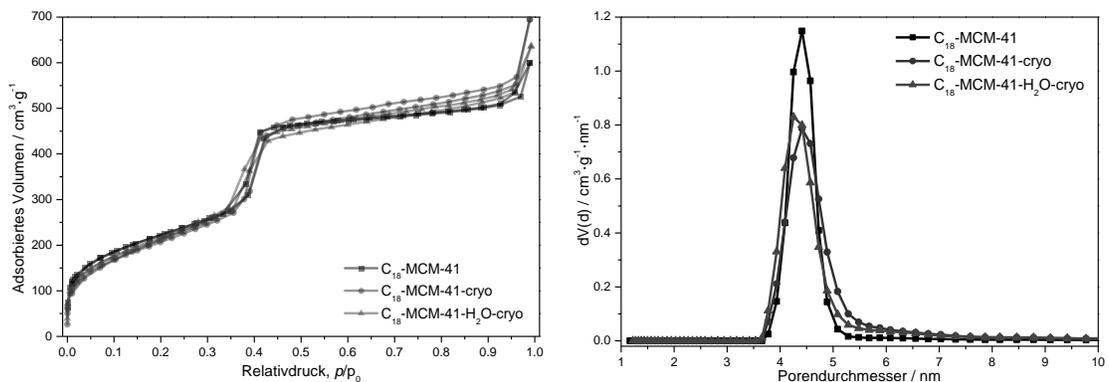


Abbildung 82:  $N_2$ -Sorptionisothermen ( $77\text{ K}$ ) links und DFT-Porendurchmesserverteilungen rechts.  $C_{18}$ -MCM-41 ist die nicht nachbehandelte Probe,  $C_{18}$ -MCM-41-cryo ist die gekühlte Probe und  $C_{18}$ -MCM-41- $H_2O$ -cryo ist die zuerst mit Wasser beladene und anschließend gekühlte Probe.

Wie in Abbildung 82 zu erkennen verlaufen die Isothermen von allen drei Proben nahezu deckungsgleich und auch die Porendurchmesserverteilungen aus der DFT-Auswertung zeigen keine großen Unterschiede. Deshalb ist davon auszugehen, dass das

Kühlen der Materialien mit und ohne intraporösem Wasser zu keiner Beeinträchtigung der Porosität oder gar zu der Zerstörung der Materialien führt.

### 4.5 Schmelzpunktbestimmung von intraporösem Wasser

Der Schmelzpunkt von intraporösem Wasser in nanoporösen Materialien ist stark abhängig von der Porengröße des Materials. Dieser Sachverhalt wurde schon in verschiedenen Publikationen vorgestellt und in Kapitel 1.8 behandelt.<sup>[102-109]</sup> Mit den verschiedenen Materialien, welche für die vorliegende Arbeit angefertigt wurden, ist es nun möglich, neben dem Einfluss der Porengröße, auch den Einfluss der Oberflächenpolarität bzw. der Hydrophilie einer Porenoberfläche auf den Schmelzpunkt von intraporösem Wasser zu untersuchen. Schmelzpunkte können durch verschiedene Methoden ermittelt werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse von DSC- und cryo-NMR-Untersuchungen zur Ermittlung von Schmelzpunkten in verschiedenen MCM-41- sowie PMO-Materialien gezeigt und diskutiert.

#### 4.5.1 Tieftemperatur Differenzkalorimetrie

Per DSC ist es möglich den Wärmestrom zu ermitteln, welcher auftritt, wenn Wasser in Poren gefriert oder schmilzt und Energie in Form der Kristallisationsenthalpie (exotherm) oder Schmelzenthalpie (endotherm) auftritt. Das bedeutet, um einen Schmelzpunkt in der DSC zu detektieren, muss es notwendigerweise zu einer echten Kristallisation kommen.

In der Literatur existieren einige wenige Beispiele für die Untersuchung von Wasserschmelzpunkten in Organosilicaporen. Levy *et al.* haben z. B. die Schmelzpunkte von Wasser in den Poren von MCM-41 mit denen von Wasser in porösen Organosilicaproben aus Cokondensationsreaktionen verglichen und dafür die Werte des *onsets* aus DSC-Messungen benutzt.<sup>[214]</sup> Ein untersuchtes Material war mit einer Oktankette ( $\equiv\text{Si}-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ), ein weiteres mit Propylamin ( $\equiv\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ ) funktionalisiert. Die Materialien unterschieden sich also hinsichtlich ihrer Polarität, bzw. Hydrophobie. Um die Proben mit Wasser zu beladen wurden sie für mehr als 12 Stunden in demin. Wasser eingelegt, um die Poren mit Wasser zu füllen. Anschließend wurde überschüssiges Wasser entfernt, indem es bei Raumtemperatur langsam aus den gesättigten Proben verdampfen gelassen wurde. Nach Erreichen des gewünschten Wassergehalts wurden 10–20 mg der Proben in einem Hochdruckaluminiumtiegel hermetisch verschlossen. Eis in einer MCM-41-Pore mit einem Durchmesser von 3.7 nm

schmolz bei einer Temperatur von 237 K, in den Poren des oktylfunktionalisierten Materials schmolz es bei 231 K, in dem propylaminfunktionalisierten Material bei 228 K. Beide Organosilicaproben hatten einen Porendurchmesser von 3.5 nm. Die hydrophile Aminofunktionalisierung führte also zu einem niedrigeren Schmelzpunkt von Wasser in den Poren, verglichen mit der hydrophoben Alkyfunktionalisierung. Diese Arbeit ist also ein Beleg für die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von intraporösem Wasser von der Oberflächenpolarität eines porösen Materials. Als Grund für diese Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenpolarität eines porösen Materials werden in der Veröffentlichung zwei Faktoren genannt. Die erste ist die freie Energie an der Oberfläche eines Eiskristallits in den Poren. Als weiterer wichtiger Faktor wird die Beschaffenheit der Porenoberfläche durch die organische Modifikation, welche an die Silicawände gepfropft ist, genannt.

Während den Tieftemperatur-DSC-Messungen der vorliegenden Arbeit wurde die Temperatur zuerst von Raumtemperatur auf  $-83\text{ °C}$  mit einer Kühlrate von  $3\text{ K min}^{-1}$  abgesenkt. Daraufhin wurde die Temperatur mit derselben Rate wieder auf Raumtemperatur erhöht. Dies bedeutet, dass während der Kühlmessung Gefrierpunkte von Wasser ermittelt werden können und während der Heizmessung Schmelzpunkte. Es ist bekannt, dass Wasser auch unterhalb des Gefrierpunkts noch als unterkühlte Flüssigkeit vorliegen kann, da das Gefrieren kinetisch verzögert ist und von der Keimbildungsgeschwindigkeit abhängt. Dieser metastabile Zustand des unterkühlten Wassers kristallisiert nach einer gewissen Zeit oder ab einer gewissen Temperatur spontan zu Eis. Wird die Temperatur mit einer konstanten Kühlrate erniedrigt, ist es möglich, dass Wasser, aufgrund dieser Unterkühlung, erst bei einer geringeren Temperatur gefriert als es im thermodynamischen Gleichgewicht gefrieren würde. Das Schmelzen von Wasser passiert hingegen aus dem thermodynamischen Gleichgewicht und tritt immer bei derselben Temperatur auf. In der Literatur wird häufig das Maximum des Schmelzpeaks für die Bestimmung des Schmelzpunktes von intraporösem Wasser verwendet.<sup>[103,106]</sup> Normalerweise wird bei der Auswertung von DSC-Messungen jedoch der *onset* von Peaks verwendet. Dies hat den Grund, dass das Maximum von der Heizrate abhängig ist, also bei einer höheren Heizrate zu höheren Temperaturen verschoben sein kann. Der *onset* eines Peaks ist nicht von der Heizrate abhängig und tritt auch bei unterschiedlichen Heizraten bei derselben Temperatur auf. In der Literatur wird die Verwendung des Maximums bei Wasser in Nanoporen durch die Porengrößenverteilung begründet.<sup>[103]</sup> Bei der Schmelzpunktbestimmung von

Wasser in nanoporösen Materialien mit einer mehr oder weniger breiten Porengrößenverteilung wird immer zuerst das Wasser in den kleineren Poren schmelzen und erst bei leicht höheren Temperaturen das Wasser in den übrigen, größeren Poren. Dies führt zu einem geringen Fehler der Schmelzpunktbestimmung über den *onset*, dieser Fehler hängt jedoch direkt von der Porengrößenverteilung, also einer bekannten Größe, ab. Bei der Verwendung des Maximums hängt das Ergebnis jedoch neben der Porengrößenverteilung, wie vorrangig dargelegt, auch von der Heizrate ab.

Um den Einfluss der Unterkühlung auf den Gefrierpunkt von Wasser und den Unterschied von *onset*-Temperatur zum Peakmaximum in demselben Messaufbau zu untersuchen, in welchem auch die Messungen an Wasser in den porösen Materialien durchgeführt wurden, wurde Reinstwasser\* vermessen. Diese Messungen sind in Abbildung 83 gezeigt.

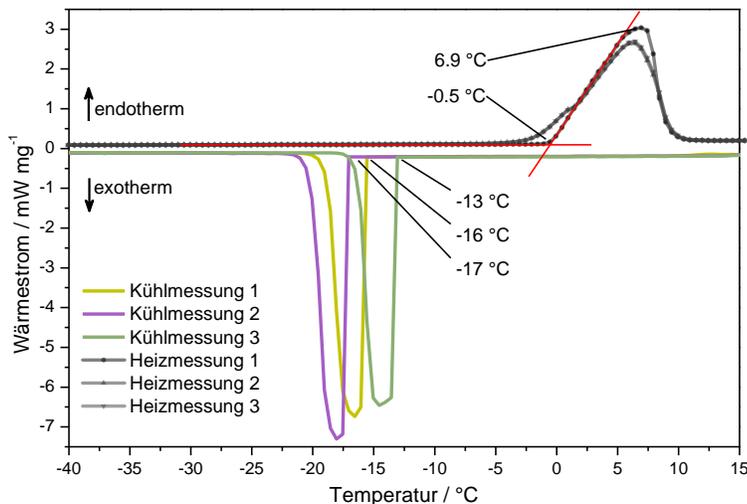


Abbildung 83: DSC-Messungen von Reinstwasser bei einer Heizrate von  $3 \text{ Kmin}^{-1}$ . Die verschiedenen Heiz- und Kühlmessungen wurden von derselben Probe hintereinander gemessen. In eine Heizmessung sind in rot die Graphen der linearen Regressionen eingezeichnet, aus welchen der *onset* bestimmt wurde. Die gekennzeichneten Temperaturen entsprechen den *onset*-Temperaturen der Gefrierpeaks und eines Schmelzpeaks, sowie dem Maximum dieses Schmelzpeaks.

\* Das Reinstwasser vom Typ 1 ( $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  bei  $25^{\circ}\text{C}$ ) wurde durch eine Direct-Q<sup>®</sup>3 UV Filteranlage der Firma Merck hergestellt.

Bei den drei Kühlmessungen in Abbildung 83 ist zu erkennen, dass der *onset* der Gefrierpeaks deutlich von dem erwarteten Gefrierpunkt von Wasser bei 0 °C abweicht. Darüber hinaus ist er nicht reproduzierbar, sondern tritt bei jeder Messung bei einer unterschiedlichen Temperatur auf. Dies liegt an der schon thematisierten Unterkühlung von reinem Wasser, da das Gefrieren kinetisch verzögert ist. Dieser metastabile Zustand des unterkühlten Wassers kristallisiert anschließend spontan zu Eis. Der Schmelzpeak tritt immer bei derselben Temperatur auf, allerdings liegt das Maximum des Peaks bei einer deutlich höheren Temperatur von 6.9 °C als die des erwarteten Schmelzpunkts von 0 °C. Einzig die *onset*-Temperatur von -0.5 °C (Heizmessung 1) und -0.7 °C (Heizmessung 2/3) entspricht dem erwarteten Wert. Die kleine Abweichung von 0.5 °C, bzw. 0.7 °C ist durch die Messungenauigkeit und der schwierigen Kalibrierung der Tieftemperatur-DSC zu erklären. Daher werden im Folgenden bevorzugt die *onset*-Temperaturen der DSC-Heizmessungen ausgewertet und diskutiert. Neben der Temperatur des Phasenübergangs lassen sich auch die Schmelzenthalpien berechnen. Diese sind die Folgenden: Heizmessung 1: 5.77 kJ mol<sup>-1</sup>; Heizmessung 2: 5.67 kJ mol<sup>-1</sup>; Heizmessung 1: 5.59 kJ mol<sup>-1</sup>. Diese Werte weichen ebenfalls etwas von dem erwarteten Wert für Volumenwasser von 6.02 kJ mol<sup>-1</sup> ab. Auch diese Abweichung kann nur durch die schwierige Kalibrierung der Tieftemperatur-DSC erklärt werden. Die Kalibriersubstanzen und deren Phasenübergänge, sowie Temperaturen sind dem Kapitel 7.1.3 zu entnehmen. Hinzu kommt, dass aufgrund des DSC-*setups* nur sehr geringe Einwaagen möglich sind (ca. 20 mg Wasser) und daher die Fehler der Messung relativ hoch sind.

In Abbildung 84 sind die DSC-Messungen von verschiedenen, mit Wasser beladenen MCM-41-Silicamaterialien gezeigt. Die ermittelte Gefriertemperatur des intraporösen Wassers liefert in diesem Falle bei Wiederholungsmessungen immer denselben Gefrierpunkt und es ist keine willkürliche Unterkühlung bemerkbar, wie bei den Messungen von Reinstwasser in Abbildung 83. Dies liegt daran, dass das MCM-41-Silicamaterial wie ein Kristallisationskeim wirkt und das Gefrieren daher bei der „echten“ Gefriertemperatur passiert. Dies gilt allerdings nur für das intraporöse Wasser, werden Proben vermessen, bei welchen sowohl die Mesoporen, als auch die interpartikulären Zwischenräume mit Wasser gefüllt sind, so liegt der Schmelzpunkt des interpartikulären Volumenwassers bei einem sinnvollen Wert um 0 °C, der Gefrierpunkt ist allerdings stark und relativ willkürlich zu niedrigeren Temperaturen

verschoben (bis ca.  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), was wiederum an der kinetisch verzögerten Kristallisation von Volumenwasser durch eine starke Unterkühlung liegt.

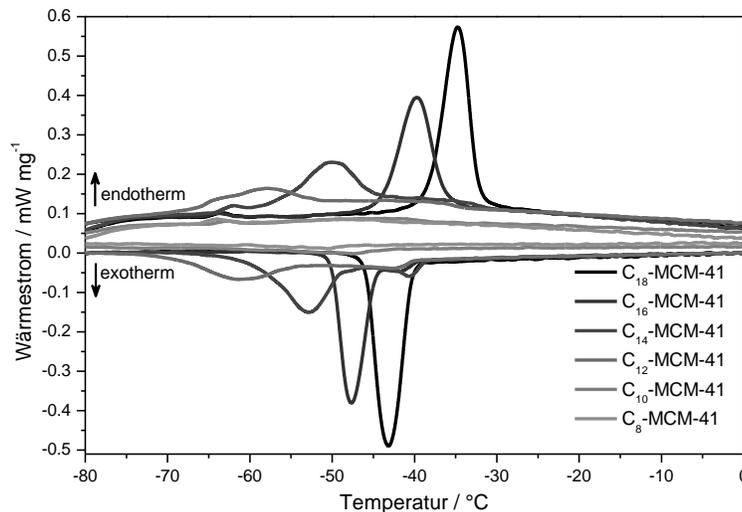


Abbildung 84: Grundlinienkorrigierte Tieftemperatur-DSC-Messungen der mit Wasser beladenen MCM-41-Silicamaterialien. Exotherme Signale entsprechen dem Gefrieren von Wasser während der Kühlmessung, endotherme Signale dem Schmelzen während der Heizmessung.

Wie in der Literatur beschrieben existiert eine sehr starke Abhängigkeit des Schmelz- und Gefrierpunkts von Wasser, welches in Nanoporen eingeschlossen ist, von der Porengröße. Dies ist daran zu erkennen, dass die Schmelz- bzw. Gefrierpeaks von Wasser in den Poren von MCM-41-Silicamaterialien mit kleiner werdender Porengröße zu niedrigeren Temperaturen verschoben werden.

Tabelle 11: Temperaturen der Gefrier- und Schmelzpunkte des intraporösen Wassers in den verschiedenen MCM-41-Silicamaterialien.  $D$  = Porendurchmesser,  $T_{g,o}$  = Gefriertemperatur am *onset*,  $T_{g,m}$  = Gefriertemperatur am Maximum,  $T_{s,o}$  = Schmelztemperatur am *onset*,  $T_{s,m}$  = Schmelztemperatur am Maximum. Die Daten  $T_{s,m,ref}$  sind der folgenden Literaturstelle entnommen und dienen dem Vergleich der eigenen Werte.<sup>[103]</sup>  $\Delta H_g$  und  $\Delta H_s$  sind die berechneten Gefrier- und Schmelzenthalpien des gefrierbaren, intraporösen Wassers.

Material	D	$T_{g,o}$	$T_{g,m}$	$T_{s,o}$	$T_{s,m}$	$T_{s,m,ref}$	$\Delta H_g$	$\Delta H_s$
	nm	°C					KJ mol <sup>-1</sup>	
<b>C<sub>18</sub>-MCM-41</b>	4.3	-40.2	-43.1	-38.2	-34.9	-39.9	3.65	-3.31
<b>C<sub>16</sub>-MCM-41</b>	4.0	-44.7	-47.5	-44.1	-39.9	-45.4	3.90	-2.81
<b>C<sub>14</sub>-MCM-41</b>	3.6	-48.4	-53.1	-56.9	-49.9	-50.1	1.94	-2.07
<b>C<sub>12</sub>-MCM-41</b>	3.2	-57.1	-60.5	-66.9	-57.6	-60.1	1.14	-1.12
<b>C<sub>10</sub>-MCM-41</b>	2.9	-	-	-	-	-	-	-
<b>C<sub>8</sub>-MCM-41</b>	2.3	-	-	-	-	/	-	-

Jähnert *et al.* haben das Limit der Porengröße, in welcher ein Gefrieren von Wasser in MCM-41-Silicaproben passieren kann, anhand der Hysterese des Gefrier- und

Schmelzpunkts festgemacht.<sup>[103]</sup> Dazu wurden die Gefrier- und Schmelzpunkterniedrigung (bestimmt am Maximum des Peaks) gegen den Porenradius aufgetragen. Wenn mit den eigenen Daten dieselbe Auftragung gewählt wird, so gelangt man zu demselben Ergebnis:

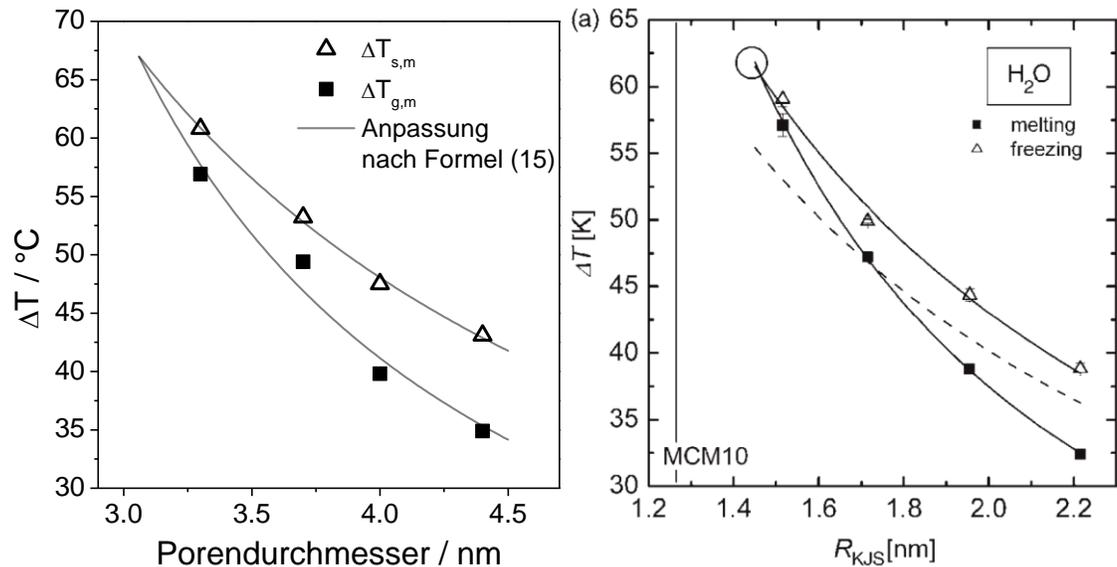


Abbildung 85: Auftragung der selbst bestimmten Schmelz- und Gefrierpunktserniedrigung (Maximum) von intraporösem Wasser gegen den Porendurchmesser der MCM-41-Silicamaterialien. Die durchgezogenen Linien zeigen eine Anpassung der Daten nach Formel (15).

Abbildung 86: Schmelz- und Gefrierpunktserniedrigung von Wasser in den MCM-41-Materialien. Die durchgezogenen Linien zeigen eine Anpassung der Daten nach Formel (15), die gestrichelte Kurve zeigt eine Anpassung der Daten mit  $t = 0$ . Der Punkt, an dem die Hysterese des Schmelzens / Gefrierens verschwindet, ist durch einen Kreis angegeben. Verwendet nach freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.<sup>[103]</sup>

Die minimale Porengröße, bei welcher eine Kristallisation beobachtet werden kann befindet sich nach Jähnert *et al.* bei dem Schnittpunkt der beiden angepassten Kurven, also einer Porengröße, bei welcher keine Hysterese zwischen Schmelz- und Gefrierpunkt auftritt. Diese Porengröße entspricht in beiden Fällen  $\approx 3.0$  nm. Wenn allerdings der *onset* statt dem Maximum aufgetragen wird (Abbildung 87) kann eine solche Aussage nicht getroffen werden, wie in folgender Abbildung zu erkennen.

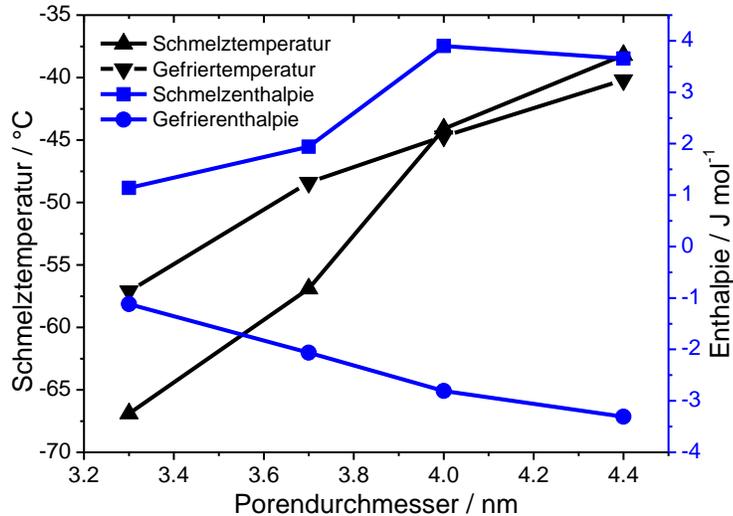


Abbildung 87: Auftragung der Schmelz- und Gefrierpunkttemperaturen (*onset*), sowie der Schmelz- und Gefrierenthalpie von intraporösem Wasser gegen den Porendurchmesser der MCM-41-Silicamaterialien.

Werden die Phasenübergangstemperaturen am *onset* bestimmt durchläuft die Hysterese zwischen dem Gefrier- und Schmelzpunkt bei  $\approx 4.0$  nm ein Minimum und verhält sich bei kleineren Porengrößen divergent. Dies liegt an den schon erwähnten breiteren Signalen bei kleineren Porengrößen. Werden die Signale breiter, spiegelt sich dies auch bei den am *onset* bestimmten Temperaturen wieder.

Die Schmelz- und Gefrierenthalpien des intraporösen Wassers können ebenfalls aus den DSC-Messungen berechnet werden. Allerdings gestaltet sich die Berechnung relativ schwierig, da bekannt ist, dass nicht das gesamte intraporöse Wasser an der Phasenumwandlung beteiligt ist. Auch bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt des intraporösen Wassers und einem Gefrieren des Wassers im Kern der Pore bleibt eine Schicht von Wassermolekülen an der Porenwand flüssig, was dazu führt, dass die Werte der Phasenübergangsenthalpien unterschätzt werden würden.<sup>[107]</sup> Um diesen Umstand einzubeziehen muss zuerst auf geometrischem Wege die Wassermenge der nicht-gefrierbaren Wasserschicht an der Oberfläche der Poren von der adsorbierten Wassermenge abgezogen werden. Die exakte Dicke dieser nicht-gefrierbaren Wasserschicht unterliegt einer angeregten wissenschaftlichen Diskussion<sup>[111-113]</sup> und sollte für unterschiedliche Materialien variabel sein. In einer Arbeit von Jähnert *et al.* wurden ebenfalls die Schmelzenthalpien von Wasser in MCM-41-Silicaproben bestimmt.<sup>[103]</sup> In dieser Veröffentlichung wurde eine Dicke von 0.6 nm für der nicht-gefrierbaren Wasserschicht angenommen, weshalb dieser Wert auch für die

Berechnung der eigenen Werte herangezogen wurde. Auf diesem Wege konnten Werte für die Schmelzenthalpien mit einer sehr guten Übereinstimmung zu den Literaturwerten von Jähnert *et al.* erhalten werden.<sup>[103]</sup>

Die Korrektur der Wassermenge um die nicht-gefrierbare Wasserschicht wurde nach folgender Formel vorgenommen:

$$n_{\text{H}_2\text{O,gefrier}} = n_{\text{H}_2\text{O,ges.}} \frac{(r - t)^2}{r^2} \quad (14)$$

Die Molzahl des gefrierbaren Wassers ( $n_{\text{H}_2\text{O, gefrier}}$ ) ergibt sich aus der Gesamtmenge Wasser ( $n_{\text{H}_2\text{O, ges.}}$ , bestimmt aus den Einwaagen vor und nach der Wasserbeladung der porösen Proben) und dem geometrischen Korrekturterm, in welchem  $r$  der Porenradius ist und  $t$  die Dicke der nicht-gefrierbaren Wasserschicht ist.

In der Arbeit von Jähnert *et al.* wird die Absenkung der Schmelzenthalpie mit abnehmender Porengröße auf die Änderungen der lokalen Struktur des Wassers/Eises zurückgeführt. Die lokale Struktur wird hierbei an der durchschnittlichen Anzahl und Stärke der Wasserstoffbrücken eines Wassermoleküls festgemacht. Es ist bekannt, dass die Eisstruktur in den Poren von MCM-41-Silicamaterialien stark gestört ist.<sup>[108,117,215,216]</sup> Wenn die Porengröße abnimmt, geht dies mit einer zunehmenden Unordnung der Eisphase einher und weniger gut geordnete Eisphasen zeigen geringere Schmelzenthalpien. Ferner wird auf eine Studie verwiesen, wonach bei Temperaturen unter  $-23\text{ °C}$  das flüssige Wasser in den Poren eines MCM-41-S-Materials als niederdichtes flüssiges Wasser (*low-density liquid*, LDL) vorliegt, bei Temperaturen über  $-23\text{ °C}$  liegt das Wasser als hochdichtes flüssiges Wasser (*high-density liquid*, HDL) vor.<sup>[217,218]</sup> MCM-41-S bezeichnet dabei ein MCM-41-Typ Material, bei welchem  $\beta$ -Zeolithkeime als Siliciumdioxidquelle verwendet wurden, wodurch kleinere Porengrößen und dickere Wände als beim herkömmliche MCM-41 erhalten wurden. Die lokale Struktur von LDL-Wasser ist der von Eis ähnlich, wodurch der Gefrierprozess zu einem zunehmend kooperativen Phänomen mit zunehmend größeren Clustern einer eisartigen Struktur wird, so dass das Gefrieren die Reorganisation von Wasserstoffbindungen nur an der Peripherie der Cluster impliziert. Da die Struktur der Flüssigkeit und der festen Phase auf lokaler Ebene mit kleiner werdenden Mesoporen immer ähnlicher wird, nimmt die Gefrierenthalpie ab.<sup>[217,218]</sup>

Auch die Ergebnisse der Schmelztemperaturen von Wasser in den Nanoporen der MCM-41-Silicamaterialien liegen im selben Bereich wie die von anderen Forschern, wie in Tabelle 11 zu sehen.<sup>[103]</sup> Das Gefrieren von Wasser in Poren von C<sub>10</sub>-MCM-41 mit einem Porendurchmesser von 2.8 nm und C<sub>8</sub>-MCM-41 mit einem Porendurchmesser von 2.3 nm ist nicht zu erkennen. Dies kann unterschiedliche Gründe haben. Entweder kommt es zu keiner Bildung von kristallinem Eis aufgrund der nicht-gefrierbaren Wasserschicht an den Porenwänden, wie in der Literatur<sup>[103]</sup> und in Kapitel 1.8 beschrieben, oder die Schmelzenthalpie des Eises kann nicht mehr detektiert werden. In Abbildung 84 ist zu erkennen, dass die Signale des Wärmeflusses bei dem Phasenübergang von intraporösem Wasser mit kleiner werdenden Poren an Intensität verlieren und breiter werden. Dies liegt daran, dass die Eiskristallite in kleineren Poren auch kleiner und ungeordneter werden, *ergo* die Schmelzenthalpie abnimmt. Da die Materialien auch bei unterschiedlichen Porengrößen vergleichbare Porenwanddicken aufweisen, wird das Verhältnis von Wasser oder Eis zu Silica mit kleiner werdenden Porengrößen auch kleiner. Dies kann auch zu einer Abnahme der Signalintensität führen.

In Abbildung 88 sind exemplarisch die DSC-Messungen von Vertretern aller PMO-Materialien, sowie als Vergleich dem C<sub>16</sub>-MCM-41 gezeigt. Die dazugehörigen Porengrößenverteilungen aus der DFT-Auswertung der N<sub>2</sub>-Sorptionsmessungen sind im Anhang einzusehen.

Tabelle 12: Temperaturen der Gefrier- und Schmelzpunkte des Wassers in den Poren der verschiedenen PMO-Materialien. D = Porendurchmesser, T<sub>g,o</sub> = Gefriertemperatur am *onset*, T<sub>g,m</sub> = Gefriertemperatur am Maximum, T<sub>s,o</sub> = Schmelztemperatur am *onset*, T<sub>s,m</sub> = Schmelztemperatur am Maximum. ΔH<sub>g</sub> und ΔH<sub>s</sub> sind die berechneten Gefrier- und Schmelzenthalpien des gefrierbaren, intraporösen Wassers.

Material	D nm	°C				KJ mol <sup>-1</sup>	
		T <sub>g,o</sub>	T <sub>g,m</sub>	T <sub>s,o</sub>	T <sub>s,m</sub>	ΔH <sub>g</sub>	ΔH <sub>s</sub>
C <sub>18</sub> -E-PMO	4.4	-40.0	-43.3	-38.0	-33.4	3.46	-3.31
C <sub>18</sub> -E-PMO	4.2	-40.2	-43.7	-41.5	-34.3	2.07	-1.88
C <sub>16</sub> -E-PMO	3.7	-44.6	-44.6	-52.2	-42.8	2.50	-2.13
C <sub>18</sub> -B-PMO	4.0	-42.0	-46.8	-47.0	-37.8	2.78	-3.10
C <sub>16</sub> -B-PMO	3.5	-39.5	-51.0	-60.1	-47.0	3.20	-2.67
C <sub>22</sub> -BP-PMO	4.1	-41.2	-48.1	-47.8	-39.5	1.91	-1.36
C <sub>18</sub> -DVB-PMO	3.9	-44.7	-47.8	-50.4	-40.9	3.48	-2.92
C <sub>18</sub> -DVA-PMO	4.3	-44.8	-45.0	-47.8	-32.2	3.02	-2.41
C <sub>16</sub> -DVA-PMO	4.1	-44.9	-48.8	-56.1	-41.1	1.40	-0.964
C <sub>16</sub> -DVA-PMO	3.8	-46.8	-50.1	-56.9	-44.5	1.79	-1.44

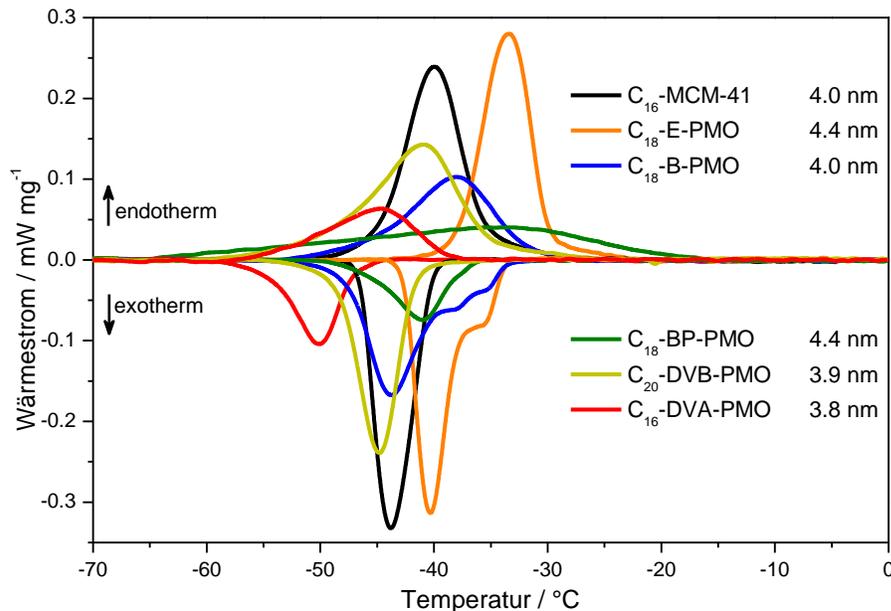


Abbildung 88: Grundlinienkorrigierte Tieftemperatur-DSC-Messungen zur Bestimmung der Schmelztemperatur und -enthalpie des Wassers in den Poren der beladenen Materialien. In der Legende sind die Porendurchmesser der Materialien angegeben.

In Abbildung 88 ist zu erkennen, dass in allen großporigen Materialien erfolgreich Wärmeströme detektiert werden konnten. Werden außerdem die Porendurchmesser der Materialien mit den Messungen verglichen, ist auch hier zu erkennen, dass der Schmelz- und Gefrierpunkt von Eis in kleineren Poren zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Manche der Kühlmessungen (z.B. E- und B-PMO) zeigen neben dem Peak der Phasenumwandlung von Wasser weitere, schwächere Signale. Diese treten in den entsprechenden Heizmessungen nicht auf. Es handelt sich hierbei anscheinend um Artefakte der DSC-Messung, deren Herkunft nicht ganz klar ist. Die Materialien haben laut N<sub>2</sub>-Sorptions eine monomodale Porengrößenverteilung, weshalb es sich nicht um das Gefrieren von Wasser in einer weiteren Porengröße handeln kann. Dafür spricht auch, dass diese Artefakte in den Heizmessungen nicht zu erkennen sind. Möglicherweise stellen diese Artefakte einen Hinweis auf eine der Kristallisation vorrangende Organisation des flüssigen Wassers dar, z. B. die Umwandlung von HDL zu LDL. Da diese Signale jedoch nicht bei allen Messungen zu beobachten sind, kann dies nicht mit Sicherheit bestimmt werden.

In Abbildung 89 sind die Schmelz- und Gefrierpunkte, bestimmt am *onset*, sowie am Maximum des jeweiligen Peaks, der MCM-41-Silica- und der PMO-Materialien aufgetragen.

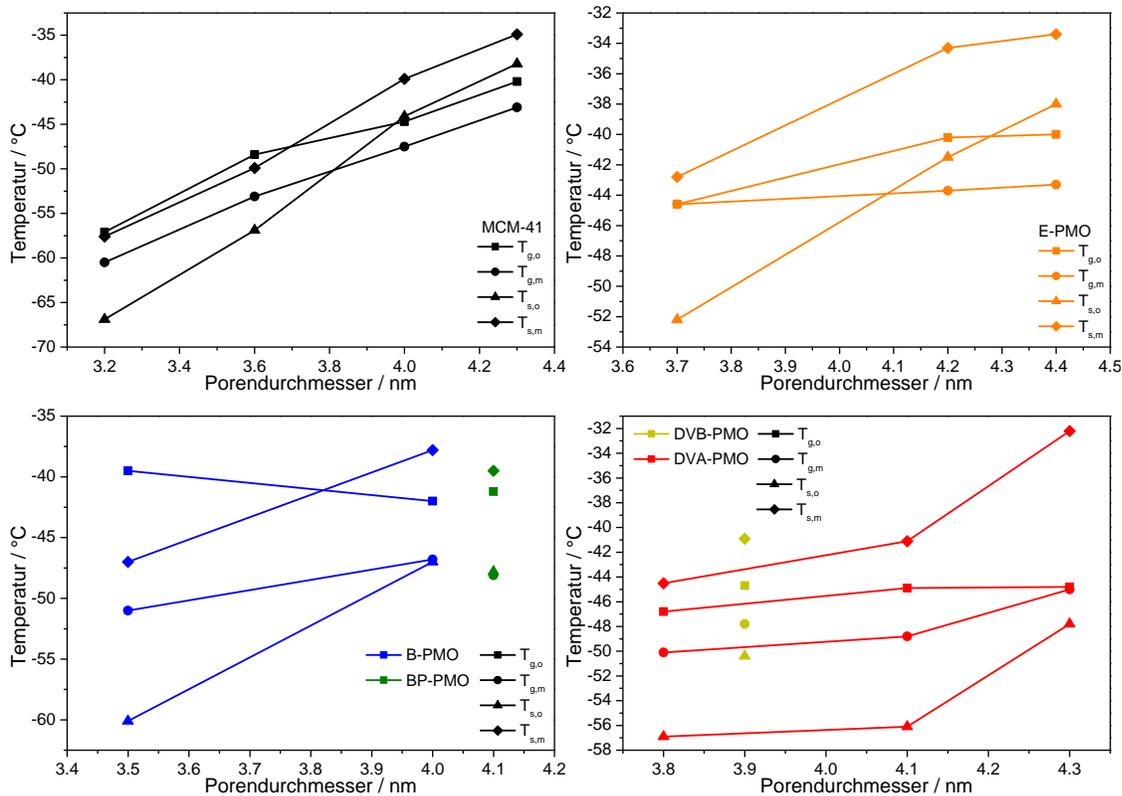


Abbildung 89: Temperaturen der Gefrier- und Schmelzpunkte des Wassers in den Poren der verschiedenen PMO-Materialien gegen deren Porendurchmesser.  $T_{g,o}$  = Gefriertemperatur am *onset*,  $T_{g,m}$  = Gefriertemperatur am Maximum,  $T_{s,o}$  = Schmelztemperatur am *onset*,  $T_{s,m}$  = Schmelztemperatur am Maximum.

Je nachdem an welchem Punkt die Schmelz- bzw. Gefrierpunkte des intraporösen Wassers bestimmt werden, unterscheiden sich deren Werte. Der Unterschied zwischen der Bestimmung am *onset* und am Maximum des Peaks scheint vor allem beim Schmelzpunkt relativ einheitlich zu sein, für einen Vergleich zwischen den verschiedenen Materialien sollte der Übersichtlichkeit halber dennoch die Bestimmung auf nur einem Weg erfolgen. Allerdings kann den Daten entnommen werden, dass die Phasenübergangstemperaturen aller Materialien denselben Trend zeigen und sich die Temperaturen um einen ähnlichen Betrag ändern, wenn sich die Porengrößen entsprechend ändern. Im Folgenden werden die vergleichenden Betrachtungen der Schmelzpunkte mit dem Temperaturwert des *onsets* angestellt, da der *onset*, wie schon erwähnt, von der Heizrate unabhängig ist, weshalb der *onset* Standartmäßig bei DSC-Messungen ausgewertet wird. In der Literatur finden sich sowohl für die Verwendung

des *onsets*, als auch für die Verwendung des Maximums Beispiele, allerdings wird bei der Bestimmung des Schmelzpunktes in einem B-PMO auch der *onset* verwendet.<sup>[121]</sup> Eine Gegenüberstellung des Schmelzpunktes von intraporösem Wasser in allen Materialien mit verschiedenen Porengrößen, sowie eine weiterführende Diskussion dieser Ergebnisse findet in Kapitel 4.5.3 statt.

Auch aus den Messungen der wassergefüllten PMOs wurden die Enthalpien des Phasenübergangs berechnet. Dies geschah auf demselben Wege wie für die MCM-41-Silicamaterialien, also unter der Berücksichtigung der nicht-gefrierbaren Wasserschicht an der Porenoberfläche.

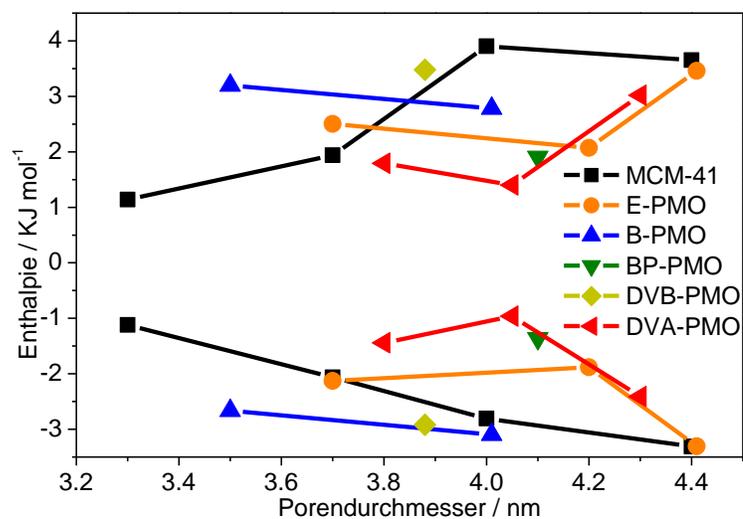


Abbildung 90: Auftragung der Schmelz- und Gefrierenthalpie von intraporösem Wasser gegen den Porendurchmesser der MCM-41-Silica- und PMO-Materialien unter der Berücksichtigung einer 0.6 nm dicken nicht-gefrierbaren Wasserschicht.

In der Abbildung 90 sind die Schmelz- (positive Werte) und die Gefrierenthalpien (negative Werte) von Wasser in den Poren der verschiedenen Materialien gezeigt. Die Enthalpien von Wasser in den PMO-Materialien weisen eine ähnliche Abweichung von dem Wert für Volumenwasser ( $6.02 \text{ KJ mol}^{-1}$ ) auf und zeigen ebenfalls eine ähnliche Abhängigkeit von der Porengröße. Allerdings ist bei dem Vergleich der unterschiedlichen Materialien kein Trend bezüglich der Oberflächenpolarität zu erkennen. Es sieht viel eher danach aus, als würden die Enthalpien der PMOs um den Wert der MCM-41-Silicamaterialien streuen. Dies kann unterschiedliche Ursachen haben.

Bei der Berechnung der Enthalpien von Wasser in den PMO-Materialien wurde mit der gleichen Dicke der nicht-gefrierbaren Wasserschicht an der Porenoberfläche gerechnet, wie bei den MCM-41-Silicamaterialien. Der Wert von 0.6 nm für die Dicke dieser Schicht wurde, wie gesagt, einer Veröffentlichung von Jähnert *et al.* entnommen.<sup>[103]</sup> In dieser Veröffentlichung wurde die Dicke der Schicht durch die Anpassung der modifizierten Gibbs-Thomson-Gleichung (Formel (15)) an die Schmelztemperaturen von Wasser in MCM-41-Silicaporen erhalten.

$$\Delta T_{\text{tr}} = \frac{C_{\text{GT}}}{R - t} \quad \text{mit} \quad C_{\text{GT}} = \frac{2T_0\gamma_{\text{sl}}v_1}{\Delta h_b} \quad (15)$$

In der Formel (15) steht  $\Delta T_{\text{tr}}$  für die Phasenübergangstemperatur,  $R$  ist der Porenradius,  $t$  die Dicke der nicht-gefrierbaren Wasserschicht und  $C_{\text{GT}}$  ist die Gibbs-Thomson Konstante, welche sich aus  $\gamma_{\text{sl}}$ , der freien Oberflächenenergie (Grenzflächenspannung) der Fest/Flüssig-Grenzfläche,  $v_1$ , des molaren Volumens der Flüssigkeit und  $\Delta h_b$ , der Schmelzenthalpie der Volumenphase bei  $T_0$ , der Volumen-Koexistenztemperatur zusammensetzt. All diese Werte sind für Wasser auf einer Silicaoberfläche bekannt, weshalb auch ein sinnvoller Wert für die Dicke der nicht-gefrierbaren Wasserschicht angepasst werden kann. Ändert man dieses System indem das Silicamaterial gegen ein Organosilicamaterial ausgetauscht wird, so können alle Werte unverändert gelassen werden, außer  $\gamma_{\text{sl}}$ , der freien Oberflächenenergie (Grenzflächenspannung) der Fest/Flüssig-Grenzfläche. Diese sollte sich im Vergleich des MCM-41-Silicamaterials mit den PMOs unterscheiden, allerdings sind keine Werte für die Grenzflächenspannung von Wasser auf Organosilicaoberflächen bekannt, weshalb keine Dicken der nicht-gefrierbaren Wasserschicht für die PMOs angepasst werden können.

Durch die H<sub>2</sub>O-Sorptionsexperimente in dieser Arbeit wurde allerdings gezeigt, dass die verschiedenen Materialien unterschiedliche Oberflächenpolaritäten, bzw. -hydrophilien besitzen, daher sollten auch die Grenzflächenspannungen zwischen Wasser und der Porenoberfläche unterschiedlich sein, woraus unterschiedliche Dicken der nicht-gefrierbaren Wasserschicht resultieren würden. Um den Einfluss der Dicke der nicht-gefrierbaren Wasserschicht auf die Phasenübergangsenthalpien des intraporösen Wassers in den Poren der PMOs zu untersuchen, wurde der Wert von 0.6 nm jeweils um einen Ångström variiert. Das Ergebnis ist in folgender Abbildung dargestellt.

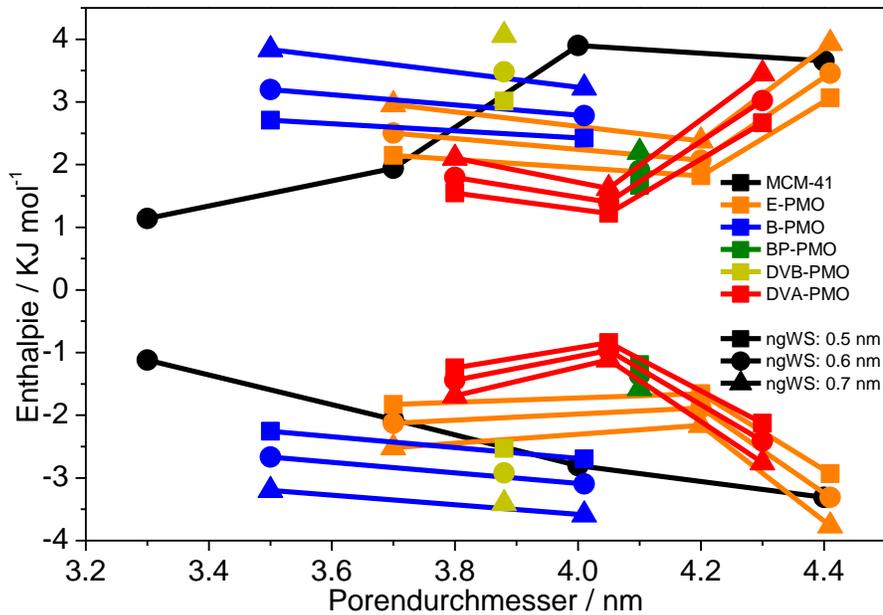


Abbildung 91: Ergebnis der Berechnung der Schmelz- und Gefrierenthalpie von intraporösem Wasser gegen den Porendurchmesser der MCM-41-Silica- und PMO-Materialien mit unterschiedlichen Dicken der nicht-gefrierbaren Wasserschicht (ngWS).

In Abbildung 91 ist zu erkennen, dass die Änderung der Dicke der nicht-gefrierbaren Wasserschicht einen deutlichen Einfluss auf die berechneten Enthalpien von Wasser in den PMOs hat. Es ist dabei gut nachzuvollziehen, dass eine dickere nicht-gefrierbare Wasserschicht zu höheren Enthalpien führt, da dadurch der Anteil des restlichen, gefrierbaren Wassers geringer wird. Leider ist eine Anpassung der Messergebnisse der PMOs durch die Variation der Dicke der nicht-gefrierbaren Wasserschicht an die Enthalpien des MCM-41-Silicamaterials nicht möglich, da die Werte der einzelnen PMOs zu stark streuen, was zur Folge hätte, dass die Dicke der nicht-gefrierbaren Wasserschicht in einem Material unterschiedlicher Porengröße, unterschiedliche Werte aufweisen würde, was nicht sinnvoll erscheint und auch nicht in Einklang mit den Ergebnissen anderer Forscher zu bringen wäre.

Die starke Streuung der Werte für die Enthalpien von intraporösem Wasser in den PMO-Materialien liegt aller Wahrscheinlichkeit nach an den sehr geringen Probenmengen, welche bei den hier behandelten DSC-Messungen verwendet wurden. Diese Einwaagen sind bedingt durch die zwingend notwendige Benutzung von speziellen Aluminiumtiegel mit einem Volumen von 25  $\mu\text{l}$ . Die maximalen Einwaagen der Materialien hängt von deren Schüttdichte ab und beläuft sich auf 1.5–7.5 mg. Die gemessenen Enthalpien werden jedoch nicht von dieser eingewogenen Probenmenge

verursacht, sondern nur von einem Teil des darin adsorbierten Wassers. Die Menge des Wassers in den Proben ist wiederum von deren Porenvolumen abhängig und beläuft sich auf 0.4–2.5 mg. Da von diesen Einwaagen noch der Teil des Wassers in der nicht-gefrierbaren Wasserschicht abgezogen werden muss, verringert sich der Wert nochmals. Bei diesen geringen Einwaagen ist der Wägefehler enorm, was zu einem großen Fehler bei den berechneten Enthalpien führt. Außerdem wird zur Berechnung der Enthalpien auch die DFT-Porengröße herangezogen, um die nicht-gefrierbare Wasserschicht abzuziehen. Die Porengröße von MCM-41-Silicamaterialien sollte dank des geeigneten DFT-Silica-Kernels sehr genau sein. Die Werte der Porengrößen der PMOs werden natürlich wegen der zwangsweisen Benutzung desselben DFT-Silica-Kernels mit größer werdender organischer Brücke immer ungenauer, wobei dieser Fehler gering sein sollte, aber trotzdem nicht abzuschätzen ist. Hinzu kommt, dass die Porengrößenverteilung der PMOs breiter ist als die der MCM-41-Silicamaterialien, wodurch ein weiterer Fehler in die Berechnung einfließt. Bei der Ermittlung der Schmelz- bzw. Gefriertemperaturen entfallen diese Ungenauigkeiten, da die Ermittlung der Phasenübergangstemperatur von der Probenmenge und der Porengröße unabhängig ist.

Es kann also festgehalten werden, dass die Ermittlung der Phasenübergangstemperaturen von intraporösem Wasser in den Mesoporen von MCM-41-Silica- sowie PMO-Materialien per DSC mit hinreichender Genauigkeit möglich ist, solange die Materialien einen Porendurchmesser von über  $\approx 3.3$  nm aufweisen. Die exakte Bestimmung der Phasenübergangsenthalpien gestaltet sich aufgrund der unbekanntem Dicke der nicht-gefrierbaren Wasserschicht und den sehr geringen Einwaagen sehr schwierig, obwohl Werte in einer sinnvollen Größenordnung berechnet werden konnten, welche allerdings keinen eindeutigen Trend erkennen lassen. Um die Phasenübergangsenthalpien von intraporösem Wasser in kleinen Mesoporen exakt zu bestimmen sollte entweder ein DSC-Aufbau benutzt werden, welcher deutlich größere Probenmengen zulässt, oder es sollten temperaturmodulierte dynamische Differenzkalorimetrie-Messungen angefertigt werden. Bei dieser Art von DSC-Messung werden eine bessere Auflösung und genauere Werte erzielt als bei der herkömmlichen DSC, welche mit einer konstanten Temperaturrampe arbeitet. Dies liegt daran, dass durch eine Temperaturmodulierung der Wärmerampe die spezifische Wärmekapazität vom Phasenübergang getrennt wird und deshalb exaktere Enthalpiewerte erhalten werden können.

### 4.5.2 Cryo-NMR

Wie schon im vorangegangenen Kapitel erläutert ist die Bestimmung des Schmelzpunktes von intraporösem Wasser per DSC nur bis zu einem Porendurchmesser von ca. 3 nm möglich. Um zu untersuchen, ob es auch in kleineren Poren noch zu einem flüssig-fest-Phasenübergang von Wasser kommen kann, wurden temperaturabhängige NMR-Messungen in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis  $-75\text{ °C}$  (Cryo-NMR-Messungen) durchgeführt. Wie schon erwähnt existiert eine nichtgefrierbare Wasserschicht an der Porenwand in Form von zwei oder drei Schichten von Wassermolekülen, welche keinem echten Gefrieren unterliegen.<sup>[219]</sup> Das Vorhandensein dieser nichtgefrierenden Wasserschicht ermöglicht eine Rotationsbewegung von einigen Wassermolekülen, die auch unterhalb der Schmelztemperatur auftritt, was zu einem messbaren  $^1\text{H}$ -NMR-Signal führen kann. Da die Refokussierungszeitverzögerung  $\tau$  der Hahn-Echo-NMR-Sequenz eine eigenständige Unterscheidung zwischen gefrorenem und nicht gefrorenem Wasser herbeiführen kann, wurden Hahn-Echo-Experimente bei verschiedenen Verzögerungszeiten  $\tau$  durchgeführt, um den Schmelzpunkt zuverlässiger zu bestimmen. Um dies zu verdeutlichen sind im Folgenden die Auftragungen der maximalen Intensität des Protonensignals von Wasser in  $\text{C}_{14}$ -MCM-41 und  $\text{C}_{14}$ -BP-PMO gegen die Temperatur unter der Verwendung von unterschiedlichen Refokussierungszeitverzögerungen ( $\tau$ ) dargestellt.

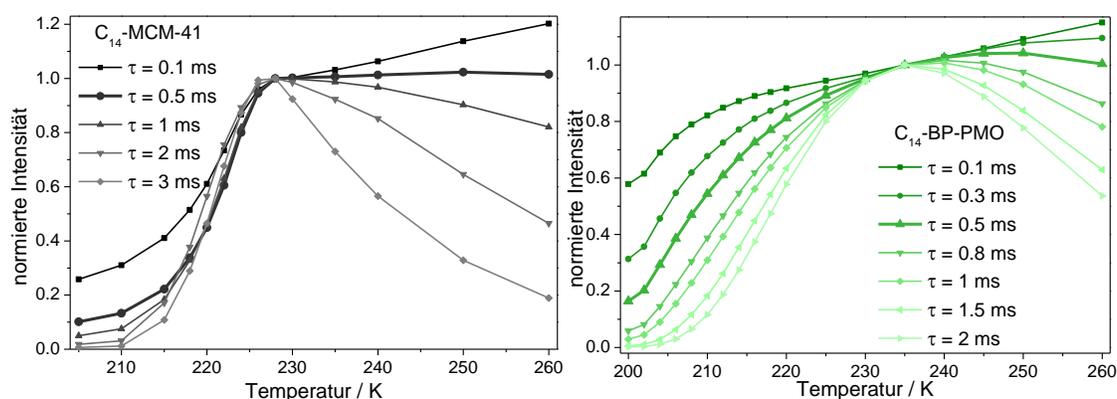


Abbildung 92 links: normierte  $^1\text{H}$ -NMR-Signalintensitäten von Wasser in  $\text{C}_{14}$ -MCM-41 ( $D = 3.6\text{ nm}$ ) als Funktion der Temperatur. Rechts: Normierte  $^1\text{H}$ -NMR-Signalintensitäten von Wasser in  $\text{C}_{14}$ -BP-PMO ( $D = 2.5\text{ nm}$ ) als Funktion der Temperatur. Jeweils mit der Verwendung von unterschiedlichen Refokussierungszeitverzögerungen ( $\tau$ ). Es wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit bei beiden Auftragungen auf eine Intensität am Ende des sigmoidalen Anstiegs normiert.

Für den Verlauf der Kurven in Abbildung 92 wird eine sigmoidale Form erwartet. Dies bedeutet, dass bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt von intraporösem Wasser alle

gefrierbaren Wassermoleküle unbeweglich sind und die Signalintensität unabhängig von weiterer Temperaturabsenkung sein sollte. Wird die Temperatur in den Bereich des Schmelzpunkts des intraporösen Wassers angehoben, fängt dieses an zu schmelzen und die freiwerdenden Wassermoleküle führen durch ihre Beweglichkeit zu einer mit steigender Temperatur zunehmenden Intensität des Wasserprotonensignals. Ist bei Temperaturen über dem Gefrierpunkt alles Wasser geschmolzen und alle Wassermoleküle frei beweglich, sollte die Intensität des Protonensignals relativ unabhängig von einer weiteren Temperatursteigerung sein. Wie in Abbildung 92 zu sehen ist dies nur bei  $\tau = 0.5$  ms der Fall, da es bei geringeren oder höheren Refokussierungszeitverzögerungen entweder zu einer weiteren Zunahme oder einer Abnahme der Intensität des Wassersignals bei weiterer Temperaturerhöhung nach dem Schmelzpunkt von Wasser kam. Dieser Einfluss der Temperatur auf die Intensität des Wasserprotonensignals bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt des intraporösen Wassers liegt an vom Schmelzen des Wassers unabhängigen Relaxationsprozessen. Diese führen zu unterschiedlichen Kurvenverläufen, vor allem bei Temperaturen über dem Gefrierpunkt.

Durch die Verwendung von  $\tau = 0.5$  ms konnten darüber hinaus sehr gut übereinstimmende Schmelzpunkte mit einer geringen Abweichung von  $\pm 1$  K aus DSC- und Cryo-NMR-Messungen für Materialien mit Porengrößen über 3.6 nm erhalten werden. Für Materialien mit einer Porengröße zwischen 3.6 und 3.0 nm kommt es zu einer größeren Abweichung zwischen den Werten aus der DSC und der Cryo-NMR (siehe hierzu Abbildung 174 im Anhang). Ein Grund für die Abweichung der NMR-Schmelzpunkte könnte eine gesteigerte Beweglichkeit der Wassermoleküle (vornehmlich Rotation) bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes sein. Dieses Phänomen wurde anhand von Benzol als Gastmolekül in SBA-15-Poren beobachtet.<sup>[220]</sup>

Weil die Schmelzpunkte aus der Cryo-NMR eher einen linearen Verlauf zeigen und die Auswertung der DSC-Messungen von Materialien mit Porengrößen unter 3.6 nm immer ungenauer werden, da die Schmelzpeaks immer breiter werden, wurde, sofern möglich, auch in einem Porengrößenbereich zwischen 3.6 und 3.0 nm auf Werte aus der Cryo-NMR zurückgegriffen. Eine vergleichende Darstellung von Schmelzpunkten aus der DSC und der Cryo-NMR-Spektroskopie sind im Anhang einzusehen. Für Materialien mit einer Porengröße unter 3.0 nm konnten die Schmelzpunkte nicht durch DSC bestimmt werden. Daher wurde das Schmelzverhalten von Wasser in den Materialien mit kleinen

Poren durch Cryo-NMR untersucht, wobei angenommen wurde, dass die Schmelzpunkte aus DSC- und Cryo-NMR innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Zur Verdeutlichung des Messprinzips sind in Abbildung 93 exemplarisch die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Wasser in  $\text{C}_{14}$ -MCM-41 bei  $-45\text{ }^\circ\text{C}$ , also oberhalb des Schmelzpunktes des intraporösen Wassers, und bei  $-68\text{ }^\circ\text{C}$ , also unterhalb des Schmelzpunktes des intraporösen Wassers gezeigt.

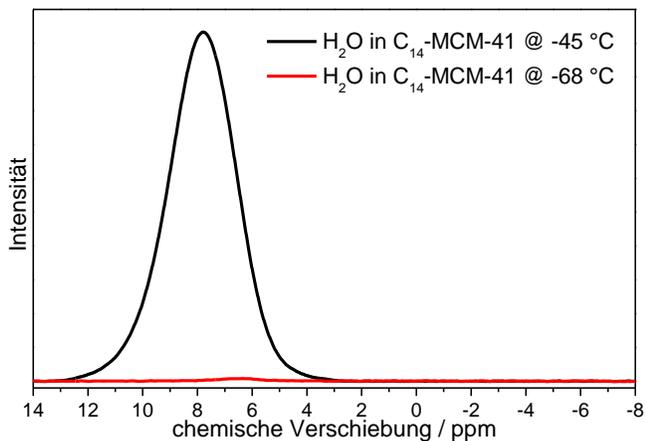


Abbildung 93:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Wasserprotonen in  $\text{C}_{14}$ -MCM-41 bei  $-45\text{ }^\circ\text{C}$  (oberhalb des Schmelzpunktes des intraporösen Wassers) und bei  $-68\text{ }^\circ\text{C}$  (unterhalb des Schmelzpunktes des intraporösen Wassers).

In Abbildung 93 ist zu sehen, dass die Intensität des Wasserprotonensignals, gemessen am Maximum des Peaks, sehr stark von dem Aggregatzustand des Wassers abhängt. Ist das Wasser gefroren, resultiert ein sehr schwaches Signal, ist es flüssig, ist das Signal sehr viel intensiver. Wird nun die Intensität dieses Signals gegen die Temperatur aufgetragen, ergeben sich die Darstellungen in Abbildung 94.

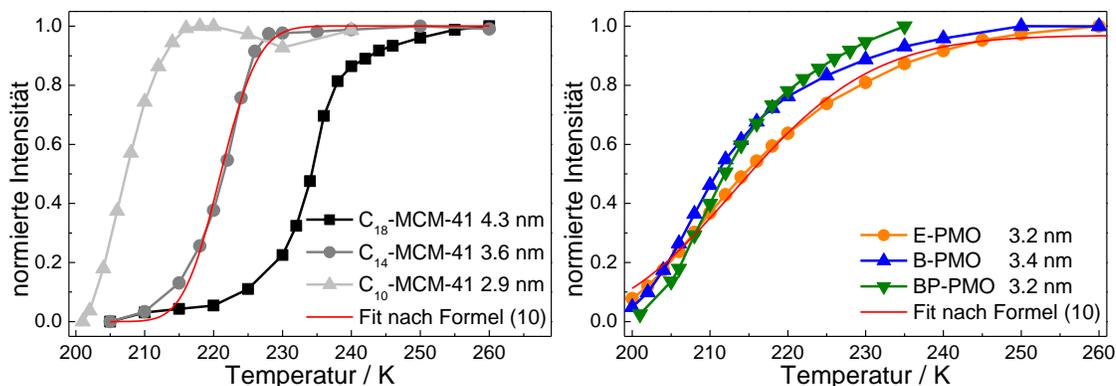


Abbildung 94 links: normierte  $^1\text{H}$ -NMR-Signalintensitäten von Wasser in MCM-41 als Funktion der Temperatur mit dem exemplarischen Fit von  $\text{C}_{14}$ -MCM-41 nach der Formel (10). Rechts: Normierte  $^1\text{H}$ -NMR-Signalintensitäten von Wasser in E-, B- und BP-PMO als Funktion der Temperatur.

Für alle Messungen wurde eine Spin-Echo-Sequenz mit einer Echo-Verzögerungszeit von  $\tau = 0.5$  ms verwendet. Der Schmelzpunkt des Wassers kann am Wendepunkt der sigmoidalen Kurve bestimmt werden. In Abbildung 94 links ist sehr deutlich die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von intraporösem Wasser von der Porengröße von verschiedenen MCM-41-Silicamaterialien zu erkennen. Der Fit der Messung von Wasser in C<sub>14</sub>-MCM-41 nach der Formel (10) lieferte einen Schmelzpunkt von  $T_c = 221$  K. Die Abbildung 94 rechts lässt erahnen, dass auch verschiedene Oberflächenpolaritäten bei derselben Porengröße zu unterschiedlichen Schmelzpunkten führen. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die sigmoidale Zunahme der Intensität bei den PMO-Proben sich über einen breiteren Temperaturbereich erstreckt, was an den breiteren Porengrößenverteilungen der PMOs im Gegensatz zu den MCM-41-Silicamaterialien liegt. Nichtsdestotrotz lassen sich auch die Kurven der PMO-Proben nach Formel (10) anpassen, wie exemplarisch am Beispiel des E-PMO in Abbildung 94 rechts gezeigt. Eine detailliertere Betrachtung, sowie eine weiterführende Diskussion dieses Phänomens werden im nächsten Kapitel behandelt.

Da durch Cryo-NMR-Messungen nur Informationen über die Mobilität, bzw. Beweglichkeit von Wassermolekülen erhalten werden können, sind zwei Zustände für das gefrorene Wasser denkbar. Entweder gefriert das Wasser zu kristallinem Eis, oder es formt einen amorphen, festen Zustand. Die Kristallisation und das Aufschmelzen zu und von Eis sollten allerdings auch zu messbaren Wärmeströmen bei DSC-Messungen führen. Dies ist in Poren, welche einen geringeren Durchmesser als  $\approx 3.3$  nm haben, nicht der Fall, weshalb davon auszugehen ist, dass Wasser in Poren unterhalb des Gefrierpunkts als eine amorphe Form von Eis vorliegt, also einen glasähnlichen Zustand einnimmt. In der Literatur lassen hierfür ebenfalls Beispiele finden.<sup>[114,221]</sup> Dies wird ferner durch den Befund unterstützt, dass die Eisstruktur in kleinen Mesoporen stark gestört ist.<sup>[108,117,215,216]</sup> Wenn die Porengröße abnimmt, geht dies mit einer zunehmenden Unordnung der Eisphase einher. Aus den hier präsentierten Ergebnissen lässt sich also ableiten, dass die Kristallinität des intraporösen Eises in kleiner werdenden Poren bis zu einem Porendurchmesser von 3.0 nm abnimmt und in noch kleineren Poren keinen kristallinen Charakter mehr besitzt, sondern einen amorphen, bzw. glasartigen.

### 4.5.3 Einfluss Oberflächenpolarität auf Schmelzpunkt von intraporösem Wasser

Die Veränderungen der Phasenübergangstemperatur von Flüssigkeiten in Poren im Nanometerbereich sind komplexe Phänomene, die durch verschiedene Faktoren

beeinflusst werden. Im klassischen thermodynamischen Modell wurde der starke Einfluss von Nanoporen auf die Schmelz- und Gefrierpunkte von Wasser allgemein durch die Gibbs-Thomson-Gleichung erklärt, die beschreibt, dass die Änderung der Übergangstemperatur umgekehrt proportional zum Porenradius ist. Dies liegt an der Wechselwirkung zwischen den Porenwänden und der eingeschlossenen Flüssigkeit, was sich durch die freie Oberflächenenergie, also der Grenzflächenspannung an der Fluid-Porenwand-Grenzfläche beschreiben lässt.<sup>[222,223]</sup> In der Literatur wurde eine Erniedrigung der Schmelztemperaturen von Wasser, welches in MCM-41- und SBA-15-Poren eingeschlossen ist, durch eine modifizierte Gibbs-Thomson-Gleichung beschrieben.<sup>[105]</sup> Der Einfluss von verschiedenen PMOs auf die Schmelzpunkterniedrigung wurde jedoch noch nicht untersucht. Aus diesem Grund wurden in der vorliegenden Arbeit das Schmelz- und Gefrierverhalten von Wasser in den Poren von MCM-41 und E-, B-, BP-, DVB- und DVA-PMO-Materialien mit Porengrößen zwischen 2.8 und 4.5 nm durch DSC und Cryo-NMR untersucht.

Das Schmelzverhalten von Wasser in Poren mit einem Durchmesser unter  $\approx 3.3$  nm wurde hauptsächlich durch Cryo-NMR untersucht, da mit DSC kein gut aufgelöster Schmelzpeak beobachtet werden kann. Über eine minimale Porengröße, in der ein Schmelzpeak für Wasser in DSC-Messungen detektierbar ist, wurde schon berichtet und dies dem „*finite size effect*“ zugeschrieben.<sup>[224,225]</sup> In Abbildung 95 sind alle Schmelzpunkte von Wasser in den Poren von MCM-41 und den PMO-Materialien zusammengefasst, welche per DSC oder Cryo-NMR ermittelt wurden.

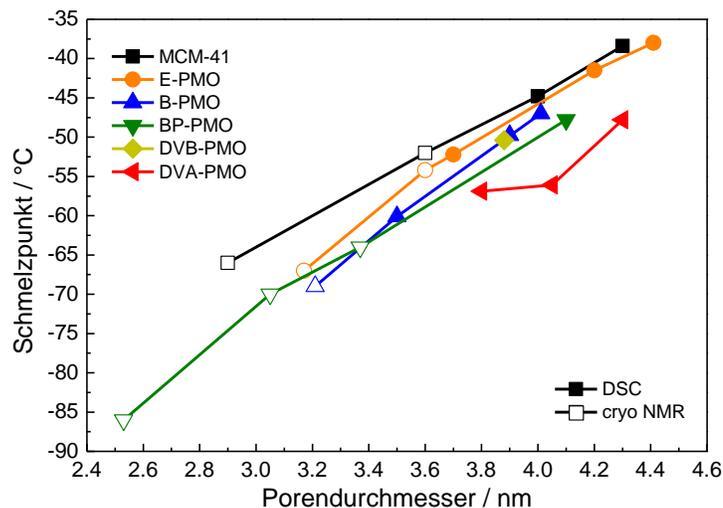


Abbildung 95: Schmelzpunkte von Wasser in den Poren von MCM-41 und PMO-Materialien aus DSC oder Cryo-NMR-Messungen.

Es zeigte sich, dass die Schmelzpunkte des intraporösen Wassers signifikant niedriger sind als der Schmelzpunkt von Volumenwasser. Außerdem erhöht sich für jedes Material das Ausmaß der Schmelzpunkterniedrigung mit Abnahme der Porengröße. Hinzu kommt, dass die Schmelzpunkte von Wasser in PMO-Poren im Vergleich zu denen von MCM-41 bei gleicher Porengröße um etwa 5–10 K niedriger liegen. Das Ausmaß dieser Schmelzpunkterniedrigung hängt von der Art des PMOs ab, wobei die stärkste Erniedrigung bei Wasser in DVA-PMO-Poren zu verzeichnen war. Die hier gezeigten Ergebnisse von PMOs zeigen in dem untersuchten Porengrößenbereich, eine lineare Beziehung zwischen der Schmelzpunkterniedrigung und der Porengröße, was bisher nur für reines, poröses Silica und ein B-PMO berichtet wurde.<sup>[103,121]</sup> Hierbei kann angemerkt werden, dass sich der Schmelzpunkt von intraporösem Wasser in dem B-PMO aus der Veröffentlichung von Aso *et al.* mit dem DFT-Porendurchmesser von 3.9 nm und einem DSC-Schmelzpunkt (bestimmt am *onset*) von -49.8 °C geradezu perfekt in die in dieser Arbeit vorgestellten Schmelzpunkte von intraporösem Wasser in B-PMOs verschiedener Porengröße einfügt.<sup>[121]</sup> Ferner zeigen die verschiedenen Arten von PMOs und die MCM-41-Silicamaterialien mit gleicher Porengröße unterschiedliche Schmelzpunkte, sodass neben der Porengröße auch die Porenwandoberfläche eine entscheidende Rolle beim Schmelzen von Fluiden in Nanoporen spielen. Diese Ergebnisse stimmen mit denen von Deschamps *et al.* überein, welche herausgefunden haben, dass Wasser in den Poren eines Silicamaterials, bei welchem die Porenoberfläche mit  $-O-Si(CH_3)_3$  funktionalisiert wurde, einen 5–10 K niedrigeren Schmelzpunkt aufweist als Wasser in unfunktionalisiertem Silica.<sup>[226]</sup> Werden die Schmelzpunkte von Wasser in E-, B- und BP-PMO verglichen, könnte der Eindruck entstehen, dass eine Erhöhung der Oberflächenhydrophobie des Materials zu einer Erniedrigung des Schmelzpunkts von Wasser führt. Dies könnte daran liegen, dass in hydrophoben Proben die Wassermoleküle einen größeren Abstand zu den organischen Bereichen der Porenwand einnehmen, als zu den anorganischen. Diese Hypothese wird im Kapitel 4.7 durch NMR-Messungen untermauert. Es resultiert also ein größerer mittlerer Abstand des intraporösen Wassers in hydrophoberen Materialien, weshalb sich das Wasser in hydrophoberen PMO-Poren verhalten würde, wie in einer kleineren Pore und somit auch niedrigere Schmelzpunkte aufweist.

Dem gegenüber stehen jedoch die stärksten Schmelzpunkterniedrigungen von Wasser in den Poren des DVA-PMO. Dies ist das hydrophilste von allen untersuchten PMOs. In Kapitel 4.7 wird gezeigt werden, dass die Porenwand des DVA-PMOs vollständig mit

Wasser benetzt wird und daher die Argumentation wie bei den hydrophoben PMOs nicht greift. Allerdings ist die Aminogruppe des Anilins in der Brücke des DVA-PMOs auch befähigt starke H-Brücken auszubilden. Diese sind aller Wahrscheinlichkeit nach für die starke Herabsetzung des Schmelzpunkts von Wasser in DVA-PMO-Poren verantwortlich, da durch die starken H-Brücken ein Einfluss auf die Organisation und Strukturierung des Wassers in der Pore ausgeübt wird. Durch diese Art der Interaktion kann sich die Dicke der nicht-gefrierbaren Wasserschicht ebenfalls erhöhen und das Wasser in der Pore verhält sich wie in einer kleineren Pore und zeigt somit auch niedrigere Schmelzpunkte.

Vermutlich spielen bei der Schmelzpunkterniedrigung in allen PMOs die unterschiedlichen Adsorptions- und Porenfüllungsphänomene von Wasser in den Materialien mit unterschiedlichen Oberflächenpolaritäten, vor allem bei einer periodischen Struktur auf molekularer Ebene durch die pseudokristallinen Porenwände, eine entscheidende Rolle. Mehr zu diesem Sachverhalt folgt, wie schon erwähnt, in Kapitel 4.7.

#### **4.6 Intraporöse Eiskristalle: Cryo- Weitwinkel-Röntgenstreuung**

Dass Wasser auch in MCM-41- und PMO-Nanoporen bis zu einem Durchmesser von  $\approx 3$  nm zu Eis kristallisieren kann, wurde durch DSC-Messungen gezeigt und im vorangegangenen Kapitel diskutiert. Über DSC-Messungen kann allerdings keinerlei Aussage getroffen werden, welche Form von Eis in Nanoporen vorliegt, bzw. als welche Eismodifikation das intraporöse Wasser kristallisiert. Für Wasser außerhalb von kleinen Poren ist eine beachtliche Anzahl von Eisphasen bekannt. Bis jetzt wurden 17 verschiedenen Eisphasen gefunden, davon zwölf kristalline im thermodynamischen Gleichgewicht und fünf verschiedene amorphe Eisphasen.<sup>[227-231]</sup> Die meisten dieser Eisphasen sind Hochdruckmodifikationen und existieren nur in einem Druckbereich von 1 kbar bis 10 Mbar und formen sich aufgrund der Maximierung der Dichte des Eises. Im Niederdruckbereich sind vor allem eine hexagonale und eine kubische Eisphase möglich, deren Dichte fast identisch und deren Phasenübergang ineinander entropiebegündet ist. Weitere Informationen zu den Eisphasen von Wasser sind dem Kapitel 1.7 zu entnehmen. Diese beiden Eisphasen, sowie eine Zwischenphase, bei welcher Schichtfolgen von hexagonalem und kubischem Eis undefiniert gemischt vorliegen, sind auch von Wasser bei tiefen Temperaturen und unter moderaten Drücken in kleinen Poren bekannt.<sup>[232-234]</sup> Am häufigsten wird in der Literatur jedoch von

kubischem Eis in Nanoporen berichtet.<sup>[101,123-125]</sup> Im Folgenden sind die 2D-Projektionen der Kristallstrukturen dieser drei Phasen gezeigt.

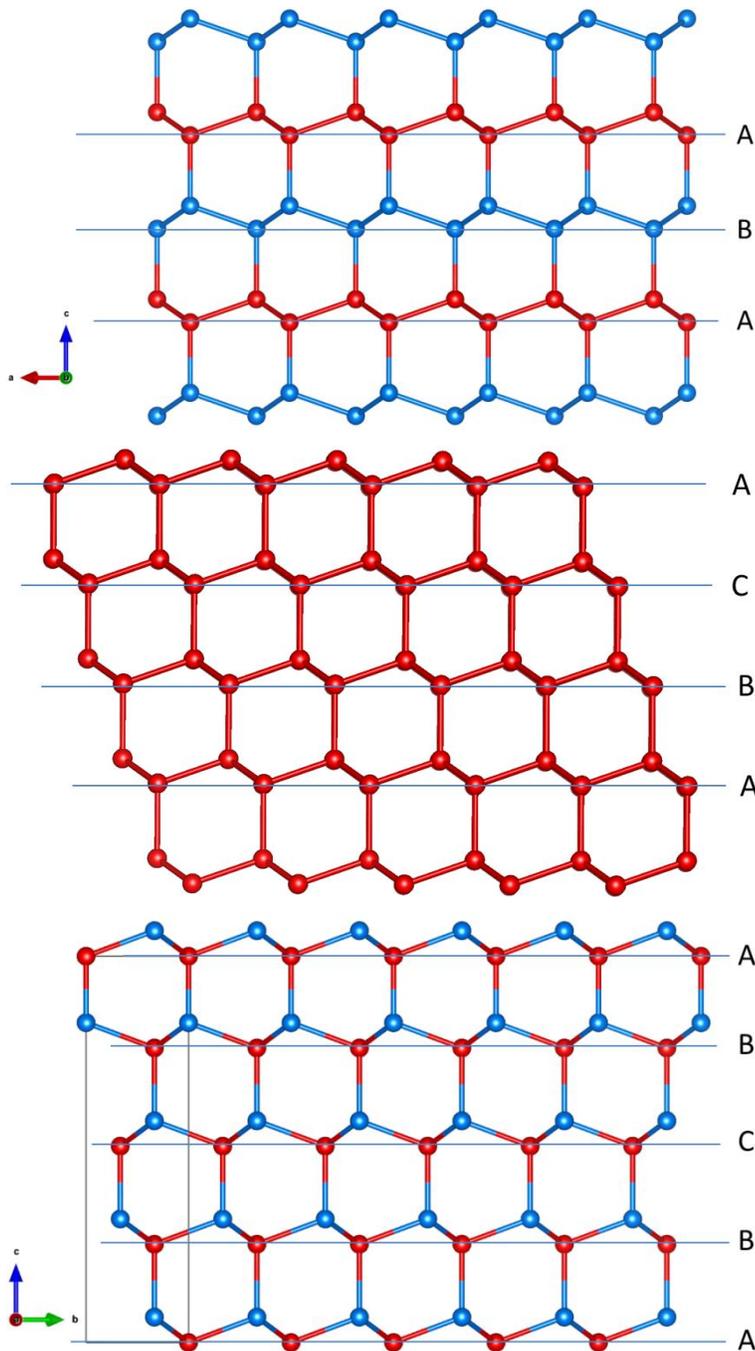


Abbildung 96 oben: Kristallstruktur von  $I_h$ , Schichtfolge ABAB... Mitte: Kristallstruktur von  $I_c$ , Schichtfolge ABCABC... Unten: Kristallstruktur von  $I_{sd}$ , Schichtfolge willkürlich, hier ABCBA... Verwendet nach freundlicher Genehmigung von Frank Hoffmann.

Die drei Eisphasen unterscheiden sich vor allem durch die Regelmäßigkeit der Schichtfolgen, wie in Abbildung 96 veranschaulicht.

In Abbildung 97 sind die Diffraktogramme von hexagonalem ( $I_h$ ) und kubischem ( $I_c$ ) Eis, sowie der Zwischenphase ( $I_{sd}$ ) gezeigt.

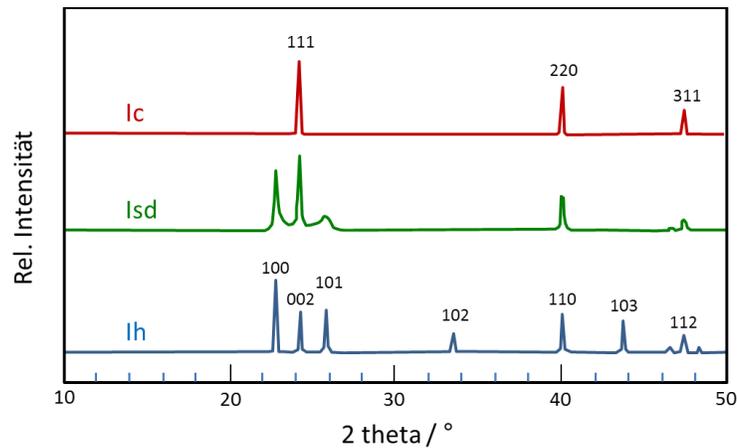


Abbildung 97: Schematische Diffraktogramme von hexagonalem ( $I_h$ ) und kubischem ( $I_c$ ) Eis, sowie der Zwischenphase ( $I_{sd}$ ). Abbildung nach Fuentes-Landete *et al.*<sup>[229]</sup>

Aus Abbildung 97 ist ersichtlich, dass sich die Reflexe zwischen  $20^\circ$  und  $30^\circ$  (entspricht den d-Wert-Bereich von ca.  $4.0\text{--}3.5\text{ \AA}$ ) gut dazu eignen, zwischen den drei verschiedenen Phasen zu unterscheiden. Die hexagonale Phase zeigt in diesem Bereich drei Reflexe (100, 002 und 101 bei den d-Werten von  $3.90\text{ \AA}$ ,  $3.67\text{ \AA}$  und  $3.44\text{ \AA}$ ), die kubische nur einen (111 bei dem d-Wert von  $3.67\text{ \AA}$ ). Die Phase  $I_{sd}$  zeigt eine Mischung dieser beiden Diffraktogramme, wobei die Intensitätsverhältnisse unterschiedlich sind. In Abbildung 98 sind die temperaturabhängigen WAXS-Messungen von mit Wasser befülltem  $C_{18}$ -MCM-41 gezeigt. Die Proben wurden in einer Glaskapillare mit 2 mm Durchmesser und  $10\text{ }\mu\text{m}$  Wanddicke gefüllt und über die Gasphase mit Wasser beladen, woraufhin die Kapillare zu geschmolzen wurde.

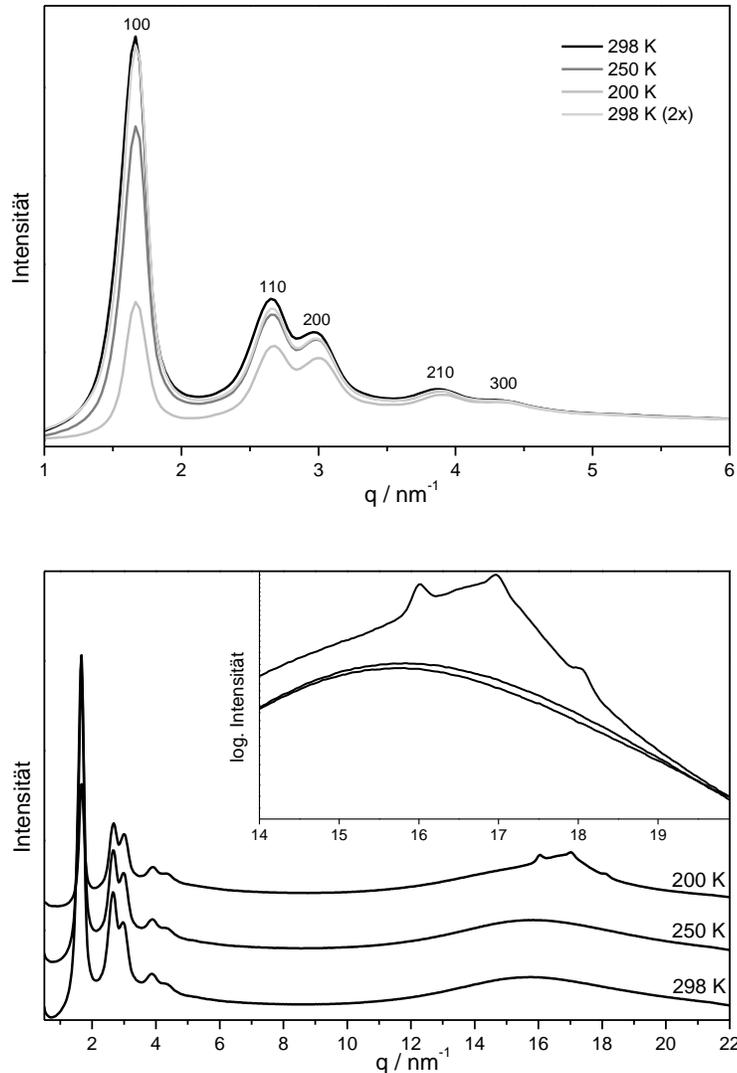


Abbildung 98: Temperaturabhängige WAXS-Messungen von mit Wasser befülltem  $C_{18}$ -MCM-41. Oben: Bereich mit Reflexen der mesoskopischen Ordnung mit den Zuordnungen der Millerschen Indizes (hkl), unten gesamter Bereich mit Vergrößerung des Bereiches mit Eis-Reflexen.

Bei SAXS-, sowie WAXS-Messungen ist es üblich auf der Abszisse anstelle des Winkels  $\theta$  den Streuvektor  $q$  aufzutragen. In einem Bereich von  $1.5\text{--}4.5\text{ nm}^{-1}$  sind bei allen Temperaturen die Reflexe des Silicamaterials, also die Reflexe der mesoskopischen, hexagonalen Ordnung der Poren zu erkennen. Bei 250 K werden Reflexe der mesoskopischen Ordnung mit leicht geringerer Intensität bezogen auf die Messung bei 298 K erhalten. Wird die Temperatur auf 200 K, also unter den Gefrierpunkt des intraporösen Wassers, abgesenkt, nimmt die Intensität der Reflexe, vor allem die des intensivsten (100) drastisch ab. Es ist bekannt, dass die Füllung der Poren von MCM-41-Silicamaterial zu einer Intensitätsreduktion der mesoskopischen Reflexe führt.<sup>[235]</sup> Zu einer Änderung der Intensitäten von Reflexen kommt es vor allem, wenn sich die Dichte

von intraporösen Gastspezies ändert. Bei dem Gefrieren von Wasser ändert sich die Dichte des Wassers, allerdings sollte diese dadurch sinken. Silica hat eine höhere Dichte als Wasser ( $2.65 \text{ g cm}^{-3}$ ), weshalb es durch das Gefrieren von flüssigem Wasser zu Eis eher zu einer Zunahme der Reflexintensitäten kommen sollte. Durch die Abnahme der Dichte von Wasser beim Gefrieren kommt es allerdings auch zu einer Ausdehnung des Eises. Die Dichte von intraporösem Wasser wird in der Literatur als niedriger angegeben (bis  $0.8 \text{ g cm}^{-3}$ ), als die Volumendichte.<sup>[142]</sup> Um die Abnahme der Intensität der mesoskopischen Reflexe zu erklären, könnte ein Dichtegradient des intraporösen Wassers postuliert werden, wobei das Wasser an der Oberfläche der Poren eine höhere Dichte aufweist und zum Zentrum der Pore hin die Dichte abnimmt. Ein Extremfall wäre, wenn das Wasser auch im maximal gefüllten Zustand der Poren einen ungefüllten Zylinder im Zentrum der Pore frei lässt. Gefriert nun das Wasser würde es durch die Ausdehnung den gesamten Raum der Pore ausfüllen und es käme zu dem beobachteten Intensitätsrückgang. Dieses Postulat widerspricht allerdings der allgemeinen Annahme, Wasser würde Mesoporen vollständig füllen. Um dieser Fragestellung auf den Grund zu gehen, würden WAXS- oder XRD-Messungen mit verschiedenen intraporösen Fluiden Sinn machen.

Bei den Diffraktogrammen, welche bei 298 K und 250 K aufgenommen wurden, sind bei höheren Werten von  $q$  keine zusätzlichen Reflexe zu erkennen. Der sehr breite Reflex von  $12\text{--}20 \text{ nm}^{-1}$  wird von amorphem Silica hervorgerufen. Bei dem Diffraktogramm, welches bei 200 K aufgenommen wurde, sind außerdem noch drei weitere Reflexe bei  $16.03 \text{ nm}^{-1}$ ,  $17.02 \text{ nm}^{-1}$  und  $18.13 \text{ nm}^{-1}$  (entspricht den  $d$ -Werten:  $3.92 \text{ \AA}$ ,  $3.69 \text{ \AA}$  und  $3.47 \text{ \AA}$ ). zu sehen. Diese werden von dem gefrorenen Wasser in den Poren des MCM-41 hervorgerufen und sprechen für eine hexagonale Eisphase oder die Mischphase  $I_{sd}$  und nicht für eine kubische Phase, da bei einer kubischen Phase nur ein Reflex in diesem Bereich zu erwarten wäre. Leider werden diese Reflexe von dem breiten Reflex des amorphen Silicas überlagert, weshalb keine genauen Aussagen über die relativen Intensitäten getroffen werden können. Wenn allerdings die Messung bei 250 K von der Messung bei 200 K abgezogen wird, resultiert keine Intensitätsverteilung, welche für  $I_h$  sprechen würde, weshalb eher davon auszugehen ist, dass sich die Mischphase  $I_{sd}$  bildet:

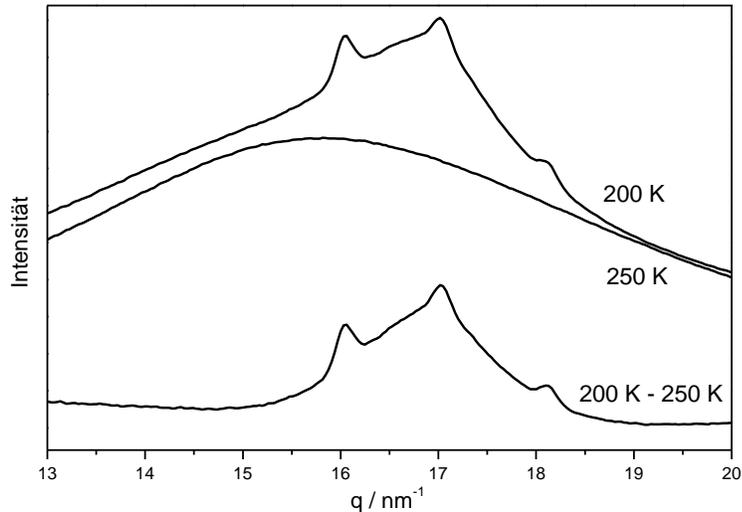


Abbildung 99: Auszug der WAXS-Messungen von mit Wasser befülltem  $\text{C}_{18}$ -MCM-41 bei 200 K und bei 250 K, sowie der Subtraktion der Messung bei 250 K von der Messung bei 200 K.

Dieselben Messungen wurden auch von mit Wasser befüllten DVB- und DVA-PMOs angefertigt. Diese sind in der folgenden Abbildung gezeigt.

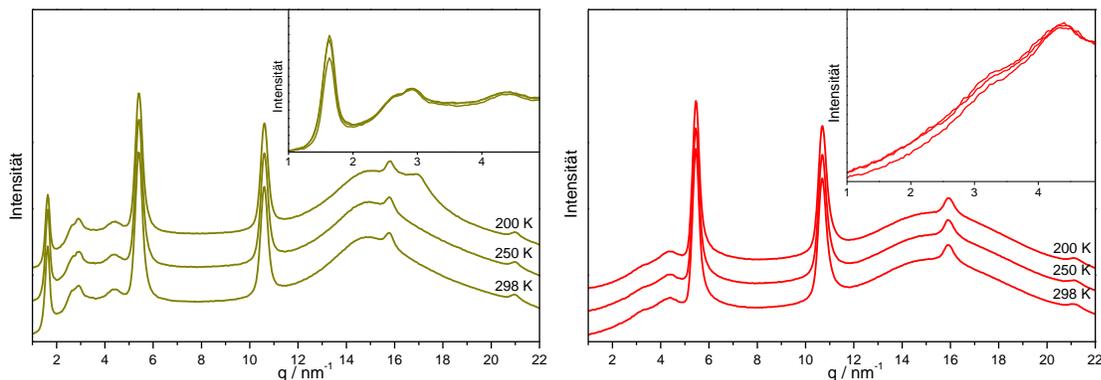


Abbildung 100: WAXS Diffraktogramme von  $\text{C}_{18}$ -DVB-PMO (links) und  $\text{C}_{16}$ -DVA-PMO (rechts). Die Einschübe zeigen den vergrößerten Bereich der Reflexe der mesoskopischen Ordnung.

In der Abbildung 100 sind die WAXS-Messungen von mit Wasser gefüllten DVB- und DVA-PMO gezeigt. Im Gegensatz zu der MCM-41-Probe zeigen die PMOs die Reflexe der pseudokristallinen Porenwand. Die entsprechenden  $d$ -Werte dieser Reflexe betragen für das DVB-PMO  $11.6 \text{ \AA}$  und für das DVA-PMO  $11.5 \text{ \AA}$  und stimmen damit gut mit den  $d$ -Werten aus den P-XRD-Messungen überein (DVB-PMO:  $11.9 \text{ \AA}$ , DVA-PMO  $11.8 \text{ \AA}$ ). In Abbildung 101 ist nur der Ausschnitt der Diffraktogramme gezeigt, in welchem die Reflexe von intraporösem Eis zu erwarten sind.

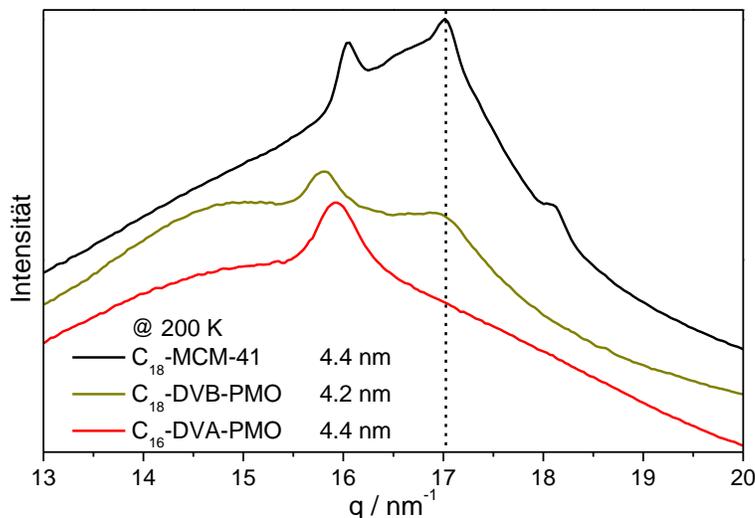


Abbildung 101: Ausschnitt der WAXS-Messungen von mit Wasser befülltem C<sub>18</sub>-MCM-41, C<sub>18</sub>-DVB-PMO und C<sub>16</sub>-DVA-PMO. Gestrichelte Linie dient als Orientierung und zeigt die erwartete Lage des 002-Reflexes von I<sub>h</sub> und dem 111-Reflex von I<sub>c</sub>.

Bei der Messung von C<sub>18</sub>-MCM-41 sind die schon gezeigten Reflexe von I<sub>sd</sub> zu erkennen. Die Diffraktogramme der DVB- und DVA-Proben zeigen jeweils einen Reflex bei  $\approx 16 \text{ nm}^{-1}$ , welcher einer der Reflexe der pseudokristallinen Porenwände ist. Darüber hinaus zeigt die Messung von DVB-PMO einen weiteren Reflex bei  $17 \text{ nm}^{-1}$  (d-Wert:  $3.70 \text{ \AA}$ ), welcher nur bei der Messung bei 200 K auftritt. Dieser Reflex stammt von Eis in den Poren des DVB-PMO. Da dies der einzige Reflex ist, welcher bei dieser tiefen Temperatur auftritt und die Lage mit dem 111-Reflex für I<sub>c</sub> übereinstimmt, ist davon auszugehen, dass Wasser in den Poren von DVB-PMO mit einem Durchmesser von 4.2 nm in der kubischen Form kristallisiert. Bei den Messungen von DVA-PMO ist kein zusätzlicher Reflex bei 200 K zu sehen. Also kommt es bei DVA-PMO zu keiner messbaren Kristallisation. Allerdings lässt sich über DSC-Messungen in DVA-PMO-Poren mit einem Durchmesser von 4.4 nm ein Schmelzen von Wasser beobachten. Dies bedeutet, dass die sich bildenden Kristallite von Eis aller Wahrscheinlichkeit nach zu klein sind oder eine zu geringe Kristallinität aufweisen um eine messbare Streuung zu verursachen. Grund hierfür können einmal mehr die starken H-Brücken der Aminogruppe in der Brücke des DVA-PMO sein. Bei den WAXS-Messungen des DVA-PMO sind allerdings keine Reflexe der mesoskopischen Ordnung zu erkennen (siehe Abbildung 100 rechts Einschub), wohl aber die stark ausgeprägten Reflexe der pseudokristallinen Porenwände. Dies kann an dem Messaufbau liegen und spricht nicht zwangsläufig für einen Zusammenbruch der mesoskopischen Ordnung. Möglicherweise wurde durch eine ungenaue Positionierung der Probe oder des *beamstops* ein größerer

Teil der Kleinwinkelstreuung abgeschnitten als bei den anderen Messungen. Um dies genauer zu untersuchen wären weitere Messungen notwendig. Außerdem wäre der Vergleich mit den anderen PMOs und weiteren Porengrößen interessant.

### 4.7 Wasserlokalisierung in PMO-Nanoporen: MAS-NMR-Spektroskopie

Teile dieses Kapitels wurden 2017 in der Zeitschrift „Angewandte Chemie“ unter dem Titel „Eigenschaften von Wasser in den Poren von periodisch mesoporösen Organosilicas – Nanoabprägung der lokalen Struktur“ veröffentlicht. Zu finden ist dieser Artikel unter der DOI: 10.1002/ange.201705707 (deutscher Text) und 10.1002/anie.201705707 (englischer Text), sowie in den folgenden Literaturstellen.<sup>[236,237]</sup>

Über NMR-spektroskopische Messungen lassen sich detaillierte Informationen über die chemische Umgebung von einzelnen Elementen in einer untersuchten Verbindung erzielen. Neben der gängigen Messmethode, bei welcher eine Substanz in Lösung vermessen wird, ist es auch möglich, einen Festkörper zu untersuchen. Durch die Verwendung von Festkörper-NMR-Spektroskopie lassen sich unter anderem auch poröse Silica- und Organosilicamaterialien charakterisieren,<sup>[238,239]</sup> sowie deren Interaktion mit Gastmolekülen in den Poren untersuchen.<sup>[178,240]</sup>

Im Folgenden sind die Ergebnisse von Untersuchungen mittels Festkörper-NMR an verschiedenen PMO-Materialien mit demselben Porendurchmesser von  $\approx 3.2$  nm, sowie einer BP-Probe mit einer geringeren Porengröße mit ungefüllten Poren, sowie mit vollständig wassergefüllten Poren gezeigt. Alle Versuche mit Ausnahme der temperaturabhängigen Relaxationszeitmessungen wurden mit Trägergas bei Raumtemperatur ohne Temperaturregelung durchgeführt, was aufgrund der Reibungswärme zu einer Proben temperatur von ca. 47 °C führt.

#### 4.7.1 Temperaturabhängigkeit der $^1\text{H-NMR}$ $T_1/T_2$ -Relaxationszeit

Die molekularen Dynamiken von Flüssigkeiten, welche in Nanoporen eingeschlossen sind, unterscheiden sich grundlegend von denen in der Volumenphase. Kernspin-Relaxationszeiten werden vor allem durch molekulare Reorientierung verursacht und sind somit ein gutes Maß für die molekulare Beweglichkeit und daher zum einen sensitiv für Phasenübergänge zwischen z. B. festem und flüssigem Aggregatzustand (siehe hierzu Kapitel 4.5.2) und zum anderen sensitiv für Adsorbat-Oberflächen-Interaktionen und geometrische Beschränkungen von Molekülen.<sup>[175-177]</sup> Aus diesem

Grund wurden  $^1\text{H}$   $T_1$ - (Spin-Gitter) und  $T_2$ - (Spin-Spin) Relaxationszeiten von intraporösem Wasser in Abhängigkeit der Temperatur für die Materialien mit maximaler Wasserbeladung bestimmt. Die Beladung der Proben mit Wasser wurde wie im Kapitel 7.5 beschrieben durchgeführt. Die  $T_1$ -Relaxationszeiten von in den Poren eingeschlossenem Wasser sind um ein Mehrfaches geringer als die von Volumenwasser und steigen sukzessive mit der Temperatur an, gezeigt in Abbildung 102. Der Vergleich zum Volumenwasser ist im Anhang zu sehen.

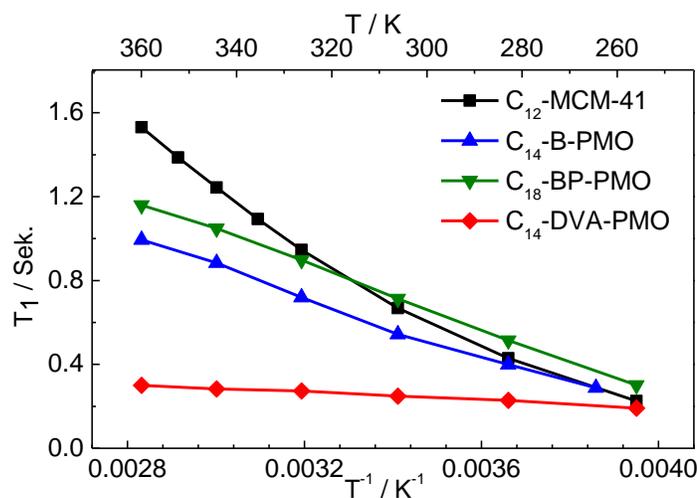


Abbildung 102: Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H}$ -NMR  $T_1$ -Relaxationszeit von Wasserprotonen in vollgefüllten MCM-41, BP-, B- und DVA-PMO Proben mit vergleichbarer Porengrößen von  $\approx 3.2$  nm. Verwendet nach freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[237]</sup>

Für alle Messungen können die  $T_1$ -Relaxationszeitkurven mit einer monoexponentiellen Zerfallsfunktion angepasst werden, was auf einen schnellen Austausch zwischen den Wassermolekülen in der volumenartigen Phase im Kern der Poren und denen an der Porenwandoberfläche hindeutet.<sup>[241]</sup> Dies ist die Grundlage des so genannten „*two-phase fast-exchange model*“, auf das in der Literatur oft Bezug genommen wird.<sup>[242]</sup> Der Kurvenverlauf der MCM-41-Probe zeigt eine Abhängigkeit der Steigung in Bezug auf die Temperatur. Bei den verschiedenen PMOs ist dies nicht so stark ausgeprägt. Bei einer Temperatur von 260 K ähneln sich die  $T_1$ -Werte der Wasserprotonen. Mit steigender Temperatur allerdings ist eine immer deutlichere Divergenz sichtbar, was für unterschiedliche Interaktionen der intraporösen Wassermoleküle mit den Porenwänden spricht. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Kurvenverläufe der  $T_1$ -Relaxationszeiten von Wasser in B- und BP-PMO einen ähnlichen Trend aufweisen, die Wechselwirkungen von Wasser und der Porenwand in diesen Materialien also

vergleichbar sind. Faszinierenderweise wurden die geringsten  $T_1$ -Relaxationszeiten für Wasser im DVA-PMO beobachtet, was darauf schließen lässt, dass die Mobilität von Wassermolekülen in den Poren von DVA-PMO stark verringert ist. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass die Wechselwirkungen von Wassermolekülen und der Porenwand des DVA-PMOs aufgrund der Fähigkeit zur Ausbildung von H-Brücken die stärksten sind. Kürzlich ist gezeigt worden, dass  $T_1$ -Relaxationszeiten von geometrisch beschränkten Flüssigkeiten auf polaren Adsorbentien stark von der Adsorbat/Adsorbens-Interaktion abhängig ist: Im Vergleich zu den Volumenphasen-Werten haben polare Flüssigkeiten deutlich geringere  $T_1$ -Relaxationszeiten auf einer polaren Oberfläche, da sie stark adsorbiert werden, wohingegen die Werte von unpolaren Flüssigkeiten unverändert bleiben, da diese nur schwach adsorbiert werden.<sup>[219,243]</sup> Unsere Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen früherer Arbeiten an porösen Materialien, da auch in PMOs die Relaxationszeiten von Wasser signifikant von der Interaktion der Flüssigkeit mit der Porenwand beeinflusst werden.

Im Gegensatz zu den  $T_1$ -Relaxationszeiten sind die  $T_2$ -Relaxationszeiten des intraporösen Wassers um zwei Größenordnungen kleiner als die  $T_1$ -Relaxationszeiten, wie in Abbildung 103 zu erkennen.

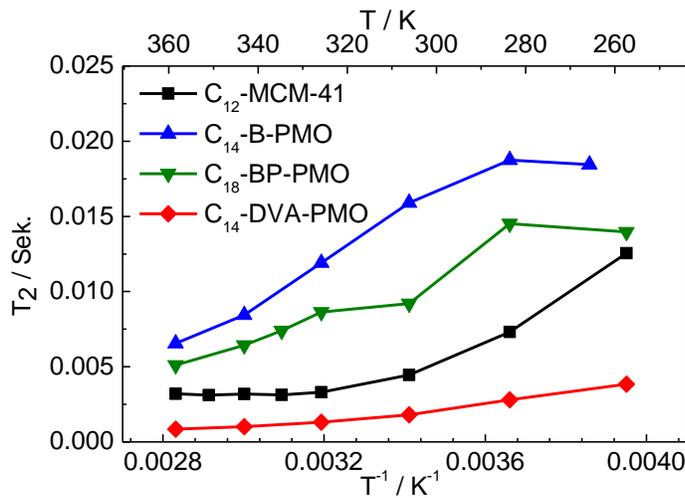


Abbildung 103: Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H}$ -NMR  $T_2$ -Relaxationszeit von Wasserprotonen in vollgefüllten MCM-41, BP-, B- und DVA-PMO Proben mit vergleichbarer Porengrößen von  $\approx 3.2$  nm. Verwendet nach freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[237]</sup>

Diese Relaxationsphänomene können durch die zweidimensionale Relaxationstheorie erklärt werden, die besagt, dass die Relaxationszeiten einer Flüssigkeit, welche in einer zweidimensionalen räumlichen Struktur eingeschlossen sind, im Vergleich zu denen der

Volumenflüssigkeit im dreidimensionalen Raum stark reduziert sind. Dies beruht auf den kombinierten Effekten der geometrischen Beschränkung und der Oberflächenwechselwirkungen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche.<sup>[241,243,244]</sup> Dieser 2D-Charakter ist im niederfrequenten  $T_2$ -Relaxationsprozess ausgeprägter als im hochfrequenten  $T_1$ -Prozess. Somit zeigt die Beobachtung von  $T_2 \ll T_1$  und die kleineren Relaxationszeiten im Vergleich zu den Werten für das Volumenwasser, dass das Wasser, welches in MCM-41- und PMO-Materialien eingeschlossen ist, dem 2D-Relaxationsverhalten folgt.

Allerdings ist das Verhalten der  $T_2$ -Relaxationszeiten ansonsten eher anomal. Normalerweise sollten die  $T_1$ - und  $T_2$ -Relaxationszeiten von Wasserprotonen im flüssigen Zustand einen ähnlichen temperaturabhängigen Trend zeigen, also sollten die  $T_2$ -Relaxationszeiten mit steigender Temperatur ansteigen. Mit steigender Temperatur ist allerdings eine Abnahme der  $T_2$ -Relaxationszeit zu erkennen, gefolgt vom Erreichen eines Plateauniveaus. Dieses anomale  $T_2$ -Relaxationsverhalten hängt wahrscheinlich mit der Wirkung des begrenzten Raumes und Mehrfachbewegungen zusammen, die auf der gleichen Korrelationszeitskala auftreten. Damit sind molekulare Reorientierungen, ein dynamischer Austausch zwischen Silanolgruppen und Wassermolekülen, sowie von Wassermolekülen zwischen der volumenartigen Phase im Kern der Pore und der oberflächenadsorbierten Wasserschicht gemeint. Durch die Vielzahl an möglichen Erklärungen für die unerwartete Temperaturabhängigkeit der  $T_2$ -Relaxationszeit ist es schwierig eine schlüssige Begründung zu finden. Um die Temperaturabhängigkeit der  $T_2$ -Relaxationszeit besser zu verstehen, wäre es notwendig zuerst Materialien zu vermessen, welche sich nicht in der Oberflächenpolarität unterscheiden. So könnte durch die Vermessung von MCM-41-Silicamaterialien mit unterschiedlichen Porengrößen zuerst die Porengrößenabhängigkeit untersucht werden. Diese Untersuchung könnte dann mit PMOs unterschiedlicher Porengröße wiederholt werden. Dadurch wäre es möglich, den Einfluss der Porengröße von verschiedenen Materialien auf die Temperaturabhängigkeit der  $T_2$ -Relaxationszeit zu vergleichen, bevor ein Vergleich zwischen verschiedenen Materialien mit unterschiedlichen Oberflächenpolaritäten angestellt wird.

Allerdings ist auch in diesem Fall zu erkennen, dass die geringsten  $T_2$ -Relaxationszeiten für Wasserprotonen im DVA-PMO gemessen wurden. Dies bedeutet, dass auch die  $T_2$ -

Relaxation von Wasserprotonen am stärksten in den Poren des DVA-PMOs beeinflusst wird.

#### 4.7.2 1D $^1\text{H}$ -MAS-NMR Messungen

Es wurde von zwei BP-PMOs mit unterschiedlichen Porengrößen, einem B-PMO, einem E-PMO und einem DVA-PMO jeweils im trockenen Zustand und mit vollständig wassergefüllten Poren  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren angefertigt. Alle Versuche wurden mit Trägergas bei Raumtemperatur ohne Temperaturregelung durchgeführt, was aufgrund der Reibungswärme zu einer Probentemperatur von ca. 47 °C führt. Von dem BP-PMO mit kleineren Poren wurde darüber hinaus auch eine Probe vermessen, welche bei einer relativen Feuchte von 40 % mit Wasser beladen wurde. Diese relative Feuchte entspricht einem Wert, bei welchem die Porenoberfläche mit Wasser benetzt ist, es jedoch noch zu keiner Porenkondensation kam. Die  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren dieser Probe sind in Abbildung 104 zu sehen.

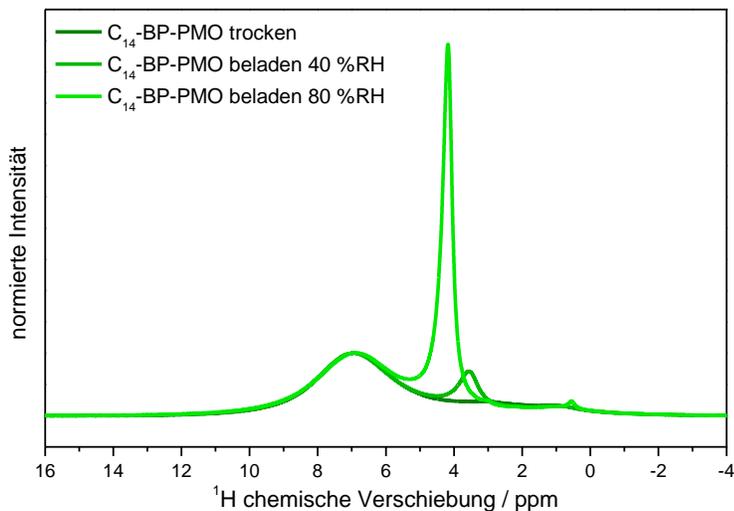


Abbildung 104:  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum vom  $\text{C}_{14}$ -BP-PMO ohne Wasser in den Poren (trocken), beladen bei 40 %RH, also vor der Kapillarkondensation mit adsorbiertem Wasser an den Porenoberflächen (beladen 40 %RH) und beladen bei 80 %RH, also mit vollständig mit Wasser gefüllten Poren (beladen 80 %RH). Normiert auf die Intensität der aromatischen Protonen der organischen Brücke des PMOs.

Das  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum des trockenen  $\text{C}_{14}$ -BP-PMO ( $D = 2.6 \text{ nm}$ ) zeigt ein breites Signal bei 6.9 ppm, das den aromatischen Protonen in der organischen Biphenylbrücke entspricht und schwache, breite Signale bei 3.0 ppm und 1.1 ppm, die restlichen, nicht-hydrolysierten Ethoxygruppen und isolierten Silanolgruppen zugeordnet werden können. Für die  $\text{C}_{14}$ -BP-PMO-Probe, welche bei 40 %RH, also vor Beginn der Kapillarkondensation, beladen wurde, kann ein zusätzliches, starkes Signal bei 3.5 ppm

beobachtet werden. Dieses Signal verschiebt sich auf 4.6 ppm, wenn die Probe bei 80 %RH beladen wird, also die Poren vollständig mit Wasser gefüllt sind. Die Signale und ihre Zuordnung sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 13:  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Signale und Zuordnung der BP-PMO-Probe.

<b>funktionelle Gruppe</b>	<b><math>^1\text{H}</math> chemische Verschiebung / ppm</b>
<b>Biphenyl</b>	6.9
<b><math>\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}</math></b>	3.0
<b><math>\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}</math></b>	1.1
<b><math>\text{H}_2\text{O}</math> an Porenoberfläche</b>	3.5
<b>gesamtes intraporöses <math>\text{H}_2\text{O}</math></b>	4.6

Wassermoleküle in verschiedenen Umgebungen und verschiedenen Kondensationszuständen können durch die chemische Verschiebung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum charakterisiert werden: für isolierte Silanolprotonen werden scharfe Signale bei 1.8 ppm beobachtet, oberflächengebundenes Wasser auf einer Silicaoberfläche zeigen Signale zwischen 2.6 und 5 ppm und freie Wassercluster werden bei 5.5 ppm beobachtet.<sup>[245–248]</sup> Für Volumenwasser werden in der Literatur Werte von 4.7–5.0 ppm angegeben.<sup>[238]</sup> Das Protonensignal, welches bei der  $\text{C}_{14}$ -BP-PMO-Probe, welche bei 40 %RH, also bei einer relativen Feuchte vor Beginn der Kapillarkondensation beladen wurde, hinzukommt liegt bei 3.5 ppm. In der Arbeit von Grünberg *et al.*, in welcher die Verschiebung des Wasserprotonensignals bei verschiedenen Beladungszuständen von MCM-41- und SBA-15-Silicamaterialien beschrieben werden, werden Signale, welche zwischen den ppm-Werten von Wassermonomeren (1.5 ppm) und freien Wasserclustern (5.5 ppm) liegen durch den schnellen dynamischen Austausch der Wasserprotonen in Schichten, welche sich näher und ferner der Porenwand befinden erklärt.<sup>[245]</sup> Durch diesen Austausch mitteln sich die chemischen Verschiebungen der Wasserprotonen, da beide Protonen magnetisch äquivalent sind. Unter der Annahme eines schnellen Austauschs von zwei Wasserprotonen eines Wassermoleküls und einer Silanolgruppe über eine Wasserstoffbrücke würde sich eine chemische Verschiebung der Wasserprotonen von  $(1.5 + 5.5) / 2 = 3.5$  ppm ergeben (das an der Wasserstoffbrücke beteiligte Proton hätte eine chemische Verschiebung von 5.5 ppm, das andere eine von 1.5 ppm). Dieser Wert entspricht dem beobachteten Wert von 3.5 ppm nach einer Beladung bei 40 %RH, wodurch sich eine Sättigung aller PMO-Silanolgruppen mit Wassermolekülen in diesem Beladungszustand ergibt. Nach einer Beladung bei 80 %RH ergibt sich ein Signal bei 4.6 ppm. In diesem Falle ist nicht nur die Oberfläche der Mesoporen mit einer

Wasserschicht bedeckt, sondern auch der Rest der Pore gefüllt. Die Resonanzverschiebung des Wasserprotonensignals ist nun dadurch erklärbar, dass an dem schnellen dynamischen Austausch des Wasserprotons, welches über eine H-Brücke an eine Silanolgruppe gebunden ist, mehr Wassermoleküle aus dem inneren der Pore beteiligt sind, welche eher eine chemische Verschiebung von 5.5 ppm, also der von freien Wasserclustern, aufweisen. In der Arbeit von Grünberg *et al.* wurden bei den vollständig gefüllten Proben unterschiedliche chemische Verschiebungen festgestellt. Das Wasser in der MCM-41-Probe lieferte einen Peak bei 4.7 ppm, wohingegen das Wasser in der SBA-15-Probe einen Peak bei 5.0 ppm lieferte. Dies wird auf die unterschiedlichen Porendurchmesser der Materialien zurückgeführt (MCM-41:  $D = 3.3$  nm, SBA-15:  $D = 8.0$  nm). In einer größeren Pore ist der volumenähnliche Anteil des Wassers im inneren der Pore größer als in einer kleineren, also ist auch die gemittelte Verschiebung des Wasserprotonensignals mehr zu dem Wert von freien Wasserclustern verschoben. Das hier untersuchte  $C_{14}$ -BP-PMO hat einen Porendurchmesser von  $D = 2.6$  nm und somit folgt der geringere Wert für die Verschiebung des Protonensignals von 4.6 ppm genau diesem Trend.

Ähnliche Beobachtungen wurden für die Proben  $C_{18}$ -BP-PMO ( $D = 3.4$  nm),  $C_{14}$ -B-PMO ( $D = 3.2$  nm),  $C_{12}$ -E-PMO ( $D = 3.3$  nm) und  $C_{14}$ -DVA-PMO ( $D = 3.0$  nm) gemacht, wobei nur die trockenen und die vollständig mit Wasser gefüllten Proben untersucht wurden.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der trockenen Proben werden von den Signalen der Protonen der organischen Brücke dominiert. Darüber hinaus treten schwache Signale zwischen 0.5 und 4.0 ppm auf, welche in folgender Abbildung gezeigt und in folgender Tabelle zusammengefasst sind.

#### 4.7 WASSERLOKALISATION IN PMO-NANOPOREN: MAS-NMR-SPEKTROSKOPIE

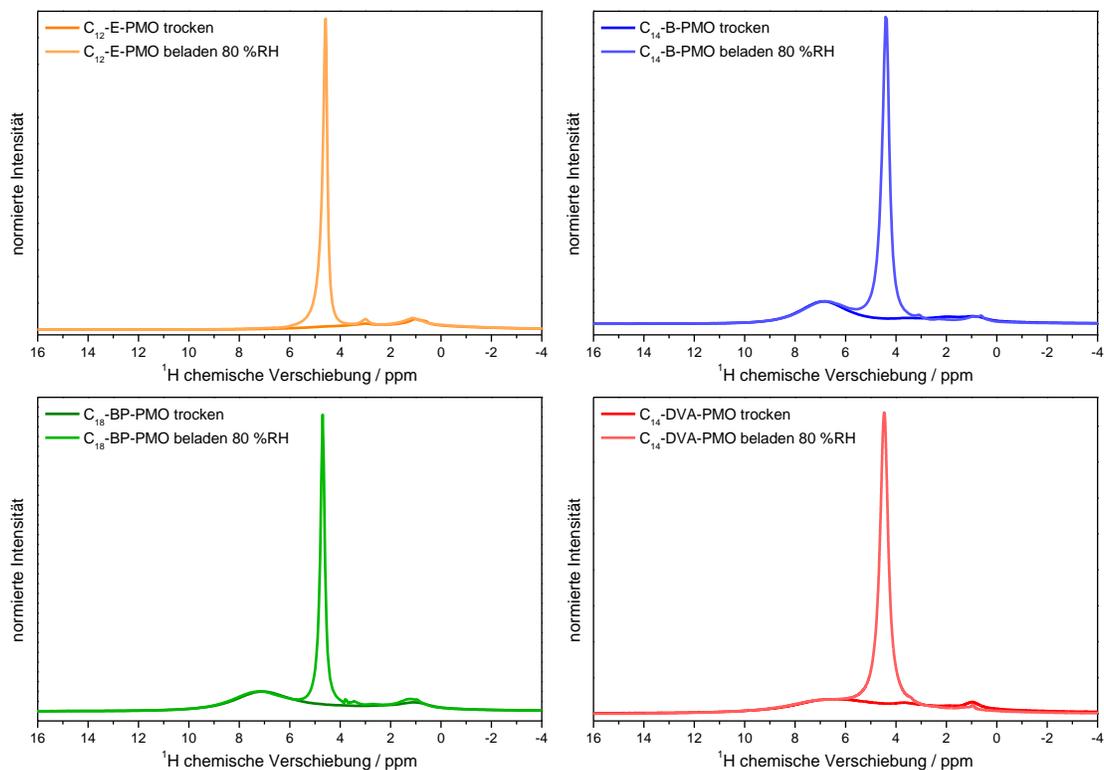


Abbildung 105:  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren von  $\text{C}_{12}$ -E-PMO (oben, links),  $\text{C}_{14}$ -B-PMO (oben, rechts),  $\text{C}_{18}$ -BP-PMO (unten, links) und  $\text{C}_{14}$ -DVA-PMO (unten, rechts) jeweils normiert auf das stärkste Signal der organischen Brücke, sowie trocken und mit Wasser beladen nach 80 %RH.

Tabelle 14:  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Signale und Zuordnung der trockenen PMOs.

funktionelle Gruppe	$^1\text{H}$ chemische Verschiebung / ppm
<b><math>\text{C}_{12}</math>-E-PMO</b>	
<b><math>\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}</math></b>	3.0
<b><math>\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O- / Ethan}</math></b>	1.1
<b>-Si-OH</b>	0.7
<b><math>\text{C}_{14}</math>-B-PMO</b>	
<b>Benzol</b>	6.8
<b><math>\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}</math></b>	3.1
<b><math>\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}</math></b>	0.9
<b>-Si-OH</b>	0.7
<b><math>\text{C}_{18}</math>-BP-PMO</b>	
<b>Biphenyl</b>	7.0
<b><math>\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}</math></b>	1.2
<b><math>\text{C}_{14}</math>-DVA-PMO</b>	
<b>Divinylanilin</b>	6.4
<b><math>\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}</math></b>	3.7
<b><math>\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}</math></b>	1.0

Bei allen PMOs können die Signale bei ca. 3 ppm und 1 ppm entweder von Ethoxygruppen aufgrund unvollständiger Hydrolyse der Präkursoren herrühren, wie in der

Tabelle 14 aufgeführt. Die Signale sind allerdings auch durch Reste der Tenside aus der Synthese erklärbar, wobei die lange Alkylkette von Trimethylammoniumtensiden ein Signal bei 1.0–1.4 ppm liefert und die Methylgruppen der Kopfgruppe ein Signal bei 3.2–3.6 ppm.<sup>[238]</sup> Aufgrund der sehr breiten Signale bei <sup>1</sup>H-MAS-NMR im Vergleich zur Standard-Lösungs-NMR ist eine genaue Zuordnung der Signale jedoch nicht möglich. Allerdings kann aus der vergleichsweise schwachen Intensitäten der Signale abgeleitet werden, dass die Verunreinigung der PMOs durch verbleibende Ethoxygruppen oder Tensidreste gering ist. In einem anderen Falle würden die Materialien auch deutlich geringere Porositätswerte in der N<sub>2</sub>-Sorption zeigen.

Im Falle von vollständig mit Wasser gefüllten Poren tritt ein zusätzliches, starkes Signal der Wasserprotonen auf. Die chemischen Verschiebungen der Wasserprotonen der verschiedenen PMOs mit vollständig wassergefüllten Poren sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 15: chemische Verschiebung der Wasserprotonen bei vollständiger Füllung der Mesoporen in den verschiedenen PMOs.

<b>Material</b>	<b><sup>1</sup>H chem. Versch. Wasserprotonen / ppm</b>	<b>Porendurchmesser / nm</b>
<b>C<sub>12</sub>-E-PMO</b>	4.6	3.3
<b>C<sub>14</sub>-B-PMO</b>	4.4	3.2
<b>C<sub>18</sub>-BP-PMO</b>	4.7	3.4
<b>C<sub>14</sub>-DVA-PMO</b>	4.5	3.0

Werden die chemischen Verschiebungen der PMOs mit hydrophoben organischen Brücken betrachtet (E-, B- und BP-PMO), so folgt die chemische Verschiebung dem von Grünberg *et al.* beschriebenen Trend, wonach die gemittelte Verschiebung des Wasserprotonensignals zu höheren ppm-Werten verschoben wird, wenn der Durchmesser der Pore zunimmt. Die Wasserprotonen im C<sub>14</sub>-DVA-PMO (D = 3.0 nm) produzieren allerdings ein Signal bei 4.5 ppm, welches nicht einzig durch die Porengröße erklärbar ist. Für dieses Phänomen ist mit großer Wahrscheinlichkeit ein zusätzlicher Einfluss der Aminogruppe in der Brücke des DVA-PMOs verantwortlich, da neben den Silanolgruppen auch das Amin über H-Brücken mit den Wassermolekülen wechselwirken kann. Ähnlich der Einflussnahme der Silanolgruppen auf die Verschiebung des Wasserprotonensignals wird diese Wechselwirkung

zu den Aminogruppen die Lage des Wasserprotonensignals beeinflussen, wodurch die beobachtete Verschiebung zustande kommt.

#### 4.7.3 1D $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-NMR Messungen

##### 4.7.3.1 Quantitative $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR Messungen

Dass es durch die Adsorption von Wasser in die Poren von silicabasierten Materialien zu einer partiellen Hydrolyse von Oberflächen-Siloxanbindungen und dadurch zu der Bildung von Silanolgruppen kommt, wurde bereits in den Kapiteln 3.2.3 und 4.3.1 beschrieben. Über  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Messungen lassen sich nun detailliertere Informationen über diesen Vorgang erhalten, da sich Siliciumatome unterscheiden lassen, welche eine unterschiedliche Anzahl von Silanolgruppen tragen. Diese sind in Abbildung 106 gezeigt.

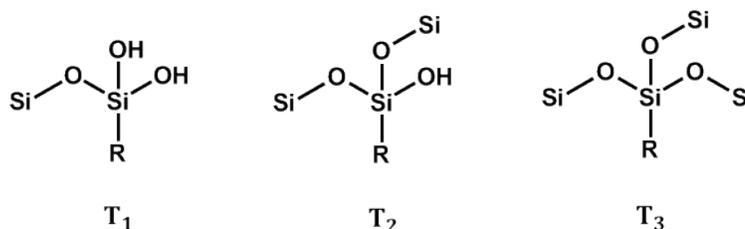


Abbildung 106: Benennung der verschiedenen T-Gruppen von Organosilicaverbindungen in einem PMO-Netzwerk. R steht in der Abbildung für eine kohlenwasserstoffbasierte, organische Gruppe.

Die Silica-Einheiten eines Silicanetzwerks werden in verschiedene Gruppen unterteilt, je nachdem wie viele von Sauerstoff unterschiedliche Bindungspartner existieren. Ein Siliciumatom mit vier Sauerstoffbindungspartnern ist eine Q-Einheit (-105 bis -115 ppm)<sup>[249]</sup>, mit dreien eine T-Einheit (-70 bis -45 ppm)<sup>[250]</sup>, mit zweien eine D-Einheit (-25 bis -5 ppm)<sup>[250]</sup> und mit einer eine M-Einheit (0 bis 15 ppm)<sup>[250]</sup>. Die restlichen Bindungspartner sind kohlenwasserstoffbasierte, organische Gruppen. In  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren werden diese Einheiten noch einmal weiter unterteilt, je nachdem wie viele der Sauerstoffatome zu einer Siloxanbindung gehören und wie viele zu Silanolgruppen. Durch eine Messung von  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren eines silicabasierten Materials vor und nach einer Wasseradsorption kann über die relativen Intensitäten der  $\text{T}_3$ -,  $\text{T}_2$ - und  $\text{T}_1$ -Signale eine Aussage über die wasseradsorptionsbedingte Hydrolyse von Siloxanbindungen zugunsten der Bildung von Silanolgruppen getroffen werden. Dafür ist es notwendig die  $^{29}\text{Si}$ -Kerne direkt anzuregen und nicht über das gängige Verfahren der Kreuzpolarisation (*cross polarisation*, CP), bei welcher erst Protonen angeregt

werden und anschließend die Protonen-Magnetisierung auf das  $^{29}\text{Si}$ -Spinsystem übertragen wird. Durch diese Technik ist es möglich NMR-aktive Kerne, deren natürliche Häufigkeit gering im Vergleich zu  $^1\text{H}$ -Kernen ist, schneller zu vermessen. Allerdings ist dann die Intensität eines Signals nicht nur von der relativen Häufigkeit des Atomkerns abhängig, sondern auch von seiner Protonenumgebung. Befinden sich in dem Umfeld des zu untersuchenden Kerns viele Protonen ist das Signal stärker als von einem Kern mit weniger Protonen in der Umgebung. Um relative Intensitäten von  $^{29}\text{Si}$ -Kernen zu vergleichen, müssen diese deshalb direkt angeregt und eine längere Messzeit in Kauf genommen werden. In Abbildung 107 sind die direkt angeregten und die CP  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren einer B-PMO-Probe vor und nach der Wasser-Adsorption gezeigt.

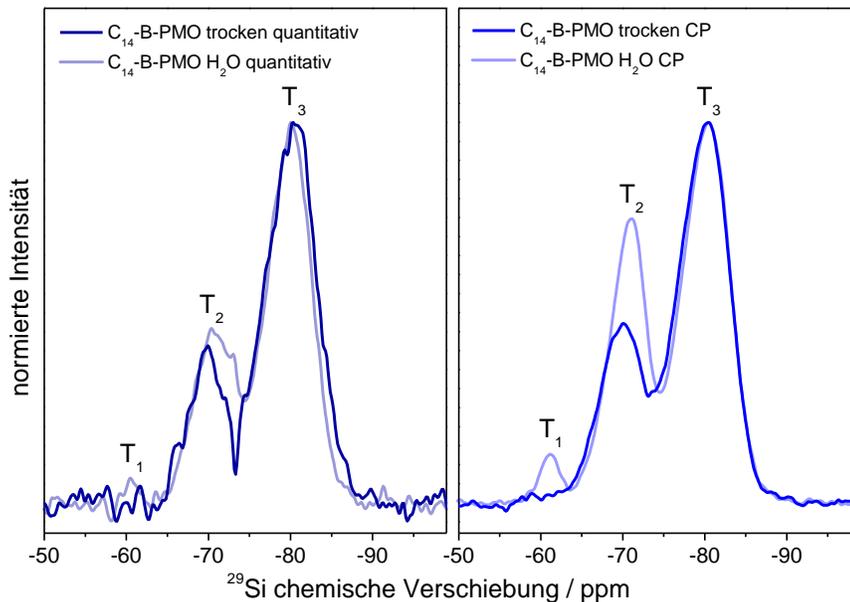


Abbildung 107: Direkt angeregte (links) und CP (rechts)  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von  $\text{C}_{14}$ -B-PMO vor (trocken) und nach der Wasser-Adsorption ( $\text{H}_2\text{O}$ ), jeweils auf die Intensität des  $\text{T}_3$ -Signals normiert.

Die  $^{29}\text{Si}$ -Spektren zeigen nur Signale der  $\text{T}_3$ ,  $\text{T}_2$  und  $\text{T}_1$  Gruppen aber es sind keinerlei  $\text{Q}_n$  Gruppen (Si welches an vier Sauerstoffatome gebunden ist) detektierbar. Siehe hierzu Abbildung 109 der  $^{29}\text{Si}$ -Spektren aller PMOs über den vollen ppm-Bereich. Dies bestätigt, dass alle Si-Atome kovalent in das PMO-Gerüst aus  $\text{O}_{3/2}\text{Si-R-SiO}_{3/2}$ -Einheiten eingebunden sind und es zu keiner Bindungsspaltung von Si-C Bindungen während der Synthese oder nach der Wasseradsorption kam.<sup>[57,251,252]</sup>

Werden die relativen Intensitäten der CP- und der direkt angeregten Messung der trockenen Proben verglichen, ist zu erkennen, dass bei den CP-Messungen die

Intensität von  $T_2$  bezogen auf  $T_3$  in etwa dieselbe Intensität zeigt wie bei der direkt angeregten Messung. Der geringe Unterschied der beiden Intensitäten liegt im Bereich des Untergrundes der Messungen. Werden hingegen die relativen Intensitäten der CP- und der direkt angeregten Messung der mit Wasser beladenen Proben verglichen, ist zu erkennen, dass bei den CP-Messungen die Intensitäten von  $T_1$  und  $T_2$  verglichen mit  $T_3$  höher sind als bei der direkt angeregten Messung. Eine Erklärung für diese erhöhte Signalintensität in den CP-NMR-Spektren ist die räumliche Nähe von Wassermolekülen zu den Silicaeinheiten. Da die CP-Methode bei NMR-Messungen auf dem Polarisationstransfer von Protonen zu selteneren Kernen (z. B.  $^{29}\text{Si}$  oder  $^{13}\text{C}$ ) durch heteronukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung während der Kontaktzeit beruht, ist die Signalintensität sensitiv auf den Abstand zwischen den Kernen und deren Molekularbewegung.<sup>[170,253]</sup> Je näher der Kernabstand ist, desto stärker wird die Signalintensität bei kurzer Kontaktzeit. Wenn sich die Wassermoleküle innerhalb der Pore in der Nähe der Si-Einheit befinden, sollten  $T_2$ - und  $T_1$ -Signale aufgrund der Dominanz der  $T_2$ - und  $T_1$ -Gruppen auf den Porenwandoberflächen an Intensität zunehmen. Wird nur die quantitative Messung betrachtet, ist zu erkennen, dass die relativen Intensitäten von  $T_1$  und  $T_2$  nach der Wasseradsorption leicht zunehmen. Nach einer Dekonvolutionsauswertung der Spektren lassen sich die Integralverhältnisse der trockenen Probe zu  $T_1:T_2:T_3 = 0:33:100$  und die der mit Wasser beladenen zu  $T_1:T_2:T_3 = 3:47:100$  bestimmen. Diese Verhältnisse zeigen, dass die relative Anzahl an Silanolgruppen durch die Wasserbeladung zunimmt. Wie schon gezeigt wurde, kommt es jedoch durch diese partielle Hydrolyse von Siloxanbrücken nicht zu einer drastischen Destabilisierung des Materials oder gar zu dessen Zerstörung.

#### **4.7.3.2 Qualitative $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-NMR Messungen**

$^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-NMR Experimente geben neben dem Grad der Kondensation oder Hydrolyse einer Silicaverbindung auch Aufschluss über die Arten der lokalen Umgebungen von Siliciumatomen. Im Folgenden sind die Spektren der PMOs mit einem Porendurchmesser von  $\approx 3.2$  nm gezeigt.

## 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

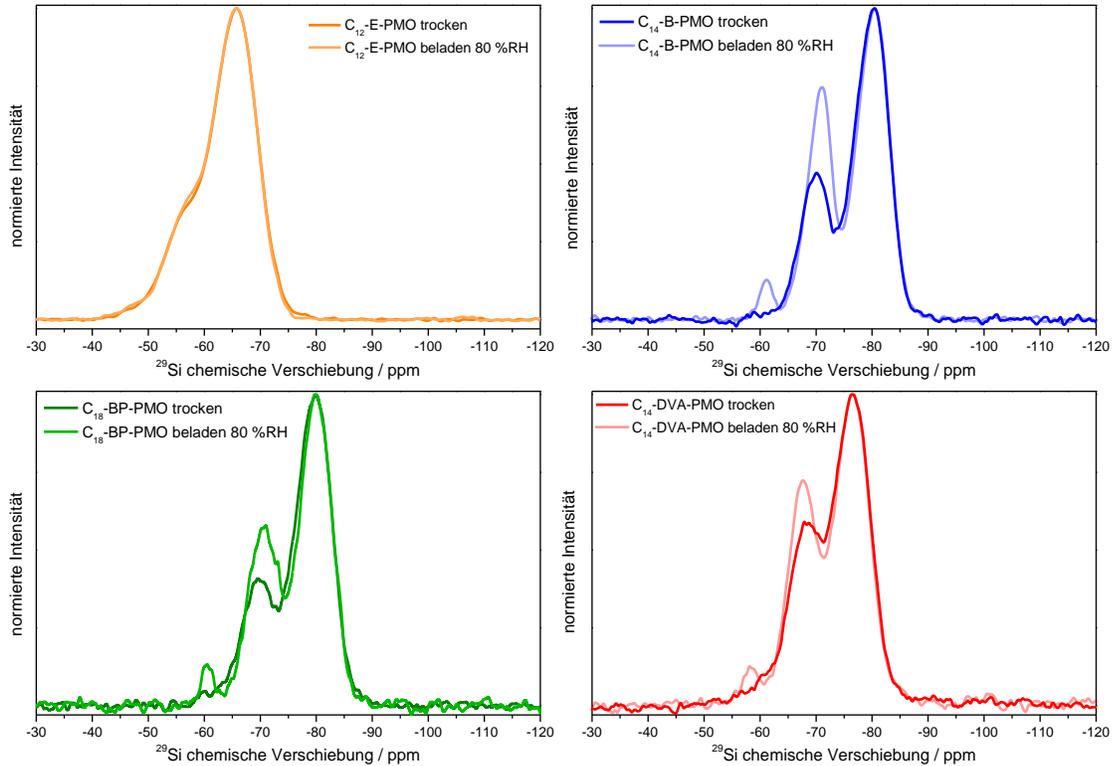


Abbildung 108:  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-NMR-Spektren der PMOs ( $D \approx 3.2$  nm). Oben links:  $\text{C}_{12}$ -E-PMO, oben rechts:  $\text{C}_{14}$ -B-PMO, unten links:  $\text{C}_{18}$ -BP-PMO und unten rechts:  $\text{C}_{14}$ -DVA-PMO. Trocken bedeutet ohne Wasser in den Poren,  $\text{H}_2\text{O}$  bedeutet, dass die Poren vollständig mit Wasser gefüllt sind. Die Spektren sind jeweils auf die Intensität des  $\text{T}_3$ -Signals normiert.

Die  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-NMR-Spektren der PMOs zeigen alle drei  $^{29}\text{Si}$ -Signale, deren chemische Verschiebung abhängig von der organischen Brücke ist. Diese  $^{29}\text{Si}$ -Signale können der  $\text{T}_3$ -Gruppe von einem vollständig kondensierten Siliciumatom ( $\text{RSi}(\text{OSi})_3$ ), der  $\text{T}_2$ -Einheit ( $\text{RSi}(\text{OSi})_2(\text{OR}')$ ,  $\text{R}' = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ) und der  $\text{T}_1$ -Gruppe ( $\text{RSi}(\text{OSi})(\text{OR}')_2$ ) zugeordnet werden können.<sup>[57,252]</sup> Die chemischen Verschiebungen der verschiedenen  $^{29}\text{Si}$ -Kerne in den unterschiedlichen PMOs sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 16: Chemische Verschiebungen der verschiedenen  $^{29}\text{Si}$ -Kerne in den unterschiedlichen PMOs.

Material	$\text{T}_1$ / ppm	$\text{T}_2$ / ppm	$\text{T}_3$ / ppm
<b><math>\text{C}_{12}</math>-E-PMO</b>	-48	-56	-66
<b><math>\text{C}_{14}</math>-B-PMO</b>	-61	-71	-80
<b><math>\text{C}_{18}</math>-BP-PMO</b>	-61	-71	-80
<b><math>\text{C}_{14}</math>-DVA-PMO</b>	-58	-68	-77

Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne in den verschiedenen PMOs kann durch die unterschiedlichen organischen Bindungspartner des Siliciums, also den unterschiedlichen organischen Brücken der PMOs erklärt werden. Die

chemischen Verschiebungen der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne im B- und BP-PMO sind quasi identisch. Dies liegt daran, dass in beiden Fällen ein Benzolring direkt an das Siliciumatom gebunden ist. Die Kopplung und damit die Einflussnahme der Bindungspartner auf die chemischen Verschiebungen der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne nimmt mit steigendem Abstand, also zunehmender Anzahl an Bindungen ab. In beiden Fällen wird die Verschiebung des Siliciumkerns also nur von dem direkt gebundenen Benzolring beeinflusst, unabhängig davon, ob es sich in Gänze um eine Biphenyl- oder Benzolbrücke handelt. Die  $^{29}\text{Si}$ -Kerne des DVA-PMO zeigen eine abweichende chemische Verschiebung. Auch in diesem Fall ist das Siliciumatom an eine ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindung gebunden, allerdings nicht an eine aromatische, sondern an eine vinylische. Diese hat ähnliche chemisch-magnetische Eigenschaften wie eine aromatische Gruppe, weshalb der Unterschied der chemischen Verschiebung der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne in dem DVA-PMO bezogen auf das B- oder BP-PMO nur gering ist. Eine deutlich andere chemische Verschiebung zeigen allerdings die  $^{29}\text{Si}$ -Kerne des E-PMOs. Bei diesem PMO ist das Siliciumatom an eine gesättigte Kohlenwasserstoffverbindung, der Ethanbrücke gebunden. Diese weist deutlich unterschiedliche chemisch-magnetische Eigenschaften auf als ungesättigte Kohlenwasserstoffe und es kommt zu den beobachteten chemischen Verschiebungen der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne welche sich deutlich von denen des DVA-PMOs aber vor allem von denen der B- und BP-PMOs unterscheiden.

Neben den T-Signalen wurden keine Peaks zwischen -90 und -120 ppm beobachtet, woraus hervorgeht, dass keine  $Q_n$ -Spezies vorliegen, wie auf der folgenden Abbildung zu sehen ist.

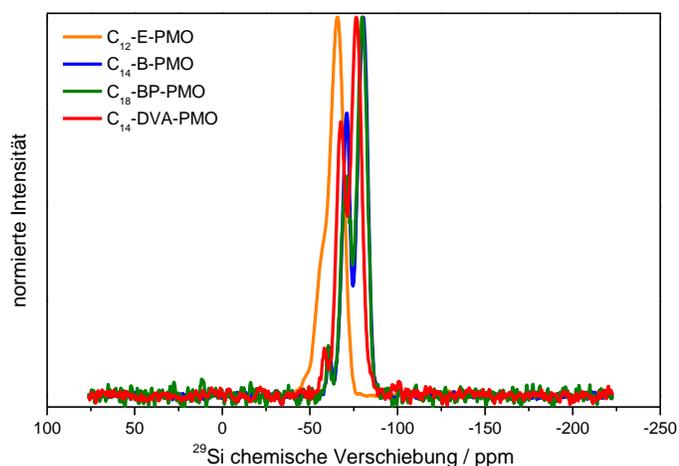


Abbildung 109:  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-NMR-Spektren aller PMOs über den vollen ppm-Bereich, jeweils auf die Intensität des  $T_3$ -Signals normiert.

Dies bedeutet, dass alle Si-Atome kovalent in dem PMO-Netzwerk aus  $O_{3/2}Si-R-SiO_{3/2}$ -Einheiten eingebunden sind und es zu keiner Kohlenstoff-Silicium-Bindungsspaltung des Präkursors während der Synthese der PMO-Materialien kommt. Nach der Wasseradsorption nimmt das relative Intensitätsverhältnis von  $T_1$ - und  $T_2$ -Signalen in Bezug auf die  $T_3$ -Signale für alle vier Materialien zu. Dies liegt, wie schon im vorrangegangenen Kapitel erläutert, zum Großteil an der CP-Messmethode und zu einem geringeren Teil an der partiellen Hydrolyse von Siloxanbrücken und der damit einhergehenden Bildung von Silanolgruppen.

Für folgende Untersuchungen wurde neben dem schon erwähnten  $C_{14}$ -B-PMO, auch ein  $C_{14}$ -aB-PMO synthetisiert und per Festkörper-NMR untersucht. Beide PMOs besitzen eine Benzolbrücke und wurden mit demselben  $C_{14}$ -Tensid synthetisiert. Allerdings erfolgte die Synthese des aB-PMOs im sauren und nicht wie bei den anderen PMOs im basischen, siehe hierzu auch das Kapitel 4.1.2.1. Durch die Synthese unter sauren Bedingungen besitzt das aB-PMO keine pseudokristallinen Porenwände. In Abbildung 110 sind die  $^{29}Si$ -CP/MAS-NMR-Spektren der trockenen B- und aB-PMOs vergleichend dargestellt.

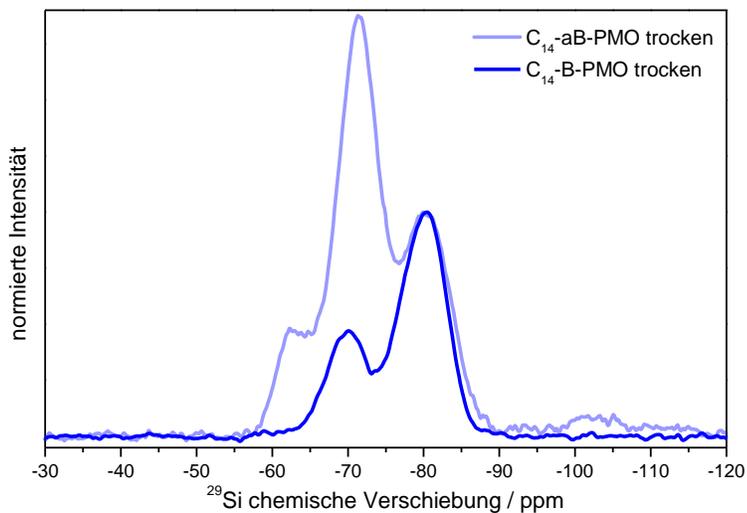


Abbildung 110:  $^{29}Si$ -CP/MAS-NMR-Spektren von trockenem  $C_{14}$ -B-PMO und  $C_{14}$ -aB-PMO, jeweils auf die Intensität des  $T_3$ -Signals normiert.

Werden nun die beiden Spektren verglichen, fällt auf, dass die Peaks von  $T_2$ - und  $T_1$ -Gruppen im aB-PMO relativ zu dem  $T_3$ -Peak deutlich intensiver sind als im B-PMO. Dies bedeutet, dass durch eine saure Synthese des aB-PMOs bei Raumtemperatur trotz einer sauren, hydrothermalen Nachbehandlung kein so hoher Kondensationsgrad zu

erreichen ist, wie durch eine basische Syntheseführung. In folgender Tabelle sind die chemischen Verschiebungen und relativen Intensitäten der Signale der verschiedenen  $^{29}\text{Si}$ -Kerne im trockenen B- und aB-PMO zusammengefasst.

Tabelle 17: Chemische Verschiebungen und relative Intensitäten der Signale der verschiedenen  $^{29}\text{Si}$ -Kerne im trockenen B- und aB-PMO.

Material	$T_1$		$T_2$		$T_3$	
	ppm	rel. Int.	ppm	rel. Int.	ppm	rel. Int.
<b>C<sub>14</sub>-B-PMO</b>	-61	2 %	-71	47 %	-80	100 %
<b>C<sub>14</sub>-aB-PMO</b>	-62	48 %	-71	187 %	-80	100 %

Die folgende Abbildung zeigt den Vergleich der  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-NMR-Spektren von trockenem und mit Wasser beladenem C<sub>14</sub>-aB-PMO.

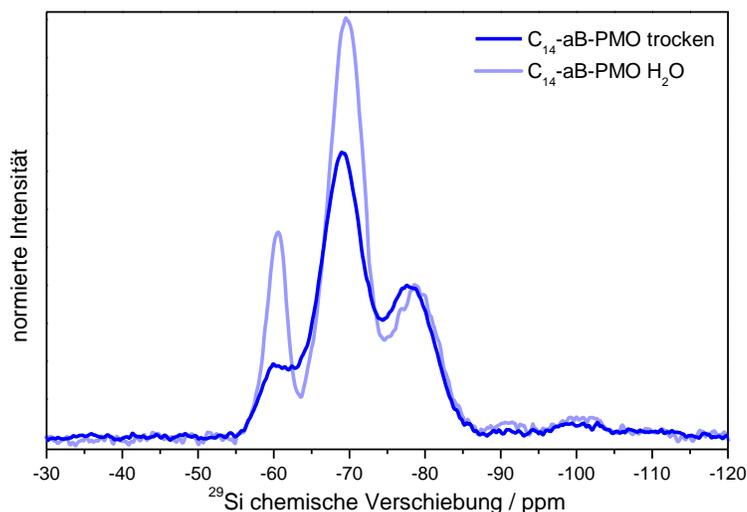


Abbildung 111:  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum vom C<sub>14</sub>-aB-PMO trocken und beladen bei 80 %RH, jeweils auf die Intensität des T<sub>3</sub>-Signals normiert.

Wie bei allen anderen PMOs nehmen durch die Wasserbeladung die Intensitäten der T<sub>1</sub>- und T<sub>2</sub>-Signale in Bezug auf das T<sub>3</sub>-Signal zu. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR-Spektren des aB-PMOs sind im Anhang gezeigt.

#### 4.7.4 1D $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR Messungen

$^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR-Experimente geben Aufschluss über die Arten der lokalen Umgebungen von Kohlenstoffatomen. Außerdem ist es durch den Vergleich mit dem Lösungs-NMR des Präkursoren möglich zu überprüfen, ob die organische Brücke auch im PMO noch intakt ist. Im Folgenden sind die Spektren der trocken und mit Wasser beladen PMOs mit einem Porendurchmesser von  $D \approx 3.2$  nm gezeigt.

## 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

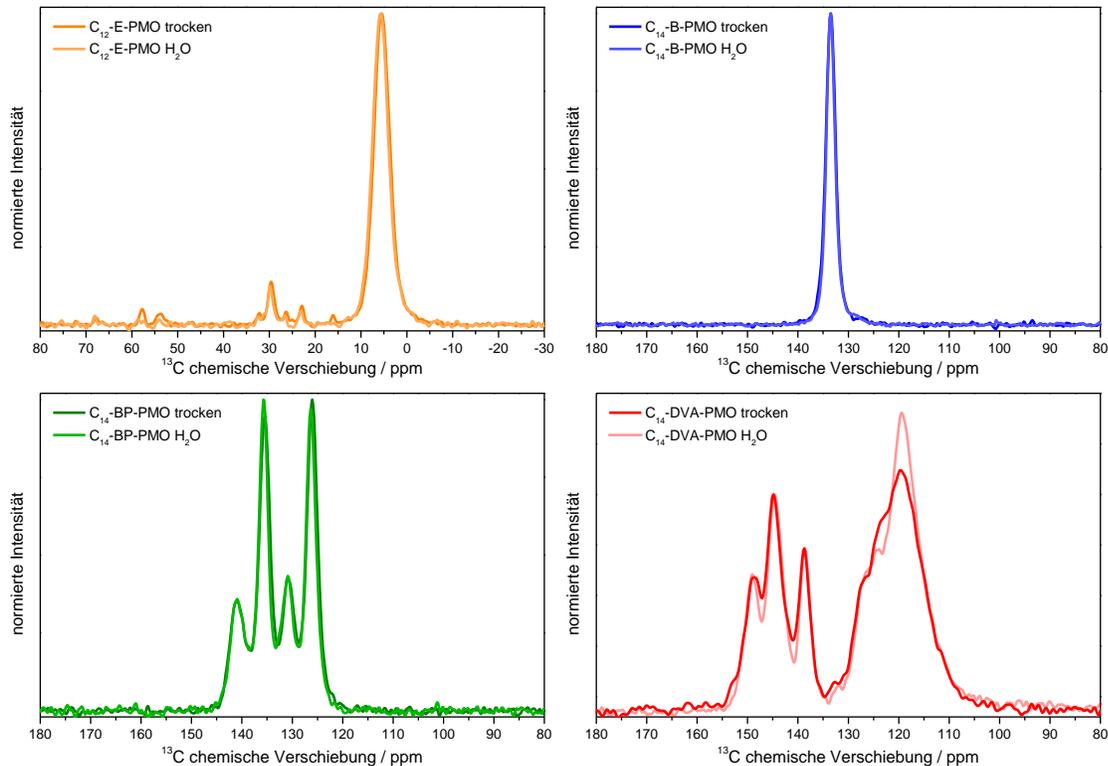
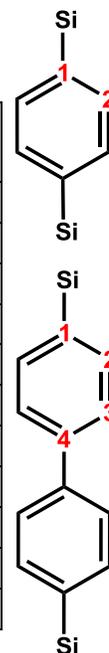


Abbildung 112:  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR-Spektren der PMOs ( $D \approx 3.2$  nm). Oben links: C<sub>12</sub>-E-PMO, oben rechts: C<sub>14</sub>-B-PMO, unten links: C<sub>18</sub>-BP-PMO und unten rechts: C<sub>14</sub>-DVA-PMO. Trocken bedeutet ohne Wasser in den Poren, H<sub>2</sub>O bedeutet, dass die Poren vollständig mit Wasser gefüllt sind. Die Spektren sind jeweils auf das Signal mit maximaler Intensität normiert, bis auf das Spektrum des DVA-PMO, welches aufgrund besserer Sichtbarkeit auf das Signal bei 145 ppm normiert ist.

Die  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR-Spektren der trockenen E-, B-, BP- und DVA-PMOs zeigen die charakteristischen Signale der Kohlenstoffatome, welche der organischen Brücke entsprechen. Die chemischen Verschiebungen dieser Signale des E-, B- und BP-PMO und deren Zuordnung sind in folgender Tabelle noch einmal zusammengefasst. Die Auflistung der chemischen Verschiebungen der Signale des DVA-PMO folgt separat.

Tabelle 18: chemische Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Signale des E-, B- und BP-PMO mit Zuordnung anhand der Abbildungen neben der Tabelle.

funktionelle Gruppe / Kohlenstoffnummer	$^{13}\text{C}$ chemische Verschiebung / ppm
<b>C<sub>12</sub>-E-PMO</b>	
CH <sub>2</sub> -O OEt / Tensid	50–60
CH <sub>x</sub> -C OEt / Tensid	20–35
Ethan	5.6
<b>C<sub>14</sub>-B-PMO</b>	
Benzol C1 / C2	133
<b>C<sub>18</sub>-BP-PMO</b>	
Biphenyl C4	141
Biphenyl C3	136
Biphenyl C1	131
Biphenyl C2	126



Die organische Brücke des E-PMO enthält nur zwei magnetisch äquivalente Kohlenstoffkerne, weshalb nur ein Peak für beide Kohlenstoffe erhalten wird. Außerdem ist eine geringe Verunreinigung der Probe durch verbleibende Ethoxygruppen des Präkursors oder restliche Tensidmoleküle zu erkennen. Das B-PMO zeigt auch ein Signal, obwohl zwei magnetisch unterschiedliche Kohlenstoffkerne existieren. Die beiden Kohlenstoffkerne des Präkursors sollen laut Literatur chemische Verschiebungen von 134.36 ppm und 133.45 ppm aufweisen.<sup>[254]</sup> Diese sehr ähnlichen Verschiebungen können unter Festkörper-NMR-Bedingungen nicht aufgelöst werden, weshalb ein überlappender Peak aus beiden Signalen entsteht. Die vier magnetisch unterschiedlichen Kohlenstoffkerne des BP-PMO können hingegen aufgelöst werden und entsprechen ebenfalls den Literaturwerten des Präkursors.<sup>[254]</sup>

Im Gegensatz zu den  $^{29}\text{Si}$ -CP-NMR-Spektren ist keine relative Intensitätsänderung für E-, B- und BP-PMO nach Wasseradsorption zu beobachten, was ein Indiz dafür ist, dass die Wassermoleküle den Kohlenstoffatomen nicht besonders nahe kommen. Allerdings ist diese Art der Auswertung für die Spektren mit nur einem Signal (E- und B-PMO) nicht Aussagekräftig, da bei nur einem Signal keine relativen Intensitätsänderungen zu beobachten sein können. Anders ist dies bei den  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR-Spektren des DVA-PMOs, bei welchem deutliche Unterschiede in den Signalintensitäten und Linienbreiten zwischen der trockenen und der voll beladenen Probe zu verzeichnen ist. Dies ist in Abbildung 113 noch besser zu erkennen.



des DVA-PMOs übereinstimmen, auch wenn diese aufgrund der Festkörpermessung sehr viel breiter sind und zum Teil sehr stark überlagern.

Die unterschiedlichen relativen Intensitäten zwischen der trocknen und der mit Wasser beladenen DVB-PMO-Probe legen nahe, dass es eine Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und der organischen Brücke gibt, die aus der geringen Distanz von Wassermolekülen zu den Kohlenstoffatomen der organischen Brücke resultiert. Diese Nähe der Wassermoleküle wird durch die Wechselwirkungen über H-Brücken mit der Aminogruppe der Brücke hervorgerufen. Da es sich um relative Intensitätsunterschiede zwischen den Spektren handelt, kann allerdings keine genaue Aussage darüber getroffen werden, welche Kohlenstoffkerne mit den Wasserprotonen wechselwirken, bzw. bei welchen Strukturmotiven der Divinylanilinbrücke eine Nähe zu Wassermolekülen auftritt.

Die  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-NMR-Spektren zeigten, dass Wasser an den Oberflächen der verschiedenen PMOs adsorbiert und es durch die Wasseraufnahme zu einer geringen Hydrolyse des Silicanetzwerks kommt. Die  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR-Spektren der PMOs lassen vermuten, dass es zu keiner engen räumlichen Nähe von Wassermolekülen und den organischen Brücken von E-, B- und BP-PMO kommt, da sich die relativen Intensitäten der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der trockenen und mit Wasser beladenen PMOs nicht unterscheiden. Im Falle des DVA-PMOs tritt allerdings eine Änderung der relativen Intensitäten der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der trockenen und mit Wasser beladenen Probe auf, was auf eine enge räumliche Nähe von Wassermolekülen und der Divinylanilinbrücke schließen lässt. Um zu ermitteln bei welchen Silicium- und Kohlenstoffatomkernen eine Wechselwirkung zu Wasserprotonen auftritt, wurden 2D-Festkörper-NMR-Experimente durchgeführt, welche im Folgenden gezeigt und diskutiert werden.

#### **4.7.5 2D FSLG HETCOR-CP/MAS-NMR Messungen**

Die pseudokristallinen Porenwände der hier untersuchten PMOs liefern eine besondere Umgebung für Gastmoleküle, wie z. B. Wasser. Aufgrund der speziellen Anordnung auf molekularer Ebene in der PMO-Porenwand kommt es entlang der Porenachse zu einer alternierenden Abfolge von organischen und anorganischen Bereichen. Die anorganischen Bereiche bestehen in jedem Fall aus dem Silicanetzwerk des PMOs. Die organischen Bereiche werden über die jeweilige organische Brücke des PMO definiert und sind dadurch sehr variabel. In Abbildung 114 ist der schematische Aufbau einer PMO-Pore mit pseudokristallinen Porenwänden gezeigt.

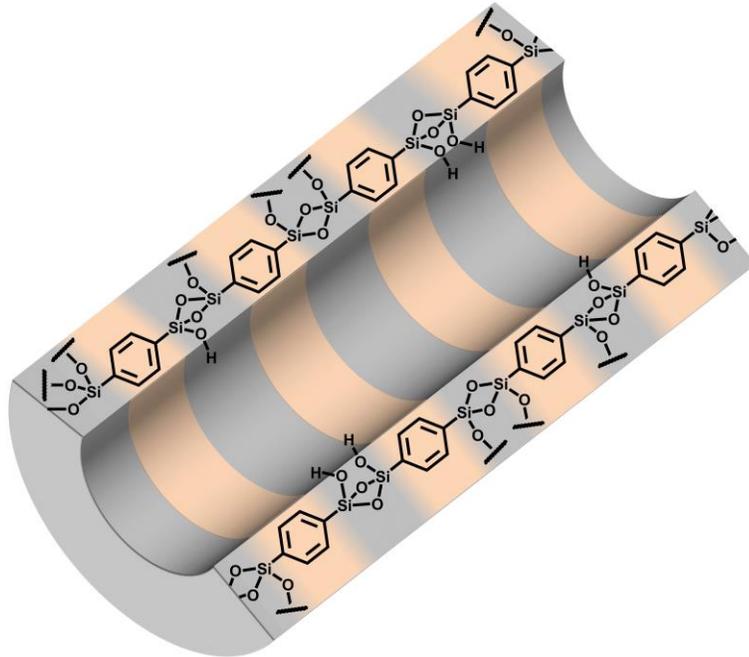


Abbildung 114: Schematischer Aufbau einer B-PMO-Pore mit pseudokristallinen Porenwänden. Graue Bereiche symbolisieren die anorganischen, orangefarbene die organischen Bereiche der Porenwand.

In der Abbildung 114 ist eine schematische B-PMO-Pore mit pseudokristallinen Porenwänden gezeigt. Zum besseren Verständnis sind die organischen Bereiche der Porenwand durch eine orangene Farbe hervorgehoben, die anorganischen sind grau eingefärbt. Im Falle des B-, BP- und DVB-PMO sind die organischen Bereiche hydrophob, da die organischen Brücken nur aus aromatischen, bzw. vinylischen Kohlenwasserstoffen bestehen. Die anorganischen Silicabereiche sind an der Porenwand teilweise hydroxyliert und können über Silanolgruppen H-Brücken zu Wassermolekülen in der Pore ausbilden. Dies macht die anorganischen Bereiche hydrophil. Die Oberflächenpolarität alterniert also zwischen dem organisch-hydrophoben und dem anorganisch-hydrophilen Teil der Porenwand. Werden Wassermoleküle in eine solche pseudokristalline PMO-Pore eingebracht, sollte es aufgrund der alternierenden Oberflächenpolarität entlang der Pore zu unterschiedlicher Wasseradsorption kommen. Das DVA-PMO weist auch pseudokristalline Porenwände auf, jedoch sind aufgrund der Aminogruppe der organischen Brücke auch die organischen Bereiche hydrophil. Wasser sollte nun an den anorganischen und den organischen Bereichen adsorbieren können, was die physikalischen Eigenschaften des Wassers auf unterschiedliche Weise stark beeinflussen sollte. Es ist deshalb absolut notwendig zu wissen, an welchen Stellen der

Porenwand das Wasser adsorbiert um die Effekte der Größenbeschränkung zu verstehen. Ein leistungsfähiges Tool hierfür ist die 2D *Frequency Switched Lee-Goldburg* (FSLG) *HETeronuclear CORrelation* (HETCOR) MAS-NMR, welche detaillierte Informationen zur räumlichen Nähe von Atomen durch die Dipol-Dipol-Kopplung der Atomkerne liefert.<sup>[170-172]</sup> Durch die Variation der Kontaktzeit können nahe oder weit entfernte Nachbaratome mit der Entfernung von einigen Å bis zu einem Nanometer unterschieden werden.<sup>[173,174]</sup> Für die im Folgenden gezeigten und diskutierten Messungen wurde die Kontaktzeit zwischen 1 und 4 ms variiert, um die optimalen Messbedingungen zu ermitteln. Es zeigte sich, dass eine Kontaktzeit von 2 ms optimal ist. Alle folgenden 2D-Spektren zeigen die Ergebnisse von Messungen mit einer Kontaktzeit von 2 ms. Die Experimente wurden, wie schon erwähnt, bei einer Proben temperatur von ca. 47 °C durchgeführt, weshalb das intraporöse Wasser flüssig ist. Wegen der Mobilität des flüssigen Wassers sinkt die maximal zu beobachtende Entfernung durch HETCOR-Experimente auf ca. 1–5 Å.

In der Literatur lassen sich einige Beispiele finden, bei welchen durch HETCOR-NMR-Experimente poröse Materialien untersucht wurden. So haben Jones *et al.* HETCOR-CP/MAS-NMR-Messungen benutzt, um ein PMO zu untersuchen.<sup>[255]</sup> Das PMO enthielt dabei zwei unterschiedliche, organische Brücken und wurde durch eine Kokondensationssynthese hergestellt. Durch die HETCOR-CP/MAS-NMR-Experimente konnte gezeigt werden, dass es zu keinen Korrelationen der verschiedenen, organischen Brücken kommt, wenn die Präkursoren vor der eigentlichen Synthese separat prähydrolysiert werden, da sich durch dieses Vorgehen schon größere Oligomere des jeweiligen Präkursoren bilden und eine Domänenstruktur in der Porenwand entsteht. Wird dieser Schritt mit beiden Präkursoren zusammen durchgeführt, kommt es zu einer deutlich stärkeren Durchmischung der verschiedenen Präkursoren und es sind starke Korrelationen der beiden organischen Brücken im PMO detektierbar. Das bedeutet, dass sich die verschiedenen organischen Brücken im PMO räumlich sehr nahe kommen müssen und homogen in der Porenwand verteilt sind. Dieses Beispiel zeigt das Potential von HETCOR-NMR-Experimenten zur Charakterisierung von PMOs.

Der Fokus dieser Arbeit lag jedoch nicht auf der strukturellen Charakterisierung der PMOs, sondern auf der Untersuchung der Eigenschaften von Wassermolekülen in den PMO-Poren und deren Beeinflussung durch verschiedene Oberflächenpolaritäten der Porenwände.

Um zu untersuchen, ob Wassermoleküle an die verschiedenen Bereiche von pseudokristallinen PMO-Porenwänden unterschiedlich adsorbieren, wurden  $2\text{D-}^1\text{H-}^{29}\text{Si}$ - und  $2\text{D-}^1\text{H-}^{13}\text{C}$ -FSLG HETCOR-CP/MAS-NMR-Experimente bei B-, BP- und DVA-PMO Proben mit einem Porendurchmesser von  $\approx 3.2$  nm durchgeführt. Die PMO-Proben wurden dafür mit vollständig wassergefüllten Poren vermessen. Zur Beladung der Proben wurden diese für mindestens 48 Stunden bei einer relativen Feuchte von 80 % und  $25^\circ\text{C}$  in einem Klimaschrank behandelt. Bei dieser relativen Feuchte füllen sich die Mesoporen vollständig mit Wasser, es kommt jedoch zu keiner nennenswerten Kondensation außerhalb der Poren, also auf der äußeren Oberfläche der Partikel. Um zu untersuchen, ob die Porengröße und der Porenfüllgrad einen Einfluss auf diese möglicherweise unterschiedliche Verteilung von Wasser in den Poren hat, wurde auch eine BP-PMO-Probe mit einem Porendurchmesser von 2.4 nm bei unterschiedlichen Beladungszuständen mit Wasser untersucht. Neben diesen pseudokristallinen PMOs wurden auch ein E-PMO und ein aB-PMO mit amorphen Porenwänden, also ohne eine pseudokristalline Anordnung der organischen Brücken in der Porenwand, untersucht. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargelegt.

### **4.7.5.1 FSLG HETCOR-NMR: BP-PMO**

Die später gezeigten und diskutierten FSLG HETCOR-NMR-Messungen wurden an verschiedenen PMO-Proben mit einem Porendurchmesser von  $\approx 3.2$  nm durchgeführt. Um einerseits zu überprüfen, ob die Porengröße einen Einfluss auf die Verteilung von Wasser in den Mesoporen hat und andererseits ob ein unterschiedlicher Beladungszustand der Probe mit Wasser zu anderen Ergebnissen führt, wurden 2D-FSLG HETCOR-CP/MAS-NMR-Experimente an einer BP-PMO-Probe mit kleineren Poren und bei unterschiedlichem Porenfüllgrad mit Wasser durchgeführt. Der Porenfüllgrad wurde so gewählt, dass einerseits das BP-PMO bei einer relativen Feuchte von 40 % beladen wurde, also einem Wert der relativen Feuchte vor der Kapillarkondensation. Aus dem Vergleich des adsorbierten Volumens an Wasser bei dieser relativen Feuchte und dem adsorbierten Volumen nach der Kapillarkondensation aus  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionsmessungen lässt sich ein Porenfüllgrad von 9 % abschätzen. Dieser geringe Wert deutet darauf hin, dass nur die Oberfläche der Mesoporen von einer Wasserschicht bedeckt ist, wobei sich das adsorbierte Wasser an die Silanolgruppen anlagert, wie im Folgenden gezeigt wird.

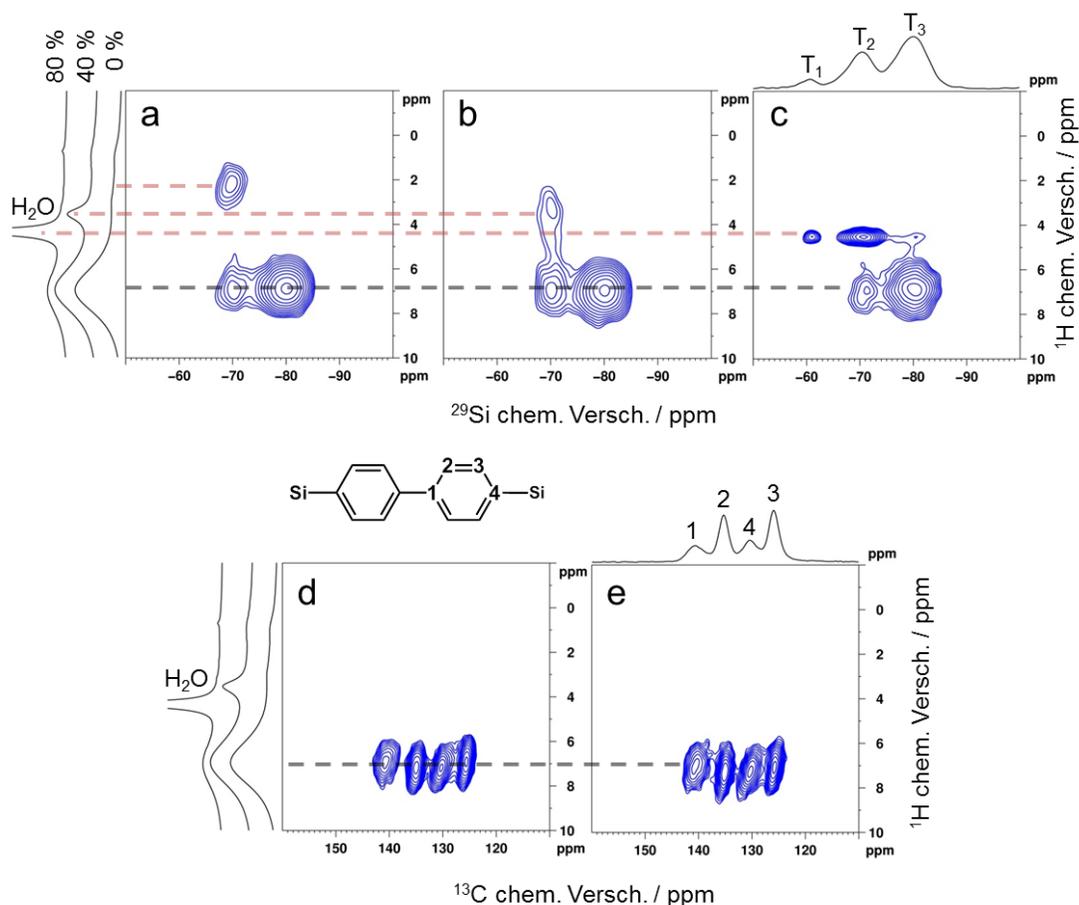


Abbildung 115: 2D- $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -FSLG HETCOR-NMR-Spektren des  $\text{C}_{14}$ -BP-PMOs ( $D = 2.6 \text{ nm}$ ) mit unterschiedlichen Wasserbeladungen: a) wasserfreie Probe, b) partiell mit Wasser beladene Probe (beladen bei 40 %RH, vor der Kapillarkondensation), c) vollständig mit Wasser beladene Probe (beladen bei 80 %RH, nach der Kapillarkondensation) 2D- $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -FSLG HETCOR-NMR-Spektren des  $\text{C}_{14}$ -BP-PMO: d) wasserfreie Probe, e) vollständig mit Wasser beladene Probe. Die Profillinien entsprechen 10–90 % der maximalen Intensität. Verwendet nach freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[237]</sup>

In den 2D- $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -FSLG HETCOR-NMR-Spektren sind die intramolekularen  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$ -Kreuzsignalen der  $\text{O}_{3/2}\text{Si-R-SiO}_{3/2}$  Einheit zu beobachten. Diese treten bei einer  $^1\text{H}$ -Verschiebung von 7 ppm der Protonen der Ethanbrücke und den  $^{29}\text{Si}$ -Verschiebungen -80 ppm und -71 ppm der  $\text{T}_3$  und  $\text{T}_2$  Spezies des Silicnetzwerks auf. Eine Kreuzsignal der  $\text{T}_1$ -Gruppe zu den Protonen der Ethanbrücke ist aufgrund der geringen Intensität des  $\text{T}_1$ -Signals nicht zu erkennen. Diese geringe Intensität liegt an der geringen Häufigkeit der  $\text{T}_1$ -Gruppe. Bei der wasserfreien Probe ist darüber hinaus ein Kreuzsignal bei einer  $^1\text{H}$ -Verschiebung von 2.1 ppm zu den  $\text{T}_2$ -Gruppen mit einer  $^{29}\text{Si}$ -Verschiebungen von -71 ppm erkennbar (Abbildung 115a). Dieses Signal ist ebenfalls einer intramolekularen  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$ -Korrelation von oberflächengebundenen Silanolgruppen zuzuschreiben. Neben diesen intramolekularen  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$ -Kreuzsignalen

wurden zusätzliche Korrelationen von  $^{29}\text{Si}$ - zu  $^1\text{H}$ -Kernen beobachtet. In der partiell mit Wasser gefüllten Probe tritt ein Kreuzsignal bei 3.2 ppm ( $^1\text{H}$ ) und  $T_2$ -Gruppen bei -71 ppm ( $^{29}\text{Si}$ ) auf (Abbildung 115b). Dieses wird durch an der Porenoberfläche adsorbiertes Wasser im schnellen Austausch mit den Silanolgruppen verursacht. Bei der vollständig mit Wasser gefüllten Probe werden Kreuzsignale bei 4.5 ppm ( $^1\text{H}$ ) und allen drei Siliciumspezies  $T_1$ ,  $T_2$  und  $T_3$  beobachtet (Abbildung 115c). Diese Signale werden der Interaktion der Siliciumkerne mit den Protonen des intraporösen Wasser zugeschrieben. Die Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -Signale dieser Korrelationen entsprechen den Verschiebungen in den 1D- $^1\text{H}$ -Messungen. In vollständig mit Wasser gefüllten Zustand des BP-PMOs sind im Gegensatz zu den nicht-vollständig gefüllten Zuständen Kreuzsignale zu allen drei Siliciumspezies ( $T_1$ ,  $T_2$  und  $T_3$ ) zu beobachten. Dies liegt an der großen Menge an Wasserprotonen, welche durch den CP-Polarisationstransfer die Intensität der Si-Signale stärken. Dabei ist beachtlich, dass auch eine Korrelation des  $T_3$ -Signals zu den Wasserprotonen erkennbar ist, obwohl diese Siliciumspezies über keine H-Brücke mit den Wassermolekülen wechselwirken kann. Allerdings zeigt das Auftreten dieses Signals nochmals die enge räumliche Nähe des intraporösen Wassers zu den anorganischen Bereichen der pseudokristallinen Porenwand. Alle  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$ -Kreuzsignalen sprechen für eine starke Interaktion zwischen Wassermolekülen und den anorganischen Silicabereichen der Porenwand, unabhängig davon, ob das Wasser nur an der Porenoberfläche adsorbiert, oder ob die Pore vollständig mit Wasser gefüllt ist.

Die 2D- $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -FSLG HETCOR-NMR-Spektren in Abbildung 115d,e zeigen vier Signale der intramolekularen Korrelation in der Biphenylbrücke, da es vier Kohlenstoffe mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung in der Brücke gibt. Diese sind in der Abbildung zugeordnet. Die Kreuzsignale zeigen eine Korrelation zwischen den Protonen und den Kohlenstoffatomkernen der organischen Brücke, welche unabhängig vom Porenfüllgrad mit Wasser sind. Allerdings ist in der vollständig wassergefüllten Probe kein Kreuzsignal von den Kohlenstoffkernen der organischen Porenbereiche des BP-PMOs und Wasser zu erkennen (Abbildung 115d, e).

In der folgenden Abbildung sind die 2D-FSLG HETCOR-CP/MAS-NMR-Spektren des  $\text{C}_{18}$ -BP-PMO ( $D = 3.4 \text{ nm}$ ) mit vollständig mit Wasser gefüllten Poren gezeigt.

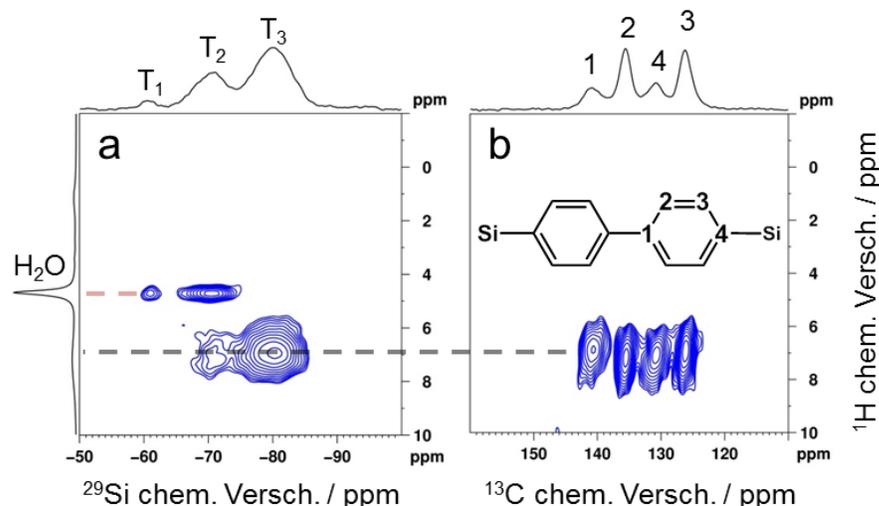


Abbildung 116: 2D-FSLG HETCOR-NMR-Spektren von  $C_{18}$ -BP-PMO ( $D = 3.4$  nm) vollbeladen mit Wasser. a)  $^1H$ - $^{29}Si$  und b)  $^1H$ - $^{13}C$ -FSLG HETCOR-Spektren. Die jeweiligen 1D- $^{13}C$ -oder  $^{29}Si$ -CP/MAS-Spektren sind an den entsprechenden horizontalen Achsen gezeigt, die  $^1H$ -Spektren entlang der vertikalen Achsen. Die Profillinien entsprechen 10–90 % der maximalen Intensität. Verwendet nach freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[237]</sup>

In Abbildung 116a ist das 2D- $^1H$ - $^{29}Si$ -FSLG HETCOR-NMR-Spektrum von  $C_{18}$ -BP-PMO mit vollständig wassergefüllten Poren gezeigt und es sind die erwarteten intramolekularen Kreuzsignale zwischen den Protonen der Brücke und den  $T_3$ - und  $T_2$ -Siliciumatomkernen zu sehen. Das Kreuzsignal der  $T_1$ -Gruppe und den Protonen der Brücke ist aufgrund der geringen Intensität des Signals der  $T_1$ -Gruppe nicht zu erkennen. Darüber hinaus sind Korrelationen von Wasserprotonen und  $T_2$ - und  $T_1$ -Siliciumatomkernen zu beobachten, was auch hier für eine räumliche Nähe zwischen den anorganischen Bereichen der Porenwand und dem Wasser in den Poren spricht. Die Intensitäten der Kreuzsignale der  $T_2$ - und  $T_1$ -Gruppen sind deutlich intensiver als die Intensität der  $T_3$ -Gruppe (in Abbildung 116a unter 10 % der maximalen Intensität, daher nicht zu sehen), was daran liegt, dass die  $T_2$ - und  $T_1$ -Gruppen bevorzugt an der Porenwand liegen und über die Silanolgruppen H-Brücken zu Wassermolekülen ausbilden können, wobei die  $T_3$ -Gruppen das Innere der Porenwand bilden. Die Korrelation zwischen Wasserprotonen und Oberflächenbereichen des Silicanetzwerks zeigt, dass sich Wassermoleküle nahe des anorganischen Teils der pseudokristallinen BP-PMO-Porenwand aufhalten. Das 2D- $^1H$ - $^{13}C$ -FSLG HETCOR-NMR-Spektrum in Abbildung 116b zeigt vier Signale, da es vier Kohlenstoffe mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung in der organischen Brücke gibt. Diese sind in der Abbildung zugeordnet. Die Kreuzsignale zeigen auch hier eine Korrelation zwischen den Protonen

und den Kohlenstoffatomkernen der organischen Brücke, jedoch keinerlei Korrelation zwischen Wasserprotonen und den Kohlenstoffatomkernen.

Die Messungen der BP-PMO-Proben mit unterschiedlichen Porengrößen liefern also dasselbe Ergebnis: Das Wasser in den Poren befindet sich in enger räumlicher Nähe zu den hydrophilen anorganischen (Silica-) Bereichen der pseudokristallinen Porenwand und hält einen größeren Abstand zu den organischen, hydrophoben Bereichen.

#### 4.7.5.2 FSLG HETCOR-NMR: C<sub>14</sub>-B-PMO

In der folgenden Abbildung sind die 2D-FSLG HETCOR-CP/MAS-NMR-Spektren des C<sub>14</sub>-B-PMO (D = 3.2 nm) mit vollständig mit Wasser gefüllten Poren gezeigt.

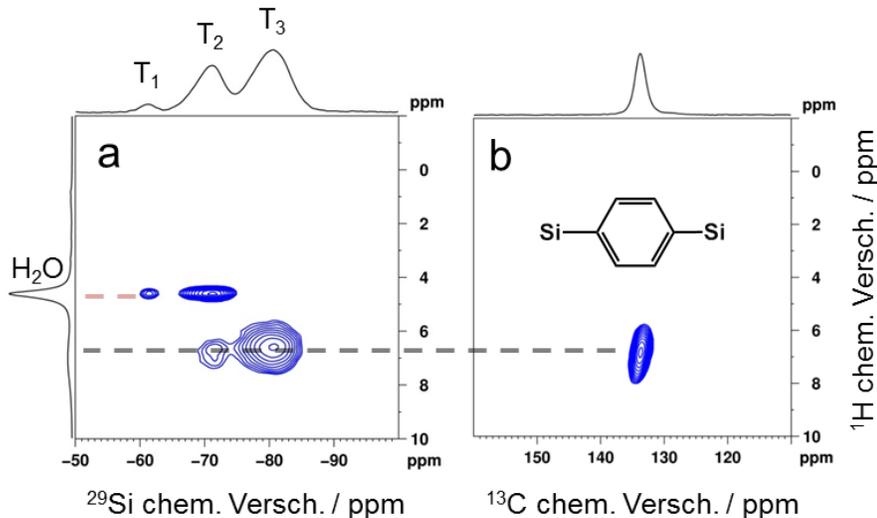


Abbildung 117: 2D-FSLG HETCOR-NMR-Spektren von C<sub>14</sub>-B-PMO (D = 3.2 nm) vollbeladen mit Wasser. a) <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si und b) <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-FSLG HETCOR-Spektren. Die jeweiligen 1D-<sup>13</sup>C- oder <sup>29</sup>Si-CP/MAS-Spektren sind an den entsprechenden horizontalen Achsen gezeigt, die <sup>1</sup>H-Spektren entlang der vertikalen Achsen. Die Profillinien entsprechen 10–90 % der maximalen Intensität. Verwendet nach freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[237]</sup>

Die 2D-<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-FSLG HETCOR-NMR-Experimente von dem C<sub>14</sub>-B-PMO mit vollständig wassergefüllten Poren aus Abbildung 117a lassen sich wie folgt interpretieren. Wie erwartet sind Kreuzsignale von Siliciumkernen und den aromatischen Protonen aus den O<sub>3/2</sub>Si-R-SiO<sub>3/2</sub> Einheiten zu erkennen (<sup>29</sup>Si bei -80 und -70 ppm, sowie <sup>1</sup>H bei 6.9 ppm). Das Kreuzsignal der T<sub>1</sub>-Gruppe und den Protonen der Brücke ist aufgrund der geringen Intensität des Signals der T<sub>1</sub>-Gruppe nicht zu erkennen. Es sind allerdings auch zusätzliche Signale zwischen <sup>29</sup>Si Signalen (-71 und -61 ppm der T<sub>2</sub>- und T<sub>1</sub>-Gruppe) und dem <sup>1</sup>H Signal bei 4.5 ppm (zurückzuführen auf das intraporöse Wasser) zu erkennen, was eine starke Interaktion zwischen adsorbiertem Wasser und dem anorganischen

Silicanetzwerk der Porenwand nahelegt. Die Intensitäten der Kreuzsignale der T<sub>2</sub>- und T<sub>1</sub>-Gruppen sind deutlich intensiver als die Intensität der T<sub>3</sub>-Gruppe (in Abbildung 117a unter 10 % der maximalen Intensität, daher nicht zu sehen), was daran liegt, dass die T<sub>2</sub>- und T<sub>1</sub>-Gruppen bevorzugt an der Porenwand liegen und über die Silanolgruppen H-Brücken zu Wassermolekülen ausbilden können, wobei die T<sub>3</sub>-Gruppen eher das Innere der Porenwand bilden. Die Korrelation zwischen Wasserprotonen und Oberflächenbereichen des Silicanetzwerks zeigt, dass sich Wassermoleküle nahe des anorganischen Teils der pseudokristallinen B-PMO Porenwand aufhalten. Ob es auch zu einer Interaktion zwischen Wasserprotonen und den organischen Bereichen der Porenwand kommt wurde mithilfe von 2D-<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-FSLG HETCOR-NMR-Experimenten untersucht (Abbildung 117b). Wie erwartet kommt es zu einer <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H Korrelation der organischen Benzolbrücke. Allerdings kann keinerlei Korrelation zwischen dem organischen Teil und Wassermolekülen beobachtet werden, was erkennen lässt, dass Wassermoleküle und der organische Teil der Porenwand keinen engen Kontakt haben.

Diese Ergebnisse zeigen, dass im Falle von hydrophoben PMO Proben wie dem BP- oder dem B-PMO Wasser nur mit den hydrophilen Silicaschichten der Porenwand, unabhängig von der Porengröße, der Länge der molekularen Periodizität oder des Wassergehalts, interagiert.

#### **4.7.5.3 FSLG HETCOR-NMR: DVA-PMO 3.2 nm**

In der folgenden Abbildung sind die 2D-FSLG HETCOR-CP/MAS-NMR-Spektren des C<sub>14</sub>-DVA-PMO (D = 3.0 nm) im trockenen Zustand und mit vollständig mit Wasser gefüllten Poren gezeigt.

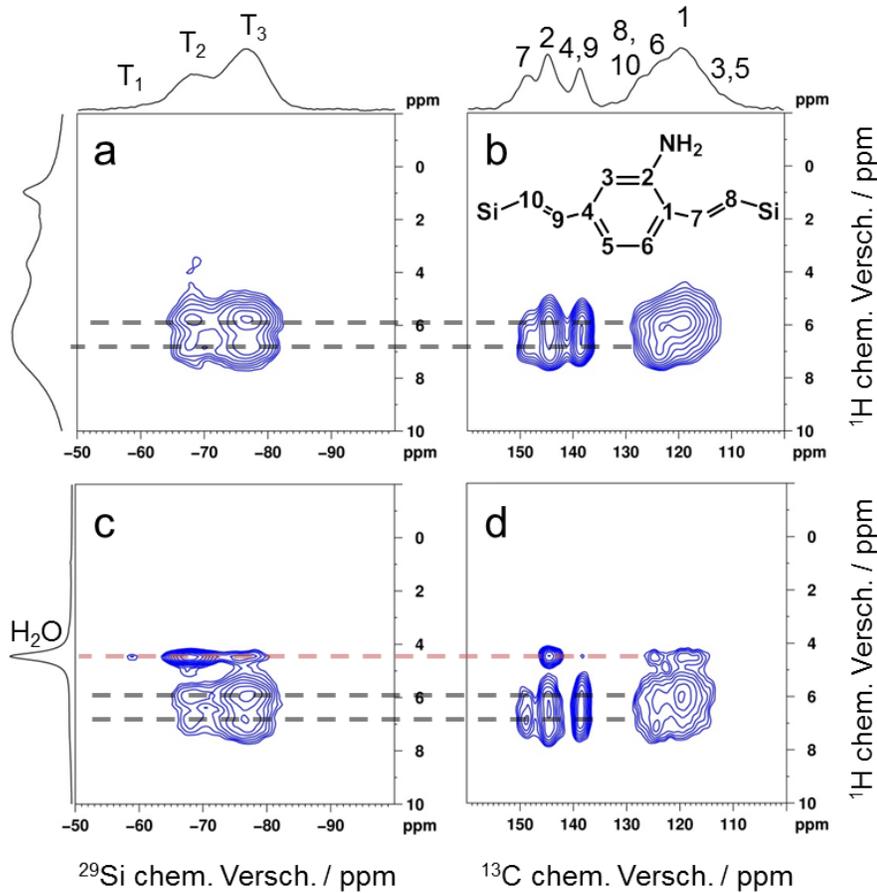


Abbildung 118: a) 2D- $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ - und b) 2D- $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -FSLG HETCOR-NMR-Spektren von  $\text{C}_{14}$ -DVA-PMO ( $D = 3.0 \text{ nm}$ ) im trockenen Zustand. c) 2D- $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ - und d) 2D- $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -FSLG HETCOR-NMR-Spektren von  $\text{C}_{14}$ -DVA-PMO ( $D = 3.0 \text{ nm}$ ) mit wassergefüllten Poren. Die Profillinien entsprechen 20–90 % der maximalen Intensität. Verwendet nach freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[237]</sup>

Das  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -FSLG HETCOR-NMR-Spektrum von dem trockenen  $\text{C}_{14}$ -DVA-PMO zeigt, wie erwartet, nur die intramolekularen Korrelationen zwischen den Protonen der Divinylanilinbrücke und den  $\text{T}_2$ - und  $\text{T}_3$ -Siliziumkernen. Das Kreuzsignal der  $\text{T}_1$ -Gruppe und den Protonen der Brücke ist aufgrund der geringen Intensität des Signals der  $\text{T}_1$ -Gruppe wie bei den anderen PMOs nicht zu erkennen. Das  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -FSLG HETCOR-NMR-Spektrum von dem trockenen  $\text{C}_{14}$ -DVA-PMO zeigt ebenfalls nur die intramolekularen Korrelationen zwischen den Protonen und den Kohlenstoffkernen der Divinylanilinbrücke. Das 1D- $^1\text{H}$ -Spektrum an der Seite des  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -FSLG HETCOR-NMR-Spektrums der trockenen Probe ist anders skaliert, als das 1D- $^1\text{H}$ -Spektrum an der Seite des  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -FSLG HETCOR-NMR-Spektrums der mit Wasser beladenen Probe, da das sehr intensive Signal der Wasserprotonen nicht berücksichtigt wird. Daher sind die

Protonensignale des PMOs deutlicher zu sehen, deren Zuordnung im Kapitel 4.7.2 behandelt wurden.

Die HETCOR-NMR-Spektren von dem vollständig wasserbeladenen, hydrophilen C<sub>14</sub>-DVA-PMO zeichnen ein anderes Bild als die Spektren der hydrophoben, wasserbeladenen BP- und B-PMOs. Bei dem DVA-PMO sind eindeutig zusätzliche Korrelationen zu Wassermolekülen sowohl im <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-, als auch im <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-FSLG HETCOR-NMR-Spektrum zu erkennen (Abbildung 118c,d). Im <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-FSLG HETCOR-NMR-Spektrum ist die Korrelation der Wasserprotonen zu allen drei Siliciumspezies (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> und T<sub>3</sub>) zu erkennen, wobei auffällt, dass neben dem intensivsten Kreuzsignal mit der T<sub>2</sub>-Gruppe das Kreuzsignal mit der T<sub>3</sub>-Gruppe eine höhere Intensität aufweist als das Kreuzsignal mit der T<sub>1</sub>-Gruppe. Diese Intensitätsverhältnisse sind durch die Häufigkeit der verschiedenen Siliciumspezies zu erklären. Dies impliziert, dass die Wassermoleküle sich einerseits nahe den anorganischen und andererseits auch nahe den organischen Bereichen aufhalten. Insbesondere die Korrelation zwischen dem <sup>1</sup>H-Signal bei 4.5 ppm und dem <sup>13</sup>C-Signal bei 145 ppm, welches vom Kohlenstoffatom hervorgerufen wird, das die Aminogruppe trägt, bestätigt, dass die Wassermoleküle stark mit den organischen Bereichen der Porenwand über H-Brücken interagieren. Diese Signale können in der wasserfreien C<sub>14</sub>-DVA-PMO Probe nicht beobachtet werden (Abbildung 118a,b).

Basierend auf diesen NMR-Ergebnissen ist es möglich einen Porenfüllungsmodus mit Wasser von PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden zu postulieren. Die Porenfüllung ist dabei entlang der Porenachse moduliert oder einheitlich, je nachdem welche Oberflächenstruktur das PMO aufweist, bzw. ob es sich um eine hydrophile organische Brücke, oder eine hydrophobe organische Brücke im PMO handelt. In der folgenden Darstellung sind diese Modi visualisiert.

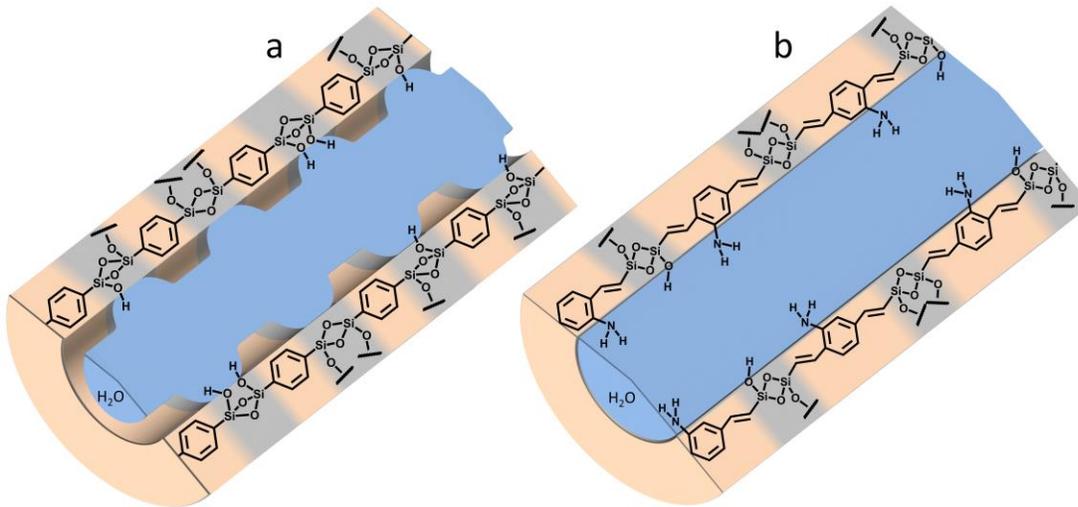


Abbildung 119: Schematische Darstellung der Porenfüllungsmodis. a) Modulierte Porenfüllung für alternierende hydrophobe-hydrophile Porenoberflächen, wie im Falle von BP- und B-PMO. b) Gleichmäßige Porenfüllung für alternierende hydrophile-hydrophile Porenoberflächen wie beim DVA-PMO. Verwendet nach freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[237]</sup>

Dieses Bild einer modulierten Porenfüllung mit Wasser ist natürlich nur auf PMOs mit pseudokristallinen Porenwänden anwendbar, da die alternierenden hydrophoben und hydrophilen Bereiche entlang der Porenachse notwendig sind. Um herauszufinden, ob Wassermoleküle in den Poren eines PMOs mit amorphen Porenwänden, also ohne eine pseudokristalline Anordnung der organischen Brücken in der Porenwand, ebenfalls unterschiedlich an den hydrophob-organischen oder hydrophil-anorganischen Gruppen der Porenwand adsorbieren wurden FSLG HETCOR-NMR-Experimente an wassergefüllten E- und aB-PMOs durchgeführt.

#### 4.7.5.4 FSLG HETCOR-NMR: C<sub>12</sub>-E-PMO

In der folgenden Abbildung sind die 2D-FSLG HETCOR-CP/MAS-NMR-Spektren des C<sub>12</sub>-E-PMOs (D = 3.3 nm) mit vollständig mit Wasser gefüllten Poren gezeigt.

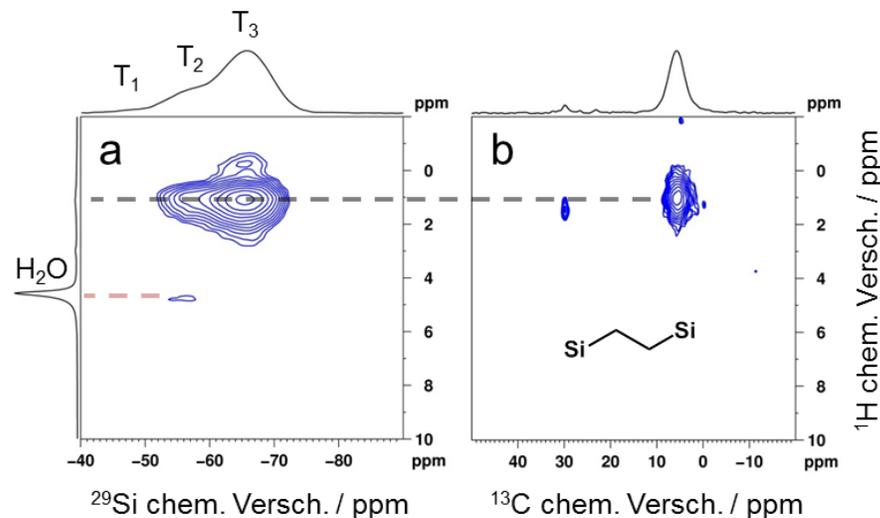


Abbildung 120: 2D-FSLG HETCOR-NMR-Spektren von  $C_{12}$ -E-PMO ( $D = 3.3$  nm) vollbeladen mit Wasser. a)  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  und b)  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -FSLG HETCOR-Spektren. Die jeweiligen 1D- $^{13}\text{C}$ -oder  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-Spektren sind an den entsprechenden horizontalen Achsen gezeigt, die  $^1\text{H}$ -Spektren entlang der vertikalen Achsen. Die Profillinien entsprechen 10 bis 90 % der maximalen Intensität.

Wie in der Abbildung 120 zu erkennen, kommt es zu den erwarteten intramolekularen Kreuzsignalen der Protonen der Ethanbrücke und den  $^{13}\text{C}$ -, sowie  $^{29}\text{Si}$ -Kernen des PMOs. Außerdem ist ein Kreuzsignal von  $T_2$ - $^{29}\text{Si}$ -Kernen und Wasserprotonen zu erkennen, allerdings ist dieses Signal überraschenderweise von schwacher Intensität. Schon die 1D- $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektren zeigten nur eine geringe relative Intensitätszunahme zwischen der trockenen und der mit Wasser beladenen Probe (Abbildung 108). Dieser Befund ist insofern eher unerwartet, als das das E-PMO nach der Auswertung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptions das hydrophilste der PMOs mit Kohlenwasserstoffbrücke ist. Nichtsdestotrotz zeigt dieses Signal eine Nähe zwischen Wassermolekülen und den anorganischen Gruppen des PMOs an. Im  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -FSLG HETCOR-NMR-Spektrum ist keinerlei Kreuzsignal zwischen Wasserprotonen und den  $^{13}\text{C}$ -Kernen der organischen Brücke zu erkennen, was auch hier bedeutet, dass die organischen Brücken des PMOs und die Wassermoleküle in der Pore einen relativ großen Abstand aufweisen. Da schon das Kreuzsignal der Wasserprotonen und der  $T_2$ -Siliziumkerne eine sehr schwache Intensität aufwies sollte diese Untersuchung an anderen E-PMO-Proben, auch mit unterschiedlichen Porengrößen nachvollzogen werden.

#### 4.7.5.5 FSLG HETCOR-NMR: $C_{14}$ - $\alpha$ B-PMO

Um den direkten Vergleich zwischen einem PMO mit und ohne pseudokristalline Porenwände, jedoch der gleichen organischen Brücke und der gleichen Porengröße

anzustellen, wurde ein benzolverbrücktes PMO unter sauren Synthesebedingungen hergestellt. Unter sauren Synthesebedingungen kommt es nicht zur Ausbildung von pseudokristallinen Porenwänden. Mit diesem C<sub>14</sub>-aB-PMO wurden dann, analog zu dem C<sub>14</sub>-B-PMO, ebenfalls FSLG HETCOR-NMR-Experimente durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der folgenden Abbildung gezeigt.

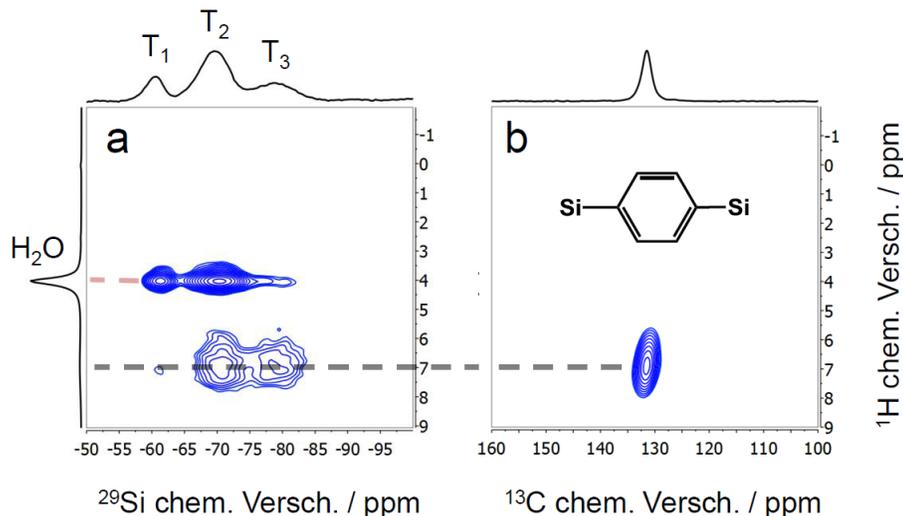


Abbildung 121: 2D-FSLG HETCOR-NMR-Spektren von C<sub>14</sub>-aB-PMO (D = 3.3 nm) mit amorphen Porenwänden vollbeladen mit Wasser. a) <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si und b) <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-FSLG HETCOR-Spektren. Die jeweiligen 1D-<sup>13</sup>C- oder <sup>29</sup>Si-CP/MAS-Spektren sind an den entsprechenden horizontalen Achsen gezeigt, die <sup>1</sup>H-Spektren entlang der vertikalen Achsen. Die Profillinien entsprechen 10 bis 90 % der maximalen Intensität.

Aus der Abbildung 121 ist ersichtlich, dass die Messungen des aB-PMO dieselben Ergebnisse liefern, wie die Messungen des B-PMO in Abbildung 117. Es kommt zu einer <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-Korrelation von Wassermolekülen und den anorganischen Silicagruppen und zu keiner Korrelation von Wasserprotonen und <sup>13</sup>C-Kernen.

Die Ergebnisse der 2D-CP/MAS-FSLG HETCOR-NMR-Messungen von PMOs mit amorphen Porenwänden zeigen also, dass es auch in diesen PMOs zu einer engen, räumlichen Nähe zwischen Wassermolekülen und den anorganischen Silicagruppen der Porenwand kommt, wohingegen die organisch-hydrophoben Bereiche keinen engen Kontakt zu Wassermolekülen in der Pore haben. Also hat die Pseudokristallinität der Porenwand keinen, durch FSLG HETCOR-NMR-Messungen detektierbaren, Einfluss auf die Abstände von Wassermolekülen und den Bestandteilen der PMO-Porenwände.

#### 4.8 Wassertransport in PMO-Nanoporen: PFG-NMR

Teile dieses Kapitels wurden 2018 in der Zeitschrift „*The Journal of Physical Chemistry C*“ unter dem Titel „*Water transport in periodic mesoporous organosilica materials*“ veröffentlicht. Zu finden ist dieser Artikel unter der DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00046, sowie in der folgenden Literaturstelle.<sup>[256]</sup>

Neben den statischen Betrachtungen der Wasserverteilung in PMO-Poren über HETCOR-NMR-Spektroskopie und den temperaturabhängigen  $^1\text{H-NMR}$   $T_1/T_2$ -Relaxationszeiten bieten PFG-NMR-spektroskopische Messungen die Möglichkeit den Transport, bzw. die Diffusion von Wasser durch eine PMO-Pore zu untersuchen. Um verschiedene Oberflächenpolaritäten von Poren mit der Diffusion von Wasser durch die Poren zu korrelieren, wurden PFG-NMR-spektroskopische Messungen an einer Reihe von PMOs und MCM-41 mit dem gleichen Porendurchmesser von  $\approx 3.3$  nm bei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen Beladungszuständen der Materialien durchgeführt. Unter den Beladungszuständen der Materialien ist in diesem Falle entweder eine vollständige Füllung der Mesopore ohne die Füllung der interpartikulären Zwischenräume oder eine vollständige Füllung der Mesopore und die zusätzliche Füllung der interpartikulären Zwischenräume des Materials zu verstehen.

In Abbildung 122 sind die Diffusivitäten von Wassermolekülen in den Materialien in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt. Es handelt sich um die Proben mit gefüllten Mesoporen und Wasserdampf gefüllten interpartikulären Zwischenräumen.

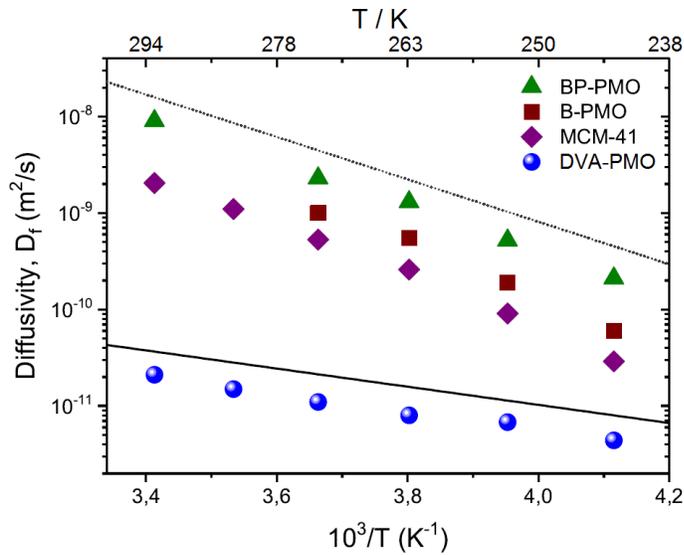


Abbildung 122: Arrhenius-Plot der durchschnittlichen Wasserdiffusion der Proben ( $D = 3.3$  nm) mit gefüllten Mesoporen und Wasserdampf gefüllten, interpartikulären Zwischenräumen. Die gepunkteten und durchgezogenen Linien zeigen die Steigungen, die den Aktivierungsenergien von  $42 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $18 \text{ kJ mol}^{-1}$  entsprechen. Verwendet nach freundlicher Genehmigung. Copyright © 2018 American Chemical Society.[256]

Wie in Abbildung 122 durch die eingezeichneten Linien angedeutet, hat die Diffusion von Wassermolekülen in den Poren von DVA-PMO eine deutlich andere Aktivierungsenergie als die Diffusion in den drei anderen Materialien. Die Aktivierungsenergie der Diffusion in DVA-PMO liegt mit  $18 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei einem typischen Wert für die Diffusion von Volumenwasser. In den andern Materialien liegt die Aktivierungsenergie mit  $42 \text{ kJ mol}^{-1}$  deutlich höher und ist nahe der Verdampfungswärme von Wasser. Außerdem ist der Wert der Diffusivität im Falle des DVA-PMOs deutlich geringer als bei den anderen Proben, was bedeutet, dass die Diffusion der Wassermoleküle im Falle des DVA-PMO langsamer ist, als bei den anderen Materialien.

Alle untersuchten Materialien weisen eindimensional-zylindrische Mesoporen der gleichen Größe auf, welche hexagonal angeordnet sind. Allerdings bestehen alle Materialien aus einem feinen Pulver aus porösen Partikeln, welche einige hundert Nanometer bis zu Mikrometern groß sind. Diese Partikel können darüber hinaus auch noch agglomeriert sein. Die Proben wurden über die Gasphase bei einer relativen Feuchte von 80 % mit Wasser beladen. Diese relative Feuchte entspricht einem Wert, bei welchem es zu einer Kapillarkondensation in den Mesoporen kommt, also die Poren komplett mit flüssigem Wasser gefüllt sind. Es bedeutet allerdings auch, dass die äußere

Oberfläche der Partikel mit einer einige Moleküllagen dicken Wasserschicht überzogen ist. An den Stellen, an welchen sich zwei Partikel berühren, kann die Wasserschicht auch etwas dicker sein, da sich auch sehr kleine interpartikuläre Poren bei der gegebenen relativen Feuchte füllen. Der restliche zwischenpartikuläre Raum ist mit Wasserdampf gefüllt.

Für die nicht orts aufgelösten NMR-Messungen ist dieser Umstand nicht relevant, da die Menge an extrapartikulärem Wasser deutlich unter der Menge an intraporösem Wasser liegt. Daher sind die Messungen von dem Verhalten des intrapartikulären Wassers dominiert. Im Falle der PFG-NMR-Messungen spielt das extrapartikuläre Wasser allerdings eine entscheidende Rolle. Während der Diffusionsintervalle (10–160 ms) in den PFG-NMR-Experimenten können nämlich die Wassermoleküle in den flüssigen Wasserbereichen im Inneren der Mesoporen und in den dampfgefüllten interpartikulären Zwischenräumen diffundieren. Es ist also möglich, dass ein Wassermolekül durch eine Mesopore an die äußere Oberfläche eines Partikels diffundiert und dort desorbiert, um durch den Zwischenraum zu diffundieren. Diese Diffusion in der Gasphase kann über Knudsen- oder molekulare Diffusion passieren, gefolgt von einer Adsorption an die Oberfläche eines weiteren Partikels. Die Diffusion in der Gasphase ist um ein Vielfaches schneller als die Diffusion in der flüssigen Wasserphase. Die beobachtete Diffusivität hängt also sehr stark davon ab, wie lange ein Wassermolekül in der Flüssigkeit oder der Gasphase diffundiert. Da interpartikuläre Diffusion einen so entscheidenden Einfluss auf die Diffusivitäten hat, ist es notwendig die Materialien genauer hinsichtlich der Partikelmorphologie und -agglomeration zu untersuchen. Deshalb wurden von den hier verwendeten Proben rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen angefertigt, welche in folgenden gezeigt sind.

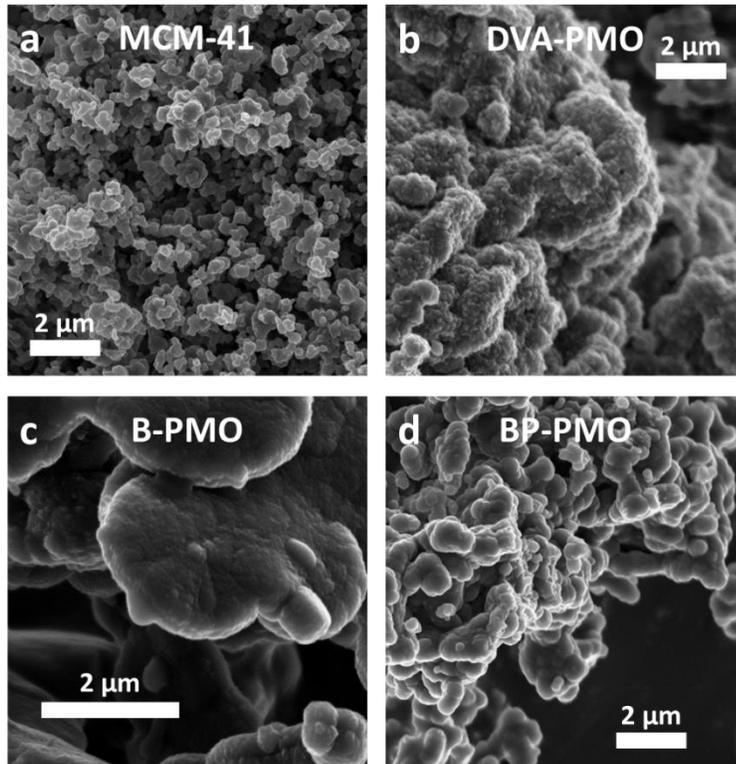


Abbildung 123: Repräsentative REM-Aufnahmen von a: MCM-41, b: DVA-PMO, c: B-PMO und d: BP-PMO.

Auf den REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass die MCM-41-Probe aus kleinen, wenig agglomerierten Partikeln mit einem Durchmesser von ca. 500 nm besteht. Die Partikel der DVA-PMO-Probe sind deutlich stärker agglomeriert. Die Agglomeratgrößen des DVA-PMO konnten auf ca. 24 µm abgeschätzt werden. Die B-PMO-Probe weist größere Partikel auf und die BP-PMO Probe besteht auch aus größeren Partikeln, welche zu 20–30 µm großen Agglomeraten agglomeriert sind. Diese verschiedenen Texturen der Proben wirken sich stark auf die Diffusion von Wasser in den Proben aus. Werden die Proben des MCM-41 mit dem DVA-PMO verglichen, so ist zu erkennen, dass die DVA-PMO-Probe deutlich stärker agglomeriert ist. Das bedeutet für die Diffusion in der MCM-41-Probe, dass auch während der kürzesten Diffusionszeit von 10 ms die beobachteten Diffusionsabstände die Ausdehnung einzelner MCM-41-Partikel deutlich übersteigen. Damit ist klar, dass die Wassermoleküle auch während der kürzesten Diffusionszeit mehrere Adsorptions- und Desorptionszyklen durchlaufen und die sehr viel schnellere Diffusion durch die Gasphase einen großen Teil des Transports ausmachen. Die häufige Desorption in die Gasphase könnte auch als Erklärung für eine Aktivierungsenergie nahe der Verdampfungswärme dienen. Wird die Diffusion in der DVA-PMO-Probe betrachtet, so ist anzunehmen, dass durch die vielen „Wasserbrücken“ zwischen den

stark agglomerierten Partikeln ein effizienter Transfer von Wassermolekülen zwischen Partikeln stattfinden kann, ohne dass die Wassermoleküle durch die Gasphase diffundieren müssen, was eine Aktivierungsenergie der Diffusion ähnlich von flüssigem Wasser erklären würde. Wasser in den Poren von B- und BP-PMO zeigt ein ähnliches Diffusionsverhalten wie in den Poren von MCM-41-Silica und ist dominiert von der schnellen Diffusion durch die Gasphase zwischen den Partikeln. Die unterschiedlichen Diffusivitäten des Wassers bei gleicher Temperatur in diesen Proben werden dann durch die verschiedenen Texturen der Proben verursacht. Werden die Diffusivitäten des Wassers in den B- und BP-PMO-Proben verglichen, so ist die Diffusivität bei gleicher Temperatur in der BP-PMO-Probe größer als bei der B-PMO-Probe. Aus den REM-Aufnahmen ist ersichtlich, dass die B-PMO-Probe aus größeren Partikeln besteht als die BP-PMO-Probe. Die unterschiedlichen Diffusivitäten könnten also an diesem Unterschied der Partikelgröße liegen, da bei größeren Partikeln die intrapartikuläre Diffusion stärker ausgeprägt sein sollte, als bei kleineren Partikeln. Allerdings sind die Partikel des MCM-41-Silicas noch kleiner. Nach derselben Argumentation sollte daher die Diffusivität in dieser Probe am höchsten sein, im Vergleich der drei Proben ist sie jedoch die geringste. Allerdings haben die H<sub>2</sub>O-Sorptionsmessungen gezeigt, dass das MCM-41-Silicamaterial am hydrophilsten von allen untersuchten Materialien ist. Daher könnten die starken hydrophilen Wechselwirkungen (H-Brücken) welche die MCM-41-Silicaoberfläche zu den Wassermolekülen ausbildet zu einer reduzierten Diffusivität im Vergleich zu den hydrophoben B- und BP-PMO-Materialien führen. Die sehr viel stärker ausgeprägte Diffusion durch die interpartikulären Zwischenräume in allen drei Materialien erschwert allerdings eine genaue Aussage.

Alle bisherigen Ergebnisse wurden aus Messungen von Proben gewonnen, bei welchen die interpartikulären Zwischenräume mit Wasserdampf gefüllt waren. Der Transport von Wassermolekülen über lange Strecken war dominiert von der schnellen Diffusion in der Gasphase. Dies bedeutet aber auch, dass die Ergebnisse nur zu kleinen Teilen von der Diffusion durch die Poren und somit durch die verschiedenen Oberflächenpolaritäten beeinflusst wurden. Da dies jedoch die Informationen sind, welche besonders interessant wären, wäre es wünschenswert die Diffusion durch die Gasphase zu unterbinden. Deshalb wurde zu den mit Wasser beladenen Proben noch zusätzlich flüssiges Wasser hinzugefügt um neben der vollständigen Füllung der Mesopore eine zusätzliche Füllung der interpartikulären Zwischenräume des Materials mit Wasser zu erhalten. Wird dann die Temperatur unter den Gefrierpunkt von Wasser

gesenkt, gefriert das extraporöse Wasser, wobei das intraporöse Wasser aufgrund der Gefrierpunktniedrigung in Nanoporen flüssig bleibt (siehe hierzu Kapitel 4.5). Das gefrorene Wasser in den interpartikulären Zwischenräumen sollte dann die Diffusion zwischen den Partikeln unterbinden. In Abbildung 124 sind die Diffusivitäten von Wasser in DVA-PMO- und B-PMO-Proben mit und ohne zusätzliches Wasser gezeigt.

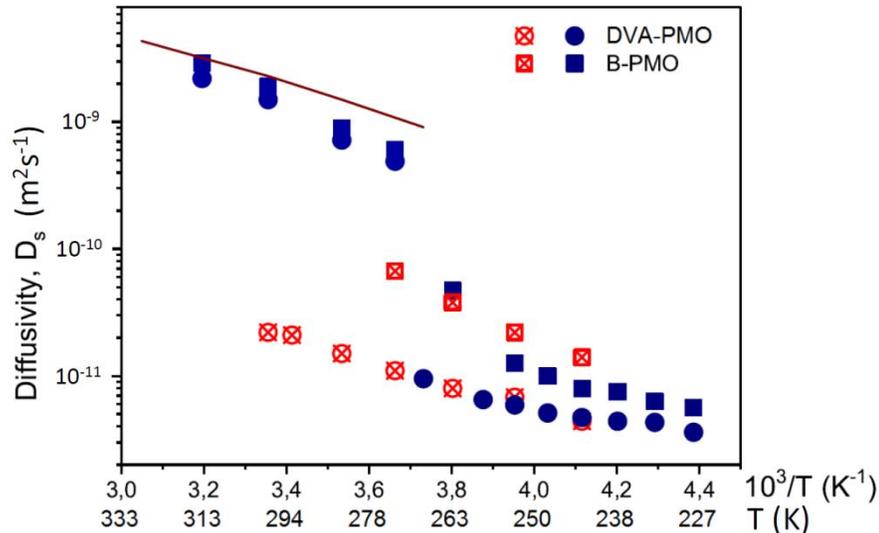


Abbildung 124: Vergleich der Diffusivitäten von Wasser in Proben ( $D = 3.3 \text{ nm}$ ) mit nur wassergefüllten Mesoporen (offene rote Symbole) und zusätzlichem Wasser, bzw. unterhalb von  $273 \text{ K}$  Eis in den interpartikulären Zwischenräumen (gefüllte blaue Symbole). Die durchgezogene Linie zeigt die Diffusivität von Volumenwasser. Verwendet nach freundlicher Genehmigung. Copyright © 2018 American Chemical Society.[256]

Die Messung, aus welcher die Abbildung 124 hervorging, startete bei der tiefsten Temperatur, woraufhin die Temperatur sukzessive erhöht wurde. Beim Aufheizen der Proben mit wassergefüllten interpartikulären Zwischenräumen, beginnend bei  $-45 \text{ }^\circ\text{C}$ , steigen die Diffusivitäten erst monoton, bis das extraporöse Wasser bei  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  von Eis zu flüssigem Wasser übergeht. Dies geht mit einem plötzlichen Anstieg der Diffusivität einher, welche dann einen Wert vergleichbar mit Volumenwasser annimmt. Die Diffusivität von Volumenwasser ist durch die durchgezogene Linie in Abbildung 124 verdeutlicht. Diese Diffusivitäten sind vor allem durch die Diffusion von freiem Wasser außerhalb der Poren hervorgerufen. Die geringfügig niedrigeren Diffusivitäten in den DVA- und B-PMO-Proben im Vergleich zum Volumenwasser liegen an den Einschränkungen durch die interpartikulären Zwischenräume und die der Nanoporen. Der interessantere Bereich in Abbildung 124 ist jener, bei welchem das intraporöse Wasser flüssig ist, das extraporöse jedoch gefroren, also zwischen  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $-45 \text{ }^\circ\text{C}$ .

In diesem Temperaturbereich sind die Diffusivitäten von Wasser in den DVA- und B-PMO-Proben um zwei Größenordnungen geringer als die von Volumenwasser, wenn diese in den Tieftemperaturbereich extrapoliert wird. Die Diffusivitäten in den PMOs sind dabei weitestgehend unabhängig von der Art der Füllung des interpartikulären Raums und zeigen ähnliche Diffusivitäten, sowohl für die Proben mit Wasserdampf, als auch Eis zwischen den Partikeln. Dies bedeutet, dass in beiden Fällen die weitreichende Diffusion, vor allem zwischen den Partikeln, dominiert. Eigentlich sollte für den Fall der Proben mit Eis zwischen den Partikeln diese weitreichende Diffusion unterbunden sein, jedoch existiert in jedem Fall eine einige Moleküllagen dicke, nichtgefrierbare Wasserschicht, auch auf der äußeren Oberfläche der Partikel.<sup>[257]</sup> Über diese Wasserschicht können Wassermoleküle zwischen Partikeln diffundieren, auch wenn in den großen interpartikulären Poren Eis vorliegt. Dies erklärt die ähnlichen Diffusivitäten für beide Fälle der zwischenpartikulären Füllung. Die interessante Frage ist nun, warum die Diffusivitäten so gravierend von denen des Volumenwassers abweichen. In der Literatur gibt es Beispiele, in welchen die Diffusivitäten von Wasser in MCM-41-Poren nur um einen Faktor zwei geringer sind als jene in Volumenwasser. So zeigten z. B. quasielastische Neutronenstreuungsexperimente Diffusivitäten von Wasser in MCM-41 von  $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .<sup>[258]</sup> Ob es sich bei den MCM-41-Materialien um reine MCM-41-Silicas oder MCM-41-Alumosilicas handelt ist nicht ganz klar, da einerseits geschrieben wird, es handle sich um Silica-MCM-41, welches allerdings nach der Methode von Beck *et al.* hergestellt worden sein soll. In der angegebenen Literaturstelle zu Beck *et al.*<sup>[14]</sup> wird MCM-41 allerdings mit einem Si/Al Molverhältnis von 1/0.06 beschrieben.

Die untersuchten Längenskalen bei der quasielastischen Neutronenstreuung liegen allerdings im subnanometer-Bereich, bei der PFG-NMR werden hingegen auch Distanzen von bis zu einem Mikrometer beobachtet. Es ist davon auszugehen, dass die besondere Architektur der hier untersuchten Proben, nämlich Agglomerate von Partikeln, welche von parallelen, zylindrischen Poren durchzogen sind, zu einer dramatischen Verlangsamung der Diffusivität führt. Wenn im eisgefüllten Zustand der interpartikulären Zwischenräume ein Wassermolekül durch eine PMO-Nanopore an die Öffnung dieser Pore diffundiert, kann es daraufhin entweder zurück in die Pore diffundieren oder in der nicht-gefrierbaren Wasserschicht auf der Außenseite des Partikels abwandern, woraufhin es mit hoher Wahrscheinlichkeit wieder in eine andere Pore desselben Partikels diffundiert. Diese Pore sollte sich nahe der ersten Pore

befinden. In beiden Fällen wird der Abstand der Ausgangsposition und der Endposition des Wassermoleküls durch die zweite Porendiffusion verringert. Dieser Umstand ist in Abbildung 125a verdeutlicht.

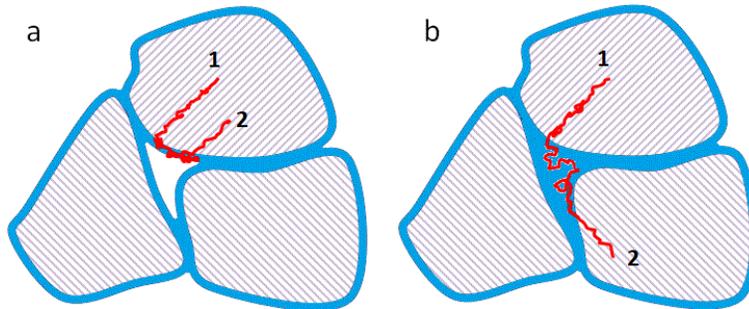


Abbildung 125: Schematische Darstellung zweier unterschiedlicher Moleküldiffusionsbahnen, die über identische Zeitintervalle aufgenommen wurden, jedoch zu unterschiedlichen Distanzen führten. In (a) ist der intrapartikuläre Raum durch Eis (weißer Bereich) blockiert, während er in (b) mit flüssigem Wasser gefüllt ist. Verwendet nach freundlicher Genehmigung. Copyright © 2018 American Chemical Society.<sup>[256]</sup>

Wenn jedoch der interpartikuläre Raum mit Wasser gefüllt ist, wie bei Temperaturen über 0 °C, werden die molekularen Bewegungsbahnen deutlich länger, da eine erhöhte Wahrscheinlichkeit besteht, dass ein Wassermolekül von dem ursprünglichen Partikel zu einem anderen Partikel mit einer anderen Orientierung des Porensystems diffundiert und dort in eine Pore eindringt, wie in Abbildung 125b gezeigt. Ein ähnlicher Effekt wurde für bimodale, poröse Feststoffe berichtet, wobei die kleineren Poren mit flüssigem Hexan gefüllt waren und die größeren mit gasförmigem Hexan.<sup>[259]</sup>

Die unterschiedlichen Diffusivitäten in den DVA-PMO- und B-PMO-Proben in Abbildung 124 können entweder auf eine Verlangsamung der Diffusion zwischen den Partikeln durch die starken H-Brücken im DVA-PMO zurückgeführt werden, wie auch die geringeren Relaxationszeiten, beschrieben in Kapitel 4.7.1, oder auf die spezifische Architektur der Agglomerate, wie sie auf den REM-Bildern zu sehen sind. Um hier genauer zu unterscheiden und den Einfluss der Oberflächenpolaritäten auf die Diffusion besser zu untersuchen, sind weitere Studien an Materialien mit identischen Textureigenschaften erforderlich. Hier würden sich z. B. monolithische PMOs oder sphärische PMO-Partikel eignen.<sup>[260–263]</sup>

#### 4.9 OH-Bindungsgeometrien bei intraporösem Wasser: Compton Streuung

Die Struktur von flüssigem Wasser ist noch immer Gegenstand von Diskussionen im Bereich der Chemie, wie auch der Festkörperphysik.<sup>[96]</sup> Vor allem für unterkühltes

Wasser wurde eine Vielzahl von lokalen Strukturen vorgeschlagen, die von Clathrat-artigen Clustern bis zu Mischungen von Strukturen mit hoher und niedriger Dichte im Rahmen der zwei-Flüssigkeiten-Hypothese reichen.<sup>[264]</sup> Experimentelle Studien konnten bisher jedoch keine echten Beweise für diese Modelle erbringen, siehe hierzu auch das Kapitel 1.7. Im Vergleich zu Volumenwasser ist bekannt, dass intranoporöses Wasser veränderte Eigenschaften aufweist. Insbesondere weist es je nach Porengröße und Material einen signifikant niedrigeren Schmelzpunkt auf. Trotz seines allgegenwärtigen Vorkommens in der Natur und einer steigenden Anzahl von nanoporösen Materialien für den Einsatz in Industrie und Forschung, ist wenig über die H-Brücken-Bindungsstruktur von intraporösem Wasser, auch im Vergleich zu Volumenwasser, bekannt.

Mittels Röntgen-Compton-Streuung (*x-ray Compton scattering*, XCS) sollte deshalb die inter- und intramolekulare Struktur von Wasser in MCM-41- und PMO-Nanoporen untersucht werden. Durch die Verwendung von Materialien mit unterschiedlicher Oberflächenpolarität, können unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen Wasser und der Porenwand untersucht werden, welche zu einem unterschiedlichen H-Brückenbindungsnetzwerk und veränderten kovalenten OH-Bindungen führen können. Diese Untersuchungen wurden bei verschiedenen Temperaturen in einem Bereich von Raumtemperatur bis unter 200 K durchgeführt, um Änderungen im Tieftemperaturbereich zu ermitteln. Die Ergebnisse dieser Messungen können dann mit DFT- und MD-Rechnungen verglichen werden, um quantitative Werte für Änderungen der Bindungslänge zu erhalten.

Die XCS ist sehr aufwändig und die Daten liefern keine direkten Informationen, sondern es lassen sich erst durch den Vergleich zu Computersimulationen Erkenntnisse gewinnen. Außerdem bedarf es eines Synchrotrons als Strahlquelle und spezieller Strahllinien, bei welchen Messzeit schwierig zu bekommen ist. Daher ist es nicht verwunderlich, dass es nicht viele Literaturbeispiele für die Untersuchung von Wasser in Nanoporen gibt. Eine Veröffentlichung beschreibt die Untersuchung von Wasser in den Poren einer Nafionmembran.<sup>[265]</sup> Die Autoren kamen zu dem Schluss, dass die Änderungen in der Konfiguration der Valenzelektronen von intraporösem Wasser in Nafion, wie sie in den Compton-Profilen (CP) beobachtet werden, viel zu groß sind, um mit einem Modell beschrieben zu werden, in dem diese Änderungen auf lokaler Variationen einzelner H-Brücken beruhen, welche durch das Porensystem gestört

wurden. Diese großen Änderungen sind jedoch erklärbar durch einen geänderten Protonen-Grundzustand, wie er zuvor bei Protonenimpulsverteilungen beobachtet wurde. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass der Grundzustand des Elektron-Proton-Systems von intraporösem Wasser bei Raumtemperatur qualitativ anders ist, als im Volumenwasser. Die Autoren postulieren daher einen anormalen Grundzustand von Elektronen bei Wasser in Nanoporen.

In einer anderen Veröffentlichung wird die Quanten-Kohärenz und die Temperaturabhängigkeit dieses anormalen Zustands von Wasser in Kohlenstoffnanoröhren (*carbon nanotubes*, CNTs) beschrieben.<sup>[266]</sup>

Ein XCS-Spektrum zeigt unter den gewählten geometrischen Voraussetzungen (Streuwinkel) immer einen Peak bei ca. 150 keV. Es braucht sehr verlässliche Daten um diese weiter auszuwerten. Diese Daten sind durch eine lange Messzeit zu erhalten, da durch eine lange Messzeit statistische Fehler reduziert werden. Zur Auswertung werden nicht die reinen Spektren betrachtet, sondern die Differenzen zweier Spektren, welche z. B. bei unterschiedlichen Temperaturen von derselben Probe gemessen wurden. Diese Differenzen können dann mit berechneten Kurven aus MD oder DFT verglichen werden. Durch diesen Vergleich lassen sich dann Änderungen der Bindungsgeometrien von O-H-Bindungen ableiten.

In Abbildung 126 sind die gemessenen Compton-Profile und berechnete Kurven abgebildet.

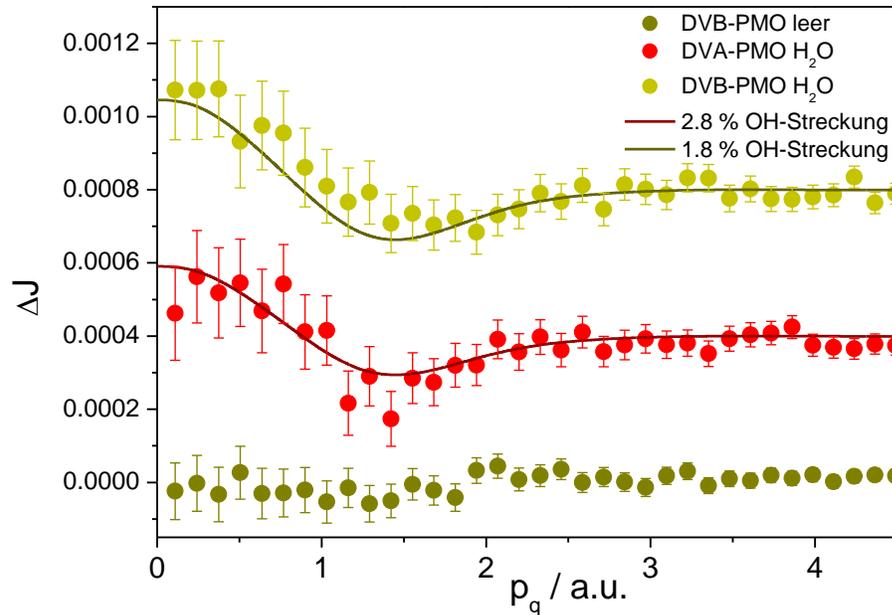


Abbildung 126: Differenzen der XCS-Spektren zwischen 205 K und 185 K für DVA- und DVB-PMO mit vollständig wassergefüllten Poren, sowie der Differenz eines leeren DVB-PMOs skaliert auf ein  $\Delta T = 20$  K. Die durchgezogenen Linien sind die Modellkurven, berechnet mit einer Zunahme der Bindungslänge der OH-Bindung bei Temperaturerhöhung. Die Einheit der Abszisse sind atomare Einheiten (a.u.). Zur besseren Sichtbarkeit sind die Daten um  $4 \cdot 10^{-4}$  auf der Ordinate versetzt.

Werden die dunkelgelben Datenpunkte des leeren DVB-PMO betrachtet, so fällt auf, dass diese nicht sonderlich von Null abweichen. Weil es sich bei dieser Messung um die trockene Probe (also wasserfreie Poren) handelt bedeutet dies, dass die Differenzen bei den wassergefüllten Proben größtenteils von dem Wasser in den Poren hervorgerufen werden. Die Differenzen des DVA- und DVB-PMO können nun mit berechneten Kurven verglichen werden. Aus den Bindungsgeometrien der OH-Bindung in diesen Simulationen können dann Rückschlüsse auf die Bindungsgeometrien der intraporösen Wassermoleküle gezogen werden.

Beide Differenzen weisen ein Maximum bei 0 a.u. und ein Minimum bei 1.4 a.u. auf. Eine solche Form wurde häufig für temperaturinduzierte Veränderungen des Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerks in flüssigem Wasser und hexagonalem Eis beschrieben.<sup>[267-269]</sup> Eine Streckung der OH-Bindung der Wassermoleküle beschreibt die Daten am besten, wohingegen andere Effekte, wie H-Brückenlänge und -winkel nicht zur Form der Differenzen passen. Im Falle des wassergefüllten DVB-PMO werden die Datenpunkte sehr gut von einer Modellkurve aus DFT-Rechnungen mit einer OH-Streckung von 1.8 % wiedergegeben, im Falle des DVA-PMO mit einer Streckung von

2.8 %. Da es sich bei den Proben um Materialien mit derselben Porengröße von 3.2 nm handelt, ist die unterschiedliche Streckung der OH-Bindung auf die unterschiedliche Oberflächenpolarität zurückzuführen. Das bedeutet, dass im Falle des hydrophilen DVA-PMOs die OH-Bindungen von intraporösem Wasser stärker gestreckt werden, als in den Poren eines hydrophoben DVB-PMOs. Dies macht insofern Sinn, als dass durch die starken H-Brücken von Wassermolekülen zu den Aminogruppen der DVA-PMO-Porenwand die Struktur des intraporösen Wassers stärker beeinflusst wird als in einem hydrophoben DVB-PMO, in welchem keine H-Brücken zu den organischen Brücken ausgebildet werden können. Dieses Ergebnis deckt sich mit anderen Ergebnissen dieser Arbeit, bei welchen das DVA-PMO häufig aus der Reihe der anderen PMOs fällt, wie z. B. dem abnormal niedrigen Schmelzpunkt von Wasser in DVA-PMOs im Vergleich zu den anderen PMOs.

## 5 Zusammenfassung

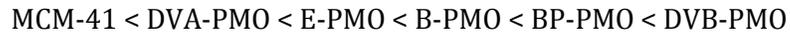
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Vielzahl von periodisch mesoporösen silica- und organosilica-basierten Materialien nach dem Flüssigkristall-Templat-Mechanismus hergestellt. Diese Materialien unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Porengröße und der Oberflächenpolarität. Alle Materialien wurden mittels P-XRD auf deren mesoskopischen Ordnung und mittels Gassorption hinsichtlich ihrer Porosität untersucht. Um unterschiedliche Oberflächenpolaritäten zu realisieren wurden reine Silicamaterialien und PMOs des MCM-41-Typs mit unterschiedlichen organischen Brücken und 2D-hexagonaler Porenordnung dargestellt. Insgesamt wurden sechs MCM-41 Materialien unter der Verwendung von Alkyltrimethylammoniumhalogenid-Tensiden mit unterschiedlich langen Alkylketten hergestellt, welche je nach Länge der Alkylkette verschiedenen Porengrößen aufwiesen. Die spezifischen Oberflächen dieser Materialien sind sehr hoch und reichen von 720 bis 1100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, die Porendurchmesser können von 2.3 bis 4.3 nm mit einer Abstufung von ca. 0.4 nm realisiert werden. Außerdem wurde ein neues Material, das C<sub>6</sub>-MCM unter der Verwendung des Tensids C<sub>6</sub>-TAB hergestellt, welches keine 2D-hexagonale Ordnung wie das klassische MCM-41 aufweist, sondern eine kubische mit der Raumgruppe Fm3m, wie durch WASX-Messungen herausgefunden wurde. Dieses Material besitzt eine spezifische Oberfläche von 530 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> und einen mittleren Porendurchmesser von 1.9 nm. Die verschiedenen MCM-41-Silicamaterialien dienen vor allem als Referenzmaterialien um Vergleiche zu den Ergebnissen der PMO-Materialien zu ziehen. Insgesamt wurden 22 PMO-Materialien mit fünf verschiedenen organischen Brücken hergestellt. Die Porengrößen dieser Materialien reichen von 2.4 bis 4.6 nm und die spezifischen Oberflächen betragen 560 bis 1600 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Als organische Brücken konnten Ethan, Benzol, Biphenyl, Divinylbenzol und Divinylnilin realisiert werden. Alle PMOs, außer dem E-PMO, also alle mit aromatischen Brücken, zeigen neben der mesoskopischen Ordnung der Poren auch eine Ordnung der organischen Brücken in der Porenwand. Dies bedeutet, dass entlang der Porenachse der eindimensionalen zylindrischen Poren die Porenwand alternierend aus organischen und anorganischen Einheiten besteht. In diesem Fall wird auch von PMOs mit pseudokristallinen Porenwänden gesprochen. Darüber hinaus konnte auch gezielt ein aB-PMO synthetisiert werden, welches diese Ordnung auf molekularer Ebene nicht aufweist, ergo die Porenwände amorph sind. Aus diesen unterschiedlichen Synthesestrategien wurde eine Erklärung für das Auftreten von pseudokristallinen Porenwänden bei basischer Reaktionsführung und das Ausbleiben

dieser Ordnung bei saurer Reaktionsführung vorgestellt, welche die hohe Wahrscheinlichkeit der Rückreaktion der Kondensation in Sol-Gel-Reaktionen, also die Hydrolyse von Siloxanbrücken, für das Entstehen der pseudokristallinen Porenwänden voraussetzt, welche nur im basischen Milieu gegeben ist und im sauren praktisch nicht stattfindet. Durch die Synthesen dieser zum großen Teil literaturbekannten Materialien wurde eine große Bibliothek an Proben geschaffen, welche die Grundlage für die folgenden Untersuchungen war.

Mit einigen der Materialien wurden Hysteresescanning-Messungen in der Ar-Physisorption durchgeführt. Diese Messungen zeigten einen *converging*-Verlauf der *scan*-Messungen. Dies war insofern unerwartet, als dass bei unabhängigen, zylindrischen, eindimensionalen Poren ein *crossing*-Verlauf erwartet wird. Dieses Verhalten bei den *scanning*-Messungen konnte über einzelporige Blockierungseffekte (*single-pore blocking effects*) erklärt werden.

Durch Wasserdampfsorption sollten die Hydrophobien der hergestellten Materialien untersucht werden. Dafür war es jedoch notwendig, die Materialien mindestens zweimal hintereinander zu vermessen, da durch den ersten Wassersorptionszyklus eine partielle Hydrolyse stattfand und dadurch der Beladungsgrad der Oberfläche mit Silanolgruppen verändert wurde. Dies hat zur Folge, dass die Hydrophilie der Oberflächen zunimmt. Aus diesem Grund wurden immer zwei Zyklen gemessen und die vergleichenden Betrachtungen der Ergebnisse erfolgten aus dem zweiten Zyklus. Wie erwartet zeigte sich bei gleichen Materialien mit unterschiedlichen Porengrößen eine Verschiebung des Kapillarkondensationsschritts mit steigender Porengröße zu höheren Relativdrücken. Wurden jedoch Proben unterschiedlichen Materials mit derselben Porengröße verglichen, zeigte sich bei der H<sub>2</sub>O-Sorption ebenfalls eine deutliche Verschiebung des Kapillarkondensationsschritts, wohingegen die entsprechenden Proben in der N<sub>2</sub>-Physisorption einen Porenkondensationsschritt bei demselben Relativdruck zeigen. Darüber hinaus kann auch das auf die maximale Wasseraufnahme normierte adsorbierte Wasser der Adsorption bei einem Relativdruck vor der Kapillarkondensation, wie z. B.  $p/p_0 = 0.3$ , zwischen den verschiedenen Materialien verglichen werden. Durch diese Art von Vergleichen ist es möglich, die Materialien hinsichtlich der Oberflächenhydrophobie aufzureihen. Ein stärker hydrophobes Material mit derselben Porengröße wie ein weniger hydrophobes Material wird bei H<sub>2</sub>O-Sorptionsmessungen eine Kapillarkondensation bei höheren Relativdrücken und

eine geringere Wasseraufnahme bei  $p/p_0 = 0.3$  zeigen. Diese beiden Vergleichsmöglichkeiten zeigten jeweils die folgende Reihenfolge an Hydrophobie der hergestellten Materialien:



Diese Reihenfolge ist sehr gut nachvollziehbar. MCM-41 als reines Silicamaterial besitzt die meisten Silanolgruppen pro spezifischer Oberfläche, da es keine organischen Bereiche der Porenwand gibt. Über die Silanolgruppen können H-Brücken zu intraporösen Wassermolekülen ausgebildet werden, was zu der höchsten Hydrophilie führt. Als nächstes folgt das DVA-PMO, welches zwar eine vergleichsweise große organische Brücke besitzt, jedoch über das primäre Amin dieser Brücke starke H-Brücken zu intraporösen Wassermolekülen ausbilden kann. Der Rest der Reihe folgte dem Trend einer höheren Hydrophobie mit größer werdendem Anteil von organischer Porenwandoberfläche.

Bei herkömmlicher Gassorption wird davon ausgegangen, dass die Porenfüllung von Mesoporen über den Kapillarkondensation-Mechanismus abläuft. In der Literatur wurde für die Füllung von Mesoporen in Kohlenstoffmaterialien bei der  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorption allerdings der Wasser-Cluster-Mechanismus postuliert, um Phänomene zu erklären, welche nicht mit dem klassischen Mechanismus erklärbar waren. Dieser Wasser-Cluster-Mechanismus fußt auf der starken Hydrophobie der Kohlenstoffmaterialien. Eine Reproduzierung der temperaturabhängigen  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorptionmessungen mit den MCM-41- und PMO-Materialien zeigte jedoch dieselben Phänomene, jedoch kann hier der Wasser-Cluster-Mechanismus aufgrund starker Hydrophobie für die hydrophilen Materialien (MCM-41 und DVA-PMO) nicht zutreffend sein. Daraus ergaben sich zwei Möglichkeiten der Erklärung der Ergebnisse: einerseits könnte die Benetzbarkeit von vergleichsweise hydrophilen Materialien wie dem MCM-41 oder dem DVA-PMO mit Wasser nicht so uneingeschränkt gelten wie z. B. bei der  $\text{N}_2$ - oder Ar-Sorption, oder der Wasser-Cluster-Mechanismus ist nicht der Grund für die temperaturunabhängige Lage des Porenfüllungsschritts zwischen  $25\text{ }^\circ\text{C}$  und  $45\text{ }^\circ\text{C}$ , sowie des Porenfüllgrades zwischen  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  und  $5\text{ }^\circ\text{C}$ .

Da folgende Untersuchungen das z. T. wiederholte Einfrieren und Auftauen von Proben mit vollständig wassergefüllten Poren involvierten, wurde untersucht, ob die Materialien hierbei möglicherweise Schaden nehmen. Es zeigte sich, dass dies nicht der

Fall war und die Materialien auch nach dem Einfrieren des intraporösen Wassers keine verminderte Porosität aufwiesen.

Die Schmelzpunkte von intraporösem Wasser wurden durch DSC- und Cryo-NMR-Messungen untersucht. Wie schon in der Literatur beschrieben ist es per DSC möglich, Schmelzpunkte von Wasser in kleinen Nanoporen zu untersuchen, allerdings nur bis zu einem minimalen Porenradius von  $\approx 3.3$  nm. Per Cryo-NMR war es möglich, auch in kleineren Poren einen Phasenübergang von Wasser zu bestimmen. Die kleinstporige Probe hatte dabei einen Porendurchmesser von 2.5 nm. Bei DSC-Messungen werden die Kristallisation und das Aufschmelzen zu und von Eis in Form von Wärmeströmen detektiert. Es wird unter den gegebenen Umständen also nur der Übergang einer kristallinen Phase in eine flüssige beobachtet. Cryo-NMR-Messungen hingegen liefern Informationen über die Mobilität von Wassermolekülen, deshalb ist sowohl der Übergang aus einer kristallinen Phase, als auch aus einer amorphen Phase in die flüssige Phase zu beobachten. Deshalb ist davon auszugehen, dass Wasser in Poren mit einem Durchmesser unter 3.3 nm unterhalb des jeweiligen Gefrierpunkts nicht zu einer kristallinen, sondern zu einer amorphen festen Phase erstarrt.

Im Vergleich der Schmelzpunkte von intraporösem Wasser zeigte sich eine starke Abhängigkeit des Schmelzpunkts von der Porengröße, z. B. schmilzt Wasser in den Poren eines MCM-41 mit einem Porendurchmesser von 4.3 nm bei  $-38.4$  °C und bei einem Porendurchmesser von 2.9 nm bei  $-66.0$  °C. Auch bei den PMOs verschob sich der Schmelzpunkt des intraporösen Wassers mit abnehmender Porengröße zu immer niedrigeren Temperaturen. Diese Abhängigkeit des Schmelzpunkts von der Porengröße in nanoporösen Materialien ist ein bekanntes Phänomen. Allerdings konnte mit der Vielzahl der verschiedenen MCM-41- und PMO-Materialien und den verschiedenen Porengrößen auch ein Vergleich von Materialien derselben Porengröße, jedoch mit unterschiedlicher Oberflächenhydrophobie vollzogen werden. Werden die Schmelzpunkte von Wasser in E-, B- und BP-PMO verglichen, könnte der Eindruck entstehen, dass eine Erhöhung der Oberflächenhydrophobie des Materials zu einer Erniedrigung des Schmelzpunkts von Wasser führt. Dem gegenüber stehen jedoch die stärksten Schmelzpunktniedrigungen von Wasser in den Poren des DVA-PMO. Dies ist das hydrophilste von allen untersuchten PMOs. Allerdings ist die Aminogruppe des Anilins in der Brücke des DVA-PMOs auch befähigt, starke H-Brücken auszubilden. Diese sind aller Wahrscheinlichkeit nach für die starke Herabsetzung des

Schmelzpunkts von Wasser in DVA-PMO-Poren verantwortlich. Vermutlich spielen bei der Schmelzpunktniedrigung in allen PMOs die unterschiedlichen Adsorptions- und Porenfüllungsphänomene von Wasser in den Materialien mit unterschiedlichen Oberflächenpolaritäten, vor allem bei einer periodischen Struktur auf molekularer Ebene durch die pseudokristallinen Porenwände, eine entscheidende Rolle.

Neben der Detektion des Schmelz- bzw. Gefrierpunkts von intraporösem Wasser ist es ebenfalls interessant herauszufinden, in welcher Modifikation das Wasser in Nanoporen kristallisiert. Es ist bekannt, dass Wasser in einer Vielzahl von kristallinen und amorphen festen Phasen vorliegen kann. In Nanoporen existieren vor allem drei Phasen, eine hexagonale, eine kubische und eine Mischphase der beiden vorangegangenen. In dieser Arbeit sollte versucht werden herauszufinden, ob eventuell eine dieser Phasen bevorzugt in den Poren eines hydrophilen oder hydrophoben Materials auftritt. Es wurden Hinweise für alle drei Phasen in den Poren verschiedener Materialien gefunden, jedoch sind für eine fundierte Aussage noch deutlich mehr Messungen von Wasser in unterschiedlich großen Poren verschiedener Materialien vonnöten.

Neben dem Phasenübergang von intraporösem Wasser ist es von besonderem Interesse, wie die Verteilung und Dynamik von Wasser in Nanoporen aussieht. Um diesen Fragestellungen nachzugehen, wurden verschiedene Festkörper-NMR-Untersuchungen von mit Wasser beladenen PMO-Proben durchgeführt. Durch die Messung von temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR  $T_1$ - und  $T_2$ -Relaxationszeiten konnte festgestellt werden, dass die Relaxationszeiten von Wasser in PMO-Nanoporen signifikant von der Interaktion der Flüssigkeit mit der Porenwand beeinflusst werden. Stärkere Interaktionen, wie im Falle des DVA-PMOs, führen zu einer stärkeren Beeinflussung, was darauf schließen lässt, dass die Mobilität von Wassermolekülen stark verringert ist. Bei 2D-FSLG HETCOR-CP/MAS-NMR-Experimenten wurde beobachtet, dass die Wassermoleküle in den Poren von PMOs mit pseudokristallinen Porenwänden den anorganischen, hydrophileren Bereichen räumlich näher kommen als den organischen, hydrophoberen Bereichen, wenn die organischen Brücken der PMOs, wie im Falle der B- und BP-PMOs, nur aus Kohlenwasserstoffen aufgebaut, also hydrophob sind. Wird das DVA-PMO untersucht, so kommt man zu dem Ergebnis, dass sich Wassermoleküle sowohl nahe der organischen, als auch der anorganischen Bereiche aufhalten. Basierend auf diesen NMR-Ergebnissen ist es möglich, einen

Porenfüllungsmodus von Wasser in PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden zu postulieren. Die Porenfüllung ist dabei entlang der Porenachse moduliert oder einheitlich, je nachdem welche Oberflächenstruktur das PMO aufweist, bzw. ob es sich um eine hydrophile oder eine hydrophobe organische Brücke im PMO handelt. In der folgenden Darstellung sind diese Modi visualisiert.

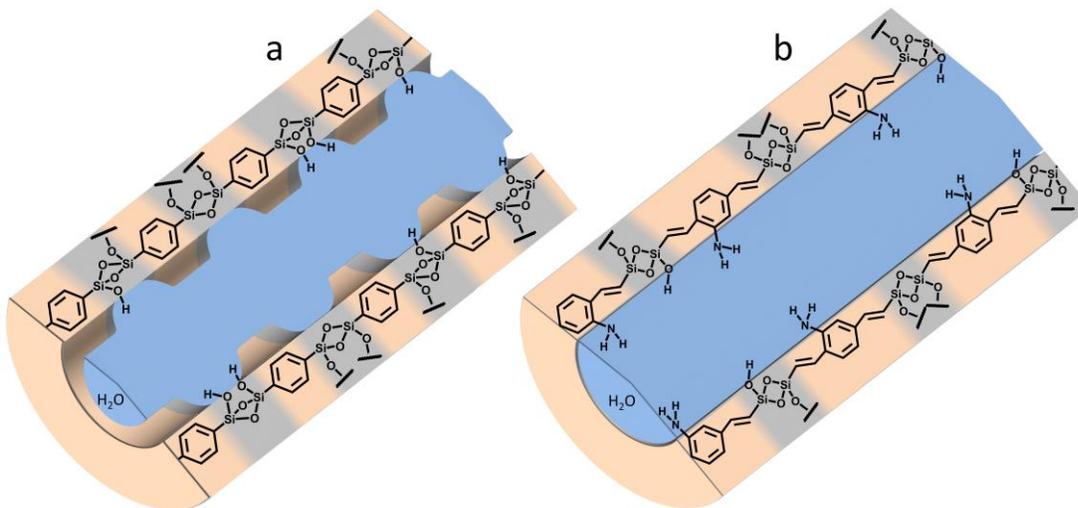


Abbildung 127: Schematische Darstellung der Porenfüllungsmodi. a) Moduliert gefüllte Pore für alternierende hydrophobe-hydrophile Porenoberflächen, wie im Falle von BP- und B-PMO. b) Gleichmäßig gefüllte Pore für alternierende hydrophile-hydrophile Porenoberflächen wie beim DVA-PMO. Verwendet nach freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.

Für hydrophobe PMOs ohne pseudokristalline Porenwände, wie E- oder aB-PMO, zeigten sich ebenfalls eine räumliche Nähe von Wassermolekülen zu den anorganischen Gruppen der Porenwand und eine größere Entfernung zu den hydrophoben organischen Bereichen.

Durch PFG-NMR-Messungen sollte eine Abhängigkeit der Diffusion von Wassermolekülen in den Poren von MCM-41 und PMOs untersucht werden. Allerdings zeigte sich, dass die Diffusion von Wasser stärker von der Partikelgröße und -agglomeration abhängt, als von der Oberflächenpolarität der untersuchten Materialien. Die unterschiedlichen Diffusivitäten zeigten eine Abhängigkeit von der spezifischen Architektur der Agglomerate, wobei die Diffusionswege von Wassermolekülen eine deutliche interpartikuläre Diffusion nahelegten. Um hier genauer zu unterscheiden und den Einfluss der Oberflächenpolaritäten auf die Diffusion besser zu untersuchen, sind weitere Studien an Materialien mit identischen

Textureigenschaften erforderlich. Hier würden sich z. B. sphärische PMO-Partikel eignen.

Um ein noch umfassenderes Bild von Wasser in Nanoporen zu erhalten wurden Compton-Streuungsmessungen durchgeführt. Compton-Streuungsmessungen können dazu verwendet werden die Bindungsgeometrien, sowohl von H-Brücken, als auch der OH-Bindung von Wasser zu untersuchen. Es wurde herausgefunden, dass im Falle des hydrophilen DVA-PMOs die OH-Bindungen von intraporösem Wasser stärker gestreckt werden als in den Poren eines hydrophoben DVB-PMOs. Dies ergibt insofern einen Sinn, als dass durch die starken H-Brücken von Wassermolekülen zu den Aminogruppen der DVA-PMO-Porenwand die Struktur des intraporösen Wassers stärker beeinflusst wird als in einem hydrophoben DVB-PMO, in welchem keine H-Brücken zu den organischen Brücken ausgebildet werden können. Dieses Ergebnis deckt sich mit anderen Ergebnissen dieser Arbeit, z. B. dem anormal niedrigen Schmelzpunkt von Wasser in DVA-PMOs oder der unterschiedlichen Porenfüllungsmodi im Vergleich zu den anderen PMOs.

Abschließend kann also festgehalten werden, dass in dieser Arbeit durch den Einsatz von MCM-41-Silicamaterialien und PMOs mit unterschiedlichen organischen Brückenfunktionen eine umfassende Studie von Wasser in Nanoporen unterschiedlicher Größe und Oberflächenpolarität, bzw. Oberflächenhydrophobie bewerkstelligt werden konnte. Es wurden einerseits thermodynamische Eigenschaften des intraporösen Wassers untersucht, wie Schmelz- und Gefrierpunkte. Andererseits wurden dynamische Untersuchungen angestellt, welche eine eingeschränkte Mobilität und Diffusion in PMO-Poren zeigten. Des Weiteren wurden strukturelle Eigenschaften des intraporösen Wassers untersucht und es zeigte sich, dass die räumliche Anordnung von Wasser in PMO-Poren stark von der Hydrophobie der organischen Brücke abhängt. Außerdem wurde eine Streckung der OH-Bindung von intraporösem Wasser gegenüber von Volumenwasser beobachtet. Es war auffällig, dass in beinahe allen untersuchten Eigenschaften das Wasser in den Poren des DVA-PMOs gegenüber der restlichen PMOs stärker beeinflusst war. Dies liegt, wie schon häufig erwähnt, an den starken H-Brücken des primären Amins der organischen Brücke zu den intraporösen Wassermolekülen.

## 6 Conclusion

In the present thesis a variety of silica-based, periodic-mesoporous materials were synthesized by the liquid crystal template mechanism. These materials differ in pore size and surface polarity. All materials were analyzed for their mesostructuring by P-XRD diffractometry and their porosity by gas sorption analysis. To realize different surface polarities, MCM-41-type pure silica and PMOs with different organic bridges and 2D hexagonal pore order were prepared. A total of six MCM-41-silica materials were prepared using alkyltrimethylammoniumhalide surfactants with different alkyl chains lengths, which had various pore sizes depending on the length of the alkyl chain. The specific surface areas of these materials were very high and range from 720 to 1100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. The pore diameters could be realized from 2.3 to 4.3 nm with a gradation of about 0.4 nm. In addition a new material, C<sub>6</sub>-MCM, was synthesized using the surfactant C<sub>6</sub>-TAB, which does not have a 2D hexagonal order like the classical MCM-41. But the material had a cubic order with the space group Fm3m, as found by WASX measurements. This material has a specific surface area of 530 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and an average pore diameter of 1.9 nm. The various MCM-41 materials were primarily used as reference materials to compare the results from the PMO materials. A total of 22 PMO materials with five different organic bridges were synthesized. The pore sizes of these materials range from 2.4 to 4.6 nm and the specific surface areas from 560 to 1600 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. As organic bridges ethane, benzene, biphenyl, divinylbenzene and divinylaniline could be realized. All PMOs apart from the E-PMO, i.e. all with aromatic bridges, not only show the meso-order of the pores but also an order of the organic bridges in the pore wall. This means that along the pore axis of the one-dimensional cylindrical pores the pore wall alternately consists of organic and inorganic units. In this case we also talk about PMOs with crystal-like pore walls. In addition an aB-PMO could be synthesized which does not have this order on the molecular level, so that the pore walls are totally amorphous. From these different synthetic strategies an explanation for the occurrence of crystal-like pore walls in basic media and the absence of this order in acidic media was presented. This explanation is based on the high probability of reverse reaction of condensation in sol-gel chemistry, i.e. the hydrolysis of siloxane bridges is mandatory for the emergence of crystal-like pore walls. The probability of hydrolysis is only given in the basic medium and does almost not take place under acidic conditions. Synthesizing these materials, which are known from the literature for

the most part, created a large library of samples, which was the basis for the following investigations.

With some of the materials hysteresis scanning measurements were performed with Ar-physisorption. For independent, cylindrical, one-dimensional pores, a crossing course was expected. But the measurements showed a converging course of the scan measurements. This behavior in the scanning measurements could be explained by single-pore blocking effects.

Water vapor sorption was used to study the hydrophobicity of the produced materials. However, it was necessary to measure the materials at least twice in succession, since a partial hydrolysis took place by the first water-sorption cycle. As a result the degree of surface-loading with silanol groups has changed. This increases the hydrophilicity of the surfaces. For this reason two cycles were always measured and for comparative considerations the second cycle was used. As expected, for the same materials with different pore sizes, a shift of the capillary condensation step with increasing pore size to higher relative pressures were observed. However, when samples of different materials with the same pore size were compared, the H<sub>2</sub>O-sorption also showed a significant shift of the capillary condensation step, whereas the corresponding samples in N<sub>2</sub>-physisorption show a pore condensation step at the same relative pressure. In addition, the adsorbed amount of water on the adsorption branch at a relative pressure before capillary condensation, such as  $p/p_0 = 0.3$ , can be compared between the different materials, when it was normalized to the maximum of adsorbed water. With this kind of comparison, it is possible to line up the materials in terms of surface hydrophobicity. A more hydrophobic material with the same pore size as a less hydrophobic material will show capillary condensation at higher relative pressures and lower water absorption at  $p/p_0 = 0.3$  in H<sub>2</sub>O-sorption measurements. These two comparative possibilities each showed the following sequence of hydrophobicity of the materials produced:

$$\text{MCM-41} < \text{DVA-PMO} < \text{E-PMO} < \text{B-PMO} < \text{BP-PMO} < \text{DVB-PMO}$$

This order is very comprehensible. MCM-41, as pure silica material, has the most silanol groups per surface area, as there are no organic regions of the pore wall. Through the silanol groups, H-bonds can be formed to intraporous water molecules, resulting in the highest hydrophilicity. DVA-PMO, the next, can form strong H-bonds to intraporous

water molecules through the primary amine of the bridge, although having a relatively large organic bridge. The remainder of the series followed the trend of higher hydrophobicity as the proportion of organic pore wall surface area increased.

In conventional gas sorption, it is believed that pore filling of mesopores occurs via the capillary condensation mechanism. However in the literature, the water-cluster mechanism for the filling of mesopores in carbon materials during H<sub>2</sub>O-sorption was postulated to explain phenomena that could not be explained by the classical mechanism. This water-cluster mechanism is based on the strong hydrophobicity of carbon materials. However, reproducing the temperature-dependent H<sub>2</sub>O-sorption measurements with the MCM-41 and PMO materials showed the same phenomena, but the water-clustering mechanism may not be applicable for the hydrophilic materials (MCM-41 and DVA-PMO) because it is only usable for strongly hydrophobic materials. This leads to two different ways of explaining the results: on one hand, the wettability of comparatively hydrophilic materials such as the MCM-41 or the DVA-PMO with water could not be as fully applied as in N<sub>2</sub>- oder Ar-sorption, or the water-cluster mechanism is not the reason for the temperature-independent position of the pore filling step between 25 °C and 45 °C, and the pore filling degree between -5 °C and 5 °C.

Since following studies partly involved the repeated freezing and melting of water in the samples with fully water-filled pores, it was examined whether the materials may be damaged within this procedure. It was found that this was not the case and that the materials did not show reduced porosity even after freezing the intraporous water.

The melting points of intraporous water were examined by DSC- and cryo-NMR-measurements. As already described in the literature, it is possible to investigate the melting points of water in small nanopores by DSC, but only up to a minimum pore radius of  $\approx 3.3$  nm. Cryo-NMR has enabled a phase transition of water to be determined even in smaller pores. The sample with the smallest pore had a pore diameter of 2.8 nm. In DSC measurements, the crystallization and the melting to and from ice are detected in the form of heat flow. Thus, only the transition of a crystalline phase into a liquid is observed. By contrast, cryo-NMR measurements provide information on the mobility of water molecules, therefore both the transition from a crystalline phase and from an amorphous phase into the liquid phase can be observed. Hence, it can be assumed that water in pores with a diameter of less than 3.3 nm below the respective freezing point does not solidify into a crystalline phase rather into an amorphous solid phase.

Comparing the melting points of intraporous water, a strong dependence of the melting point on the pore size was found, e.g. water melts in the pores of an MCM-41 with a pore diameter of 4.3 nm at  $-38.4\text{ }^{\circ}\text{C}$  and in a pore with a diameter of 2.9 nm at  $-66.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . In case of PMOs the melting point of the intraporous water shifted with decreasing pore size to lower temperatures too. This dependence of the melting point on pore size in nanoporous materials is a well-known phenomenon. However, with the large number of different MCM-41 and PMO materials and the different pore sizes, it was also possible to compare materials of the same pore size but with different surface hydrophobicity. If the melting points of water in E-, B- and BP-PMO are compared, the impression would arise that an increase in the surface hydrophobicity of the material leads to a lowering of the melting point of water. On the other hand, there is the strongest melting point depression of water in the pores of the DVA-PMO. This is the most hydrophilic of all PMOs studied. However, the amino group of the aniline in the organic bridge of the DVA-PMO is also capable of forming strong H-bonds. These are probably responsible for greatly reducing the melting point of water in DVA-PMO pores. Presumably, the different adsorption and pore filling phenomena of water in the materials with different surface polarities, especially with a periodic structure at the molecular level through the crystal-like pore walls, play a decisive role in lowering the melting point in all PMOs.

In addition to the detection of the melting and freezing point of intraporous water, it is also interesting to find out in which modification the water crystallizes in nanopores. It is known that water can be present in a variety of crystalline and amorphous solid phases. In nanopores, there are three main phases, one hexagonal, one cubic, and one mixed phase of the two preceding ones. In this thesis it should be attempted to find out if any of these phases may occur preferentially in the pores of a hydrophilic or hydrophobic material. Evidence was found for all three phases in the pores of different materials, but for a substantiated statement significantly more measurements of water in different sized pores of different materials are needed.

In addition to the phase transition of intraporous water, it is of particular interest how the distribution and dynamics of water in nanopores take place. To address these questions, various solid-state-NMR-studies of water-loaded PMO samples were performed. By measuring temperature-dependent  $^1\text{H}$ -NMR  $T_1$ - and  $T_2$ -relaxation times, it was found that the relaxation times of water in PMO nanopores are significantly influenced by interactions of the liquid with the pore wall. Stronger interactions, as in

the case of the DVA-PMO, lead to a stronger influence, which suggests that the mobility of water molecules is more reduced. In 2D-FSLG HETCOR-CP/MAS-NMR-experiments, it has been observed that water molecules in the pores of PMOs with crystal-like pore walls are closer to the inorganic, more hydrophilic regions than to the organic, more hydrophobic regions when the organic bridges of the PMOs, as in the case of B- and BP-PMOs in which the bridge is built only from hydrocarbons, so they are hydrophobic. When the DVA-PMO is examined, it has been found that water molecules are both, close to the organic and inorganic regions. Based on these NMR results, it is possible to postulate a pore filling mode of water in PMOs with crystal-like pore walls. The pore filling is modulated or uniform along the pore axis, depending on which surface structure the PMO has, or whether it is a hydrophilic or a hydrophobic organic bridge in the PMO. In the following illustration these modes are visualized.

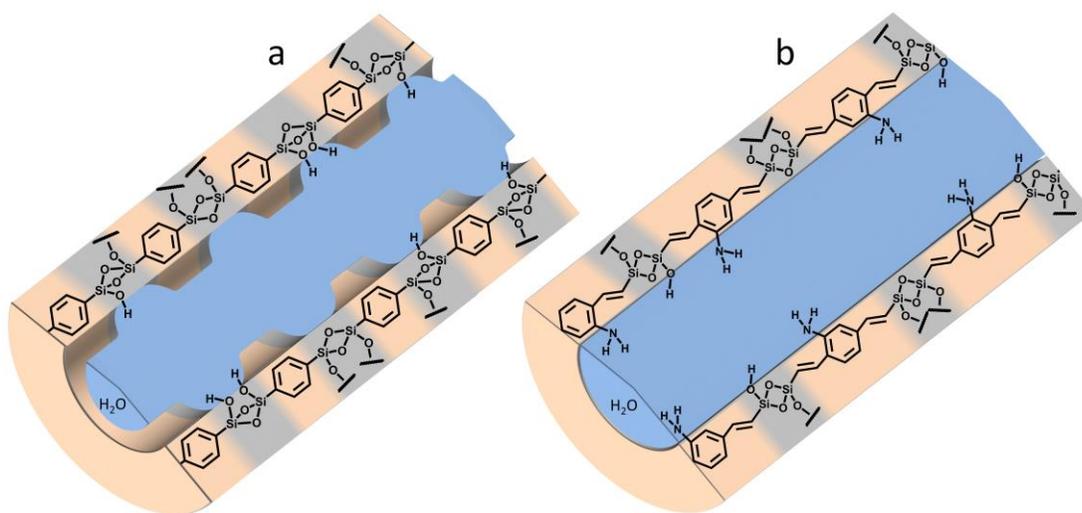


Figure 128: Schematic representation of the pore filling modes. a) Modulated pore filling for alternating hydrophobic-hydrophilic pore-surface-regions, as in the case of BP and B-PMO. b) Uniform pore filling for alternating hydrophilic-hydrophilic pore surfaces as in DVA-PMO. Used with permission from John Wiley and Sons.

For hydrophobic PMOs without crystal-like pore walls, such as E- or aB-PMO, there was also a spatial proximity of water molecules to the inorganic groups of the pore wall and a greater distance to the hydrophobic organic regions.

By PFG-NMR-measurements, a dependence of the diffusion of water molecules in the pores of MCM-41 and PMOs were investigated. However, it turned out that the diffusion of water depends more on the particle-size and -agglomeration than on the surface

polarity of the investigated materials. The different diffusivities showed a dependence on the specific architecture of the agglomerates, whereby the diffusion paths of water molecules suggested a clear interparticle diffusion. To differentiate and to study the influence of surface polarities on diffusion more precise studies on materials with identical textural properties are required. For that spherical PMO particles would be suitable.

To obtain a more complete picture of water in nanopores, Compton-scattering-measurements were performed. Compton-scattering-measurements can be used to study the bond-geometries of both H-bonds and OH-bonds of water. It has been found that in the case of the hydrophilic DVA-PMO, the OH-bonds of intraporous water are stretched more than in the pores of a hydrophobic DVB-PMO. This makes sense in that way, that the strong H-bonds of water molecules and the amino groups of the DVA-PMO pore wall affect the structure of the intraporous water more than in a hydrophobic DVB-PMO, in which no hydrogen bonds to the organic bridges can be formed. This result coincides with other results of this work, e.g. the abnormally low melting point of water in DVA-PMOs or the different pore filling modes compared to the other PMOs.

In conclusion, the use of MCM-41 materials and PMOs with different organic bridging functions has enabled a comprehensive study of water in nanopores of different size and surface polarity, or surface hydrophobicity. On one hand, thermodynamic properties of the intraporous water were investigated, such as melting and freezing points. On the other hand, dynamic studies were performed which showed limited mobility and diffusion in PMO pores. Furthermore, structural properties of the intraporous water were investigated and it was shown that the spatial arrangement of water in PMO pores strongly depends on the hydrophobicity of the organic bridge. In addition, extension of OH-bonds of intraporous water to bulk water was observed. It was noticeable that in almost all studied properties, the water in the pores of the DVA-PMO was more strongly affected than in the rest of the PMOs. This, as often said, is due to the strong H-bonds of the primary amine of the organic bridge to the intraporous water molecules.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Methoden und Geräte

#### 7.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (P-XRD / WAXS)

Die Pulverröntgendiffraktogramme wurden bei Raumtemperatur mit einem *STOE STADI P* Transmissions-Diffraktometer mit  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (40 kV, 40 mA) in  $0.1^\circ$  ( $2\theta$ )-Schritten im Bereich von  $0.5$  bis  $50^\circ$  erhalten.

Die WAXS-Messungen wurden von Dr. Andreas Meyer, Institut für physikalische Chemie der Universität Hamburg durchgeführt. Hierzu wurde ein selbstkonstruiertes Gerät mit folgenden Spezifikationen verwendet. Es wurde eine *Incoatec™* Röntgenquelle  $I\mu\text{S}$  mit *Quazar Montel* Optiken verwendet. Der Strahldurchmesser im Fokus betrug  $700\ \mu\text{m}$  bei einer Wellenlänge von  $0.154\ \text{nm}$ . Es wurde eine evakuierte Flugröhre mit einem Detektorabstand von  $0.1\ \text{m}$  verwendet, was eine maximale Auflösung (*d-spacing*) von  $120\ \text{nm}$  ermöglichte. Die Diffraktogramme wurden durch den CCD-Detektor *Rayonix™ SX165* aufgenommen. Die Probe wurde durch einen *Linkam* Probenhalter mit Flüssigstickstoffkühlung zur Messung bei tiefen Temperaturen mit einem *Kapton®*-Fenster gehalten. Es wurden Messzeiten zwischen einer Minute und einer Stunde, je nach Streukontrast verwendet. Die Kontrollsoftware war SPEC (Version 5.32) von *Certified Scientific Software*, Cambridge, MA, USA. Zur Auswertung der Daten wurde die Software *Scatter* (Version 2.5) von Stephan Förster, *University of Bayreuth* und Lian Apostol, ESRF, Grenoble verwendet. Die Probe wurde in eine Glaskapillare gefüllt und mit Wasser beladen. Anschließend wurde die Kapillare zu geschmolzen und vermessen. Die folgende Abbildung zeigt das verwendete Setup.

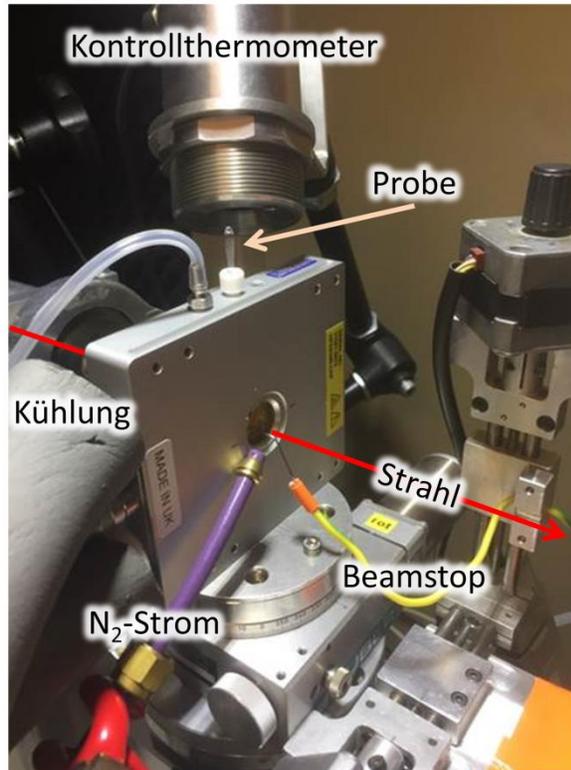


Abbildung 129: WAXS-Setup. Zentraler Aluminiumblock ist der Cryo-Probenhalter, welcher über die Kühlung auf eine gewünschte Temperatur gebracht wird. Der  $N_2$ -Strom verhindert eine Kondensation von Wasser auf dem *Kapton*<sup>®</sup>-Fenster der Messzelle.

### 7.1.2 $N_2$ -Physisorption

Die  $N_2$ -Physisorptionsmessungen wurden bei 77.3 K mit den Geräten *QuadraSorb* und *Autosorb-6-MP* der Firma *Quantachrome* durchgeführt. Die Reinheit des verwendeten Stickstoffgases betrug 99.999 %. Die Auswertung der Isothermen wurde mit der Software *VersaWin*<sup>™</sup> 1.0 der Firma *Quantachrome* durchgeführt. Die spezifische Oberfläche der Proben wurde aus der Adsorptionsisotherme nach der BET-Methode im linearen Bereich zwischen einem Relativdruck von 0.07 und 0.3 berechnet. Die Porengrößenverteilungen wurden aus der Adsorptionsisotherme zwischen einem Relativdruck von 0.05 und 1 nach einer NLDFT-Methode für zylindrische Poren in Silica bestimmt.

Die  $H_2O$ -Sorptionsmessungen wurden wenn nicht explizit beschrieben bei 25 °C mit dem Gerät *VSTAR*<sup>™</sup> der Firma *Quantachrome* durchgeführt.

Die Proben wurden vor den Sorptionsmessungen an einer *MasterPrep Degasser-Station* der Firma *Quantachrome* bei 100 °C für 20 Stunden bei mindestens 0.01 mbar entgast.

### 7.1.3 DSC

Die Proben wurden in Netzsch-Tiegel (Al; 25  $\mu$ l) gefüllt und wie oben in Kapitel 7.5 beschrieben mit Wasser beladen. Nach der Wasserbeladung wurden die Netzsch-Tiegel mit einem passenden Netzsch-Aluminiumdeckel mit einer Netzsch-Universal-Siegelpresse direkt in der Klimakammer verschlossen. Um den Schmelzpunkt von Wasser in den Poren zu erfassen, wurde eine DSC 204 F1 *Phoenix*<sup>®</sup> der Firma Netzsch verwendet. Die Proben wurden auf 190 K abgekühlt und anschließend mit einer Geschwindigkeit von 3 K  $\text{min}^{-1}$  auf 298 K erhitzt und die dabei auftretenden Wärmeströme detektiert. Die Temperatur- und Empfindlichkeitskalibrierung des Kalorimeters erfolgte mit den Substanzen und Umwandlungsprozessen aus Tabelle 20 über die Bestimmung der extrapolierten *onset*-Temperatur und der *Peakfläche*. Jede Kalibriermessung liegt eine Dreifachbestimmung zugrunde. Aufgrund der Verlässlichkeit des Werts wurde die Indium-Kalibrierung mathematisch zehnfach gewichtet.

Tabelle 20: Kalibriersubstanzen der DSC.

Kalibriersubstanz	Phasenumwandlung	Temperatur
Cyclohexan	fest/fest	-87.1 °C
Adamantan	fest/fest	-64.6 °C
Quecksilber	fest/flüssig	-38.8 °C
Kaliumnitrat	fest/fest	128.7 °C
Indium	fest/flüssig	156.6 °C
Zinn	fest/flüssig	231.9 °C
Bismut	fest/flüssig	271.4 °C
Zink	fest/flüssig	419.5 °C
Cäsiumchlorid	fest/fest	476.0 °C

### 7.1.4 NMR-Spektroskopie (Cryo, HETCOR, PFG)

Die Flüssigphasen-NMR-Spektren wurden an einem AVANCE 400 oder einem FOURIER 300 der Firma Bruker bei 400 bzw. 300 MHz aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgte jeweils mit Hilfe der Software MestReNova 7.1.1 der Firma Mestrelab.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Cryoporometrie-Experimente wurden bei 9.4 T unter Verwendung eines Bruker AVANCE 400 MHz Spektrometers in einem Temperaturbereich von 200–273 K durchgeführt. Die Temperatur wurde gemäß der Standardmethode unter Verwendung von Methanol kalibriert. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden in 2 K-Intervallen unter

Verwendung einer Spin-Echo-Pulssequenz ( $90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau - acq.$ ) mit  $\tau = 0.5$  ms gemäß dem folgenden Protokoll aufgenommen: zuerst wurden die Proben auf 200 K abgekühlt und für eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten, dann auf die jeweiligen Temperaturen erhitzt und 10 min bei dieser Temperatur äquilibriert, bevor die Spektren aufgenommen wurden. Bei jeder Temperatur wurden kalibrierte Pulslängen verwendet. Die  $^1\text{H}$ -Signalintensitäten wurden unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Spinpopulation (Boltzmann-Verteilung) kalibriert. Die Signalintensitäten zeigten mit der Temperatur einen sigmoidalen Verlauf, was auf einen Fest-Flüssig-Phasenübergang von Wasser hinweist. Die Schmelzpunkte wurden aus der Anpassung der experimentellen Daten an das Bewegungsmodell von Molekülen von Overloop *et al.* bestimmt.<sup>[103,186]</sup>

Die Festkörper-NMR-Experimente wurden bei 9.4 T mit einem Bruker Avance II 400 Spektrometer mit einem 4 mm Doppel-Resonanz-Rotor bei Raumtemperatur gemessen. Die  $^1\text{H}$   $T_1$ - und  $T_2$ -Relaxationszeiten von Wasser in den Poren wurden in einem Temperaturbereich von 253–353 K durch *inversion-recovery* ( $180^\circ - \tau - 90^\circ - acq.$ ) und Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG,  $90^\circ - [\tau - 180^\circ - \tau]_n - acq.$ ) Pulssequenzen bei einer MAS-Frequenz von 13 kHz gemessen. Die Temperatur wurde unter Berücksichtigung der durch das *spinning* verursachten Reibungswärme kalibriert.<sup>[270]</sup>  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren wurden bei der Resonanzfrequenz von 400.28 MHz mit einer  $90^\circ$  Pulsdauer von 4.2  $\mu\text{s}$  und einer MAS Frequenz von 13 kHz aufgenommen.  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR-Spektren wurden durch einen rampenförmigen Polarisationstransfer bei der Resonanzfrequenz von 100.66 MHz für  $^{13}\text{C}$  durchgeführt. Die experimentellen Bedingungen waren eine  $^1\text{H}$   $90^\circ$  Pulslänge von 4.6  $\mu\text{s}$ , eine Kontaktzeit von 1 ms und eine Wiederholungsverzögerung von 4 s. Die MAS-Frequenz war 13 kHz. Dabei wurde eine Zwei-Phasen-Pulsmodulation-(TPPM)-Entkopplung eingesetzt. Die  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-Experimente wurden bei einer Resonanzfrequenz von 79.52 MHz mit einer  $90^\circ$  Pulsdauer von 5.0  $\mu\text{s}$ , einer Wiederholungsverzögerung von 5 s und einer MAS Frequenz von 5 kHz aufgenommen. Während der Messung wurde eine kontinuierliche Wellenentkopplung verwendet. Die 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HETCOR-CP/MAS-NMR-Spektren wurden durch einen rampenförmigen Polarisationstransfer mit einer  $^1\text{H}$  RF Feldstärke von 60 kHz und frequenzgeschalteter Lee-Goldburg (FSLG) homonuklearer Entkopplung während der Protonen-Spin-Evolutionszeit erhalten. Eine TPPM heteronukleare  $^1\text{H}$  Entkopplung mit einer  $^1\text{H}$  RF Stärke von 60 kHz wurde während der

Messung angewendet. Die Kontaktzeit wurde zwischen 1 und 4 ms variiert. In  $t_1$  wurden 200 Inkremente mit der States-TPPI-Methode für phasensensitive Detektion aufgenommen. Es wurde eine Wiederholungsverzögerung von 3 s bei einer MAS-Frequenz von 13 kHz verwendet. Die 2D Spektren in dieser Arbeit wurden mit einer CP-Zeit von 2 ms aufgenommen und werden mit den entsprechenden 1D  $^{13}\text{C}$  oder  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS-Spektren an den horizontalen Achsen und dem 1D  $^1\text{H}$ -Spektrum auf der vertikalen Achse gezeigt. Die 2D-FSLG HETCOR-Spektren der BP-, E-, aB- und B-PMO-Proben sind mit derselben Intensitätsskala und Profillinien von 10–90 % der maximalen Intensität gezeigt. Bei den 2D-FSLG HETCOR-Spektren des DVA-PMOs ist die Intensitätsskala dieselbe, allerdings werden nur Profillinien von 20–90 % der maximalen Intensität gezeigt. Neben den Relaxationszeitmessungen wurden alle Versuche mit Trägergas bei Raumtemperatur ohne Temperaturregelung durchgeführt, was aufgrund der Reibungswärme zu einer Probentemperatur von ca. 320 K entspricht.

Die  $^1\text{H}$ -PFG-NMR-Diffusionsexperimente<sup>[271]</sup> wurden unter Verwendung eines von Prof. Dr. Rustem Valiullin (Institut für Experimentalphysik, Universität Leipzig) selbstgebauten NMR-Spektrometers durchgeführt, welches mit einer 100 MHz-Frequenz für Protonen betrieben wurde. Es wurden hohen Werte des Magnetfeldgradienten von bis zu  $35 \text{ T m}^{-1}$  angewendet.<sup>[272]</sup> Dies erlaubte zum Einen die Zeitintervalle in den NMR-Pulssequenzen, in denen sich die magnetische Kernmagnetisierung in der Querebene entwickelte, relativ kurz zu halten (einige Millisekunden) und zum Anderen sehr geringe Diffusivitäten von bis zu  $10\text{--}12 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  zu bestimmen. Die 13-Intervall-Pulsfolge<sup>[273]</sup>, mit Paaren der Magnetfeldgradientenimpulse unterschiedlicher Polaritäten, die in den *encoding*- und *decoding*-Zeitintervallen verwendet werden, wurden mit dem primären Ziel verwendet, um störende Effekte zu minimieren, die durch die starken Gradientenimpulse verursacht werden. Diffusionsexperimente mit verschiedenen Diffusionszeiten zwischen 10 und 160 ms wurden durchgeführt, um zu überprüfen, ob der untersuchte Diffusionsprozess normal war (also die mittleren quadratischen Verschiebungen linear mit  $t$  zunehmen) oder ob Abweichungen aufgrund der komplexen der Materialorganisation verursacht werden (z. B. ob es zu eingeschränkter Diffusion kommt, wobei die mittleren quadratischen Verschiebungen mit  $t^a$  mit  $a < 1$ <sup>[274]</sup> anwachsen).

### 7.1.5 Compton

Die XCS-Untersuchungen wurden an der Strahllinie ID31 des *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) in Grenoble durchgeführt.

Die Energie der einfallenden Röntgenstrahlen betrug 78.23 keV und die Strahlgröße war 0.5 x 0.5 mm. Die Streuintensität wurde mit einem 13-Element-Ge-Festkörperdetektor bei einem Streuwinkel von 162 ° und in einem Abstand zur Probe von 70 cm detektiert. Zur Kühlung der Probe wurde ein *Cryostream* von Oxford Cryosystems verwendet. Die Spektren wurden 4-6 Stunden pro Temperatur gemessen und alle 10 Minuten gespeichert. Die einzelnen 10 Minuten Spektren wurden auf Konsistenz geprüft und anschließend summiert. Nach der Messung wurden Korrekturen zum relativistischen Streuquerschnitt und zur Vielfachstreuung gemacht und danach Differenzen gebildet. Abschließend wurden die linke und rechte Seite des Compton Profils gemittelt.

Auf den folgenden Fotos ist der Aufbau des Compton-Experiments gezeigt.

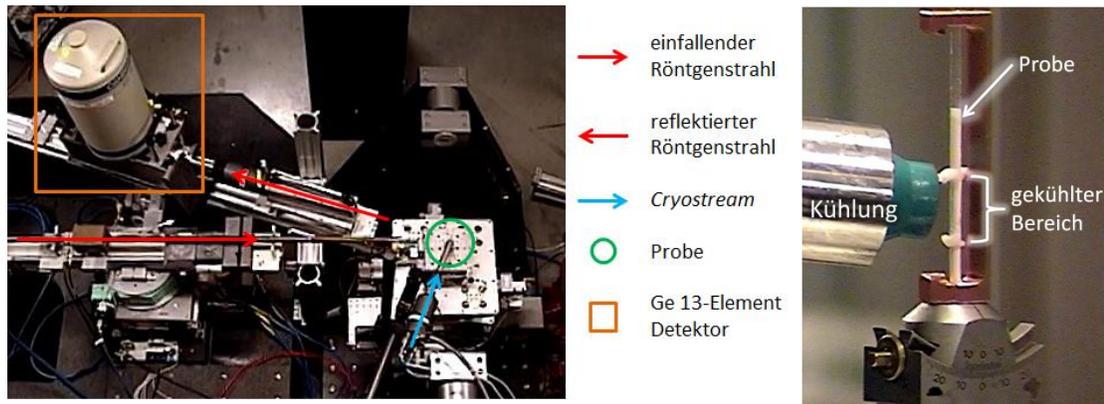


Abbildung 130: Aufbau und Strahlführung des Compton Experiments (links), Probe mit Kühlung (rechts).

Die experimentellen Daten wurden mit DFT-Rechnungen verglichen, wobei strukturelle Momentaufnahmen von reinem flüssigem Wasser verwendet werden, die aus *ab initio* MD-Simulationen extrahiert wurden.<sup>[275]</sup>

### 7.1.6 REM

Die REM-Messungen wurden an dem *LEO 1525 Gemini* am zoologischen Institut der Universität Hamburg durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 5 kV und es wurde ein *Inlens*-Detektor verwendet.

Von den Proben wurden verdünnte, wässrige Dispersionen angefertigt, welche auf einem Probenträger aufgebracht wurden. Nachdem das Wasser verdunstet war, wurden die Proben mit Kohlenstoff bedampft um die Elektronenleitfähigkeit zu gewährleisten.

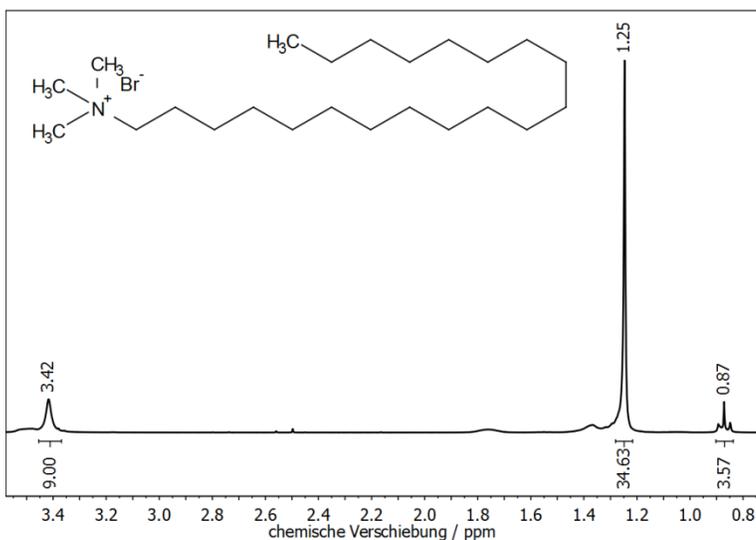
### 7.2 Darstellung der Tenside C<sub>20</sub>- und C<sub>22</sub>TAB

Die Tenside, welche für die Synthesen von porösen Materialien benutzt wurden, wurden Großteiles von der Firma abcr, in manchen Fällen auch von den Firmen TCI, Fluka™, Merck oder AppliChem erworben. Die Tenside C<sub>20</sub>- und C<sub>22</sub>TAB waren jedoch nicht kommerziell erhältlich und wurden deshalb nach folgender Vorschrift selbst synthetisiert.<sup>[276,277]</sup>

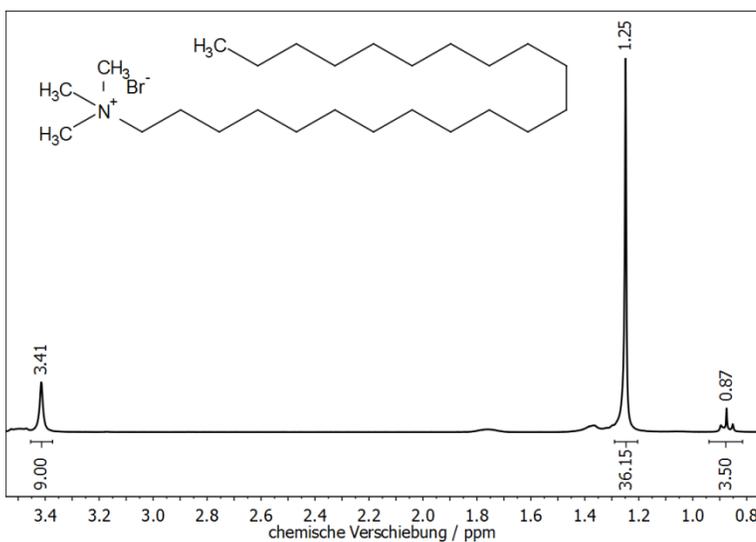
1-Bromoeicosan (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>19</sub>Br, 3.61 g, 10 mmol) oder 1-Bromodocosan (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>21</sub>Br, 3.90 g, 10 mmol) wurde in Trimethylamin-Lösung (10 ml, 42 mmol, 33 Gew.-% in Ethanol) gelöst und unter Rühren über Nacht reagieren gelassen. Es bildete sich ein farbloses, kristallines Präzipitat, welches filtrativ von der Lösung getrennt und mit 100 ml Aceton gewaschen wurde. Der Feststoff wurde anschließend in der Siedehitze in 10 ml Ethanol gelöst und mit 30 ml Aceton versetzt, woraufhin der Feststoff wieder ausfiel. Nach dieser Umkristallisation wurde abermals filtriert und mit 100 ml Aceton gewaschen und getrocknet.

Es wurden 2.02 g, bzw. 2.92 g eines farblosen, kristallinen Feststoffs erhalten. Dies entspricht Ausbeuten von 48 %, bzw. 65 % bezogen auf die eingesetzte Menge von 1-Bromoeicosan bzw. 1-Bromodocosan.

Die Produkte wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR charakterisiert.

Abbildung 131:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{C}_{20}\text{TAB}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 3.42 (s, 9H,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.25 (s, 38H,  $-(\text{CH}_2)_{19}$ ), 0.86 (t, 3H,  $^3J = 7.0$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ).

Abbildung 132:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{C}_{22}\text{TAB}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 3.41 (s, 9H,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.25 (s, 42H,  $-(\text{CH}_2)_{19}$ ), 0.86 (t, 3H,  $^3J = 7.0$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ).

### 7.3 Darstellung der PMO-Präkursoren

Alle Chemikalien wurden, soweit nicht ausdrücklich erwähnt, ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt. Für die unter Schutzgasatmosphäre durchgeführten Synthesen

wurde die Schlenktechnik verwendet. Die dafür verwendeten Lösungsmittel wurden mittels Standard-Methoden getrocknet.<sup>[278]</sup>

Der Präkursor 1,4-Bis(triethoxysilyl)ethan (BTEE) wurde von der Firma ABCR mit einer Reinheit von 97 % bezogen.

### 7.3.1 Darstellung von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB)



BTEB wurde nach einer Synthese von Shea *et al.*<sup>[254]</sup> hergestellt.

5.00 g (206 mmol) Magnesiumspäne wurden mit 4 kleinen Kristallen Iod über Nacht unter Schlenkbedingungen gerührt. Anschließend wurde das Iod im Ölpumpenvakuum entfernt und TEOS (150 ml, 677 mmol) und abs. THF (100 ml) zugegeben und unter Rückfluss auf 100 °C geheizt. In einem Tropftrichter wurden 1,4-Dibrombenzol (16.03 g, 67.95 mmol) in abs. THF (35 ml) gelöst und über zwei Stunden in die TEOS-Lösung eintropfen gelassen. Anschließend wurde für drei Stunden weiter unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das THF destillativ entfernt und zu dem Rückstand wurden 100 ml *n*-Hexan gegeben. Anschließend wurde die Suspension filtriert, die Lösung destillativ von *n*-Hexan und verbleibendem TEOS befreit. Die verbleibende, orangefarbene, viskose Flüssigkeit enthielt das Produkt, welches durch eine Kugelrohrdestillation bei einer Siedetemperatur von 210 °C im Ölpumpenvakuum ( $8 \cdot 10^{-2}$  mbar) abgetrennt wurde.

Es wurden 16.39 g einer farblosen, viskosen Flüssigkeit erhalten. Die Ausbeute betrug 60 % bezogen auf die eingesetzte Menge an 1,4-Dibrombenzol.

Das Produkt wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR charakterisiert.

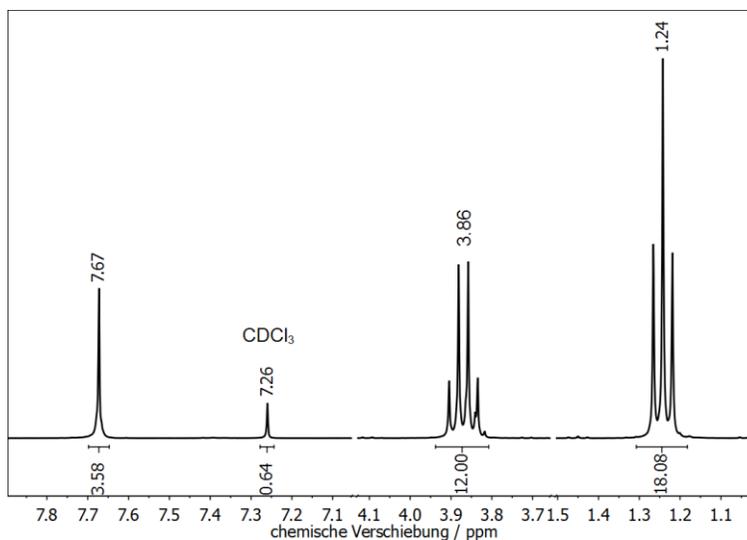


Abbildung 133:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von BTEB. Die herausgeschnittenen Bereiche enthalten keine weiteren Peaks.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 7.67 (s, 4H, Benzol-H), 3.87 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 12H, Si- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 1.24 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 18H, Si- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ). Weiteres Signal: 7.26 (Chloroform).

### 7.3.2 Darstellung von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl (BTEBP)



BTEBP wurde nach einer Synthese von Shea *et al.*<sup>[254]</sup> hergestellt.

4,4'-Dibrombiphenyl (20.00 g, 64.10 mmol) wurde in abs. THF (100 ml) gelöst und mit 6.00 g (247 mmol) Magnesiumspänen vermengt. Anschließend wurde TEOS (150 ml, 678 mmol) hinzugegeben und unter Schlenkbedingungen für fünf Tage auf 110 °C zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das THF destillativ entfernt und zum Rückstand wurden 100 ml trockenes *n*-Hexan gegeben. Anschließend wurde die Suspension durch eine Schlenkfiltration von den ausgefallenen Magnesiumsalzen getrennt und das *n*-Hexan und verbleibendes TEOS per Destillation entfernt. Die verbleibende, orangefarbene Lösung, enthielt das Produkt, welches durch eine Kugelrohrdestillation bei einer Siedetemperatur von 235 °C im Ölpumpenvakuum ( $8 \cdot 10^{-2}$  mbar) abgetrennt wurde.

Es wurden 11.95 g einer farblosen, viskosen Flüssigkeit erhalten. Die Ausbeute betrug 60 % bezogen auf die eingesetzte Menge an 4,4'-Dibromobiphenyl.

Das Produkt wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR charakterisiert.

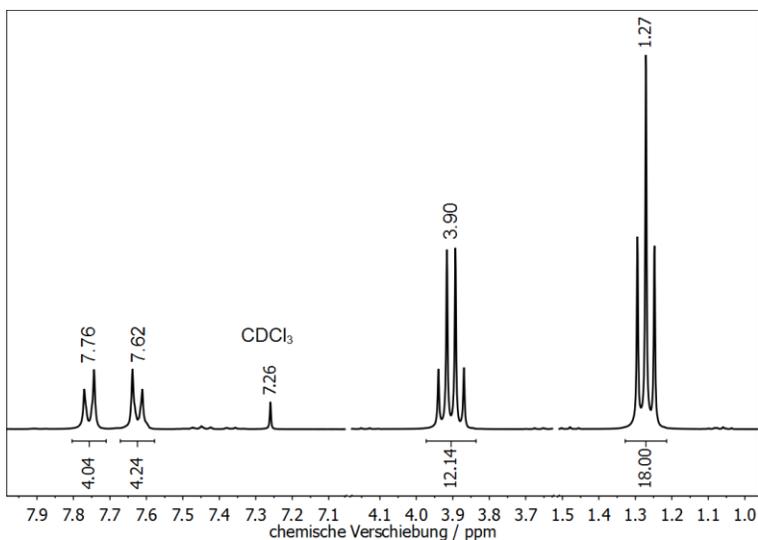
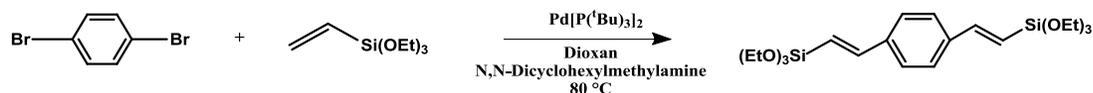


Abbildung 134:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von BTEBP. Die herausgeschnittenen Bereiche enthalten keine weiteren Peaks.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 7.76 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 4H, äußere Benzol-H), 7.62 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 4H, innere Benzol-H), 3.90 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 12H, Si- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 1.27 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 18H, Si- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ). Weiteres Signal: 7.26 (Chloroform).

### 7.3.3 Darstellung von 2,5-[(*E*)-2-bis(triethoxysilyl)vinyl]benzol (BTEVB)



Die Synthese erfolgte nach einer abgewandelten Litratursynthese.<sup>[279,280]</sup>

In abs. Dioxan (160 mL) wurden Triethoxyvinylsilan (35 ml, 166 mmol), *N,N*-Dicyclohexylmethylamine (35 ml, 160 mmol) und 1,4-Dibrombenzol (15.0 g, 63.6 mmol) gelöst und dreimal mittels *freeze-pump-thaw*-Methode entgast. Anschließend wurde Bis(tri-*tert*-butylphosphine)palladium(0) (200 mg, 391  $\mu\text{mol}$ ) hinzugegeben und unter Rückfluss für 24 Stunden auf 80 °C erhitzt. Während dieser Reaktion wurde die Umsetzung mittels Dünnschichtchromatographie (DC) mit einem Petrolether/Ethylacetat Gemisch 1:10 als Laufmittel verfolgt. Bei vollständiger Umsetzung wurde die Reaktion abgebrochen und das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt, mit *n*-Hexan (100 ml) versetzt, und Filtriert. Der Filterkuchen wurde mit kaltem *n*-Hexan (100 ml) gewaschen. Aus den vereinten, flüssigen Phasen wurde das *n*-Hexan und das *N,N*-Dicyclohexylmethylamine destillativ entfernt und der braune, viskose Rückstand nochmals mit 100 ml *n*-Hexan versetzt und auf 0 °C gekühlt.

Anschließend wurde zweimal mit je 30 ml kalter, gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt und die organische Phase mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach destillativer Entfernung des *n*-Hexans wurde die gelbe, viskose Flüssigkeit über eine Kugelrohrdestillation bei 225 °C im Ölpumpenvakuum destilliert.

Es wurden 17.4 g einer viskosen, farblosen Flüssigkeit erhalten. Bezogen auf die eingesetzte Menge von 1,4-Dibrombenzol entspricht das einer Ausbeute von 60 %.

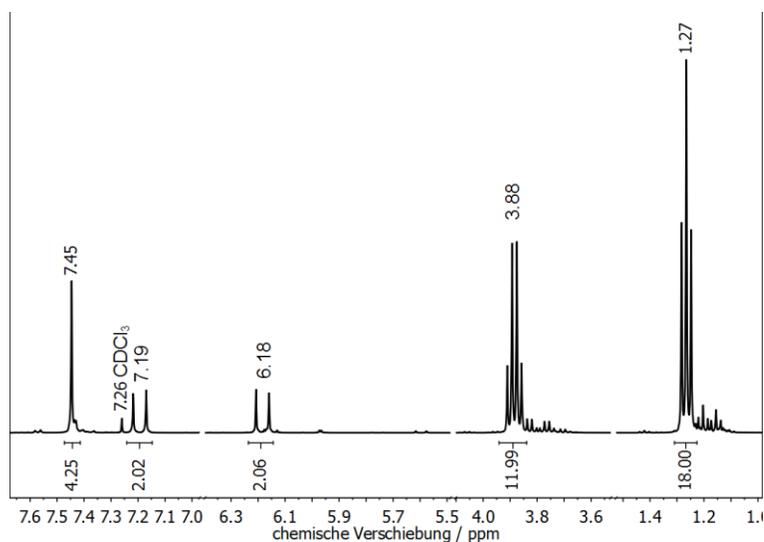
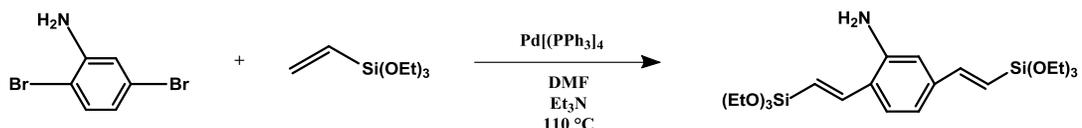


Abbildung 135: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von BTEVB. Die herausgeschnittenen Bereiche enthalten keine weiteren Peaks.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm) = 7.45 (s, 4H, Benzol-H), 7.19 (d, *J* = 19.2 Hz, 2H, Si-CH=CH-Benzol), 6.18 (d, *J* = 19.2 Hz, 2H, Si-CH=CH-Benzol), 3.88 (q, *J* = 7.0 Hz, 12H, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.27 (t, *J* = 7.0 Hz, 18H, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). Weitere Signale: 7.26 (Chloroform), 3.84–3.70, 1.23–1.14.

#### 7.3.4 Darstellung von 2,5-[(*E*)-2-bis(triethoxysilyl)vinyl]anilin (BTEVA)



BTEBP wurde nach einer Synthese von Martens *et al.*<sup>[193]</sup> hergestellt.

In abs. DMF (150 mL) wurden Triethoxyvinylsilan (40 g, 270 mmol), Triethylamin (53 ml, 220 mmol) und 2,5-Dibromanilin (24.0 g, 95.7 mmol) gelöst. Anschließend wurde Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (400 mg, 346 μmol) hinzugegeben

und unter Rückfluss für 4 Tage auf 110 °C erhitzt. Während dieser Reaktion wurde die Umsetzung mittels Dünnschichtchromatographie (DC) mit einem Petrolether/Ethylacetat Gemisch 1:10 als Laufmittel verfolgt. Bei vollständiger Umsetzung wurde die Reaktion abgebrochen und das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt, mit *n*-Hexan (100 ml) versetzt, und Filtriert. Der Filterkuchen wurde mit kaltem *n*-Hexan (100 ml) gewaschen. Aus den vereinten, flüssigen Phasen wurde das *n*-Hexan und das Triethylamin destillativ entfernt und der braune, viskose Rückstand nochmals mit 100 ml *n*-Hexan versetzt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde dreimal mit je 30 ml kalter, gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt und die organische Phase mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Eine destillative Entfernung des *n*-Hexans lieferte das braun-orange, viskose Produkt.

Es wurden 31.3 g einer viskosen, braun-orangefarbenen Flüssigkeit erhalten. Bezogen auf die eingesetzte Menge von 2,5-Dibromanilin entspricht das einer Ausbeute von 70 %.

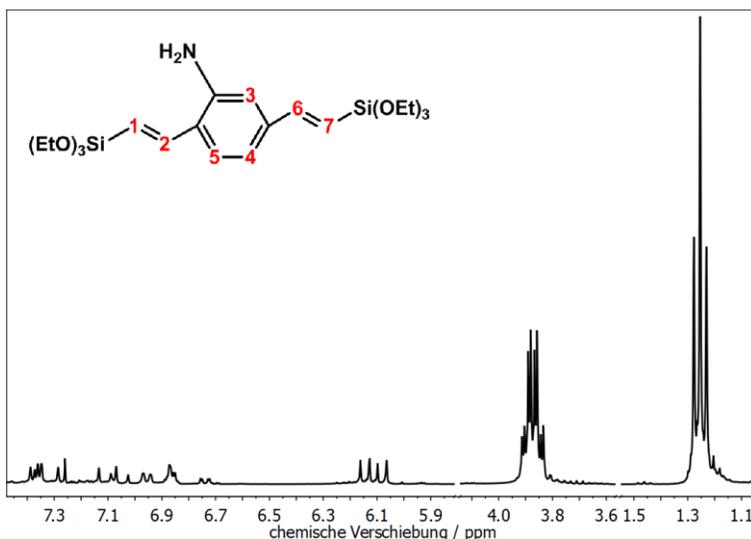


Abbildung 136: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von BTEVA. Die herausgeschnittenen Bereiche enthalten keine weiteren Peaks.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 7.38 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H, H5), 7.32 (d,  $J$  = 18.73 Hz, 1H, H1), 7.10 (d,  $J$  = 19.3 Hz, 1H, H7), 6.95 (d,  $J$  = 8.53 Hz, 1H, H4), 6.85 (d,  $J$  = 2.1 Hz, 1H, H3), 6.13 (d,  $J$  = 19.3 Hz, 1H, H6), 6.10 (d,  $J$  = 19.0 Hz, 1H, H2), 3.87 (dq,  $J$  = 7.0, 2.9 Hz, 12H, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.25 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 18H, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). Weitere Signale: 7.37, 7.26 (Chloroform), 7.09, 7.03, 6.87, 6.76, 6.72.

## 7.4 Darstellung der porösen Materialien

### 7.4.1 Darstellung der MCM-41-Silicamaterialien

Die MCM-41-Silicamaterialien wurden durch eine optimierte Synthese hergestellt, wobei sich an einer Vorschrift von Brieler *et al.* orientiert wurde.<sup>[281]</sup>

Es wurden Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH, 1.09 ml, 3.03 mmol, 25 Gew.-% in H<sub>2</sub>O, ABCR) und Natriumhydroxid (NaOH, 0.215 g, 5.38 mmol, Merck) in 20 ml vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) gelöst. Zu dieser Lösung wurde Siliciumdioxid (SiO<sub>2</sub>, 2.425 g, 40.35 mmol, *fumed Silica*, Aldrich) gegeben und diese Suspension über Nacht bei 40 °C stark gerührt. Dieses Gemisch wurde anschließend mit einem in 20 ml VE-Wasser gelöstem Alkyltrimethylammoniumhalogenid-Tensid versetzt und für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die genauen Einwaagen an Tensid und die Art des Kations sind Tabelle 21 zu entnehmen. Anschließend wurde die Suspension in Teflon-ausgekleidete Stahlautoklaven überführt und unter statischen Bedingungen für weitere 24 Stunden auf 140 °C erhitzt. Das daraus resultierende, farblose Präzipitat wurde per Filtration von der Flüssigkeit getrennt und mit 200 ml VE-Wasser gewaschen. Nach Trocknung bei 80 °C wurde das farblose Pulver unter Luft mit einer Heizrate von 1 K·min<sup>-1</sup> auf 550 °C erhitzt und für 4 Stunden calciniert um das Tensid aus den Poren zu entfernen. In der folgenden Tabelle sind die Massen und Molzahlen der verwendeten Tenside aufgeführt.

Tabelle 21: Einwaagen und Molzahlen der Tenside in den Synthesen der MCM-41-Silicamaterialien.

Tensid	C <sub>18</sub> TAB	C <sub>16</sub> TAB	C <sub>14</sub> TAB	C <sub>12</sub> TAC	C <sub>10</sub> TAC	C <sub>8</sub> TAC	C <sub>6</sub> TAB
Einwaage	1.57 g	1.28 g	2.69 g	3.70 g	5.00 g	31.4 g	33.9 g
Molzahl	4.00 mmol	3.52 mmol	8 mmol	14.0 mmol	21.3 mmol	151 mmol	151 mmol

Die vorangegangene Synthesevorschrift gilt für die Materialien C<sub>18</sub>–C<sub>10</sub>-MCM-41. Das Material C<sub>8</sub>-MCM-41 und C<sub>6</sub>-MCM wurde auch nach selbiger Vorschrift dargestellt, wobei ein zusätzlicher Verdünnungsschritt durchgeführt wurde. Nach der ersten hydrothermalen Behandlung bei 140 °C für 24 Stunden wurde die daraus erhaltene Lösung mit 125 ml VE-Wasser verdünnt und für weitere 24 Stunden hydrothermal bei 140 °C unter statischen Bedingungen behandelt. Die anschließende Aufarbeitung verlief wieder analog zur vorangegangenen Vorschrift.

### 7.4.2 Darstellung der PMO-Materialien

Die PMO-Pulver wurden nach folgender Vorschrift synthetisiert, wobei sich an literaturbekannten Synthesen orientiert wurde.<sup>[50,57,58,193,194]</sup> Natriumhydroxid (NaOH) und ein Alkyltrimethyl-ammoniumhalogenid-Tensid wurden bei Raumtemperatur in 40 ml VE-Wasser gelöst. Anschließend wurde der Präkursor hinzugegeben und das Gemisch für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde daraufhin in einen Teflon-ausgekleideten Stahlautoklaven überführt und unter statischen Bedingungen für weitere 24 Stunden auf 95 °C erhitzt. Einzig während der Synthese der DVB-PMOs belief sich die Zeit der hydrothermalen Behandlung auf 12 Stunden. Das daraus resultierende, farblose oder im Falle des DVA-PMO orange-braune Präzipitat wurde per Filtration von der Flüssigkeit getrennt und mit 200 ml VE-Wasser gewaschen. Nach Trocknung bei 80 °C wurde das Tensid aus dem PMO-Pulver mithilfe eines Soxhlet-Apparats für mindestens 48 Stunden extrahiert. Bei dieser Extraktion diente Ethanol als Lösungsmittel. Die genauen Einwaagen bzw. Molzahlen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 22: Zusammensetzung der PMO-Synthesen.

Präkursor Art	Präkursor Menge / ml	Wasser / ml	NaOH / mmol	Tensid Art	Tensid Menge / g	Proben-bezeichnung
BTEE	2.30	40	14.7	C <sub>18</sub> TAB	3.05	C <sub>18</sub> -E-PMO
				C <sub>16</sub> TAB	2.83	C <sub>16</sub> -E-PMO
				C <sub>14</sub> TAB	2.61	C <sub>14</sub> -E-PMO
				C <sub>12</sub> TAB	2.40	C <sub>12</sub> -E-PMO
				C <sub>10</sub> TAB	2.18	C <sub>10</sub> -E-PMO
BTEB	1.65	40	14.0	C <sub>20</sub> TAB	1.75	C <sub>20</sub> -B-PMO
				C <sub>18</sub> TAB	1.63	C <sub>18</sub> -B-PMO
				C <sub>16</sub> TAB	1.51	C <sub>16</sub> -B-PMO
				C <sub>14</sub> TAB	1.39	C <sub>14</sub> -B-PMO
				C <sub>12</sub> TAB	1.28	C <sub>12</sub> -B-PMO
BTEBP	0.50	40	20.0	C <sub>20</sub> TAB	0.54	C <sub>20</sub> -BP-PMO
				C <sub>18</sub> TAB	0.51	C <sub>18</sub> -BP-PMO
				C <sub>16</sub> TAB	0.47	C <sub>16</sub> -BP-PMO
				C <sub>14</sub> TAB	0.43	C <sub>14</sub> -BP-PMO
BTEVB	1.50	40	36.0	C <sub>18</sub> TAB	1.93	C <sub>18</sub> -DVB-PMO
				C <sub>16</sub> TAB	1.76	C <sub>16</sub> -DVB-PMO

Präkursor Art	Präkursor Menge / ml	Wasser / ml	NaOH / mmol	Tensid Art	Tensid Menge / g	Proben-bezeichnung
				C <sub>14</sub> TAB	1.64	C <sub>14</sub> -DVB-PMO
				C <sub>12</sub> TAB	1.50	C <sub>12</sub> -DVB-PMO
BTEVA	1.60	40	18.0	C <sub>18</sub> TAB	1.64	C <sub>18</sub> -DVA-PMO
				C <sub>16</sub> TAB	1.52	C <sub>16</sub> -DVA-PMO
				C <sub>14</sub> TAB	1.40	C <sub>14</sub> -DVA-PMO
				C <sub>12</sub> TAB	1.28	C <sub>12</sub> -DVA-PMO

### 7.5 Wasserbeladung der porösen Materialien

H<sub>2</sub>O-Sorption ist ein gutes Instrument, um den Grad der Porenfüllung bei verschiedenen Relativdrücken, bzw. relativen Feuchten zu messen und zu kontrollieren. Um die echten Schmelzpunkte des intraporösen Wassers zu detektieren und Fremdsignale von Wasser außerhalb der Poren auszuschließen, ist es notwendig, die Pore vollständig zu füllen, ohne die interpartikulären Räume zu füllen. Daher wurden alle wasserbeladenen Proben in dieser Arbeit mit definierten, relativen Feuchten von Wasserdampf basierend auf H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen unter Verwendung einer KMF 115 (E5.2) Klimakammer der Firma Binder mit einer Handschuh­tür zum Arbeiten unter definierten Feuchten beladen. Für die voll beladenen Proben wurden die Proben vier Tage lang bei 80–90 %RH (entsprechend dem Relativdruck des Plateaubereichs, nachdem die Porenkondensation bei der H<sub>2</sub>O-Sorptionsisotherme aufgetreten war) beladen und dann in der Kammer verschlossen. Für die teilweise beladenen Proben wurden die Proben bei 40 %RH beladen. Dies entspricht einem Relativdruck von Wasser bevor es zu einer Porenkondensation kommt, die Poren einer so beladenen Probe weisen also eine Schicht Wasser an der Oberfläche auf, jedoch ist das innere der Pore frei von kondensiertem Wasser.

## 8 Sicherheit und Entsorgung

Alle Stoffe wurden gemäß ihrer Sicherheitsbestimmungen behandelt und entsorgt. Die Bestimmungen sind den jeweiligen Herstellern bzw. den Sicherheitsdatenblättern zu entnehmen.<sup>[282-287]</sup>

Tabelle 23: Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien.

Verw. Chemikalie	H-Sätze	P-Sätze
1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol	315-319-335	233-260-261-264-271-280-302+352-304-304+340-305+351+338-312-321-332+313-337+313-340-362-403-403+233-405-501
1,4-Bis(triethoxysilyl)ethan	301-312-372i-412	280-273-260-270-264-314-301-310-330-302-352-312-363-405-501
2,5-Dibromanilin	315-319	264-280-305+351+338-337+313-302+352-332+313-362
1,4-Dibrombenzol	315-319-335-400	261-273-305+351+338
1-Bromodocosan	315-319-335	280-271-261-264-304-340-312-302-352-362-2-363-332-313-305-351-338-337-405-501
1-Bromoeicosan	315-319-335	280-271-261-264-304-340-312-302-352-362-2-363-332-313-305-351-338-337-405-501
2,5-[(E)-2-bis(triethoxysilyl)vinyl]anilin	Nicht vollständig untersuchter Stoff	
2,5-[(E)-2-bis(triethoxysilyl)vinyl]benzol	Nicht vollständig untersuchter Stoff	
4,4' Dibrombiphenyl	315-319-335-413	280-271-261-264-304-340-312-302-352-362-2-363-332-313-305-351-338-337-405-501
4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl	413	273-501
Aceton	225-319-336	210-240-305+351+338-403+233
Ammoniaklösung (25 %)	314-335-400-290	102-273-280-305+351+338-406-501
Bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)	315-319-335	280-271-261-264-304-340-312-302-352-362-2-363-332-313-305-351-338-337-405-501

<b>Verw. Chemikalie</b>	<b>H-Sätze</b>	<b>P-Sätze</b>
C <sub>10</sub> TAB	315-319-335	280-271-261-264-304-340-312-302-352-362-2-363-332-313-305-351-338-337-405-501
C <sub>10</sub> TAC	315-319-335	280-271-261-264-304-340-312-302-352-362-2-363-332-313-305-351-338-337-405-501
C <sub>12</sub> TAB	302-315-319-335-400-410	280-271-273-261-270-264-391-304-340-312-301-330-302-352-362-2-363-332-313-305-351-338-337-405-501
C <sub>12</sub> TAC	302-315-319-335-400	280-271-261-270-264-304-340-312-301-330-302-352-362-2-363-332-313-305-351-338-337-405-501
C <sub>14</sub> TAB	314	280-264-304-340-310-301-330-331-303-361-353-363-305-351-338-405-501
C <sub>16</sub> TAB	302-315-319-400-410	280-273-270-264-391-301-312-330-302-352-362-2-363-332-313-305-351-338-337-501
C <sub>18</sub> TAB	315-319-335	280-271-261-264-304-340-312-302-352-362-2-363-332-313-305-351-338-337-405-501
C <sub>20</sub> TAB	Nicht vollständig untersuchter Stoff	
C <sub>22</sub> TAB	Nicht vollständig untersuchter Stoff	
C <sub>6</sub> TAB	315-319-335	280-271-261-264-304-340-312-302-352-362-2-363-332-313-305-351-338-337-405-501
C <sub>8</sub> TAC	315-319-335	280-271-261-264-304-340-312-302-352-362-2-363-332-313-305-351-338-337-405-501
Chloroform-d	302-315-351-373i-373o	201-202-281-280-260-270-264-314-308-313-301-312-330-302-352-362-2-363-332-405-501
Dimethylformamid	226-312-332-319-360D	201-210-302+352-304+340-305+351+338-308+313
Dioxan	225-319-335-351	210-261-281-305+351+338
Ethanol	225	210

Verw. Chemikalie	H-Sätze	P-Sätze
Ethylacetat	225-319-336	210-233-240-305+351+338-403+235
Iod (s)	312+332-315-319-335-372-400	273-302+352-305+351+338-314
Magnesiumspäne	260-250	222-223-231+232-370+378-422
Magnesiumsulfat	-	-
N,N-Dicyclohexylmethylamine	302-312-314-332	280-271-261-270-264-304-340-310-301-330-331-303-361-352-363-305-351-338-405-501
Natriumchlorid	-	-
Natriumhydroxid	314	280-301+330+331-309-310-305+351+338
n-Hexan	225-304-361f-373-315-336-411	210-240-273-301+310-331-302+352-403+235
Petrolether	225-304-315-336-411	201-210-280-301+310-403+233-501
Siliciumdioxid	-	260
Tetraethylorthosilicat	226-332-319-335	210-261-280-304+340-312-337+313-403+235
Tetrahydrofuran	225-302-319-335-351	210-280-301+312+330-305+351+338-370+378-403+235
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	302-332	271-261-270-264-304-340-312-301-330-501
Tetramethylammoniumhydroxid	300-311-314	264-280-301+310-305+351+338-310
Triethoxyvinylsilan	226-319-335	280-210-241-242-243-233-271-261-264-304-340-312-303-361-353-305-351-338-337-313-405-403-235-501
Triethylamin	225-302-311+331-314-335	210-280-303+361+353-304+340-310-305+351+338-403+233

Tabelle 24: Verwendete KMR-Stoffe.

Cas-Nummer	Stoffname (IUPAC)	Verfahren und eingesetzte Menge	Kategorie
68-12-2	N,N-Dimethylmethanamid	Syntheselösungsmittel, 500 ml	Repr. 1B

<b>Cas- Nummer</b>	<b>Stoffname (IUPAC)</b>	<b>Verfahren und eingesetzte Menge</b>	<b>Kategorie</b>
67-66-3	Trichlormethan (deutert)	NMR Lösungsmittel, 100 ml	Carc. 2 Repr. 2

## 9 Anhang

Bei einigen im Folgenden gezeigten Graphen sind zur besseren Sichtbarkeit einzelne Messungen um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

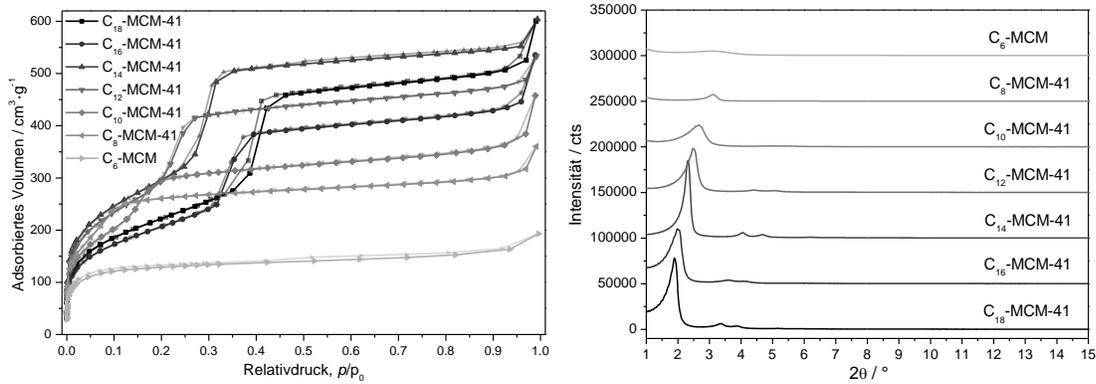


Abbildung 137: N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen (77 K) der MCM-41-Silicamaterialien.

Abbildung 138: Diffraktogramme der MCM-41-Silicamaterialien.

Tabelle 25: Anpassungsergebnisse WAXS-Messung C<sub>6</sub>-MCM

Parameter	Fitergebnis	Rel. Fit Error / %
I(0)	22.18	2.011
a / nm	4.482	0.04533
domain / nm	7.172	0.5074
displ. / nm	0.2550	2.717
Porenradius / nm	0.6942	0.2425

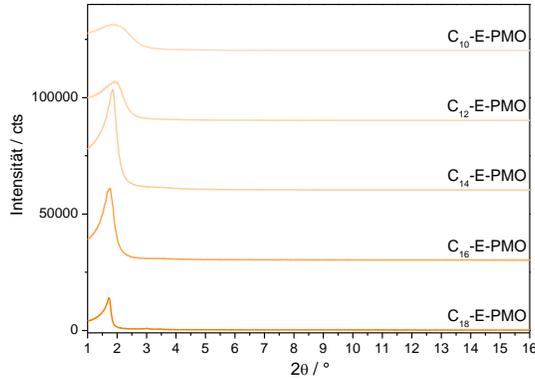


Abbildung 139: Diffraktogramme der E-PMO-Materialien.

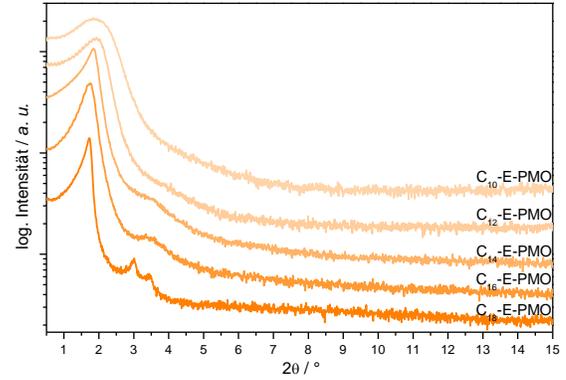


Abbildung 140: Log. Diffraktogramme der E-PMO-Materialien.

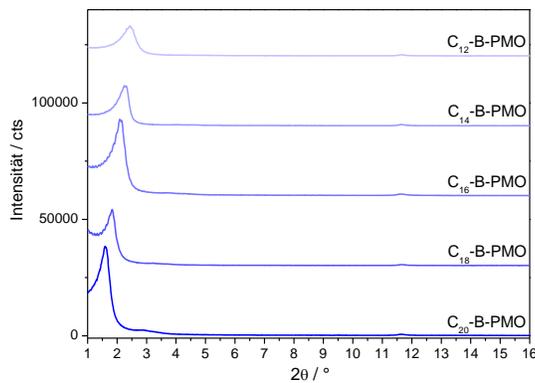


Abbildung 141: Diffraktogramme der B-PMO-Materialien.

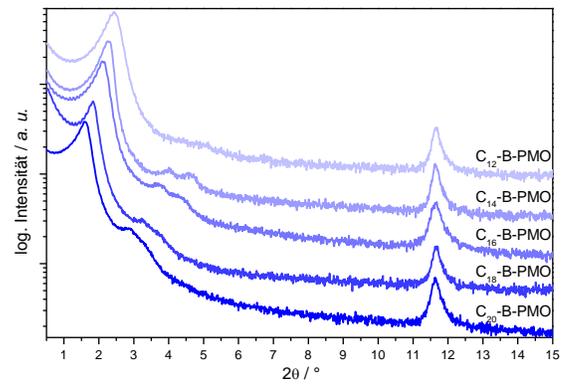


Abbildung 142: Log. Diffraktogramme der B-PMO-Materialien.

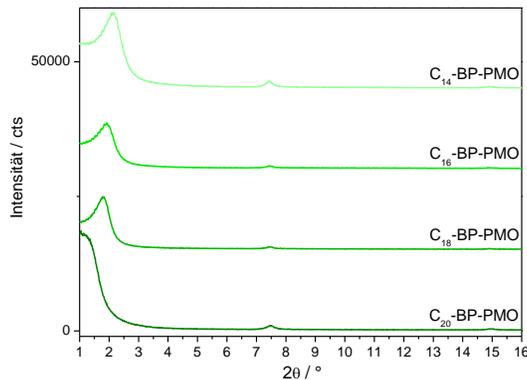


Abbildung 143: Diffraktogramme der BP-PMO-Materialien.

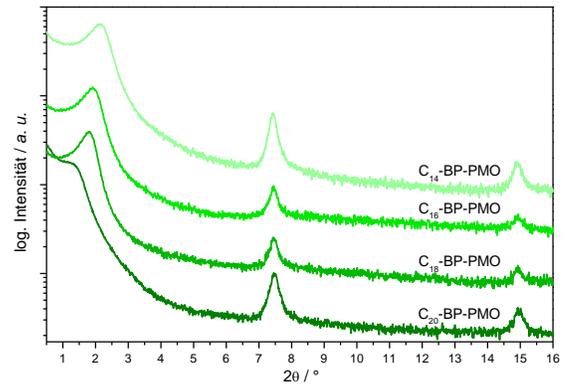


Abbildung 144: Log. Diffraktogramme der BP-PMO-Materialien.

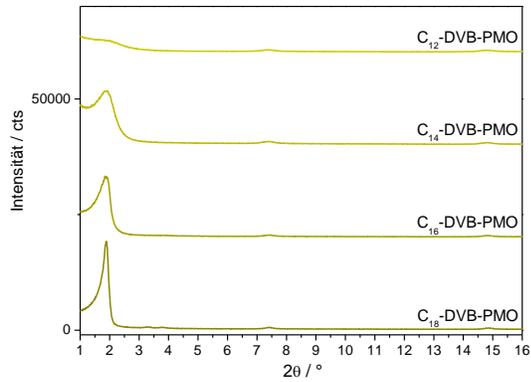


Abbildung 145: Diffraktogramme der DVB-PMO-Materialien.

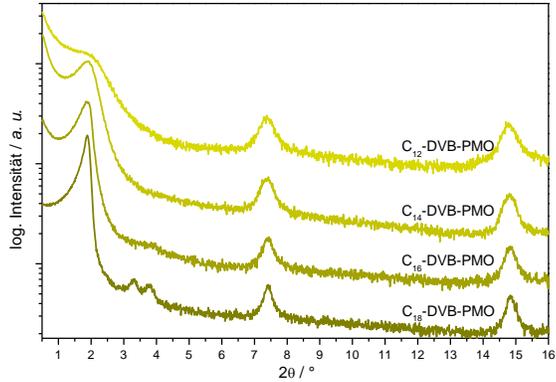


Abbildung 146: Log. Diffraktogramme der DVB-PMO-Materialien.

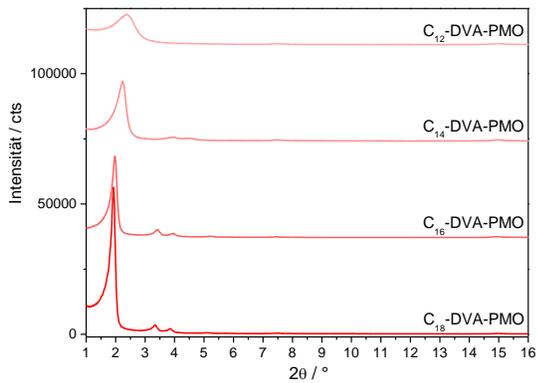


Abbildung 147: Diffraktogramme der DVA-PMO-Materialien.

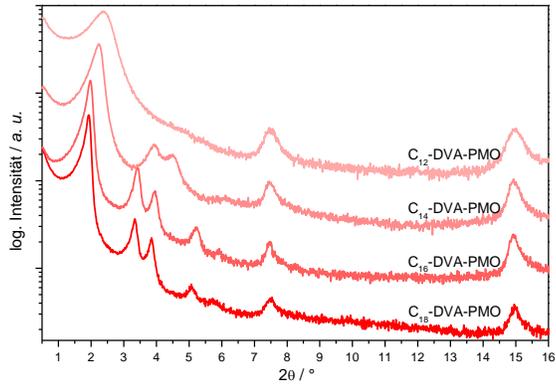


Abbildung 148: Log. Diffraktogramme der DVA-PMO-Materialien.

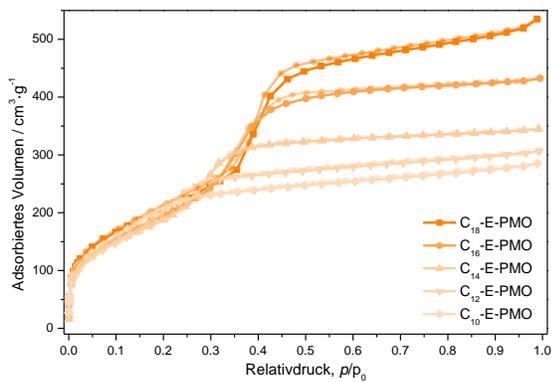


Abbildung 149: N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen (77 K) der E-PMO-Materialien.

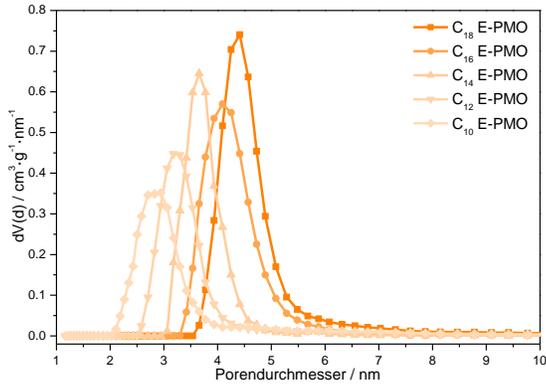


Abbildung 150: DFT-Porendurchmessererteilung der E-PMO-Materialien.

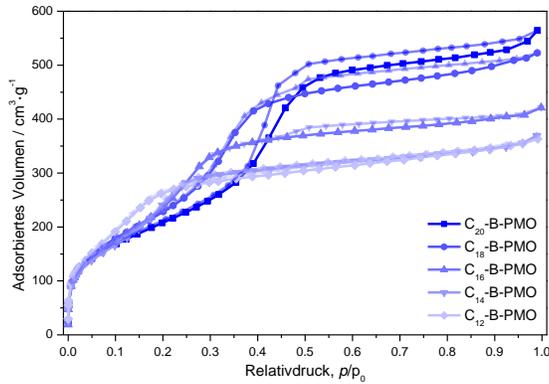
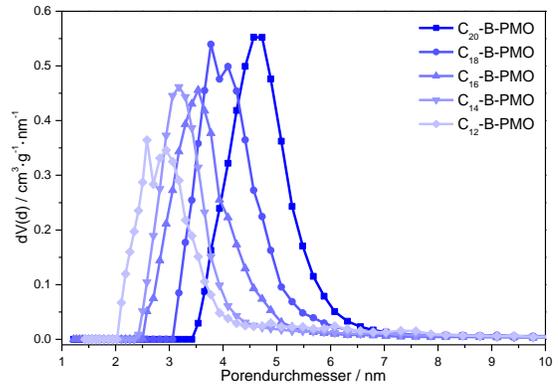
Abbildung 151: N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen (77 K) der B-PMO-Materialien.

Abbildung 152: DFT-Porendurchmesserverteilung der B-PMO-Materialien.

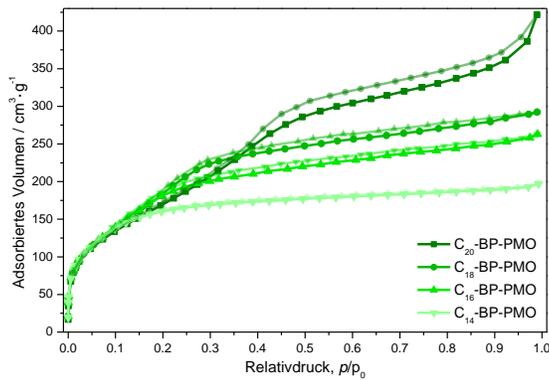
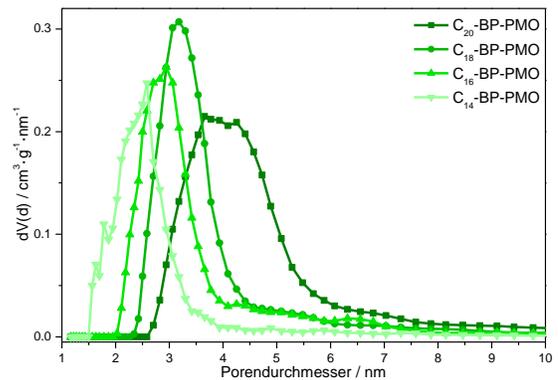
Abbildung 153: N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen (77 K) der BP-PMO-Materialien.

Abbildung 154: DFT-Porendurchmesserverteilung der BP-PMO-Materialien.

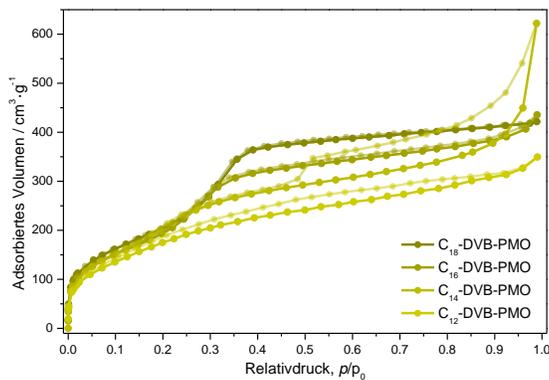
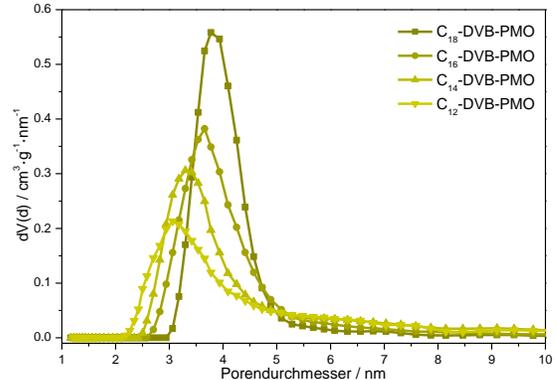
Abbildung 155: N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen (77 K) der DVB-PMO-Materialien.

Abbildung 156: DFT-Porendurchmesserverteilung der DVB-PMO-Materialien.

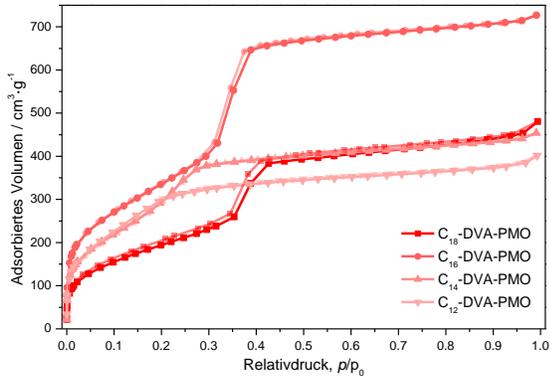


Abbildung 157: N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen (77 K) der DVA-PMO-Materialien.

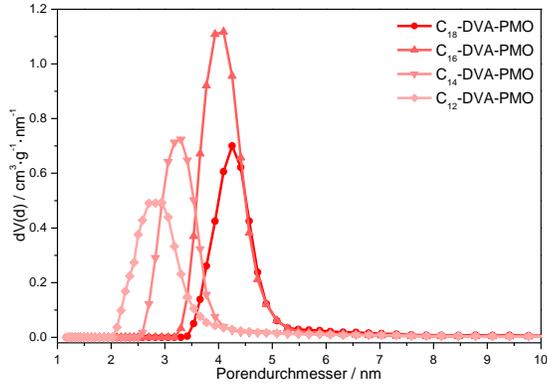


Abbildung 158: DFT-Porendurchmesserverteilung der DVA-PMO-Materialien.

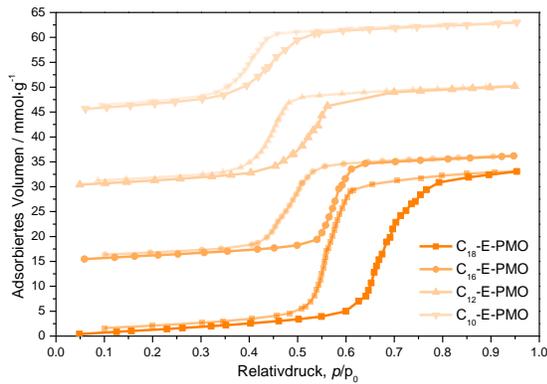


Abbildung 159: H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen (25 °C) von E-PMOs.

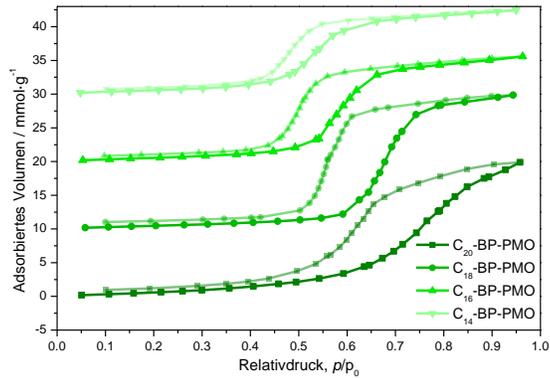


Abbildung 160: H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen (25 °C) von BP-PMOs.

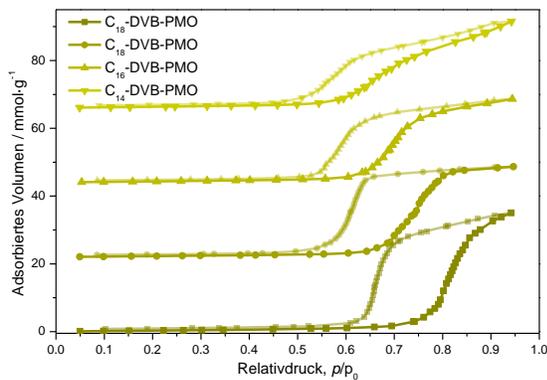


Abbildung 161: H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen (25 °C) von DVB-PMOs.

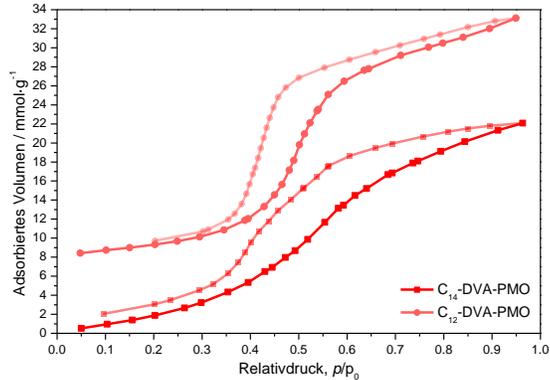


Abbildung 162: H<sub>2</sub>O-Sorptionsisothermen (25 °C) von DVA-PMOs.

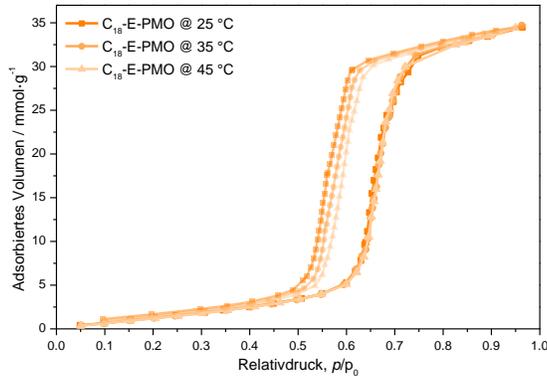


Abbildung 163: H<sub>2</sub>O-Sorption von C<sub>18</sub>-E-PMO bei 25, 35 und 45 °C

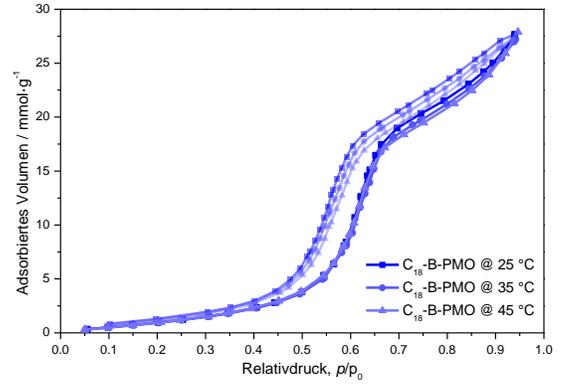


Abbildung 164: H<sub>2</sub>O-Sorption von C<sub>18</sub>-B-PMO bei 25, 35 und 45 °C

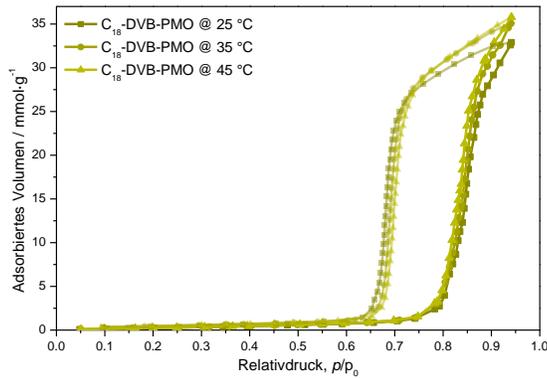


Abbildung 165: H<sub>2</sub>O-Sorption von C<sub>18</sub>-DVB-PMO bei 25, 35 und 45 °C

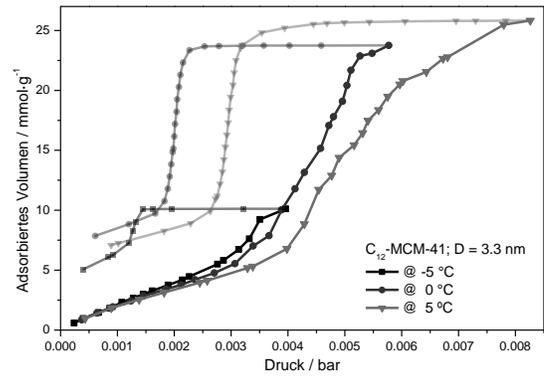


Abbildung 166: H<sub>2</sub>O-Sorption von C<sub>12</sub>-MCM-41 (D = 3.3 nm) bei -5, 0 und 5 °C, aufgetragen gegen den Realdruck.

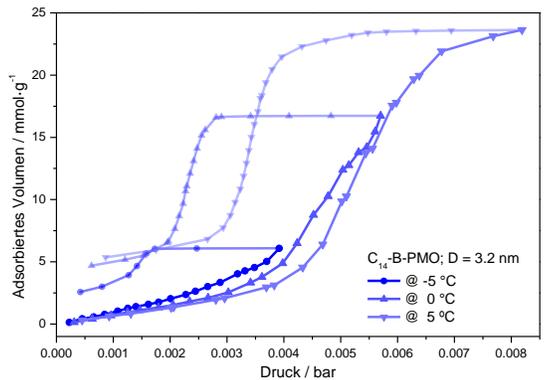


Abbildung 167: H<sub>2</sub>O-Sorption von C<sub>14</sub>-B-PMO (D = 3.2 nm) bei -5, 0 und 5 °C, aufgetragen gegen den Realdruck.

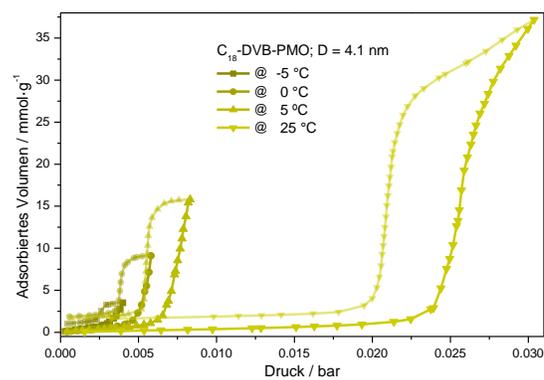


Abbildung 168: H<sub>2</sub>O-Sorption von C<sub>18</sub>-DVB-PMO (D = 4.1 nm) bei -5, 0, 5 und 25 °C, aufgetragen gegen den Realdruck.

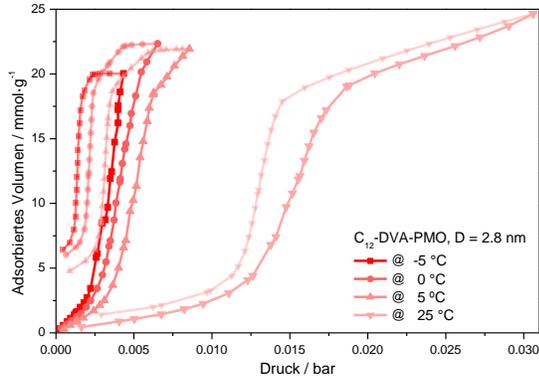


Abbildung 169: H<sub>2</sub>O-Sorption von C<sub>12</sub>-DVA-PMO (D = 2.8 nm) bei -5, 0, 5 und 25 °C, aufgetragen gegen den Realdruck.

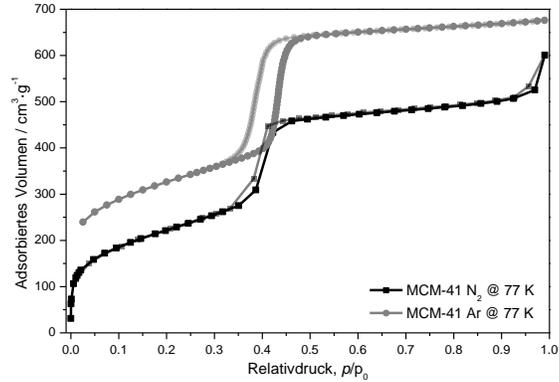


Abbildung 170: Ar- und N<sub>2</sub>-Isotherme von C<sub>18</sub>-MCM-41 bei 77 K. Die Ar-Isotherme ist um 150 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> auf der Ordinate verschoben.

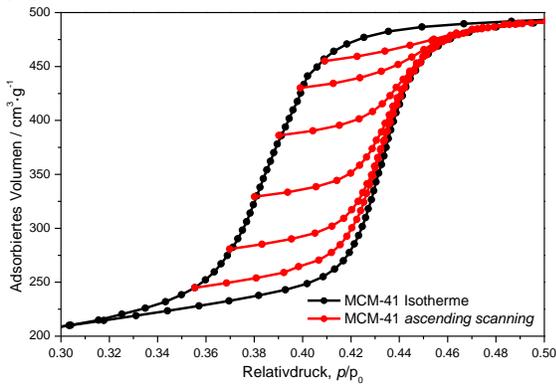


Abbildung 171: Ar-Isotherme und *ascending*-Messungen von C<sub>18</sub>-MCM-41 bei 77 K.

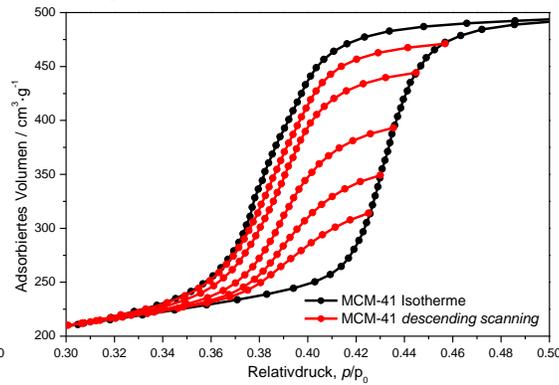


Abbildung 172: Ar-Isotherme und *descending*-Messungen von C<sub>18</sub>-MCM-41 bei 77 K.

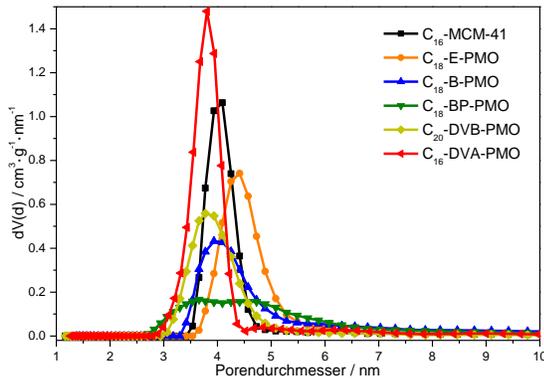


Abbildung 173: DFT-Porendurchmesser-Verteilungen Materialien aus Abbildung 88.

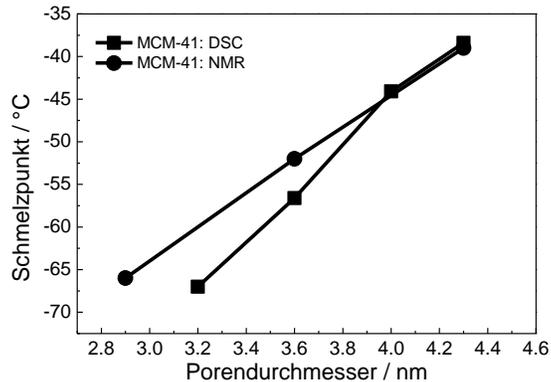


Abbildung 174: Vergleich der Schmelzpunkte von Wasser in den Poren von MCM-41 aus DSC oder Cryo-NMR-Messungen.

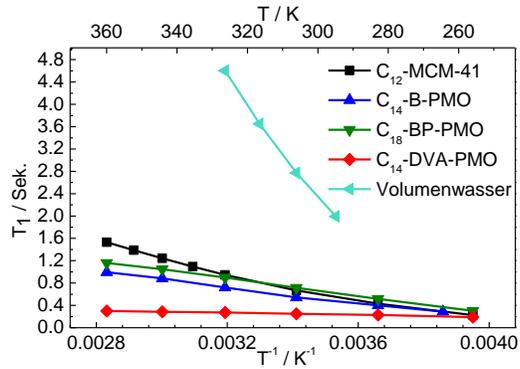


Abbildung 175: Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H}$ -NMR  $T_1$ -Relaxationszeiten von Wasserprotonen in vollgefüllten MCM-41, BP-, B- und DVA-PMO Proben und Volumenwasser.

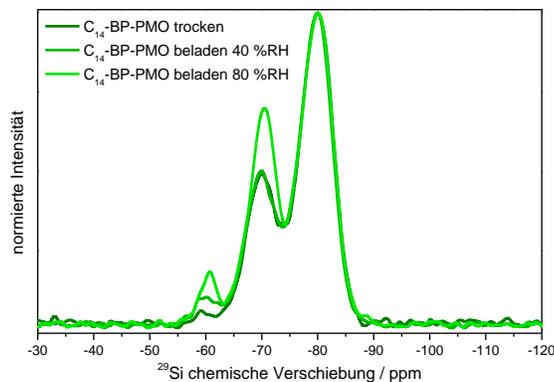


Abbildung 176:  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum vom  $\text{C}_{14}$ -BP-PMO trocken, beladen bei 40 %RH und beladen bei 80 %RH.

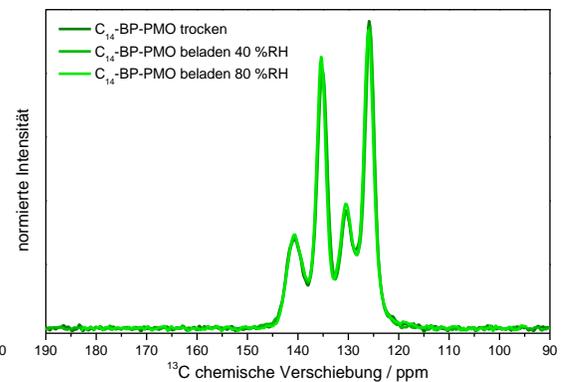


Abbildung 177:  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum vom  $\text{C}_{14}$ -BP-PMO trocken, beladen bei 40 %RH und beladen bei 80 %RH.

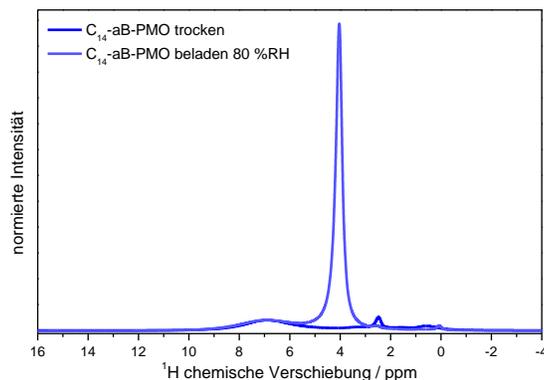


Abbildung 178:  $^1\text{H}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum vom  $\text{C}_{14}$ -aB-PMO trocken und beladen bei 80 %RH.

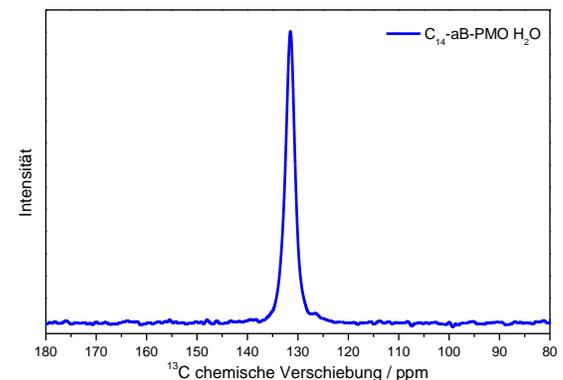


Abbildung 179:  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum vom  $\text{C}_{14}$ -aB-PMO beladen bei 80 %RH.

**10 Literaturverzeichnis**

- [1] "gore-tex-membrane," can be found under <https://www.gore-tex.de/technologie/gore-tex-membrane>, **2018**.
- [2] K. S. W. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [3] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
- [4] U. Schubert, N. Husing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCR, Weinheim, **2005**.
- [5] L. B. McCusker, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, Amsterdam, **2007**.
- [6] A. C. Juhl, Poröse Kohlenstoffe Für Lithium-Schwefel-Batterien: Darstellung Besonderer Morphologien Und Verwendung Als Wirtstruktur Für Schwefel, University of Hamburg, **2017**.
- [7] F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3604–3622.
- [8] S. Polarz, M. Antonietti, *Chem. Commun.* **2002**, 2593–2604.
- [9] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743–7746.
- [10] S. Jun, Sang Hoon Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10712–10713.
- [11] M. Kaneda, T. Tsubakiyama, A. Carlsson, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, O. Terasaki, S. H. Joo, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1256–1266.
- [12] H. Gies, B. Marker, *Zeolites* **1992**, *12*, 42–49.
- [13] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988–992.
- [14] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- [15] J. Beck, J. Vartuli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H.

- Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 10834–10843.
- [16] K. Rurack, R. Martínez-Máñez, *The Supramolecular Chemistry of Organic – Inorganic Hybrid Materials*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2010**.
- [17] X. Auvray, C. Petipas, R. Anthore, I. Rico, A. Lattes, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7458–7464.
- [18] X. Auvray, C. Petipas, T. Perche, R. Anthore, M. J. Marti, I. Rico, A. Lattes, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8604–8607.
- [19] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, et al., *Science* **1993**, *261*, 1299–1303.
- [20] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1976**, *72*, 1525–1568.
- [21] S. T. Hyde, *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 1617–1622.
- [22] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147–1160.
- [23] Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317–321.
- [24] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, J. Kim, Y. Han, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2668–2672.
- [25] M. Grün, K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 207–216.
- [26] S. K. Jana, A. Mochizuki, S. Namba, *Catal. Surv. Asia* **2004**, *8*, 1–13.
- [27] X. Wu, H. Jin, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, K. Sakamoto, S. Che, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 241–243.
- [28] N. Baccile, T. Fontecave, C. Boissière, I. N. A. Van Bogaert, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 23899–23907.
- [29] Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2821–2860.
- [30] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky,

- Science* **1998**, *279*, 548–552.
- [31] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024–6036.
- [32] Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, et al., *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176–1191.
- [33] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *267*, 865–867.
- [34] D. Antonelli, J. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2014–2017.
- [35] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 426–430.
- [36] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *269*, 1242–1244.
- [37] S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1102–1105.
- [38] Z.-R. Tian, W. Tong, J.-Y. Wang, N.-G. Duan, V. V. Krishnan, S. L. Suib, *Science* **1997**, *276*, 926.
- [39] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2813–2826.
- [40] D. M. Antonelli, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *30*, 315–319.
- [41] K. L. Frindell, J. Tang, J. H. Harreld, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3524–3532.
- [42] M. Tiemann, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3211–3217.
- [43] U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 541–543.
- [44] M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *397*, 681–684.
- [45] G. Guerrero, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3161–3165.
- [46] W. J. Herzberg, W. R. Erwin, *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, *33*, 172–177.
- [47] W. G. Fahrenholtz, D. M. Smith, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *271*, 705–710.
- [48] D. Loy, K. Shea, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1431–1442.

- [49] K. J. Shea, D. A. Loy, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3306–3319.
- [50] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611–9614.
- [51] B. Melde, B. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302–3308.
- [52] T. Asefa, M. MacLachlan, N. Coombs, G. Ozin, *Nature* **1999**, *402*, 867–871.
- [53] J. Morell, G. Wolter, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 804–808.
- [54] K. Landskron, G. A. Ozin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2107–2109.
- [55] M. Kuroki, T. Asefa, W. Whitnal, M. Kruk, C. Yoshina-Ishii, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13886–13895.
- [56] Y. Xia, R. Mokaya, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3889–94.
- [57] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **2002**, *416*, 304–307.
- [58] M. Cornelius, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6674–6678.
- [59] M. Cornelius, Studien Zur Synthese Mesoporöser Organosilica-Hybridmaterialien Mit Konjugierten  $\pi$ -Systemen, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2007**.
- [60] J. Morell, C. V. Teixeira, M. Cornelius, V. Rebbin, M. Tiemann, H. Amenitsch, M. Fröba, M. Lindén, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5564–5566.
- [61] M. Tiemann, C. V. Teixeira, M. Cornelius, J. Morell, H. Amenitsch, M. Lindén, M. Fröba, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *165*, 9–12.
- [62] Y. Yang, A. Sayari, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4117–4119.
- [63] D. I. Fried, F. J. Brieler, M. Fröba, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 862–884.
- [64] M. Dreifke, F. J. Brieler, M. Fröba, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 1148.
- [65] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4670–4679.
- [66] M. Fischer, F. Hoffmann, M. Fröba, *Colloids Surf. A* **2010**, *357*, 35–42.
- [67] A. C. Dillon, M. J. Heben, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2001**, *72*, 133–142.

- [68] R. Heimböckel, S. Kraas, F. Hoffmann, M. Fröba, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *427*, 1055–1064.
- [69] S. Kraas, A. Vijn, M. Falk, B. Ufer, B. Luerßen, J. Janek, M. Fröba, *Prog. Solid State Chem.* **2014**, *42*, 218–241.
- [70] A. C. Juhl, A. Schneider, B. Ufer, T. Brezesinski, J. Janek, M. Fröba, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2016**, *7*, 1229–1240.
- [71] P. A. Kallenberger, F. J. Brieler, K. Posern, M. Fröba, *Chem. Ing. Tech.* **2016**, *88*, 379–384.
- [72] G. Tabacchi, *ChemPhysChem* **2018**, 1–50.
- [73] K. Moller, T. Bein, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2950–2963.
- [74] N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 789–800.
- [75] W. Wang, J. E. Lofgreen, G. A. Ozin, *Small* **2010**, *6*, 2634–2642.
- [76] F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 608–20.
- [77] M. Sohmiya, K. Saito, M. Ogawa, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16*, 54201.
- [78] J. Zhang, G. Liu, J. Jonas, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3478–3480.
- [79] C. Chachaty, J. P. Korb, J. R. C. Van der Maarel, W. Bras, P. Quinn, *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 4778–4793.
- [80] L. R. Pratt, A. Pohorille, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2671–2692.
- [81] D. I. Fried, D. Bednarski, M. Dreifke, F. J. Brieler, M. Thommes, M. Fröba, *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 2341–2349.
- [82] N. Yu, R. Z. Wang, L. W. Wang, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2013**, *39*, 489–514.
- [83] F. Franks, *Water: A Matrix of Life*, The Royal Society Of Chemistry, Cambridge, UK, **2000**.
- [84] W. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2002**, *31*.
- [85] M. Chaplin, “Water Structure and Science,” can be found under

- [http://www1.lsbu.ac.uk/water/water\\_structure\\_science.html](http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_structure_science.html), **2018**.
- [86] K. Roth, *Chem. Unserer Zeit* **2013**, *47*, 108–121.
- [87] P. Rademacher, *Chem. Unserer Zeit* **2013**, *47*, 24–31.
- [88] E. B. Mpemba, D. G. Osborne, *Phys. Educ.* **1969**, *4*, 172–175.
- [89] Akistotle, *Meteorologica*, Harvard University Press, London, **1951**.
- [90] D. Auerbach, *Am. J. Phys.* **1995**, *63*, 882.
- [91] M. L. Huggins, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 163–168.
- [92] E. Riedel, C. Janniak, *Anorganische Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin, **2011**.
- [93] C. Röhr, “2.2. Wasserstoffverbindungen,” can be found under [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/oxide\\_2\\_2.html](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/oxide_2_2.html), **2018**.
- [94] P. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogasawara, L. a Näslund, T. K. Hirsch, L. Ojamäe, P. Glatzel, et al., *Science* **2004**, *304*, 995–999.
- [95] M. K. Hazra, S. Roy, B. Bagchi, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 18C501.
- [96] A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8998.
- [97] M. F. Chaplin, *Biophys. Chem.* **2000**, *83*, 211–221.
- [98] K. Amann-Winkel, R. Böhmer, F. Fujara, C. Gainaru, B. Geil, T. Loerting, *Rev. Mod. Phys.* **2016**, *88*, 1–20.
- [99] C. E. Bertrand, Y. Zhang, S.-H. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 721–45.
- [100] F. Perakis, K. Amann-Winkel, F. Lehmkuhler, M. Sprung, D. Mariedahl, J. A. Sellberg, H. Pathak, A. Späh, F. Cavalca, D. Schlesinger, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114*, 8193–8198.
- [101] T. Loerting, K. Winkel, M. Seidl, M. Bauer, C. Mitterdorfer, P. H. Handle, C. G. Salzmann, E. Mayer, J. L. Finney, D. T. Bowron, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 8783.
- [102] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwinska-Bartkowiak, *Rep. Prog.*

- Phys.* **1999**, *62*, 1573–1659.
- [103] S. Jähnert, F. Vaca Chávez, G. E. Schaumann, A. Schreiber, M. Schönhoff, G. H. Findenegg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6039–6051.
- [104] H. Christenson, *J. Phys. Condens. Matter* **2001**, *13*, R95–R133.
- [105] A. Schreiber, I. Ketelsen, G. H. Findenegg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1185–1195.
- [106] G. H. Findenegg, S. Jähnert, D. Akcakayiran, A. Schreiber, *Chem. Phys. Chem.* **2008**, *9*, 2651–2659.
- [107] C. Alba-Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwinska-Bartkowiak, *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, *18*, R15–68.
- [108] K. Morishige, H. Iwasaki, *Langmuir* **2003**, *19*, 2808–2811.
- [109] Y. Hiejima, M. Yao, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, 7903–7908.
- [110] S. Jähnert, Untersuchung von Reinen Stoffen in Periodisch Mesoporösen Silikamaterialien Mit Thermophysikalischen Methoden Und In-Situ Röntgenkleinwinkelstreuung, **2008**.
- [111] M. Erko, D. Wallacher, A. Hoell, T. Hauss, I. Zizak, O. Paris, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 3852–8.
- [112] P. Gallo, M. Rovere, S.-H. Chen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 729–733.
- [113] A. A. Milischuk, B. M. Ladanyi, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, DOI 10.1063/1.3657408.
- [114] D. T. Limmer, D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 137-.
- [115] M. Erko, G. H. Findenegg, N. Cade, A. G. Michette, O. Paris, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 104205.
- [116] D. Liu, Y. Zhang, C.-C. Chen, C.-Y. Mou, P. H. Poole, S.-H. Chen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 9570–9574.
- [117] J. Dore, *Chem. Phys.* **2000**, *258*, 327–347.

- [118] Y. Zhang, A. Faraone, W. a Kamitakahara, K. Liu, C. Mou, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2011**, *108*, 12206–12211.
- [119] A. P. Willard, D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 18C519.
- [120] I. Moskowitz, M. A. Snyder, J. Mittal, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 18C532.
- [121] M. Aso, K. Ito, H. Sugino, K. Yoshida, T. Yamada, O. Yamamuro, S. Inagaki, T. Yamaguchi, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 289–305.
- [122] K. Yoshida, T. Yamaguchi, S. Kittaka, M. C. Bellissent-Funel, P. Fouquet, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, DOI 10.1063/1.2961029.
- [123] V. Crupi, D. Majolino, P. Migliardo, V. Venuti, M. C. Bellissent-Funel, *Molec. Phys.* **2003**, *101*, 3323–3333.
- [124] M. Bellissent-Funel, *J. Phys. Condens. Matter* **2001**, *13*, 9165–9177.
- [125] E. Liu, J. C. Dore, J. B. W. Webber, D. Khushalani, S. Jähnert, G. H. Findenegg, T. Hansen, *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, *18*, 10009–10028.
- [126] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner Studienbücher Chemie, Wiesbaden, **2007**.
- [127] L. Smart, E. Moore, *Einführung in Die Festkörperchemie*, Vieweg, Braunschweig, **1997**.
- [128] J. Silvestre-Albero, A. M. Silvestre-Albero, P. L. Llewellyn, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16885–16889.
- [129] M. Thommes, K. A. Cychosz, *Adsorption* **2014**, *20*, 233–250.
- [130] J. Landers, G. Y. Gor, A. V. Neimark, *Colloids Surf., A* **2013**, *437*, 3–32.
- [131] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [132] L. Jelinek, E. sz Kováts, *Langmuir* **1994**, *10*, 4225–4231.
- [133] A. V. Kiselev, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1961**, *15*, 99–124.
- [134] A. V. Kiselev, B. V. Kuznetsov, S. N. Lanin, *J. Colloid Interface Sci.* **1979**, *69*, 148–156.

- [135] A. C. Zettlemoyer, *Hydrophobic Surfaces*, Academic Press, Inc., London, **1968**.
- [136] L. Alzamora, S. Contreras, J. Cortés, *J. Colloid Interface Sci.* **1975**, *50*, 503–507.
- [137] P. B. Barraclough, P. G. Hall, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1978**, *74*, 1360–1372.
- [138] A. Cauvel, D. Brunel, F. DiRenzo, E. Garrone, B. Fubini, *Langmuir* **1997**, *13*, 2773–2778.
- [139] H. Naono, M. Hakuman, T. Tanaka, N. Tamura, K. Nakai, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *225*, 411–420.
- [140] M. Thommes, J. Morell, K. A. Cychosz, M. Fröba, *Langmuir* **2013**, *29*, 14893–14902.
- [141] M. Thommes, J. Pérez-Ramírez, S. Mitchell, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 18816–18823.
- [142] M. Thommes, C. Morlay, R. Ahmad, J. P. Joly, *Adsorption* **2011**, *17*, 653–661.
- [143] E. Z. Pina-Salazar, K. Urita, T. Hayashi, R. Futamura, F. Vallejos-Burgos, J. Włoch, P. Kowalczyk, M. Wiśniewski, T. Sakai, I. Moriguchi, et al., *Langmuir* **2017**, *33*, 11180–11188.
- [144] S. Saliba, P. Ruch, W. Volksen, T. P. Magbitang, G. Dubois, B. Michel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *226*, 221–228.
- [145] H. Li, M. Ai, B. Liu, S. Zheng, G. Zong, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *143*, 1–5.
- [146] S. Maaz, M. Rose, R. Palkovits, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *220*, 183–187.
- [147] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *180*, 623–624.
- [148] A. Galarneau, M. Nader, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8268–8277.
- [149] H. Yanagihara, K. Yamashita, A. Endo, H. Daiguji, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21795–21802.
- [150] F. S. Baker, K. S. W. Sing, *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, *55*, 605–613.

- [151] E.-P. Ng, S. Mintova, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *114*, 1–26.
- [152] M. Park, S. Komarneni, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *25*, 75–80.
- [153] X. S. Zhao, G. Q. Lu, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1556–1561.
- [154] T. Kimura, S. Saeki, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Langmuir* **1999**, *15*, 2794–2798.
- [155] T. Kimura, K. Kuroda, Y. Sugahara, K. Kuroda, *J. Porous Mat.* **1998**, *5*, 127–132.
- [156] P. Van Der Voort, M. Baltes, E. F. Vansant, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10102–10108.
- [157] X. S. Zhao, G. Q. Lu, X. Hu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *41*, 37–47.
- [158] C. M. Bambrugh, R. C. T. Slade, R. T. Williams, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *129*, 617–622.
- [159] J. Hagymassy, S. Brunauer, R. S. Mikhail, *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *29*, 485–491.
- [160] M. W. Anderson, J. Klinowski, *Zeolites* **1986**, *6*, 455–466.
- [161] J. Weitkamp, C. H. Berke, A. Kiss, P. Kleinschmit, *Chem. Ing. Tech.* **1991**, *63*, 623–625.
- [162] K. Morishige, M. Shikimi, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 7821–7824.
- [163] N. B. Vargaftik, B. N. Volkov, L. D. Voljak, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1983**, *12*, 817–820.
- [164] T. Ohba, K. Kaneko, *Langmuir* **2011**, *27*, 7609–7613.
- [165] T. Horikawa, T. Sekida, J. Hayashi, M. Katoh, D. D. Do, *Carbon N. Y.* **2011**, *49*, 416–424.
- [166] T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14964–14969.
- [167] T. Kimura, H. Kanoh, T. Kanda, T. Ohkubo, Y. Hattori, Y. Higaonna, R. Denoyel, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14043–14048.
- [168] T. Horikawa, N. Sakao, D. D. Do, *Carbon N. Y.* **2013**, *56*, 183–192.

- [169] C. Röhr, "NMR-Spektroskopie," can be found under [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/methoden\\_I\\_3.xhtml](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/methoden_I_3.xhtml), **2018**.
- [170] D. C. Apperley, R. K. Harris, P. Hodgkinson, *Solid State NMR: Basic Principles and Practice*, Momentum Press LLC, New York, **2012**.
- [171] B.-J. van Rossum, C. P. de Groot, V. Ladizhansky, S. Vega, H. J. M. de Groot, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3465–3472.
- [172] D. P. Burum, A. Bielecki, *J. Magn. Reson.* **1991**, *94*, 645–652.
- [173] J. Brus, A. Jegorov, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3955–3964.
- [174] M. T. Janicke, C. C. Landry, S. C. Christiansen, D. Kumar, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6940–6951.
- [175] K. R. Brownstein, C. E. Tarr, *J. Magn. Reson.* **1977**, *26*, 17–24.
- [176] J.-P. Korb, A. Delville, S. Xu, G. Demeulenaere, P. Costa, J. Jonas, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 7074–7081.
- [177] K. S. Han, X. Wang, S. Dai, E. W. Hagaman, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15754–15762.
- [178] G. Buntkowsky, H. Breitzke, A. Adamczyk, F. Roelofs, T. Emmler, E. Gedat, B. Grünberg, Y. Xu, H.-H. Limbach, I. Shenderovich, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 4843–4853.
- [179] M. Dvoyashkin, A. Khokhlov, S. Naumov, R. Valiullin, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *125*, 58–62.
- [180] M. Perez, *Scr. Mater.* **2005**, *52*, 709–712.
- [181] C. J. Gommel, Gibbs-Thomson's Relations and Related Phenomena, **2013**.
- [182] T. C. Maloney, *Messen Der Porengrößenverteilung Mittels DSC*, **2000**.
- [183] R. Schmidt, E. W. Hansen, M. Stoecker, D. Akporiaye, O. H. Ellestad, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4049–4056.
- [184] D. Akporiaye, E. W. Hansen, R. Schmidt, M. Stocker, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*,

1926–1928.

- [185] H. A. Resing, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 669.
- [186] K. Overloop, L. Vangerven, *J. Magn. Reson. Ser. A* **1993**, *101*, 179–187.
- [187] A. H. Compton, *Secondary Radiations Produced by X-Rays*, National Research Council Of The National Academy Of Sciences, Washington, D. C., **1922**.
- [188] M. Cooper, P. Mijnaerends, N. Shiotani, N. Sakai, A. Bansil, *X-Ray Compton Scattering*, Oxford University Press, Oxford, **2004**.
- [189] F. Lehmkuhler, A. Sakko, I. Steinke, C. Sternemann, M. Hakala, C. J. Sahle, T. Buslaps, L. Simonelli, S. Galambosi, M. Paulus, et al., *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21009–21015.
- [190] F. Lehmkuhler, Y. Forov, T. Büning, C. J. Sahle, I. Steinke, K. Julius, T. Buslaps, M. Tolan, M. Hakala, C. Sternemann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 6925–6930.
- [191] R. Ryoo, J. M. Kim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 711–712.
- [192] F. Kleitz, D. Liu, G. M. Anilkumar, I.-S. Park, L. A. Solovyov, A. N. Shmakov, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14296–14300.
- [193] S. Martens, R. Ortmann, F. J. Brieler, C. Pasel, Y. J. Lee, D. Bathen, M. Fröba, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 632–640.
- [194] M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15176–15177.
- [195] “BioByte - Bio-Loom products,” can be found under <http://biobyte.com/bb/prod/bioloom.html>, **2018**.
- [196] M. Beretta, J. Morell, P. Sozzani, M. Fröba, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2495–2497.
- [197] P. Kowalczyk, A. Ciach, A. V. Neimark, *Langmuir* **2008**, *24*, 6603–6608.
- [198] G. Y. Gor, A. V. Neimark, *Langmuir* **2010**, *26*, 13021–13027.
- [199] J. Depasse, A. Watillon, *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, *33*, 430–438.
- [200] S. El Mourabit, M. Guillot, G. Toquer, J. Cambedouzou, F. Goettmann, A. Grandjean, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 10916–10924.

- [201] R. Ryoo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 317–320.
- [202] M. V Landau, S. P. Varkey, M. Herskowitz, O. Regev, S. Pevzner, T. Sen, Z. Luz, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *33*, 149–163.
- [203] Y. Goto, S. Inagaki, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *89*, 103–108.
- [204] V. Rebbin, A. Rothkirch, M. Fröba, S. S. Funari, *Chem. Mat.* **2010**, *22*, 3746–3751.
- [205] K. Morishige, H. Fujii, M. Uga, D. Kinukawa, *Langmuir* **1997**, *13*, 3494–3498.
- [206] D. H. Everett, *The Solid-Gas Interface*, Marcel Dekker, Inc., New York, **1967**.
- [207] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Adsorption* **2000**, *6*, 47–51.
- [208] G. A. Tompsett, L. Krogh, D. W. Griffin, W. C. Conner, *Langmuir* **2005**, *21*, 8214–8225.
- [209] J. M. Esparza, M. L. Ojeda, A. Campero, A. Domínguez, I. Kornhauser, F. Rojas, A. M. Vidales, R. H. López, G. Zgrablich, *Colloids Surf., A* **2004**, *241*, 35–45.
- [210] M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2942–2949.
- [211] I. G. Shenderovich, G. Buntkowsky, A. Schreiber, E. Gedat, S. Sharif, J. Albrecht, N. S. Golubev, G. H. Findenegg, H.-H. Limbach, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11924–11939.
- [212] D. K. Smith, *Chemistry Data Book*, The University Of York, York, **2011**.
- [213] M. Erko, D. Wallacher, O. Paris, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, DOI 10.1063/1.4764536.
- [214] E. Levy, A. I. Kolesnikov, J. Li, Y. Mastai, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 71–77.
- [215] J. M. Baker, J. C. Dore, P. Behrens, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6226–6229.
- [216] K. Morishige, H. Uematsu, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, DOI 10.1063/1.1836756.
- [217] F. Mallamace, M. Broccio, C. Corsaro, A. Faraone, D. Majolino, V. Venuti, L. Liu, C.-Y. Mou, S.-H. Chen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 424–428.
- [218] F. Mallamace, C. Branca, M. Broccio, C. Corsaro, C.-Y. Mou, S.-H. Chen, *Proc. Natl.*

*Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 18387–18391.

- [219] T. Zavada, R. Kimmich, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 6929–6939.
- [220] E. Gedat, A. Schreiber, J. Albrecht, T. Emmeler, I. Shenderovich, G. H. Findenegg, H. H. Limbach, G. Buntkowsky, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1977–1984.
- [221] J. Seyed-Yazdi, H. Farman, J. C. Dore, J. B. W. Webber, G. H. Findenegg, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 205108.
- [222] M. Alcoutlabi, G. B. McKenna, *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, *17*, R461–R524.
- [223] C. Faivre, D. Bellet, G. Dolino, *Eur. Phys. J. B* **1999**, *7*, 19–36.
- [224] G. Dosseh, Y. Xia, C. Alba-Simionesco, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6445–6453.
- [225] K. Morishige, K. Kawano, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 11023–11029.
- [226] J. Deschamps, F. Audonnet, N. Brodie-Linder, M. Schoeffel, C. Alba-Simionesco, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1440–1443.
- [227] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [228] L. Zhao, K. Ma, Z. Yang, *Int. J. Mol. Sci.* **2015**, *16*, 8454–8489.
- [229] V. Fuentes-Landete, C. Mitterdorfer, J. Bernard, A. Bogdan, M. Seidl, K. Amann-Winkel, J. Stern, P. H. Handle, G. N. Ruiz, S. Fuhrmann, et al., *Crystalline and Amorphous Ices*, IOS Press, Bologna, **2015**.
- [230] K. Amann-Winkel, M.-C. Bellissent-Funel, L. E. Bove, T. Loerting, A. Nilsson, A. Paciaroni, D. Schlesinger, L. Skinner, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7570–7589.
- [231] T. Loerting, C. Salzmann, I. Kohl, E. Mayer, A. Hallbrucker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5355–5357.
- [232] J. Seyed-Yazdi, H. Farman, J. C. Dore, J. B. W. Webber, G. H. Findenegg, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 205108.
- [233] M. Jazdzewska, M. M. Sliwinska-Bartkowiak, A. I. Beskrovnyy, S. G. Vasilovskiy, S. W. Ting, K. Y. Chan, L. Huang, K. E. Gubbins, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 9008–9013.

- [234] J. Zhu, Z. Quan, Y.-S. Lin, Y.-B. Jiang, Z. Wang, J. Zhang, C. Jin, Y. Zhao, Z. Liu, C. J. Brinker, et al., *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6554–8.
- [235] W. Hammond, E. Prouzet, S. D. Mahanti, T. J. Pinnavaia, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 19–25.
- [236] J. B. Mietner, F. J. Brieler, Y. J. Lee, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 12519 – 12523.
- [237] J. B. Mietner, F. J. Brieler, Y. J. Lee, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12348–12351.
- [238] J. Trébosc, J. W. Wiench, S. Huh, V. S.-Y. Lin, M. Pruski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3057–3068.
- [239] M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 1463–1475.
- [240] M. F. Harrach, B. Drossel, W. Winschel, T. Gutmann, G. Buntkowsky, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 28961–28969.
- [241] C. Mattea, R. Kimmich, I. Ardelean, S. Wonorahardjo, G. Farrher, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 10648–10656.
- [242] R. Kimmich, *Strange Kinetics, Porous Media, and NMR*, **2002**.
- [243] G. Liu, Y. Li, J. Jonas, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 6892–6901.
- [244] J.-P. Korb, S. Xu, J. Jonas, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 2411.
- [245] B. Grünberg, T. Emmler, E. Gedat, I. Shenderovich, G. H. Findenegg, H.-H. Limbach, G. Buntkowsky, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5689–5696.
- [246] D. R. Kinney, I.-S. Chuang, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6786–6794.
- [247] C. C. Liu, G. E. Maciel, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 1401–1407.
- [248] E. de la Caillerie, M. Raouf Aimeur, Y. El Kortobi, A. Pierre Legrand, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *194*, 434–439.
- [249] F. Uhlig, H. C. Marsmann, *Gelest Cat.* **2008**, 208–222.
- [250] B. Alonso, C. Marichal, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3808–3820.

- [251] C. G. Pantano, A. K. Singh, H. Zhang, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1999**, *14*, 7–25.
- [252] Y. Goto, N. Mizoshita, O. Ohtani, T. Okada, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4495–4498.
- [253] W. Kolodziejski, J. Klinowski, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 613–628.
- [254] K. Shea, D. Loy, O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6700–6710.
- [255] J. T. A. Jones, C. D. Wood, C. Dickinson, Y. Z. Khimyak, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3385–3397.
- [256] J. B. Mietner, M. Fröba, R. Valiullin, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 12673–12680.
- [257] J. G. Dash, A. W. Rempel, J. S. Wettlaufer, *Rev. Mod. Phys.* **2006**, *78*, 695–741.
- [258] S. Takahara, N. Sumiyama, S. Kittaka, T. Yamaguchi, M. C. Bellissent-Funel, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11231–11239.
- [259] P. Zeigermann, S. Naumov, S. Mascotto, J. Kärger, B. M. Smarsly, R. Valiullin, *Langmuir* **2012**, *28*, 3621–3632.
- [260] M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 88–89.
- [261] V. Rebbin, M. Jakubowski, S. Pötz, M. Fröba, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *72*, 99–104.
- [262] V. Rebbin, R. Schmidt, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5210–5214.
- [263] G. Zhu, Q. Yang, D. Jiang, J. Yang, L. Zhang, Y. Li, C. Li, *J. Chromatogr. A* **2006**, *1103*, 257–264.
- [264] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, H. E. Stanley, *Nature* **1992**, *360*, 324–328.
- [265] G. F. Reiter, A. Deb, Y. Sakurai, M. Itou, V. G. Krishnan, S. J. Paddison, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 1–5.
- [266] G. F. Reiter, A. Deb, Y. Sakurai, M. Itou, A. I. Kolesnikov, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4433–4437.
- [267] M. Hakala, K. Nygård, S. Manninen, S. Huotari, T. Buslaps, A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, K. Hämäläinen, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 084504.

- [268] M. Hakala, K. Nygård, S. Manninen, L. G. M. Pettersson, K. Hämmäläinen, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 1–9.
- [269] K. Nygård, M. Hakala, S. Manninen, M. Itou, Y. Sakurai, K. Hämmäläinen, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 1–4.
- [270] L. C. M. van Gorkom, J. M. Hook, M. B. Logan, J. V. Hanna, R. E. Wasylshen, *Magn. Reson. Chem.* **1995**, *33*, 791–795.
- [271] R. Valiullin, *Diffusion NMR of Confined Systems: Fluid Transport in Porous Solids and Heterogeneous Materials*, The Royal Society Of Chemistry, Cambridge, UK, **2017**.
- [272] P. Galvosas, F. Stallmach, G. Seiffert, J. Kärgler, U. Kaess, G. Majery, *J. Magn. Reson.* **2001**, *151*, 260–268.
- [273] R. M. Cotts, M. J. R. Hdch, T. Sun, J. T. I. Markert, *J. Magn. Reson.* **1989**, *83*, 252–266.
- [274] P. N. Sen, *Concepts Magn. Reson. Part A* **2004**, *23*, 1–21.
- [275] K. Nygård, M. Hakala, T. Pylkkänen, S. Manninen, T. Buslaps, M. Itou, A. Andrejczuk, Y. Sakurai, M. Odelius, K. Hämmäläinen, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 154508.
- [276] U. Ciesla, M. Fröba, G. Stucky, F. Schüth, *Chem. Mat.* **1999**, 227–234.
- [277] D. a. Jaeger, S. G. G. Russell, H. Shinozaki, *J. Org. Chem.* **1994**, 7544–7548.
- [278] D. B. G. Williams, M. Lawton, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8351–8354.
- [279] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216–51.
- [280] Y. Lim, Y. Park, Y. Kang, D. Y. Jang, J. H. Kim, J. Kim, A. Sellinger, D. Y. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1375–1382.
- [281] F. J. Brieler, M. Fröba, L. Chen, P. J. Klar, W. Heimbrot, N.-A. Von, A. Loidl, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 185–194.
- [282] “Merck Millipore Produktkatalog,” can be found under

<http://www.merckmillipore.com/DE/de>, **2018**.

- [283] "Wako Chemicals Produktkatalog," can be found under <http://www.wako-chemicals.de/>, **2018**.
- [284] "Carl Roth Produktkatalog," can be found under <https://www.carlroth.com/en/en>, **2018**.
- [285] "Sigma-Aldrich Produktkatalog," can be found under <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemical-synthesis/chemical-synthesis-catalog.html>, **2018**.
- [286] "ABCR Produktkatalog," can be found under <https://www.abcr.de/>, **2018**.
- [287] "GESTIS-Stoffdatenbank," can be found under <https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>, **2018**.