

**Komposit-Materialien als thermochemische Energiespeicher:
Synthese und Charakterisierung von Salzhydraten in
hierarchisch strukturierten nanoporösen Wirtstrukturen**

Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
Fachbereich Chemie, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
der Universität Hamburg

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaft

Dr. rer. nat.

Vorgelegt von

MATEUSZ ROGACZEWSKI

Hamburg 2019

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2013 bis März 2019 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. MICHAEL FRÖBA am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. MICHAEL FRÖBA
2. Gutachter: JProf. Dr. SIMONE MASCOTTO
Datum der Disputation: 24.05.2019

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

MATEUSZ ROGACZEWSKI

Danksagung

Ich bedanke mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. MICHAEL FRÖBA für die interessante und aktuelle Aufgabenstellung. Besonders die gute Unterstützung im Verlauf der Arbeit und das entgegengebrachte Vertrauen halfen mir für das Gelingen dieser Arbeit.

Bei JProf. Dr. SIMONE MASCOTTO möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens, die Zusammenarbeit und die guten Gespräche bedanken.

Prof. Dr. MICHAEL STEIGER und Prof. Dr. Dr. h.c. mult. WITTKO FRANCKE danke ich für die Bereitschaft der Prüfungskommission meiner Disputation beizuwohnen. Prof. Dr. MICHAEL STEIGER gilt außerdem mein Dank für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung im Rahmen des ThessaPor Projekts.

Dr. FELIX BRIELER danke ich für seine Arbeit als Untergruppenleiter, die damit verbundene stetige Bereitschaft wissenschaftliche Fragestellungen zu diskutieren und für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Ebenfalls für Vorschläge zur Korrektur bedanke ich mich bei KARIN SAß-BLAUHUT, NILS DUCKSTEIN und MAIKE BLAUHUT.

Viele Menschen haben erheblich zu dieser Arbeit beigetragen, indem sie an der Analytik meiner Proben beteiligt waren. SANDRA KÖNIG danke ich für die zahlreichen Sorptionsmessungen, ISABELLE NEVOIGT für die Röntgenpulverdiffraktometrie, UTA SAZAMA für TG-Messungen, Renate Walter für REM-Aufnahmen, Dr. YOUNG JOO LEE für die NMR-Messungen, Dr. KONRAD POSERN für die kalorimetrischen Messungen und allen die in Vertretung der hier namentlich genannten Personen Analytik an meinen Proben durchgeführt haben.

Außerdem möchte ich mich bei meinen aktuellen und ehemaligen Labor- und Bürokollegen MALINA BILO, TAMÁS SIMON, EVA GJUZI, TORBEN SICK und PATRICK FUNNEMANN für die entspannte Atmosphäre und die vielen nicht immer ausschließlich fachlichen Gespräche bedanken.

Ich bedanke mich bei SYLWIA RICHTER, MAREIKE EMMEL, CARL DITTMER, NATASCHA SPEIL, JIL RÜTER, MARIE OEST und PATRICK FUNNEMANN, die mich als Praktikanten und Hilfswissenschaftler im Labor unterschützt haben.

Der gesamten Arbeitsgruppe FRÖBA danke ich für die gemeinsame Zeit und besonders für die immerwährende Hilfsbereitschaft und die hervorragende Unterstützung.

Danksagung

Auch die Unterstützung außerhalb der Universität war für das Gelingen dieser Arbeit von großer Wichtigkeit. Daher danke ich meinen Freunden NILS, TIM, LINO, ADEM, SERGEJ K., SERGEJ D. und QAIS für den sehr guten Ausgleich zum Arbeitsalltag. Meinen Eltern und meinem Bruder danke ich für die Unterstützung und dafür, dass sie mich begleitet und an mich geglaubt haben. Ganz besonders danke ich MAIKE, die mich bedingungslos und geduldig über die gesamte Zeit unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	XI
1 Einleitung	1
1.1 Thermochemie	4
1.2 Thermochemische Energiespeicher	9
1.2.1 Sensible Energiespeicher	10
1.2.2 Latente Energiespeicher	11
1.2.3 Thermochemische Energiespeicher	12
1.3 Poröse Wirtstrukturen	17
1.3.1 Templatgesteuerte Synthesen	17
1.3.1.1 Endotemplatsynthese geordneter mesoporöser Materialien	20
1.3.1.2 Endotemplatsynthese geordneter mesoporöser Kohlenstoffe	22
1.3.1.3 Exotemplatsynthese geordneter mesoporöser Materialien	26
1.3.1.4 Exotemplatsynthese inverser Kohlenstoff-Opalen	27
1.3.1.5 KOH-Aktivierung von Kohlenstoffen	38
1.3.2 Herstellung poröser Gläser	40
1.3.2.1 Hierarchisch strukturierte poröse Gläser	44
1.3.2.2 Pseudomorphe Transformation	50
1.4 Imprägnierung poröser Matrices mit Salzlösungen	58
2 Aufgabenstellung	60
3 Analytische Methoden	62
3.1 Analyse der Porosität	62
3.1.1 Physisorption	62
3.1.1.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche	69
3.1.1.2 Bestimmung der Porengrößenverteilung	69
3.1.1.3 Wasserdampfsorption	71
3.1.2 Quecksilberporosimetrie	72
3.2 Analyse der thermochemischen Eigenschaften	76
	VII

Inhaltsverzeichnis

3.2.1 Thermische Analyse	76
3.2.2 Kalorimetrie	76
3.2.3 Differenzkalorimetrie	79
4 Ergebnisse und Diskussion	80
4.1 Hierarchisch nanoporöse inverse Kohlenstoff-Opale	80
4.1.1 Sphärische PMMA-Partikel	82
4.1.2 Kolloidale PMMA-Kristalle	85
4.1.3 Resol-basierter Präkursor	91
4.1.4 Imprägnierung	93
4.1.5 Thermopolymerisation und Carbonisierung	94
4.1.6 Charakterisierung	97
4.2 KOH-Aktivierung hierarchisch nanoporöser inverser Kohlenstoff-Opale	107
4.2.1 Verwendete inverse Kohlenstoff-Opale	107
4.2.2 KOH-Aktivierung	116
4.2.2.1 KOH-Aktivierung der inversen Kohlenstoff-Opale C ₇₀₀ und C ₂₄₀	116
4.2.2.2 KOH-Aktivierung unterschiedlich großer Monolithe	137
4.2.2.3 KOH-Aktivierung in Korund-Gefäßen unterschiedlicher Größe	140
4.2.3 Zusammenfassung der KOH-Aktivierung	143
4.3 Hierarchisch strukturierte MCM-41-CPGs	145
4.3.1 Pseudomorphe Transformation - Einfluss der CTAOH-Menge	145
4.3.2 Pseudomorphe Transformation - Einfluss des Ausgangs-CPGs	158
4.3.3 Pseudomorphe Transformation zu Al-MCM-41-CPGs	178
4.3.4 Zusammenfassung der pseudomorphen Transformation	201
4.4 Kompositmaterialien - Salze in Wirtstrukturen	202
4.4.1 Imprägnierung hierarchisch nanoporöser inverser Kohlenstoff-Opale	204
4.4.2 Imprägnierung hierarchisch strukturierter (Al-)MCM-41-CPGs	217
4.4.3 Kalorimetrische Untersuchungen	249
4.4.3.1 Komposite hierarchisch nanoporöser inverser Kohlenstoff-Opale	249

4.4.3.2 Komposite hierarchisch strukturierter CPGs	258
5 Zusammenfassung	294
6 Summary	299
7 Experimenteller Teil	304
7.1 Messgeräte	304
7.1.1 Elektronenmikroskopie	304
7.1.2 Physisorption	304
7.1.3 Quecksilberporosimetrie	305
7.1.4 Röntgenpulver-Diffraktometrie	305
7.1.5 Thermoanalyse	305
7.1.6 Kalorimetrie	305
7.2 Sphärische PMMA-Partikel	306
7.2.1 PMMA-Partikel mit Durchmessern von etwa 840 μm	306
7.2.2 PMMA-Partikel mit Durchmessern von etwa 450 nm	306
7.2.3 Aufarbeitung von PMMA-Partikeln	306
7.3 Kolloidale PMMA-Kristalle	306
7.4 Resol-Präkursor	307
7.5 Hierarchisch nanoporöse inverse Kohlenstoff-Opale	307
7.5.1 Herstellung hierarchisch nanoporöser inverser Kohlenstoff-Opale	307
7.5.2 KOH-Aktivierung hierarchisch nanoporöser inverser Kohlenstoff-Opale	308
7.6 Pseudomorphe Transformation von CPGs	309
7.6.1 CTAOH-Lösung	309
7.6.2 CPG zu MCM-41	309
7.6.3 CPG zu Al-MCM-41	309
8 Anhang	310
8.1 Abbildungen	310
8.2 Chemikalienverzeichnis	316
8.3 KMR-Substanzen	318

Inhaltsverzeichnis

8.4 Publikationen	319
8.5 Vorträge, Poster, Workshops	319
8.5.1 Vorträge	319
8.5.2 Poster	319
8.5.3 Workshops	320

Abkürzungsverzeichnis

3DOM	dreidimensional geordnet makroporös (engl.: <i>three-dimensional ordered macroporous</i>)
AMM	amorphe mikroporöse Metalloxide
AIBA	2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin) Dihydrochlorid
BET	BRUNAUER-EMMETT-TELLER
BJH	BARETT-JOYNER-HALENDA
CMC	kritische Mizellbildungskonzentration (engl.: <i>critical micelle concentration</i>)
CMK	<i>Carbon Mesostructured by Korea Advanced Institute of Science and Technology</i>
CPGs	kontrolliert poröse Gläser (engl.: <i>Controlled Pore Glasses</i>)
CTA ⁺	Cetyltrimethylammoniumkation
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CTAOH	Cetyltrimethylammoniumhydroxid
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTA	Differenz-Thermoanalyse
EISA	Verdampfungs-induzierte Selbstorganisation (engl.: <i>Evaporation Induced Self-Assembly</i>)
g	gasförmig (engl.: <i>gaseous</i>)
HK	HORVATH-KAWAZOE
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
hdp	hexagonal-dichteste Kugelpackung
kdp	kubisch-dichteste Kugelpackung

Abkürzungsverzeichnis

l	flüssig (engl.: <i>liquid</i>)
MCM	<i>Mobil Composition of Matter</i>
MMA	Methylmethacrylat
MTS	Mizellen templatisierte Silicastruktur
NLDFT	<i>non-local</i> Dichtefunktionaltheorie
PALS	Positronenvernichtungs-Lebensdauerspektroskopie (engl.: <i>Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy</i>)
PCM	Phasenwechselmaterial (engl.: <i>phase change materials</i>)
PEO	Polyethylenoxid
PF-Harz	Phenol-Formaldehyd-Harz
PMMA	Polymethylmethacrylat
PPO	Polypropylenoxid
PS	Polystyrol
PS-P4VP	Polystyrol-block-poly(4-vinylpyridin)
PVG	poröses VYCOR®-Glas
PVP	Polyvinylpyrrolidon
QSDFT	<i>quenched solid</i> Dichtefunktionaltheorie
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF-Harz	Resorcin-Formaldehyd-Harz
rpm	Umdrehungen pro Minute (engl.: <i>rounds per minute</i>)
s	fest (engl.: <i>solid</i>)
SBA	<i>Santa Barbara Amorphous</i>
SDA	strukturdirigierende Agentien
TA	thermische Analyse

TGA	thermogravimetrische Analyse
TLCT	echter Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (engl.: <i>true liquid crystal templating</i>)
VPI	<i>Virginia Polytechnic Institute</i>

1 Einleitung

In Industriestaaten ist die kontinuierliche Verfügbarkeit von Elektrizität und Wärme ein wichtiger Standard. Zudem entsteht durch das rasche Wirtschaftswachstum einiger Schwellenländer wie China und Indien und dem stetig zunehmenden Anstieg der Weltbevölkerung, einhergehend mit der Forderung Elektrizität für alle zugänglich zu machen, ein kontinuierlich wachsender Energiebedarf.

Zur Deckung des gegenwärtigen Bedarfs werden aufgrund der leichten Förderbarkeit und der hohen Energiedichte fossile Rohstoffe wie Mineralöl, Kohle und Erdgas in großen Mengen verwendet. Neben der Problematik der Endlichkeit der genutzten Ressourcen führt diese Art der Energiegewinnung zu einer sehr hohen Emission des Treibhausgases Kohlendioxid, wodurch der Klimawandel der Erde maßgeblich beeinflusst wird.

Eine weitere hocheffiziente jedoch sehr umstrittene Energiequelle stellt die Kernenergie dar. Der hierfür primär genutzte Energieträger ²³⁵Uran ist ebenfalls fossil und trotz sehr hoher Sicherheitsstandards ist mit dieser Art der Energieerzeugung ein Restsicherheitsrisiko verbunden. Die Bundesregierung hat im Herbst 2010 im Zuge der Energiewende der Kernenergie eine temporäre Brückenfunktion zugeschrieben, bis die Zuverlässigkeit und Wirtschaftlichkeit der erneuerbaren Energien gegeben ist. Nach der Havarie des Kernkraftwerks Fukushima in Japan im März 2011 beschloss die Bundesregierung die Energiewende zu beschleunigen und im Zuge dessen die derzeit letzten acht aktiven Kernkraftwerke in Deutschland schrittweise bis zum Jahr 2022 abzuschalten.¹

Aus diesen Gründen ist es notwendig die Nutzung von regenerativen Energiequellen zu erweitern und zu optimieren. Nur 13.2 % des Primärenergieverbrauches im Jahre 2017 in Deutschland wurden durch erneuerbare Energien aufgebracht. Der Anteil der Kernenergie lag mit 6.1 % schon deutlich niedriger (Abbildung 1). Das sukzessive Abschalten der Kernkraftwerke soll weitestgehend durch die Erweiterung des Sektors der erneuerbaren Energien kompensiert werden. Der maßgebliche Anteil der Primärenergie wird nach wie vor aus fossilen Energieträgern gewonnen werden. Im Jahre 2050 soll der Anteil an erneuerbaren Energien allerdings 60 % der gesamten Primärenergie betragen.¹

¹ Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, www.bmwi.de, letzter Zugriff **11.03.2019**.

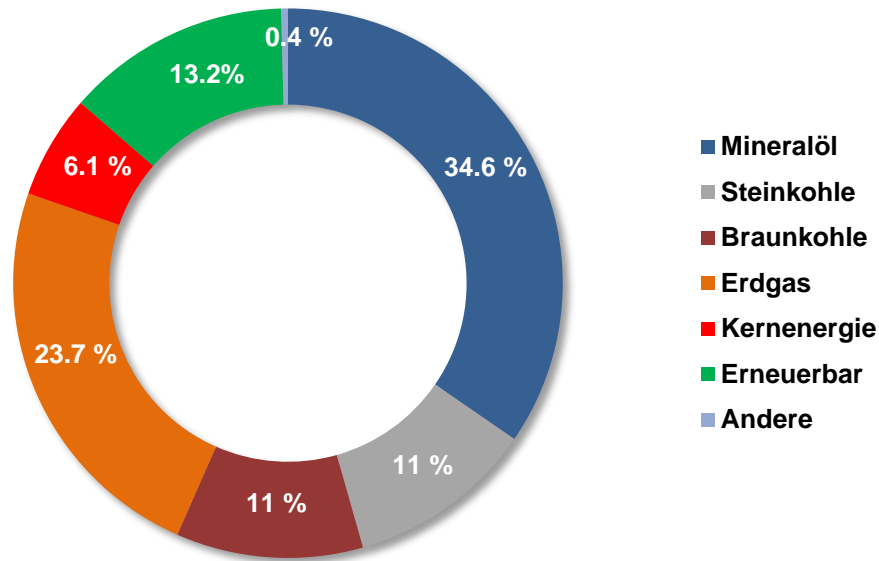


Abbildung 1: Primärenergieverbrauch in Deutschland im Jahre 2017. Primärenergie definiert sich als die von natürlichen, noch nicht verarbeiteten stammenden Energieträgern.¹

Einen deutlich signifikanteren Anteil haben erneuerbare Energiequellen am Bruttostromverbrauch (die von einem Staat erzeugte oder eingeführte Gesamtstrommenge abzüglich der ausgeführten Energiemengen) in Deutschland, welcher im Jahre 2017 33.3 % betrug und insbesondere durch den starken Ausbau der Photovoltaik und der Windenergiegewinnung an Land und auf See stark anwächst. Bis zum Jahre 2025 soll der Anteil durch erneuerbare Energiequellen auf 40-45 % und bis zum Jahre 2030 gemäß der Vereinbarung im Koalitionsvertrag auf 65 % gesteigert werden.¹

Laut Bundesministerium für Wirtschaft und Energie betrug der Anteil an erneuerbaren Energien im Wärmesektor im Jahr 2017 13.9 % und liegt nahe dem festgelegten Ziel von 14 % bis zum Jahre 2020. Die bedeutendste Wärmequelle innerhalb der erneuerbaren Energien im Jahre 2017 mit einem Anteil von 87 % war die Biomasse.¹

Ein wichtiger Faktor dafür ist insbesondere die Diskontinuität der regenerativen Energiequellen wie Solarenergie, Windkraft und Wasserkraft. Für eine kontinuierliche Nutzung des Energiebedarfs aus diesen Quellen sind geeignete Speichersysteme erforderlich, die bei Leistungsspeaks, z.B. bei starken Winden oder starker Sonneneinstrahlung, überschüssige Energie abfangen und speichern können. Bei Bedarf können diese entladen und die Energie in ein System eingespeist werden. Mögliche Speichersysteme können zusammengefasst werden in elektrische und

elektrochemische Speicher, Pumpenspeicherwerke, Druckluftspeicherwerke, stoffliche Speicherung und Wärmespeicher. Die elektrischen und elektrochemischen Speicher haben aufgrund schlechter Skalierbarkeit und hoher Kosten kein geeignetes marktfähiges Potential. Pumpspeicherwerke lassen sich wirtschaftlich betreiben, bieten aber wenig Ausbaupotential. Große Druckluftspeicherkraftwerke werden industriell bislang nur in McIntosh (Washington Country, USA) sowie in Huntorf (Niedersachsen) betrieben und weisen einen verhältnismäßig geringen Wirkungsgrad von etwa 50 % auf. Sie befinden sich im Forschungsstadium zur potentiellen Erhöhung des Wirkungsgrades auf 70 %.²

Ein großes Potential besitzen die stofflichen Speicher. Der potentiell wichtigste Vertreter ist der Wasserstoff. Wasserstoff kann emissionsfrei durch Elektrolyse von Wasser gewonnen werden und hat gegenüber Benzin eine dreifach so hohe Energiedichte², jedoch ist die Speicherung nicht unproblematisch. Zur Speicherung stehen Salzkavernen, Porenspeicher, Flüssiggasspeicher und Niederdruck- sowie Hochdruckbehälter zur Verfügung. In Deutschland wurde die Speicherung in Salzkavernen bislang nicht realisiert, da dafür keine Erfahrungswerte vorliegen und die Literatur diesbezüglich sehr informationsarm ist. Auch Porenspeicher wurden für die Wasserstoffspeicherung bisher weltweit nicht realisiert, da die Eignung von der Dichtigkeit und Integrität der Reservoirs abhängig ist und womöglich Gasgemische und nicht reiner Wasserstoff bei der Desorption zur Verfügung stehen. Für solche Speichersysteme wird ein großes Potential vermutet und sie sind Bestandteil aktueller Forschung.²

Für den Gebäudesektor wurden in Europa im Jahre 2016 25.7 % der Energie konsumiert.³ Dabei wird der Hauptanteil der Energie für Raumheizung und die Warmwasseraufbereitung verwendet.⁴ Zur Erweiterung des Anteils aus regenerativen Energieressourcen für diesen Sektor können Wärmespeicher verwendet werden. Auch industrielle Prozesswärme kann durch Wärmespeicher recycelt werden. Klassifizieren lassen sich Wärmespeicher bezüglich ihrer Anwendung in Kurzzeit- und Langzeitspeicher und bezüglich der Technologie in die drei Typen sensible Wärmespeicher, latente Wärmespeicher und thermochemische Wärmespeicher.

² H.-P. BECK *et al.*, Abschlussbericht: Studie - Eignung von Speichertechnologien zum Erhalt der Systemsicherheit, Energie-Forschungszentrum Niedersachsen **2013**.

³ European Environment Agency, <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/final-energy-consumption-by-sector-9/assessment-4>, letzter Zugriff **27.03.2019**.

⁴ R. PARAMESHWARAN, S. KALAISELVAM, S. HARIKRISHNAN, A. ELAYAPERUMAL, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 2394-2433.

1 Einleitung

Kurzzeitspeicher finden beispielsweise Verwendung um industrielle Prozessabwärme kurzzeitig zu speichern und diese wieder in den Prozesskreislauf, häufig zur Luftvorwärmung, einzuspeisen. Langzeitspeicher finden beispielsweise Verwendung in der saisonalen Wärmespeicherung. Sowohl sensible als auch latente Wärmespeicher werden in kleinem Maßstab für Heizzwecke in Gebäuden und in größerem Maßstab in solarthermischen Kraftwerken eingesetzt.⁴

Die thermochemische Wärmespeicherung hingegen ist eine relativ neue sehr vielversprechende Technologie, welche im Fokus der Forschung und Entwicklung steht. Durch die theoretisch mögliche Kombination aus Sorption und chemischer Reaktion zur Energieerzeugung werden relativ hohe Speicherdichten durch solche Systeme erzielt. Beispiellos ist ihre Eigenschaft Energie über einen langen Zeitraum nahezu verlustfrei speichern zu können. Aus diesen Gründen wird den thermochemischen Wärmespeichern das größte Potential in der Forschung zur Entwicklung geeigneter Energiespeicher im Wärmesektor zugeschrieben.^{5,6}

Der Schwerpunkt dieser Arbeit befasst sich mit der Herstellung neuartiger thermochemischer Energiespeicher auf Basis von hierarchisch porösen Kohlenstoff- und Silicamaterialien und der Evaluation ihrer Speichercharakteristiken in Bezug auf die saisonale Wärmespeicherung.

1.1 Thermochemie⁷

Zum Verständnis der Thermochemie thermochemischer Energiespeicher ist ein grundlegendes Wissen über die Thermodynamik notwendig. Die Thermochemie umfasst die Lehre von der Wärmeenergie, die von chemischen Reaktionen und Phasenumwandlungen umgesetzt wird. Die dafür relevanten Größen lassen sich aus dem von J.R. MAYER und J.P. JOULE aufgestellten ersten Hauptsatz der Thermodynamik ableiten. Dieser lautet: „Die Energie eines isolierten Systems bleibt konstant“. Die gesamte Energie eines Systems setzt sich dabei aus kinetischer Energie E_{kin} , potentieller Energie E_{pot} und innerer Energie U zusammen.

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} + U \quad (1)$$

⁵ D. AYDIN, S. P. CASEY, S. RIFFAT, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *41*, 356-367.

⁶ H. KERSKES, F. BERTSCH, B. METTE, A. WÖRNER, F. SCHAUBE, *Chem. Ing. Tech.* **2011**, *83*, 2014-2026.

⁷ C. CZESLIK, H. SEEMANN, R. WINTER, *Basiswissen Physikalische Chemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2010**.

Unter der Voraussetzung, dass $E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$ konstant ist, ist die innere Energie U in einem isolierten System ebenfalls konstant. In einem geschlossenen System kann sich durch den Austausch von Wärme Q mit der Umgebung oder das Verrichten von Arbeit W am oder vom System die innere Energie U ändern.

$$\Delta U = Q + W \quad (2)$$

Ausgehend von infinitesimalen Änderungen gilt:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (3)$$

Wird ausschließlich Volumenarbeit $\delta W = -pdV$ zugelassen, wie zum Beispiel bei einer in einem Autoklaven ablaufenden chemischen Reaktion, gilt für die Änderung der inneren Energie U eines geschlossenen Systems:

$$dU = \delta Q - pdV \quad (4)$$

Unter isochoren Bedingungen entspricht also die ausgetauschte Wärmemenge der Änderung der inneren Energie des Systems. Die innere Energie U ist eine Zustandsfunktion, die von der Temperatur und dem Volumen abhängt. Entsprechend gilt für ihr totales Differential:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (5)$$

Unter isochoren Bedingungen entspricht der Term der partiellen Ableitung der inneren Energie nach der Temperatur der Wärmekapazität bei konstantem Volumen $C_V = (\partial U / \partial T)_V$. Sofern keine Kohäsionskräfte im System herrschen ist die partielle Ableitung der inneren Energie U nach dem Volumen V unter isothermen Bedingungen (auch als innerer Druck bezeichnet) gleich null. Dieser Fall tritt beispielsweise für ideale Gase ein. Daraus folgt für die Änderung der inneren Energie des Systems:

$$dU = C_V dT \quad (6)$$

Eine weitere bedeutsame thermodynamische Größe ist die Enthalpie H , welche definiert ist als die Summe aus innerer Energie U und dem Produkt aus Druck p und Volumen V des Systems:

$$H = U + pV \quad (7)$$

Das totale Differential dieser Gleichung lautet:

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (8)$$

1 Einleitung

Erfolgt eine Substitution mit Gleichung 4 folgt daraus:

$$dH = \delta Q + Vdp \quad (9)$$

Unter isobaren Bedingungen entspricht die ausgetauschte Wärmemenge der Änderung der Enthalpie des Systems. Das gilt beispielsweise für alle unter Normaldruck ablaufenden chemischen Reaktionen.

Ähnlich wie das totale Differential der inneren Energie U als Funktion der Variablen T und V kann auch das totale Differential der Enthalpie H als Funktion der Variablen T und p formuliert werden:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \quad (10)$$

Eine Ableitung von H nach T unter isobaren Bedingungen wird als Wärmekapazität bei konstantem Druck $C_p = (\partial H/\partial T)_p$ bezeichnet. Sofern keine Kohäsionskräfte im System herrschen ist die partielle Ableitung der Enthalpie H nach dem Druck p unter isothermen Bedingungen gleich null. Dies ist für ideale Gase der Fall. Demnach gilt:

$$dH = C_p dT \quad (11)$$

Wird das totale Differential der inneren Energie als Funktion von Volumen und Temperatur durch dT geteilt und die Funktion mit den vorher beschriebenen Größen aufgelöst, ergibt sich folgender Zusammenhang für C_p und C_V :

$$C_p - C_V = \alpha\beta pVT = \frac{\alpha^2}{\kappa_T} VT \quad (12)$$

Dabei ist α der isobare thermische Ausdehnungskoeffizient, β der Spannungskoeffizient und κ_T der isotherme Kompressibilitätskoeffizient. Für ideale Gase ergibt sich unter isobaren und isothermen Bedingungen der einfache Zusammenhang:

$$C_p - C_V = nR \quad (13)$$

R ist dabei die allgemeine Gaskonstante $8.32 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Mit den bisher erörterten thermodynamischen Größen können auch Phasenumwandlungen charakterisiert werden. Beispiele dafür sind das Verdampfen ($l \rightarrow g$), das Schmelzen ($s \rightarrow l$) und Modifikationsumwandlungen in Festkörpern ($s' \rightarrow s''$), wobei s für *solid*, l für *liquid* und g für *gaseous* stehen. Die für solche

Phasenumwandlungen nötige Wärmemenge unter isobaren Bedingungen entspricht einer Enthalpieänderung des Systems.

$$\Delta H = Q_p \quad (14)$$

Diese Wärmemenge bewirkt keine Temperaturerhöhung. Ein Temperaturanstieg ist erst dann wieder möglich, wenn die Phasenumwandlung vollständig abgelaufen ist.

Zwischen kondensierten Phasen entspricht die Änderung der inneren Energie in etwa der Änderung der Enthalpie, da nur sehr geringe Volumenänderungen durch die entsprechenden Phasenumwandlungen entstehen.

$$\Delta_{s's''}H \approx \Delta_{s's''}U \quad (15)$$

$$\Delta_{sl}H \approx \Delta_{sl}U \quad (16)$$

Die Volumenänderung beim Verdampfen ist dahingegen deutlich größer. Die Verdampfungsenthalpie unterscheidet sich von der inneren Verdampfungsenergie für ideale Gase unter Vernachlässigung des Volumens der flüssigen Phase wie folgt:

$$\Delta_{lg}H = \Delta_{lg}U + p(V^g - V^l) \approx \Delta_{lg}U + pV^g = \Delta_{lg}U + nRT \quad (17)$$

Die Wärmemenge einer chemischen Reaktion unter isobaren Bedingungen entspricht der durch die Reaktion verursachten Enthalpieänderung und wird Reaktionsenthalpie genannt:

$$\Delta_r H = Q_p \quad (18)$$

Unter isochoren Bedingungen entspricht die Wärmeänderung einer chemischen Reaktion der Änderung der inneren Energie:

$$\Delta_r U = Q_V \quad (19)$$

In der Regel werden die innere Reaktionsenergie und die Reaktionsenthalpie auf den molaren Stoffumsatz bezogen angegeben. So ergeben sich die Terme $\Delta_r H_m$, für die molare Reaktionsenthalpie und $\Delta_r U_m$, für die molare innere Reaktionsenergie, welche jeweils angeben, wie viel Wärmeaustausch zwischen dem System und der Umgebung unter isobaren bzw. isochoren Bedingungen stattfindet.

Eine wichtige Gleichung zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit von Reaktionsenthalpien liefert das KIRCHHOFFSche Gesetz.

$$\Delta_r H_m(T_1) = \Delta_r H_m(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \Delta C_{p,m} dT \quad (20)$$

1 Einleitung

Für eine Integration über einen großen Temperaturbereich muss die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität berücksichtigt werden. Häufig sind Reihenentwicklungen für die Wärmekapazität von Substanzen tabellarisch aufgeführt: $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$. Die Konstanten a , b , c und d sind empirisch ermittelt.

Eine empirische Ermittlung der Wärmekapazität in Abhängigkeit der Temperatur kann mittels Kalorimeter erfolgen. Der Aufbau muss einen Druckausgleich ($dp = 0$) und eine Wärmeisolierung zur Umgebung ($\delta Q = 0$) aufweisen. Im Kalorimeter wird die Probe elektrisch erwärmt. Die dabei aufgewendete elektrische Arbeit $\delta W_{el} = U I t$, mit der Spannung U , der Stromstärke I und der Heizdauer t , entspricht unter den herrschenden Bedingungen der Enthalpieänderung der Probe:

$$dH = \delta W_{el} \quad (21)$$

Mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik wird die Zustandsgröße der Entropie beschrieben: „Es existiert eine Zustandsgröße S , die Entropie, die in isolierten Systemen nur zunehmen oder gleichbleiben kann.“ Diese lässt sich mathematisch wie folgt ausdrücken:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} \quad (22)$$

Q_{rev} ist die in einem reversiblen System übertragene Wärmemenge und T die Temperatur. Bei konstantem Druck entspricht die Wärmemenge der Enthalpieänderung, woraus folgt:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (23)$$

Mit Hilfe der Entropie lässt sich die thermodynamisch wichtige Größe der freien Enthalpie (auch GIBBS-Energie genannt) formulieren:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (24)$$

Die freie Enthalpie lässt sich nicht direkt in eine anschauliche Größe für die Energie eines Systems interpretieren. Sie wird genutzt, um abschätzen zu können in welche Richtung Prozesse freiwillig ablaufen oder um Aussagen über die Lage von Gleichgewichtszuständen zu treffen. Ist $\Delta G < 0$, also die freie Energie der Reaktionsprodukte kleiner als die der Edukte, verläuft die Reaktion in Richtung der Produkte. Im umgekehrten Fall $\Delta G > 0$ verläuft die Reaktion in Richtung der Edukte. $\Delta G = 0$ beschreibt hingegen ein chemisches System im Gleichgewicht. Dieser

Sachverhalt ist bei der Inversionstemperatur T^I gegeben. Bei Temperaturen über der Inversionstemperatur $T > T^I$ verläuft die Reaktion endotherm. Aus thermodynamischer Sicht kann somit ein System über der Inversionstemperatur mit Wärme beladen werden. Die Gleichung lässt sich bei diesem Sachverhalt wie folgt formulieren:⁸

$$\Delta H = T^I \Delta S \quad (25)$$

Um hohe Speicherdichten bei thermochemischen Energiespeichern zu erzielen, ist ein hoher Entropieunterschied zwischen Edukten und Produkten zielführend. Dies kann mit einem Phasenübergang von einer festen oder flüssigen Phase in eine Gasphase erfolgen. Das ist beispielsweise für die Dehydratation von Salzhydraten gegeben.

1.2 Thermochemische Energiespeicher

Thermische Energiespeicher definieren sich über ihre Eigenschaft Wärmeenergie über einen bestimmten Zeitraum für eine spätere Nutzung zu speichern. Durch die Speicherung können insbesondere Zeiträume zwischen Energiegewinnung und Energienutzung überbrückt werden. Außerdem können thermische Energiespeicher genutzt werden, um industrielle Abwärme zu speichern und später in den jeweiligen Prozess zurückzuführen, um den finalen Gesamtenergieverbrauch zu reduzieren. Dadurch stellen sie eine wichtige Technologie zur allgemeinen Effizienzsteigerung von Energiegewinnungssystemen dar, wodurch sie äußerst vorteilhaft vor allem für erneuerbare Energieanwendungen sind.⁹

Thermische Energiespeicher lassen sich in drei Haupttypen klassifizieren: sensible, latente und thermochemische Energiespeicher (Abbildung 2).

⁸ F. KUZNIK, K. JOHANNES, C. OBRECHT, *Energy and Buildings* **2015**, 106, 183-191.

⁹ H.P. GARG, S.C. MULLICK, V.K. BHARGAVA, *Solar thermal energy storage*, D. Reidel Publishing Co, Dordrecht, **1985**.

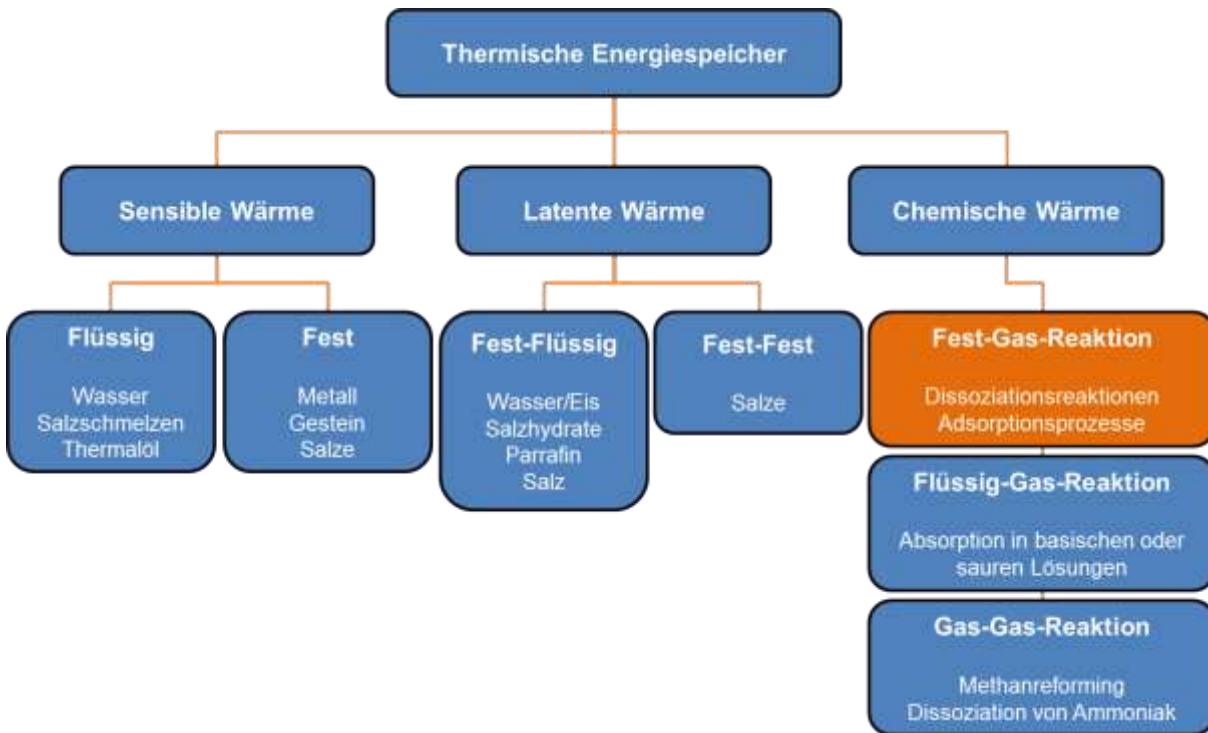


Abbildung 2: Klassifizierung der möglichen thermischen Energiespeicher in die drei Hauptwärmespeichertypen sensible Wärme, latente Wärme und chemische Wärme und die entsprechenden Aggregatzustände, Übergänge und Reaktionen mit Beispielmaterien.¹⁰ Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Materialien sind unter Chemische Wärme - Fest-Gas-Reaktion einzuordnen (orangefarbig unterlegt).

1.2.1 Sensible Energiespeicher

Durch das Beladen eines sensiblen Energiespeichers mit Wärmeenergie erhöht sich seine messbare Temperatur. Ein Entladen senkt hingegen die messbare Temperatur des sensiblen Energiespeichers. Die Menge an Energie, die in sensiblen Energiespeichern gespeichert werden kann, ist proportional zur Temperaturänderung zwischen Initial- und Endzustand sowie der spezifischen Wärmekapazität und der Masse des Materials. Eine attraktive Eigenschaft solcher Speichersysteme bietet zudem die theoretisch vollständig reversible Be- und Entladung über unendlich viele Zyklen. Solche Speichersysteme sind die zur Wärme- und Kältespeicherung derzeit am häufigsten genutzten. Eines der vielversprechendsten und am häufigsten genutzten sensiblen Wärmespeichermaterialien ist Wasser. Dank der hohen Wärmekapazität von Wasser von $4.2 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ und des sehr niedrigen Preises wird es häufig für Temperaturbereiche zwischen $20\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$ eingesetzt.¹¹ Ein weiterer Vorteil ist die hohe konvektive Wärmeübertragung von flüssigem Wasser verglichen

¹⁰ N. PFLEGER, T. BAUER, C. MARTIN, M. ECK, A. WÖRNER, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 1487-1497.

¹¹ S.N. AVGHAD, A.J. KECHE, A. KOUSAL, *IOSR-JMCE* **2016**, *13*, 72-77.

mit anderen festen Wärmespeichermedien. Für Langzeitanwendungen sind sensible Energiespeicher jedoch ungeeignet, da die Energiespeicherdichte mit $\sim 100 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ sehr gering ist und eine sehr gute Isolation erforderlich ist, damit ein Wärmeverlust an die Umgebung minimiert wird. Außerdem laufen die Be- und Entladeprozesse nicht isotherm ab. Weitere als sensible Energiespeicher genutzte Materialien sind Gestein, Ziegel, Beton, Motoröl und organische Lösungsmittel.¹¹

1.2.2 Latente Energiespeicher

Latente Wärme ist mit einer theoretisch isothermen Phasenänderung verbunden. Entsprechende Energiespeicher sind deshalb auch als PCMs (*phase change materials*) bekannt. Anders als bei sensiblen Energiespeichern ändert sich ihre messbare Temperatur bei einem Phasenübergang idealerweise nicht. Dazu kann Energie aus unterschiedlichen Phasenübergängen wie fest-fest, fest-flüssig, fest-gasförmig und flüssig-gasförmig genutzt werden.¹¹ Im Fall eines Fest-Fest-Phasenüberganges wird beispielsweise die Energie einer kristallinen Umwandlung genutzt. In einer solchen Umwandlung ist verglichen mit anderen PCMs eine geringe latente Wärme gespeichert, jedoch ist der Phasenübergang mit einer sehr geringen Volumenänderung verbunden. Durch diesen Vorteil sind die Anforderungen an einen entsprechenden Reaktor deutlich weniger strikt, weshalb das Reaktordesign flexibler gestaltet werden kann. Ein Fest-Flüssig-Phasenübergang bietet eine höhere Energiespeicherdichte durch die höhere latente Schmelzwärme. Die Phasenübergänge in den gasförmigen Zustand liefern noch höhere Energiespeicherdichten, allerdings sind die einhergehenden Volumenänderungen sehr groß, wodurch die Speichersysteme sehr komplex und herausfordernd werden. Verglichen mit sensiblen Energiespeichern bieten latente Energiespeicher 5 bis 14-mal höhere Wärmespeicherdichten und können damit potentiell die Größe eines gesamten Energiespeichersystems maßgeblich verringern.¹² Zudem sind die Kosten für latente Energiespeichersysteme gering. Nachteile sind häufig schlechte Wärmeübertragungsraten, Kurzzeitstabilität und niedrige Wärmeleitfähigkeit. Als PCM kommen je nach Temperaturbereich Materialien wie Wasser, Salze, Paraffine, Fettsäuren und Zuckeralkohole zum Einsatz.¹³

¹² A. SHARMA, V.V. TYAGI, C.R. CHEN, D. BUDDHI, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2009**, *13*, 318-345.

¹³ A. ABHAT, *Solar Energy* **1983**, *30*, 313-332.

1.2.3 Thermochemische Energiespeicher

Thermochemische Energiespeicher können Reaktionswärme einer reversiblen chemischen Reaktion in Form von chemischer Energie speichern. Eine Rückreaktion kann durch selektive Trennung der Reaktionsprodukte sehr einfach unterbunden werden, sofern die Produkte der endothermen Reaktion unterschiedliche Aggregatzustände aufweisen. Durch die exotherme Rückreaktion wird die Energie bei Bedarf wieder freigegeben:



Die großen Vorteile sind die sehr hohen potentiellen Energiespeicherdichten von $\sim 2 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, die Möglichkeit Energie theoretisch verlustfrei über lange Zeiträume zu speichern und somit auch transportieren zu können und die geringeren nötigen Speichervolumina im Vergleich zu sensiblen oder latenten Speichersystemen. Unter anderem aus wirtschaftlichen Gründen wurden thermochemische Energiespeicher jedoch noch nicht für den kommerziellen Gebrauch entwickelt.

Beispiele für reversible chemische Reaktionen, die für die thermochemische Energiespeicherung genutzt werden können, sind thermische Dehydrierung oder Dehydratisierung von Metallhydriden, Decarboxylierung von Metallcarbonaten, Deammonisierung von Ammoniakaten anorganischer Chloride und Dehydratisierung von Salzhydraten.⁶ Auf letztere wird im Folgenden näher eingegangen.

Salzhydrate eignen sich als Aktivmaterialien für thermochemische Energiespeicher in Niedertemperatur-Anwendungen (bis ca. $260 \text{ }^\circ\text{C}$) und besitzen eine hohe Reaktionsenthalpie. Die Hydratation von Salzen führt neben einer Volumenzunahme zur Verklumpung der Salzhydrate, wodurch eine Passivierungsschicht entsteht. Dadurch wird der Kontakt mit der Gasphase stark beeinträchtigt und die Hydratation verläuft unvollständig. Durch diese kinetische Hinderung kann die theoretisch maximale thermische Ladungsdichte nicht erreicht werden. Um diese Problematik zu umgehen, wurden zur Erzeugung großer reaktiver Oberflächen Salzhydrate erfolgreich in porösen Trägermaterialien dispergiert. Dabei weisen die Kompositmaterialien hohe Enthalpien auf.^{14,15,16} Als Trägermaterialien wurden

¹⁴ K. POSERN, C. KAPS, *Thermochim. Acta* **2010**, 502, 73-76.

¹⁵ E.A. LVITSYKIJ, Y.I. ARISTOV, M.M. TOKAREV, V.N. PARMON, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **1996**, 44, 219-235.

¹⁶ S. HONGOIS, F. KUZNIK, P. STEVENS, J.J. ROUX, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells.* **2011**, 95, 1831-1837.

Aktivkohlen, Aluminiumoxide, natürliche und künstliche Zeolithe, Silicagele und Korund- und Cordieritrohre untersucht.^{16,17,18}

Aufgrund der hohen theoretischen Hydratationsenthalpie von $334 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\approx 1.36 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ oder $2.28 \text{ GJ}\cdot\text{m}^{-3}$) wurde die Hydratation von $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ bereits ausgiebig studiert.^{14,19} Die Magnesiumsulfat-Hydrate wurden bezüglich der Hydratations- und Dehydratationsreaktionen in porösen Feststoffen von der Gruppe STEIGER untersucht.²⁰ Dazu wurden Untersuchungen an Kompositmaterialien aus Magnesiumsulfat in porösen Gläsern mit einem Porendurchmesser von $12 \mu\text{m}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ bei unterschiedlichen relativen Feuchten durchgeführt. Der aus dem thermodynamischen Phasendiagramm (Abbildung 3) zu erwartende Übergang für die Hydratation von $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sollte bei einer relativen Feuchte von 51 % stattfinden.

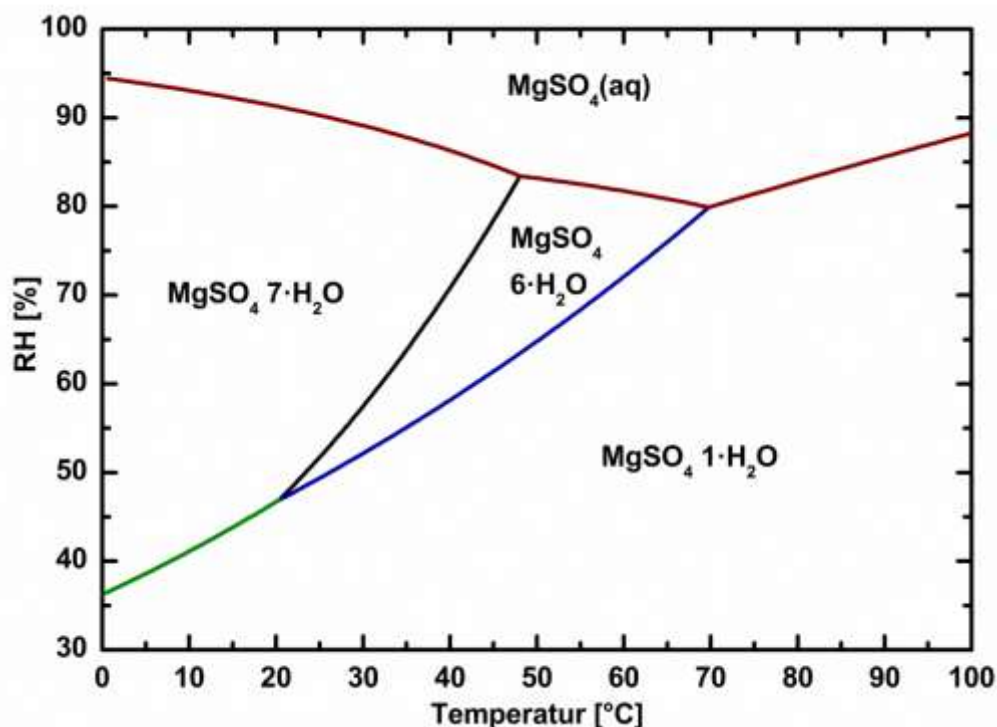


Abbildung 3: Thermodynamisches Temperatur-Feuchte-Phasendiagramm von Magnesiumsulfat für die Phasen $\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ mit den entsprechenden Phasenübergängen.²⁰

¹⁷ H. STACH, D. ACKERMANN, W. BRÖSICKE, J. JÄHNCHEN, E. WEILER, Abschlussbericht BMWi Förderkennzeichen 0329525 C, **2001**.

¹⁸ L.G. GORDEEVA, I.S. GLAZNEV, Y.I. ARISTOV, *Russ. J. Phys. Chem.* **2003**, *77*, 1715-1720.

¹⁹ V.M. VAN ESSEN, H.A. ZONDAG, J. COT GORES, L.P.J. BLEIJENDAAL, M. BAKKER, R. SCHUITEMA, W.G.J. HELDEN, Z. HE, C.C.M. RINDT, *J. Sol. Energy Eng.* **2009**, *131*, 041014-1 - 041014-7.

²⁰ M. STEIGER, K. LINNOW, H. JULING, G. GÜLKER, A.E. JARAD, S. BRÜGGERHOFF, D. KIRCHNER, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 336-343.

1 Einleitung

Aus den Untersuchungen resultierte ein zügiger vollständiger Übergang von $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei relativen Feuchten zwischen 65-80 %. Bei geringeren relativen Feuchten verlief dieser Übergang unvollständig. Ausschließlich bei 80 % relativer Feuchte läuft ein langsamer Übergang von $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ab. Häufig wurden in der Literatur langsame Hydratationen für viele Sulfate beobachtet, die zu unvollständigen Hydratationen führten.^{19,20,21,22,23} Nichtsdestotrotz liegt die relative Feuchte von 80 % deutlich unter der Deliqueszenzfeuchte von 85.6 %, welche nötig wäre, um eine spontane Lösungsbildung hervorzurufen. Aus diesem Grund kann trotz der kinetischen Hinderung der Übergang von $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ für die thermochemische Energiespeicherung und die damit verbundene hohe theoretische Sorptionsenthalpie nutzbar gemacht werden.

Ein weiteres interessantes SalzsysteM für die thermochemische Energiespeicherung bietet das Strontiumchlorid. Die Hydratation von SrCl_2 zu $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ hat eine hohe theoretische Sorptionsenthalpie von $343 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\cong 1.30 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ oder $2.51 \text{ GJ}\cdot\text{m}^{-3}$). Im Gegensatz zu anderen Erdalkalimetallchloriden wie Magnesium- oder Calciumchlorid werden für Strontiumchlorid höhere relative Feuchten benötigt, um das entsprechende Hexahydrat auszubilden (Abbildung 4).

²¹ K. POSERN, C. KAPS, *J. therm. Anal. Calorim.* **2008**, 92, 905-909.

²² K. LINNOW, M. NIEMANN, P. BONATZ, K. POSERN, M. STEIGER, *Energy Proced*, **2014**, 48, 394-404.

²³ P.A.J. DONKERS, L. PEL, O.C.G. ADAN, *J. Energy Stor.* **2016**, 5, 25-32.

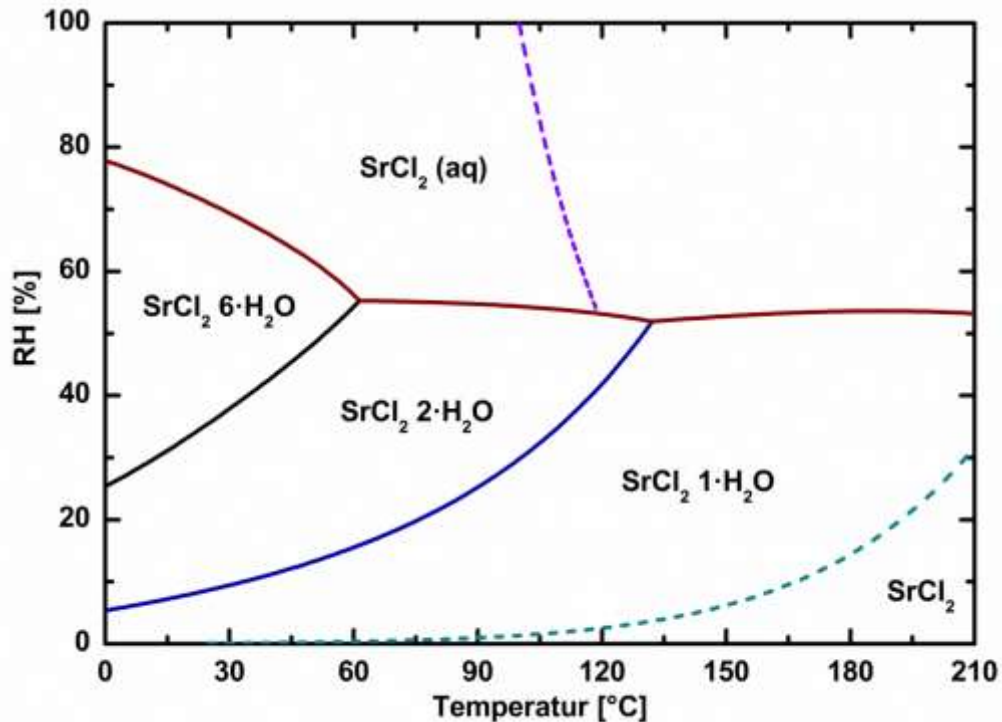


Abbildung 4: Thermodynamisches Temperatur-Feuchte-Phasendiagramm von Strontiumchlorid für die Phasen SrCl_2 , $\text{SrCl}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit den entsprechenden Phasenübergängen.²⁴

Allerdings wurde im Falle von Magnesium- und Calciumchlorid über Probleme in Form von Lösungsbildung bei der Hydratation der Salze berichtet.^{25,26} Strontiumchlorid bietet jedoch den Vorteil deutlich höherer Deliqueszenzfeuchten. So liegt die Deliqueszenzfeuchte bei einer Temperatur von 25 °C bei 71 % relativer Feuchte. Verglichen mit vielen Sulfaten, wie auch mit dem beschriebenen Magnesiumsulfat, ist die benötigte relative Feuchte für die höchste Hydratationsstufe des Salzes für das Strontiumchlorid deutlich niedriger.^{27,28,29,30} Außerdem verläuft die Hydratation vieler Sulfate, wie im Abschnitt über Magnesiumsulfat erwähnt, sehr schleppend.

Phasenänderungen, wie die Änderung der Salzhydratphasen induziert durch die Änderung der relativen Feuchte oder der Umgebungstemperatur, führen zum

²⁴ M. STEIGER, *J. Chem. Thermodynamics* **2018**, *120*, 106-115.

²⁵ V.M. VAN ESSEN, J. COT GORES, L.P.J BLEIJENDAAL, H.A. ZONDAG, R. SCHUITEMA, M. BAKKER, W.G.J. van HELDEN, *Proceedings 3rd International Conference of Energy Sustainability*, ASME, San Francisco, **2009**.

²⁶ C.J. FERCHAUD, H.A. ZONDAG, J.B.J. VELDHUIS, R. DE BOER, *J. Phys. Conf. Ser.* **2012**, *395*, 012069.

²⁷ M. STEIGER, K. LINNOW, D. EHRHARDT, M. ROHDE, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011**, *75*, 3600-3626.

²⁸ F. HÖFFLER, M. STEIGER, *Chem. Monthly* **2018**, *149*, 369-379.

²⁹ F. HÖFFLER, M. STEIGER, *J. Chem. Thermodyn.* **2018**, *116*, 279-288.

³⁰ K. POSERN, K. LINNOW, M. NIERMANN, C. KAPS, M. STEIGER, *Thermochim. Acta* **2015**, *611*, 1-9.

1 Einleitung

Kristallwachstum und somit zu einem Druckaufbau innerhalb der Hohlräume von beladenen porösen Trägermaterialien. Unter ungünstigen Umständen können Zyklen wiederholter Kristallisation-Deliqueszenz und Hydratation-Dehydratation zur Beschädigung des porösen Materials führen, wenn dieses eine geringe Zugfestigkeit aufweist, wie z.B. poröses Silicamaterial. Jedoch konnte die Gruppe um ARISTOV nachweisen, dass die gemessene Wassersorptionsisobare eines Kompositmaterials aus mesoporösem Silica und Salzhydrat über einen Temperaturbereich von 40-60 °C eine höhere gewichtsspezifische Sorption von Wasser aufwies, als eine theoretische Isobare, die durch Linearkombination von Physisorptions- und Hydratationsisobare ermittelt wurde.³¹

Neben den positiven Einflüssen der Mesoporesität könnte eine zusätzliche Makroporesität zur Verbesserung des Stofftransportes führen. Idealerweise könnte die Nutzung hierarchisch strukturierter meso- und makroporöser Trägermaterialien als entsprechende mit Salzen beladene Kompositmaterialien für die thermochemische Energiespeicherung die Vorteile beider Porensysteme vereinen. Bei selektiver Füllung der Makroporen kann die reversible Hydratation und somit die Hydratationsenthalpie der Salze in den Makroporen ausgenutzt werden, wobei die freien Mesoporen den Wasserdampftransport begünstigen oder für einen zweiten enthalpischen Prozess mittels Wasserdampfsorption genutzt werden könnten.

Dafür geeignete hierarchisch strukturierte poröse Wirtstrukturen sollten idealerweise große Makroporenvolumina und eine mesoporöse Struktur in den Makroporenwänden aufweisen. Außerdem sollten sie über eine geeignete Zugfestigkeit und gute thermische Leitfähigkeit verfügen. Wichtige zu untersuchende Parameter solcher Materialien sind die Größen der Meso- und Makroporen, der Porenfüllgrad, die Hydrophilie der Porenwände, die Salzart sowie Temperatur und Wasserdampf-partialdruck bei der Sorption.

³¹ I.A. SIMONOVA, Y.I. ARISTOV, *Russ. J. Phys. Chem.* **2005** 79, 1477-1481.

1.3 Poröse Wirtstrukturen

1.3.1 Templatgesteuerte Synthesen

Poröse Materialien weisen für ihre Porengrößen charakteristische Isothermen auf. Aufgrund dessen wurden sie von der IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) abhängig von der Porengröße in mikro-, meso- und makroporös klassifiziert.^{32,33} Als Mikroporen werden Poren bezeichnet, deren Durchmesser kleiner als 2 nm sind. Liegt der Porendurchmesser zwischen 2 nm und 50 nm handelt es sich um Mesoporen. Poren, die größere Durchmesser als 50 nm haben, heißen Makroporen. Seit 2015 wird der Term Nanopore für Poren bis zu einer Größe von 100 nm verwendet.³⁴ Ein prominentes Beispiel für mikroporöse Feststoffe sind Zeolithe³⁵, die durch ihr kristallines Alumosilikat-Gerüst eine enge Porengrößenverteilung besitzen. Ein weiteres Beispiel sind die AMM (amorphe mikroporöse Metalloxide)³⁶, die ähnliche Porengrößen und -verteilungen wie die Zeolithe aufweisen. Mesoporöse Gläser und Gele³⁷, sowie mikroporöse Schichtsilikate³⁸ weisen hingegen breite Porengrößenverteilungen auf. Ein Beispiel für Materialien mit engverteilten Makroporen sind poröse Aluminiumoxid-Membranen³⁹. Die mesoporösen M41S-Silicaphasen^{40,41} sind mesoporöse Feststoffe mit enger Porengrößenverteilung, die ein hochgeordnetes Porensystem sowie hohe spezifische Oberflächen besitzen. In Abbildung 5 sind die Porengrößen und Porengrößenverteilungen der genannten Beispiele dargestellt.

³² K.S.W. SING, D.H. EVERETT, R.A.W. HAUL, L. MOSCOU, R.A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL, T. SIEMIENIEWSKA, *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.

³³ D.H. EVERETT *Pure & Appl. Chem.* **1972**, *31*, 579-638.

³⁴ 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.

³⁵ U. SCHUBERT, N. HÜSING, *Synthesis of Inorganic Materials*, 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2012**.

³⁶ W.E. MAIER, I.-C. TILGNER, M. WIEDORN, H.-C. KO, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 726-730.

³⁷ F. JANOWSKI, D. ENKE, *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 1432-1542.

³⁸ P. COOL, E.F. VANSANT, *Molecular Sieves - Science and Technology*, Vol. 1, Berlin: Springer, **1998**, 265-288.

³⁹ T. KYOTANI, L. TSAI, A. TOMITA, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2109-2113.

⁴⁰ C.T. KRESGE, M.E. LEONOWISZ, W.J. ROTH, J.C. VARTULI, J.S. BECK, *Nature* **1992**, *359*, 710-712.

⁴¹ J.S. BECK, J.C. VARTULI, W.J. ROTH, M.E. LEONOWISZ, C.T. KRESGE, K.D. SCHMITT, C.T.W. CHU, D.H. OLSON, E.W. SHEPPARD, S.B. MCCULLEN, J.B. HIGGINS, J.L. SCHLENKER, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834-10843.

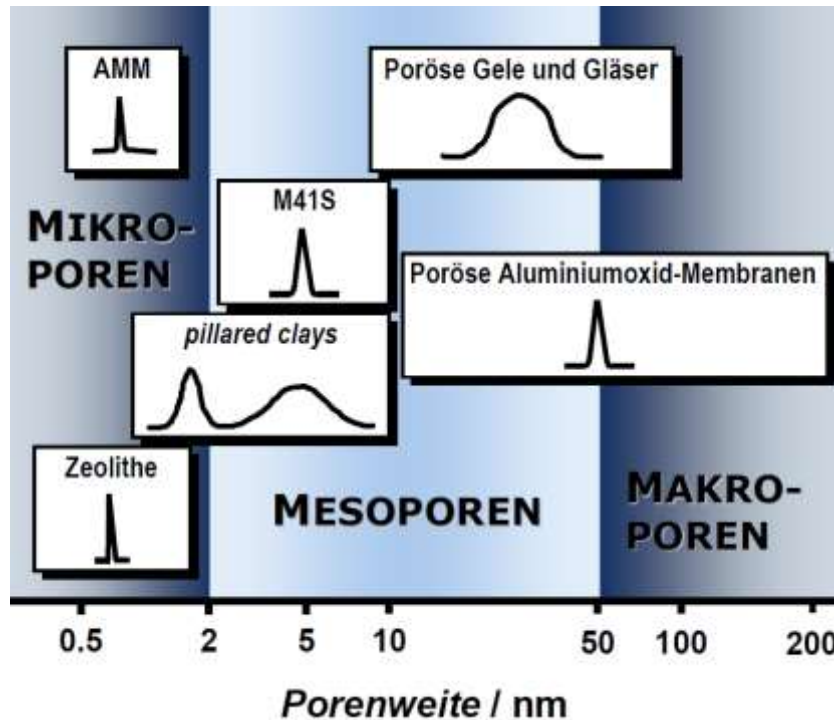


Abbildung 5: Darstellung einiger bekannter Beispiele poröser Feststoffe mit unterschiedlichen Porengrößen und -verteilungen zugeordnet zu den verschiedenen IUPAC-Klassifizierungen für Poren. Für mikroporöse Feststoffe sind engverteilte AMM und Zeolithe, für mesoporöse Feststoffe engverteilte M41S und breitverteilte Schichtsilikate (*pillared clays*) und poröse Gele und Gläser und für makroporöse Feststoffe poröse Aluminiumoxid-Membranen als Beispiele dargestellt.⁴²

Die Herstellung poröser Materialien kann beispielsweise über Template durch die Endotemplatsynthese oder die Exotemplatsynthese erfolgen. Diese unterscheiden sich in der Art der Template, die sich begrifflich in Analogie zu den in der Biologie verwendeten Begriffen Endoskelett (griechisches Präfix endo- = innerhalb) und Exoskelett (griechisches Präfix exo- = außerhalb) ableiten lassen. Ein Endotemplat ist eine isolierte, von zu einem Feststoff zusammenwachsenden Teilchen eines Präkursors umgebene Einheit und ein Exotemplat ist eine feste Struktur, die aus einem Gerüst aus Hohlräumen besteht.⁴³

In Abbildung 6 ist schematisch der Ablauf der Endo- und der Exotemplatsynthese dargestellt. Bei der Endotemplatsynthese wird ein Endotemplat über Selbstorganisation zu einem Kompositmaterial überführt und nach anschließender Entfernung des Templates wird ein poröser Feststoff erhalten. Bei der Exotemplatsynthese wird durch Füllung der Hohlräume eines Exotemplates ein

⁴² P. BEHRENS, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 127-132. J. ROGGENBUCK, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2008**.

⁴³ F. SCHÜTH, *Angew. Chem.* **2003**, *42*, 3604-3622.

Kompositmaterial hergestellt. Das Produkt der anschließenden Entfernung des Templates führt zur inversen Struktur des Exotemplates.

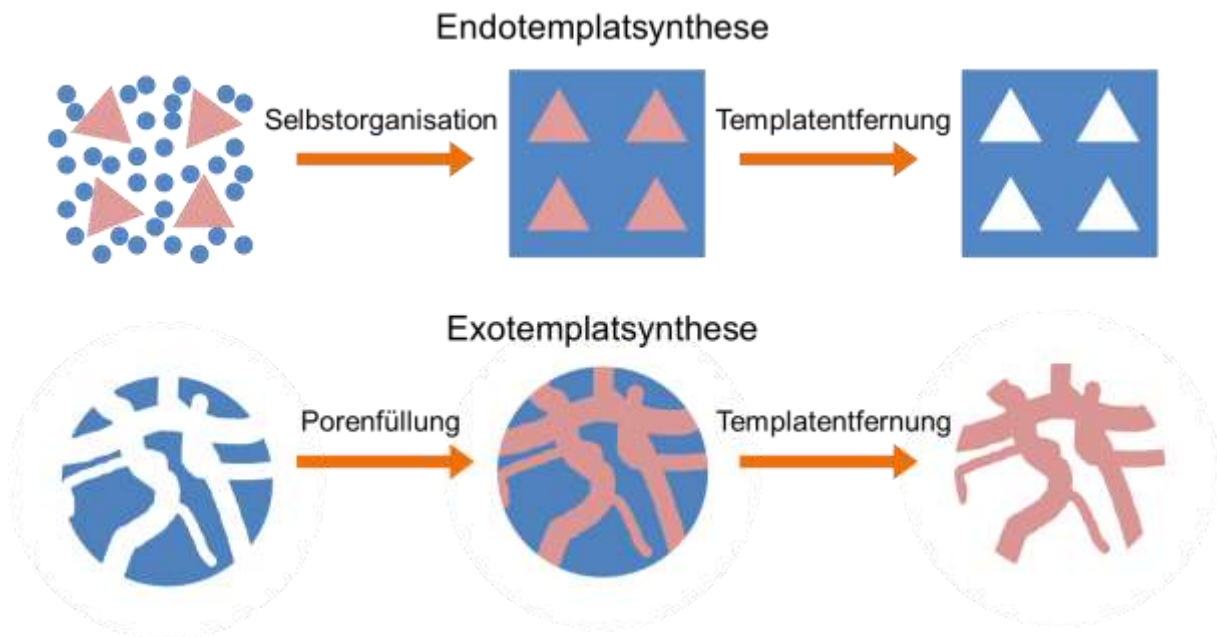


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Ablaufs der Endotemplatsynthese (oben) und der Exotemplatsynthese (unten). Bei der Endotemplatsynthese wird ein Endotemplat durch Selbstorganisation in ein Kompositmaterial überführt, welches nach Templatentfernung zum porösen Feststoff führt. Bei der Exotemplatsynthese wird durch Füllung das Exotemplat durch die Füllung mit einem Präkursor zum Kompositmaterial überführt, welches nach Templatentfernung zur inversen Struktur des Exotemplates führt.⁴³

Zur Herstellung makroporöser Strukturen mittels Templat wird die Exotemplatsynthese verwendet. Um ein hochgeordnetes makroporöses Netzwerk zu generieren, muss das Templat ebenfalls in einer hochgeordneten Struktur vorliegen. Dies ist bei kolloidalen Kristallen der Fall, welche aus dichtest gepackten sphärischen Partikeln bestehen. Die nach einer Exotemplatsynthese erhaltene inverse Struktur solcher dichtest gepackter sphärischer Partikel wird als inverser Opal bezeichnet, welcher ein Makroporensystem in der Größenordnung der sphärischen Partikel des kolloidalen Kristalls aufweist. Die Makroporen sind über Fenster, welche durch die Berührung der einzelnen sphärischen Partikel untereinander entstehen, miteinander verbunden. Durch Zugabe eines Endotemplates zu dem zum Imprägnieren des Exotemplates verwendeten Präkursor können neben den Makroporen auch Mesoporen in den Wänden ausgebildet werden, wodurch ein hierarchisch strukturiertes nanoporöses Material mit Makro- und Mesoporen erzeugt wird (Abbildung 7).

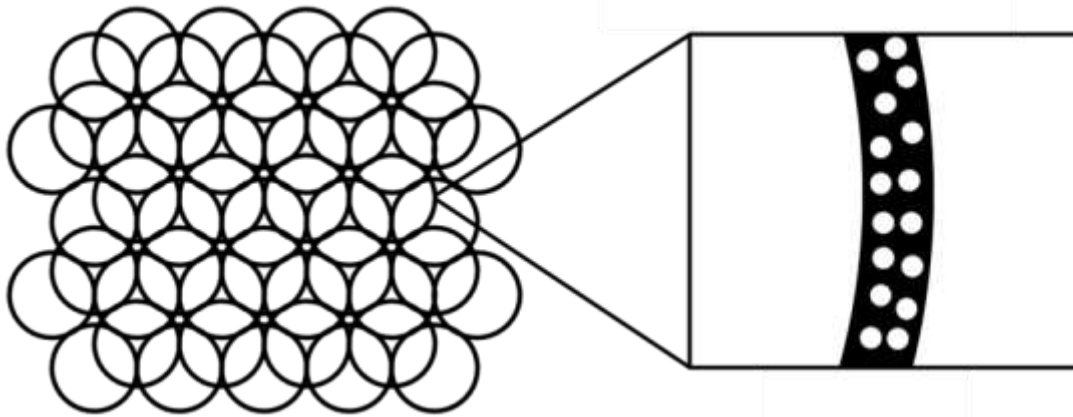


Abbildung 7: Schematische Darstellung eines Ausschnitts eines Materials mit geordneten Makroporen und ungeordneten Mesoporen in den Wänden.

1.3.1.1 Endotemplatsynthese geordneter mesoporöser Materialien

Die Konzepte der Templatsynthese und das Wort Templat wurden durch Forschung an Zeolithen geprägt. Durch Verwendung von organischen Additiven konnten bestimmte Zeolithstrukturen erzielt werden. Die ersten verwendeten organischen Moleküle waren dabei Tetraalkylammoniumsalze,⁴⁴ die mit den Monomeren des Alumosilikatpräkursors in Wechselwirkung treten, um durch Hydrolyse und Kondensation schließlich ein Mikroporensystem mit enger Porengrößenverteilung und kristallinen Porenwandstrukturen auszubilden. Aus diesem Grund wurde der Begriff Templat ("Schablone") für die zugesetzten organischen Moleküle verwendet. Nachdem in Zeolithsynthesen, wie die des VPI-5⁴⁵ (*Virginia Polytechnic Institute*), die organischen Additive nicht im Zeolithen nachgewiesen werden konnten, obwohl diese trotzdem eine strukturdirigierende Wirkung haben, wurden die organischen Additive nicht mehr als Templat, sondern als SDAs (strukturdirigierende Agenzien) bezeichnet.⁴³

Zur Herstellung mesoporöser Strukturen sind größere SDAs als die für Zeolithe eingesetzten Tetraalkylammoniumsalze notwendig, durch die ausschließlich mikroporöse Strukturen erhalten werden können. Erst mit der Publikation der wissenschaftlichen Arbeiten des Unternehmens Mobil Oil im Jahre 1992 wurden die erfolgreich synthetisierten mesoporösen Silicaphasen M41S^{40,41} vorgestellt. Die prominenteste mesoporöse Silicaphase ist das MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*), welches eine hexagonale Anordnung von Kanälen mit Durchmessern von

⁴⁴ E.M. FLANIGEN, J.M. BENNETT, R.W. GROSE, J.P. COHEN, R.L. PATTON, R.M. KIRCHNER, J.V. SMITH, *Nature* **1978**, *271*, 512-516.

⁴⁵ M.E. DAVIS, C. MONTES, P.E. HARTHAWAY, J.P. ARHANCET, D.L. HASHA, J.M. GARCES, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3919-3924.

ca. 4 nm besitzt.⁴⁶ Als Endotemplat dienten supramolekulare Aggregate, die sich durch selbstorganisierende ionische Alkyltenside bilden. Durch die weitere Anordnung der supramolekularen Aggregate zu lyotropen flüssigkristallinen Phasen konnte auf zwei verschiedene Weisen ein mesostrukturiertes geordnetes Kompositmaterial dargestellt werden.

Die eine Möglichkeit ist der echte Flüssigkristall-Templat-Mechanismus TLCT (*true liquid crystal templating*).⁴⁷ Hierbei bildet sich bei ausreichend hoher Tensidkonzentration, bestimmter Temperatur und pH-Wert die flüssigkristalline Phase oberhalb einer zweiten CMC (*critical micelle concentration*) ohne Gegenwart des Silica-Präkursors aus. Bei einer ersten von der Tensidkonzentration und der Temperatur niedriger liegenden CMC bilden sich zunächst ungeordnete Mizellen aus. Erst bei einer zweiten CMC kann sich eine geordnete Mizellenstruktur und dadurch eine flüssigkristalline Phase ausbilden.

Die andere Möglichkeit ist der kooperative Flüssigkristall-Templat-Mechanismus⁴⁸. Hierbei bildet sich das Endotemplat durch Selbstorganisation aus, welche durch Wechselwirkungen zwischen geringen Mengen des Tensids und dem gelösten Silica-Präkursor unterhalb der zweiten CMC stattfindet.

Um das mesoporöse Material zu erhalten, muss zuletzt das Templat durch Calcination oder Extraktion entfernt werden. Das resultierende Material MCM-41 konnte auf diese Weise mit kontrollierbaren und einheitlichen Porengrößen zwischen ungefähr 1.5 nm und über 10 nm hergestellt werden.⁴¹ Die Größe der Mesoporen ließ sich durch Verlängerung der hydrophoben Alkylkette des Tensids oder durch Zugabe von *swelling agents* wie Mesitylen einstellen.⁴⁰ In Abbildung 8 ist der Syntheseweg schematisch dargestellt.

⁴⁶ V. ALFREDSSON, M. KEUNG, A. MONNIER, G.D. STUCKY, K.K. UNGER, F. SCHÜTH, *J. Chem. Soc. Commun.* **1994**, 921-922.

⁴⁷ G.S. ATTARD, J.C. GLYDE, C.G. GÖLTNET, *Nature* **1995**, 378, 366-368.

⁴⁸ A. MONNIER, F. SCHÜTH, Q. HUO, D. KUMAR, D. MARGOLESE, R.S. MAXWELL, G.D. STUCKY, M. KRISHNAMURTY, P. PETROFF, A. FIROUZI, M. JANICKE, B. CHMELKA, *Science* **1993**, 261, 1299-1303.

1 Einleitung

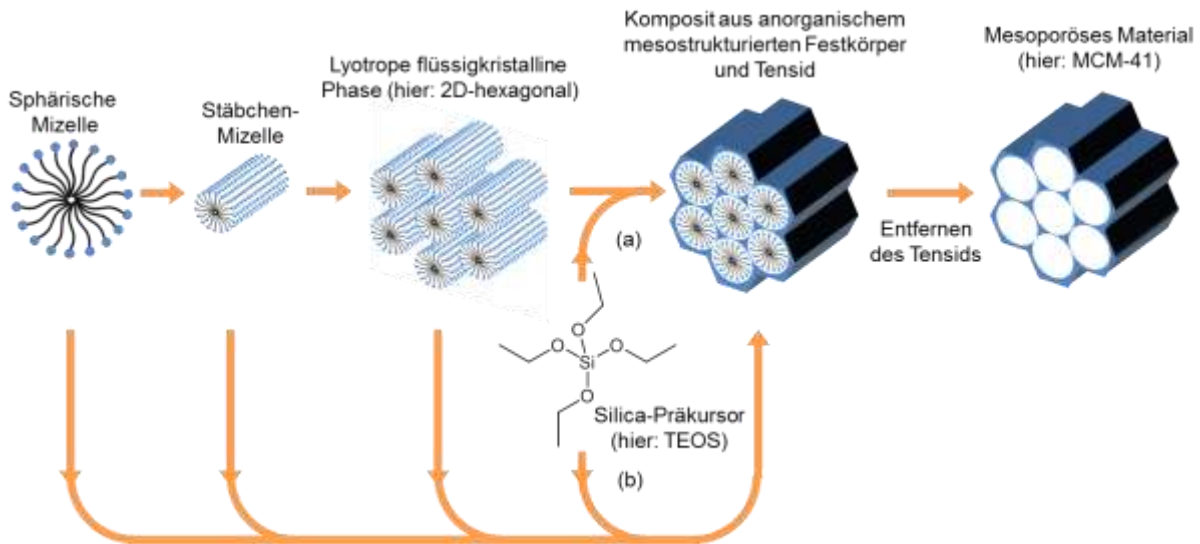


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Ablaufs der Endotemplatsynthese von MCM-41 über (a) den TLCT oder (b) den kooperativen Flüssigkristall-Templat-Mechanismus.

Der Einsatz von MCM-41 als Exotemplat zum Erhalt porösen Materials ist nicht möglich, da die hexagonal angeordneten Mesoporen nicht miteinander verbunden sind, weshalb die inverse Struktur zusammenbrechen würde. SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*), ein von der Gruppe um STUCKY⁴⁹ vorgestelltes Material, besitzt wie MCM-41 hexagonal angeordnete Mesoporen, die jedoch über Mikroporen in den Wänden miteinander verknüpft sind. Die Darstellung dieser Materialien erfolgt ausschließlich mit einem Triblockcopolymer als SDA in einem sauren Milieu. SBA-15 seinerseits lässt sich als Exotemplat für weitere poröse Materialien einsetzen.⁵⁰

1.3.1.2 Endotemplatsynthese geordneter mesoporöser Kohlenstoffe

Zur Herstellung geordneter mesoporöser Kohlenstoffe mit der Endotemplatsynthese müssen im Gegensatz zu der Exotemplatsynthese keine zeit- und arbeitsaufwendigen Template hergestellt werden. Eine Voraussetzung für eine erfolgreiche Endotemplatsynthese ist die Verwendung eines Tensides, welches bei der Polymerisation des Kohlenstoff-Präkursoren stabil bleibt. Die Entfernung des Tensides durch Calcination muss unter Schutzgas durchführbar sein, da der Kohlenstoff bei Sauerstoffkontakt unter hohen Temperaturen verbrennen würde.

Die ersten erfolgreichen Synthesen hochgeordneter mesoporöser Kohlenstoffe mittels Softtemplat (fluides Templat) wurden mit einem Resorcin-Formaldehyd/PS-

⁴⁹ D. ZHAO, J. FENG, Q. HUO, N.W. MELOSH, G.H. FREDERICKSON, B.F. CHMELKA, G.D. STUCKY, *Science* **1998**, *279*, 548-552.

⁵⁰ S. JUN, S. H. JOO, R. RYOO, M. KRUK, M. JARONIEC, Z. LIU, T. OHSUNA, O. TERASAKI, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10712-10713.

P4VP (Polystyrol-block-poly(4-vinylpyridin)-System erzielt. Dazu wurden zuerst Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Resorcin und den Pyridin-Gruppen des PS-P4VP ausgebildet, wodurch supramolekulare Aggregate entstanden. Im nächsten Schritt erfolgte die Ausbildung der Nanostruktur durch die kontrollierte Verdampfung des Lösungsmittels. Im Anschluss folgte die Polykondensation des Resorcins unter Zufuhr von gasförmigem Formaldehyd zum RF-Harz (Resorcin-Formaldehyd-Harz). Zuletzt wurde durch das Carbonisieren des RF-Harzes und das gleichzeitige Zersetzen des PS-P4VP ein hexagonal strukturierter mesoporöser Kohlenstoff erzeugt.⁵¹

Trotz der guten Ergebnisse des Softtemplates PS-P4VP für die Bildung mesoporöser Kohlenstoffe ist dessen kommerzielle Verfügbarkeit begrenzt und die Synthese mesoporöser Kohlenstoffe im großen Maßstab somit limitiert. Auf der Suche nach wirtschaftlicheren Alternativen berichteten TANAKA *et al.*⁵² im Jahre 2005 von der ersten erfolgreichen Synthese eines geordneten mesoporösen Kohlenstoffes mit dem amphiphilen Triblockcopolymer F127 (PEO₁₀₆-PPO₇₀-PEO₁₀₆) als Templat. Zwischen den Hydroxidgruppen des Resorcins und den PEO-Einheiten des F127 können sich Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, wodurch sich eine flüssigkristalline Tensid/Kohlenstoff-Präkursor-Phase ausbilden kann.

ZHAO *et al.* haben eine fünfstufige Synthese beschrieben, wodurch aus Resol und einem PEO-PPO-PEO-Triblockcopolymer ein mesoporöser Kohlenstoff gebildet wird (Abbildung 9).⁵³

⁵¹ C.D. LIANG, K.L. HONG, G.A. GUIOCHON, J.W. MAYS, S. DAI, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5785-5789.

⁵² S. TANAKA, N. NISHIYAMA, Y. EGASHIRA, K. UHEYAMA, *Chem. Commun.* **2005**, 2125-2127.

⁵³ Y. MENG, D. GU, F. ZHANG, Y. SHI, L. CHENG, D. FENG, Z. WU, Z. CHEN, Y. WAN, A. STEIN, D. ZHAO, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4447-4464.

1 Einleitung

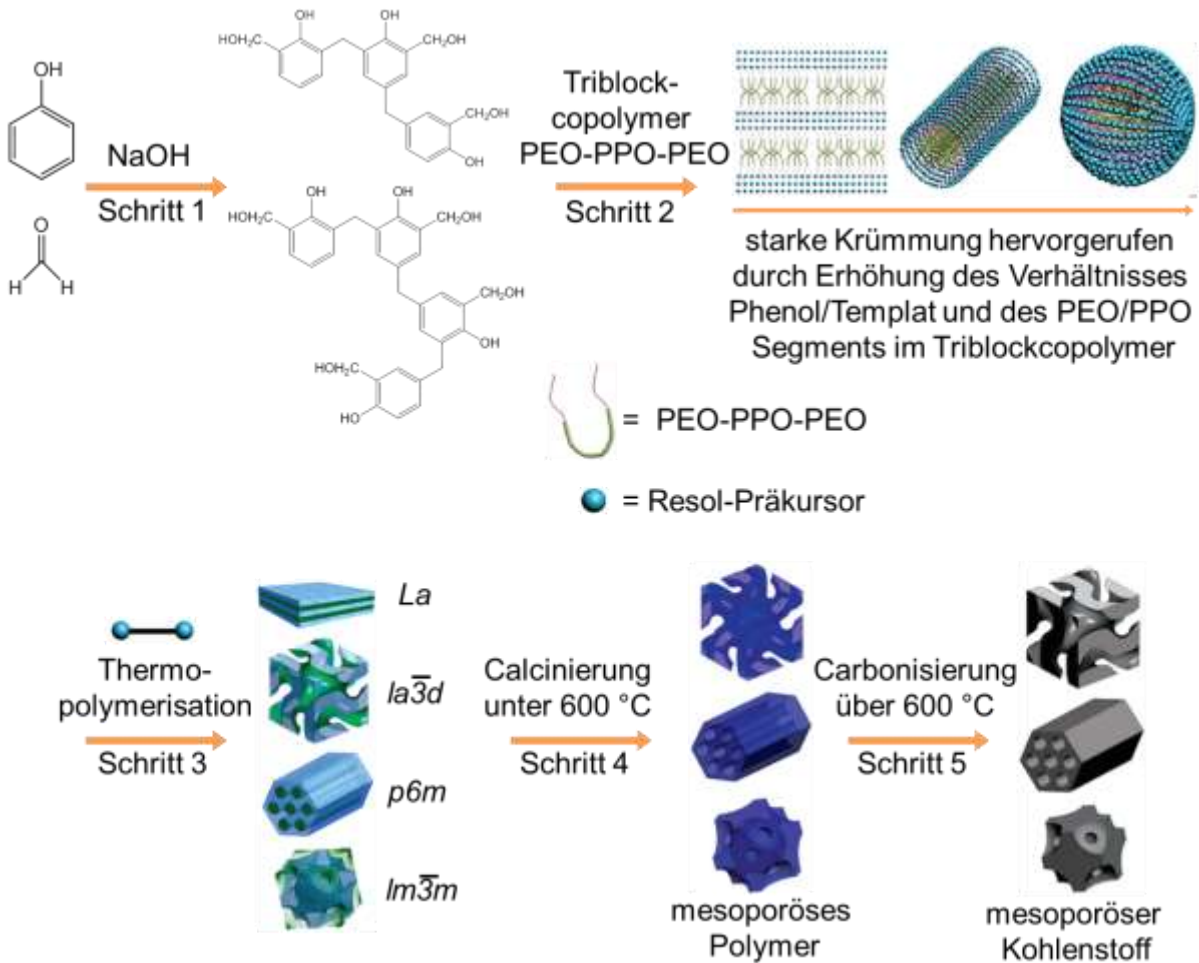


Abbildung 9: Fünfstufige Synthese zur Bildung mesoporöser Kohlenstoffe durch RF-Harze mit einem PEO-PPO-PEO-Triblockcopolymer. Schritt 1: Bildung des Resolpräkursors. Schritt 2: Ablauf des EISA-Prozesses. Schritt 3: Thermopolymerisation des Resols. Schritt 4: Calcination zum mesoporösen Polymer. Schritt 5: Carbonisierung zum mesoporösen Kohlenstoff.⁵³

Zu Beginn wurde dazu der Kohlenstoff-Präkursor Resol aus Phenol und Formaldehyd unter basischen Bedingungen gebildet (eine detailliertere Beschreibung hierzu folgt in Kapitel 1.3.1.4).

Danach wurde durch Verdampfen des Lösungsmittels der EISA-Prozess (*Solvent Evaporation Induced Self-Assembly*) eingeleitet.⁵⁴ Durch das Verdampfen des Lösungsmittels erhöhte sich die Konzentration des Tensides, wodurch sie über die zweite CMC hinausging und zu einer kooperativen Selbstorganisation eines mesostrukturierten Resol/PEO-PPO-PEO-Triblockcopolymer-Komposits führte. Dabei haben die Lösungsmittelmenge, die Verdampfungsrate und die Dauer keinen erkennbaren Einfluss auf die Synthese gezeigt. Das molare Verhältnis zwischen

⁵⁴ Y. LU, R. GANGULI, C.A. DREWIEN, M.T. ANDERSON, C.J. BRINKER, W. GONG, Y. GUO, H. SOYEZ, B. DUNN, M.H. HUANG, J.I. ZINK, *Nature* **1997**, *389*, 364-368.

Triblockcopolymer und Phenol kann allerdings beeinflussen, welche flüssigkristalline mesostrukturierte Phase ausgebildet wird. Die Mesostrukturen können in weiten pH-Bereichen erhalten werden, jedoch wurde in der Arbeit von ZHAO *et al.* ein neutraler pH-Wert verwendet, um die Polymerisation des Resols kontrolliert zu verlangsamen.

Nach dem Durchführen des EISA-Prozesses wurde eine Thermopolymerisation des Resols zur Quervernetzung des Harzes und weiterer Verfestigung der geordneten Mesophase durchgeführt (Abbildung 10).

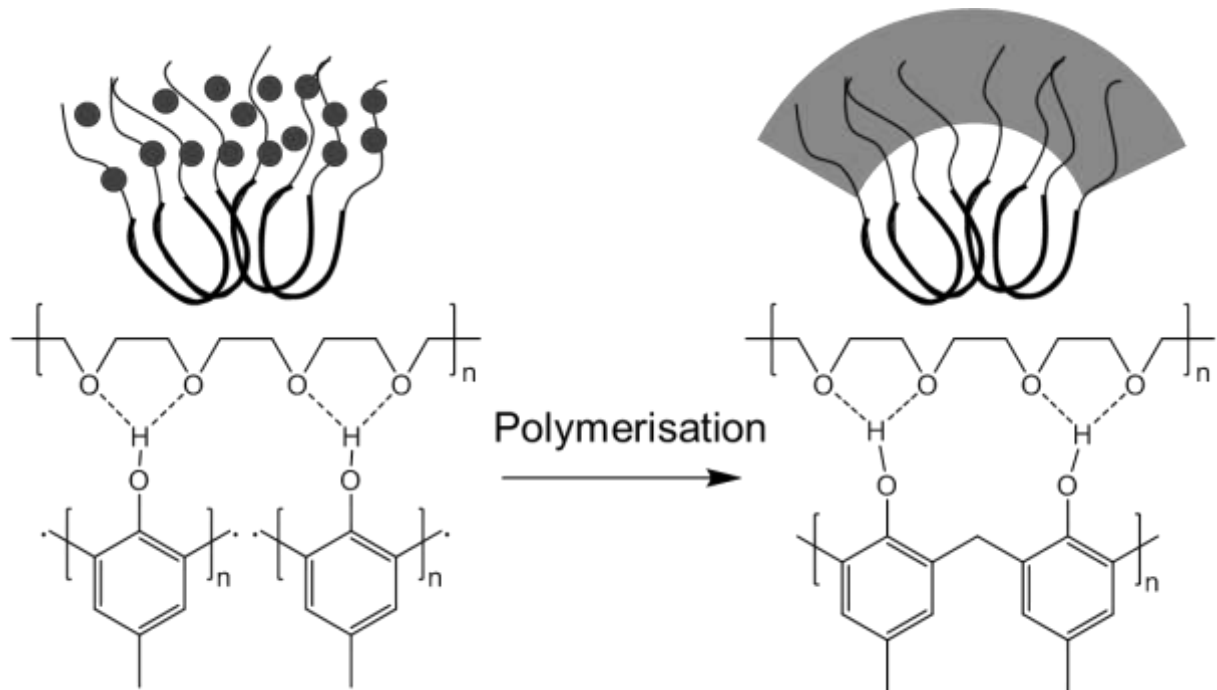


Abbildung 10: Bildung des Resol/Triblockcopolymer-Komposits durch Thermopolymerisation des Resols unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindung zum Triblockcopolymer.⁵⁵

Dieser Schritt ist ausschlaggebend für die Stabilität des mesoporösen Produkts, da dabei die kovalenten Bindungen des Gerüsts ausgebildet werden. Die Thermopolymerisation erfolgte bei der relativ geringen Temperatur von 100 °C, da eine zu schnelle Polymerisation zur Deformierung der Mesostruktur führen würde. Um eine vollständige Vernetzung zu gewährleisten, wurde die Thermopolymerisation über 24 Stunden durchgeführt. Zur anschließenden Entfernung des Triblockcopolymer folgte die Calcination bei 350 °C unter Schutzgasatmosphäre. Dabei wird das Triblockcopolymer in flüchtige gasförmige Moleküle zersetzt, wodurch ein mesoporöses Polymer entstand. Zuletzt entstand durch das Carbonisieren unter Schutzgasatmosphäre des mesoporösen Polymers ein mesoporöser Kohlenstoff.

⁵⁵ F. ZHANG, Y. MENG, D. GU, Y. YAN, C. YU, B. TU, D. ZHAO, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13508-13509.

1 Einleitung

Beim Carbonisieren wird das Material langsam auf die gewünschte Temperatur erhitzt, während es dabei verschiedene Prozesse durchläuft.⁵⁶ Zu Beginn steht die Pyrolyse, bei welcher aliphatische und aromatische Moleküle mit geringen Molmassen gasförmig freigesetzt werden. Dies geschieht hauptsächlich, da einige C-C-Bindungen schwächer sind als C-H-Bindungen. Im Zuge dieses Kohlenwasserstoffverlusts erfolgt eine Zyklisierung und Aromatisierung des Rückstandes gefolgt von der Polykondensation der aromatischen Moleküle. Ab einer Temperatur von etwa 600 °C werden primär Heteroatome wie Sauerstoff und Wasserstoff als CO₂, CO und CH₄ freigesetzt. Über 800 °C wird im Zuge der Polykondensation der Aromaten hauptsächlich H₂ freigesetzt. Materialien, die bei über 800 °C carbonisiert wurden, werden als Kohlenstoffe bezeichnet, obwohl sie zu gewissen Anteilen aus Heteroatomen wie H, O, N und S bestehen. Durch diese Prozesskette schrumpft das Netzwerk, wodurch die Porendurchmesser kleiner werden. Außerdem werden Mikroporen in den Wänden der Mesoporen durch Zersetzung kleiner Mengen des organischen Materials gebildet. Dadurch liegt die spezifische Oberfläche des porösen Kohlenstoffs höher als die des Polymers.

1.3.1.3 Exotemplatsynthese geordneter mesoporöser Materialien

Durch die Exotemplatsynthese besteht die Möglichkeit das dafür eingesetzte Exotemplat zu invertieren und somit einen negativen Abdruck der Struktur des Exotemplats zu erhalten. Dies ist eine weitere Option zur Herstellung mesoporöser Materialien, die durch die Endotemplatsynthese nicht erzielt werden kann. Mit der Exotemplatsynthese sind auch makroporöse Systeme wie inverse Opale darstellbar. Dies wird in Kapitel 1.3.1.4 genauer erklärt. Besteht ein Exotemplat aus einem Porensystem isolierter Kanäle, würden als Ergebnis der Exotemplatsynthese isolierte Röhren dargestellt werden. Um eine vollständige miteinander verknüpfte Struktur zu erhalten, muss das Porensystem aus durchgängig miteinander verbundenen Poren bestehen.

Durch die Pionierarbeiten von RYOO *et al.* wurden die ersten geordneten mesoporösen Kohlenstoffe dargestellt. Dazu wurde MCM-48-Silica mit einer kubischen Struktur und der Raumgruppe *1a3d* als Exotemplat verwendet und mit Saccharose als Kohlenstoff-Präkursor infiltriert. Das Carbonisieren des Komposits bei 800-1100 °C unter Schutzgas oder Vakuum führte nach Entfernen des Templates

⁵⁶ F. BÉGUIN, E. FRACKOWIAK, *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*, CRC Press, Boca Raton, **2010**.

durch NaOH- oder HF-Lösung zum CMK-1 (*Carbon Mesostuctured by Korea Advanced Institute of Science and Technology*). CMK-1 weist die Raumgruppe $I4_132$ auf, die auf eine Umstrukturierung nach der Entfernung des Templates zurückzuführen ist. Über ein anderes Syntheseverfahren, bei dem Kohlenstoff aus der Gasphase mit Acetylen als Kohlenstoffquelle bei 800 °C in MCM-48-Silica abgeschieden wird, konnte die Kohlenstoffreplika CMK-4 hergestellt werden, welches die gleiche Struktur wie MCM-48 aufweist.⁵⁷ Auch das SBA-15-Silica wurde als Exotemplat verwendet und konnte erfolgreich unter den gleichen Bedingungen wie bei der Synthese von CMK-1 aus MCM-48-Silica zum hexagonal geordneten mesoporösen CMK-5 invertiert werden.⁵⁰ Solche Exotemplatsynthesen bedürfen viel Zeit und Arbeit, da immer ein geeignetes Exotemplat hergestellt werden muss, welches am Ende der Synthese nicht recyclebar entfernt wird.

1.3.1.4 Exotemplatsynthese inverser Kohlenstoff-Opalen

Für eine Exotemplatsynthese inverser Kohlenstoff-Opale werden opalartige Exotemplate verwendet.

Opale sind seit dem Altertum bekannte Edelsteine, die im Gegensatz zu allen anderen Edelsteinen besondere Farbeffekte aufweisen. Mit einer Änderung des Einfallswinkels des Lichts, verändert sich auch seine Farbe. Diese Eigenschaft wird Opaleszenz genannt.

Als Grund für die Opaleszenz von Opalen wurden in frühen Zeiten fälschlicherweise eingeschlossene Flüssigkeiten, Verunreinigungen oder innere Risse vermutet.⁵⁸ RAMAN und JAYARAMAN schlugen als Begründung für die Entstehung des Farbspiels die Lichtbeugung an einem regelmäßigen Gitter von SiO₂-Schichten mit unterschiedlichen Brechungsindices vor.⁵⁹ Durch die Arbeiten von SANDERS *et al.*^{60,61,62} wurde mittels elektronenmikroskopischer Untersuchungen bewiesen, dass Opale aus dreidimensionalen, periodisch angeordneten SiO₂-Kugeln mit Durchmessern im Bereich der Wellenlängen des sichtbaren Lichts aufgebaut sind und die Opaleszenz tatsächlich durch die Beugung des Lichts an dem regelmäßigen Gitter der SiO₂-Kugeln zu erklären ist. Somit gehören sie zur Materialklasse der

⁵⁷ 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.

⁵⁸ A.W. ECKERT, *The World of Opals*, Wiley, New York, **1997**.

⁵⁹ C.V. RAMAN, A. JAYARAMAN, *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A* **1953**, *101*, 343-354.

⁶⁰ J.V. SANDERS, *Nature* **1964**, *204*, 1151-1153.

⁶¹ J.B. JONES, J.V. SANDERS, E. R. SEGNIT, *Nature* **1964**, *204*, 990-991.

⁶² J.V. SANDERS, Diffraction of light by opal, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, *24*, 425-427.

1 Einleitung

kolloidalen Kristalle. Die SiO_2 -Kugeln haben dabei eine sehr schmale Größenverteilung und befinden sich in der dichtesten Kugelpackung. Eine zweidimensionale Ebene einer dichtesten Kugelpackung wird durch eine hexagonale Schicht beschrieben (Abbildung 11).

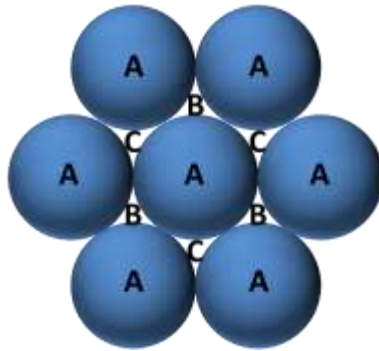


Abbildung 11: Zweidimensionale Kugelanordnung einer hexagonalen Schicht mit den Lücken B und C einer dichtesten Packung.

Dabei ist eine Kugel A von sechs weiteren umgeben, wodurch sich die Lücken B und C ausbilden. Folgen weitere hexagonale Schichten die exakt auf den Lücken B oder C aufliegen bildet sich eine dichteste Kugelpackung aus. Eine dichteste Kugelpackung mit der Stapelfolge ABCABC wird als kdp (kubisch-dichteste Kugelpackung) und mit ABAB als hdp (hexagonal-dichteste Kugelpackung) bezeichnet. Beide weisen eine Raumfüllung von 74 % auf und besitzen somit Lücken bestehend aus 26 % des Gesamtvolumens.

Opale bestehen nicht aus einer vollständig dichtesten Kugelpackung, sondern weisen Domänen auf, die hauptsächlich als kdp angeordnet sind.⁶⁰ In Abbildung 12 sind die Elementarzelle der kdp und die Stapelfolge ABCABC schematisch dargestellt.

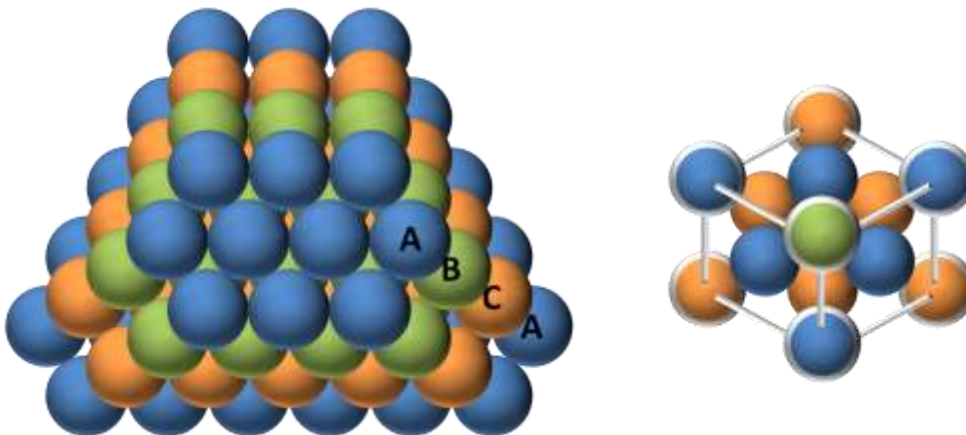


Abbildung 12: Ausschnitt einer schematischen Darstellung der Stapelabfolge ABCABC (links) und der Elementarzelle einer kubisch dichtesten Kugelpackung (rechts).

Die kdp-Domänen der Opale können außerdem starke Unterschiede hinsichtlich ihrer Anordnung zueinander haben. Daraus ergeben sich unterschiedliche Musterungen der Opale. Nahezu alle natürlichen Opale enthalten in ihren Poren wasserhaltiges SiO_2 , wodurch sie mechanische Stabilität erhalten und der Brechungsindexkontrast sinkt.⁶³ Die einzig bekannte Ausnahme ist der Hydrophan.⁵⁸ Seine optischen Eigenschaften lassen sich durch Tränken mit Wasser stark verändern. Einige Beispiele natürlicher Opale sind in Abbildung 13 dargestellt.

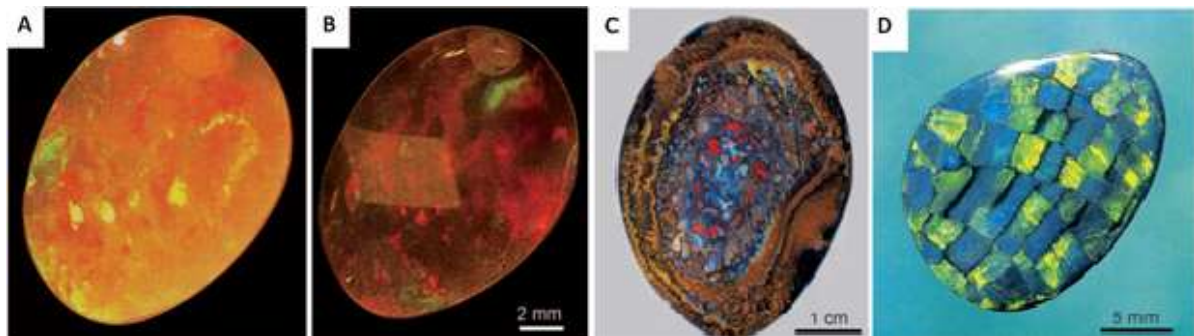


Abbildung 13: A: ein Hydrophan, B: der gleiche Hydrophan wie in A in bewässertem Zustand, C: ein eisenoxidhaltiger Matrixopal, D: ein Harlekin.⁶²

Eine von SANDERS *et al.* vorgeschlagene Vermutung für die Bildung natürlicher Opale ist, dass SiO_2 aus oberen Gesteinsschichten ausgewaschen wird und sich in Hohlräumen ablagert, in denen es langsam durch Verdunstung Wasser verliert.⁶⁴ Unklar sind dabei die einzelnen Prozesse der Kugelbildung und der Kugelabscheidung zu geordneten Formen. Nach der Abscheidung werden möglicherweise die abgeschiedenen SiO_2 -Kugeln mit hydratisiertem, amorphem SiO_2 gefüllt und durch langes kontinuierliches Imprägnieren mit Kieselsäure wird eine harte Masse erhalten. Im Allgemeinen wird diese Auffassung akzeptiert.^{65,66}

Heutzutage sind verschiedene Methoden zur Bildung künstlicher Opale mittels Opalabscheidung bekannt. Jede dieser Methoden basiert auf einer stabilen Suspension monodisperser, sphärischer Partikel, wobei am häufigsten SiO_2 -, PS- oder PMMA-Suspensionen benutzt werden, welche auch kommerziell erhältlich sind. Außerdem basiert jede Methode auf abstoßenden Kräften zwischen den sphärischen Partikeln in der Suspension, kombiniert mit einem äußeren Einfluss. Durch den äußeren Einfluss kann die Abstoßungsbarriere der Partikel in stabilen Suspensionen

⁶³ F. MARLOW, *Angew. Chem.* **2009**, *48*, 6212-6233.

⁶⁴ R.K. ILER, *Nature* **1965**, *207*, 472-473.

⁶⁵ C. WEISE in *Opal. Extra-Lapis No. 10*, C. WEISE, München, **1996**.

⁶⁶ J. TOWNSEND in *Opal. Extra-Lapis No. 10*, C. WEISE, München, **1996**.

1 Einleitung

überwunden werden, wodurch Van-der-Waals-Anziehungen dominieren und die Partikel die Möglichkeit zur Koagulation haben. Die Methoden können nach ihrem äußeren Einfluss in feldinduzierte Abscheidung und strömungsinduzierte Abscheidung klassifiziert werden.⁶³

Die einfachste Methode zur feldinduzierten Opalabscheidung bietet die Sedimentation durch Gravitationskräfte, wie durch das Gravitationsfeld der Erde. Die Sedimentationsmethode ist nur für einen Bereich bestimmter Kugelgrößen geeignet, denn große Partikel sedimentieren zu schnell, wodurch eine schlechte Ordnung erfolgt und kleine Partikel zu langsam, sodass kein Opal erhalten werden kann. Durch Zentrifugation⁶⁷ oder durch das Anlegen eines elektrischen Feldes^{68,69} kann die Sedimentationsgeschwindigkeit angepasst werden. Zudem entstehen bei der Sedimentation polykristalline Strukturen aus vorwiegend kdp-, einigen hdp- und zufällig gepackten Domänen.⁷⁰ Die entropischen Berechnungen von WOODCOCK⁷¹ zeigen, dass die kdp-Struktur die thermodynamisch stabilere ist, jedoch ist die Entropiedifferenz zwischen kdp- und hdp-Struktur nur sehr gering. Wird der Abscheidungsprozess beschleunigt, werden deswegen gleich viele kdp- wie hdp-Domänen erhalten.⁷⁰ Eine gleichzeitige Keimbildung an verschiedenen Bereichen der Gefäßwand kann eine statistische Domänenverteilung zur Folge haben. Außerdem kann es durch einfache Defekte im Kristallwachstum wie z. B. Fehlstellen oder Versetzungen in einer hexagonalen Schicht zu einem Wechsel von kdp zu hdp kommen.

Eine einfache Methode zur strömungsinduzierten Abscheidung ist das Aufbringen kleiner Mengen der Suspension auf ein festes horizontales hydrophiles Trägermaterial.^{72,73} Durch Verdampfung des Lösungsmittels beginnt das Kristallwachstum am Meniskusrand und durch konvektiven Transport werden Partikel vom Inneren zum Äußeren des Opals getragen. Dadurch kommt es zu Fluktuationen der Filmdicke, welche in der Mitte am dünnsten ist. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 14 zu sehen.

⁶⁷ J.E.G.J. WIJNHOFEN, W.L. VOS, *Science* **1998**, *281*, 802-804.

⁶⁸ A.L. ROGACH, N.A. KOTOV, D.S. KOKTYSH, J.W. OSTRANDER, G.A. RAGOISHAM, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2721-2726.

⁶⁹ H. HOLGADO, F. GARCÍA-SANTAMARÍA, A. BLANCO, M. IBISATE, A. CINTAS, H. MÍGUEZ, C.J. SERNA, C. MOLPECERES, J. REQUENA, A. MIFSUD, F. MESEGUER, C. LÓPEZ, *Langmuir* **1999**, *15*, 4701-4704.

⁷⁰ P.N. PUSEY, W. VAN MEGEN, P. BARTLETT, B.J. ACKERSON, J.G. RARTY, S.M. UNDERWOOD, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63*, 2753-2756.

⁷¹ L. V. WOODCOCK, *Nature* **1997**, *385*, 141-143.

⁷² M. MÜLLER, R. ZENTEL, T. MAKI, S.G. ROMANOV, C.M.S. TORRES, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1499-1503.

⁷³ Q. YAN, Z. ZHOU, X.S. ZHAO, *Langmuir* **2005**, *21*, 3158-3164.

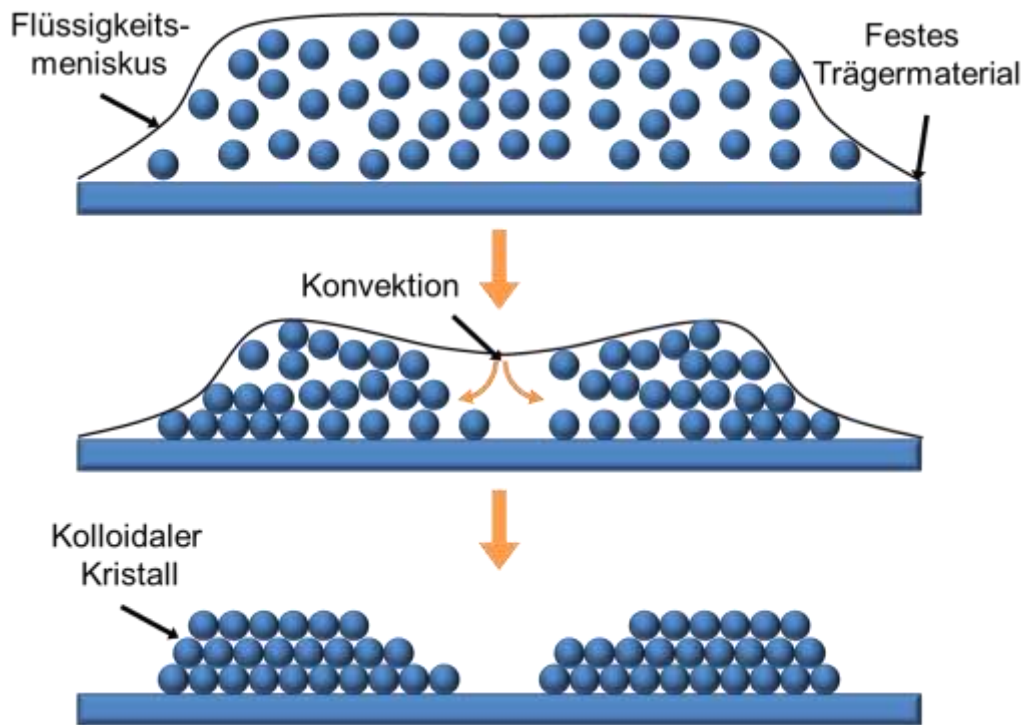


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Prozesses der strömungsinduzierten horizontalen Abscheidung.⁷³

Die Dicke des kolloidalen Kristalls kann durch die Höhe der aufgetragenen Suspensionsmenge gesteuert werden.

Auf Basis dieser Methode wird heutzutage überwiegend die vertikale Abscheidung genutzt, welche von JIANG *et al.*⁷⁴ eingeführt wurde und zu qualitativ hochwertigen kolloidalen Kristallen führt. Dazu wird das feste hydrophile Trägermaterial senkrecht in die Suspension getaucht. Der Partikelfluss wird hierbei durch die bereits abgelagerte Opalschicht und das Verdampfen des Lösungsmittels induziert. Eine schematische Darstellung ist der Abbildung 15 zu entnehmen.

⁷⁴ P. JIANG, J.F. BERTONE, K.S. HWANG, V.L. COLVIN, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2132-2140.

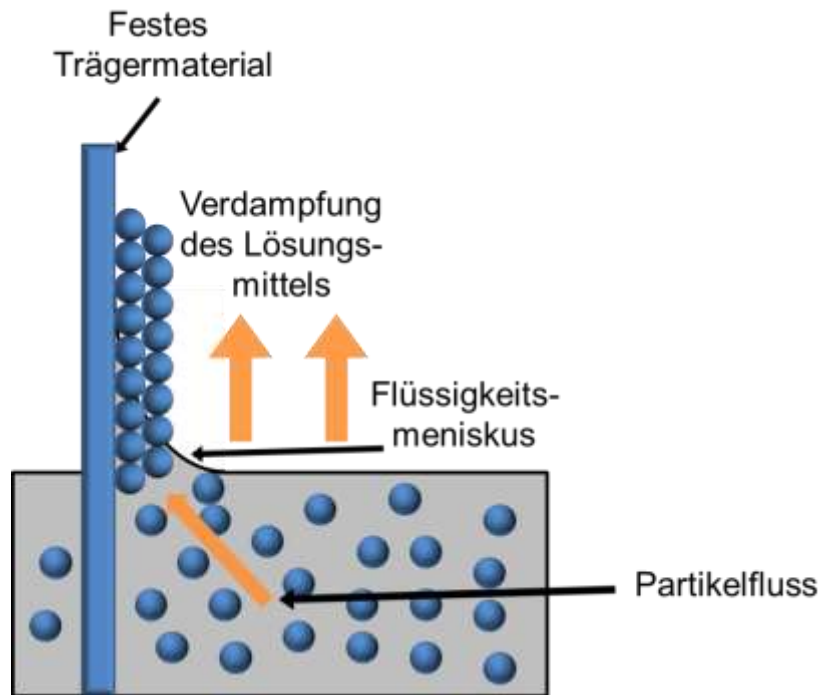


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Prozesses der strömungsinduzierten vertikalen Abscheidung.⁶³

Bei dieser Form der Abscheidung bildet sich ein Dicke-Gradient, da mit abnehmendem Lösungsmittelvolumen auch die Partikeldichte zunimmt.^{75,76}

Verglichen mit der horizontalen Abscheidung bietet die vertikale einige Vorteile, wie geringere Anzahl an Defekten, eine leichtere Handhabung der Probe und die oben genannte Bildung qualitativ hochwertigerer Opalschichten. Außerdem wird eine geringere Menge an Suspension benötigt.⁶³

Das Kristallwachstum kann durch viele Parameter gesteuert werden. Dazu gehören Substratneigungswinkel, Substratmaterial, Partikelkonzentration in der Suspension, relative Feuchte und Temperatur.⁷⁷ Die bei dieser Abscheidung bevorzugt gebildete dichteste Packung ist, trotz der im Vergleich zur feldinduzierten Abscheidung schnelleren Bildung der Opalschichten, die kubisch-dichteste Packung. Anders als bei der feldinduzierten Abscheidung sind nicht thermodynamische Gründe dafür entscheidend, sondern der Lösungsmittelfluss zwischen die Lücken der Kugeln. Werden zwei gestapelte hexagonale Schichten von Kugeln betrachtet, lassen sich zwei unterschiedliche freie und versperrte Lücken finden. Würde eine weitere hexagonale Schicht auf die Position der freien Lücken gestapelt werden, würde eine

⁷⁵ L.K. TEH, N.K. TAN, C.C. WONG, S. LI, *Appl. Phys. A* **2005**, *81*, 1399-1404.

⁷⁶ A. HARTSUIKER, W.L. VOS, *Langmuir* **2008**, *24*, 4670-4675.

⁷⁷ M.A. McLACHLAN, N.P. JOHNSON, R.M. DE LA RUE, D.W. McCOMB, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 144-150.

ABCABC-Stapelung und damit die kdp gebildet werden. Erfolgt eine solche Stapelung auf der Position der versperrten Lücken, würde sich eine ABAB-Stapelung und somit eine hdp bilden. NORRIS *et al.* machten die Annahme, dass durch die freien Lücken der Lösungsmittelfluss um 33% stärker ist als durch die versperrten Lücken, wodurch die Wahrscheinlichkeit erhöht wird, dass sich an den freien Lücken Partikel ablagern.⁷⁸ Abbildung 16 zeigt zwei gestapelte hexagonale Schichten sphärischer Partikel mit beiden unterschiedlichen Lückenarten.

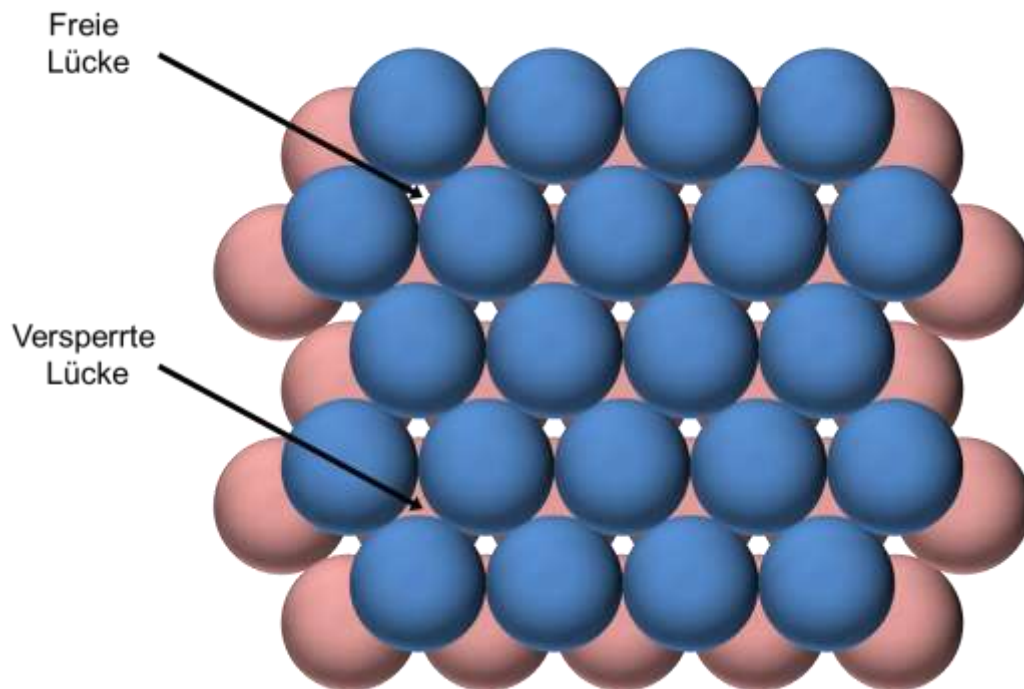


Abbildung 16: Schematische Darstellung zweier gestapelter hexagonaler Schichten sphärischer Partikel mit freien und versperrten Lücken.

Durch die Verwendung künstlicher Opale als Exotemplat können inverse Opale hergestellt werden. Inverse Opale besitzen dreidimensionale periodische Gitterstrukturen. Solchen Materialien wurde anders als den Opalen das theoretisch vollständige Ausbilden photonischer Bandlücken zugesprochen, weshalb sie ursprünglich im Fokus der Wissenschaft als photonische Kristalle standen.^{79,80} Eine vollständige photonische Bandlücke kann ausgebildet werden, wenn der Brechungsindexkontrast $n_{\text{eff}} \geq 2.8$ beträgt.⁸¹ Um einen solchen Brechungsindexkontrast zu erreichen, wurden die Zwischenräume von künstlichen Opalen mit Cadmiumsulfid-Nanopartikeln gefüllt, welches eine Steigerung des Brechungsindex-

⁷⁸ D.J. NORRIS, E.G. ARLINGHAUS, L. MENG, R. HEINY, L.E. SCRIVEN, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1393-1399.

⁷⁹ H.S. SÖZÜER, J.W. HAUS, R. INGUVA, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13962-13972.

⁸⁰ K. BUSCH, S. JOHN, *Phys. Rev. E* **1998**, *58*, 3896-3908.

⁸¹ F. MARLOW, W. DONG, *Chem. Phys. Chem.* **2003**, *4*, 549-554.

1 Einleitung

kontrastes zur Folge hatte.⁸² Aufgrund des durch die dichteste Packung bedingt geringen Volumens von 26 % war diese Methode entsprechend limitiert. Daher wurden die Strukturen der künstlichen Opale invertiert (Abbildung 17), wodurch inverse Opale mit theoretisch bis zu 74 % freiem Volumen entstanden. Dadurch konnten Brechungsindexkontraste von $n_{\text{eff}} \geq 2.8$ erreicht werden.⁸¹

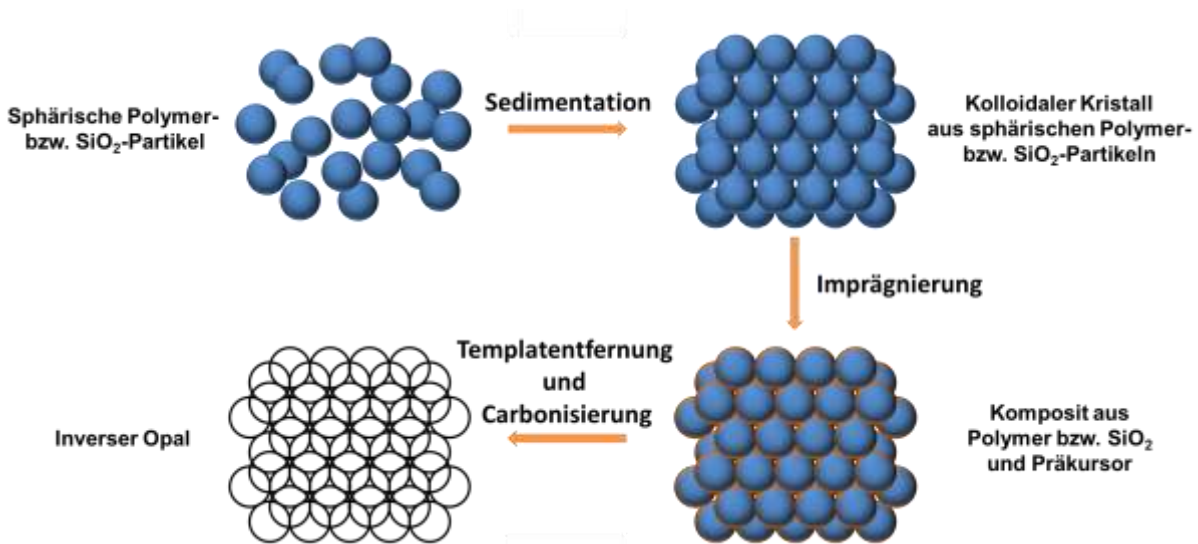


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Herstellung inverser Opale.

In der Fachliteratur wird für diese Exotemplatsynthese der englische Ausdruck *colloidal crystal templating* verwendet. Die entstehenden dreidimensionalen geordneten Strukturen werden mit 3DOM (*three-dimensional ordered macroporous*) abgekürzt.

Dazu muss eine gewisse Stabilität der kolloidalen Kristalle gewährleistet werden, damit die Struktur durch die Imprägnierung nicht zerstört wird. Eine Möglichkeit hierzu ist das Sintern durch Hitze,⁸³ um Verbindungen zwischen den sphärischen Partikeln auszubilden.

Des Weiteren muss eine geeignete Präkursor-Verbindung ausgewählt werden, welche die Struktur des kolloidalen Kristalls nach dem Imprägnieren durch Lösen, Quellen, etc. nicht verändert. Häufig verwendete Präkursor-Verbindungen zur Herstellung von Kohlenstoffen sind Saccharose, Furfurylalkohol und PF-Harze. Diese

⁸² Y.A. VLASOV, V.N. ASTRATOV, O.Z. KARIMOV, A.A. KAPLYANSKII, V.N. BOGOMOLOV, A.V. PROKOFIEV, *Phys. Rev. B* **1997**, 55, R13357-R13360.

⁸³ A. STEIN, F. LI, N.R. DENNY, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 649-666.

können durch Behandlung unter Schutzgas und hohen Temperaturen carbonisiert werden.⁸⁴

PF-Harze werden mittels Polykondensation hergestellt. Dazu werden Phenol und Formaldehyd entweder im basischen Milieu zum Resol oder im Sauren zum Novolak umgesetzt. Dabei wird bei der basisch katalysierten Reaktion das Formaldehyd bezüglich des eingesetzten Phenols im Überschuss oder äquimolar und in der sauer katalysierten Reaktion im Unterschuss eingesetzt. Die beiden Zwischenprodukte unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften. Resole sind lösliche, selbsthärtende Duroplaste, während Novolake lösliche, unter Zusatz von Formaldehydspendern härtbare Thermoplasten sind. Beide Zwischenprodukte bestehen aus über Methylenbrücken vernetzten Phenolen, wobei Resole zusätzlich benzyliche Hydroxid-Gruppen enthalten.^{85,86} Eine schematische Darstellung der Synthese von Resol und Novolak ist der Abbildung 18 zu entnehmen.

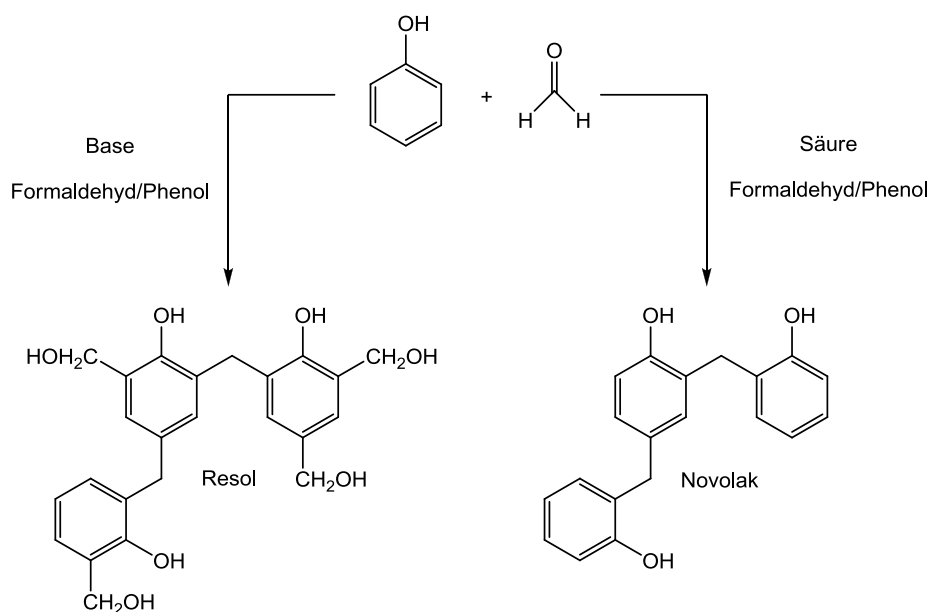


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Synthese von Resol unter basischen Bedingungen (links) und Novolak unter sauren Bedingungen (rechts) aus den Edukten Phenol und Formaldehyd.

Das erhaltene Resol bzw. Novolak kann mittels Hitze zum PF-Harz polykondensiert werden. Für das Härten bzw. die Quervernetzung von Resolen werden außer dem vorhandenen Formaldehyd keine weiteren Zusätze benötigt, wohingegen Novolake aufgrund fehlender benzylicher Hydroxid-Gruppen eine Zugabe von Formaldehydspendern benötigen.^{85,86}

⁸⁴ C. LIANG, Z. LI, S. DAI, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3696-3717.

⁸⁵ B. TIEKE, *Makromolekulare Chemie*, 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2010**.

⁸⁶ D. BRAUN, G. COLLIN, *ChiuZ* **2010**, *44*, 190-197.

1 Einleitung

Nach der Imprägnierung des kolloidalen Kristalls mittels Präkursor muss der kolloidale Kristall zur Herstellung der inversen Opale mittels geeigneter Methoden entfernt werden.

Durch unterschiedliche Füllung der Lücken eines kolloidalen Kristalls können verschiedene Strukturen für den inversen Opal erhalten werden. Eine vollständige Füllung der Lücken würde zu einer Volumen-Struktur führen. Durch eine unvollständige Füllung können Oberflächen-Strukturen oder Skelett-Strukturen erhalten werden. Die drei Strukturen sind exemplarisch in den Beispielen in Abbildung 19 aufgeführt.

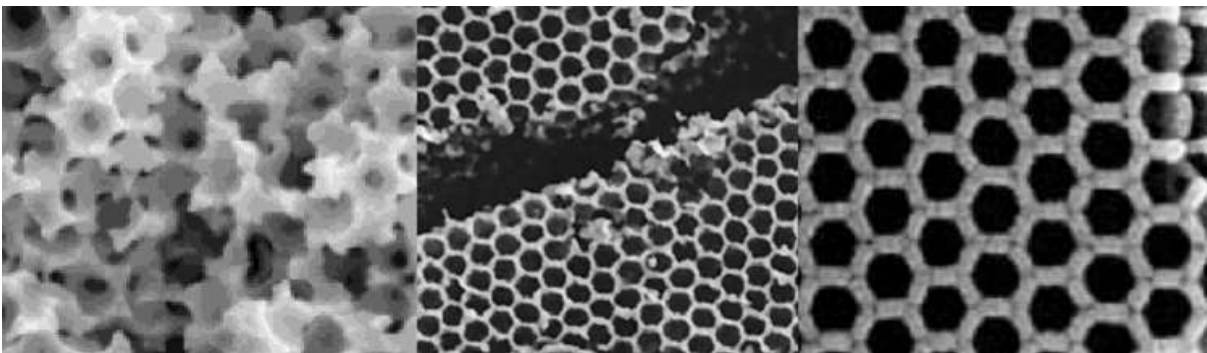


Abbildung 19: REM-Aufnahmen von Ausschnitten inverser Opale verschiedener Struktur. Inverser Opal aus CdSe mit einer Volumen-Struktur (links, VLASOV et al).⁸⁷ Inverser Opal bestehend aus TiO₂ mit einer Oberflächen-Struktur (Mitte, Vos et al).⁸⁸ Inverser Opal bestehend aus TiO₂ mit einer Skelett-Struktur (rechts, MARLOW et al).⁸⁹

Die Volumen- und die Oberflächen-Struktur weisen beide sphärische Hohlräume auf, welche über Fenster verbunden sind. Die Skelett-Struktur hat hingegen über Fenster verbundene polyedrische Hohlräume. Die Porengrößen ergeben sich aus der Größe der eingesetzten sphärischen Partikel.

Wissenschaftlich interessant sind nicht nur optische Eigenschaften inverser Opale. Inverse Opale auf Kohlenstoffbasis finden aufgrund ihrer elektrischen und thermischen Leitfähigkeit beispielsweise als ionenselektives Elektrodenmaterial⁹⁰ oder als Trägermaterial für Katalysatoren⁹¹ Verwendung. Durch die Makroporen wird ein guter Massentransport gewährleistet, wohingegen die spezifische Oberfläche gering ist. Konträre Eigenschaften weisen Meso- und Mikroporen auf. Ein hierarchisch geordneter nanoporöser Kohlenstoff hingegen, also ein Kohlenstoff

⁸⁷ Y.A. VLASOV, N. YAO, D.J. NORRIS, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 165-169.

⁸⁸ J.E.G.J. WIJNHOFEN, W.L. VOS, *Science* **1998**, *281*, 802-804.

⁸⁹ W.T. DONG, H. BONGARD, B. TESCHE, F. MARLOW, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1457-1460.

⁹⁰ C.-Z. LAI, M.A. FIERKE, A. STEIN, P. BÜHLMANN, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 4621-4626.

⁹¹ J. ZHAO, F. CHENG, C. YI, J. LIANG, Z. TAO, J. CHEN, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4108-4116.

bestehend aus einem Arrangement aus Makroporen mit meso- bzw. mikroporösen Wänden, kann durch die gute Zugänglichkeit der Poren eine gesteigerte Aktivität elektrochemischer Verbindungen in den Meso- bzw. Mikroporen aufweisen. Dadurch eignet er sich besonders gut als Elektrodenmaterial.⁹² Entsprechend können katalytische Effekte gesteigert werden.

Um makroporöse Strukturen mit mesoporösen Wandstrukturen herzustellen, können neben dem kolloidalen Kristall weitere Template verwendet werden, die zusammen mit dem Präkursor in die Poren des kolloidalen Kristalls eingebracht werden. Solche Template können kleine Kolloide⁹³, Zeolithe⁹⁴, Blockcopolymer⁹⁵, und viele weitere⁹⁶ sein. In Abbildung 20 ist eine REM-Aufnahme eines hierarchisch geordneten nanoporösen Kohlenstoffs zu sehen, welcher durch Exotemplatsynthese der folgenden Template hergestellt wurde: PS-Kugeln (Durchmesser: 465 nm), PMMA-Kugeln (Durchmesser: 84 nm) und SiO₂-Kugeln (Durchmesser: 6 nm).

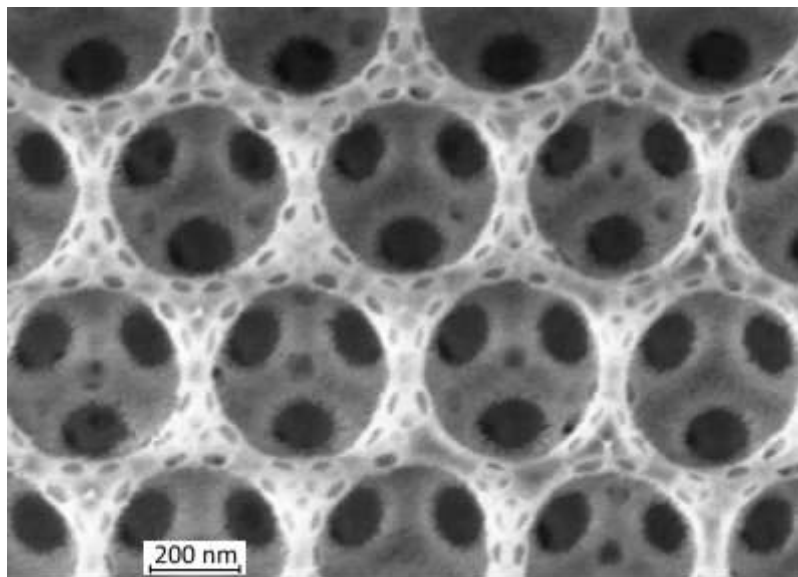


Abbildung 20: REM-Aufnahme eines Ausschnitts eines inversen Opals, hergestellt durch Exotemplatsynthese mit den Templaten: PS-Kugeln (Durchmesser: 465 nm), PMMA-Kugeln (Durchmesser: 84 nm) und SiO₂-Kugeln (Durchmesser: 6 nm).⁹³

⁹² G.S. CHAI, I.S. SHIN, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2057-2061.

⁹³ J. WANG, Q. LI, W. KNOLL, U. JONAS, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15606-15607.

⁹⁴ J.I. PAREDES, A. MARTÍNEZ-ALONSO, T. YAMAZAKI, K. MATSUOKO, J.M.D. TASCÓN, T. KYOTANI, *Langmuir* **2005**, *21*, 8817-8823.

⁹⁵ P. YANG, T. DENG, D. ZHAO, P. FEND, D. PINE, B.F. CHMELKA, G.M. WHITESIDES, G.D. STUCKY, *Science* **1998**, *282*, 2244-2246.

⁹⁶ A. STEIN, F. LI, N.R. DENNY, *Chem. Matter.* **2008**, *20*, 649-666.

1.3.1.5 KOH-Aktivierung von Kohlenstoffen

Die Aktivierung von Kohlenstoffen mit KOH ist eine bekannte und gängige Methode zur Generierung eines porösen Netzwerkes in Kohlenstoffen. Durch dieses Verfahren werden post-synthetisch Mikro- und kleine Mesoporen im Kohlenstoff generiert. Der Mechanismus zur Aktivierung von Kohlenstoffen unter Verwendung von KOH ist jedoch sehr komplex und wurde noch nicht vollständig verstanden. KASKEL und WANG haben Publikationen zum Mechanismus der KOH-Aktivierung verglichen und diskutiert.⁹⁷ Demnach startet die Reaktion der Kohlenstoffe mit KOH mit fest-fest Reaktionen und verläuft dann über fest-flüssig Reaktionen, welche die Reduktion von Kaliumionen zu metallischem Kalium,^{98,99} die Oxidation von Kohlenstoff zu Kohlendioxid und Karbonaten und weitere Reaktionen zwischen verschiedenen Intermediaten beinhalten.

Bei der KOH-Aktivierung von Petrolkoks bei Temperaturen unter 700 °C wurden von OTOWA *et al.*⁹⁸ als Hauptprodukte der Reaktionen H₂, H₂O, CO, CO₂, K₂O (Kaliumoxid) und K₂CO₃ (Kaliumkarbonat) vorgeschlagen. Die Reaktionen laufen konsekutiv und simultan ab. Dabei kommt es zu einer Dehydratisierung von KOH zu K₂O bei 400 °C (Gleichung 27). Das freigewordene Wasser reagiert dann mit dem Kohlenstoff zu CO und H₂ (Gleichung 28). CO kann mit weiterem Wasser zu CO₂ und weiterem H₂ reagieren (Gleichung 29). Das gebildete CO₂ kann dann mit K₂O das K₂CO₃ bilden (Gleichung 30).



Die Gruppe um LINARES-SOLANO⁹⁹ hat die KOH-Aktivierung an Anthrazit studiert und ebenfalls die Entstehung von CO₂, CO und H₂ festgestellt. Durch eine Kombination aus experimentellen Daten und theoretischen Berechnungen wurde die

⁹⁷ J. WANG, S. KASKEL, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 23710-23725.

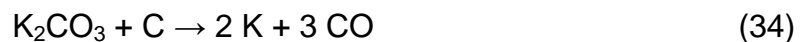
⁹⁸ T. OTOWA, R. TANIBATA, M. ITOH, *Gas Sep. Purif.* **1993**, 7, 241-245.

⁹⁹ D. LORANO-CASTELLÓ, J.M. CALO, D. CAZORLA-AMORÓS, A. LINARES-SOLANO, *Carbon* **2007**, 45, 2529-2536.

Gesamtreaktion in Gleichung 31 vorgeschlagen. Im weiteren Verlauf soll das metallische Kalium mit KOH zu K_2O reagieren.¹⁰⁰



Die Bildung von K_2CO_3 erfolgt bei etwa 400 °C. Bei 600 °C ist das KOH vollständig verbraucht. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 700 °C zerfällt das gebildete K_2CO_3 zu K_2O und CO_2 (Gleichung 32) und ist bei Temperaturen von etwa 800 °C vollständig verbraucht. Das entstandene CO_2 kann durch den Kohlenstoff zu CO reduziert werden (BOUDOUARD-Gleichgewicht, Gleichung 33). Auch die kaliumhaltigen Komponenten K_2CO_3 und K_2O können durch den Kohlenstoff zu metallischem Kalium reduziert werden, wobei jeweils CO als Nebenprodukt entsteht (Gleichungen 34 und 35).



Basierend auf den beschriebenen Diskussionen wurden von KASKEL und WANG die KOH-Aktivierung in drei Hauptmechanismen gegliedert, welche weitestgehend akzeptiert sind:^{97,98,99,100,101,102}

Zum einen wird ein poröses Netzwerk durch Ätzen des Kohlenstoffes über Redox-Reaktionen mit verschiedenen Kaliumverbindungen generiert, wie in Gleichungen 31, 34 und 35 dargestellt. Dieser Teil wird als chemische Aktivierung bezeichnet. Zum anderen trägt die Bildung von H_2O (Gleichung 27) und CO_2 (Gleichungen 29 und 32) positiv zur weiteren Ausbildung von Poren durch Gasifizierung des Kohlenstoffes bei. Dieser Prozess wird als physikalische Aktivierung bezeichnet.¹⁰³ In einem dritten Mechanismus soll das gebildete metallische Kalium (Gleichungen 31, 34 und 35) in das Gitter der Kohlenstoffmatrix interkalieren, woraus eine Expansion des Gitters resultieren soll. Nach der Entfernung des Kaliums durch Waschen soll es dem Gitter der Kohlenstoffmatrix nicht möglich sein in die ursprüngliche unporöse Struktur

¹⁰⁰ E. RAYMUNDO-PIÑERO, P. AZAÏS, T. CACCIAGUERRA, D. CAZORLA-AMORÓS, A. LINARES-SOLANO and F. BÉGUIN, *Carbon* **2005**, 43, 786-795.

¹⁰¹ W. QIAO, S.-H. YOON, I. MOCHIDA, *Energy Fuels* **2006**, 20, 1680-1684.

¹⁰² H. WANG, Q. GAO, J. HU, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7016-7022.

¹⁰³ A. ŚWIĄTKOWSKI, *Studies in Surface Science and Catalysis*, ed. A. Dąbrowski, Elsevier, **1999**.

1 Einleitung

zurückzugehen, wodurch ein Beitrag zur Mikroporosität geleistet wird (Abbildung 21).¹⁰⁴

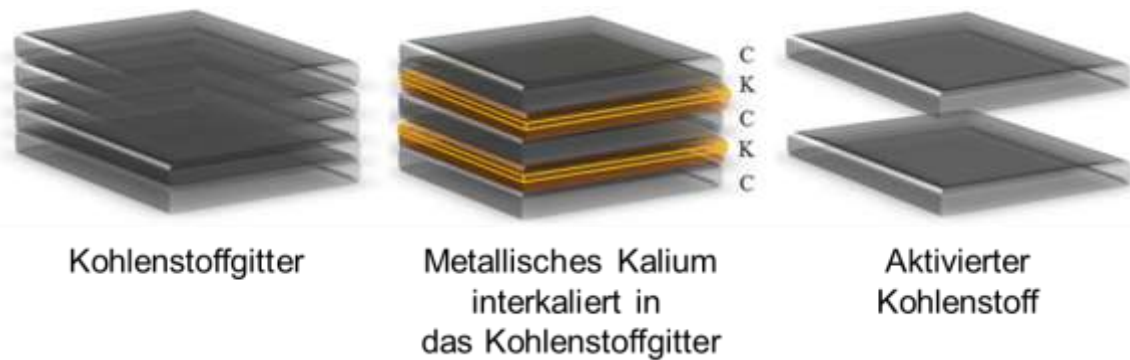


Abbildung 21: Schematische Darstellung des Mechanismus der Interkalation von metallischem Kalium in das Gitter einer Kohlenstoffmatrix bei der KOH-Aktivierung. Nach der Interkalation erfolgt die Entfernung des Kaliums durch Waschung, wodurch Mikroporen generiert werden.¹⁰⁴

Die Generierung von Porosität durch KOH-Aktivierung erfolgt demzufolge über eine synergistische Kombination der drei genannten Prozesse der chemischen Aktivierung, der physikalischen Aktivierung und der Expansion des Gitters der Kohlenstoffmatrix durch metallisches Kalium. Den Autoren zufolge sind die tatsächlich ablaufenden Reaktionen und Aktivierungsmechanismen nicht nur abhängig von den Aktivierungs-Parametern wie der Menge an KOH und der Aktivierungstemperatur, sondern auch von der Reaktivität der eingesetzten Kohlenstoffspezies. Gleichzeitig ist die Wahl dieser Parameter ausschlaggebend für die generierte Porenstruktur und die Oberflächenchemie des KOH-aktivierten Kohlenstoffes.

1.3.2 Herstellung poröser Gläser

Amorphe poröse Silicastrukturen mit dreidimensionalen verzweigten Mikrostrukturen, die durch saure bzw. kombinierte saure und alkalische Behandlung phasentrennter Alkaliborosilikatgläser erhalten wurden, werden als poröse Gläser bezeichnet.

Eine Möglichkeit zur Herstellung solcher Materialien besteht in der thermischen Behandlung von Alkaliborosilikatgläsern in einem Temperaturbereich von 500-580 °C, wodurch eine Phasentrennung initiiert wird. Dadurch entstehen zwei unterschiedliche Phasen: zum einen eine alkalireiche in heißen Mineralsäuren,

¹⁰⁴ J. ROMANOS, M. BECKER, T. RASH, L. FIRLEJ, B. KUČHTA, P. YU, G. SUPPES, C. WEXLER, P. PFEIFER, *Nanotechnology* **2012**, 23, 015401.

Wasser und Alkoholen lösliche Boratphase und zum anderen eine aus nahezu reinem Silica (96 %) bestehende Phase, die nach finaler Auswaschung extrahiert werden kann und Mikro- bzw. Mesoporen hinterlässt. Dieser Prozess wurde 1938 entwickelt und ist als VYCOR®-Prozess bekannt.³⁷ Der VYCOR®-Prozess dient der Herstellung kommerzieller PVGs (poröse VYCOR®-Gläser).^{105,106,107}

Durch ein besseres Verständnis des VYCOR®-Prozesses wurden im Jahre 1960 CPGs (*Controlled Pore Glasses*) etabliert.³⁷ Für die Herstellung von kommerziell erhältlichen CPGs wird eine thermische Behandlung des Ausgangsglases in einem Bereich von 580-700 °C durchgeführt. Während der Prozedur wird Silica in der ursprünglichen alkalireichen Boratphase gelöst. Durch die sehr geringe Löslichkeit von Silica in sauren Milieus liegt feindispersiertes Silicagel in den Poren des Hauptsilicanezwerkes vor und beeinflusst damit die Porenstruktur des entstehenden porösen Glases. Die Ablagerungen werden mittels verdünnter Lauge entfernt.¹⁰⁸

Eine schematische Darstellung der beiden Prozesse ist in Abbildung 22 zu sehen.

Durch das Steuern der verschiedenen Parameter wie die initiale Zusammensetzung und die Herstellungsparameter des Ausgangsglases, die Temperatur und Dauer der Thermobehandlung während der Entmischung und die Extraktionsbedingungen sowie die Nachbehandlung können poröse Gläser mit Porengrößen von 0.3-1000 nm mit engen Porengrößenverteilungen und einer Vielzahl verschiedener Formen gezielt hergestellt werden.¹⁰⁹

¹⁰⁵ M.E. NORDVERG, *J. Am. Ceram. Soc.* **1944**, 27, 299-305.

¹⁰⁶ F. JANOWSKI, W. HEYER, *Poröse Gläser, Herstellung, Eigenschaften und Anwendung*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, **1982**.

¹⁰⁷ F. JANOWSKI, *Maschinenmarkt* **1993**, 99, 28-33.

¹⁰⁸ W. HALLER, *Solid Phase Biochemistry*, Wiley, New York **1983**, 535-597.

¹⁰⁹ D. ENKE, F. JANOWSKI, W. SCHWIEGER, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 60, 19-30.

1 Einleitung

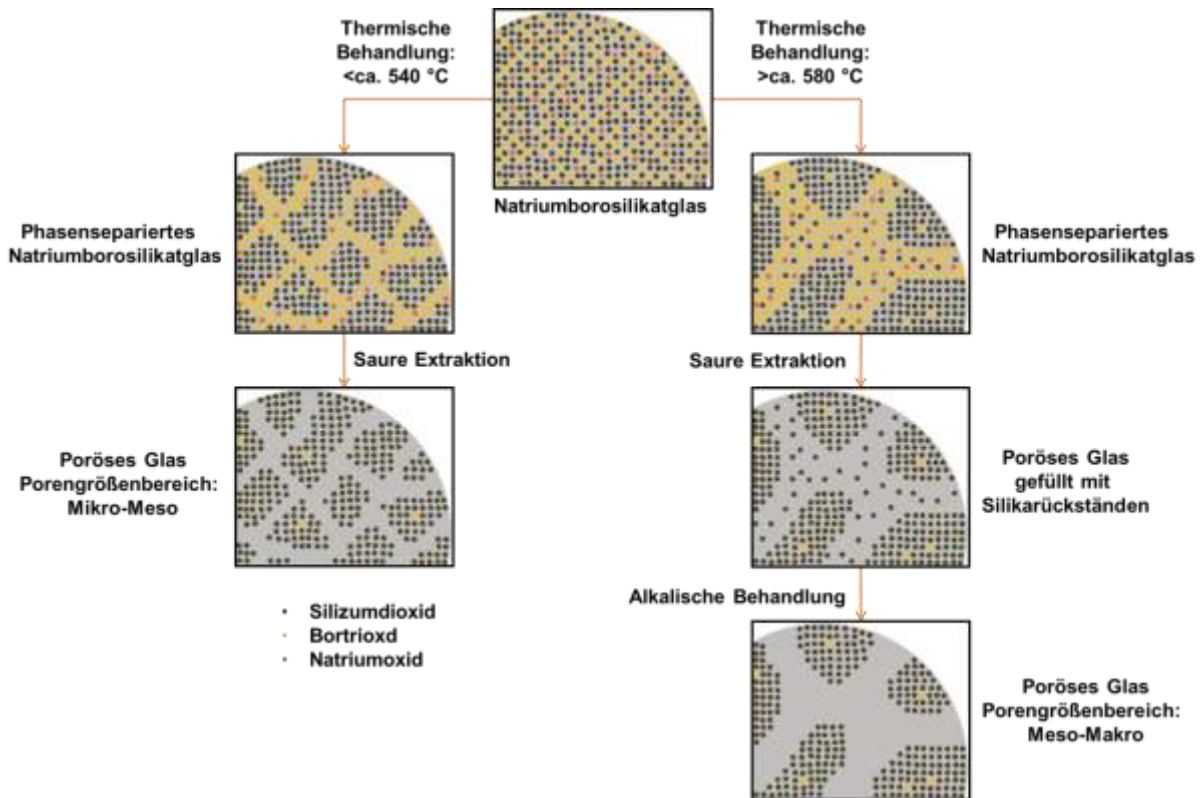


Abbildung 22: Schematische Darstellung zur Herstellung von porösen Gläsern aus Natriumborosilikatglas über thermisch induzierte Phasenseparation und anschließender chemischer Extraktion.¹¹⁰

Für den Mechanismus der Phasentrennung während des Herstellungsprozesses von porösen Gläsern wurden in der Literatur zwei unterschiedliche kontrovers diskutierte Modelle vorgeschlagen.

Eines der Modelle schlägt eine Phasenseparation durch einen Nukleations- und Wachstumsmechanismus vor.¹¹¹ Dabei wird die vernetzte Struktur durch das Wachstum von Mikrophasen hervorgerufen, welches in Abhängigkeit von der Nukleationsdichte und der Volumenfraktionen der entstehenden Phasen steht.

Ein weiteres und in der Literatur favorisiertes Modell begründet die Phasenseparation von Alkaliborosilikatgläsern mit der spinodalen Entmischung basierend auf den theoretischen Arbeiten von CAHN *et al.*^{112,113}. Bei bestimmten Zusammensetzungen eines Zwei- oder Mehrphasengemisches tritt in bestimmten Temperaturbereichen eine Mischungslücke auf, in welcher das Gemisch thermodynamisch instabil vorliegt und sich in die einzelnen Phasen auftrennt. Durch gezielte Änderung der

¹¹⁰ A. INAYAT, B. REINHARDT, J. HERWIG, C. KÜSTER, H. UHLIG, S. KRENKEL, E. RAEDLEIN, D. ENKE, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 4095-4114.

¹¹¹ W. HALLER, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 686-693.

¹¹² J.W. CAHN, J.E. HILLIARD, *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 688-699.

¹¹³ J.W. CAHN, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 93-99.

Zusammensetzung des Phasengemisches oder der Temperatur kann also eine Entmischung initiiert werden. Anhand der Phasendiagramme einer binären Modellmischung aus zwei Flüssigkeiten, Flüssigkeit X und Flüssigkeit Y, wird dies verdeutlicht (Abbildung 23).

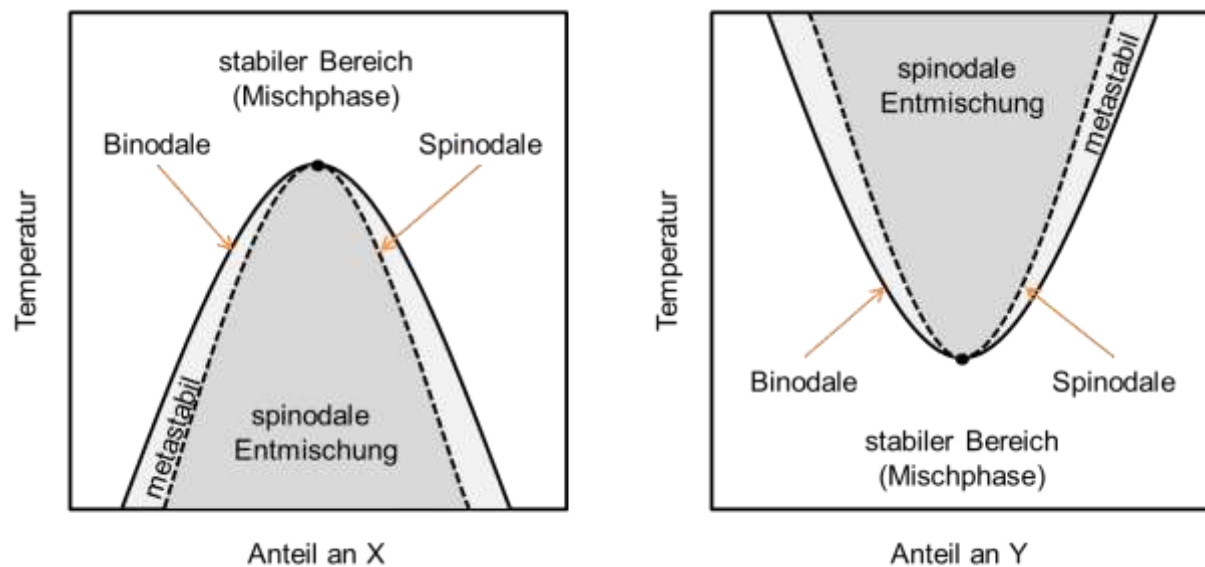


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Phasendiagramme einer Modellmischung aus zwei Flüssigkeiten, Flüssigkeit X und Flüssigkeit Y.

Wenn durch Änderung der genannten Parameter eine Grenze, die Binodale, überschritten wird, geht das Gemisch in einen metastabilen Zustand über, in welchem eine Entmischung auftreten kann. Die zweite Grenze des Bereiches, in welchem das Gemisch metastabil vorliegt, wird als Spinodale bezeichnet. Wird diese überschritten, zerfällt das Gemisch spontan in seine einzelnen Phasen. In dem Fall von Alkaliborosilikatgläsern ist eine verbundene Struktur zu Beginn gegeben und die Phasenseparation erfolgt durch die Bildung statistischer instabiler Konzentrationsfluktuationen. Um dieses Modell zu beweisen, sind Untersuchungen der initialen Phasen der Phasenseparation beispielsweise durch *Quenching* mit hohen Kühlraten notwendig. Durch die sehr schnelle Phasentrennung von Alkaliborosilikatgläsern während des Abkühlens aus dem geschmolzenen Zustand sind solche Untersuchungen experimentell sehr herausfordernd. YAZAWA *et al.*¹¹⁴ haben Untersuchungen zum Quenching von Alkaliborosilikatgläsern mit Kühlraten zwischen 10 und $10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ durchgeführt. Die Porenvolumina und die Oberflächen der hergestellten porösen Gläser nahmen dabei mit Erhöhung der Kühlrate zu.

¹¹⁴ T. YAZAWA, K. KURAKO, W.-F. Q, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9841-9845.

1 Einleitung

Neben den schwer zu untersuchenden initialen Phasen wurden die späteren Phasen der Phasenseparation gut untersucht.^{115,116} Daraus wurde in den späteren Phasen ein Wachstum der separierten Phase durch Koaleszenz gefolgert. Folglich nehmen die Domänengrößen mit der Zeit für die thermale Behandlung zu und die Oberflächen der porösen Gläser ab. Diese Ergebnisse finden Verwendung für die gezielte Herstellung von hochvernetzten meso- und makroporösen Gläsern. Poröse Gläser kommen unter anderem bei Enzymimmobilisierung,^{117,118} photochemische Applikationen,^{119,120} Referenzmaterialien für texturanalytische Methoden wie Quecksilberporosimetrie, PALS und Stickstoff-Physisorption¹²¹ und als Modellmaterialien für Diffusionsstudien in porösen Materialien¹²² zur Anwendung.

1.3.2.1 Hierarchisch strukturierte poröse Gläser

Hierarchisch strukturierte poröse Gläser können zum einen durch Sintern zur Bildung von Monolithen vor dem Prozess der Phasenseparation und zum anderen durch postsynthetische Behandlung von porösen Gläsern hergestellt werden. Werden wie im ersteren Fall poröse Gläser als Bausteine für Glasmonolithe verwendet, werden die zusätzlichen Poren des hierarchischen Porensystems durch die interpartikulären Zwischenräume geformt und damit größer als die des eingesetzten porösen Glases. Durch postsynthetische Behandlung werden zusätzlich kleinere Poren in den Wänden des eingesetzten porösen Glases generiert. Ein guter Überblick für die verschiedenen Methoden wurde von INAYAT *et al.* im Jahre 2016 publiziert.¹¹⁰

Ein gängiger und einfacher Weg basiert auf dem Prinzip Füllstoffe aus anorganischen Salzen, organischen Salzen oder Polymeren zu verwenden, welche als porenformende Agenzien während des Sinterns zur Bildung von Monolithen wirken. Zur Herstellung hierarchisch strukturierter poröser Gläser wird dieses Verfahren mit dem VYCOR-Prozess kombiniert (Abbildung 24).

¹¹⁵ T. YAZAWA, H. TANAKA, K. EGUCHI, S. YOKOYAMA, *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 3433-.

¹¹⁶ H. TANAKA, T. YAZAWA, K. EGUCHI, H. NAGASAWA, N. MATSUDA, T. EINISHI, *J. Non-Crystl. Solids* **1984**, *65*, 301-309.

¹¹⁷ F. JANOWSKI, G. FISCHER, W. URBANIAK, Z. FOLTYNOWICZ, B. MARCINIEC, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1991**, *51*, 263-272.

¹¹⁸ K. ENGELMARK CASSIMJEE, M. KADOW, Y. WIKMARK, M. SVENDENDAHL HUMBLE, M.L. ROTHSTEIN, D.M. ROTHSTEIN, J.-E. BACKVALL, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9134-9137.

¹¹⁹ T. YAZAWA, F. MACHIDA, N. KUBO, T. JIN, *Ceram. Int.* **2009**, *35*, 3321-3325.

¹²⁰ M. ANPO, N. AIKAWA, Y. KUBOKAWA, M. CHE, C. LOUIS, E. GIAMELLO, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5017-5021.

¹²¹ J. KULLMANN, D. ENKE, S. THRÄNERT, R. KRAUSE-REHBERG, A. INAYAT, *Colloids Surf., A* **2010**, *357*, 17-20.

¹²² T. TITZE, C. CHMELIK, J. KULLMANN, L. PRAGER, E. MIERSEMANN, R. GLÄSER, D. ENKE, J. WEITKAMP, J. KÄRGER, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 5060-5064.

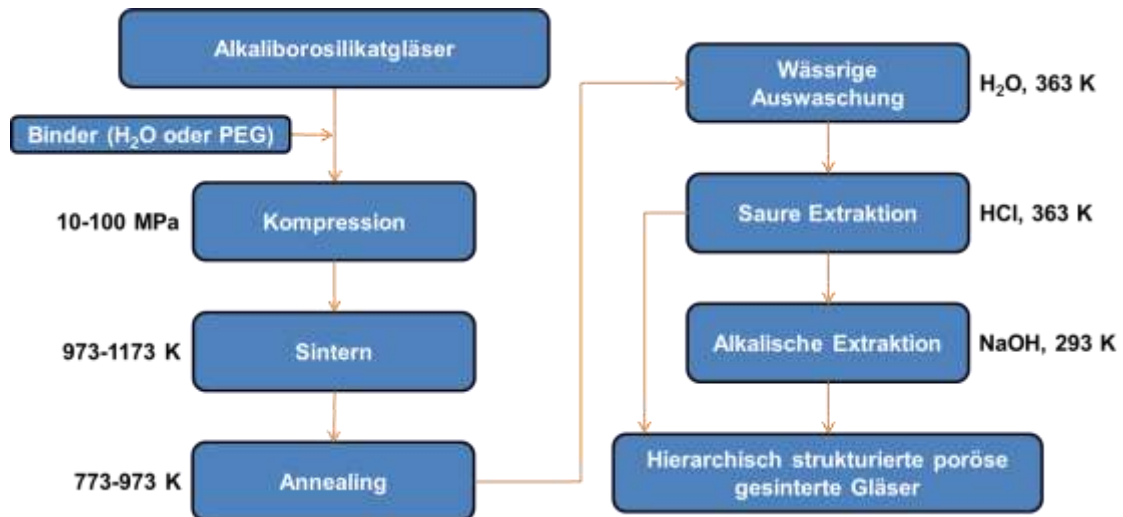


Abbildung 24: Allgemeines Schema zur Herstellung von hierarchisch strukturierten porösen Gläsern. Zum initialen Alkaliborosilikatglas wird ein Füllstoff/Binder hinzugegeben und anschließend gepresst und thermisch gesintert. Nach dem Induzieren einer Phasenseparation durch thermische Behandlung erfolgt eine saure oder eine kombinierte saure und alkalische Behandlung.¹¹⁰

Dazu wird ein Alkaliborosilikatglaspulver häufig mit Kaliumsulfat oder Natriumchlorid als Füllstoff vermischt, bei bis zu 100 MPa gepresst und anschließend für etwa 30 Minuten bei 770 °C gesintert. Das gesinterte Glas wird dann sehr schnell unter die kritische Phasenseparationstemperatur des Alkaliborosilikatglases gekühlt, wonach langsam auf Raumtemperatur gekühlt wird, um Spannungen im Glas zu vermeiden. Eine Phasenseparation der gesinterten Partikel wird durch eine weitere thermische Behandlung hervorgerufen, wobei die Temperatur entsprechend der gewünschten Porengröße des porösen Glases eingestellt wird.¹¹⁰ Mit diesem Verfahren wird ein zusätzliches Porensystem mit Porengrößen zwischen 3 und 500 µm generiert.¹²³ Dabei nimmt das zusätzliche Porenvolumen dieses Porensystems mit Erhöhung der Salzmenge zu.

Eine weitere Methode ist die Schaumreplikation, welche über zwei Wege realisiert werden kann. Zum einen kann eine Schaumbildung aus der Gasphase durch *in situ* Gasentwicklung oder durch Einbringen eines externen Gases in eine Glassuspension erfolgen. Dafür ist eine Stabilisierung der Gasblasen notwendig, um die Größe der Gasblasen während der Schaumbildung zu erhöhen. Bei einem spezifischen Gasblasenvolumen werden die Wände der Gasblasen so dünn, dass sie reißen und somit eine offenporige Struktur ausgebildet werden kann.¹²⁴

¹²³ F.B. SIEBERS, N. GREULICH, W. KIEFER, *Glastech. Ber.* **1989**, 62, 63-73.

¹²⁴ M. SCHEFFLER, P. COLOMBO, J. BINNER, *Cellular Ceramics - Structure, Manufacturing, Properties and Applications*, VILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**.

1 Einleitung

Der zweite Weg basiert auf einer Templatisierung, bei welcher ein Polymerschäum mit einer Glassuspension imprägniert wird. Die Glassuspension besteht aus unter Reflux in einem Lösungsmittel gelösten Additiven wie Bindern und darin homogen verteilten Glaspartikeln. Diese Suspension wird in dünnen Schichten auf einen Polymerschäum, z.B. einen Polyurethanschäum gegeben. Nach einer Trocknung bei Raumtemperatur erfolgt eine thermische Entfernung des Polymers zwischen 300-500 °C gefolgt von einem thermischen Sintern bei 500-700 °C, wodurch ein stabiler makroporöser offenporiger Glasschäum entsteht, welcher durch das Templat bedingte Poren aufweist. Durch relativ geringe Temperaturen und Zeiten während des Sinterns entstehen mechanisch stabile Monolithe. Im Anschluss erfolgt eine thermisch induzierte Phasenseparation mit anschließender Extraktion zum hierarchisch strukturierten porösen Glasschäum (Abbildung 25).¹²⁵

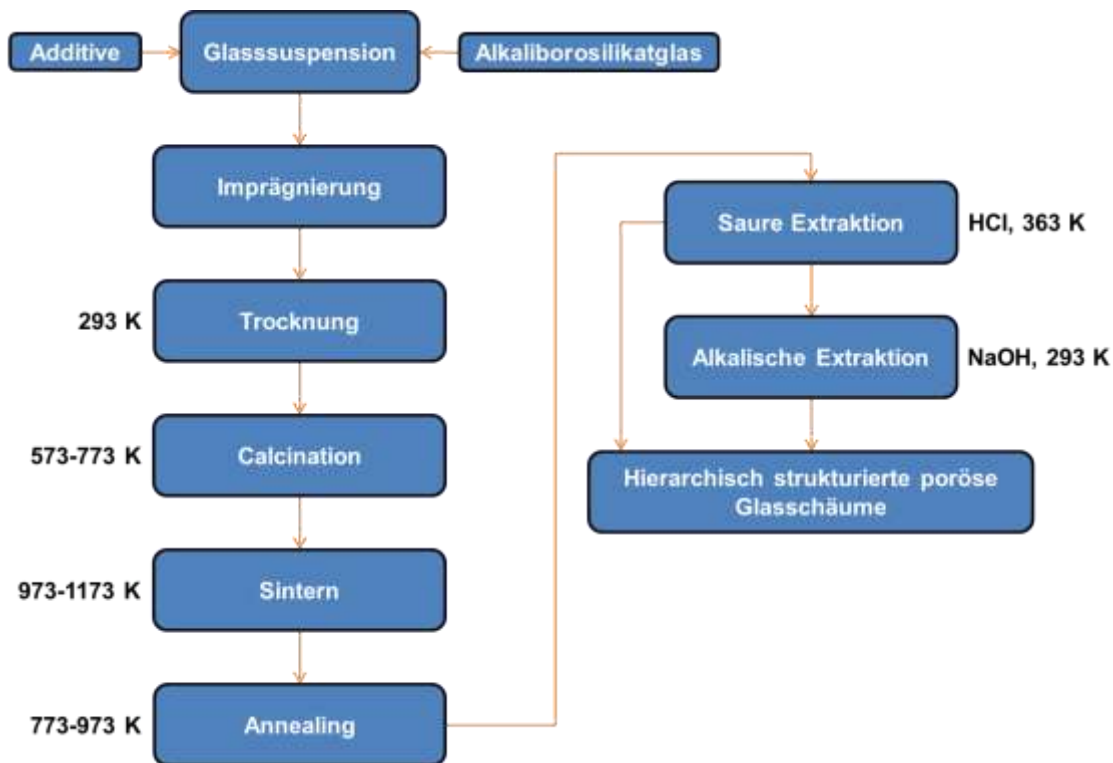


Abbildung 25: Allgemeines Schema zur Herstellung von hierarchisch strukturierten porösen Glasschäumen. Eine Glassuspension bestehend aus Lösungsmittel, Additiven und Alkaliborosilikatglas wird verwendet, um einen Polymerschäum zu imprägnieren. Nach Trocknung bei Raumtemperatur wird das Polymer durch Calcination entfernt und die Glasstruktur thermisch gesintert. Nach dem Induzieren einer Phasenseparation durch thermische Behandlung erfolgt eine saure oder eine kombinierte saure und alkalische Behandlung.¹¹⁰

¹²⁵ B. REINHARDT, J. HERWIG, S. RANNAUER, M. SCHEFFLER, D. ENKE, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2014**, *34*, 1465-1470.

Die auf diese Weise hergestellten hierarchisch strukturierten porösen Gläser weisen zusätzliche Makroporen im Bereich von 400-1000 μm auf. Mit dem Prozess des Auslängens während des Sinterns von Alkaliborosilikatgläsern können auch hierarchisch strukturierte poröse Gläser hergestellt werden. Durch dieses Verfahren können gleichgerichtete Poren generiert werden. Als Ausgangsmaterialien werden Glasröhren oder Glasstäbe verwendet und gebündelt. Die Bündel werden bei 700-800 $^{\circ}\text{C}$ gesintert und währenddessen ausgelängt, sodass kleinere Bündel mit Durchmessern im Millimeter- bis Mikrometer-Bereich entstehen, welche Makroporen mit Porengrößen zwischen 200 nm und einigen Millimeter aufweisen. In Abhängigkeit von der Wanddicke kann darüber das Verhältnis zwischen Wänden und Poren definiert werden.^{126,127} Zusätzlich kann beim Auslängen zur Steuerung der Wanddicke, des Durchmessers und des Volumens, Luft durch die Bündel gepresst werden. Eine Erhöhung des dabei eingesetzten Luftdruckes führt zu dünner werdenden Porenwänden und größeren zusätzlichen Porenvolumina. Liegt das obere Phasenseparationstemperaturlimit höher als die Glaserweichungs-temperatur, kommt es während des Auslängens zur Phasenseparation. Im Fall von Natriumborosilikatglas liegt das obere Phasenseparationstemperaturlimit bei etwa 750 $^{\circ}\text{C}$ und somit in dem Bereich der Glaserweichungstemperatur von circa 670 $^{\circ}\text{C}$. Erfolgt das Auslängen bei Temperaturen über 750 $^{\circ}\text{C}$ kann eine simultane Phasenseparation unterbunden werden. Die separaten Prozesse des Auslängens und der Phasenseparation bieten den Vorteil unabhängig voneinander zwei unterschiedliche Porensysteme zu steuern. Zum Erhalt von hierarchisch strukturierten porösen Gläsern erfolgt nach der Phasenseparation analog zu den anderen beschriebenen Methoden eine entsprechende Extraktion.¹²⁷

In Abbildung 26 sind REM-Aufnahmen eines so behandelten Bündels aus 19 Glasröhren in verschiedenen Vergrößerungen abgebildet, in welchen die Porosität der Glasröhren, der Zwischenräume der Glasröhren und in den Wänden der Glasröhren erkennbar ist.

¹²⁶ A. HESSE, S. MROTHEK, D. HÜLSENBERG, E. RÄDLEIN, *Microsyst. Technol.* **2008**, *14*, 1541-1544.

¹²⁷ S. KRENKEL, H. UHLIG, D. ENKE, E. RÄDLEIN, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol., Part B* **2015**, *56*, 149-158.

1 Einleitung

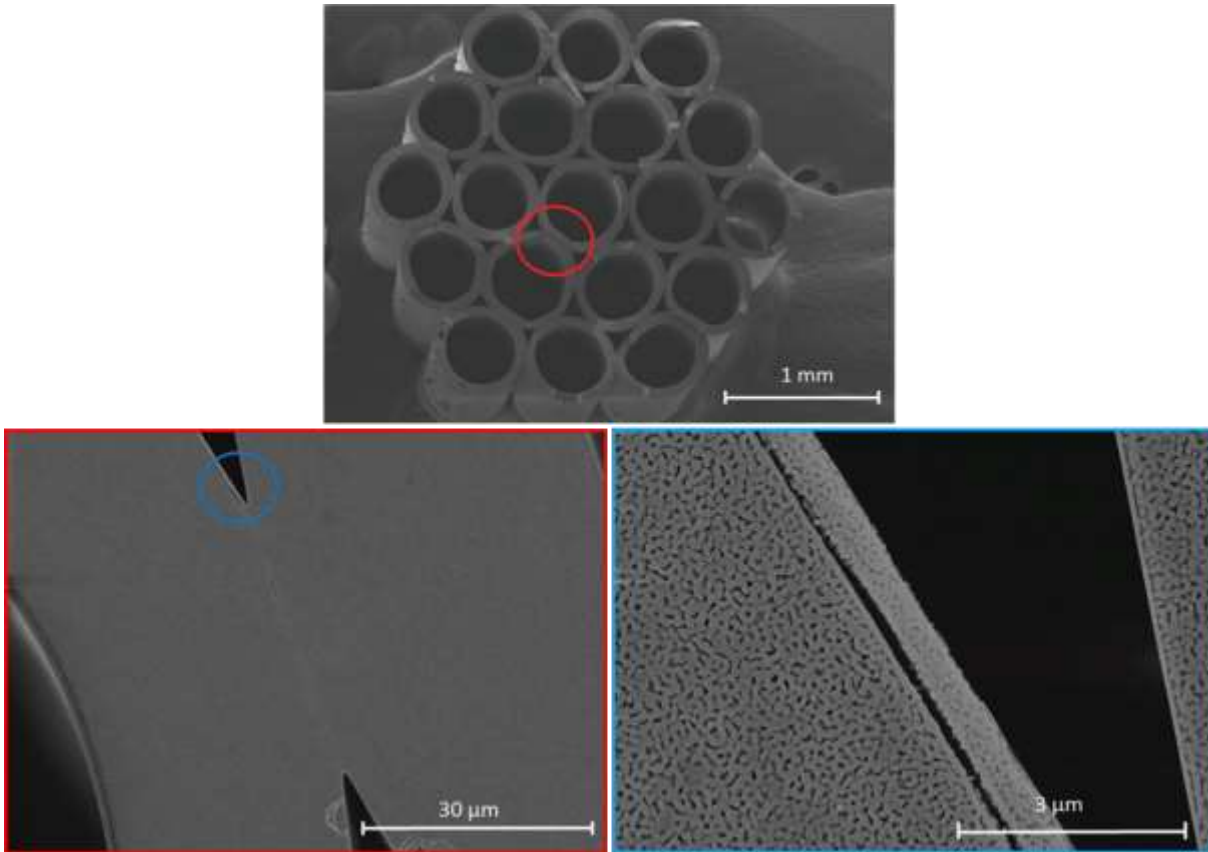


Abbildung 26: REM-Aufnahmen eines Bündels aus 19 Glasröhren nach dem Auslängen, der Phasenseparation und der Extraktion in verschiedenen Vergrößerungen.¹²⁷

Das *freeze-casting* ist eine Templatisierungsmethode zur Herstellung poröser Monolithe durch Verwendung gefrorener Solvenzien, wodurch orientierte Porensysteme mit hoher Porosität entstehen.¹²⁸ Diese Methode kann zur Herstellung hierarchisch strukturierter poröser Gläser genutzt werden. Dazu wird eine flüssige Suspension gefroren, woraufhin die gefrorene Phase sublimiert wird. Danach folgen Calcination und Sintern der erhaltenen Monolithe zum Ausbau der Porenwände. Auf diesem Wege können gleichgerichtete Porenkanäle generiert werden, welche die Replika der gefrorenen Solvenskristalle darstellen. In einem konkreten Beispiel wurde eine Suspension aus Camphen als Lösungsmittel, Glaspulver und Polystyrol als Binder durch Vermischen bei 60 °C hergestellt. Das Gefrieren erfolgt bei Temperaturen unter der Schmelztemperatur des Lösungsmittels. Durch einen Temperaturgradienten kann eine Wachstumsrichtung der Solvenskristalle vertikal in Richtung des Temperaturgradienten erzwungen werden. Der feste Grünkörper, ein ungebrannter bzw. nicht gesinterter Rohling, wird anschließend entfernt und

¹²⁸ S. DEVILLE, *Adv. Eng. Mater.* **2008**, 10, 155-169.

Camphen wird bei Raumtemperatur sublimiert.¹²⁹ Das Sublimieren von Camphen führt dabei zur Ausbildung von dendritischen Poren. Werden für diesen Prozess phasenseparierbare Gläser wie Alkaliborosilikatgläser verwendet, können durch Phasenseparation und anschließende Extraktion hierarchisch strukturierte poröse Gläser hergestellt werden.

Die ionotrope Gelierung¹³⁰ bietet eine weitere Möglichkeit hierarchisch strukturierte poröse Gläser mit Partikelgrößen zwischen 2 und 4 μm und bimodalen Porensystemen mit einerseits Poren zwischen 20 und 120 nm und andererseits 1 bis 50 μm aus phasenseparierbaren Gläsern herzustellen.¹¹⁰ Dafür wird ein Glaspulver in eine wässrige Natriumalginatlösung suspendiert und die Suspension anschließend in eine Calciumsalzlösung getropft. Dadurch wird eine spontane Gelbildung initiiert, wodurch jeder Tropfen eine feste Sphäre ausbildet. Anschließend wird das Material getrocknet und zwischen 660-760 °C gesintert und calciniert. Folglich wird die Phasenseparation durch thermische Behandlung hervorgerufen und letztlich wird das poröse Glas extrahiert (Abbildung 27).

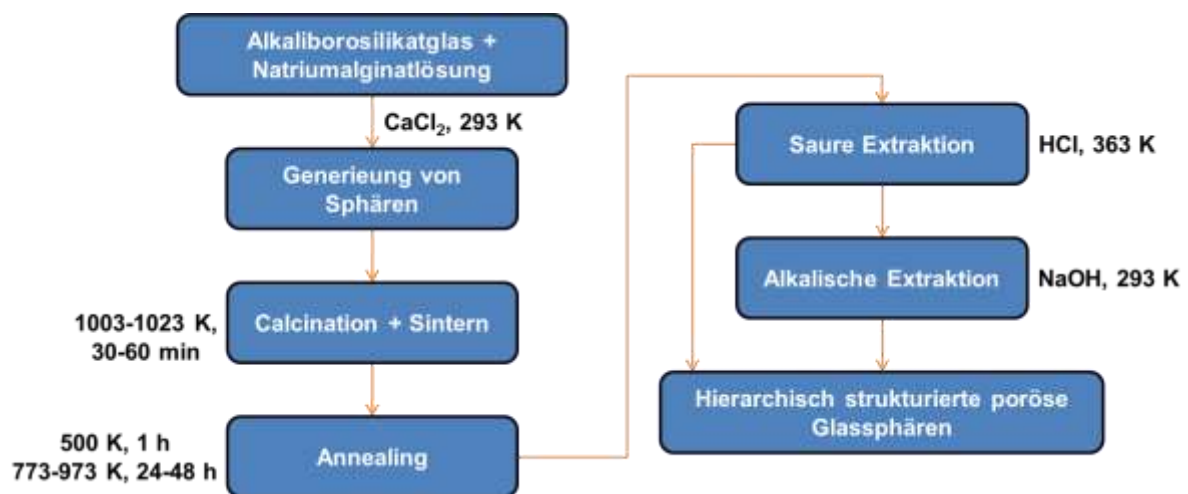


Abbildung 27: Allgemeines Schema zur Herstellung von hierarchisch strukturierten porösen Glassphären. Das Ausgangsalkaliborosilikatglas wird in eine Natriumalginatlösung suspendiert und anschließend in eine Calciumchloridlösung getropft, um eine spontane Gelbildung zu initiieren, wodurch feste sphärische Partikel entstehen. Anschließend werden diese calciniert und gesintert. Nach dem Induzieren einer Phasenseparation durch thermische Behandlung erfolgt eine saure oder eine kombinierte saure und alkalische Behandlung.¹¹⁰

¹²⁹ B. REINHARDT, *Poröse Gläser - Konzepte Zur Generierung hierarchischer Porenstrukturen*, Doktorarbeit, Universität Leipzig, **2014**.

¹³⁰ T.Y. KLEIN, L. TRECCANI, K. REZWAN, *J. Am. Ceram. Soc.* **2012**, 95, 907-914.

1.3.2.2 Pseudomorphe Transformation

Neben den genannten Methoden bietet die pseudomorphe Transformation eine Möglichkeit aus porösen Gläsern postsynthetisch hierarchisch strukturierte poröse Gläser zu generieren ohne Binder oder mechanische Kraft einsetzen zu müssen. Das Konzept der pseudomorphen Transformation basiert auf einem aus der Mineralogie bekannten Prozess von lokalem Auflösen und Umfällen von Mineralien.¹³¹ Durch die pseudomorphe Transformation eines porösen Glases bleibt seine ursprüngliche Geometrie und die dadurch gegebene Porosität definitionsgemäß unverändert, während ausschließlich die Ausgangsporenwände verändert werden, um beispielsweise zusätzliche Poren zu generieren (Abbildung 28).¹³²

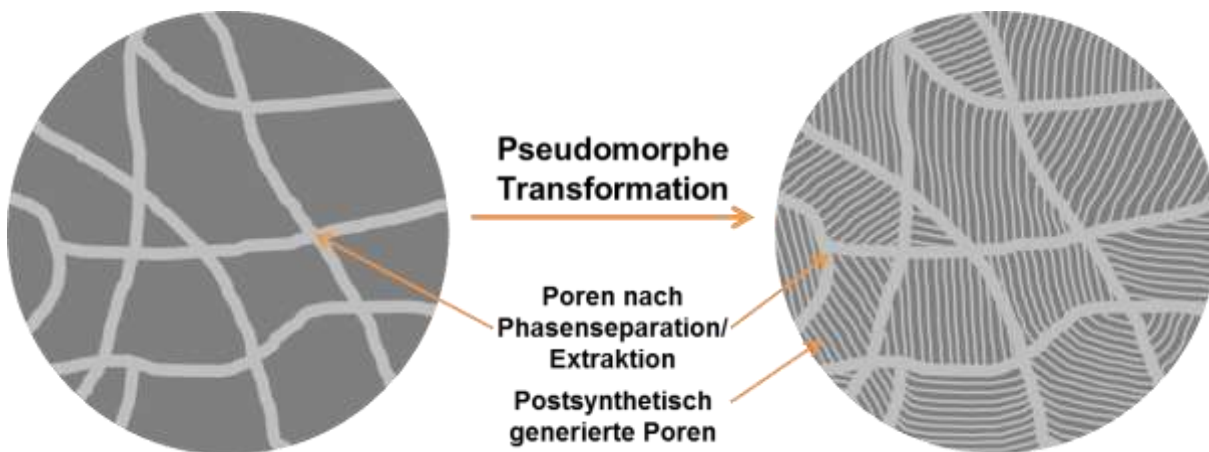


Abbildung 28: Schematische Darstellung eines nach Phasenseparation und anschließender Extraktion erhaltenen porösen Glases (links) und dem entsprechenden hierarchisch strukturierten porösen Pendant nach der pseudomorphen Transformation (rechts).¹¹⁰

Da die porösen Gläser hauptsächlich aus amorphem Siliziumdioxid bestehen, besteht die Möglichkeit zum kompletten oder selektiven Lösen und anschließendem Rekonstruieren von Silicabausteinen der Glaswände zur Ausbildung neuer Silicastrukturen wie Zeolithe¹³³ oder MTS (Mizellen templatisierte Silicastrukturen) wie MCM-41¹³⁴. Maßgeblich für den Erfolg dieser Methode ist vor allem die Kontrolle über die Diffusion der Silicabausteine während des Lösens. Führt eine direkte pseudomorphe Transformation nicht zum gewünschten Ergebnis, kann alternativ ein

¹³¹ A. GALARNEAU, J. IAPICHELLA, K. BONHOMME, F. DI RENZO, P. KYOOMAN, O. TERASAKI, F. FAJULA, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1657-1667.

¹³² A. INAYAT, B. REINHARDT, H. UHLIG, W.-D. EINICKE, D. ENKE, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3753-3764.

¹³³ M. MORTIMER, *Chemical Kinetics and Mechanism*, ed. M. MORTIMER, P.G. TAYLOR, The Royal Society of Chemistry, **2002**, 230-241.

¹³⁴ F. DI RENZO, A. GALARNEAU, P. TRENS, F. FAJULA, in *Handbook of Porous Solids*, ed. F. SCHÜTH, K.S.W. SING, J. WEITKAMP, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, 1311-1395.

Füllmaterial zum Schützen der auf der Phasenseparation und anschließender Extraktion basierenden Poren eingesetzt werden. Beide Verfahren werden im Folgenden näher erläutert.

Im Falle der Transformation poröser Gläser in Zeolithe lag der Fokus vieler Studien nicht in der pseudomorphen Transformation, also dem Erhalt der Ausgangsporenstruktur des porösen Glases. Vielmehr lag das Ziel in der Generierung von Granulaten, Sphären oder Scheiben von Zeolithen aus porösen Gläsern. Trotzdem war nach der Transformation eine zufällige intrapartikuläre zugängliche Porosität entstanden, wodurch in Kombination mit den Mikroporen des generierten Zeolithen ein hierarchisch strukturiertes poröses System geschaffen wurde.^{135,136,137,138,139}

Die Arbeiten zur pseudomorphen Transformation poröser Gläser in MTS basiert auf den Pionierarbeiten von GALARNEAU und FAJULA.^{131,140,141} Die Autoren haben die Methode der pseudomorphen Transformation von vorgeformten amorphen Silicaspezies in MTS entwickelt. Dafür wurde eine alkalische Lösung mit einem SDA verwendet. Im basischen Milieu lösen sich Silicabausteine unter Bildung von Kieselsäure auf. Simultan läuft eine lokal beschränkte Rekonstruktion des negativ geladenen gelösten Silicas durch das positiv geladene SDA als MTS-Phase ab. Für den simultanen Ablauf des Auflösens von Silica und seiner Rekonstruktion ist eine präzise Kontrolle der Syntheseparameter notwendig. Der simultane Ablauf ist ausschlaggebend für den Erhalt der Ausgangsstruktur des Silicas. Die Porengröße und der Mikrostrukturtyp (MCM-41/48)¹⁴² können durch die Wahl des SDA, dessen Konzentration und der Zugabe von Expandern wie Mesitylen kontrolliert werden. Durch die Variation der Reaktionszeit und der SDA-Konzentration kann die Transformation gezielt partiell oder vollständig erfolgen. Unter sauren Bedingungen

¹³⁵ T. SELVAM, G.T.P. MABANDE, M. KÖSTNER, F. SCHEFFLER, W. SCHWIEGER, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, *154A*, 598-605.

¹³⁶ M. RAUSCHER, T. SELVAM, W. SCHWIEGER, D. FREUDE, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *75*, 195-202.

¹³⁷ F. SCHEFFLER, W. SCHWIEGER, D. FREUDE, H. LIU, W. HEYER, F. JANOWSKI, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *55*, 181-191.

¹³⁸ W.-Y. DONG, Y.-C. LONG, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *76*, 9-15.

¹³⁹ T. PEPPEL, B. PAUL, R. KRÄHNERT, D. ENKE, B. LÜCKE, S. WOHLRAB, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *158*, 180-186.

¹⁴⁰ T. MARTIN, A. GALARNEAU, F. DI RENZO, F. FAJULA, D. PLEE, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2590-2592.

¹⁴¹ J. BABIN, J. IAPICHELLA, B. LEFEVRE, C. BIOLLEY, J.-P. BELLAT, F. FAJULA, A. GALARNEAU, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1907-1917.

¹⁴² H. UHLIG, T. MUENSTER, G. KLOESS, S.G. EBBINGHAUS, W-D. EINICKE, R. GLÄSER, D. ENKE, *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *257*, 185-192.

1 Einleitung

ist, wie in einer Veröffentlichung aus dem Jahre 1970 berichtet,¹⁴³ die Siloxanbrücke amorpher, kolloidaler Silica stabiler, weshalb die Hydrolyse nur sehr langsam abläuft. Aus diesem Grund wurde eine pseudomorphe Transformation poröser Gläser in MTS im sauren bisher nicht realisiert.

Die Transformation von porösen Gläsern in MTS kann über zwei verschiedene Ansätze durchgeführt werden. Basierend auf den erwähnten Arbeiten von GALARNEAU und FAJULA erfolgt ein Ansatz mit CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid) in Kombination mit Natronlauge.¹⁴⁴ In einem weiteren Ansatz wird eine CTAOH-Lösung (Cetyltrimethylammoniumhydroxidlösung) verwendet, welche über einen Ionenaustausch von CTAB hergestellt wird.¹⁴⁵ CTAOH kombiniert die Funktionen eines SDA und die eines alkalischen Agens zum Auflösen des Silicas. Hohe Porenvolumina und scharfe, für qualitativ hochwertige MCM-41 typische Porengrößenverteilungen wurden nur durch die Verwendung von CTAOH erzielt. Im Gegensatz dazu wurde nach einer Calcination über 500 °C eines mit CTAB und Natronlauge transformierten Glases über geringe Porenvolumina berichtet.¹⁴⁴ Als Begründung wurde bei der Verwendung von CTAB mit Natronlauge durch die hohe Konzentration an Bromidanionen und Natriumkationen eine schlechtere Wechselwirkung zwischen der negativ geladenen Silicaspezies und des positiv geladenen SDA vermutet (Abbildung 29).¹¹⁰

¹⁴³ J. DEPASSE, A. WATILLON, *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, 33, 430-438.

¹⁴⁴ M. GUILLOT, S.E. MOURABIT, J. RAVAUX, A. TOKAREV, F. GOETTMANN, A. GRANDJEAN, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, 197, 83-91.

¹⁴⁵ H. UHLIG, M.-L. GIMPEL, A. INAYAT, R. GLÄSER, W. SCHWIEGER, W.-D. EINICKE, D. ENKE, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, 182, 136-146.

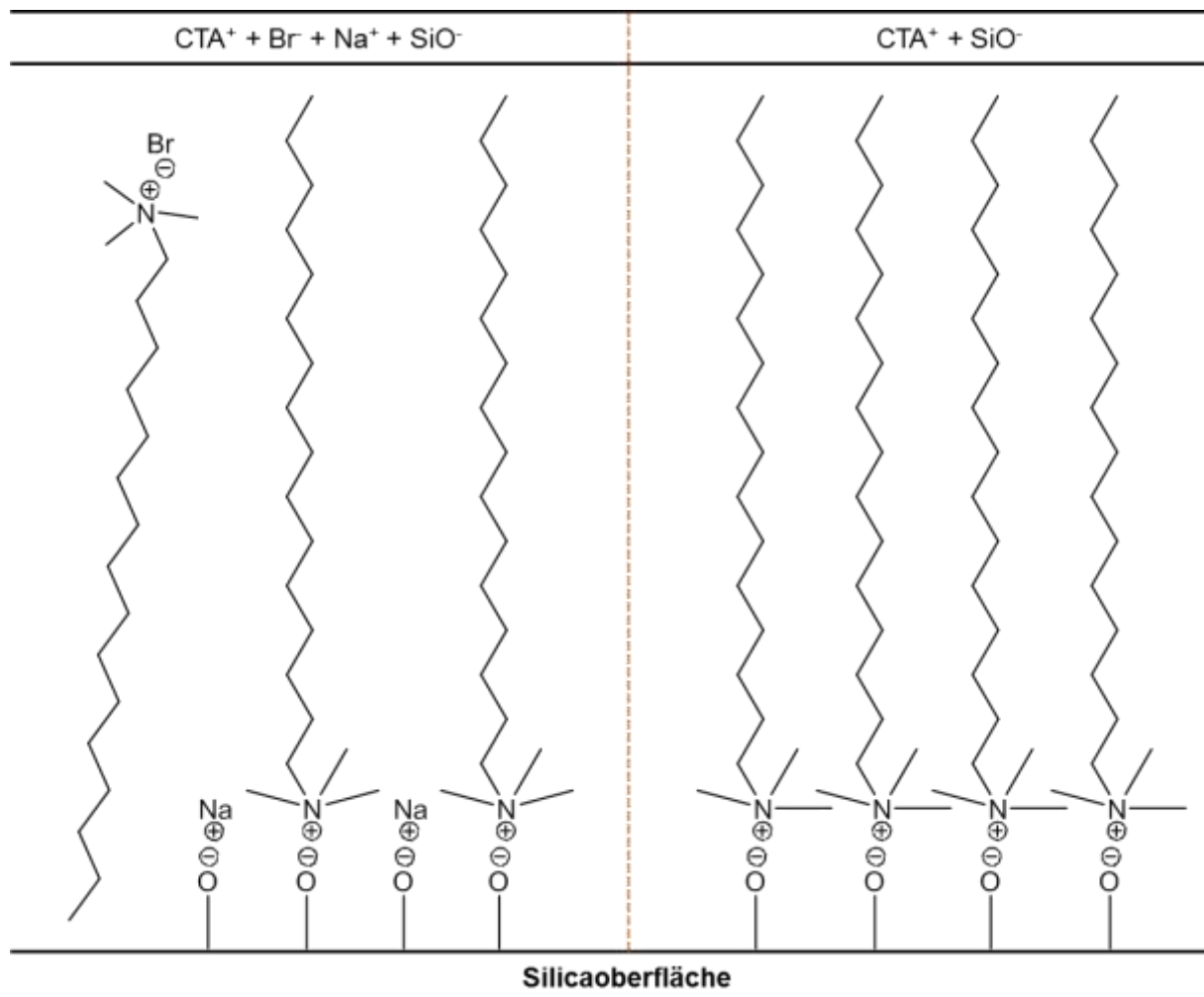


Abbildung 29: Schematische Darstellung der vermuteten Wechselwirkungen zwischen der Silicaoberfläche und CTA⁺ in einer Lösung aus CTAB und Natronlauge (links) und einer CTAOH-Lösung (rechts).¹¹⁰

Entsprechend wurde für den CTAOH-Ansatz eine effektivere Anziehung vermutet, wodurch hochgeordnete MCM-41-Materialien mit Porenvolumina von bis zu $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ hergestellt werden konnten. Zudem könnte die Abwesenheit von Natriumionen zu einer erhöhten hydrothermalen und thermalen Stabilität des Materials führen.¹⁴⁶ Abhängig von der Reaktionszeit, der Reaktions-temperatur, der Konzentration an CTA⁺-Ionen, dem pH-Wert und der Porengröße, dem Porenvolumen und der Wanddicke des Ausgangsglases kann der CTAOH-Ansatz erfolgreich durchgeführt und der Transformationsgrad beliebig eingestellt werden. Die Abhängigkeit von der Porengröße des Ausgangsglases auf die Porenmorphologie des entsprechenden transformierten Glases ist auf den entsprechenden REM-Aufnahmen zu erkennen (Abbildung 30).¹⁴⁵

¹⁴⁶ T.R. PAULY, V. PETKOV, Y. LIU, S.J.L. BILLINGE, T.J. PINNAVAIA, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 97-103.

1 Einleitung

Für den Erhalt der Morphologie des Ausgangsglases nach Transformation mit 1 M CTAOH-Lösung, stellte sich ein Glas mit 150 nm Porengröße als am geeignetsten heraus. Bei Gläsern mit größeren Poren gibt es eine stärkere Tendenz zur Auflösung des Glases während der Transformation, wodurch eine pseudomorphe Transformation teilweise bis vollständig verhindert werden kann. Dieses Verhalten wird dadurch erklärt, dass unter den gegebenen Bedingungen die Hydrolyse des Glases schneller abläuft als die Bildung einer MCM-41-Phase. Dadurch werden nachweislich Glaspartikel partiell außerhalb des Porensystems abgeschieden, wodurch es zu einem teilweisen bis vollständigen Verlust des Ausgangsporensystems kommt.¹⁴⁵ Die pseudomorphe Transformation wurde hinsichtlich des pH-Wertes unter Verwendung von Gemischen aus CTAB- und CTAOH-Lösungen durchgeführt und optimiert.¹⁴⁵ Sowohl das Ausgangsglas mit 150 nm Porengröße als auch die durch die pseudomorphe Transformation entstandenen MCM-41-Materialien wiesen eine durch Phasenseparation und anschließende Extraktion entstandene schwammartige Porengeometrie auf. Aufgrund der hohen Ähnlichkeit der Porengeometrien wurde darauf geschlossen, dass die Transformation aller Proben pseudomorph ablief. Außerdem wurde für die MCM-41-Materialien immer ein hierarchisch strukturiertes Porensystem durch zusätzliche hexagonal angeordnete Porenordnung in den Porenwänden des Ausgangsglases generiert. Jedoch führte die Transformation zur Verbreiterung der Porengrößenverteilung und zur Verkleinerung der Poren, welche durch Phasenseparation und Extraktion generiert wurden.

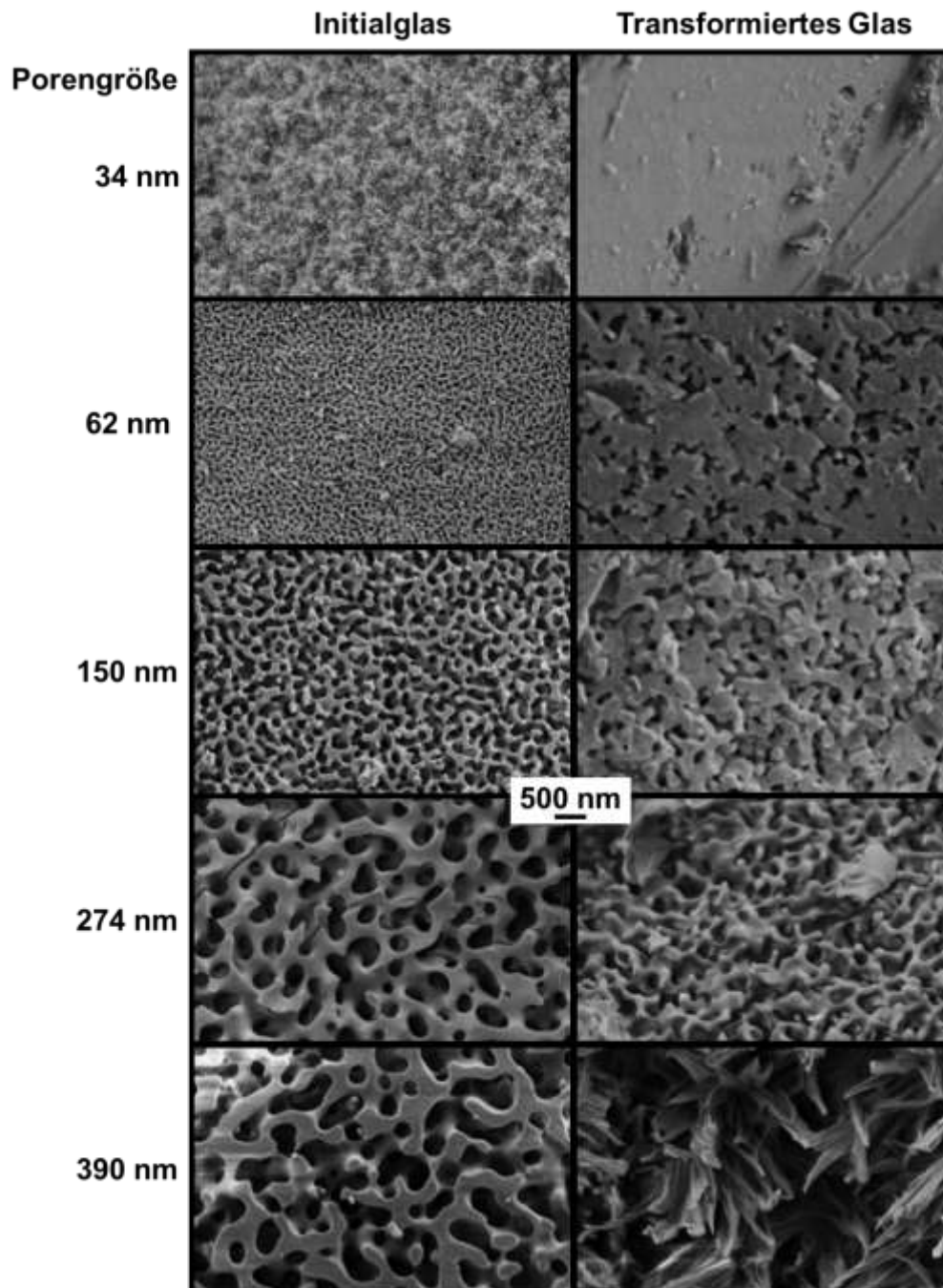


Abbildung 30: REM-Aufnahmen von porösen Gläsern (links) und den entsprechenden mittels CTAOH Ansatz transformierten MCM-41-Materialien (rechts) mit unterschiedlichen Porengrößen. Die Porengrößen der Ausgangsgläser sind links neben der jeweiligen REM-Aufnahme angegeben.¹⁴⁵

Dieser Effekt ist durch die Differenzen in den Dichten zwischen den unporösen Glaswänden vor der Transformation und der hochporösen MCM-41-Struktur nach der Transformation zu begründen. Dementsprechend schwellen die Glaswände während der Transformation an und verkleinern so die Ausgangsporen. Ist zu wenig Platz für die Transformation durch die Poren gegeben, stoppt diese und läuft unvollständig ab. Für poröse Gläser mit Porendurchmessern von ca. 60-300 nm ist mindestens ein

1 Einleitung

Porenvolumen von etwa $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und eine entsprechend angepasste CTAOH-Konzentration notwendig, damit die pseudomorphe Transformation vollständig ablaufen kann.¹⁴⁵

Neben der direkten pseudomorphen Transformation können hierarchisch strukturierte poröse Gläser auch über eine Kombination aus einer doppelten Exotemplatsynthese, zuerst durchgeführt von SCHÜTH *et al.*¹⁴⁷ und LINDÉN *et al.*¹⁴⁸, und einer pseudomorphen Transformation durchgeführt werden. Dafür wird eine Kohlenstoffreplika eines porösen Ausgangsglases als Exotemplat verwendet und mittels Silicagel über einen klassischen Sol-Gel-Prozess imprägniert. Auf diesem Wege wird das Porensystem des Glases während der Transformation durch das Exotemplat geschützt. Nach anschließender pseudomorpher Transformation wird das Templat entfernt, damit die ursprünglichen Poren des Ausgangsglases im transformierten Material zugänglich werden.¹⁴⁹ Die Verwendung eines porösen Glases für die erste Exotemplatsynthese zur Kohlenstoffreplika ermöglichte folglich die Bildung von hierarchisch strukturierten porösen Gläsern mit vorher nicht zugänglichen Porengrößen und Tortuositäten der MCM-41-Strukturen. Das Imprägnieren der Kohlenstoffreplika in der zweiten Exotemplatsynthese durch ein locker gepacktes, poröses Silicagel ermöglicht trotz des schützenden Kohlenstoffreplikats eine ausreichende Interaktion zwischen der Transformationslösung und der Silicamatrix während der pseudomorphen Transformation. REM-Aufnahmen eines porösen Glases mit einem Ausgangsporendurchmesser von 104 nm von den verschiedenen Teilschritten der geschützten pseudomorphen Transformation sind in Abbildung 31 gezeigt.

¹⁴⁷ A.H. LU, W. SCHMIDT, A. TAGUCHI, B. SPLIETHOFF, B. TESCHE, F. SCHÜTH, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3489-3492.

¹⁴⁸ J.-H. SMÄTT, C. WEIDENTHALER, J.B. ROSENHOLM, M. LINDÉN, *Chem. Matter.* **2006**, *18*, 1443-1450.

¹⁴⁹ C. KÜSTER, B. REINHARDT, M. FRÖBA, D. ENKE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 565-569.

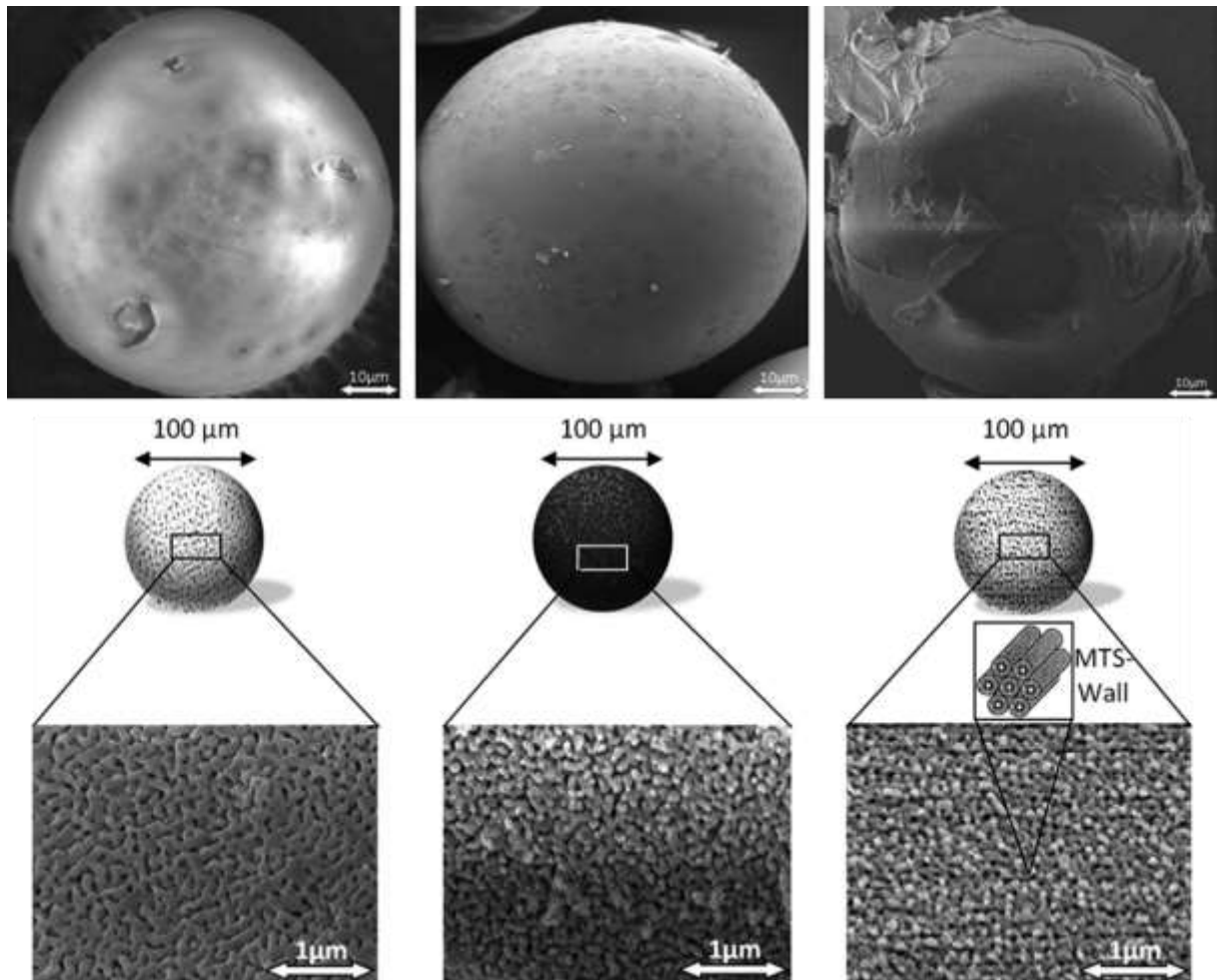


Abbildung 31: REM-Aufnahmen der makroskopischen Struktur (oben) und der Mikrostruktur (unten) eines porösen Glases mit Ausgangsporendurchmesser von 104 nm (links), der porösen Kohlenstoffreplika (mitte) und des hierarchisch strukturierten porösen Glas (rechts).¹⁴⁹

Deutlich ist sowohl der Erhalt der makroskopischen Struktur als auch der schwammartigen Porenstruktur vom Ausgangsglas zur Kohlenstoffreplika und zum MCM-41-Material erkennbar. Die makroskopische Geometrie, die Morphologie und die Textureigenschaften des Makroporensystems des Ausgangsmaterials können nach der Prozedur vollständig erhalten bleiben.

1.4 Imprägnierung poröser Matrices mit Salzlösungen

Bei der Imprägnierung von porösen Matrices mit Salzlösungen wird grundsätzlich zwischen den verschiedenen Imprägnierungsmethoden unterschieden, welche als *wet impregnation*, *incipient wetness*, *solvent free* und *two solvent* bezeichnet werden (Abbildung 32).

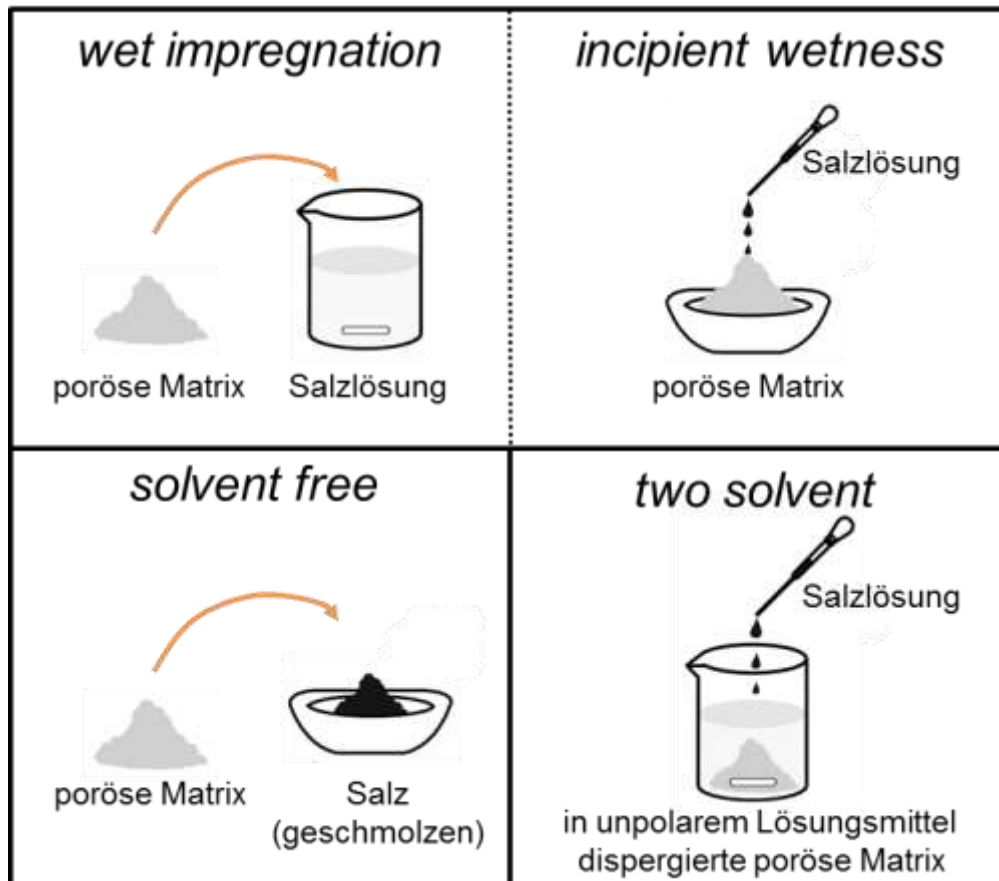


Abbildung 32: Schematische Darstellung der Imprägnierungsmethoden einer porösen Matrix mit einem Salz über die verschiedenen Methoden *wet impregnation*, *incipient wetness*, *solvent free* und *two solvent*.¹⁵⁰

Bei der *wet impregnation* Methode wird die Matrix zur Imprägnierung in einen Überschuss an gesättigter Salzlösung gegeben. Unabhängig von dem entsprechenden Porenfüllgrad wird durch diese Methode immer eine Salzsicht auf der Oberfläche der Matrix gebildet, da sich nach der Imprägnierung auch auf der Oberfläche eine Schicht der Salzlösung befindet. Diese Methode erfordert keine Kenntnis über die Porosität der zu imprägnierenden Probe.¹⁵⁰

¹⁵⁰ T. WAGNER, S. HAFFER, C. WEINBERGER, D. KLAUS, M. TIEMANN, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 4036-4053.

Für die *incipient wetness* Methode wird maximal genau das Volumen an Lösung eingesetzt, welches durch die Poren der eingesetzten Matrix zu Verfügung steht. Somit ist die Kenntnis über das Porenvolumen der Matrix notwendig. Diese Methode bietet den enormen Vorteil, dass sich im Idealfall kein Salz auf der Oberfläche abscheidet, sofern die Lösung komplett in die Matrix imprägniert wurde.¹⁵⁰

Kann die zu imprägnierende Spezies direkt flüssig imprägniert werden, ist also kein Lösungsmittel notwendig, spricht man von der *solvent free* Methode. Einige Salze können durch Erhitzen in einer Schmelze überführt werden, um so flüssig imprägniert zu werden. Für solche lösungsmittelfreien Imprägnierungen liegt theoretisch eine optimale Effizienz vor.¹⁵⁰

Eine weitere Alternative bietet die *two solvent* Methode. Hierbei wird eine poröse Matrix in eine Lösung gegeben, welche eine andere Polarität hat, als die zu imprägnierende Lösung. Im Fall von einer zu imprägnierenden wässrigen Salzlösungen kann beispielsweise Hexan verwendet werden. Wird die wässrige Salzlösung hinzugegeben, kommt es zu einem Austausch mit dem Lösungsmittel innerhalb der Porenstruktur. Begünstigt wird dies durch die funktionelle Beschaffenheit der Porenstruktur, wie zum Beispiel durch polare Silanolgruppen.^{151,152}

¹⁵¹ M. IMPEROR-CLERC, D. BAZIN, M.-D. APPAY, P. BEAUNIER, A. DAVIDSON, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1816-1821.

¹⁵² F. JIAO, P.G. BRUDE, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 654-660.

2 Aufgabenstellung

Zielsetzung dieser Arbeit war die Synthese hierarchisch strukturierter nanoporöser Kohlenstoff- und Silicamaterialien mit bimodalen Porengrößenverteilungen im Bereich von Makro- und Meso- bzw. Mikroporen. Solche hierarchisch strukturierten nanoporösen Materialien sind potentiell als Trägermaterialien für Salzhydrate in der thermochemischen Energiespeicherung geeignet.

Durch die Einlagerung von Salzen in Makroporen kann eine Agglomeration durch Hydratisierung verringert bzw. sogar verhindert werden. Durch die zusätzlichen Meso-/Mikroporen wird der Wasserdampftransport begünstigt. Zusätzlich kann Wasserdampf in den Meso-/Mikroporen adsorbiert werden, wodurch weitere enthalpische Energie freigesetzt werden kann. Somit können zwei enthalpische Prozesse in einem Material vereint werden, nämlich Hydratation-Dehydratation in den Makroporen und Adsorption-Desorption von Wasserdampf in den Meso-/Mikroporen. Kohlenstoffmaterialien eignen sich dafür besonders wegen ihrer thermischen Leitfähigkeit. Dahingegen wird durch die höhere Polarität von Silicamaterialien eine Salzimprägnierung aus einer wässrigen Phase und der Wasserdampftransport begünstigt.

Zur optimalen Raumnutzung der Makroporen sollten kolloidale Kristalle als Exotemplat für die Herstellung von Kohlenstoffen verwendet werden. Durch ihre dichteste Kugelpackung können inverse Opale mit geordneten Makroporen hergestellt werden, welche theoretisch 74 % des Raumes des kompletten Materials ausmachen. Zur Herstellung der kolloidalen Kristalle sollten monodisperse sphärische PMMA-Partikel synthetisiert werden. Die erhaltenen inversen Opale sollten nachträglich mittels Kaliumhydroxid bei Temperaturen bis 900 °C aktiviert werden, um zusätzliche Meso-/Mikroporen zu generieren.

Als Silicamaterialien wurden CPGs aus dem Arbeitskreis ENKE aus Leipzig bereitgestellt. Diese können mit variablen Makroporengrößen und engen Porengrößenverteilungen hergestellt werden. Mittels einer pseudomorphen Transformation in ein MCM-41-Material sollte eine zusätzliche Mesoporosität in den Wänden der CPGs generiert werden.

Sowohl die erhaltenen Silicamaterialien, als auch die Kohlenstoffmaterialien sollten zum einen mit Magnesiumsulfat und zum anderen mit Strontiumchlorid beladen und hinsichtlich ihrer Eigenschaften als thermochemische Energiespeicher untersucht

werden. Die erhaltenen Materialien sollten dazu insbesondere mittels Physisorption, Quecksilberporosimetrie, Rasterelektronenmikroskopie und Kalorimetrie untersucht und charakterisiert werden.

3 Analytische Methoden

3.1 Analyse der Porosität

3.1.1 Physisorption

Die Physisorption ist eine Form der Sorption von Gasen an Festkörpern. Dabei wechselwirkt die fluide Phase (Adsorptiv) über rein physikalische Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit der festen Phase (Adsorbens). Befindet sich das Adsorptiv im adsorbierten Zustand, wird vom Adsorbat gesprochen. Werden chemische Bindungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens ausgebildet, wird hingegen von Chemisorption gesprochen. In diesem Fall adsorbiert nur eine Monolage von Gasmolekülen, da eine Bindung nur durch direkten Kontakt zwischen Festkörper und Gas ausgebildet werden kann. Bei der Physisorption kann das Adsorbat mit weiteren Gasmolekülen wechselwirken, wodurch mehrere Lagen des Adsorptivs adsorbiert werden können.¹⁵³

Die Auftragung der adsorbierten Gasmenge von einem Festkörper in Abhängigkeit des Relativdruckes unter isothermen Bedingungen wird als Isotherme bezeichnet.¹⁵⁴ Durch die Physisorption lassen sich Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Gasen an porösen Feststoffen vermessen. Dadurch können die Porengrößenverteilung, das spezifische Porenvolumen und die spezifische Oberfläche ermittelt werden.

Physisorptionsmessungen werden isotherm durchgeführt und als Adsorptive werden üblicherweise Stickstoff, Argon, Kohlendioxid, Methan und Wasserstoff genutzt. Vor einer Messung wird das zu untersuchende Material unter Vakuum und erhöhter Temperatur aktiviert. Üblicherweise erfolgen Messungen mit den Standardgasen Argon und Stickstoff bei 87 K respektive 77 K. Die bestimmbaren Porenweiten liegen in einem Bereich von circa 0.3 nm bis 100 nm. Bei der Messung hat eine Erhöhung des Relativdruckes eine Adsorption zur Folge, wohingegen eine Verringerung des Relativdruckes zu einer Desorption führt. Argon oder Kohlendioxid werden für die Mikroporenanalyse und Stickstoff für Mikro- und Mesoporenanalyse genutzt. Zur Messung der Speicherkapazität wird Methan oder Wasserstoff verwendet.

¹⁵³ F. ROUQUEROL, J. ROUQUEROL, K.S.W. SING, P. LLEWELLYN, G. MAURIN, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, 2. Auflage, Elsevier Ltd. Oxford, **2014**.

¹⁵⁴ 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.

Messungen mit Methan werden bei Raumtemperatur und Messungen mit Wasserstoff bei Temperaturen von 77-107 K durchgeführt.

Nach IUPAC werden die Poren anhand ihrer Größe in drei Klassen eingeteilt. Demnach werden Poren mit einem Durchmesser von bis zu 2 nm als Mikroporen bezeichnet. Mikroporen werden außerdem unterteilt in Ultramikroporen für Porendurchmesser von <0.7 nm und Supermikroporen für Porendurchmesser von 0.7-2 nm. Liegt der Porendurchmesser zwischen 2 und 50 nm wird von Mesoporen gesprochen. Mit einem Porendurchmesser von über 50 nm handelt es sich um Makroporen. Außerdem werden alle porösen Materialien mit Porendurchmessern unter 100 nm als nanoporös bezeichnet.¹⁵⁴

Mikroporen werden schon bei sehr niedrigen Relativdrücken gefüllt. Dies bedingt sich aus dem Überlappen der Adsorptionspotentiale gegenüberliegender Porenwände (Abbildung 33).

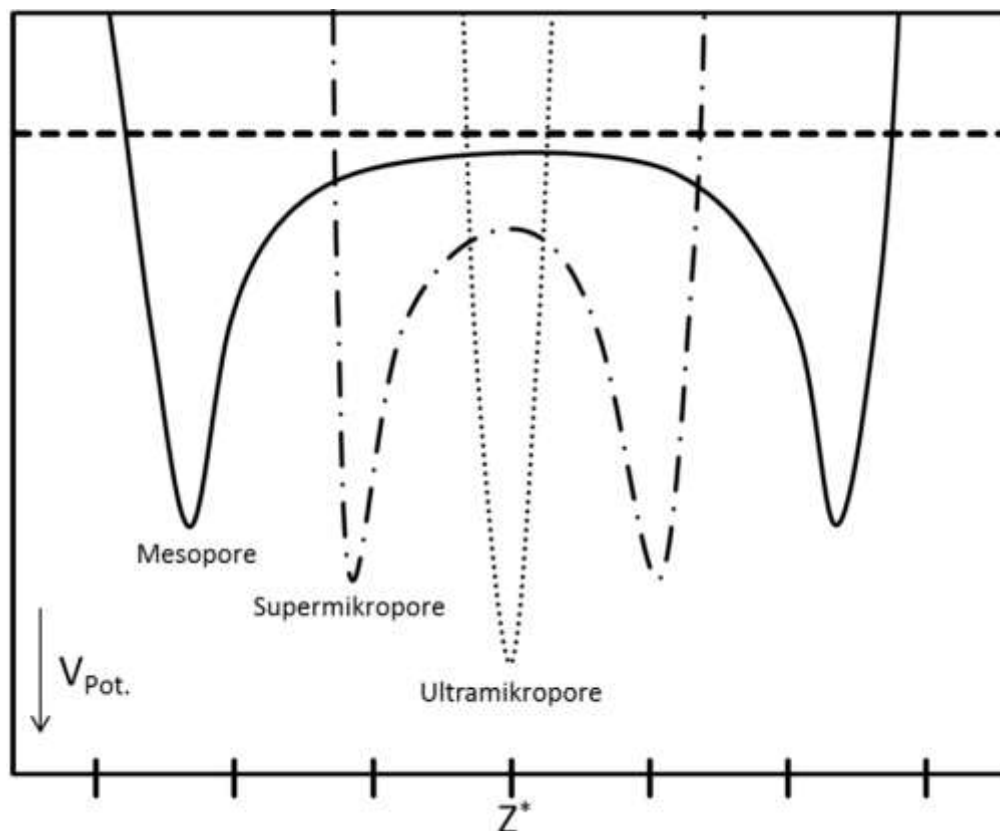


Abbildung 33: Adsorptionspotentiale in Meso-, Supermikro- und Ultramikroporen.¹⁵⁵

Im Fall von Ultramikroporen führt die starke Überlappung der Adsorptionspotentiale dazu, dass nur ein Minimum für die Adsorptionsenergie vorhanden ist. Für

¹⁵⁵ S. KRAAS, *Dissertation*, Universität Hamburg, 2016.

3 Analytische Methoden

Supermikroporen ist ein Überlapp der Adsorptionspotentiale erkennbar, allerdings sind zwei Minima der Adsorptionsenergie an den Wänden vorhanden. Mesoporen hingegen weisen zwar auch zwei Minima an den Wänden auf, jedoch ist keine Überschneidung der Adsorptionspotentiale erkennbar. Aus diesem Grund sind für die Adsorption in den Mikroporen hauptsächlich Wechselwirkungen des Adsorptivs mit dem Adsorbens verantwortlich. Ultramikroporen füllen sich durch das starke Adsorptionspotential bereits bei Relativdrücken von $p/p_0 < 0.01$. Zwischen $0.01 \leq p/p_0 \leq 0.2$ füllen sich die Supermikroporen. In diesem Relativdruckbereich wird zunächst eine Monolage von Gasmolekülen auf der Adsorbatoberfläche adsorbiert. Im weiteren Verlauf werden Multilagen ausgebildet, welche nicht nur von Fluid-Wand-Wechselwirkungen, sondern von starken Fluid-Fluid-Wechselwirkungen mitbestimmt werden. Bei Relativdrücken von $p/p_0 > 0.2$ verläuft ausschließlich eine Multilagenadsorption. Je dicker der adsorbierte Film wird, desto geringer wird der stabilisierende Einfluss der Adsorptionspotentiale der Wand und desto größer wird der Einfluss der Oberflächenspannung und auch der Krümmung der Wand, sofern Zylinder- oder Kugelporen vorliegen. Da nach wie vor schwache Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkungen vorhanden sind, wird eine Keimbildung teilweise bis vollständig inhibiert, weshalb die Nukleation von Flüssigkeitsbrücken verzögert bzw. verhindert wird. Im weiteren Verlauf werden metastabile Flüssigkeitsfilme und Flüssigkeitsbrücken ausgebildet, welche zur Verzögerung der Kondensation führen. Sobald die adsorbierten Schichten eine kritische Dicke erreichen, bei welcher sie mit gegenüberliegenden Schichten überlappen, kommt es schlussendlich durch starke Fluid-Fluid-Wechselwirkungen zur Kondensation des Adsorptivs. Dieser Vorgang wird als Kapillarkondensation bezeichnet und ist für mesoporöse Materialien zu beobachten. Größere Poren benötigen einen höheren Relativdruck, um die Kapillarkondensation hervorzurufen.¹⁵⁶

Die verschiedenen Porentypen beeinflussen das Sorptionsverhalten eines porösen Feststoffes. Einen weiteren Einfluss darauf haben Fluid-Fluid- und Fluid-Wand-Wechselwirkungen. Aufgrund dieser Einflüsse entstehen charakteristische Physisorptionsisothermen, welche nach IUPAC in verschiedene Typen unterteilt sind (Abbildung 34).¹⁵⁴

¹⁵⁶ M. THOMMES, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, 82, 1059-1073.

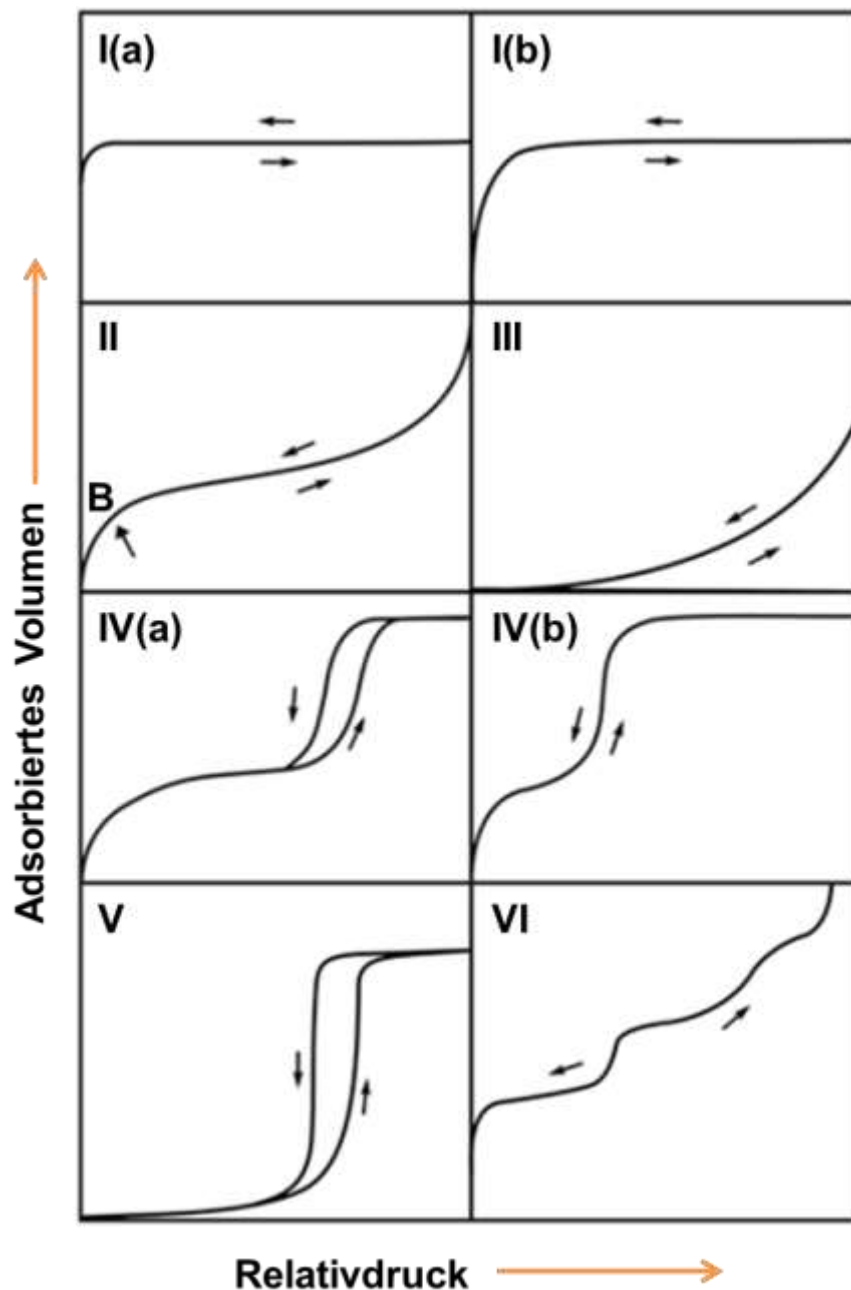


Abbildung 34: Darstellung der nach IUPAC verschiedenen klassifizierten spezifischen Physisorptionsisothermen, welche sich aus der Abhängigkeit des Sorptionsverhaltens von der Porengröße unterscheiden.¹⁵⁴

Die Typ-I-Isothermen sind Isothermen die für Materialien mit Mikro- bzw. sehr kleinen Mesoporen (<2.5 nm) auftreten. Durch das Überlappen der Adsorptionspotentiale gegenüberliegender Wände können Mikroporen bei niedrigen Drücken sehr schnell vollständig gefüllt werden. Dies ist in dem steilen Anstieg der Isotherme bei sehr niedrigen Relativdrücken und dem folgenden Plateau zu erkennen. Der Kurvenverlauf der Isotherme ist konvex zur p/p_0 Achse. Typ-I(a)-Isothermen treten für mikroporöse Materialien mit engen Porengrößenverteilungen und Porengrößen von

3 Analytische Methoden

<1 nm auf. Typ-I-(b)-Isothermen treten bei Materialien mit breiteren Porengrößenverteilungen im Mikroporen- bis hin zum kleinen Mesoporenbereich (<2.5 nm) auf. Der Anstieg des adsorbierten Volumens ist dementsprechend etwas weniger steil.

Typ-II-Isothermen zeigen das Adsorptionsverhalten unporöser und makroporöser Materialien. Die Form der Isothermen ergibt sich durch uneingeschränkte Mono- und Multilagenadsorption bis in den hohen Relativdruckbereich. Eine ausgeprägte Schulter im Bereich von Punkt B korrespondiert üblicherweise mit einer vollständigen Ausbildung von Monolagen. Eine weniger schwach ausgeprägte Schulter weist auf einen signifikanten Überlapp von Monolagenausbildung und dem Beginn von Multilagenadsorption hin. Die Dicke der adsorbierten Multilagen wirkt im Bereich des Sättigungsdrucks grenzenlos ansteigend.

Auch Typ-III-Isothermen zeigen ein Adsorptionsverhalten von unporösen oder makroporösen Materialien, jedoch tritt keine Schulter im Bereich von Punkt B der Typ-II-Isothermen auf. Eine Monolagenbildung kann demnach nicht mehr beobachtet werden. Die Adsorptiv-Adsorbat-Wechselwirkungen sind bei solchen Materialien relativ schwach und die adsorbierten Moleküle liegen in Clustern vor. Im Gegensatz zu Typ-II-Isothermen ist das adsorbierte Volumen bei Sättigungsdruck endlich.

Mesoporöse Materialien weisen ein Sorptionsverhalten gemäß der Typ-IV(a)-Isotherme mit typischer Hysterese auf. Das Adsorptionsverhalten wird durch Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkungen und Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im kondensierten Zustand bestimmt. Durch die Ausbildung von Flüssigkeitsfilmen und Flüssigkeitsbrücken läuft die Adsorption wie zuvor beschrieben verzögert ab. Da die Desorption hingegen über einen ungehinderten Gleichgewichtsphasenübergang durch Verdampfen erfolgt, kommt es zur Hysteresebildung. Dieses Phänomen tritt für mesoporöse Materialien mit Porengrößen >4 nm auf. Mesoporöse Materialien mit kleineren Poren weisen Typ-IV(b)-Isothermen mit vollständig reversiblen Isothermenverlauf auf.

Typ-V-Isothermen sind Sonderfälle von Typ-IV-Isothermen, welche auftreten können, wenn die Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen schwach sind. Sie weisen dadurch bei niedrigen Relativdrücken einen Kurvenverlauf wie die Typ-III-Isotherme auf. Bei hohen Relativdrücken erfolgt eine Clusterbildung gefolgt von Porenfüllung. Typ-V-

Isothermen treten zum Beispiel bei der Adsorption von Wasserdampf an hydrophoben mikro- und mesoporösen Stoffen auf.

Die Typ-VI-Isotherme stellt eine stufenweise Adsorption auf sehr gleichmäßigen unporösen Oberflächen dar, welche z.B. bei der Adsorption von Argon oder Krypton bei tiefen Temperaturen auf graphitisierten Kohlenstoffen beobachtet werden kann.

Das Auftreten einer Hysterese in mesoporösen Proben ist für gleichförmige Poren auf die beschriebene Verzögerung des Phasenübergangs in der Adsorption im Gegensatz zur Desorption zurückzuführen. Während der Adsorption werden metastabile Flüssigkeitsfilme ausgebildet, welche die Nukleation von Flüssigkeitsbrücken zwischen den Porenwänden verzögern. Bei dem Prozess der Desorption ist die Pore mit Flüssigkeit gefüllt, weshalb der Phasenübergang von flüssig zu gasförmig im thermodynamischen Gleichgewicht ist.

Während der Desorption kann allerdings auch ein verzögerter Phasenübergang stattfinden. Hierbei wird der Relativdruck gesenkt, also muss das Adsorbat verdampfen, um im Gleichgewicht mit der Gasphase zu stehen. Das Auftreten des verzögerten Phasenübergangs in der Desorption kann durch zwei verschiedene Fälle hervorgerufen werden.¹⁵⁴

Für Porensysteme mit Flaschenhalsporen kann die Verzögerung durch Porenversperrung (*pore blocking*) bei unabhängigen Poren oder Perkolation bei Netzwerkporen entstehen. In solchen Systemen sind die Mesoporen über kleinere Poren (Flaschenhälse) miteinander verbunden. Der für die Desorption in Mesoporen nötige Relativdruck steht in proportionaler Abhängigkeit zu der Porengröße, weshalb kleinere Poren bei niedrigeren Relativdrücken geleert werden. Wegen der Blockade durch kleine Poren, können die Mesoporen erst verzögert bei einem Relativdruck entleert werden, der nötig ist, um die kleineren Poren zu entleeren.

In einem zweiten Fall kommt es zu einer verzögerten Desorption durch Kavitation. Kavitation tritt bei porösen Proben auf, die wie bei der Porenversperrung oder Perkolation große Poren aufweisen, die durch kleine Poren miteinander verbunden sind. Allerdings tritt eine Kavitation nur in großen Poren auf, sofern der Durchmesser der kleinen Poren einen kritischen Wert von 6 nm (wenn mit Stickstoff oder Argon gemessen wird) unterschreitet. Das Porenfluid in der großen Pore geht dabei während der Desorption in einen metastabilen Zustand über. Dieser wird bis zu einem kritischen Gasdruck durch das Porenfluid in den kleineren Poren stabilisiert.

3 Analytische Methoden

Bei Erreichen des kritischen Gasdrucks geht das metastabile Porenfluid in die Gasphase über und die große Pore wird schlagartig entleert. Dieser kritische Gasdruck ist abhängig vom Adsorptiv und der Temperatur und liegt höher als der Druck, welcher nötig wäre, um die kleineren Poren zu entleeren.

Verschiedene spezifische Hysteresetypen wurden von der IUPAC bedingt durch die Porenstruktur und Porenverteilung klassifiziert (Abbildung 35).

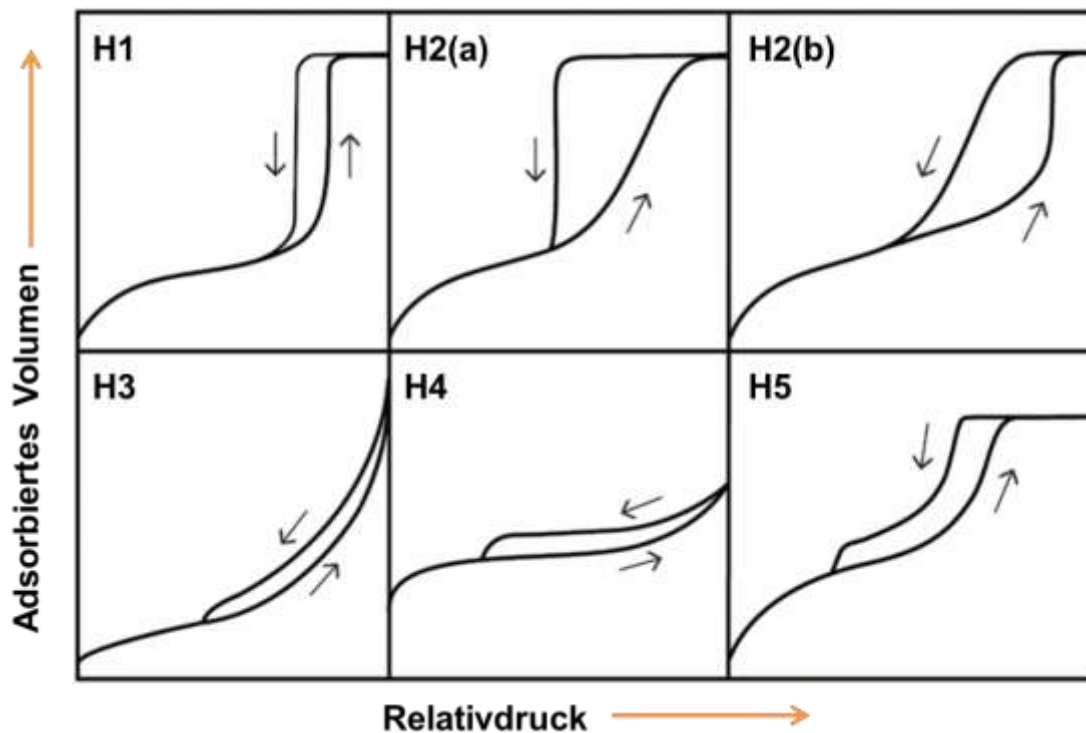


Abbildung 35: Darstellung der nach IUPAC in verschiedene Typen unterteilten Hysteresen, welche sich hinsichtlich ihrer Porenstruktur und Porenverteilung unterscheiden.¹⁵⁴

Eine Hysterese des Typs H1 weist auf offene (zylindrische) Poren mit schmaler Porengrößenverteilung hin. Die Hysterese H2 tritt bei Porenversperrung auf. H2(a) Hysteresen haben charakteristische sehr steile Desorptionen, die auf uneinheitliche Porengrößen mit einem einheitlich schmaleren Porenhals hinweisen. Typ H2(b) Hysteresen treten auch durch Porenversperrung auf, allerdings bei einheitlichen Porengrößen mit unterschiedlich schmalen Porenhälsen. Durch Agglomerate plättchenförmiger Teilchen und schlitzartiger Poren wird die Hysterese H3 verursacht. Die Hysterese schlitzförmiger Mikroporen wird durch den Typ H4 beschrieben. Der spezielle Fall der H5-Hysterese hat eine charakteristische Form, die durch bestimmte Porenstrukturen mit sowohl offenen als auch partiell blockierten Mesoporen hervorgerufen wird.

3.1.1.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Oftmals wird in der Literatur bei der Adsorption von Gasen in mikroporösen Materialien zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche die LANGMUIR-Isotherme verwendet. Jedoch berücksichtigt diese nur den Fall der Adsorption einer Monolage auf einer planaren Oberfläche. Dazu wird vorausgesetzt, dass zwischen den Teilchen keine Wechselwirkungen auftreten und das Gas ein ideales Verhalten aufweist. Eine genauere Methode, welche die Möglichkeit mehrerer Adsorptionsschichten, also die Adsorption weiterer Teilchen an schon adsorbierte einschließt, liefert die BET-Methode (BRUNAUER-EMMETT-TELLER-Methode).¹⁵⁷ Mit dieser Berechnung lassen sich genauere Bestimmungen der spezifischen Oberfläche machen, wenn die Adsorptionsisotherme in einem Relativdruckbereich von 0.05 - 0.3 eine lineare Steigung aufweist (Gleichung 36).

$$\frac{p}{n \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C - 1}{n_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (36)$$

p Dampfdruck des Adsorptivs bei der Adsorption

p_0 Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs

n_m adsorbierte Stoffmenge einer Monolage

n adsorbierte Stoffmenge

C stoffspezifische Konstante

Mit Gleichung 37 lässt sich die spezifische Oberfläche S_m aus einer gemessenen Physisorptionsisotherme eines Adsorbens berechnen.

$$S_m = N_A \cdot n_m \cdot \sigma \quad (37)$$

S_m spezifische Oberfläche

N_A Avogadro-Konstante ($6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

σ Platzbedarf eines Adsorptivmoleküls in einer Monolage (für N_2 : $1.62 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$)

3.1.1.2 Bestimmung der Porengrößenverteilung

Eine Möglichkeit die Porengrößenverteilung über die gemessenen Isothermen zu ermitteln ist die Methode nach BARRETT, JOYNER und HALENDA (BJH-Methode).¹⁵⁸ Diese basiert auf der klassischen Kelvingleichung, welche den Dampfdruck über einem Flüssigkeitsmeniskus beschreibt. Diese Methode umfasst den

¹⁵⁷ S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319.

¹⁵⁸ E.P. BARRETT, L.G. JOYNER, P.P. HALENDA, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373-380.

3 Analytische Methoden

Zusammenhang zwischen Porenweite und Relativdruck, beruht allerdings auf der fehlerhaften Annahme, dass sich das Adsorbat wie seine bulk-Flüssigkeit verhält. Für die Auswertung von großen Mesoporen liefert die BJH-Methode gute Werte, für Proben mit kleinen Mesoporen wird der Fehler aber zunehmend größer. Als untere Grenze der Porenweite wird daher für die Nutzung der BJH-Methode für die Porenweitenberechnung ein Wert von circa 7.5 nm vorgeschlagen und gilt daher nicht für Mikroporen.¹⁵³ Für die Auswertung von Mikroporen wurde klassischerweise die HORVATH-KAWAZOE-Methode (HK-Methode)¹⁵³ verwendet. Der Ursprung dieser Methode liegt in der Analyse von Stickstoff-Physisorptionsisothermen von schlitzporigen graphitischen Poren und wurde auf die Verwendung von Argon- und Stickstoff-Adsorption in zylindrischen und sphärischen Poren in Zeolithen und Aluminiumphosphaten ausgeweitet. Die Methode basiert auf dem Gedanken, dass der nötige Relativdruck zum Füllen von Mikroporen einer gegebenen Größe und Geometrie in direkter Abhängigkeit zur Energie von Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen steht.

Genauere Methoden basieren auf der DFT (Dichtefunktionaltheorie) wie die NLDF (non-local DFT) und die QSDFT (quenched solid DFT). Die NLDF-Methode nimmt für die Porenwände glatte und homogene Oberflächen an. Die QSDFT hingegen berücksichtigt Oberflächenheterogenitäten, wodurch die Methode vor allem für Kohlenstoffe interessant ist.^{159,160}

Die DFT-Methoden umfassen sowohl die Vorgänge der Physisorption innerhalb einer einzelnen Pore, als auch die eines Porennetzwerks unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Porengeometrien. Um die Daten der Physisorptionsmessung mit einer DFT-Methode auswerten zu können, ist ein spezifischer Kernel notwendig. Ein Kernel beinhaltet Daten vieler theoretischer Isothermen einer spezifischen Materialklasse mit definierten Porengeometrien, Porenweiten und Oberflächen. Somit ist für eine möglichst genaue Auswertung die Wahl des Kernels unter Berücksichtigung der richtigen Materialklasse, Porengeometrie und des Adsorptivs äußerst wichtig. Mit der Wahl des richtigen Kernels kann mittels Software aus einer gemessenen Isotherme die Porengrößenverteilung berechnet werden. Die Berechnungen basieren auf der *Generalized Adsorption Isotherm*-Gleichung (Gleichung 38).¹⁵³

¹⁵⁹ P.I. RAVIKOVITCH, A.V. NEIMARK, *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 6817-6823.

¹⁶⁰ P.I. RAVIKOVITCH, A.V. NEIMARK, *Langmuir* **2006**, *22*, 11171-11179.

$$N_{\text{exp}}\left(\frac{p}{p_0}\right) = \int_{W_{\text{min}}}^{W_{\text{max}}} N_{\text{theo}}\left(\frac{p}{p_0}, W\right) f(W) dW \quad (38)$$

Die Auswertungen nach DFT können sowohl von der Adsorptionsisotherme (*adsorption branch*) als auch von der Desorptionsisotherme (*equilibrium branch*) erfolgen.

3.1.1.3 Wasserdampfsorption

Auch die Sorption von Wasserdampf kann dazu genutzt werden, um Informationen über die Porosität einer Probe zu erhalten. Die Nutzung von Wasserdampf ist interessant, da eine Wasserdampfsorptionsmessung bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann. Außerdem ist der kinetische Durchmesser von Wasser mit 0.28 nm so gering, dass sogar kleinere Poren als mit Kohlendioxid oder Stickstoff erfasst werden können. Allerdings ist die Wasserdampfsorption sehr oberflächen-sensitiv. Da deshalb konkurrierende Effekte von Porenstruktur und Oberflächen vorliegen, ist eine direkte Bestimmung der Porengrößenverteilung und Oberfläche wie mit Stickstoff, Argon oder Kohlendioxid nahezu unmöglich. Außerdem ist der Mechanismus der Wasserdampfsorption in nanoporösen Materialien noch nicht vollständig geklärt. Nichtsdestotrotz kann die Wasserdampfsorption ergänzende Informationen liefern.¹⁶¹

Eine Wasserdampfsorptionsisotherme kann zur Bewertung der Hydrophilie eines Materials herangezogen werden. Für Materialien mit gleichen Porenweiten kann die Hydrophilie mehrerer Proben relativ zueinander sehr einfach ermittelt werden. In einem solchen Fall adsorbiert ein hydrophileres Material bei geringeren Relativdrücken (im Fall von Wasserdampf auch relative Feuchten) als ein relativ gesehen hydrophoberes Material. Direkt anhand der Form der Adsorptionsisotherme können auch Abschätzungen bezüglich der Hydrophilie gemacht werden. Dabei deuten Typ I-, II-, IV- und VI-Isothermen auf ein hydrophiles Verhalten hin, während Typ III- und V-Isothermen auf ein hydrophobes Verhalten hinweisen.¹⁶²

Im Allgemeinen gelten Kohlenstoffe als hydrophobe Materialien. Wasserdampfsorptionsisothermen von mikroporösen und mesoporösen Kohlenstoffen weisen jeweils Hysteresen auf. Der Ursprung der Hysteresen wird in unterschiedlichen Mechanismen der Adsorption und der Desorption vermutet.

¹⁶¹ M. THOMMES, J. MORELL, K.A. CYCHOSZ, M. FRÖBA, *Langmuir* **2013**, 29, 14893-14902.

¹⁶² E.-P. NG, S. MINTOVA, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 114, 1-26.

3 Analytische Methoden

Für mikroporöse Kohlenstoffe wird eine Clusterbildung während der Adsorption vermutet, wobei langlebige metastabile adsorbierte Wassermolekülcluster die Hysterese verursachen sollen. Als Keime für die Clusterbildung können je nach Beschaffenheit des Kohlenstoffes polare Funktionalitäten im Kohlenstoff fungieren. Kohlenstoffe mit hohem graphitischen Charakter haben jedoch sehr wenige polare Funktionalitäten. Für solche Materialien wird vermutet, dass weniger Wassermoleküle, welche in die Pore diffundieren und nur sehr schwach adsorbieren, als Keime für die Clusterbildung mit weiteren Wassermolekülen dienen. Füllen die Wassermolekülcluster die Pore, werden die Wasser-Wand-Wechselwirkungen durch Veränderung der Affinitäten verstärkt. Für die Desorption wird eine gleichmäßige Verdampfung der Wassermoleküle vermutet.^{161,163,164,165}

Für mesoporöse Kohlenstoffe ist die Sorption von Wasserdampf wenig untersucht, jedoch deuten die Untersuchungen auf ähnliche Mechanismen wie für die Adsorption und Desorption in Mikroporen hin.^{161,165}

Die Adsorption von Wassermolekülen während der Wasserdampfsorption in mikroporösen Kohlenstoffen erfolgt in Abhängigkeit der Porengröße und der Hydrophilie in einem Relativdruckbereich von $0.4 \leq p/p_0 \leq 0.8$.^{161,163,165,166} Die Füllung kleinerer Mesoporen erfolgt bei höheren Relativdrücken. Liegt die Porenweite oberhalb eines kritischen Wertes, wird eine unvollständige Porenfüllung aufgrund von geringen Wasser-Kohlenstoff-Wechselwirkungen vermutet. Der kritische Durchmesser liegt Berechnungen von HORIKAWA *et al.* zufolge bei etwa 4 nm.¹⁶⁵ Daraus wird ersichtlich, dass die Wasserdampfsorption neben der Oberflächenbeschaffenheit (Hydrophilie) auch sehr sensitiv hinsichtlich der Porengröße ist. Außerdem können größere Mesoporen nicht vollständig erfasst werden.

3.1.2 Quecksilberporosimetrie

Mit der Quecksilberporosimetrie ist eine Porenanalyse im Bereich von 3 nm-400 μm und somit eine Charakterisierung von Makroporen und größeren Mesoporen möglich.^{167,168} Wie mit der Physisorption sind auch mit der Quecksilberporosimetrie

¹⁶³ T. OHBA, H. KANO, K. KANEKO, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14964-14969.

¹⁶⁴ T. OHBA, K. KANEKO, *Langmuir* **2011**, *27*, 7609-7613.

¹⁶⁵ T. HORIKAWA, T. SEKIDA, J. HAYASHI, M. KATOH, D. DO, *Carbon* **2011**, *49*, 416-424.

¹⁶⁶ M. THOMMES, C. MORLAY, R. AHMAD, J.P. JOLY, *Adsorption* **2011**, *17*, 653-661.

¹⁶⁷ H. GIESCHE, *Part. Part. Syst. Charact.* **2006**, *23*, 9-19.

¹⁶⁸ J. ROUQUEROL, G. BARON, R. DENOYEL, H. GIESCHE, J. GROEN, P. KLOBES, P. LEVITZ, A. V. NEIMARK, S. RIGBY, R. SKUDAS, K. SING, M. THOMMES, K. UNGER, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *84*, 107-136.

die Bestimmungen der Porengrößenverteilung, des spezifischen Volumens und der spezifische Oberfläche möglich. Somit ergänzt die Quecksilberporosimetrie die Methode der Physisorption. Um Quecksilber in Poren zu bekommen muss allerdings ein Druck aufgebracht werden, da Quecksilber aufgrund seiner hohen Oberflächenspannung eine nichtbenetzende Flüssigkeit ist. Je kleiner die zu untersuchende Pore ist, desto größer ist der notwendige Druck, um diese mit Quecksilber zu füllen.

Vor einer Messung wird die Probe evakuiert, damit Luft und flüchtige Verunreinigungen entfernt werden. Die Messung beginnt mit dem Füllen der Messzelle mit Quecksilber. Der Druck wird schrittweise erhöht und das jeweils intrudierte Volumen gemessen. Nachdem der maximale eingestellte Druck erreicht wurde, wird der Druck schrittweise erniedrigt, wodurch das Quecksilber extrudiert wird. Auch hierbei wird jeweils das Volumen gemessen. Auf diesem Wege werden Intrusions- und Extrusionskurven erhalten.

Das Porenvolumen einer Probe kann direkt aus dem intrudierten Quecksilbervolumen bestimmt werden. Da bei der Intrusion auch interpartikuläre Zwischenräume mit Quecksilber gefüllt werden und somit zum intrudierten Volumen beitragen, muss dies jedoch berücksichtigt werden. Die Porenradien und somit auch die Porengrößenverteilung können über die WASHBURN-Gleichung¹⁶⁹ (Gleichung 39) bestimmt werden.

$$r_p = \frac{2\gamma}{p} \cdot \cos \theta \quad (39)$$

γ Oberflächenspannung von Quecksilber (484 mM m⁻¹)

θ Kontaktwinkel zwischen Porenwand und Quecksilber (140°)

p externer Druck

r_p Porenradius

Die WASHBURN-Gleichung beschreibt den reziproken Zusammenhang zwischen Porenradius und Druck bei der Intrusion unter der Annahme, dass alle Poren eine zylindrische Form aufweisen. Für Poren anderer Form kann die WASHBURN-Gleichung zu Abweichungen zwischen der berechneten und der wahren Porengröße führen. Zur Vergleichbarkeit wird in der Literatur häufig eine Oberflächenspannung von Quecksilber von 484 mM·m⁻¹ verwendet.^{167,168} Dieser Wert entspricht der

¹⁶⁹ E.W. WASHBURN, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1921**, 7, 115-116.

3 Analytische Methoden

Oberflächenspannung von Quecksilber bei 25° C. Aus gleichen Gründen wird ein Kontaktwinkel von 140° angenommen,^{167,168} welcher jedoch stark von der Krümmung der Porenwand und dem Probenmaterial abhängig ist. Aus diesen Gründen stellte sich der Wert als gute Näherung für viele Materialien heraus.

Werden Materialien mit Flaschenhalsporen untersucht, wird ein größerer Druck benötigt, um die eigentlichen Poren zu füllen. Dieses Verhalten resultiert aus der Größe der porenverbindenden Flaschenhalse (auch als Porenfenster bezeichnet), welche eine kleinere Weite als die eigentlichen Poren aufweisen. Das gemessene Porenvolumen entspricht dabei dem Porenvolumen des Porensystems, jedoch spiegeln die Porengrößenverteilungen nicht die Größen der Poren, sondern die der Porenfenster wider.¹⁶⁷

Sämtliche zuvor beschriebenen Charakterisierungen erfolgen auf Basis der Intrusionskurve. Die Extrusionskurve verläuft unter Bildung einer Hysterese und somit nicht deckungsgleich mit der Intrusionskurve. Zur Illustration ist ein typischer schematischer Verlauf zweier Durchläufe von Intrusion und Extrusion in Abbildung 36 dargestellt.

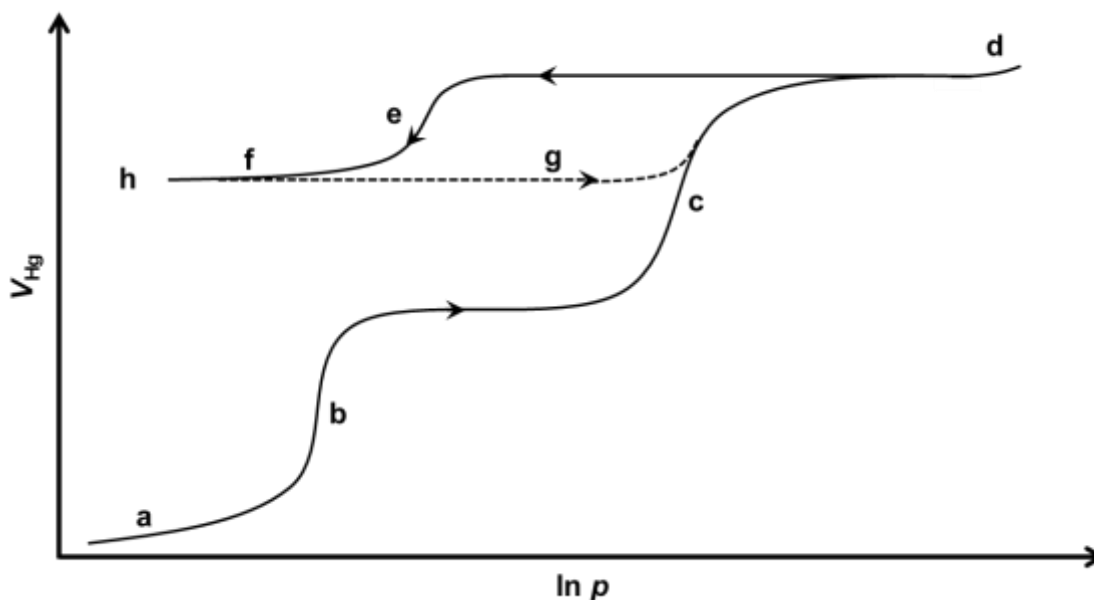


Abbildung 36: Schematische Darstellung zweier typischer Durchläufe der Intrusion und Extrusion von Quecksilber von einer porösen Probe.¹⁶⁸

Sofern eine Pulverprobe vermessen wird, erfolgt im Bereich (a) eine Umverteilung der Partikel gefolgt von einer Intrusion von Quecksilber in interpartikuläre Zwischenräume (b). Die Poren der Probe werden im Bereich (c) mit Quecksilber

gefüllt. Für einige Materialien ist bei hohem Druck ein Anstieg erkennbar, welcher durch eine Kompression des Materials hervorgerufen wird. Bedingt durch die Extrusion (e), die bei tieferem Druck als die Intrusion abläuft, entsteht eine Hysterese. Üblicherweise verbleibt in gewissem Maße etwas Quecksilber nach dem ersten Durchlauf von Intrusion und Extrusion (f) in der Probe gefangen. Bei einem großen Unterschied zwischen Porengröße und Flaschenhalsdurchmesser, kann sogar das komplette Quecksilber gefangen bleiben. Ein weiterer Durchlauf weist auch eine Hysterese (g) auf, jedoch schließen die Intrusion und Extrusion des zweiten Durchlaufs (h). Demzufolge bleibt nach dem zweiten Durchlauf kein zusätzliches Quecksilber in der Probe gefangen.¹⁶⁸

Ein Einschluss von Quecksilber in dem porösen Material ist ausschließlich im ersten Durchlauf zu erkennen, wohingegen die Hysterese in beiden Durchläufen beobachtet werden kann. Diese Tatsache spricht für einen unterschiedlichen Ursprung dieser beiden Phänomene.¹⁷⁰ Möglicherweise wird der Einschluss des Quecksilbers während der Extrusion durch Fragmentierung bei ausreichend engen Poreneingängen zwischen Poren verteilt oder weitreichend strukturelle Heterogenitäten verursacht. Dadurch könnte eine Extrusion aus den Poren verhindert werden.^{170,171}

Für das Phänomen der Hysterese werden verschiedene Erklärungen vorgeschlagen. Zum einen wurden unterschiedliche Kontaktwinkel zwischen Porenwand und Quecksilber während der Intrusion und Extrusion als mögliche Ursache diskutiert. Ein weiterer möglicher Grund ist das Auftreten einer Energiebarriere, welche durch Ausbildung neuer Quecksilber-Grenzflächen bei der Extrusion entsteht. Dieser Vorgang benötigt zusätzliche Energie und wird erst durch weiteres Absenken des Drucks überwunden. Diskutiert wurde auch eine mögliche Kombination des Energiebarriere-Phänomens mit Netzwerk-Effekten, welche durch weiterreichende miteinander verbundene Porensysteme entstehen.^{167,168,170,172}

¹⁷⁰ F. PORCHERON, M. THOMMES, R. AHMAD, P.A. MONSON, *Langmuir* **2007**, 23, 3372-3380.

¹⁷¹ S.P. RIGBY, I.O. EVBUOMWAN, M.J. WATT-SMITH, K. EDLER, R.S. FLETCHER, *Part. Part. Syst. Charact.* **2006**, 23, 82-93.

¹⁷² M. THOMMES, R. SKUDAS, K.K. UNGER, D. LUBDA, *J. Chromatogr. A* **2008**, 1191, 57-66.

3.2 Analyse der thermochemischen Eigenschaften

3.2.1 Thermische Analyse

Der Begriff der TA (thermischen Analyse) umfasst analytische Methoden, mit welchen Proben in Temperatur- und Zeitabhängigkeit untersucht werden können.

Bei der TGA (thermogravimetrischen Analyse) wird eine durch Temperaturänderung hervorgerufene Gewichtsänderung einer Probe untersucht.¹⁷³ Dazu wird die Masse der Probe über die ganze Messung kontinuierlich gewogen. Die gemessenen Massenänderungen können in Abhängigkeit der Atmosphäre variieren, da sich Zersetzungsprodukte in der Luft oder in einer Schutzgasatmosphäre unterscheiden. Die Zersetzungsprodukte können durch eine Kopplung an ein Massenspektrometer genauer untersucht werden. Somit können Verbrennungs- und Zersetzungstemperaturen und damit einhergehend die thermische Stabilität einer Probe untersucht werden.

Neben einer Probe wird eine inerte Referenzsubstanz in einem symmetrischen Aufbau untersucht. Dabei werden die Temperaturen von der Probe und von der Referenzsubstanz kontinuierlich gemessen. Die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und der Referenzsubstanz lässt Aussagen über die dabei auftretenden enthalpischen Prozesse zu. Bei einem nicht kalibrierten Messaufbau lassen sich die enthalpischen Prozesse nur qualitativ auswerten. Dieses Verfahren wird als DTA (Differenz-Thermoanalyse) bezeichnet.

Durch das konstante Halten der Temperaturen der inerten Referenzsubstanz und der Probe, kann die Größe der Enthalpieänderung über die zum Aufheizen der Probe verwendete Heiz- bzw. Kühlleistung bestimmt werden. Diese Methode wird als DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) bezeichnet.

3.2.2 Kalorimetrie

Mit Hilfe der Kalorimetrie können während physikalischer und chemischer Prozesse erzeugte Wärmemengen quantitativ bestimmt werden. Eine direkte Messung von Wärmemengen ist nicht möglich. Aus diesem Grund werden Temperaturdifferenzen genutzt um indirekt die Wärmemengen zu bestimmen. Dafür ist ein Wärmefluss notwendig, durch welchen Wärme aus einem nicht idealen System in die Umgebung geleitet werden kann, wodurch jedoch Messfehler entstehen. Zum Minimieren

¹⁷³ C.M. EARNEST, *Anal. Chem.* **1984**, 56, 1471A-1486A.

solcher Messfehler werden entweder adiabatische Kalorimeter verwendet, um den Wärmefluss geringstmöglich zu halten oder Differenzmessungen durchgeführt. Mit letzteren können die Messergebnisse durch die ermittelten Wärmeverluste mathematisch korrigiert werden.

Der mathematische Zusammenhang der durch eine Reaktion freigesetzten Wärmemenge Q mit einer durch eine kalorimetrische Messung ermittelte Temperaturdifferenz ΔT lautet wie folgt:

$$Q = - \int_{t_0}^{t_1} K(T) \Delta T(t) dt \quad (40)$$

K ist ein Kalibrierfaktor. Dieser kann über die Messung der Temperaturänderung einer Reaktion mit genauestens bekannter Wärmemenge experimentell bestimmt werden. Bei sehr geringen Temperaturänderungen kann die Abhängigkeit der Temperatur vom Kalibrierfaktor vernachlässigt werden und der Term $K(T)$ vor das Integral gezogen werden:

$$Q = - K(T) \int_{t_0}^{t_1} \Delta T(t) dt \quad (41)$$

Eine sehr große Vielfalt an verschiedenen Kalorimetern wurde im letzten Jahrhundert für wissenschaftliche und kommerzielle Zwecke entwickelt. Somit ergeben sich viele denkbare Kriterien Kalorimeter zu klassifizieren. Eine sinnvolle Möglichkeit basiert auf der thermischen Verbindung zwischen dem kalorimetrischen System und der Umgebung. Daraus resultieren verschiedene Kategorien, welche gleichzeitig die Betriebsart beschreiben. Diese können mit Hilfe einer schematischen Darstellung des Kalorimetraufbaus einfach erklärt werden (Abbildung 37).

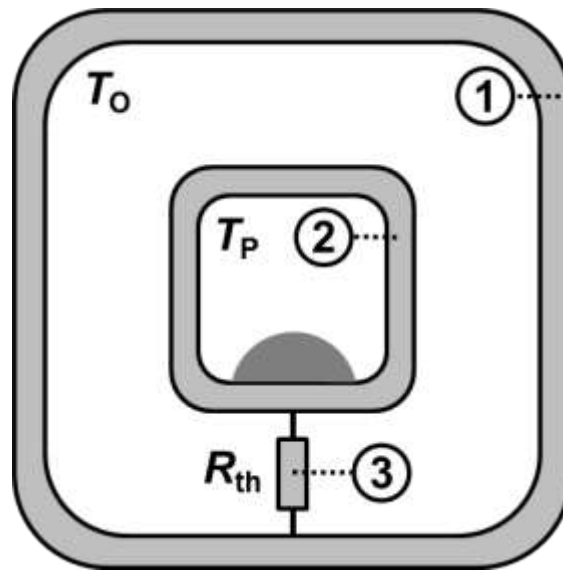


Abbildung 37: Schematischer Aufbau eines Wärmeflusskalorimeters. Mit 1: Ofen, 2: Kalorimeter, 3: Thermischer Widerstand R_{th} , T_O : Ofentemperatur, T_P : Temperatur des Probenraumes.

Dieser besteht aus einem Probenraum mit Probe und Messzelle, welcher durch einen thermischen Widerstand R_{th} mit einem Ofen kontaktiert ist. Die Temperatur des Probenraumes T_P und die des Ofens T_O können gemessen werden. Die Temperatur des Ofens lässt sich elektrisch regulieren.

Bei der isothermen Kalorimetrie sind die Ofentemperatur T_O und die Temperatur des Probenraumes T_P theoretisch zu jeder Zeit und an jedem Ort gleich und konstant. Ein solcher isothermer Zustand kann theoretisch durch einen infinitesimal kleinen thermischen Widerstand R_{th} und einer Umgebung mit unendlich hoher Wärmekapazität erzielt werden. Praktisch ist das allerdings nicht umsetzbar, weshalb der von der Probe ausgehende Wärmefluss vom Ofen kompensiert wird, damit die Temperaturen des Ofens und des Probenraumes konstant gehalten werden. Unter strikten isothermen Bedingungen würde kein Wärmefluss stattfinden können und ein isothermer Betrieb eines Kalorimeters wäre dadurch praktisch unmöglich.

Eine isoperibole Kalorimetrie verläuft unter konstanter Temperatur des Ofens T_O , wobei die Temperatur des Probenraumes T_P sich ändern kann. Der thermische Widerstand R_{th} hat hierbei einen definierten Wert. Dieser kann durch Kalibrierung ermittelt werden. Da T_O und R_{th} konstant sind, kann die freigesetzte Wärmemenge als Funktion von T_P erschlossen werden.

Eine weitere Betriebsart ist die adiabatische Kalorimetrie. Hierfür findet unter idealen Bedingungen kein Wärmefluss zwischen Probenraum und Ofen statt. Idealerweise könnte der Probenraum vom Ofen durch einen unendlich großen thermischen

Widerstand R_{th} thermisch komplett abgeschirmt werden. Eine gängige deutlich einfacher umzusetzende Praxis ist die Methode, die Temperatur des Ofens T_O kontinuierlich der des Probenraumes T_P anzupassen, wodurch eine quasi-adiabatische Prozessführung ermöglicht wird.

Eine vierte Betriebsart bietet die Scanning-Methode. Hierbei durchläuft der Ofen ein Temperaturprogramm, welches auf den Probenraum übertragen wird. Dies kann aufgrund des thermischen Widerstands zeitlich versetzt geschehen. In der Regel durchläuft der Ofen eine zeitlich lineare Erhöhung der Temperatur. Häufig wird diese Methode in der DSC (Kapitel 3.2.1) genutzt. Eine andere Möglichkeit ist eine Prozessführung, bei der der Probenraum zusätzlich mit einer internen Heizanlage versehen wird, damit die Temperatur immer gleich der Temperatur des Ofens gehalten werden kann. In einer weiteren Methode wird die Ofentemperatur konstant gehalten und zwei separate Probenräume werden zeitlich linear mit separaten Heizanlagen aufgeheizt. Die Temperatur der beiden Probenräume wird so separat auf die identische Temperatur des jeweils anderen Probenraumes eingestellt. Durch die Unterschiede in dem Energieaufwand für die beiden Systeme je Probe können Informationen über den Wärmefluss der Probe erhalten werden.

Die ersten drei beschriebenen Betriebsarten isotherm, isoperibol und adiabatisch werden als statische Messmethoden bezeichnet, wohingegen die Scanning-Methode ähnlich der DSC dynamisch ist. Klassischerweise wird mit der Kalorimetrie die während eines Experiments freigesetzte bzw. verbrauchte Wärme aus einer Zustands- oder Temperaturänderung bestimmt. Bei der DSC wird die zum Aufheizen der Probe verwendete Heiz- bzw. Kühlleistung bestimmt. Die Übergänge zwischen modernen Kalorimetriemethoden und der DSC sind fließend.

3.2.3 Differenzkalorimetrie

Das Messprinzip der Differenzkalorimetrie folgt dem einer DSC. In einem symmetrischen Aufbau werden eine Referenz und eine Probe vermessen. Da äußere Einflüsse auf die Probe und die Referenz identisch wirken, können diese durch Differenzbildung ausgeschlossen werden, wodurch der Wärmefluss der Probe aus der Messung möglichst genau bestimmt werden kann. Durch den speziellen Aufbau eines TIAN-CALVET-Kalorimeters, bei dem jeweils die Referenz und die Probe zylindrisch von Thermoelementen umgeben sind, kann ein Wärmeverlust fast gänzlich verhindert werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Zielsetzung dieser Arbeit war zum einen die Synthese und Charakterisierung hierarchisch strukturierter nanoporöser Kohlenstoff- und Silicamaterialien mit bimodalen Porengrößenverteilungen im Bereich von Makro- und Meso- bzw. Mikroporen. Diese Materialien sollten jeweils als Wirtstrukturen mit den Metallsalzen Magnesiumsulfat bzw. Strontiumchlorid beladen und hinsichtlich der Eignung als potentielle thermochemische Energiespeicher untersucht werden. Die erzielten Ergebnisse werden im Folgenden diskutiert.

4.1 Hierarchisch nanoporöse inverse Kohlenstoff-Opale

Die Synthese hierarchisch nanoporöser inverser Kohlenstoff-Opale wurde über einen Exotemplatansatz realisiert. Für die verwendeten Exotemplate wurden zuerst monodisperse sphärische PMMA-Partikel hergestellt. Diese lagerten sich über Sedimentation in einer dichtesten Kugelpackung zu kolloidalen PMMA-Kristallen an. Nach thermischem Sintern der kolloidalen Kristalle wurden diese mit einem flüssigen Resol-haltigen Präkursor vollständig imprägniert. Der Präkursor wurde mittels einer weiteren thermischen Behandlung polymerisiert und ging dadurch in eine feste Form über. Unter Stickstoff-Atmosphäre und nach einer letzten thermischen Behandlung wurde das Exotemplat durch Calcination entfernt und der thermopolymerisierte Präkursor carbonisiert. Die einzelnen Schritte werden im Folgenden diskutiert. Die einzelnen Schritte sind in dem Schaubild in Abbildung 38 dargestellt. Das Schaubild zeigt in einem letzten Schritt die Imprägnierung der hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opals mit einem Salz, wodurch ein entsprechendes Komposit-Material gebildet wird. Die Ergebnisse der zu diesem Schritt durchgeführten Untersuchungen werden in Kapitel 4.4.1 diskutiert.

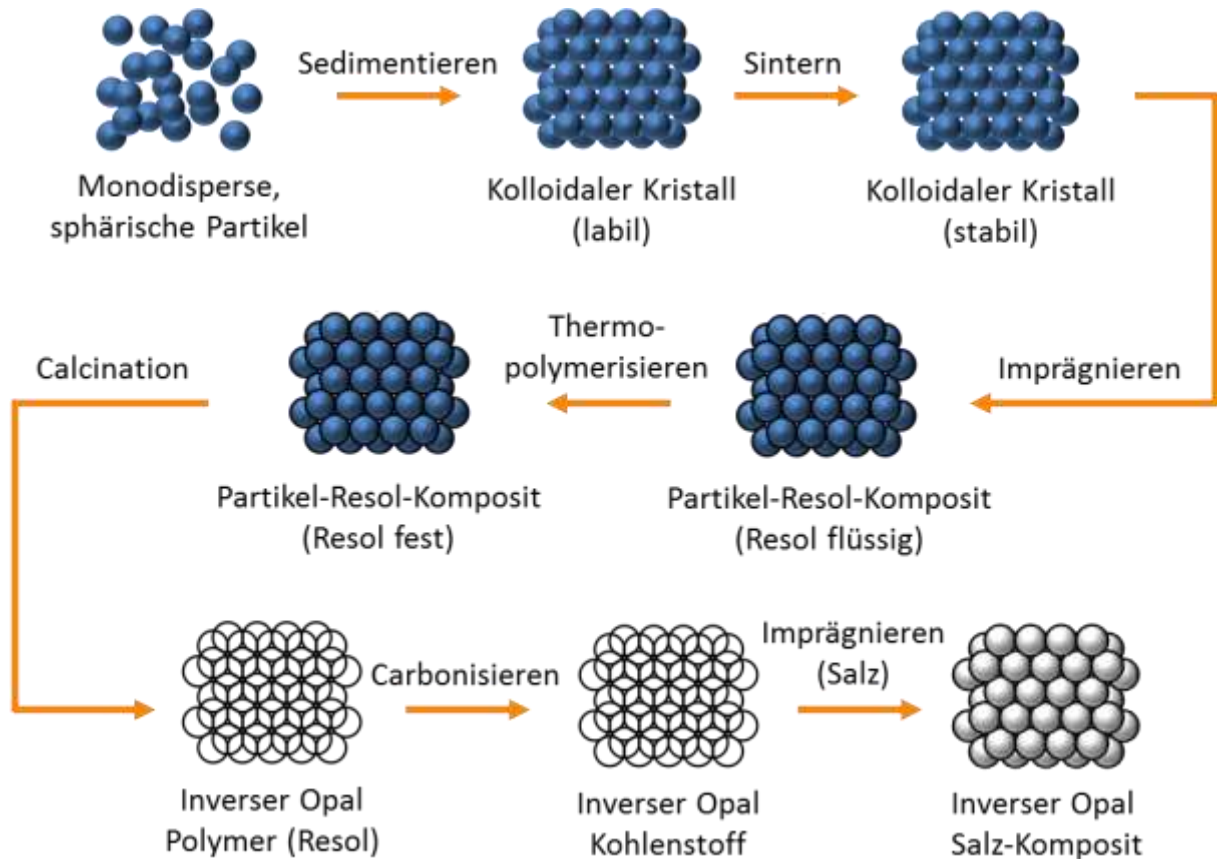


Abbildung 38: Schematische Darstellung der einzelnen Teilschritte zur Herstellung hierarchisch nanoporöser inverser Kohlenstoff-Opale.

Sollen Silicastrukturen als Exotemplate verwendet werden, ist ein geeignetes Verfahren notwendig, damit das Silica im späteren Verlauf der Prozedur entfernt werden kann. Dafür stellt Flusssäure ein sehr gut geeignetes Mittel dar. Flusssäure ist ein extrem hohes Gefahrenpotential zuzuordnen. Schon bei geringem Kontakt über die Hauptaufnahmewege Atemtrakt und Haut kommt es zu akut toxischen Reaktionen, die von tiefreichenden Schädigungen am entsprechenden Gewebe bis hin zum Tode führen können.¹⁷⁴ Aus diesem Grund wurde auf Exotemplate die auf Silica basieren verzichtet.

Ein Syntheseweg frei von Silicatemplaten wurde von Wang *et al.*¹⁷⁵ vorgestellt. Diese Grundidee wurde in den Arbeiten zur Herstellung hierarchisch nanoporöser inverser Kohlenstoff-Opale mit vielen Abweichungen zur Anwendung gebracht.

¹⁷⁴ GESTIS-Stoffdatenbank, <http://gestis.itrust.de>, letzter Zugriff **15.05.2018**.

¹⁷⁵ Z. WANG, E.R. KIESEL, A. STEIN, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2194-2200.

4.1.1 Sphärische PMMA-Partikel

Bei den durchgeführten Synthesen von PMMA-Partikeln handelte es sich um Suspensionspolymerisationsreaktionen. Üblicherweise finden entsprechende Polymerisationen in methanolisch-wässrigen MMA-Suspensionen statt. Die Reaktion läuft dabei in den feinverteilten MMA-Tropfen ab, in denen sich der Initiator löst. Um die MMA-Tropfen an den Grenzflächen zu stabilisieren und so eine Koagulation zu verhindern, können der Reaktion Stabilisatoren zugesetzt werden.

In dieser Arbeit wurden monodisperse sphärische PMMA-Partikel mit zwei unterschiedlichen Partikelgrößen synthetisiert. Die durchgeführten Synthesen basieren auf von KIM *et al.*¹⁷⁶ und SCHRODEN *et al.*¹⁷⁷ beschriebenen Synthesen und die entsprechenden Reaktionsparameter sind dem Kapitel 7.2.1 bzw. Kapitel 7.2.2 zu entnehmen.

Für die Polymerisation von PMMA-Partikeln basierend auf den Synthesen von Kim *et al.* wurde ein Gemisch aus Methanol und Wasser mit einem Massenverhältnis von 2:1 30 Minuten lang unter Rühren bei 70 °C mit Stickstoff gespült, um Sauerstoff aus der Lösung zu entfernen. Da die Reaktion mit einem Radikalstarter initiiert wird, könnte wegen seines radikalischen Charakters der Sauerstoff in der Lösung die Reaktion stören oder unterbinden. Anschließend wurden PVP als Stabilisator und MMA als Monomer hinzugegeben. Zuletzt erfolgte die Zugabe von AIBA als Initiator. Die Reaktion wurde weiterhin unter Inertgas-Atmosphäre durchgeführt, um den Kontakt mit Sauerstoff zu minimieren, sodass radikalische Reaktionen ausschließlich mit den Monomeren und entstehenden Intermediaten ablaufen konnten. Schon nach wenigen Sekunden konnte durch das Trüben der Suspension die ablaufende Reaktion beobachtet werden. Nach wenigen Minuten war das Gemisch milchig gefärbt und konnte optisch von dem Endprodukt nach zweistündiger Reaktion mit bloßem Auge nicht unterschieden werden. Mittels Eiskühlung wurde die Reaktion auf Raumtemperatur gekühlt und somit gestoppt. Anschließend erfolgte eine Aufarbeitung der entstandenen PMMA-Partikel gemäß Kapitel 7.2.3. Die Ausbeute der erhaltenen PMMA-Partikel betrug 87 % bezogen auf die Menge des eingesetzten Monomers MMA. Eine REM-Aufnahme der Probe ist in Abbildung 39 zu sehen.

¹⁷⁶ O.H. KIM, K. LEE, K. KIM, B.H. LEE, S. CHOE, *Colloid Polym. Sci.* **2006**, 284, 909-915.

¹⁷⁷ R.C. SCHRODEN, M. AL-DAOUS, S. SOKOLOV, B.J. MELDE, J.C. LYTLE, A. STEIN, M.C. CARBAJO, J.T. FERNÁNDEZ, E.E. RODRÍGUEZ, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 3261-3267.

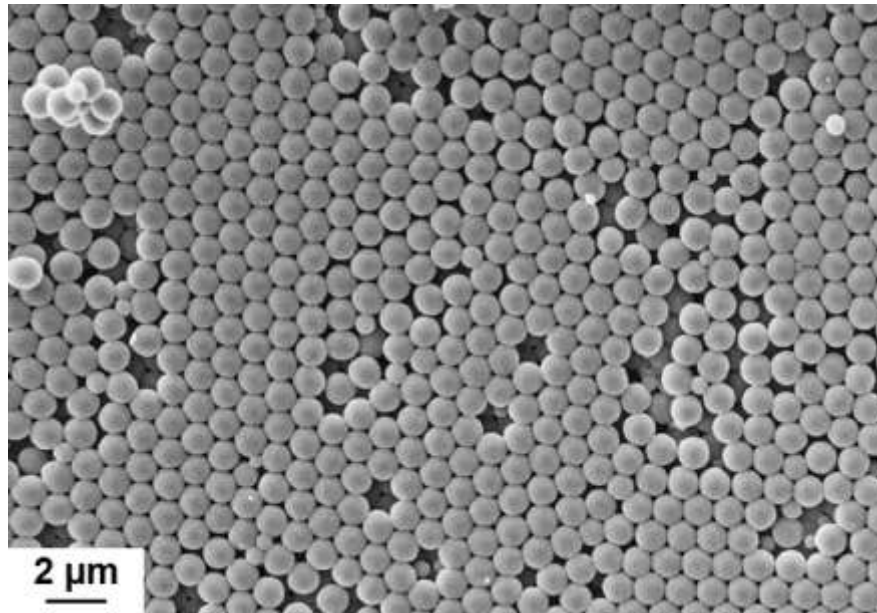


Abbildung 39: REM-Aufnahme von PMMA-Partikeln, die über die in Kapitel 7.2.1 beschriebenen Synthesebedingungen basierend auf den Synthesen von Kim *et al.* hergestellt wurden.

Auf der REM-Aufnahme in Abbildung 39 ist die Monodispersität der entstandenen PMMA-Partikel deutlich erkennbar. Der mittlere Partikeldurchmesser der erhaltenen PMMA-Partikel wurde zu 1090 ± 38 nm bestimmt. Neben der Monodispersität ist auch eine teilweise regelmäßige Anordnung der PMMA-Partikel auf der REM-Aufnahme zu sehen. Die Probenpräparation der REM-Träger erfolgte über das Auftragen eines Tropfens einer wässrigen PMMA-Suspension auf den REM-Träger und anschließender Trocknung zum Entfernen des Wassers. Dabei kommt es zur strömungsinduzierten horizontalen Abscheidung (theoretische Erklärung in Kapitel 1.3.1, Abbildung 14), wodurch eine Anordnung der PMMA-Partikel in die dichteste Packung stattfindet, welche in der REM-Aufnahme in Abbildung 39 zu beobachten ist. In der Anordnung der PMMA-Partikel sind jedoch viele Fehlstellen zu erkennen. Dies kann vermutlich durch eine schlechte Kinetik erklärt werden. Würden weniger PMMA-Partikel in dem aufgetragenen Tropfen enthalten sein, wären sie sterisch weniger gehindert, wodurch sich die Fehlstellen möglicherweise durch die strömungsinduzierte Abscheidung verringern ließen. Zusätzlich wurde der Tropfen bei einer Temperatur von 50 °C getrocknet, wodurch nur eine geringe Zeit für die Anordnung der Partikel vorhanden war bis das Wasser vollständig verdampfte. Die REM-Aufnahme diente ausschließlich zur Ermittlung der PMMA-Partikelgrößen. Eine defektfreie Anordnung wurde an dieser Stelle nicht angestrebt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Polymerisation von PMMA-Partikeln basierend auf den Synthesen von SCHRODEN *et al.* erfolgte ähnlich der auf KIM *et al.* basierten Synthese. Für die Reaktion wurde allerdings anstelle von einem Gemisch aus Wasser und Methanol ausschließlich Wasser verwendet. Ein weiterer Unterschied lag in dem Verzicht eines Stabilisators bei der Polymerisation. Auch hier konnte wenige Sekunden nach der Zugabe des Initiators durch das Trüben der Suspension eine ablaufende Reaktion beobachtet werden. Nach wenigen Minuten färbte sich das Gemisch auch milchig und konnte ebenfalls optisch von dem Endprodukt nach zweistündiger Reaktion mit bloßem Auge nicht unterschieden werden. An dem Rührer wurden nach Beendigung der Polymerisation PMMA-Agglomerate beobachtet, welche sich jedoch nicht auf die Qualität der PMMA-Suspension auswirkten. Diese entstanden vermutlich wegen des Verzichtes auf einen Stabilisator. Die Aufarbeitung der PMMA-Partikel erfolgte ebenfalls analog der Vorschrift gemäß Kapitel 7.2.3. Eine REM-Aufnahme der Probe ist in Abbildung 40 dargestellt.

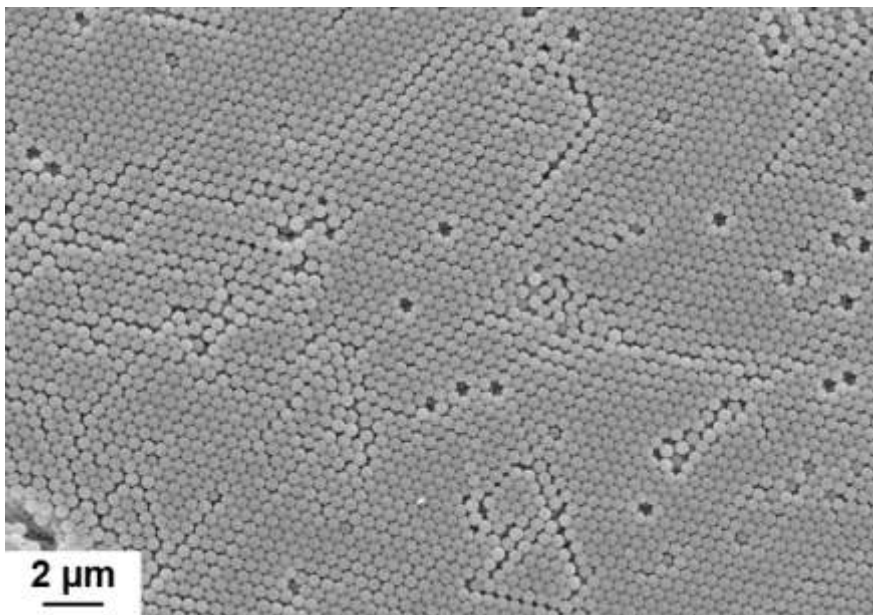


Abbildung 40: REM-Aufnahme von PMMA-Partikeln, die über die in Kapitel 7.2.2 beschriebenen Synthesebedingungen basierend auf den Synthesen von SCHRODEN *et al.* hergestellt wurden.

Auch auf der REM-Aufnahme in Abbildung 40 ist wieder eine Monodispersität der entstandenen PMMA-Partikel deutlich erkennbar. Zudem ist erneut bedingt durch die strömungsinduzierte horizontale Abscheidung bei der Proben-Präparation für die REM-Aufnahme eine Anordnung der PMMA-Partikel erkennbar. Der bestimmte mittlere Partikeldurchmesser der erhaltenen PMMA-Partikel beträgt 467 ± 16 nm.

4.1.2 Kolloidale PMMA-Kristalle

Die Herstellung von kolloidalen PMMA-Kristallen wurde über feldinduzierte Abscheidungen realisiert. Im Gegensatz zu strömungsinduzierten Abscheidungsverfahren können deutlich höhere Massenausbeuten erzielt werden, welche für die weiteren Arbeiten im Rahmen dieser Arbeit nötig waren. Die feldinduzierten Abscheidungen wurden über verschiedene Versuche, zum einen mittels Zentrifugation und zum anderen mittels Sedimentation, durchgeführt.

Für die Zentrifugation wurden Versuche durchgeführt, die bei unterschiedlichen Rotorgeschwindigkeiten der Zentrifuge und unterschiedlichen Zeiten durchgeführt wurden. Dazu wurden die PMMA-Partikel mit einer Partikelgröße von 1090 ± 38 nm verwendet. Wässrige PMMA-Dispersionen wurden bei verschiedenen Rotorgeschwindigkeiten von 1000 rpm für 38 Stunden (Abbildung 41), bei 800 rpm für 64 Stunden (Abbildung 42) und bei 600 rpm für 39 Stunden (Abbildung 43) zentrifugiert.

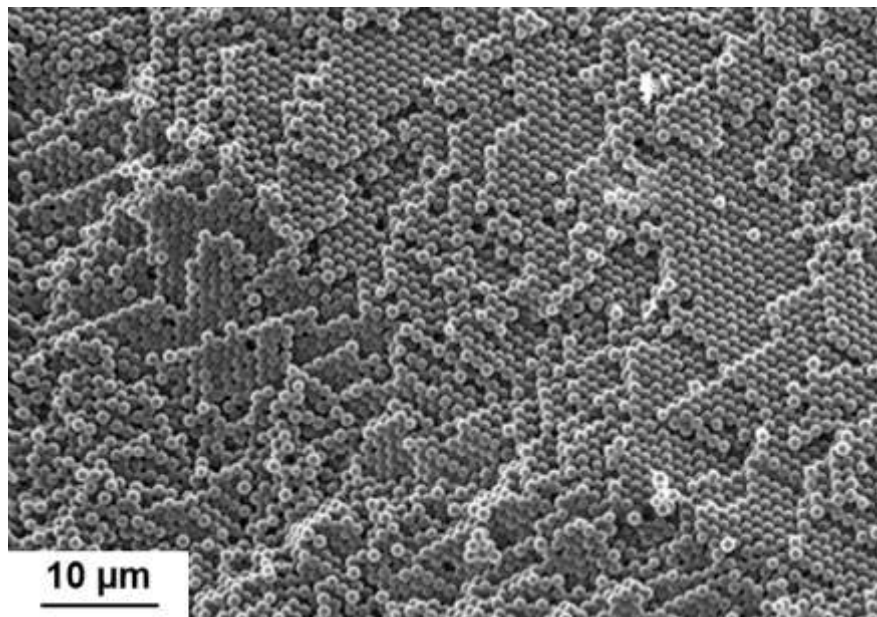


Abbildung 41: REM-Aufnahme eines kolloidalen Kristalls, welcher über Zentrifugation von PMMA-Partikeln mit einer Partikelgröße von 1090 ± 38 nm bei 1000 rpm für 38 Stunden hergestellt wurde.

4 Ergebnisse und Diskussion

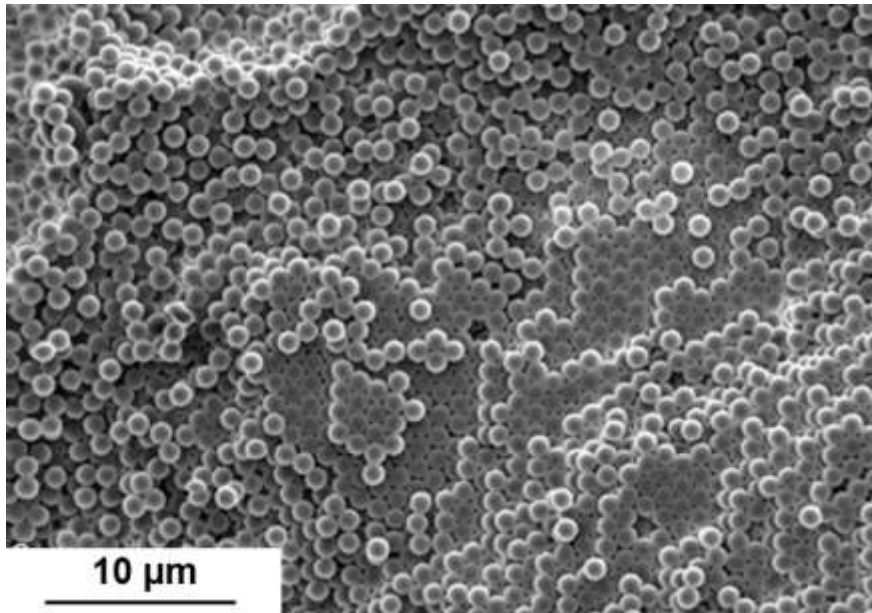


Abbildung 42: REM-Aufnahme eines kolloidalen Kristalls, welcher über Zentrifugation von PMMA-Partikeln mit einer Partikelgröße von 1090 ± 38 nm bei 800 rpm für 64 Stunden hergestellt wurde.

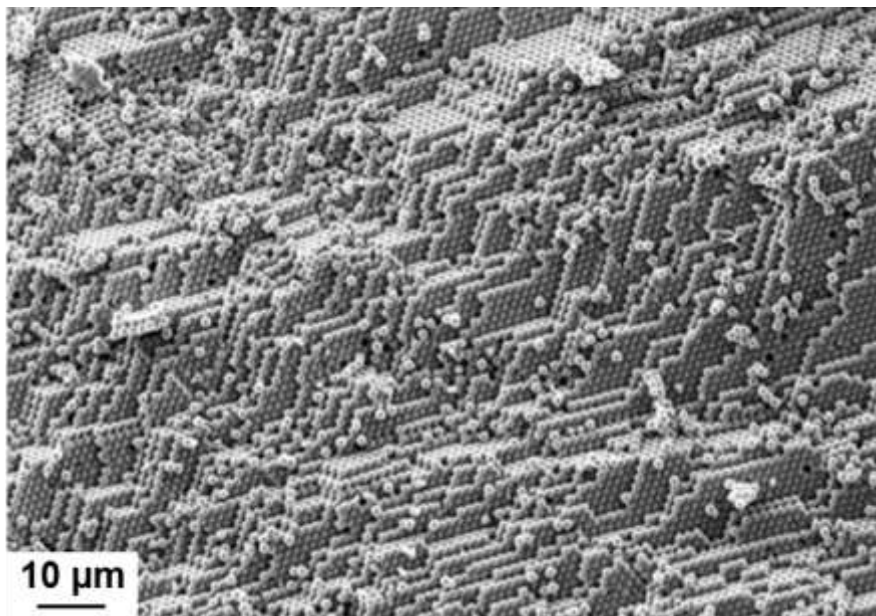


Abbildung 43: REM-Aufnahme eines kolloidalen Kristalls, welcher über Zentrifugation von PMMA-Partikeln mit einer Partikelgröße von 1090 ± 38 nm bei 600 rpm für 39 Stunden hergestellt wurde.

Unmittelbar im Anschluss an die Zentrifugation wurde der wässrige Überstand größtenteils vorsichtig entfernt, sodass die PMMA-Partikel nicht aufgeschlämmt wurden und die Ordnung erhalten blieb. Das restliche Wasser verdampfte durch offenes Ruhen bei Raumtemperatur. Anschließend wurden die kolloidalen PMMA-Kristalle bei 50 °C für 24 Stunden getrocknet.

Alle drei REM-Aufnahmen zeigen PMMA-Partikel in hochgeordneten polykristallinen hexagonalen Domänen, sowie ungeordnete Areale. Den geringsten Anteil an

Defekten hatte die Probe, welche mit 600 rpm für 39 Stunden zentrifugiert wurde. Bei einer geringeren Zentrifugationsgeschwindigkeit wirken schwächere Zentrifugalkräfte auf die PMMA-Partikel, wodurch sie langsamer abgeschieden werden. Dadurch haben die Partikel mehr Zeit sich anzuordnen, wodurch die Anzahl an Defekten verringert wird. Der Gesamtzeitfaktor für die drei Proben war irrelevant, da die Zeit für jede Probe ausreichte, um die PMMA-Partikel vollständig abzusetzen. Insofern lässt sich sagen, dass mit der 39 stündigen Zentrifugation bei 600 rpm das im Vergleich beste Ergebnis erzielt werden konnte. Alle drei erhaltenen kolloidalen Kristalle wiesen keine Opaleszenz auf. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass die Oberflächenstruktur viele polykristalline und ungeordnete Domänen enthielt.

Neben den Ansätzen in der Zentrifuge wurden die gleichen PMMA-Partikel auch mittels Sedimentation feldinduziert abgeschieden. Dazu wurde eine PMMA-Suspension in eine abgedeckte Kristallisierschale überführt und für 3 Wochen bewegungslos bei Raumtemperatur ruhen gelassen, bis die PMMA-Partikel vollständig abgesetzt waren. Anschließend wurde die Abdeckung der Kristallisierschale entfernt, damit das überstehende Wasser durch Ruhen bei Raumtemperatur verdampfen konnte. Danach wurden die kolloidalen PMMA-Kristalle bei 50 °C für 24 Stunden getrocknet.

Mit bloßem Auge konnte eine Opaleszenz der kolloidalen PMMA-Kristalle beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde davon ausgegangen, dass die Oberflächenstruktur eine hohe Ordnung aufwies. Eine Fotografie der kolloidalen PMMA-Kristalle ist in Abbildung 44 dargestellt.

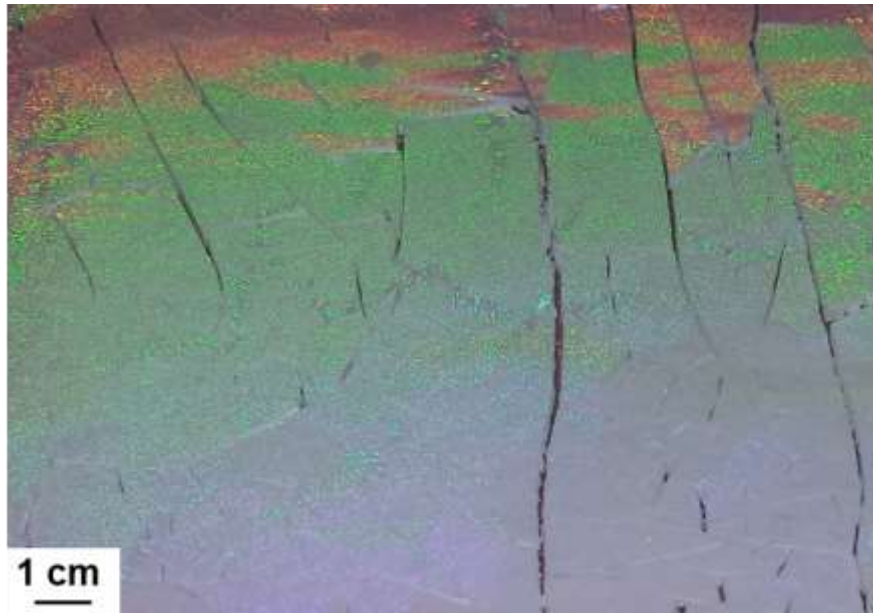


Abbildung 44: Fotografie von kolloidalen Kristallen, welche über Sedimentation von PMMA-Partikeln bei Raumtemperatur über 3 Wochen hergestellt wurden. Eine oberflächliche, auf hohe Ordnung hinweisende Opaleszenz ist deutlich erkennbar.

Eine REM-Aufnahme der Oberfläche eines solchen kolloidalen PMMA-Kristalls ist in Abbildung 45 dargestellt. Eine sehr hohe Ordnung der PMMA-Partikel in der Oberflächenstruktur ist deutlich erkennbar, wodurch das Phänomen der Opaleszenz erklärt wird. Allerdings erfolgte zusätzlich die Ausbildung von Fehlordnungen durch Domänenübergänge, Risse, Fehlstellen und Schraubenversetzungen. Mit solchen Fehlstellen ist bei feldinduzierten Abscheidungen zu rechnen. In Abbildung 46 ist eine Bruchstelle eines solchen kolloidalen PMMA-Kristalls zu sehen. Diese weist ebenfalls eine sehr hohe Ordnung der PMMA-Partikel auf. Außerdem sind auch die typischen durch feldinduzierte Abscheidung entstehenden Fehlstellen in geringem Ausmaße erkennbar. Die Ordnung der durch Sedimentation erhaltenen PMMA-Partikel ist deutlich höher und die Anzahl an Defekten deutlich geringer als in jeglichen durch Zentrifugation erhaltenen kolloidalen PMMA-Kristallen. Die dabei auf die PMMA-Partikel wirkende Gravitationskraft der Erde ist geringer, als die Zentrifugalkräfte, die auf die PMMA-Partikel beim Zentrifugieren unter den genannten Bedingungen wirken. Dadurch verfügen die PMMA-Partikel bei der Sedimentation über weitaus mehr Zeit, um eine hohe Ordnung auszubilden. Ist nur eine geringe Zeit verfügbar und die Ordnung der PMMA-Partikel nach der Zentrifugation zufriedenstellend, bietet die Zentrifugation eine schnellere Alternative. Für die weiteren Arbeiten war eine hohe Ordnung der kolloidalen Kristalle notwendig, da sie als Exotemplat für die Synthese von hierarchisch strukturierten nanoporösen

inversen Kohlenstoff-Opalen verwendet werden und Untersuchungen der entstehenden Materialien in Abhängigkeit von der Porengröße gemacht werden sollten. Viele Defekte könnten zu einer breiten Porengrößenverteilung führen. Aus diesem Grund wurden trotz des hohen zeitlichen Aufwands die kolloidalen PMMA-Kristalle für die weiteren Arbeiten mittels Sedimentation hergestellt.

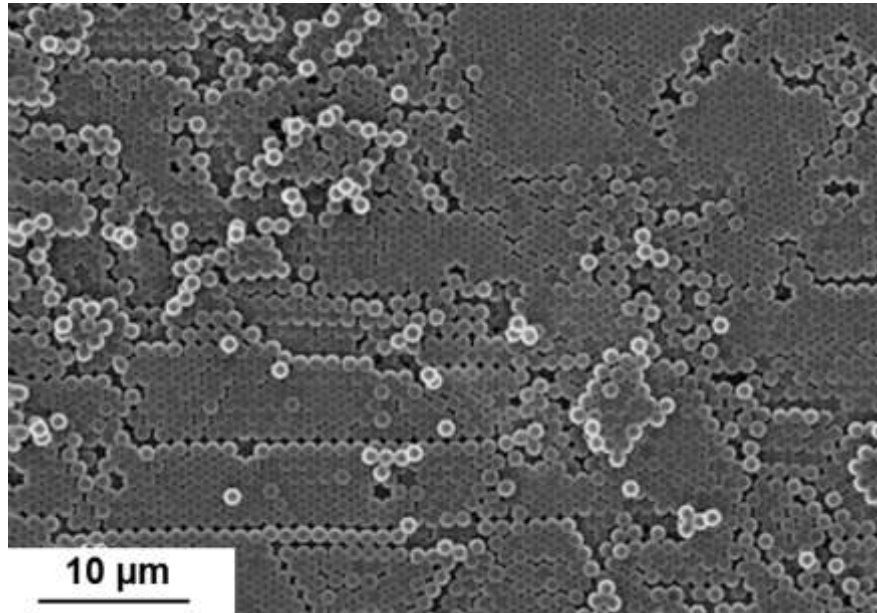


Abbildung 45: REM-Aufnahme der Oberfläche eines kolloidalen Kristalls, welcher über Sedimentation von PMMA-Partikeln über 3 Wochen mit einer Partikelgröße von 1090 ± 38 nm hergestellt wurde.

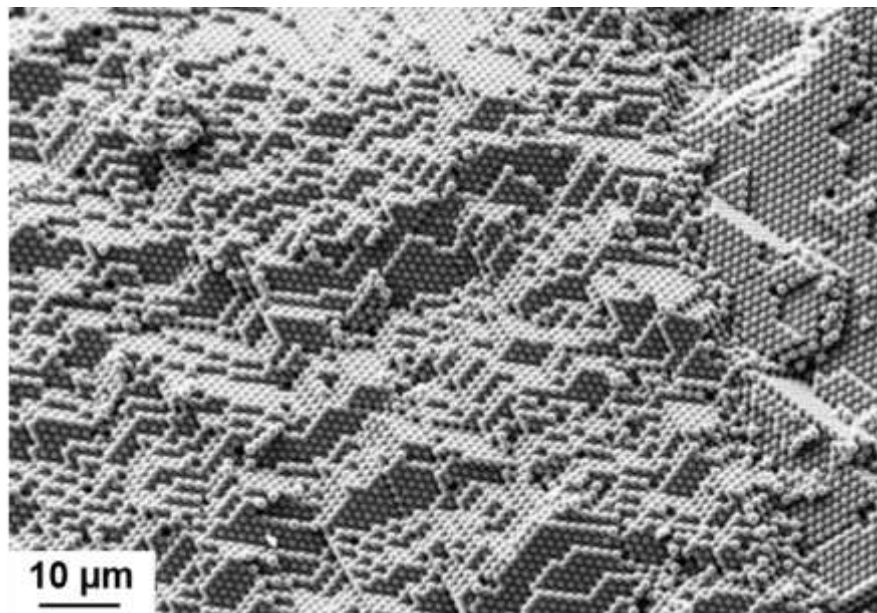


Abbildung 46: REM-Aufnahme einer Bruchstelle eines kolloidalen Kristalls, welcher über Sedimentation von PMMA-Partikeln über 3 Wochen mit einer Partikelgröße von 1090 ± 38 nm hergestellt wurde.

4 Ergebnisse und Diskussion

Nach der Sedimentation waren die kolloidalen PMMA-Kristalle sehr brüchig. Der Grund dafür ist, dass die Partikel nach dem Abscheiden ausschließlich nebeneinander vorliegen und sich zwar direkt berühren, jedoch physikalisch nicht miteinander verbunden sind. Werden solche kolloidalen PMMA-Kristalle unbehandelt als Exotemplat verwendet, brechen sie bei einer Imprägnierung auseinander. Dieses Ereignis kann dadurch erklärt werden, dass die Imprägnier-Lösung durch die wirkenden Kapillarkräfte bei der Imprägnierung zwischen die PMMA-Partikel gesaugt wird und diese auseinanderschiebt, wodurch die kolloidalen PMMA-Kristalle und somit die Exotemplate zerstört werden. Aus diesem Grund war eine strukturelle Verstärkung der kolloidalen PMMA-Kristalle nötig.

Eine Möglichkeit zur strukturellen Verstärkung ist das thermische Sintern. Die Glasatemperatur von PMMA liegt bei 105 °C.¹⁷⁵ Wird die Temperatur darüber hinaus erhöht, fangen Polymere an zu fließen. Im Falle der kolloidalen PMMA-Kristalle würden sich die Polymerketten einzelner nebeneinanderliegender PMMA-Partikel durch thermisches Sintern gegeneinander verschieben. Aufgrund der thermoplastischen Eigenschaften des PMMA führen solche plastischen Verschiebungen zur Ausbildung physikalischer Verbindungen, wodurch die PMMA-Kristalle deutlich an Stabilität gewinnen sollten. Aus diesem Grund wurden die PMMA-Partikel bei einer Temperatur leicht oberhalb der Glasatemperatur von 110 °C thermisch behandelt, wobei die Zeit variiert wurde.

Wurde eine Sinterzeit zwischen 1 Minute und 6 Stunden gewählt, konnte die Imprägnierung der kolloidalen PMMA-Kristalle nicht durchgeführt werden, ohne diese zu zerstören. Auch nach 6 Stunden Sinterzeit bei 110 °C waren die kolloidalen PMMA-Kristalle weiterhin sehr brüchig. Weitere Sinterversuche wurden bei Sinterzeiten von 24 Stunden, 40 Stunden und 48 Stunden durchgeführt. Das Verhalten der kolloidalen PMMA-Kristalle hat sich nach diesen Sinterzeiten deutlich verändert. Nach 24 Stunden konnte die Imprägnierung mit wenigen Rissen durchgeführt werden. Dieser Trend setzte sich für die kolloidalen PMMA-Kristalle nach einer Sinterzeit von 40 Stunden fort, sodass noch weniger Risse durch die Kapillarkräfte beim Imprägnieren entstanden. Nach dem Sintern für 48 Stunden waren die kolloidalen PMMA-Kristalle nach der Imprägnierung durchgehend stabil. Aus diesem Grund wurden alle kolloidalen PMMA-Kristalle für die weiteren Arbeiten bei 110 °C für 48 Stunden gesintert. Die Bruchanfälligkeit folgte dem gleichen Trend. Nach 48 Stunden Sintern waren die kolloidalen PMMA-Kristalle am stabilsten. In

Abbildung 47 sind REM-Aufnahmen der kolloidalen PMMA-Kristalle vor und nach dem Sintern bei 110 °C nach 24 Stunden, 40 Stunden und 48 Stunden zu sehen. Darauf ist deutlich erkennbar, dass nicht gesinterte Partikel ohne Verbindungsstege nach der Sedimentation nebeneinander vorliegen. Mit steigender Sinterzeit bildeten sich immer deutlichere physikalische Verbindungsstege durch das Fließen der PMMA-Partikel bei 110 °C zwischen den einzelnen PMMA-Partikeln aus. Das Porenvolumen wurde dadurch jedoch auch verringert und konnte somit nicht zum Imprägnieren genutzt werden. Die Sinterzeit könnte noch weiter erhöht werden, um Exotemplate zu erzeugen, die als Produkt einer Exotemplatsynthese ein Material mit sehr dünnen Porenwänden liefern würde. Bei sehr langer Sinterzeit und womöglich bei höheren Sintertemperaturen würden die PMMA-Partikel komplett zusammenfließen, sodass kein freies Porenvolumen mehr zwischen den PMMA-Partikeln für eine Imprägnierung zur Verfügung stünde.

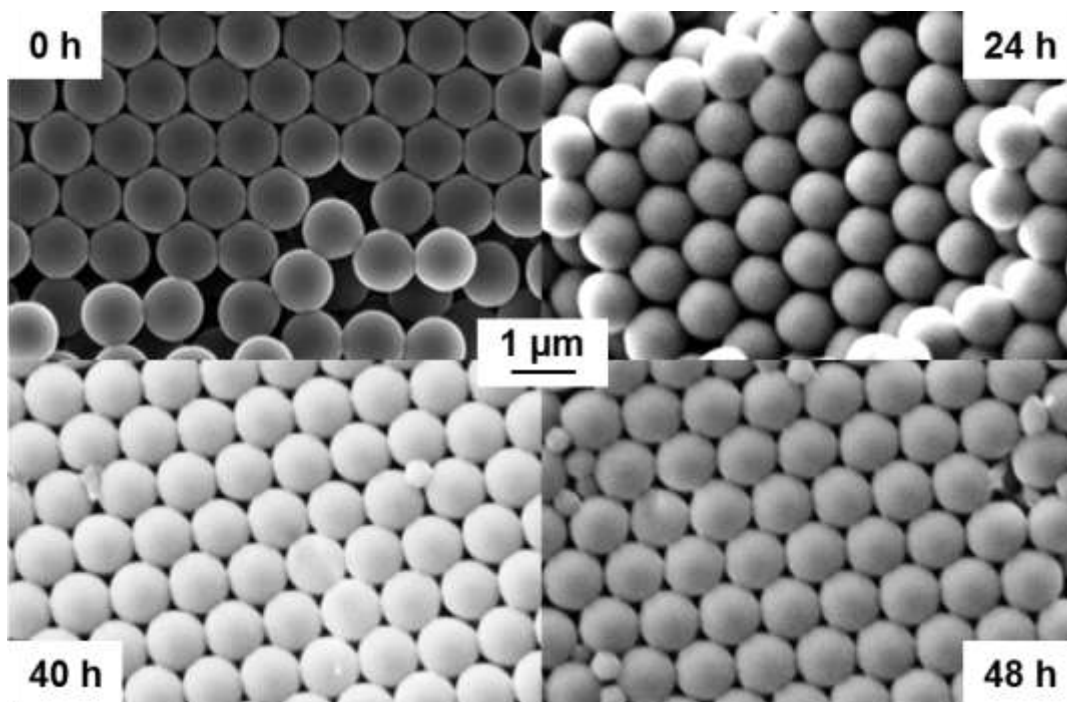


Abbildung 47: REM-Aufnahmen von über Sedimentation von PMMA-Partikeln über 3 Wochen mit einer Partikelgröße von 1090 ± 38 nm dargestellten kolloidalen Kristallen, welche nicht gesintert (oben links) bzw. bei 110 °C für 24 Stunden (oben rechts), 40 Stunden (unten links) und 48 Stunden (unten rechts) gesintert wurden.

4.1.3 Resol-basierter Präkursor

Für die Synthese von hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opalen musste ein geeigneter Kohlenstoffpräkursor hergestellt werden. Dafür wurde ein Resol-Präkursor synthetisiert, welcher klassischerweise für entsprechende Synthesen mit

4 Ergebnisse und Diskussion

Silica als Exotemplat Verwendung findet.¹⁷⁸ Dazu wurde Phenol geschmolzen, dann mit einer Natriumhydroxid-Lösung und anschließend mit einer Formaldehyd-Lösung versetzt. Das Gemisch wurde bei 70 °C präpolymerisiert, sodass nach 90 Minuten eine orangefarbige Lösung erhalten wurde. Danach wurde die Lösung mit Salzsäure neutralisiert und anschließend eingengt, sodass dabei entstandenes Natriumchlorid weitestgehend präzipitierte und das Gemisch hochviskos wurde. Durch Zugabe von absolutem Ethanol konnte das Gemisch verdünnt und durch Zentrifugieren vom Natriumchlorid befreit werden. WANG *et al.*¹⁷⁵ haben ein solches Gemisch mit einem definierten Volumen an Ethanol mit Salzsäure und Pluronic F127® versetzt und als Präkursor zum Imprägnieren von kolloidalen PMMA-Kristallen verwendet, um daraus hierarchisch nanoporöse Kohlenstoffe herzustellen. Durch die Zugabe von Salzsäure und Pluronic F127® wurde von WANG *et al.*¹⁷⁵ neben der Exotemplatsynthese gleichzeitig eine Endotemplatsynthese durchgeführt, bei der neben Makroporen durch Entfernen des Exotemplates auch Mesoporen durch die Endotemplatsynthese generiert wurden.

Eine Reproduktion war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Der ethanolhaltige Präkursor löste in den durchgeführten Versuchen die PMMA-Partikel im kolloidalen PMMA-Kristall teilweise an, sodass die Zwischenräume der PMMA-Partikel versperrt wurden und somit eine Imprägnierung nicht möglich war. Möglicherweise waren die von der Gruppe WANG *et al.*¹⁷⁵ verwendeten PMMA-Partikel durch andere Synthesebedingungen resistenter gegenüber enthanolischen Lösungen, wodurch eine Imprägnierung mit einem ethanolhaltigen Präkursor ermöglicht wurde. Eine Exotemplatsynthese mit kolloidalen PMMA-Templaten konnte somit mit diesem Präkursor nicht durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurde ein ethanolfreier Präkursor verwendet. Dazu wurde der Präkursor gemäß Kapitel 7.4 hergestellt. Die Herstellungsprozedur des ethanolfreien Präkursors glich der des vorher in diesem Kapitel beschriebenen ethanolhaltigen Präkursors. Der ethanolfreie Präkursor wurde jedoch nach Entfernen des Natriumchlorids destillativ von Ethanol befreit und anschließend wurden Pluronic F127® und demineralisiertes Wasser hinzugegeben, um das hochviskose Resol für die anschließende Imprägnierung des Exotemplates zu verdünnen.

¹⁷⁸ Y. MENG, D. GU, F. ZHANG, Y. SHI, H. YANG, Z. LI, C. YU, B. TU, D. ZHAO, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2-8.

4.1.4 Imprägnierung

Mit dem hergestellten Präkursor wurden die dargestellten kolloidalen PMMA-Kristalle (beschrieben in Kapitel 4.1.2) mit den jeweiligen PMMA-Partikelgrößen von 1090 ± 38 nm und 467 ± 16 nm gemäß Kapitel 7.5.1 imprägniert. Dazu wurden die kolloidalen PMMA-Kristalle auf eine Glasoberfläche im Abstand von einigen mm zueinander gelegt, sodass genügend Volumen für die Präkursor-Lösung zwischen den einzelnen kolloidalen PMMA-Kristallen für eine vollständige Imprägnierung vorhanden war (Abbildung 48).

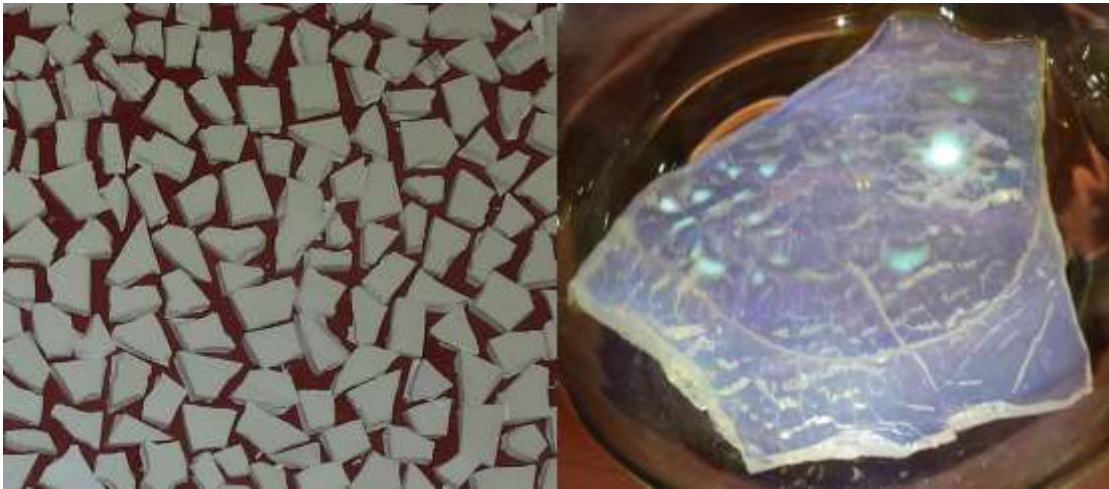


Abbildung 48: Fotografie kolloidaler PMMA-Kristalle kurz vor der Zugabe der Präkursor-Lösung in die Zwischenräume angrenzender PMMA-Kristalle (links) und eines imprägnierten kolloidalen PMMA-Kristalls (rechts).

Eine vollständige Imprägnierung konnte optisch durch die Transparenz des PMMA-Kristalls festgestellt werden. Diese könnte mit den unterschiedlichen Brechungsindices des jeweiligen Systems zusammenhängen. Bei einem kolloidalen PMMA-Kristall betrachtet man den Brechungsindex von PMMA und der Luft zwischen den PMMA-Partikeln. Dabei wird auf den kolloidalen Kristall einfallendes Licht an den einzelnen PMMA-Partikeln gestreut, wodurch der kolloidale PMMA-Kristall weiß erscheint. Im Falle der Imprägnierung wird die Luft innerhalb des kolloidalen PMMA-Kristalls durch den Resol-haltigen wässrigen Präkursor verdrängt, wodurch ein weiteres flüssiges System mit einem weiteren Brechungsindex betrachtet werden muss. Ist dieser Brechungsindex dem der PMMA-Partikel sehr ähnlich, findet anstelle einer Streuung an den PMMA-Partikeln eine Transmission des Lichts durch den imprägnierten kolloidalen PMMA-Kristall statt. Die Präkursor-Lösung wurde so neben den kolloidalen Kristallen auf der Glasoberfläche verteilt, dass die kolloidalen Kristalle vertikal mit der Präkursor-Lösung benetzt waren, jedoch die obere Seite frei von

4 Ergebnisse und Diskussion

jeglicher Lösung blieb. Dadurch konnten Kapillarkräfte wirken, wodurch die kolloidalen PMMA-Kristalle sich vollständig imprägnieren ließen. Da der Präkursor trotz der Zugabe von Wasser eine gewisse Viskosität besaß, betrug die Dauer zum Imprägnieren der kolloidalen PMMA-Kristalle je nach Größe zwischen 10 Minuten und 3 Stunden.

Nach einer vollständigen Imprägnierung wurden die imprägnierten kolloidalen PMMA-Kristalle von der Glasoberfläche entfernt und vorsichtig von restlichem an der Oberfläche haftendem Präkursor mit einem Papiertuch befreit. An der Oberfläche befindlicher Präkursor würde nach den folgenden Schritten der Thermopolymerisation und Carbonisierung eine unporöse Kohlenstoffschicht zur Folge haben, welche die Zugänglichkeit der Porenstruktur beeinträchtigen oder gar verhindern und zusätzlich einen gravimetrischen unporösen Beitrag leisten würde. Eine vollständige Entfernung war auf diesem Wege jedoch kaum praktikabel, weshalb die Schichtdicke des an der Oberfläche der imprägnierten kolloidalen PMMA-Kristalle befindlichen Präkursoren so gering wie möglich gehalten wurde.

4.1.5 Thermopolymerisation und Carbonisierung

Nachdem die kolloidalen PMMA-Kristalle vollständig mit dem Präkursor imprägniert waren, wurden diese für 18 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend erfolgte eine Thermopolymerisation zur Verfestigung des Präkursors innerhalb der kolloidalen PMMA-Kristalle. WANG *et al.*¹⁷⁵ haben empirisch eine optimale Temperatur von 140 °C für die Thermopolymerisation des Resols erarbeitet, bei welcher eine ungehinderte Mesostrukturierung durch die Endotemplatisierung über das zugesetzte Pluronic F127® erfolgen und eine gute Quervernetzung des Resols gewährleistet werden konnte. Eine Behandlung bei höheren Temperaturen zerstört ausgebildete Mizellen und führt zu einer Phasenseparation zwischen Pluronic F127® und Resol. Dadurch resultierten Materialien, welche in Stickstoff-Physisorptions-experimenten nicht zugänglich, also de facto unporös waren. Eine geringere Temperatur hatte keinen besonderen Einfluss auf die Mesostrukturierung. Da die Glasübergangstemperatur von PMMA bei 105 °C liegt, würde die Struktur der kolloidalen PMMA-Kristalle jedoch bei einer Temperatur von 140 °C zerfließen, sofern das Resol nicht gefestigt ist. Aus diesem Grund wurde die Thermopolymerisation in zwei Temperaturphasen durchgeführt, welche in dieser Arbeit adaptiert und angepasst wurden.

In einer ersten Phase wurde die Thermopolymerisation bei 100 °C für 72 Stunden durchgeführt. Dabei verfestigte sich das Resol in einem Maße, dass die PMMA-Partikel in der zweiten Phase der Thermopolymerisation bei einer Temperatur von 140 °C für 24 Stunden keine Bewegungsfreiheit hatten, um zerfließen zu können und somit die templatgebende Struktur der kolloidalen PMMA-Kristalle erhalten blieb. Das setzt jedoch voraus, dass die Konzentration des Resols im Präkursor hoch genug war, um die Zwischenräume in den kolloidalen PMMA-Kristallen auch nach Entfernung des Wassers zu füllen. Für den hergestellten und verwendeten Präkursor war das der Fall. Eine Färbung des Komposit-Materials konnte mit dem Verlauf der Thermopolymerisation beobachtet werden. Die Farbe des Resols gibt Hinweise auf den Grad der Quervernetzung.¹⁷⁵ Eine blass-gelbe Farbe weist auf eine sehr geringe Quervernetzung hin, welche nach wenigen Stunden bei 100 °C beobachtet werden konnte. Eine orange-braune Farbe konnte im weiteren Verlauf der Thermopolymerisation bei 100 °C mit zunehmender Zeit beobachtet werden. Nach 72 Stunden war eine deutliche braune Färbung vorhanden, welche durch den zweiten Thermopolymerisationsschritt bei 140 °C für 24 Stunden deutlich dunkler wurde. Je dunkler die Färbung, desto höher ist der Grad an Quervernetzung des Resols. Fotografien der Färbungen der kolloidalen PMMA-Kristalle sind in Abbildung 49 dargestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion

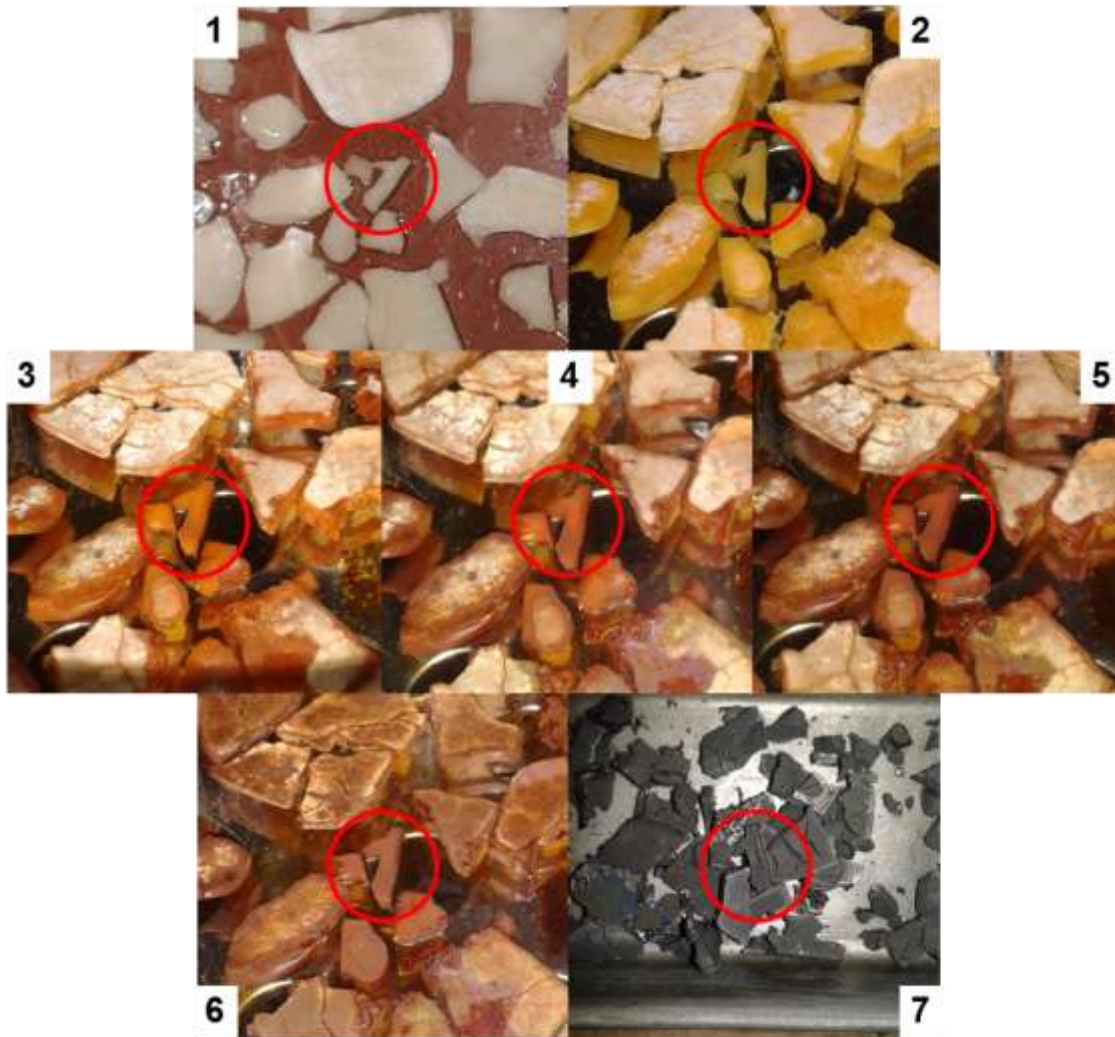


Abbildung 49: Fotografien von kolloidalen PMMA-Kristallen unmittelbar nach dem Imprägnierungsprozess (1), vollständig imprägniert, während der Thermopolymerisation bei 100 °C für 3 Stunden (2), bei 100 °C für 22 Stunden (3), bei 100 °C für 48 Stunden (4), bei 100 °C für 72 Stunden (5), bei 100 °C für 72 Stunden und anschließend bei 140 °C für 24 Stunden (6) und nach vollständiger Thermopolymerisation und Carbonisierung unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 1 °C·min⁻¹ auf 450 °C für 5 Stunden und mit gleicher Heizrate auf 900 °C für 2 Stunden (7). Rot umkreist wurde ein kolloidaler PMMA-Kristall, dessen Struktur ersichtlich über alle Teilschritte hinweg erhalten blieb.

Nach der Thermopolymerisation erfolgte eine Carbonisierung des Materials durch eine thermische Behandlung unter Stickstoff-Atmosphäre mit zwei unterschiedlichen Temperaturschritten. Im ersten Schritt wurde mit einer Heizrate von 1 °C·min⁻¹ auf 450 °C geheizt und die Temperatur für 5 Stunden gehalten, um das PMMA und das Pluronic F127® gleichzeitig thermisch zu entfernen. Anschließend folgte der zweite Temperaturschritt mit einer Heizrate von 1 °C·min⁻¹ auf 900 °C, welcher zum Carbonisieren des Resols diente. Die Temperatur von 900 °C wurde für 2 Stunden gehalten. In weiteren Versuchen wurde die Heizrate im zweiten Temperaturschritt auf

5 °C·min⁻¹ angepasst, wodurch sich die Eigenschaften des erhaltenen Kohlenstoffes nicht verändert haben. Die erhaltenen Materialien hatten eine schwarze Farbe (Abbildung 49).

4.1.6 Charakterisierung

Da monolithische Exotemplate verwendet wurden, wurde mit Hilfe eines charakteristisch aussehenden Monolithen, welcher die Form einer „Eins“ hatte, bewiesen, dass die makroskopische Struktur der Exotemplate über die komplette Prozedur der Imprägnierung mit dem Präkursor, der Thermopolymerisation und der Carbonisierung erhalten bleibt (Abbildung 49 in Kapitel 4.1.5).

Optisch konnte außerdem eine oberflächliche Opaleszenz der Monolithe sowohl auf den kolloidalen PMMA-Kristallen, als auch auf den während und nach der Thermopolymerisation der mit dem Präkursor imprägnierten kolloidalen PMMA-Kristallen und den entsprechenden nach der Carbonisierung erhaltenen Kohlenstoffen beobachtet werden. Die Opaleszenz der Materialien ist auf Fotografien in Abbildung 50 dargestellt.

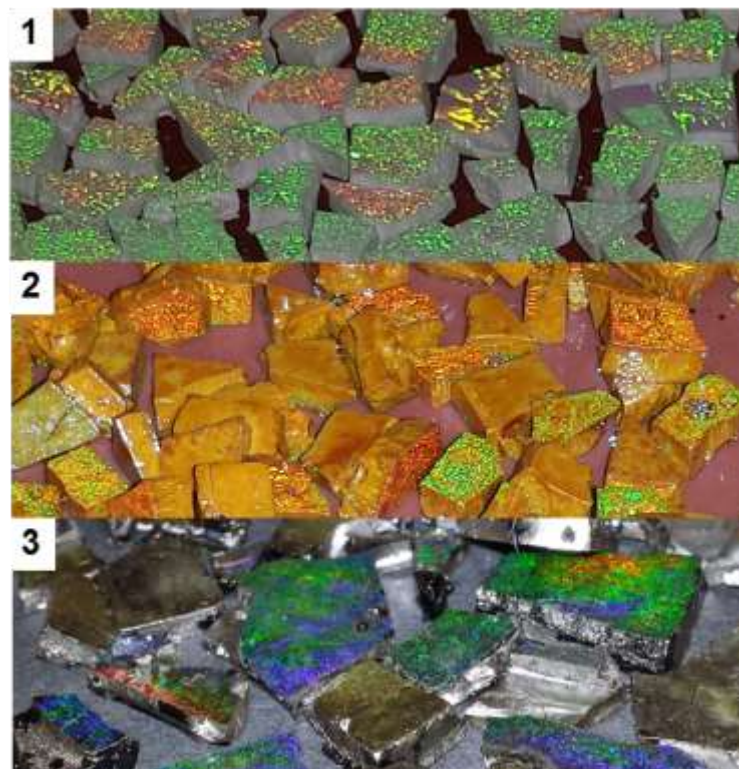


Abbildung 50: Fotografien von kolloidalen PMMA-Kristallen (1), dem entsprechenden nach vollständiger Imprägnierung thermopolymerisierten Material (2) und den entsprechenden nach Carbonisierung erhaltenen Kohlenstoffen (3). Bei allen Materialien ist eine deutliche Opaleszenz erkennbar.

4 Ergebnisse und Diskussion

Eine Opaleszenz konnte für die beiden eingesetzten kolloidalen PMMA-Kristalle und die entsprechenden resultierenden Materialien beobachtet werden, jedoch trat keine oberflächliche Opaleszenz für die Kohlenstoffe auf, die auf dem Exotemplat der kolloidalen PMMA-Kristalle mit Partikelgrößen von 467 ± 16 nm basierten. Der Effekt der Opaleszenz lässt sich durch die Beugung des Lichts an einem regelmäßigen Gitter erklären. Eine weitere Bedingung ist, dass die Periodizität des Gitters in einem Größenbereich des sichtbaren Lichts liegen muss. Im Fall der auf den Exotemplaten mit Partikelgrößen von 467 ± 16 nm basierenden Kohlenstoffe könnte die Periodizität des Gitters, also die immer wiederkehrenden Abstände der Poren oder der Wände zueinander, zu gering sein um den Effekt zu verursachen. Aus REM-Aufnahmen wurden die Porengrößen der aus den kolloidalen PMMA-Kristallen resultierenden inversen Kohlenstoff-Opale mit Partikelgrößen von 1090 ± 38 nm und 467 ± 16 nm zu 744 ± 43 nm respektive 271 ± 18 nm bestimmt (Abbildung 51). Eine Porengröße von 271 ± 18 nm ist demnach für eine Opaleszenz zu gering. Eine Schrumpfung der Größe von der PMMA-Partikelgröße zu den Makroporen des korrespondierenden Kohlenstoffes ist deutlich erkennbar. Dieser Sachverhalt ist dem Prozess der Carbonisierung geschuldet, wobei Moleküle gasförmig freigesetzt werden und es zur Zyklisierung und Aromatisierung im sich bildenden porösen Kohlenstoff kommt. Die Prozedur ist in Kapitel 1.3.1.2 genauer beschrieben.

Auf den REM-Aufnahmen der entstandenen Kohlenstoffe ist deutlich die inverse Struktur der eingesetzten kolloidalen PMMA-Partikel erkennbar (Abbildung 51). In einer hochgeordneten dreidimensionalen hexagonalen Porenstruktur waren Makroporen erkennbar, welche sich an den zuvor von PMMA-Partikeln besetzten Stellen befanden. Die Makroporen waren mit Fenstern untereinander verbunden. Die Fenster sind das Resultat der Berührungsflächen der PMMA-Partikel in den kolloidalen PMMA-Kristallen. Genauer gesagt spiegeln sie die inverse Struktur der Verbindungsstege zwischen den PMMA-Partikeln wider, welche durch das thermische Sintern der kolloidalen PMMA-Kristalle ausgebildet wurden. Die Sinterversuche wurden ausschließlich dahingehend durchgeführt, eine Stabilität der kolloidalen PMMA-Kristalle für die Imprägnierung des Präkursors zu gewährleisten. Dabei musste genug Volumen für den Präkursor zur Verfügung stehen, sodass im Endprodukt eine durchgängige stabile Struktur erhalten blieb. Sollten Materialien mit unterschiedlichen Porenfenstern synthetisiert werden sollen, könnten weitere Sinterversuche durchgeführt werden. Dazu könnten auf Kosten des Volumens der

Zwischenräume der PMMA-Partikel dickere physikalische Verbindungen zwischen den PMMA-Partikeln ausgebildet werden, wodurch die Porenfenster der Makroporen von entsprechend resultierenden inversen Kohlenstoff-Opalen größer wären.

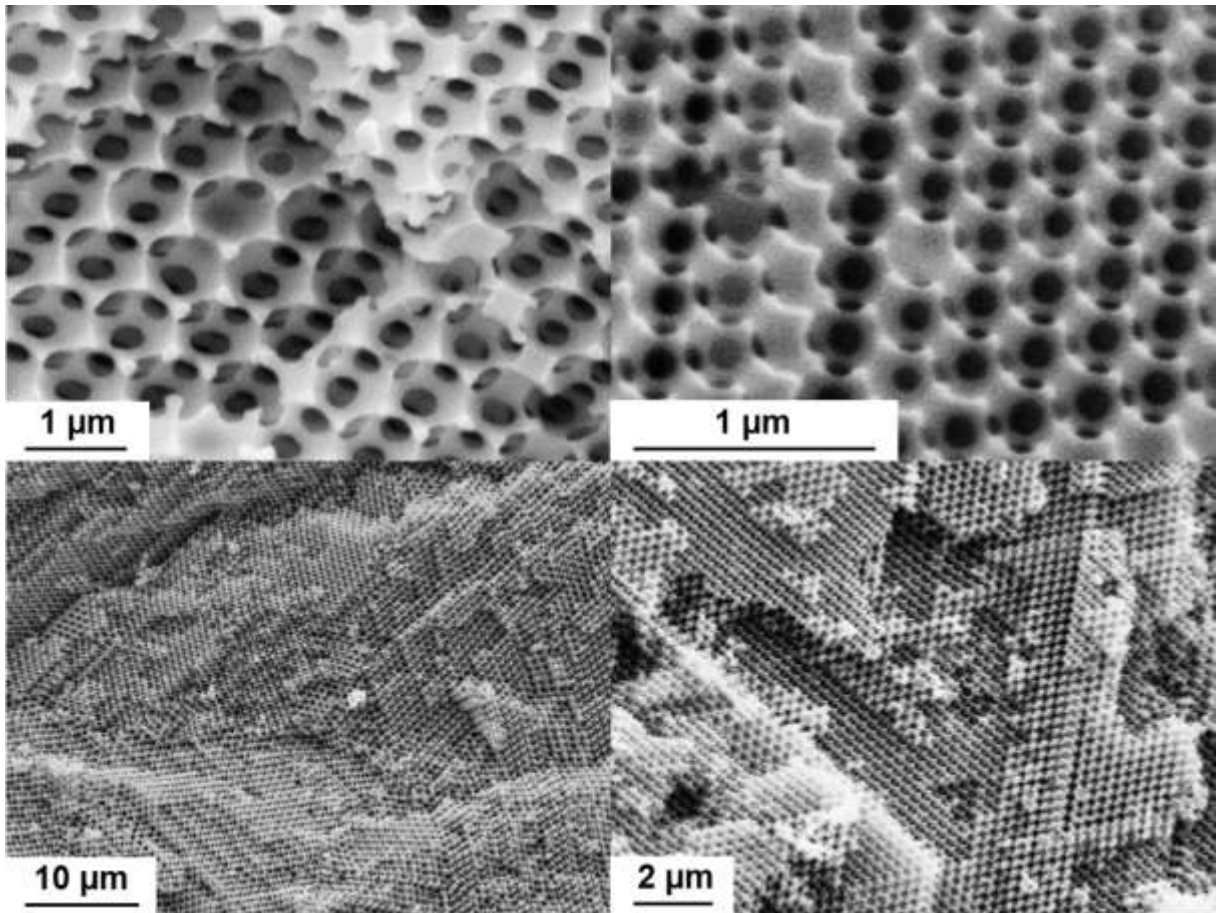


Abbildung 51: REM-Aufnahmen zweier verschiedener inverser Kohlenstoff-Opale. Links: Ein inverser Kohlenstoff-Opal mit einer Makroporengröße von 744 ± 43 nm resultierend aus kolloidalen PMMA-Templaten mit einer Partikelgröße von 1090 ± 38 nm. Rechts: Ein inverser Kohlenstoff-Opal mit einer Makroporengröße von 271 ± 18 nm resultierend aus kolloidalen PMMA-Templaten mit einer Partikelgröße von 467 ± 16 nm. Jeweils oben ist ein Aufnahme zur Abbildung der Poren inklusive Porenfenster zu sehen. Unten ist jeweils eine Aufnahme zur Darstellung der hochgeordneten dreidimensionalen Makroporenstruktur der Proben erkennbar.

Wie zuvor erwähnt kann ein von der Oberfläche nicht vollständig entfernter Präkursor nach dem Carbonisieren zu einer unporösen Schicht auf den inversen Kohlenstoff-Opalen führen. Dies ist beispielhaft in Abbildung 52 für einen Kohlenstoff mit 744 ± 43 nm Porengröße abgebildet. Durch Aufbrechen der Struktur sind die Makroporen solcher inversen Kohlenstoff-Opale dennoch sehr gut zugänglich.

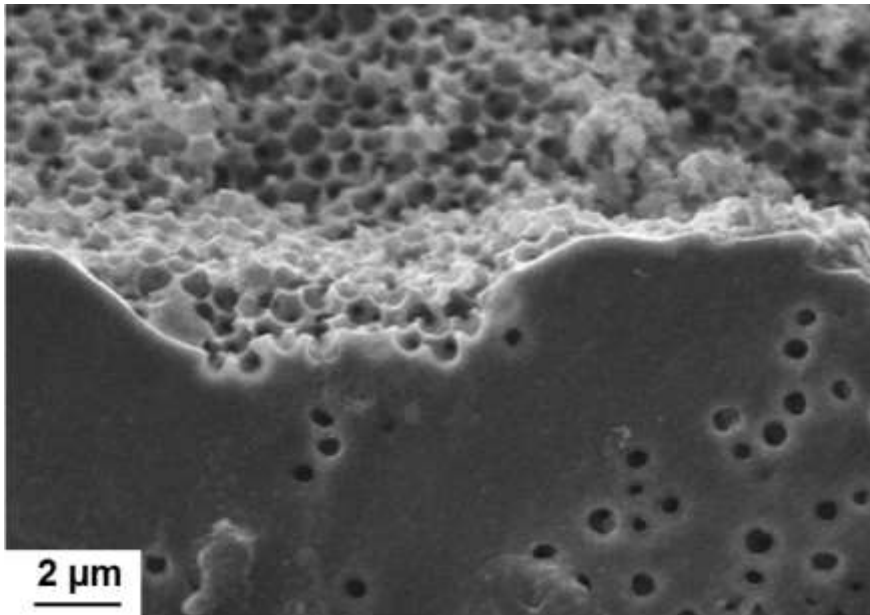


Abbildung 52: REM-Aufnahme eines inversen Kohlenstoff-Opals mit einer Makroporengröße von 744 ± 43 nm resultierend aus kolloidalen PMMA-Templaten mit einer Partikelgröße von 1090 ± 38 nm. Die REM-Aufnahme zeigt eine Bruchkante inklusive nahezu unporöser Oberfläche, verursacht durch von der Oberfläche nicht vollständig entfernten Präkursor.

Die beiden erhaltenen inversen Kohlenstoff-Opale wurden außerdem mittels Stickstoff-Physisorption und Quecksilberporosimetrie auf ihre porösen Eigenschaften untersucht.

Die Isothermen für die beiden erhaltenen Kohlenstoffe verlaufen im Vergleich sehr ähnlich und ähneln der Form von Typ-I-(b)-Isothermen (Abbildung 53). Diese Isothermen-Typen sind charakteristisch für Materialien mit breiteren Porengrößenverteilungen im Mikroporen- bis hin zum kleinen Mesoporenbereich. Durch die Carbonisierung werden Poren in den entsprechenden Porengrößenbereichen generiert (siehe Kapitel 1.3.1.2), weshalb für solche Materialien Typ-I-(b)-Isothermen erwartungsgemäß auftreten sollten. Dabei entspricht die blaue Kurve der aufgenommenen Isotherme der inversen Kohlenstoff-Opale mit Porengrößen von 744 ± 43 nm und die rote Kurve derer mit Porengrößen von 271 ± 18 nm. Die Farbgebung der Graphen bleibt in diesem Kapitel unverändert. Die Adsorptionsisothermen und Desorptionsisothermen der jeweiligen Materialien verlaufen dabei in etwa deckungsgleich.

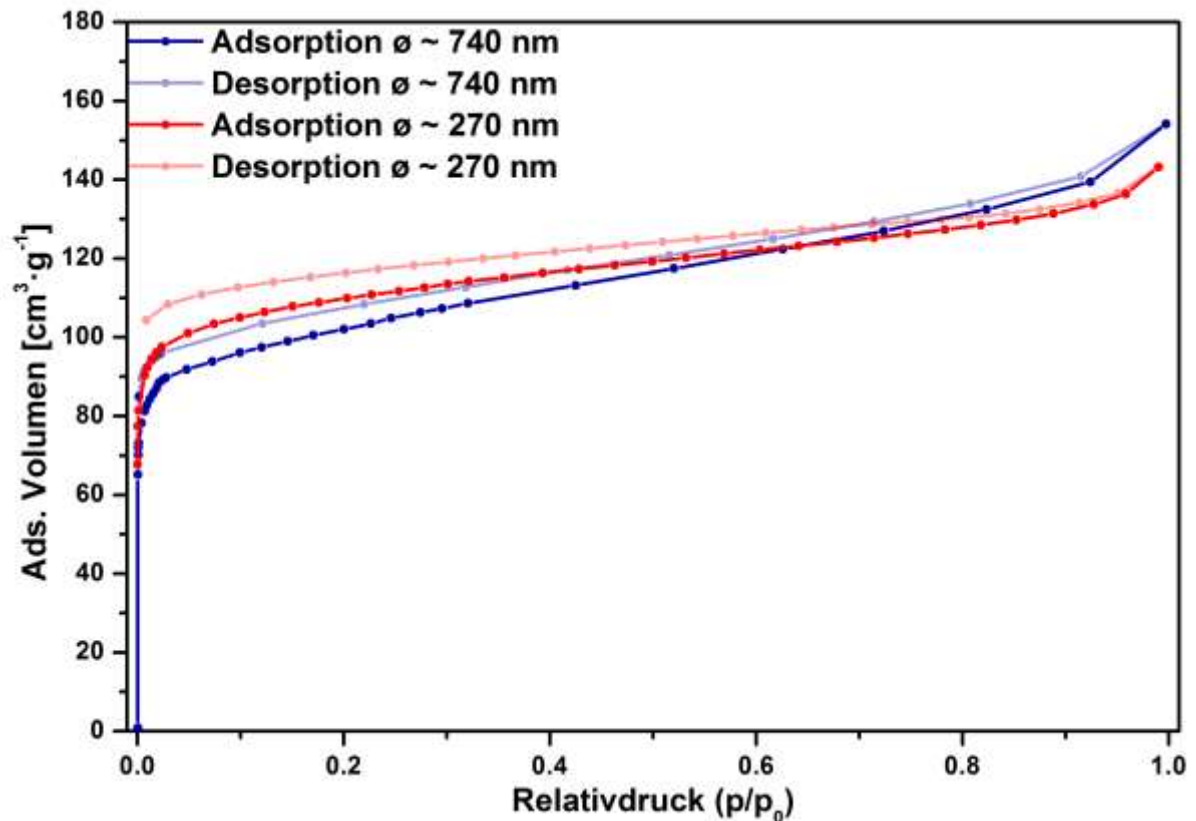


Abbildung 53: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) der beiden inversen Kohlenstoff-Opale mit Makroporengrößen von 744 ± 43 nm (blau) bzw. 271 ± 18 nm (rot).

Die Porengrößenverteilungen der beiden inversen Kohlenstoff-Opale, welche mit Hilfe des QSDFT-Kernels *N₂ at 77 K on carbon (slit pores, QSDFT equilibrium model)* aus gemessenen Isothermen berechnet wurden, beweisen die aus den Isothermen ersichtlich erwartete Porosität der Materialien (Abbildung 54).

Beide Materialien sind hauptsächlich mikroporös, enthalten jedoch außerdem einen kleinen Anteil an sehr kleinen Mesoporen. Über BET-Berechnungen konnten die Oberflächen der inversen Kohlenstoff-Opale mit Porengrößen von 744 ± 43 nm von $421 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und mit Porengrößen von 271 ± 18 nm von $387 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bestimmt werden. Die Porenvolumina betragen $0.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ respektive $0.22 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Die ermittelten Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die der Materialien, welche von WANG *et al.*¹⁷⁵ synthetisiert wurden.

4 Ergebnisse und Diskussion

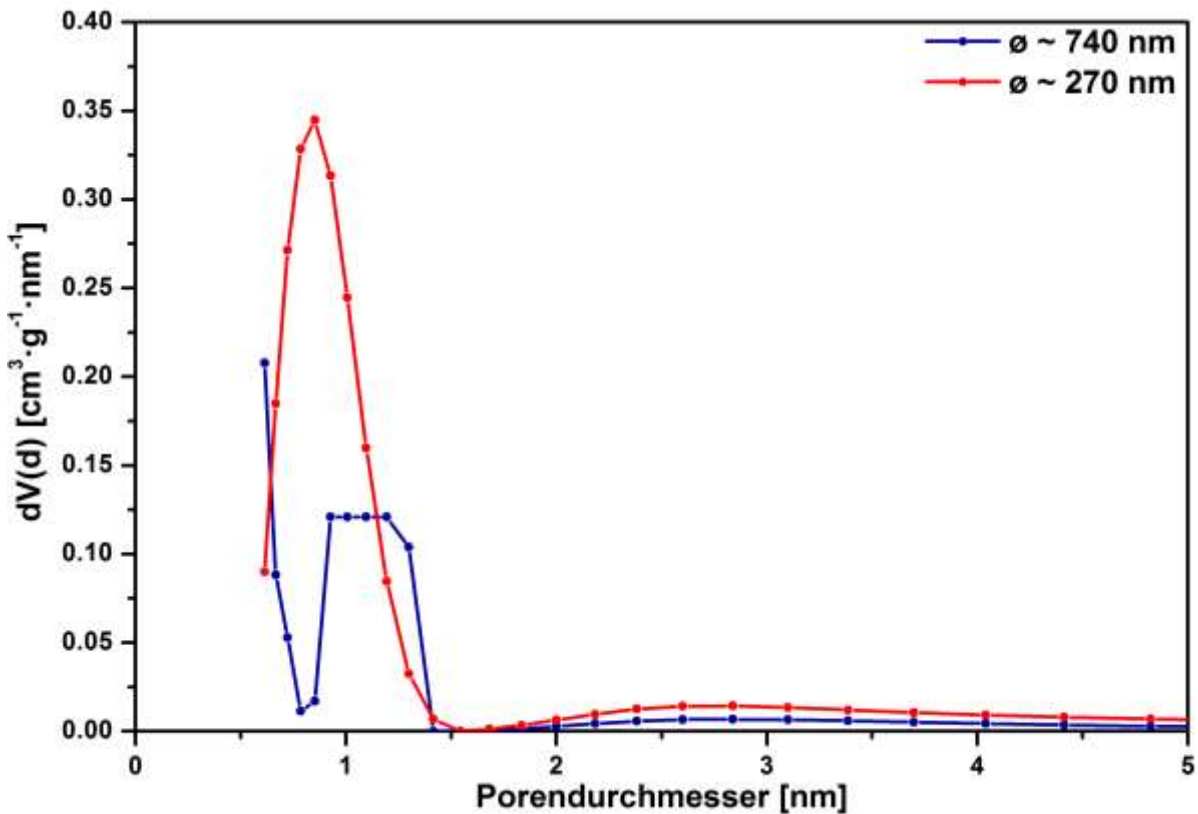


Abbildung 54: Porengrößenverteilungen der beiden inversen Kohlenstoff-Opale mit Makroporengrößen von 744 ± 43 nm (blau) bzw. 271 ± 18 nm (rot) ermittelt aus Stickstoff-Physisorptionsmessungen (77 K) mit Hilfe des QSDFT-Kernels N_2 at 77 K on carbon (slit pores, QSDFT equilibrium model).

Die Porengrößenverteilungen der von WANG *et al.*¹⁷⁵ synthetisierten Verteilungen wurden mit der BJH-Methode berechnet. Demnach wiesen die Strukturen auch Poren im Mikroporen und kleinen Mesoporenbereich auf, jedoch befand sich der größte Anteil der Poren am Grenzbereich auf der Seite der Mesoporen zwischen 2-3 nm. Dieser Unterschied könnte in der unterschiedlichen Methodik zur Berechnung liegen und ist eher als marginal einzustufen, jedoch ist die BJH-Methode für diesen Bereich ungültig. Die Forschungsgruppe geht aber davon aus, dass Poren durch eine Templatisierung durch das zugegebene Pluronic F127® generiert wurden. Mesoporöse Kohlenstoffe, welche mit einem sehr ähnlichen Präkursor von MENG *et al.*^{53,178} hergestellt wurden ohne ein Exotemplat für Makroporen zu verwenden, wiesen Mesoporen im Bereich von etwa 4-5 nm auf. Die entsprechenden Isothermen wiesen dazu auch deutlichere Hysteresen auf und hatten eher die Form von Typ-IV-Isothermen, weshalb der Rückschluss auf eine erfolgreiche Templatisierung fragwürdig erscheint.

Da in dieser Arbeit auch ein Präkursor verwendet wurde, der Pluronic F127® enthielt, wurde die Porengrößenverteilung der erhaltenen Isothermen der beiden generierten inversen Kohlenstoff-Opale zusätzlich mit Hilfe des QSDFT-Kernels N_2 at 77 K on carbon (slit/cylindr. pores, QSDFT adsorption model) ausgewertet. Dieser bezieht zylindrische Poren, welche erwartungsgemäß bei einer Templatisierung mit Pluronic F127® entstehen sollten, mit ein (Abbildung 55).

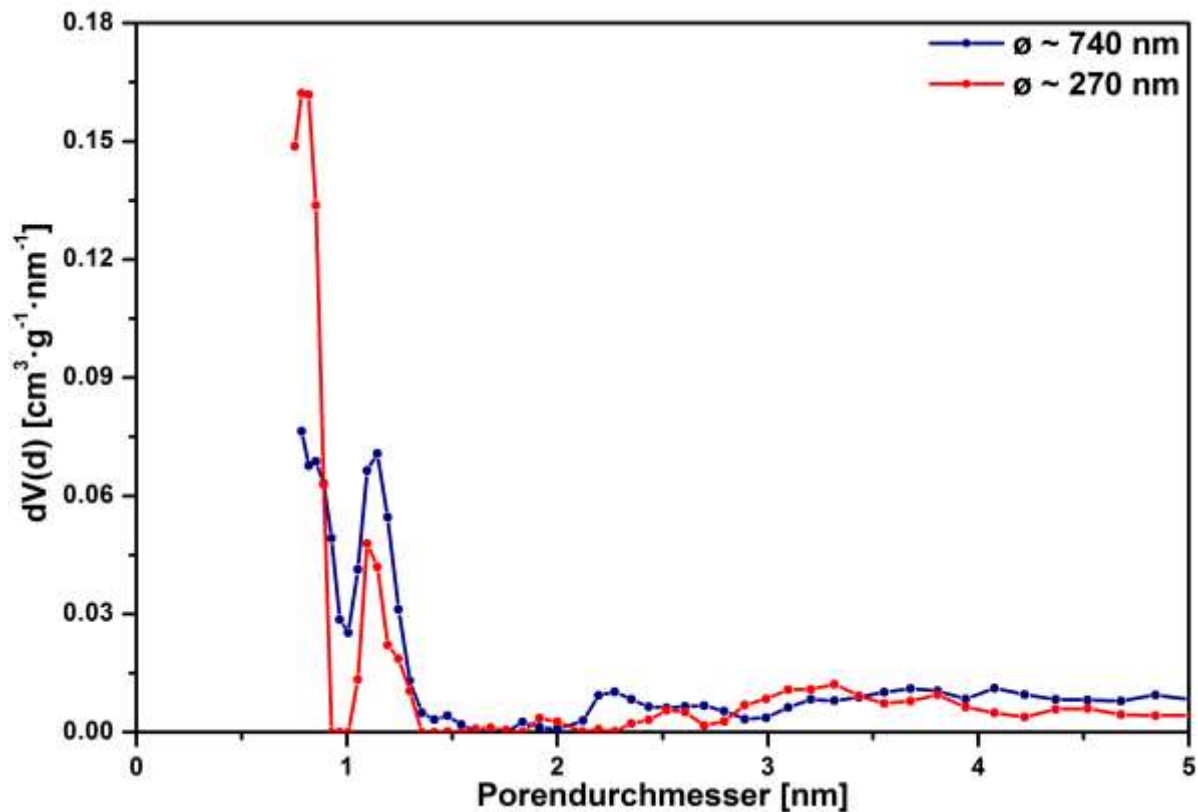


Abbildung 55: Porengrößenverteilungen der beiden inversen Kohlenstoff-Opale mit Makroporengrößen von 744 ± 43 nm (blau) bzw. 271 ± 18 nm (rot) ermittelt aus Stickstoff-Physisorptionsmessungen (77 K) mit Hilfe des QSDFT-Kernels N_2 at 77 K on carbon (slit/cylindr. pores, QSDFT adsorption model).

Auch in diesen Porengrößenverteilungen liegt die Majorität der Poren im Mikroporenbereich. Ein geringer Anteil an breitverteilten Mesoporen liegt vor, welcher in Anlehnung an die diskutierten Ergebnisse von MENG *et al.*^{53,178} höchstwahrscheinlich nicht das Resultat einer Templatisierung sind. Der geringe Anteil an Mesoporen resultierte wahrscheinlicher aus dem Prozess der Carbonisierung, der eher Mikroporen generiert. Anders als bei den verwendeten Präkursoren der Gruppen MENG *et al.*^{53,178} und WANG *et al.*¹⁷⁵ wurde in dieser Arbeit ein wässriger Präkursor verwendet, da ein ethanolischer Präkursor die PMMA-Partikel der kolloidalen PMMA-Kristalle beim Imprägnierungsprozess aufquellen ließ

4 Ergebnisse und Diskussion

und teilweise löste, wodurch eine Imprägnierung nicht möglich war. Pluronic F127® ist in Wasser allerdings deutlich schlechter löslich als in Ethanol, weshalb die Menge an Pluronic F127® des in dieser Arbeit verwendeten Präkursors weitaus geringer war, als in den Präkursoren der genannten Gruppen. Die Menge an Pluronic F127® könnte zu gering gewesen sein, um Mizellen während einer Endotemplatsynthese auszubilden und so zu templatinduzierten Mesoporen zu führen. Wahrscheinlich könnte außerdem die Anwesenheit der PMMA-Partikel die Ausbildung von Mizellen gestört haben, indem das Pluronic F127® mit der Oberfläche der PMMA-Partikel stark wechselwirkte. Dadurch würde sich zunächst eine Schicht von Pluronic F127® auf den PMMA-Partikel-Oberflächen anlagern, bevor die Ausbildung von Mizellen überhaupt stattfinden könnte. Bei sehr starken Wechselwirkungen wäre eine Abtrennung und Umlagerung zu Mizellen unwahrscheinlich. Außerdem würde die Menge an Pluronic F127®, welches sich in der Lösung befand und nicht in Wechselwirkung mit den PMMA-Partikeln trat, möglicherweise zu gering gewesen sein, um unter den Bedingungen die kritische Mizellenbildungskonzentration zu erreichen und so überhaupt Mizellen auszubilden. Die Wechselwirkung von Pluronic F127® mit PMMA-Partikeln könnte auch bei der Gruppe von WANG *et al.*¹⁷⁵ zu einer Störung der Mizellenbildung geführt haben, wodurch der Templatisierungsprozess ebenfalls gestört wurde. Allerdings führten Experimente ohne Zusatz von Pluronic F127® im Präkursor zu einer schlechteren thermischen Entfernung des Templats, weshalb Pluronic F127® bei allen entsprechenden Arbeiten als Additiv verwendet wurde.

Die über Quecksilberporosimetriemessungen erhaltenen Intrusions- und Extrusionskurven der beiden Materialien sind in Abbildung 56 zu sehen. Die Intrusion des Quecksilbers verläuft für beide inversen Kohlenstoff-Opale mit jeweils einem steilen Anstieg, der für eine monomodale Porengrößenverteilung spricht. Da mit steigendem Druck kleinere Poren gefüllt werden, erfolgt der Anstieg der Intrusionskurve des inversen Kohlenstoff-Opals mit Makroporengrößen von 744 ± 43 nm bei einem niedrigerem Druck, als der für die Probe mit Makroporengrößen von 271 ± 18 nm. Im Verlauf der gesamten Extrusion beider Materialien bleibt das gesamte intrudierte Quecksilber in dem Porensystem gefangen. Dieser Effekt ist typisch für Flaschenhalsporensysteme, mit großen Unterschieden zwischen der Größe der großen Pore und der Flaschenhalspore (siehe Kapitel 3.1.2).

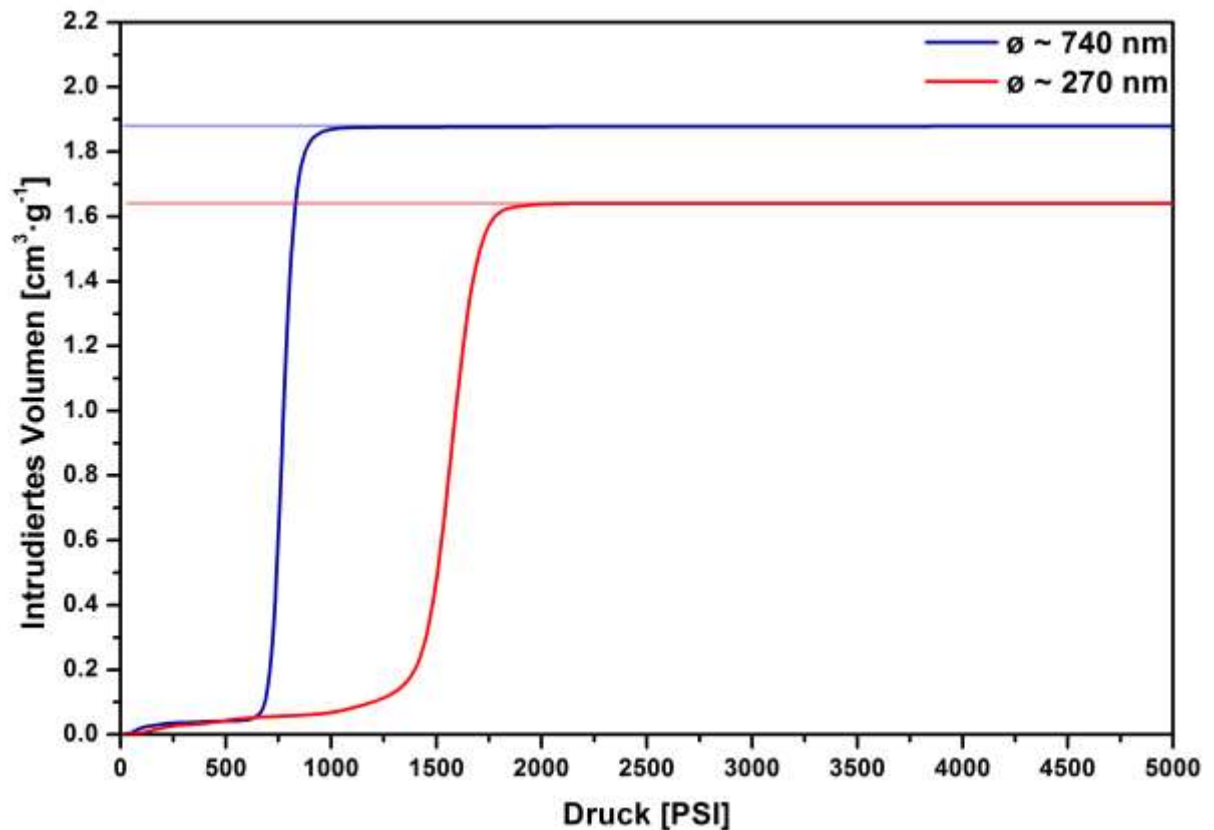


Abbildung 56: Durch Quecksilberporosimetriemessungen erhaltene Intrusions- und Extrusionskurven der inversen Kohlenstoff-Opale mit Porendurchmessern von 744 ± 43 nm (blau) bzw. 271 ± 18 nm (rot).

Über die Messdaten der Quecksilberporosimetrie wurden Porengrößenverteilungen der Makroporen der beiden inversen Kohlenstoff-Opale erstellt, welche in Abbildung 57 dargestellt sind. Es ist erkennbar, dass die Porengrößenverteilungen in einem Bereich liegen, der deutlich unter den aus den REM-Aufnahmen ermittelten Werten für die Makroporen liegen. Die Maxima liegen bei ~ 275 nm respektive ~ 133 nm. Diese Werte liegen im Bereich der Porenfenster, mit denen die Makroporen untereinander verbunden sind. Um mit der Quecksilberporosimetrie den Raum der Poren des gesamten Systems zu füllen, muss das Quecksilber durch die kleineren Fenster hindurchgedrückt werden. Der dafür nötige Druck ist höher als der zum Füllen der größeren Makroporen. Somit werden in den Porengrößenverteilungen solcher Materialien immer die Flaschenhalsporen abgebildet.

4 Ergebnisse und Diskussion

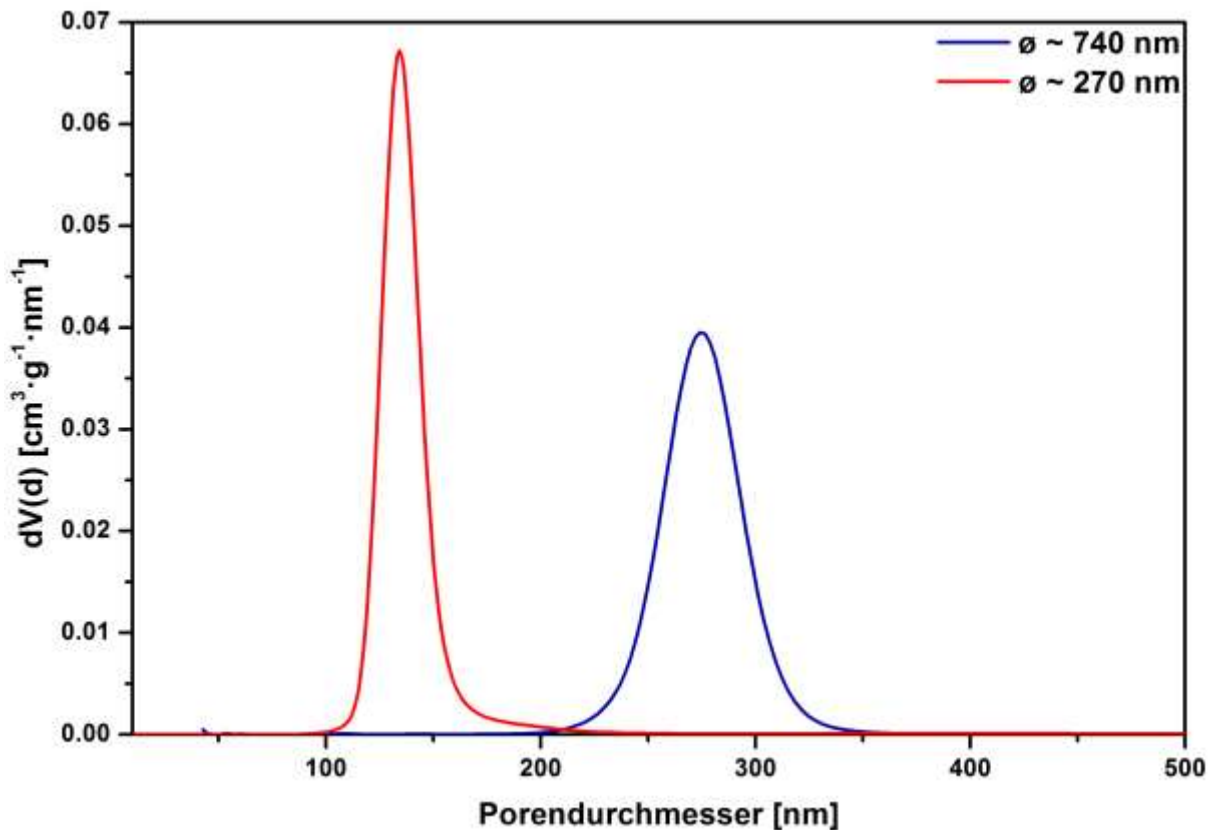


Abbildung 57: Porengrößenverteilungen der Makroporen der inversen Kohlenstoff-Opale mit Porendurchmessern von 744 ± 43 nm (blau) bzw. 271 ± 18 nm (rot) berechnet aus Messdaten der Quecksilberporosimetrie. Das Maximum der blauen Kurve liegt bei ~ 275 nm und das der roten bei ~ 133 nm.

Bei den Porenfenstern handelt es sich auch um Makroporen. Aus diesem Grund sei an dieser Stelle erwähnt, dass mit „Makropore“ in diesem Zusammenhang nicht das Porenfenster, sondern die entsprechend größere Makropore gemeint ist. Die Makroporen füllen sich in solchen aus Flaschenhalbsporen bestehenden Systemen mit Quecksilber erst dann, wenn der Druck hoch genug ist um die entsprechend kleineren Fenster zu penetrieren. Sobald der Druck hoch genug ist, um die Fenster zu penetrieren, können die dahinter liegenden Makroporen mit Quecksilber gefüllt werden. Aus diesem Grund können nur die Porengrößenverteilungen der Porenfenster durch die Quecksilberporosimetrie abgebildet werden. Die Porenvolumina und Oberflächen der Makroporen sind von dem Sachverhalt unbeeinflusst und können aus der Quecksilberporosimetrie ermittelt werden. Für die inversen Kohlenstoff-Opale mit den Porengrößen von 744 ± 43 nm wurde ein Makroporenvolumen von $1.88 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ und eine Makroporenoberfläche von $27 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ermittelt. Die inversen Kohlenstoff-Opale mit den Porengrößen von 271 ± 18 nm hatten ein Makroporenvolumen von $1.43 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ und eine Makroporenoberfläche von $47 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Da die erhaltenen inversen Kohlenstoff-Opale eine hochgeordnete Makroporosität und gleichzeitig eine zusätzliche durch die Carbonisierung erhaltene Porosität hauptsächlich im Mikroporen- aber auch im geringen Mesoporenbereich aufwiesen, können diese Strukturen als hierarchisch nanoporöse Kohlenstoff-Opale bezeichnet werden.

4.2 KOH-Aktivierung hierarchisch nanoporöser inverser Kohlenstoff-Opale

4.2.1 Verwendete inverse Kohlenstoff-Opale

Die in Kapitel 4.1 diskutierten hergestellten hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opale wiesen sowohl Makroporen als auch Mikro- und Mesoporen auf. Diese Strukturen sollten als poröse Wirtstrukturen für Salze für die thermochemische Wärmespeicherung genutzt werden. Im Optimalfall würden die Makroporen selektiv mit dem entsprechenden Salz so hoch wie möglich beladen werden, wobei die kleineren Poren für den Transport von Wasserdampf frei blieben. In diesem Fall könnte zum einen der Transport von Wasserdampf durch das Material begünstigt werden, wodurch ein Benefit in der Kinetik der Wärmefreisetzung des Endproduktes denkbar wäre. Zum anderen könnte während des Prozesses der Hydratisierung des beladenen Salzes der Wasserdampf auch in den Mikro- und Mesoporen adsorbieren, wodurch ein weiterer enthalpischer Beitrag durch die Wirtstruktur geleistet werden würde. Dies könnte einen positiven symbiotischen Effekt auf die Gesamtenergiedichte des Endproduktes haben.

Durch die Carbonisierung war die Generierung von Mikro- und kleinen Mesoporen limitiert. Außerdem war die in Kapitel 4.1.6 diskutierte Templatisierung mit Pluronic F127® zur Generierung von Mesoporen erfolglos. Um den Anteil an Mikro- und kleinen Mesoporen post-synthetisch zu erhöhen, wurden Versuche zur Aktivierung der hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opale unter Verwendung von KOH durchgeführt.

Für die Untersuchungen wurden neue Chargen inverser Kohlenstoff-Opale analog zu den in Kapitel 4.1 diskutierten hergestellt. Entsprechend der Synthesen zur Herstellung von PMMA-Partikel mit Partikelgrößen von 1090 ± 38 nm und den korrespondierenden inversen Kohlenstoff-Opalen mit Makroporengrößen von 744 ± 43 nm wurden PMMA-Partikel mit Partikeldurchmessern von 910 ± 42 nm und

4 Ergebnisse und Diskussion

daraus resultierenden inversen Kohlenstoff-Opalen mit Makroporengrößen von 696 ± 65 nm hergestellt (Abbildung 58).

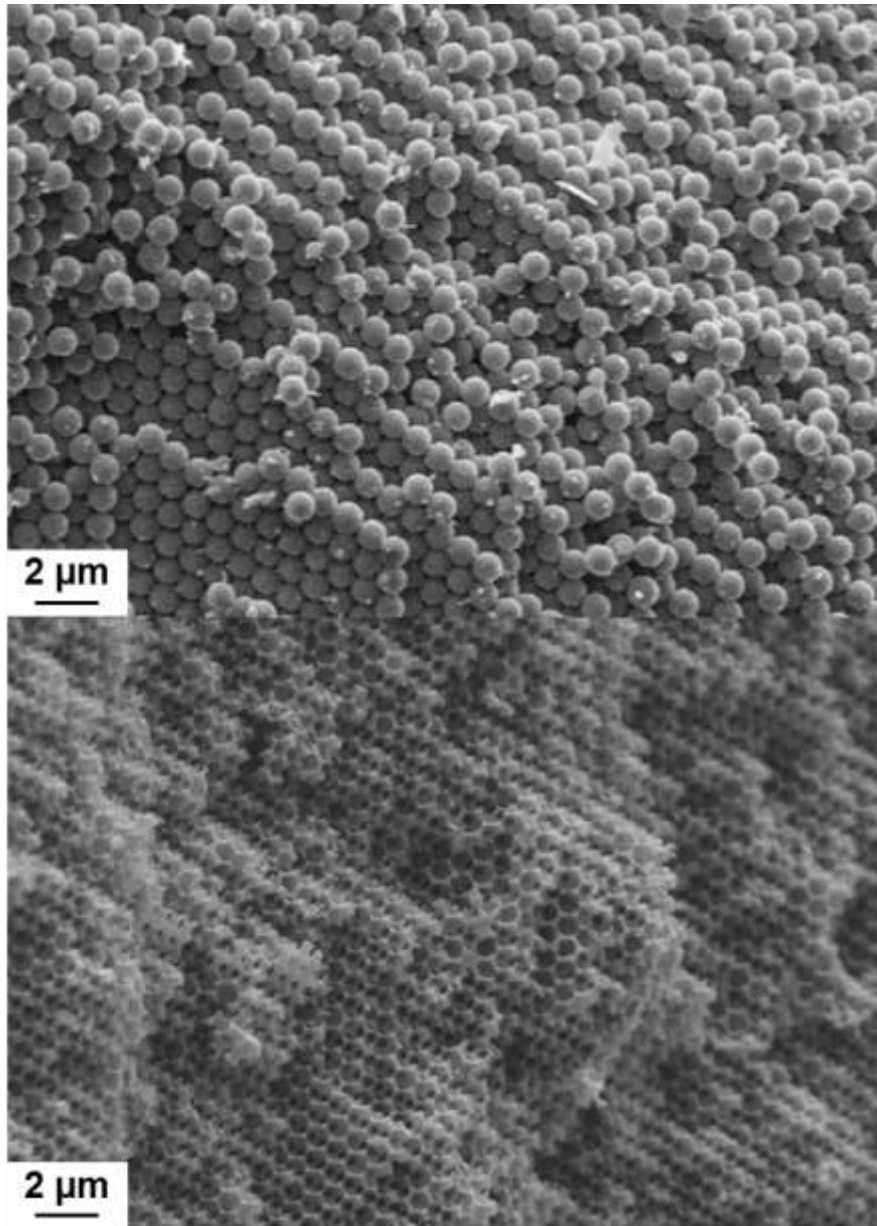


Abbildung 58: REM-Aufnahmen eines kolloidalen PMMA-Kristalls mit Partikelgrößen von 910 ± 42 nm und den entsprechenden durch Exotemplatsynthese erhaltenen inversen Kohlenstoff-Opalen mit Makroporengrößen von 696 ± 65 nm.

Auch der Ansatz mit PMMA-Partikeln mit Partikeldurchmessern von 467 ± 16 nm und inversen Kohlenstoff-Opalen mit Makroporen von 271 ± 18 nm wurde reproduziert. Das Resultat waren PMMA-Partikel mit Partikeldurchmessern von 388 ± 19 nm und inversen Kohlenstoff-Opalen mit Makroporen von 237 ± 18 nm (Abbildung 59).

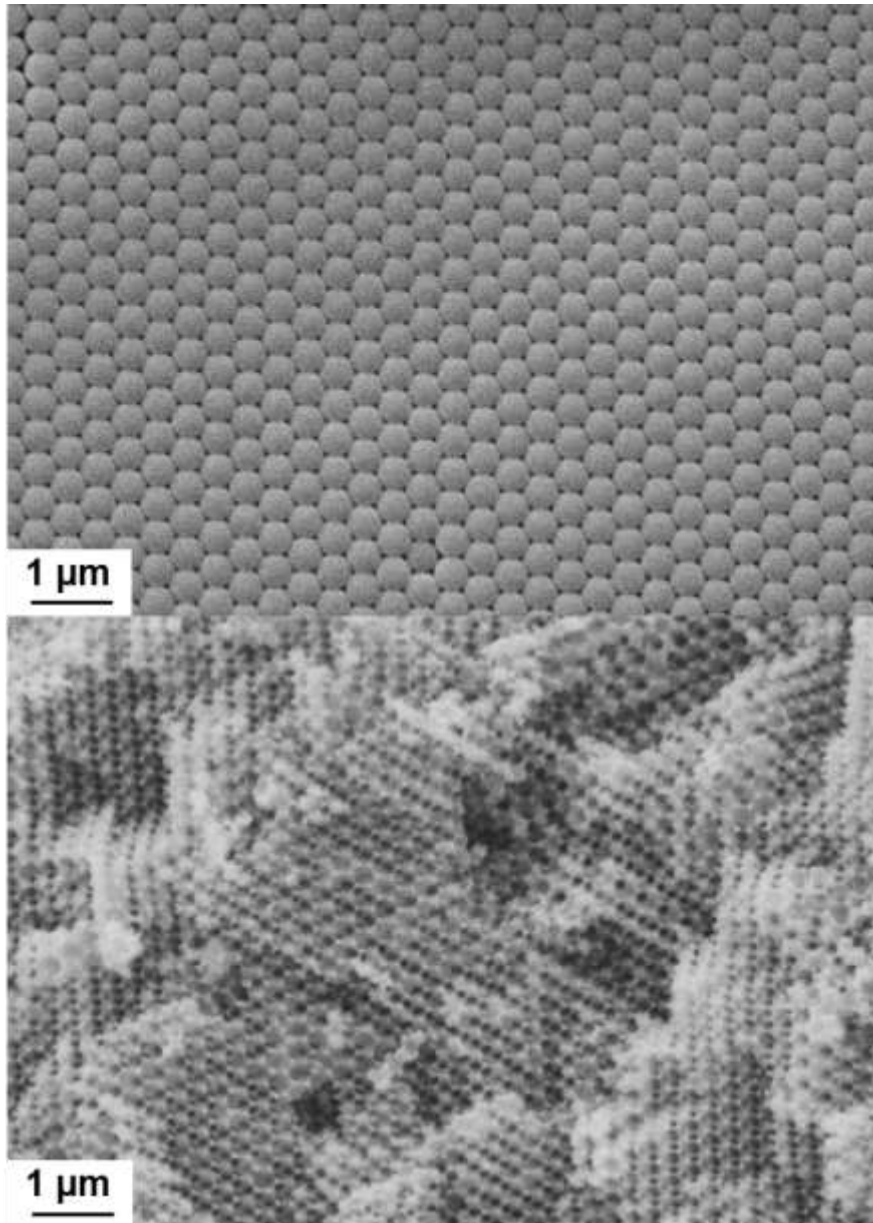


Abbildung 59: REM-Aufnahmen eines kolloidalen PMMA-Kristalls mit Partikelgrößen von 388 ± 19 nm und den entsprechenden durch Exotemplatsynthese erhaltenen inversen Kohlenstoff-Opalen mit Makroporengrößen von 237 ± 18 nm.

In den REM-Aufnahmen in Abbildung 58 und 59 ist die hochgeordnete Strukturierung der kolloidalen PMMA-Kristalle nach dem Sintern und der entsprechenden inversen Kohlenstoff-Opale deutlich erkennbar. Für die PMMA-Partikel der neuen Chargen wurden etwas geringere Partikelgrößen und für die korrespondierenden inversen Kohlenstoff-Opale geringere Makroporengrößen ermittelt. Durch geringfügige Abweichungen in den Reaktionsparametern bei der Herstellung der PMMA-Partikel, wie die Reaktionszeit oder die Reaktionstemperatur, können leicht unterschiedliche Partikelgrößen erhalten werden. Außerdem wurde die Auswertung der Partikel- und Porengrößen händisch mit dem Programm *ImageJ* durchgeführt, wodurch zusätzlich

4 Ergebnisse und Diskussion

geringe Abweichungen durch die Bestimmung der Werte stattgefunden haben könnten. Die Abweichungen sind jedoch nicht gravierend und die entsprechenden Größen liegen im Bereich der in Kapitel 4.1 beschriebenen inversen Kohlenstoff-Opale.

Die Stickstoff-Physisorptionsisothermen für die beiden reproduzierten Chargen an inversen Kohlenstoff-Opalen ähneln der Form von Typ-I-(b)-Isothermen (Abbildung 60). Im Vergleich zu den in Kapitel 4.1 beschriebenen inversen Kohlenstoff-Opalen sind etwas geringere Volumina an Stickstoff adsorbiert worden.

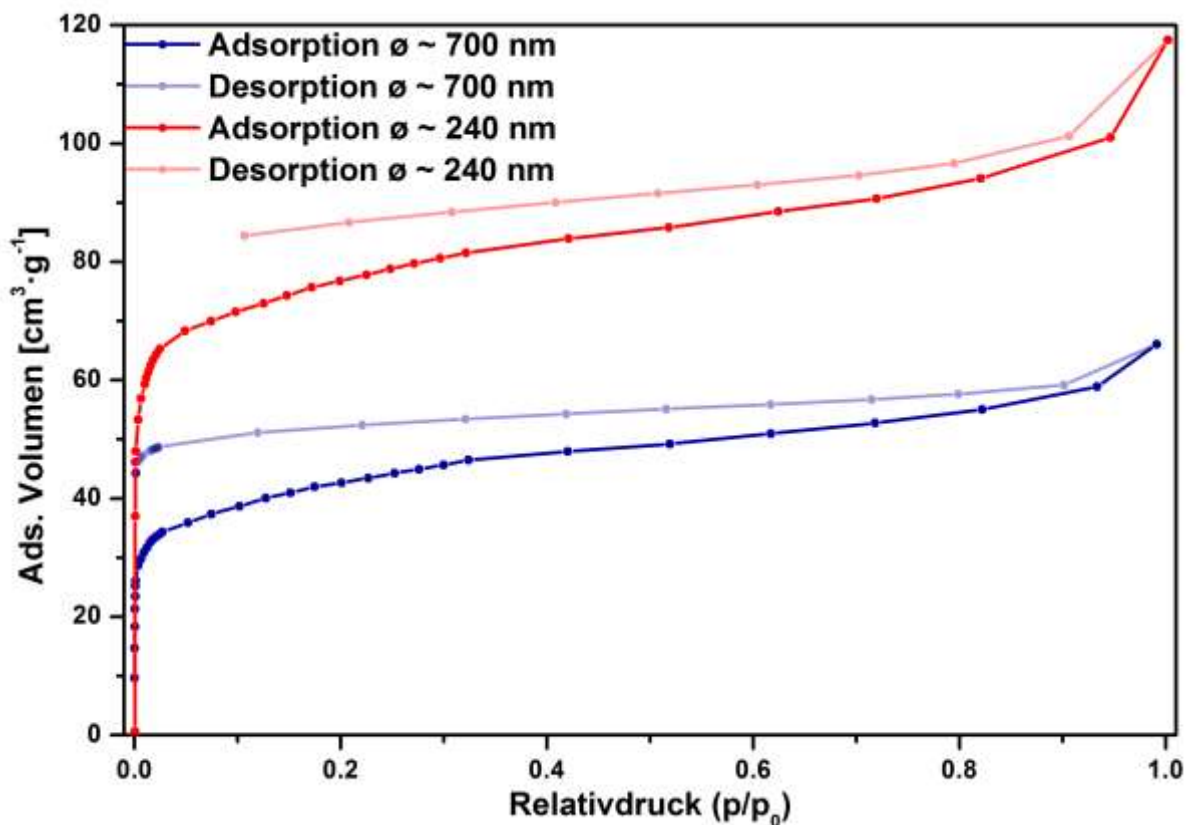


Abbildung 60: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) der beiden inversen Kohlenstoff-Opale mit Makroporengrößen von 696 ± 65 nm (blau) bzw. 237 ± 18 nm (rot).

Über BET-Berechnungen konnten die Oberflächen der inversen Kohlenstoff-Opale mit Porengrößen von 696 ± 65 nm von $154 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und mit Porengrößen von 237 ± 18 nm von $290 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bestimmt werden. Die Porenvolumina wurden zu $0,09 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ respektive $0,16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bestimmt.

Die Adsorptionsisothermen und Desorptionsisothermen der jeweiligen Materialien verlaufen in den aufgenommenen Stickstoff-Physisorptionsisothermen der beiden inversen Kohlenstoff-Opale nicht deckungsgleich. Diese Hysteresen sind jedoch keinen besonderen Netzwerkeffekten zuzuordnen. Vermutlich waren die

Gleichgewichtszeiten für die jeweiligen gemessenen Punkte im dem Messprogramm etwas zu gering. Da die adsorbierten Stickstoffvolumina insgesamt sehr gering waren, haben die auftretenden Hysteresen in der gewählten Auftragung außerdem eine deutlich höhere Gewichtung als für Proben, die deutlich mehr Stickstoff adsorbieren können. Allerdings können Systeme mit mikroporösen Schlitzporen auch Hysteresen des Typs H4 aufweisen.

Mit Hilfe des QSDFT-Kernels N_2 at 77 K on carbon (*slit pores, QSDFT equilibrium model*) wurden aus den gemessenen Isothermen Porengrößenverteilungen berechnet (Abbildung 61). Beide Materialien wiesen demnach hauptsächlich eine Mikroporosität auf, wie sie für Typ-I-Isothermen zu erwarten ist. Im Vergleich zu den in Kapitel 4.1 hergestellten inversen Kohlenstoff-Opalen weisen die jeweils reproduzierten Kohlenstoff-Opale quasi keine Mesoporen auf.

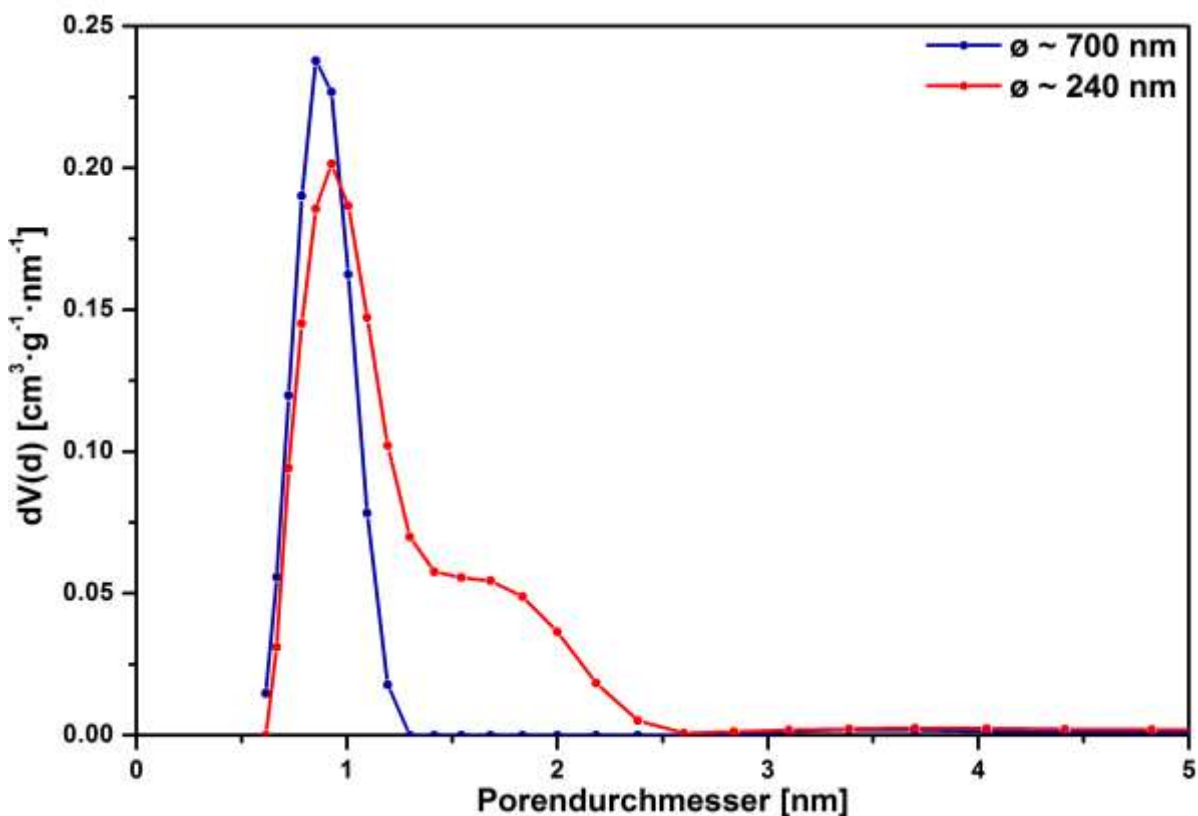


Abbildung 61: Porengrößenverteilungen der beiden inversen Kohlenstoff-Opale mit Makroporengrößen von 696 ± 65 nm (blau) bzw. 237 ± 18 nm (rot) ermittelt aus Stickstoff-Physisorptionsmessungen (77 K) mit Hilfe des QSDFT-Kernels N_2 at 77 K on carbon (*slit pores, QSDFT equilibrium model*).

Zudem sind die BET-Oberflächen und Porenvolumina im Vergleich etwas geringer (Tabelle 1). Die Probenbezeichnung besteht hierbei aus einem C für *carbon*

4 Ergebnisse und Diskussion

(Kohlenstoff) und einer tiefgestellten Zahl, die der Porengröße der Makroporen entspricht. C_{740} und C_{270} sind demnach die Kohlenstoffe, die in Kapitel 4.1 beschrieben wurden, und C_{700} und C_{240} ihre reproduzierten Pendants.

Tabelle 1: BET-Oberflächen und Porenvolumina der hergestellten inversen Kohlenstoff-Opale berechnet aus Stickstoff-Physisorptionsmessdaten.

Probenbezeichnung	BET-Oberfläche ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Porenvolumen ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
C_{740}	421	0.21
C_{700}	154	0.09
C_{270}	387	0.22
C_{240}	290	0.16

Trotz der geringeren Werte für die BET-Oberflächen und Porenvolumina liegen diese in einem erwartungsgemäßen Bereich für durch Carbonisierung erhaltene Kohlenstoffe. Jegliche Parameter für die Reproduktion der Kohlenstoffe wurden gleich gehalten, jedoch konnte die Durchflussrate des Stickstoffs im Versuchsaufbau bei der Carbonisierung auf keinen konkreten Wert eingestellt werden, wodurch zwischen den Ansätzen Schwankungen und dadurch bedingt geringere Werte möglich gewesen sein könnten. So könnten gasförmige Zersetzungsprodukte bei höheren Durchflussraten schneller aus dem Gefäß, in dem die Carbonisierung stattgefunden hat, entfernt worden sein. Dadurch könnten Reaktionsgleichgewichte auf die Seite der Produkte verschoben worden sein, wodurch die entsprechenden Reaktionen schneller abgelaufen sein könnten. Die gleichbleibende Zeit für die Carbonisierung könnte so möglicherweise bei unterschiedlichen Durchflussraten des Stickstoffs zu unterschiedlichen Ergebnissen mittels Carbonisierung geführt haben.

Die Intrusions- und Extrusionskurven von Quecksilber bei steigendem Druck der beiden Materialien sind in Abbildung 62 zu sehen.

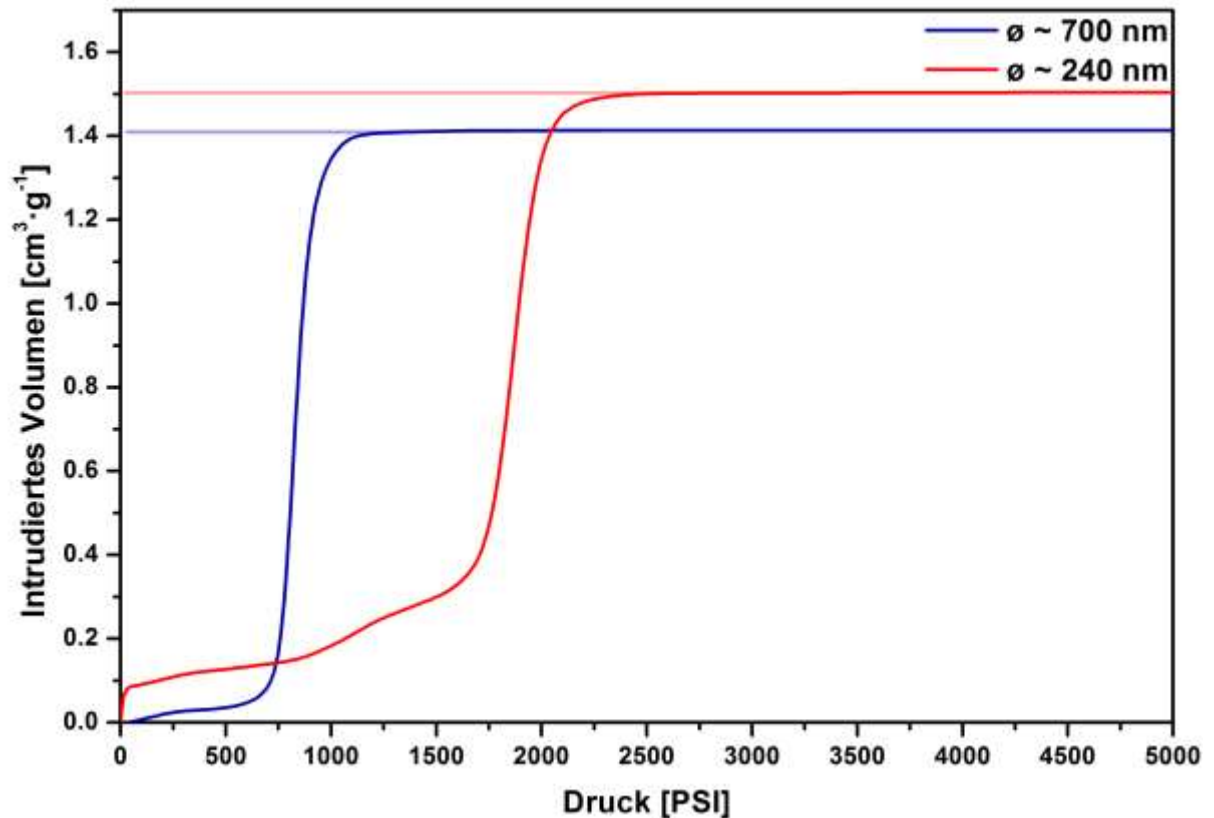


Abbildung 62: Durch Quecksilberporosimetriemessungen erhaltene Intrusions- und Extrusionskurven der inversen Kohlenstoff-Opale mit Porendurchmessern von 696 ± 65 nm (blau) bzw. 237 ± 18 nm (rot).

Die Verläufe der Intrusion und der Extrusion des Quecksilbers verlaufen für beide inversen Kohlenstoff-Opale wie für die Kohlenstoff-Opale mit Makroporengrößen von 744 ± 43 nm bzw. 271 ± 18 nm (Kapitel 4.1.6). Einen Unterschied weist der etwas weniger steile Anstieg vor etwa 1700 PSI für die Intrusionskurve der Probe mit Makroporengrößen von 237 ± 18 nm auf, welcher für eine leichte Verbreiterung in der Porengrößenverteilung spricht.

Über die Quecksilberporosimetriemessdaten wurden ebenfalls Porengrößenverteilungen bestimmt (Abbildung 63). Da es sich bei den inversen Kohlenstoff-Opalen um Systeme mit Flaschenhalssporen handelt, konnten erneut nur die Porengrößenverteilungen der Flaschenhalssporen abgebildet werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

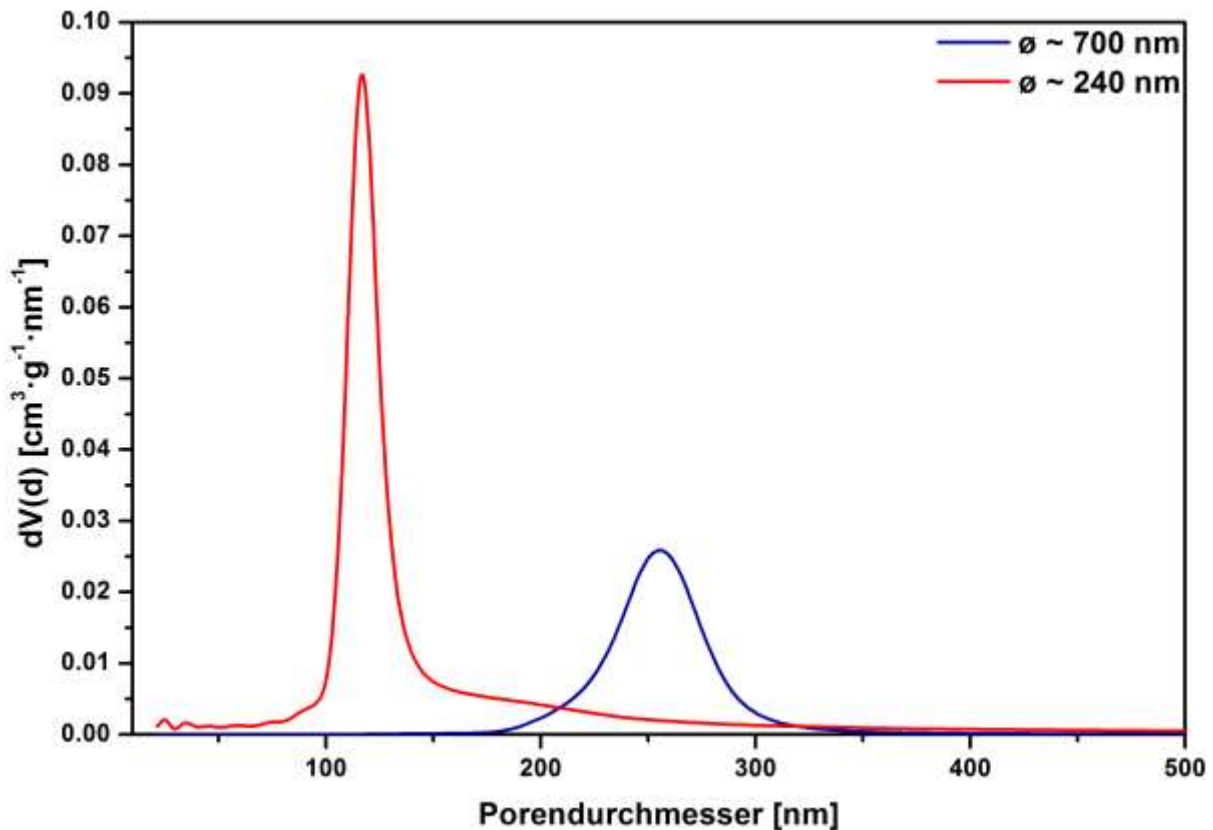


Abbildung 63: Porengrößenverteilungen der Makroporen der inversen Kohlenstoff-Opale mit Porendurchmessern von 696 ± 65 nm (blau) bzw. 237 ± 18 nm (rot) berechnet aus Messdaten der Quecksilberporosimetrie. Das Maximum der blauen Kurve liegt bei ~ 255 nm und das der roten bei ~ 115 nm.

Die Maxima der beiden Porengrößenverteilungen liegen bei ~ 255 nm respektive ~ 115 nm und spiegeln die Größe der Flaschenhalse wider. Diese liegen ebenfalls etwas tiefer als die für die in Kapitel 4.1 beschriebenen Pendants. Da die Partikelgrößen der kolloidalen PMMA-Partikel geringer waren, müssen bei gleicher Behandlung auch die ausgebildeten physikalischen Verbindungen zwischen den PMMA-Partikeln nach dem Sinterprozess schmaler sein. Aus diesem Grund war eine kleinere Größe für die Makroporenfenster oder Flaschenhalse zu erwarten.

Im Vergleich zu den in Kapitel 4.1 beschriebenen inversen Kohlenstoff-Opalen sind die Oberflächen und Porenvolumina der Makroporen etwas geringer (Tabelle 2).

Tabelle 2: Oberflächen und Porenvolumina der hergestellten inversen Kohlenstoff-Opale berechnet aus Quecksilberporosimetriemessdaten.

Probenbezeichnung	Oberfläche ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Porenvolumen ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
C ₇₄₀	27	1.88
C ₇₀₀	22	1.37
C ₂₇₀	47	1.43
C ₂₄₀	41	1.06

Das Schema für die Probenbezeichnung in Tabelle 2 ist analog zu der Bezeichnung in Tabelle 1. Bei den Quecksilberporosimetriemessdaten ermittelten Oberflächen und Porenvolumina handelt es sich ausschließlich um die der Makroporen der vermessenen Materialien. Die geringeren Werte der Oberflächen und Porenvolumina können unterschiedliche Ursachen haben. Größere Leerstellen zwischen den gut strukturierten Bereichen innerhalb der kolloidalen PMMA-Partikel, die als Exotemplat für die Generierung der hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opale dienen, könnten ein größeres Volumen für den Präkursor während der Imprägnierung bereitgestellt haben. Dadurch würde die inverse Struktur, also die der korrespondierenden Kohlenstoffe, im Vergleich ein geringeres spezifisches Porenvolumen aufweisen. Einen weiteren Beitrag zur Verringerung der Oberfläche und der Porenvolumina könnte eine dickere Schicht des Präkursors auf der Oberfläche verursacht haben, welche nach der Carbonisierung einen auf die Makroporen bezogenen unporösen gravimetrischen Beitrag zur Gesamtprobe leisten würde. Da die ermittelten Werte spezifisch in Bezug auf die Masse des Materials sind, würde ein unporöser gravimetrischer Beitrag die Werte senken. Zwischen den einzelnen Monolithen könnten auch geringfügige qualitative Unterschiede vorgelegen haben. Trotz der etwas geringeren Werte sind die beiden erhaltenen reproduzierten hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opale den REM-Aufnahmen zur Folge sehr gut strukturiert und wurden aus diesem Grund für die Untersuchungen zur Aktivierung mit KOH verwendet.

4.2.2 KOH-Aktivierung

Die beiden inversen Kohlenstoff-Opale C₇₀₀ und C₂₄₀ wurden gemäß der in Kapitel 7.5.2 beschriebenen Vorschrift mit Kaliumhydroxid (KOH) aktiviert. Dazu wurde für jeden der durchgeführten Versuche 750 mg Kohlenstoff zu sehr kleinen Stückchen (1-2 mm im Durchmesser) zerkleinert und eingesetzt. KOH wurde in unterschiedlichen Mengen mit der entsprechend nötigen Menge Wasser, um das Kaliumhydroxid komplett zu lösen, verwendet. Da sich die Kohlenstoffe aufgrund ihrer eher hydrophoben Eigenschaften nur schwer mit einer wässrigen KOH-Lösung imprägnieren ließen, schwammen sie in der Suspension auf der Oberfläche. Für eine homogene Aktivierung müssen auch die Poren homogen mit der KOH-Lösung gefüllt sein. Aus diesem Grund wurden wenige hundert µg bis einige mg an Ethanol zugegeben. Dadurch wurden die Poren der Kohlenstoffe besser mit der Lösung gefüllt. Optisch konnte dies durch Verdrängung von Luft anhand von aufsteigenden Bläschen nach der Zugabe von Ethanol beobachtet werden. Die Suspension wurde verrührt und danach bei 100 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Anschließend folgte eine thermische Behandlung unter Stickstoff-Atmosphäre mit einer Heizrate von 12 °C·min⁻¹ auf 900 °C. Sobald die Temperatur von 900 °C erreicht wurde, wurde das Heizen sofort unterbrochen und das Gemisch durch Lagern bei Raumtemperatur auf diese abgekühlt. Die aktivierten hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opale wurden anschließend mit 1 molarer Salzsäure, demineralisiertem Wasser und Ethanol gewaschen und erneut bei 100 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

4.2.2.1 KOH-Aktivierung der inversen Kohlenstoff-Opale C₇₀₀ und C₂₄₀

Die Untersuchungen zur Aktivierung der inversen Kohlenstoff-Opale wurden in verschiedenen Ansätzen mit 1-25 Gewichtsäquivalenten an KOH im Verhältnis zum eingesetzten Kohlenstoff durchgeführt. Der Probenbezeichnung wurde im Weiteren ein -x angehängt, wobei x für die eingesetzten Gewichtsäquivalenten an KOH für die KOH-Aktivierung steht. In Tabelle 3 sind die Ausbeuten für die jeweilige KOH-Aktivierung mit unterschiedlicher Menge an KOH aufgelistet.

Tabelle 3: Erhaltene Ausbeuten nach der Aktivierung der inversen Kohlenstoff-Opale C₇₀₀ und C₂₄₀ mit unterschiedlichen Mengen an KOH.

Proben- bezeichnung	Ausbeute (mg)	Ausbeute (%)	Proben- bezeichnung	Ausbeute (mg)	Ausbeute (%)
C ₇₀₀₋₁	502	67	C ₂₄₀₋₁	530	71
C ₇₀₀₋₂	460	61	C ₂₄₀₋₂	394	53
C ₇₀₀₋₄	380	51	C ₂₄₀₋₄	353	47
C ₇₀₀₋₆	360	48	C ₂₄₀₋₆	344	56
C ₇₀₀₋₈	380	48	C ₂₄₀₋₈	336	45
C ₇₀₀₋₁₀	310	41	C ₂₄₀₋₁₀	305	41
C ₇₀₀₋₁₂	325	43	C ₂₄₀₋₁₂	275	37
C ₇₀₀₋₁₄	230	31	C ₂₄₀₋₁₄	224	30
C ₇₀₀₋₁₆	172	23	C ₂₄₀₋₁₆	115	15
C ₇₀₀₋₁₈	97	13	C ₂₄₀₋₁₈	77	10
C ₇₀₀₋₂₀	37	4.9	C ₂₄₀₋₂₀	80	11
C ₇₀₀₋₂₂	11	1.5	C ₂₄₀₋₂₂	56	7.5
C ₇₀₀₋₂₅	0	0.0	C ₂₄₀₋₂₅	0	0.0

Durch die Aktivierung des Kohlenstoffs mit KOH laufen chemische und physikalische Prozesse ab, welche zum Abbau des Kohlenstoffs und so zur Generierung von Poren führen (in Kapitel 1.3.1.5 beschrieben). Durch Erhöhung der eingesetzten Menge an KOH konnte ein erwartungsgemäßer sukzessiver Abbau der beiden Kohlenstoffe anhand der Ausbeute nach der Aktivierung beobachtet werden. Der Abbau von einem Drittel der Masse des Kohlenstoffs war durch bereits 1 Gewichtsäquivalent KOH sehr signifikant. In einem Bereich von 4-8 Gewichtsäquivalenten KOH wurde die Hälfte der eingesetzten Masse des Kohlenstoffs abgebaut. Wurden sehr große Mengen an KOH von 18 Gewichtsäquivalenten eingesetzt, schrumpften die Ausbeuten auf etwa 13 % bzw. 10 %. Dieser Trend ließ sich bis zu einem vollständigen Abbau des Kohlenstoffs bei einer KOH-Aktivierung mit 25 Gewichtsäquivalenten KOH fortführen. Der lineare Trend ist durch die graphische Illustration der tabellarischen Werte aus Tabelle 3 in Abbildung 64 besser zu erkennen.

4 Ergebnisse und Diskussion

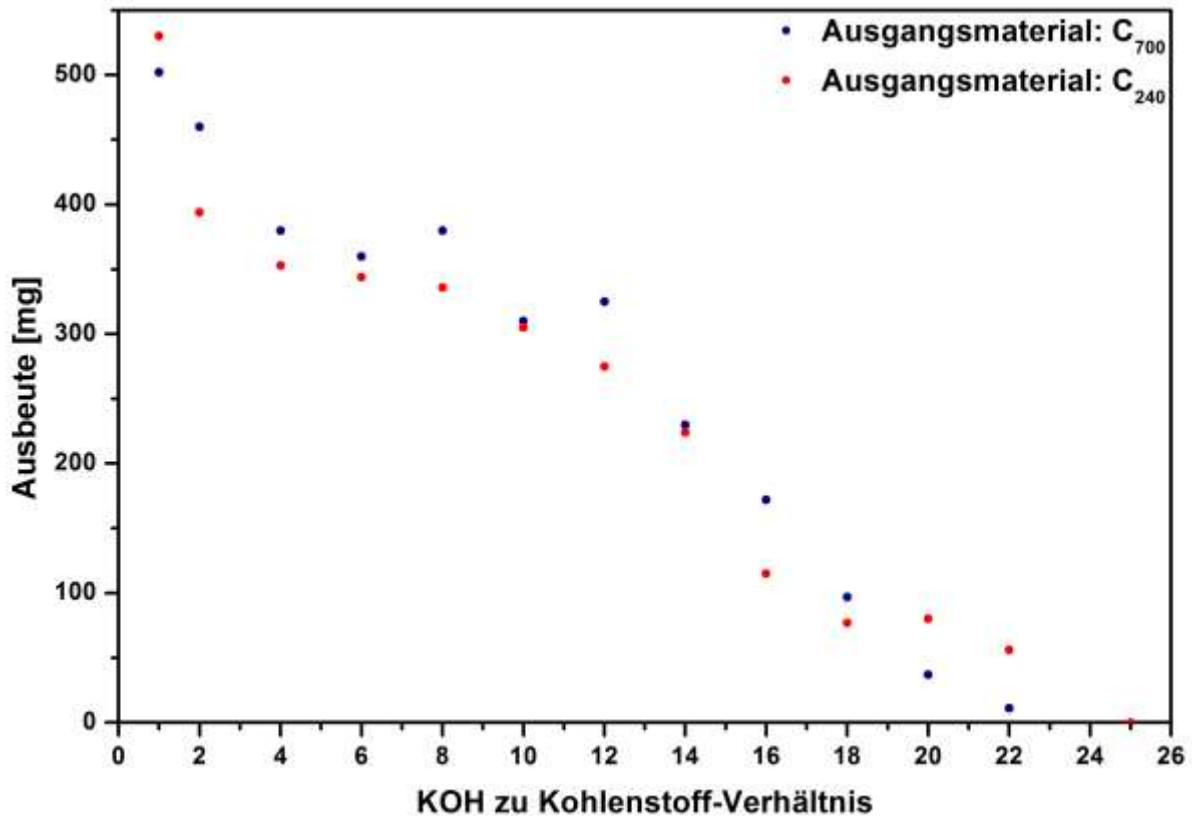


Abbildung 64: Auftragung der Ausbeute der Kohlenstoffe C₇₀₀ und C₂₄₀ nach der KOH-Aktivierung mit unterschiedlichen Gewichtsäquivalenten KOH. Die Ausgangsmenge betrug für jeden Versuch jeweils 750 mg. Die aufgetragenen Werte sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Kleine Abweichungen vom linearen Trend sind im Falle der Kohlenstoffs C₇₀₀ bei 8 und 12 Gewichtsäquivalenten und im Falle des Kohlenstoffs C₂₄₀ bei 16 und 18 Gewichtsäquivalenten KOH erkennbar. Sollte das Kohlenstoff-KOH-Gemisch nicht vollständig homogen gewesen sein, könnte der Kohlenstoff möglicherweise nicht gleichermaßen durch das KOH aktiviert worden sein. Die Größe der eingesetzten inversen Kohlenstoff-Opale könnte dabei auch eine Rolle gespielt haben. Bei größeren Monolithen könnte die Zugänglichkeit für das gelöste KOH in das Innerste des Kohlenstoffes im Gegensatz zu kleineren schlechter gewesen sein, wodurch Teile des Kohlenstoffes an der KOH-Aktivierung unbeteiligt gewesen sein könnten.

Die Änderung der Mikro- und Mesoporesität der inversen Kohlenstoff-Opale durch die KOH-Aktivierung wurde über Stickstoff-Physisorptionsmessungen untersucht.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Stickstoff-Physisorptionsisothermen ausgewählter KOH-aktivierter inverser Kohlenstoff-Opale des Kohlenstoffs C₇₀₀ in Abbildung 65 dargestellt.

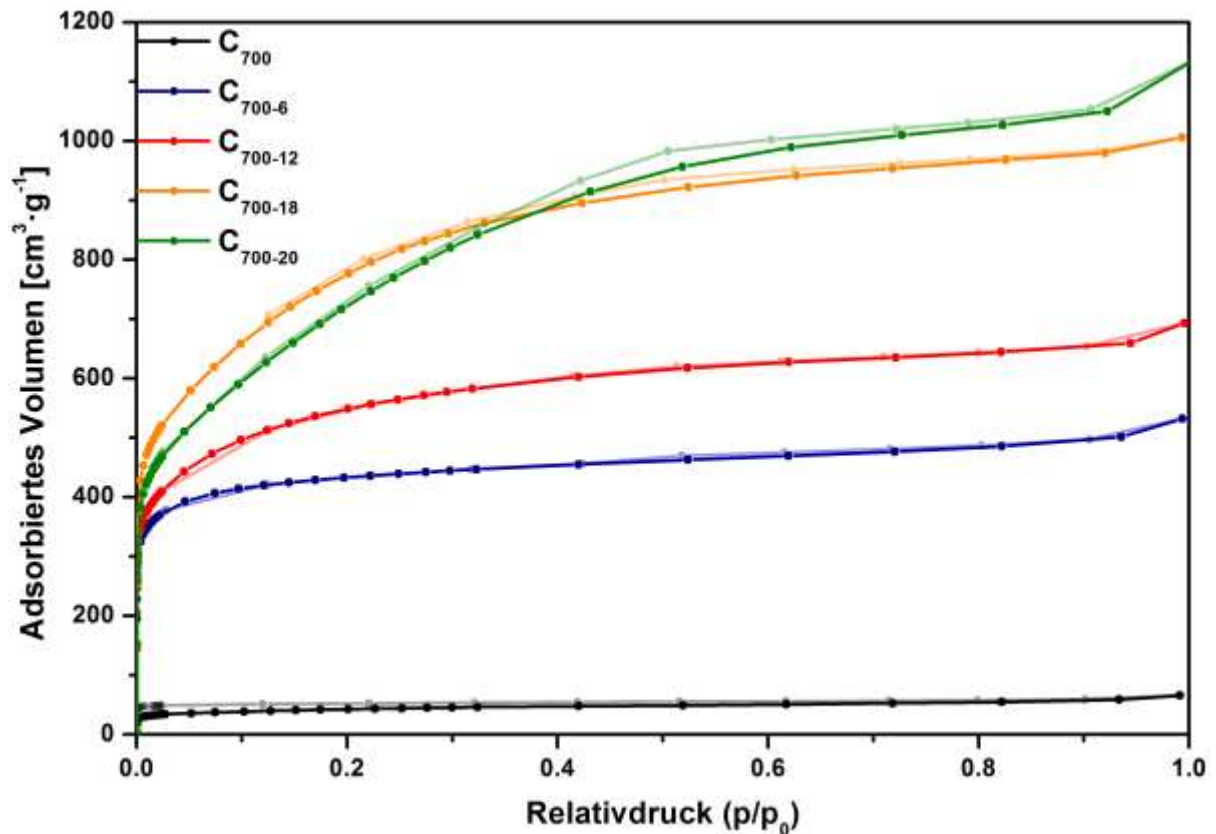


Abbildung 65: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) KOH-aktivierter inverser Kohlenstoff-Opale des inversen Ausgangskohlenstoff-Opals C₇₀₀.

Mit zunehmender Menge an KOH für die Aktivierung ist eine Erhöhung für das adsorbierte Stickstoff-Volumen erkennbar. Der Verlauf aller Isothermen ähnelt der Typ-I-(b)-Isotherme, jedoch weisen die Isothermen der mit 18-20 Gewichtsäquivalenten an KOH-aktivierten Kohlenstoffe nach einem steil beginnenden Anstieg einen deutlichen kontinuierlichen Anstieg im adsorbierten Volumen mit steigendem Relativdruck auf. Dieser Anstieg ist auch, wenn auch deutlich weniger signifikant, für die aktivierten Kohlenstoffe mit 6 und 12 Gewichtsäquivalenten an KOH erkennbar. Der steile Anstieg zu Beginn deutet auf eine Mikroporosität hin. Da in Mesoporen auch zu Beginn der Messung Stickstoff-Monolagen ausgebildet werden, kann der steile Anstieg allerdings auch teilweise oder sogar ganz durch eine sehr hohe Mesoporosität des Materials entstehen. Der kontinuierliche Anstieg nach diesem Bereich deutet auf Mesoporen hin, in denen Stickstoff-Multilagen ausgebildet werden. Da ein weiterer kontinuierlicher Anstieg insbesondere für die Proben C₇₀₀₋₁₈ und C₇₀₀₋₂₀ über die ganze Isotherme zu sehen ist, muss eine Mesoporosität mit breiter Porengrößenverteilung des jeweiligen Materials vorhanden gewesen sein.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Adsorptionen und Desorptionen der Proben C_{700-18} und C_{700-20} verlaufen mit schwachen Hysteresen. Diese könnten durch entstandene schlitzartige Poren, wie beim Typ H3 oder Typ H4 für schlitzartige Mikroporen, hervorgerufen worden sein. Hysteresen des Typs H2, welche durch Netzwerk-Effekte hervorgerufen werden, ähneln den erhaltenen Hysteresen nicht. Durch das Entfernen kleiner Moleküle durch die KOH-Aktivierung entstehen Mikro- und sehr kleine Mesoporen, wodurch die Entstehung einer Schlitzporenstruktur wahrscheinlicher ist.

In Abbildung 66 sind die Stickstoff-Physisorptionsmessdaten der KOH-aktivierten inversen Kohlenstoff-Opale des Kohlenstoffs C_{240} dargestellt.

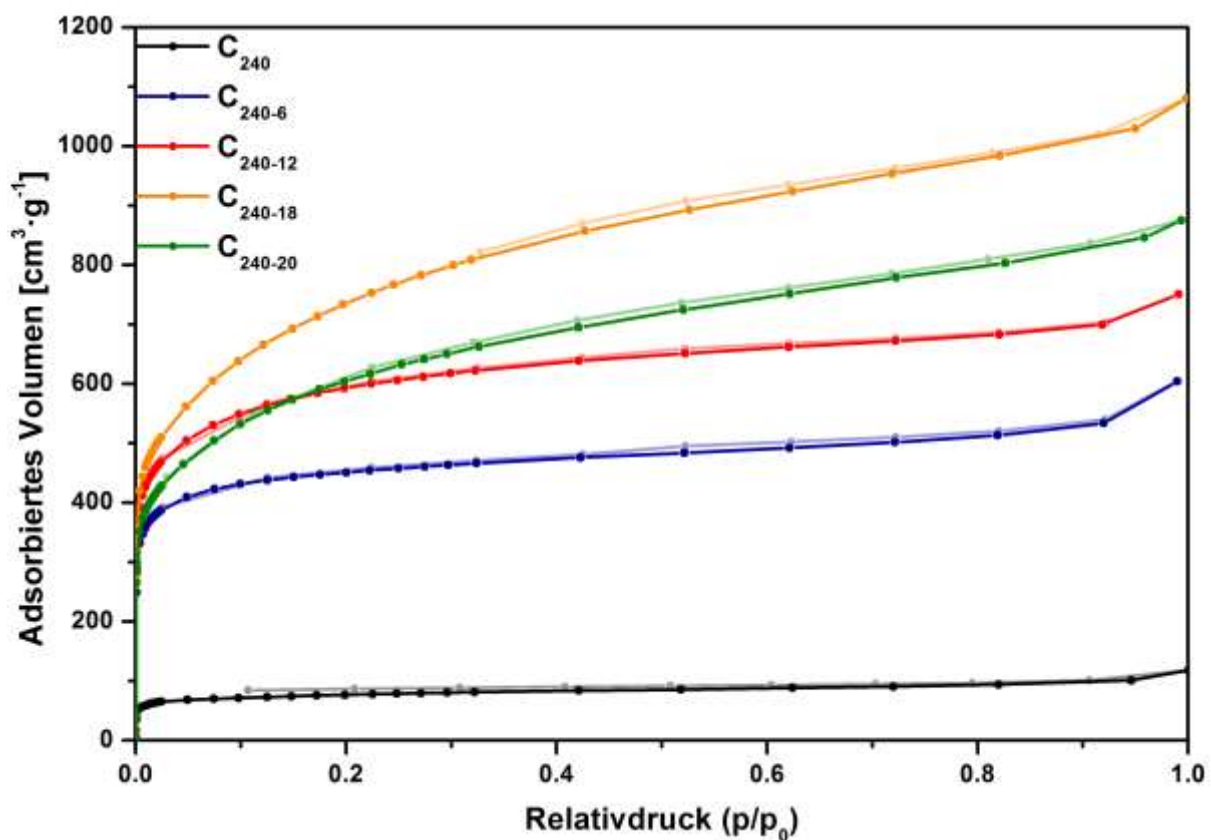


Abbildung 66: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) KOH-aktivierter inverser Kohlenstoff-Opale des inversen Ausgangskohlenstoff-Opals C_{240} .

Die Trends entsprechen denen der KOH-aktivierten Proben des Kohlenstoffs C_{700} , jedoch weist die Probe C_{240-20} ein geringeres adsorbiertes Volumen über den gesamten Relativdruckbereich als die Probe C_{240-18} auf. Wie schon erwähnt könnte die Aktivierung für die Probe C_{240-18} aufgrund der Größe der verwendeten Monolithe möglicherweise eine bessere Zugänglichkeit für das gelöste KOH in die Porenstruktur des Kohlenstoffs gehabt haben, woraus ein stärkerer Abbau des Kohlenstoffs resultierte. Daraus würde auch eine erhöhte Porosität resultieren,

welche durch das höhere adsorbierte Stickstoff-Volumen für C_{240-18} im Vergleich zu C_{240-20} zu vermuten ist.

Aus den gemessenen Isothermen wurden mit Hilfe des QSDFT-Kernels N_2 at 77 K on carbon (slit pores, QSDFT equilibrium model) die entsprechenden Porengrößenverteilungen berechnet. Für den Ausgangskohlenstoff C_{700} sind diese in Abbildung 67 dargestellt.

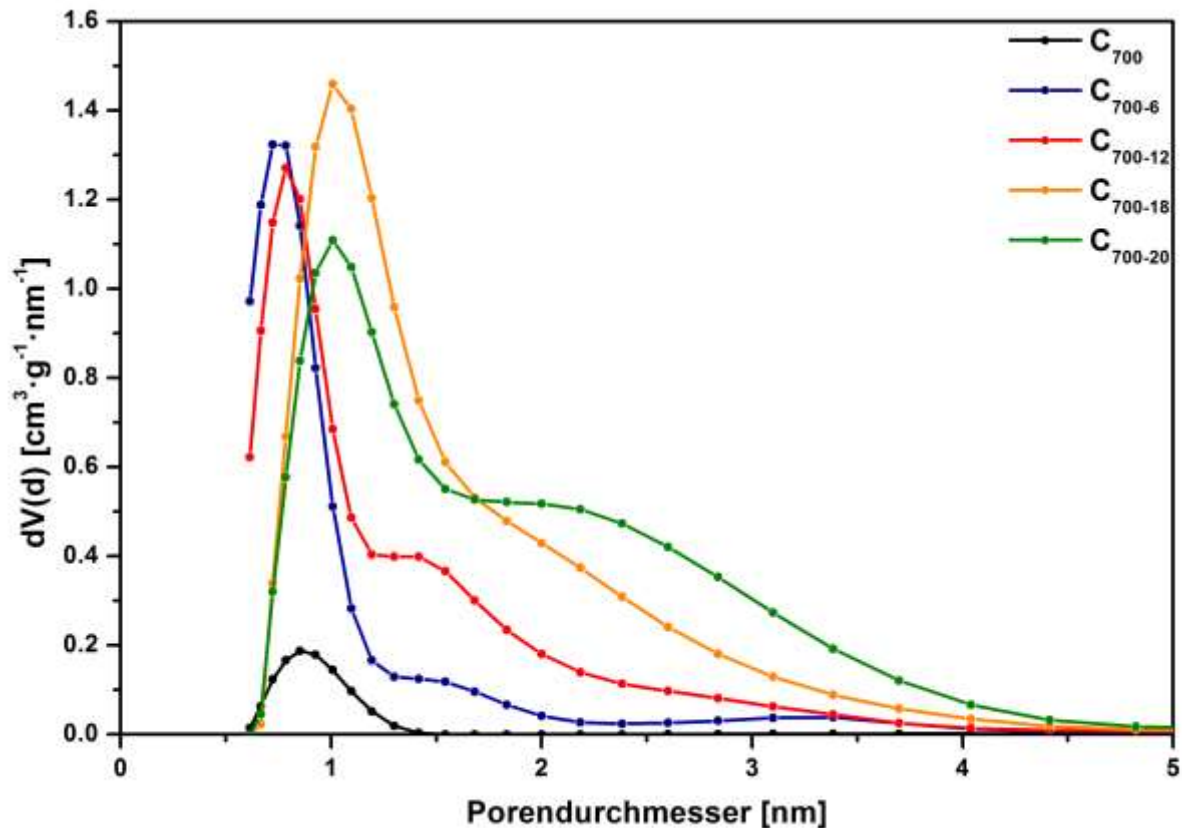


Abbildung 67: Porengrößenverteilungen KOH-aktivierter inverser Kohlenstoff-Opale der inversen Ausgangskohlenstoff-Opale C_{700} ermittelt aus Stickstoff-Physisorptionsmessungen (77 K) mit Hilfe des QSDFT-Kernels N_2 at 77 K on carbon (slit pores, QSDFT equilibrium model).

Die inversen Ausgangskohlenstoff-Opale C_{700} wiesen vor der KOH-Aktivierung ausschließlich Mikroporen mit einem Maximum in der Porengrößenverteilung von knapp unter 1 nm auf. Eine KOH-Aktivierung mit 6 Gewichtsäquivalenten an KOH führte zu einer deutlichen Erhöhung des Porenvolumens in dem gleichen Porengrößenbereich, wobei zusätzlich in sehr kleinem Ausmaße größere Mikroporen und sehr kleine Mesoporen generiert wurden. Mit 12 Gewichtsäquivalenten an KOH war für die KOH-aktivierten inversen Kohlenstoff-Opale eine ähnliche Änderung der Porengrößenverteilung zu beobachten, allerdings war der erzeugte Anteil an größeren Mikroporen und sehr kleinen Mesoporen deutlich höher. Für sehr große

4 Ergebnisse und Diskussion

KOH-Mengen von 18 bzw. 20 Äquivalenten war eine Verschiebung der kleineren Mikroporen im Vergleich zum inversen Ausgangskohlenstoff-Opal zu Mikroporen mit etwas über 1 nm erkennbar. Die Größe der größeren Poren verschob sich ebenfalls deutlich in den Bereich sehr kleiner Mesoporen von etwas über 2 nm. Im Vergleich der beiden KOH-aktivierten Kohlenstoffe C_{700-18} und C_{700-20} war der Anteil kleinerer Poren (etwas über 1 nm) bei der Verwendung von 20 Äquivalenten KOH geringer und der Anteil größerer Poren (im Bereich sehr kleiner Mesoporen) höher.

Die Porengrößenverteilungen der KOH-aktivierten inversen Kohlenstoff-Opale C_{240} folgten einem sehr ähnlichen Trend, jedoch war kaum eine Verschiebung der Porengrößenverteilungen erkennbar (Abbildung 68).

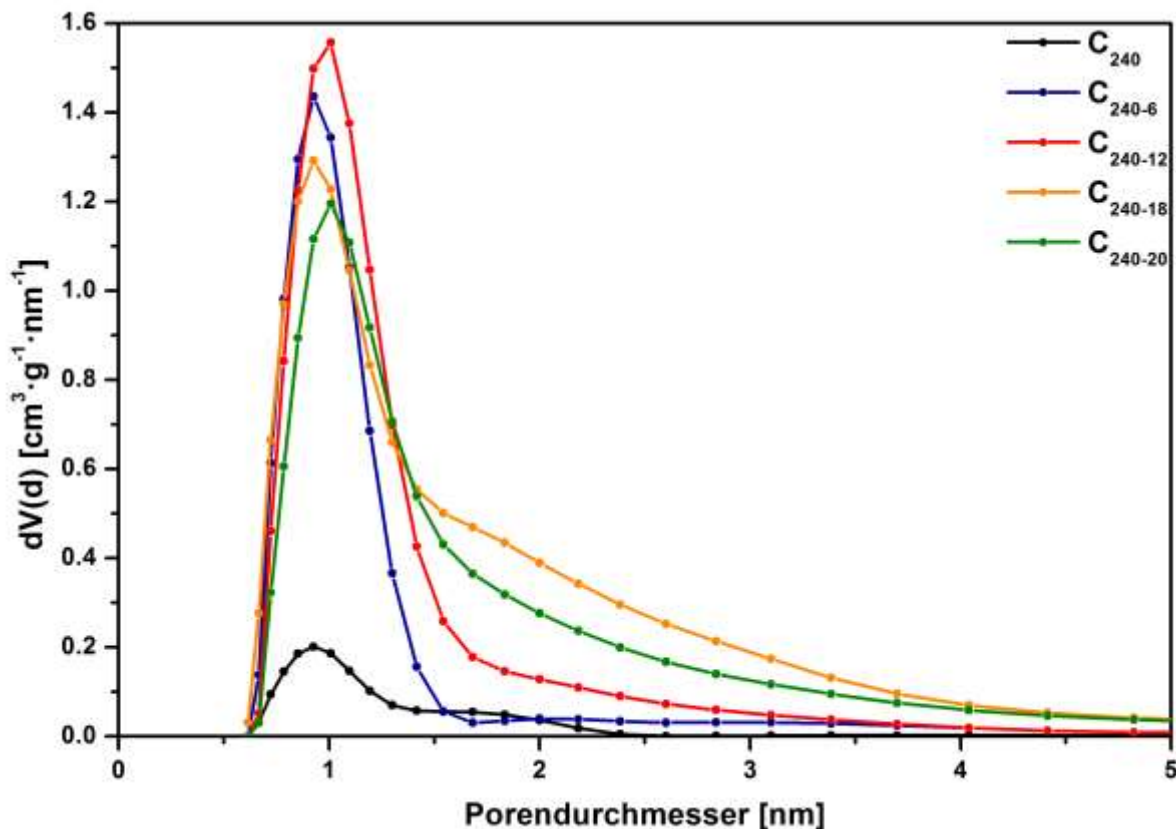


Abbildung 68: Porengrößenverteilungen KOH-aktivierter inverser Kohlenstoff-Opale des inversen Ausgangskohlenstoff-Opals C_{240} ermittelt aus Stickstoff-Physisorptionsmessungen (77 K) mit Hilfe des QSDFT-Kernels N_2 at 77 K on carbon (slit pores, QSDFT equilibrium model).

Trotzdem könnte die zuvor vermutete Weitung von Poren neben der Neuausbildung von Poren auch hier zum Tragen gekommen sein. Demnach könnten bereits generierte Poren während der KOH-Aktivierung geweitet worden sein, während gleichzeitig neue Mikroporen entstanden sein könnten. Die Oberfläche der Kohlenstoffe könnte möglicherweise während der Aktivierung mit 18 bzw.

20 Gewichtsäquivalenten komplett mit Poren versetzt gewesen sein, wodurch im weiteren Verlauf nur noch eine Weitung stattfinden könnte. Hierdurch könnte die Menge an kleinen Mikroporen im Vergleich zu den mit weniger KOH aktivierten Proben gesunken und die Menge an größeren Mikroporen und kleinen Mesoporen angestiegen sein. Diese Annahme spiegelt sich in den Messergebnissen wider.

Insgesamt wurden durch die KOH-Aktivierung neue Poren generiert und zusätzlich schon vorhandene Poren geweitet. Eine bevorzugte Aktivierung durch das KOH an bestimmten Stellen scheint es nicht gegeben zu haben, da das Porenvolumen im Bereich der vorher vorhandenen Poren deutlich anstieg, also womöglich neue Poren generiert wurden, wobei gleichzeitig eine Weitung der Poren stattgefunden hat. Für den Verlauf der KOH-Aktivierung würde das bedeuten, dass Poren durch chemische und physikalische Prozesse (Kapitel 1.3.1.5) generiert werden, welche im weiteren Verlauf geweitet werden, während gleichzeitig neue Poren generiert werden. Je mehr KOH für die Aktivierung vorhanden ist, desto weiter könnte dieser Reaktionsverlauf fortschreiten. Ist die ursprüngliche Kohlenstoffoberfläche durchgängig mit Poren übersät, würden Poren nur noch geweitet und keine neuen generiert werden können. Diese Annahme wird durch die Verschiebung der Porengrößenverteilung vor allem im Bereich der kleineren Poren bei großen Mengen an KOH für die KOH-Aktivierung gestützt.

Somit kann also nicht eine selektive Porengröße durch die KOH-Aktivierung generiert werden, sondern ein Porengrößenbereich, welcher sich über den Mikroporenbereich bis hin zu sehr kleinen Mesoporen von bis zu etwa 4 nm erstreckt, erhalten werden. Jedoch konnten die BET-Oberflächen und die Porenvolumina beider inversen Kohlenstoff-Opale sukzessive erhöht werden, wodurch eine gezielte Anpassung der Porosität hinsichtlich dieser Werte durch die Anpassung der KOH-Menge erreicht werden konnte (Tabelle 4).

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4: BET-Oberflächen und Porenvolumina der KOH-aktivierten inversen Kohlenstoff-Opale C₇₀₀ und C₂₄₀ berechnet aus Stickstoff-Physisorptionsmessdaten.

Proben- bezeichnung	BET- Oberfläche (m ² ·g ⁻¹)	Poren- volumen (cm ³ ·g ⁻¹)	Proben- bezeichnung	BET- Oberfläche (m ² ·g ⁻¹)	Poren- volumen (cm ³ ·g ⁻¹)
C ₇₀₀	154	0.09	C ₂₄₀	290	0.16
C ₇₀₀₋₁	1045	0.45	C ₂₄₀₋₁	1018	0.46
C ₇₀₀₋₂	1237	0.57	C ₂₄₀₋₂	1452	0.74
C ₇₀₀₋₄	1363	0.67	C ₂₄₀₋₄	1604	0.97
C ₇₀₀₋₆	1666	0.78	C ₂₄₀₋₆	1732	0.83
C ₇₀₀₋₈	1738	0.84	C ₂₄₀₋₈	1955	0.93
C ₇₀₀₋₁₀	1980	0.94	C ₂₄₀₋₁₀	2016	0.98
C ₇₀₀₋₁₂	2005	1.02	C ₂₄₀₋₁₂	2205	1.08
C ₇₀₀₋₁₄	2156	1.08	C ₂₄₀₋₁₄	2218	1.29
C ₇₀₀₋₁₆	2473	1.28	C ₂₄₀₋₁₆	2462	1.29
C ₇₀₀₋₁₈	2814	1.52	C ₂₄₀₋₁₈	2654	1.59
C ₇₀₀₋₂₀	2662	1.63	C ₂₄₀₋₂₀	2192	1.31
C ₇₀₀₋₂₂	2812	1.93	C ₂₄₀₋₂₂	2279	1.40

Die Änderungen der BET-Oberfläche verliefen im Vergleich der beiden inversen Kohlenstoff-Opale sehr ähnlich. Bereits mit 1 Gewichtsäquivalent an eingesetztem KOH für die Aktivierung stieg die BET-Oberfläche beider Kohlenstoffe jeweils deutlich auf über 1000 m²·g⁻¹ an. Mit einer Erhöhung der KOH-Menge ging auch eine Steigerung der BET-Oberfläche einher. Bei der Aktivierung mit 10-12 Gewichtsäquivalenten an KOH stieg die Oberfläche der Kohlenstoffe jeweils auf über 2000 m²·g⁻¹ an. Mit 18 Gewichtsäquivalenten an KOH wurden für den Kohlenstoff C₇₀₀ BET-Oberflächen von 2814 m²·g⁻¹ und für den Kohlenstoff C₂₄₀ von 2654 m²·g⁻¹ erreicht. Bei weiterer Erhöhung der KOH-Menge stagnierten die Werte für die BET-Oberflächen des Kohlenstoffs C₇₀₀, wohingegen sich die des Kohlenstoffs C₂₄₀ sogar verringerten. Vermutlich wurden die Kohlenstoffe durch die Verwendung solch hoher KOH-Mengen so stark abgebaut, dass diese starken Strukturverlusten unterlagen, welche die Resultate erklären würden. Außerdem war die erhaltene Kohlenstoff-Ausbeute für die Stickstoff-Physisorptionsmessung sehr

gering, woraus gewisse Ungenauigkeiten resultiert sein könnten. Der Trend der Zunahme der BET-Oberfläche mit steigender Menge an KOH folgte nach einem sprunghaften Anstieg mit 1 Gewichtsäquivalent an KOH für beide Kohlenstoffe ebenfalls einem linearen Verlauf (Abbildung 69).

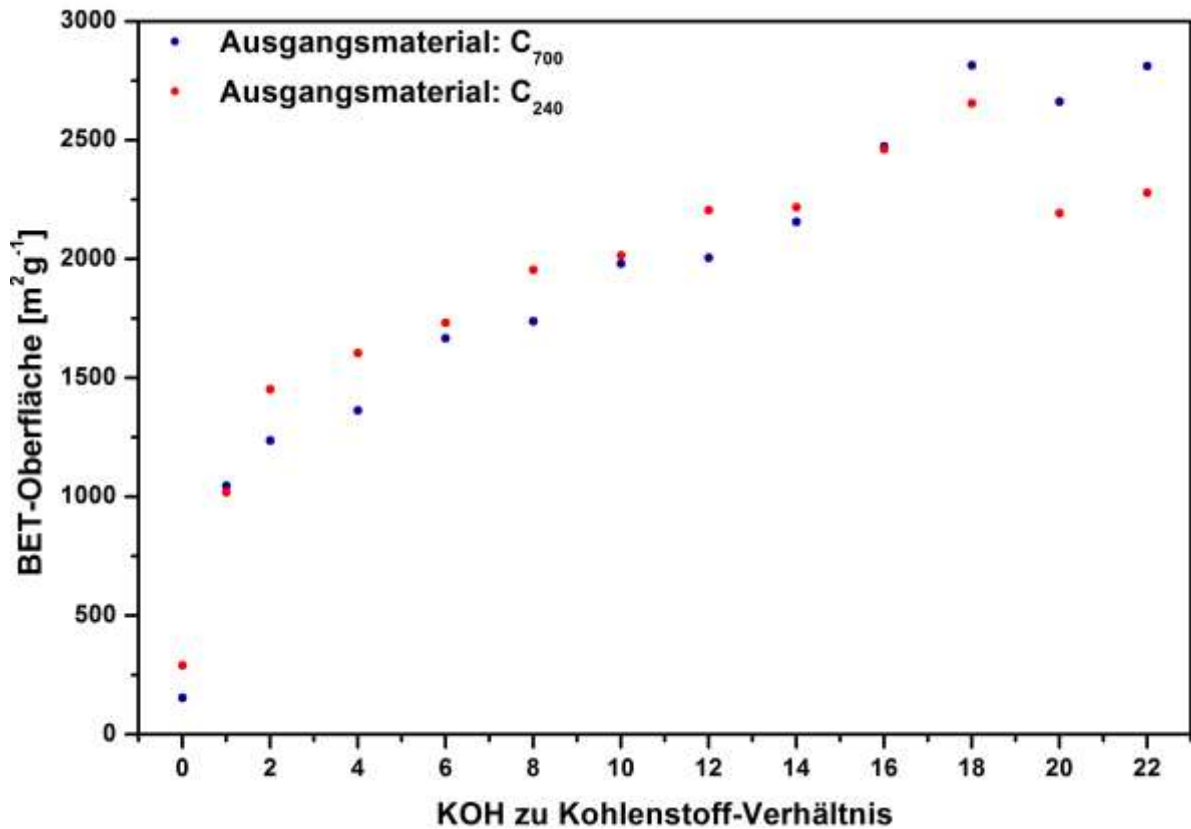


Abbildung 69: Auftragung der BET-Oberflächen der Kohlenstoffe C₇₀₀ und C₂₄₀ nach der KOH-Aktivierung mit unterschiedlichen Gewichtsäquivalenten KOH. Die aufgetragenen Werte sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Die Werte für die entsprechenden Porenvolumina folgten dem Trend der BET-Oberflächen und konnten in etwa in gleichem Maße für beide Kohlenstoffe bis zu einer Aktivierung mit 18 Äquivalenten an KOH auf über $1.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ erhöht werden. Für den Kohlenstoff C₇₀₀ wurden bei höheren KOH-Mengen Porenvolumina von über $1.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ generiert. Auch hier wurden die entsprechenden Werte für den Kohlenstoff C₂₄₀ verringert (Abbildung 70).

4 Ergebnisse und Diskussion

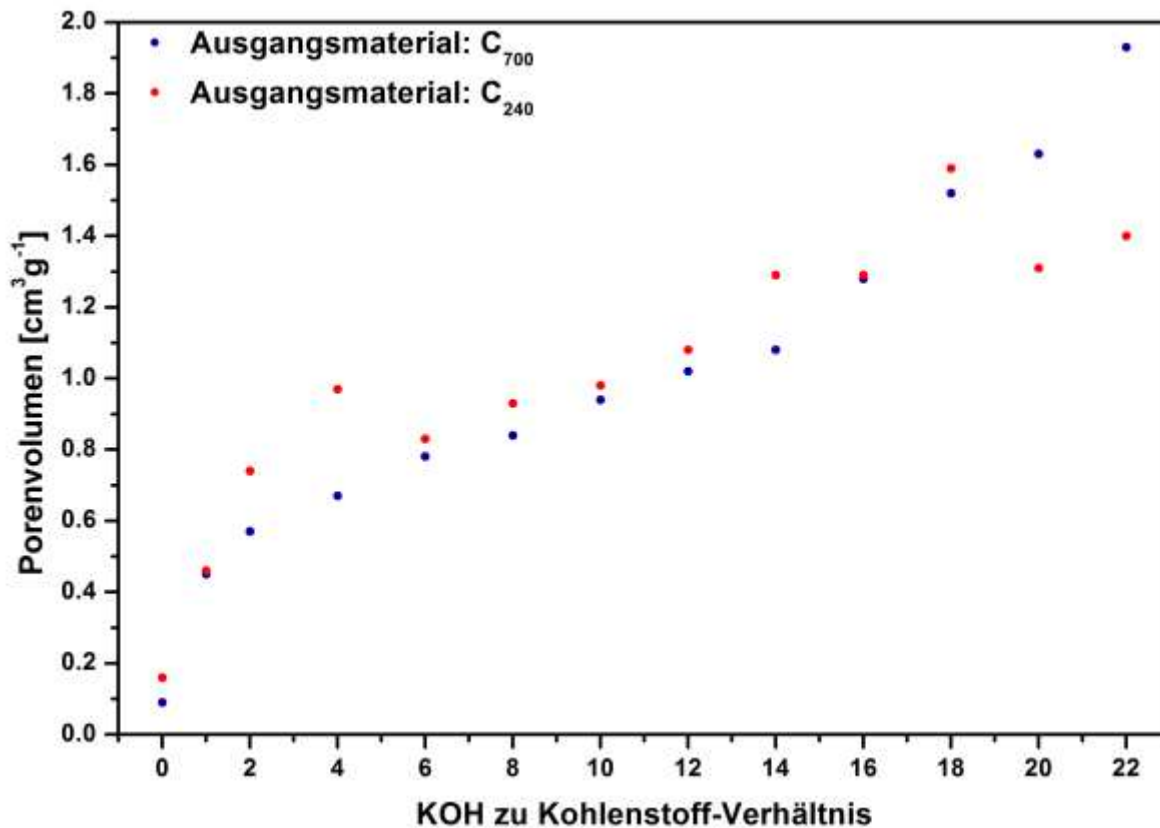


Abbildung 70: Auftragung der Porenvolumina der Kohlenstoffe C₇₀₀ und C₂₄₀ nach der KOH-Aktivierung mit unterschiedlichen Gewichtsäquivalenten KOH. Die aufgetragenen Werte sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Der Trend folgte also dem des zuvor gezeigten Abbaus des Kohlenstoffs. Den Ergebnissen zufolge schien eine kontrollierbare Generierung der Poren durch Anpassung der KOH-Menge bis zu dem Maße des kompletten Abbaus des Kohlenstoffs durch 25 Äquivalente KOH möglich zu sein. Allerdings konnten sogar bei einem Abbau von über 90 % des ursprünglich eingesetzten Kohlenstoffs weiterhin die BET-Oberfläche und das Porenvolumen gesteigert werden.

Die strukturelle Integrität beider aktivierten inversen Kohlenstoff-Opale nahm stark mit zunehmendem Grad der KOH-Aktivierung ab. Die Kohlenstoffe zerfielen schon durch leichte Berührungen ab einer Aktivierung mit 12 Gewichtsäquivalenten an KOH, wobei eine merkliche Instabilität schon nach einer Aktivierung mit 6 Gewichtsäquivalenten vorhanden war.

Über die Stickstoff-Physisorptionsdaten konnten jedoch Aussagen über den Erhalt des Gerüsts der inversen Kohlenstoff-Opale gemacht werden. Durch das Vermessen der Intrusions- und Extrusionskurven von Quecksilber der Materialien bei

steigendem Druck, können Aussagen über die Änderung des Gerüsts der inversen Kohlenstoff-Opale getroffen werden (Abbildung 71).

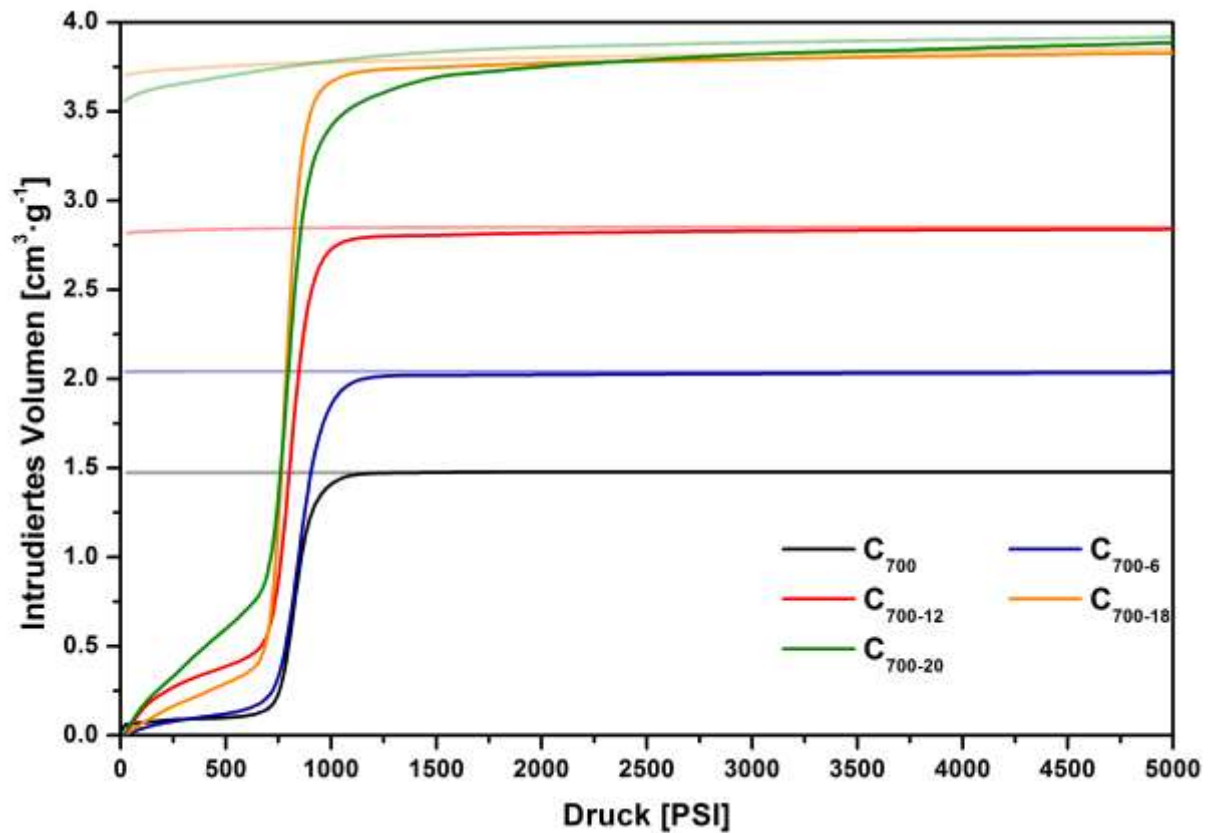


Abbildung 71: Durch Quecksilberporosimetriemessungen erhaltene Intrusions- und Extrusionskurven KOH-aktivierter inverser Kohlenstoff-Opale der inversen Ausgangskohlenstoff-Opale C₇₀₀.

Kaum unterscheidbar sind die Verläufe der Intrusionskurven der verschiedenen KOH-aktivierten inversen Kohlenstoff-Opale und des inversen Ausgangskohlenstoff-Opal. Das intrudierte Volumen steigt mit Erhöhung der für die Aktivierung verwendeten Menge an KOH. Das ist durch eine Erhöhung des Makroporenvolumens erklärbar. Ebenfalls geht mit Erhöhung der KOH-Menge ein immer stärkerer Anstieg des intrudierten Quecksilbervolumens einher, bevor die Ausgangsporen in einem sehr steilen Anstieg gefüllt werden. Zusätzlich erfolgt der steile Anstieg der Porenfüllung über einen geringfügig breiteren Druckbereich. Dieses Verhalten spricht neben dem Austreten von Quecksilber durch die Extrusion der KOH-aktivierten Proben für eine Weitung der Porenfenster der inversen Kohlenstoff-Opale.

Über Quecksilberporosimetriemessdaten wurden auch Porengrößenverteilungen bestimmt (Abbildung 72). Wie schon erwähnt, spiegeln die aus der Quecksilberporosimetrie erhaltenen Porengrößenverteilungen der inversen

4 Ergebnisse und Diskussion

Kohlenstoff-Opale die Größen der Fenster, über welche die Makroporen miteinander verknüpft sind, wider.

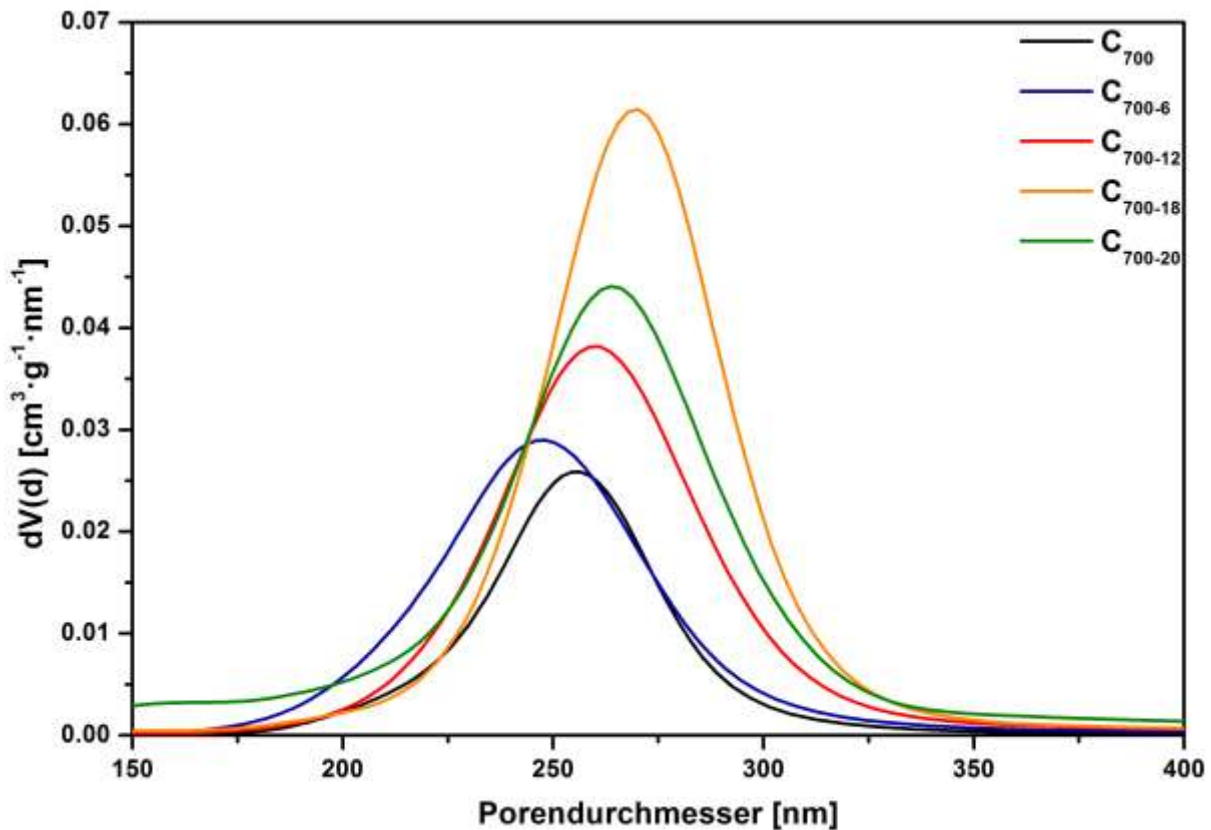


Abbildung 72: Porengrößenverteilungen KOH-aktivierter inverser Kohlenstoff-Opale der inversen Ausgangskohlenstoff-Opale C_{700} berechnet aus Messdaten der Quecksilberporosimetrie.

Deutlich ist die schmale Porengrößenverteilung für die inversen Kohlenstoff-Opale vor und nach den KOH-Aktivierungen mit jeglichen Mengen an KOH in erkennbar. Außerdem wurden die Fenster durch die KOH-Aktivierung geweitet. Je mehr KOH für die Aktivierung verwendet wurde, desto stärker scheinen die Fenster geweitet, wobei die Porengrößenverteilungen aller Proben in etwa bei gleichen Porengrößen starten. Dieser Sachverhalt entspricht den Erwartungen. Durch das Generieren von Mikro- bzw. Mesoporen werden Teile des Kohlenstoffs abgebaut. Selbstverständlich hat das für die Makrostruktur des Kohlenstoffs Auswirkungen, welche sich in der Weitung der Makroporen bzw. der Fenster, widerspiegeln müssen. Je mehr KOH vorhanden war, desto mehr Kohlenstoff konnte abgebaut werden, wodurch die Poren entsprechend stärker geweitet werden konnten. Einzig scheint die Probe C_{700-6} eine Abweichung von dem linearen Trend zu haben. Vermutlich hatten die verwendeten Monolithe aus der Charge C_{700} für die KOH-Aktivierung mit 6 Äquivalenten KOH bereits geringfügig kleinere Porenfenster, welche auch nach der KOH-Aktivierung noch vorhanden

waren. Die verwendeten kolloidalen PMMA-Kristalle wiesen eine homogene, sehr gute Strukturierung auf. Allerdings könnten vereinzelte entstandene kolloidale PMMA-Kristalle eine höhere Anzahl an Fehlstellen gehabt haben, wodurch die daraus resultierenden inversen Kohlenstoff-Opale unterschiedlich große Fenstergrößen haben könnten, wenn die PMMA-Partikel nicht gleichermaßen gut miteinander in Berührung gewesen sein sollten.

Die über Quecksilberporosimetrie erhaltenen Intrusions- und Extrusionskurven von Quecksilber sind in Abbildung 73 dargestellt.

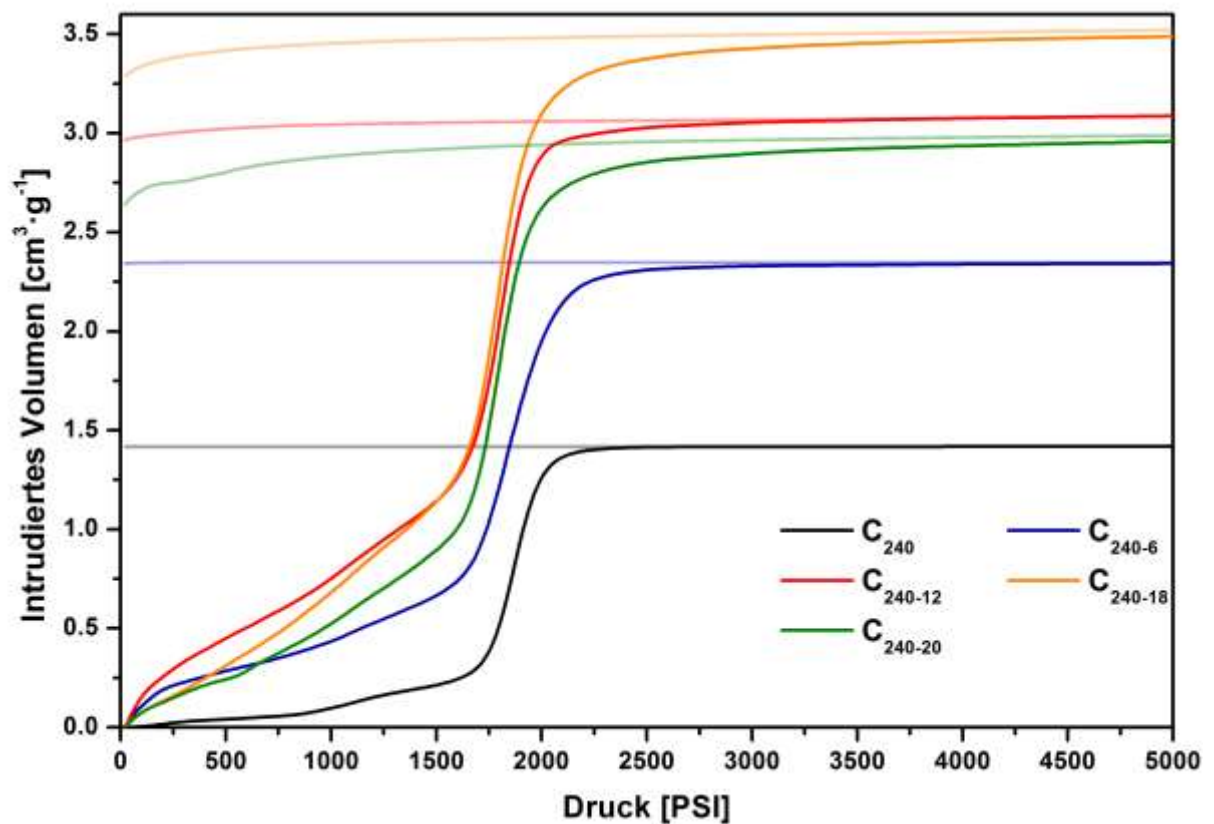


Abbildung 73: Durch Quecksilberporosimetriemessungen erhaltene Intrusions- und Extrusionskurven KOH-aktivierter inverser Kohlenstoff-Opale der inversen Ausgangskohlenstoff-Opale C_{240} .

Die Intrusions- und Extrusionskurven des Quecksilbers bei Erhöhung des Drucks der von der Probe C_{240} ausgehenden Materialien zeigen ein vergleichbares Verhalten wie Materialien ausgehend von der Probe C_{700} .

Die berechneten Porengrößenverteilungen der Makroporenfenster der entsprechenden KOH-aktivierten inversen Kohlenstoff-Opale des Kohlenstoffs C_{240} sind in Abbildung 74 dargestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion

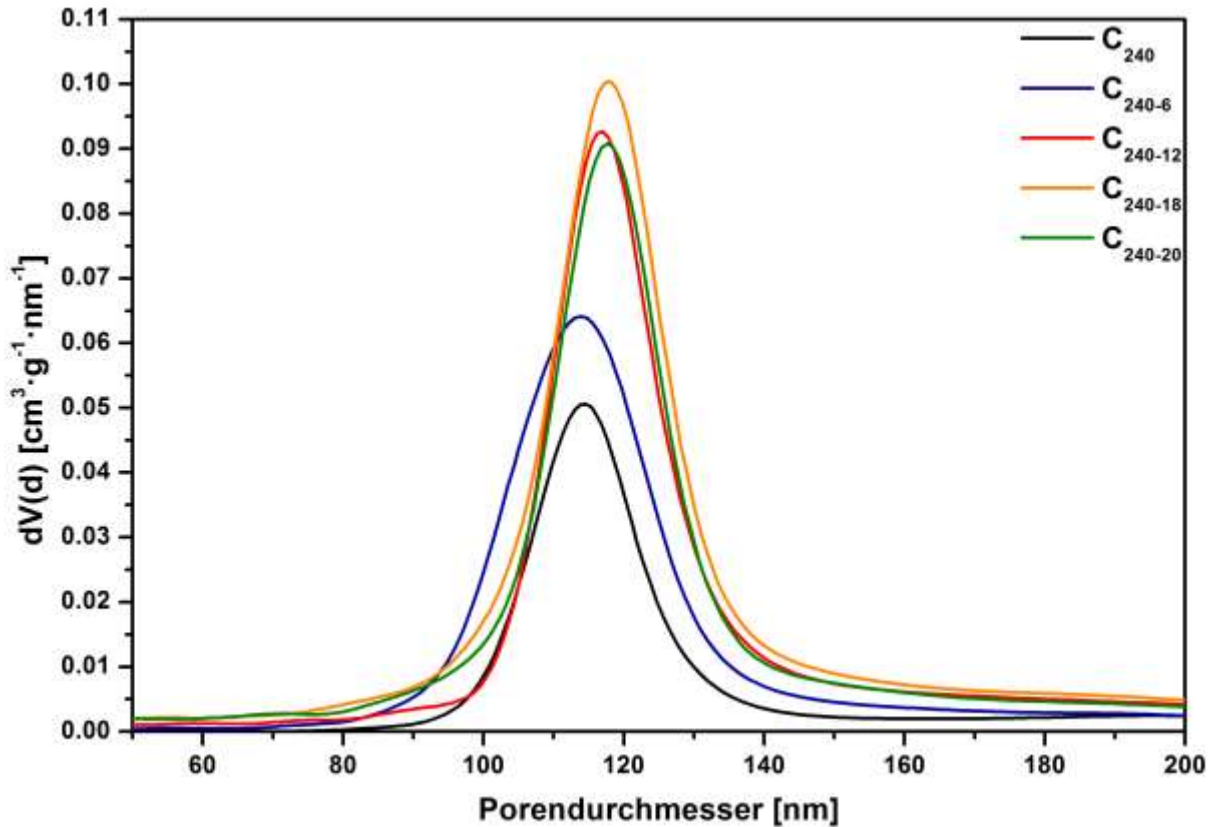


Abbildung 74: Porengrößenverteilungen KOH-aktivierter inverser Kohlenstoff-Opale der inversen Ausgangskohlenstoff-Opale C_{240} berechnet aus Messdaten der Quecksilberporosimetrie.

Wieder sind die Ergebnisse im Vergleich der beiden Kohlenstoffe sehr ähnlich. Die Probe C_{240-6} sticht jedoch heraus. Die Porengrößenverteilung der Fenster startet für die Probe C_{240-6} bei deutlich geringeren Werten als die des inversen Ausgangskohlenstoff-Opals C_{240} . Hierbei könnten wie für die Unregelmäßigkeit der Probe C_{700-6} möglicherweise die für die KOH-Aktivierung eingesetzten inversen Kohlenstoff-Opale schon zu Beginn eine kleinere Porengrößenverteilung für die Fenster aufgewiesen haben. Im Vergleich zu den Proben C_{240-18} und C_{240-20} zeigt sich außerdem ein geringeres Porenvolumen für die Probe C_{240-20} . Dieses könnte durch den schon vermuteten starken Strukturverlust durch eine KOH-Aktivierung mit solch einer hohen Menge an KOH verursacht worden sein. Der Strukturverlust könnte demnach Teile des Makroporensystems zerstört haben.

Die inversen Kohlenstoff-Opale C_{700} und auch C_{240} wurden jeweils aus großen Chargen an kolloidalen PMMA-Kristallen hergestellt, welche in mehrfachen Untersuchungen ähnliche Ergebnisse aufwiesen. Jedoch könnten vereinzelt kolloidale PMMA-Kristalle eine höhere Anzahl an Fehlstellen gehabt haben, woraus ein unterschiedliches Maß an Berührungspunkten zwischen den PMMA-Partikeln

resultiert haben. Bei geringerer Berührung wären die erhaltenen Makroporenfenster kleiner. Die Tatsache, dass Quecksilberporosimetriemessungen durchführbar waren und aus den Ergebnissen Porengrößenverteilungen für die Fenster erhalten wurden, die unter der Ausnahme einer Weitung der Porenfenster im Bereich des Ausgangskohlenstoffs lagen, deutet auf den Erhalt der Makroporenstruktur hin. Da die Porenfenster durch die KOH-Aktivierung geweitet wurden, kann vermutet werden, dass auch die Makroporen geweitet wurden.

Aus den Quecksilberporosimetriemessdaten wurden die Porenvolumina und die Oberflächen der KOH-aktivierten inversen Kohlenstoff-Opale bestimmt. Diese sind in Tabelle 5 zu finden.

Tabelle 5: Oberflächen und Porenvolumina der KOH-aktivierten inversen Kohlenstoff-Opale C₇₀₀ berechnet aus Quecksilberporosimetriemessdaten

Proben- bezeichnung	Oberfläche (m²·g⁻¹)	Poren- volumen (cm³·g⁻¹)	Proben- bezeichnung	Oberfläche (m²·g⁻¹)	Poren- volumen (cm³·g⁻¹)
C ₇₀₀	22	1.37	C ₂₄₀	41	1.06
C ₇₀₀₋₁	28	1.73	C ₂₄₀₋₁	53	1.41
C ₇₀₀₋₂	26	1.58	C ₂₄₀₋₂	68	1.62
C ₇₀₀₋₄	27	1.64	C ₂₄₀₋₄	72	1.70
C ₇₀₀₋₆	33	1.91	C ₂₄₀₋₆	69	1.78
C ₇₀₀₋₈	34	1.90	C ₂₄₀₋₈	80	2.08
C ₇₀₀₋₁₀	39	2.28	C ₂₄₀₋₁₀	81	1.96
C ₇₀₀₋₁₂	41	2.44	C ₂₄₀₋₁₂	87	2.13
C ₇₀₀₋₁₄	42	2.51	C ₂₄₀₋₁₄	84	1.84
C ₇₀₀₋₁₆	51	2.84	C ₂₄₀₋₁₆	109	2.45
C ₇₀₀₋₁₈	67	3.58	C ₂₄₀₋₁₈	109	2.59
C ₇₀₀₋₂₀	73	3.33	C ₂₄₀₋₂₀	95	2.27
C ₇₀₀₋₂₂	76	1.78	C ₂₄₀₋₂₂	76	1.78

Deutlich ist ein Anstieg des Porenvolumens der größeren Makroporen durch die KOH-Aktivierung erkennbar. Der Anstieg des Porenvolumens scheint auch etwa linear mit der eingesetzten KOH-Menge zu korrelieren. Mit 18 Äquivalenten KOH konnte das Porenvolumen des Kohlenstoffs C₇₀₀ auf 3.58 cm³·g⁻¹ und das des

4 Ergebnisse und Diskussion

Kohlenstoffs C_{240} auf $2.59 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ gesteigert werden. Mit größeren Mengen KOH waren die erhaltenen Porenvolumina nach der KOH-Aktivierung geringer als für die Aktivierung mit 18 Äquivalenten. Dies ist ein weiteres Indiz für den starken strukturellen Verlust der inversen Kohlenstoff-Opale, bei denen für die Aktivierung mehr als 18 Gewichtsäquivalenten an KOH verwendet wurden und welche vermutlich zur Zerstörung von Teilen des Makroporensystems geführt haben könnte. Bei einer Aktivierung mit 25 Äquivalenten KOH war der Kohlenstoff vollständig abgebaut. Die aus Quecksilberporosimetriemessdaten erhaltenen Oberflächen hatten den gleichen wachsenden Trend wie die Porenvolumina durch Erhöhung der KOH-Menge. Die Oberflächen des Kohlenstoffs C_{240} sind aufgrund der geringeren Porengröße höher, als die des Kohlenstoffs C_{700} . Zur Illustration sind die Werte aus Tabelle 5 in Abbildung 75 und 76 graphisch aufgetragen.

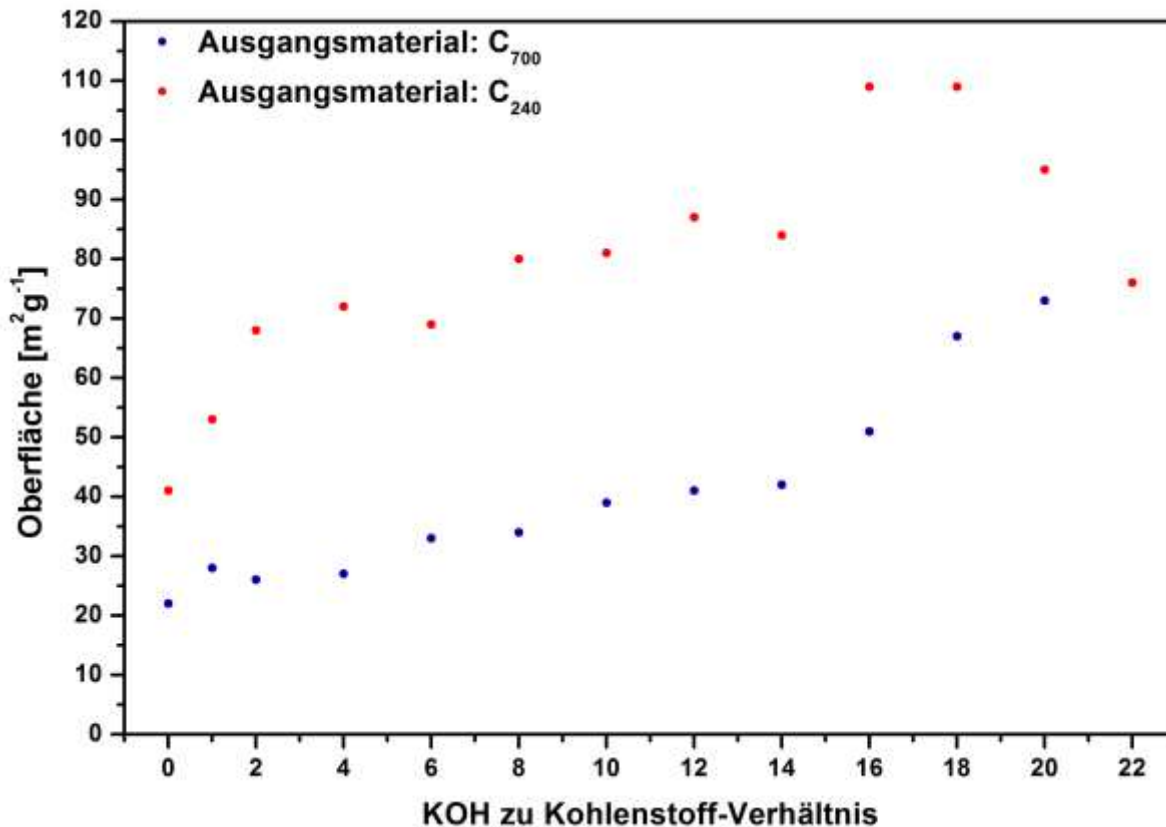


Abbildung 75: Auftragung der Oberflächen der Kohlenstoffe C_{700} und C_{240} nach der KOH-Aktivierung mit unterschiedlichen Gewichtsäquivalenten KOH, welche über Quecksilberporosimetriemessdaten erhalten wurden. Die aufgetragenen Werte sind in Tabelle 5 aufgeführt.

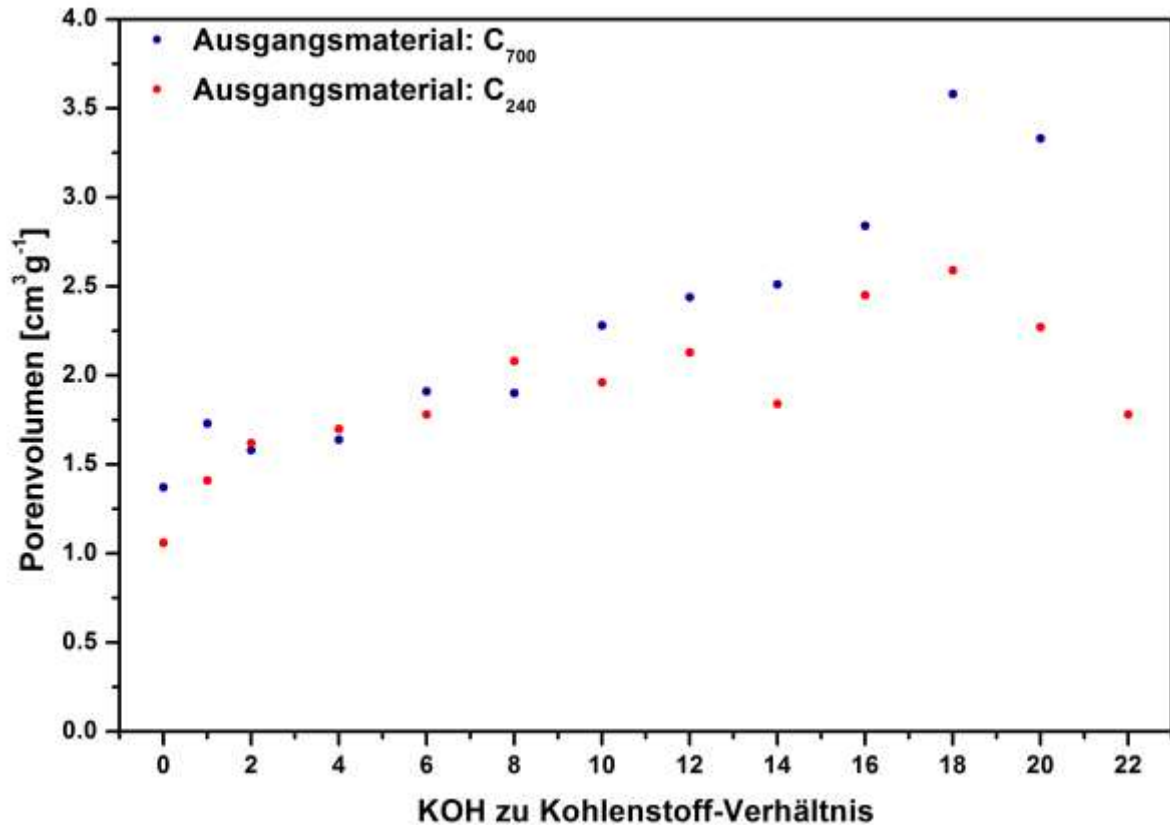


Abbildung 76: Auftragung der Porenvolumina der Kohlenstoffe C₇₀₀ und C₂₄₀ nach der KOH-Aktivierung mit unterschiedlichen Gewichtsäquivalenten KOH, welche über Quecksilberporosimetrie-messdaten erhalten wurden. Die aufgetragenen Werte sind in Tabelle 5 aufgeführt.

In beiden Auftragungen kann der Anstieg der Oberfläche und des Porenvolumens, welche aus Quecksilberporosimetrie-messdaten erhalten wurden, durch Erhöhung der KOH-Menge deutlich gesehen werden. Nach 18 Äquivalenten KOH ist jeweils der strukturelle Verlust des Kohlenstoffs, hervorgerufen durch die Verringerung der Makroporenvolumina, erkennbar. Die Oberfläche hingegen stieg im Falle des Kohlenstoffs C₂₄₀ auch in dem Bereich sehr hoher KOH-Mengen weiter an. Natürlich stehen Porenvolumen und Porenoberfläche in Korrelation, jedoch wird von einer Porenweitung durch die KOH-Aktivierung ausgegangen, welche in dem Fall dennoch zu einer Erhöhung der für das Quecksilber zugänglichen Oberfläche geführt haben könnte.

REM-Aufnahmen der KOH-aktivierten inversen Kohlenstoff-Opale belegen den Erhalt der Makroporosität nach der KOH-Aktivierung. Außerdem konnten verschiedene Effekte der KOH-Aktivierung auf den Kohlenstoff beobachtet werden. In Abbildung 77 sind ausgewählte REM-Aufnahmen von KOH-aktivierten inversen Kohlenstoff-Opalen der Charge C₇₀₀ abgebildet.

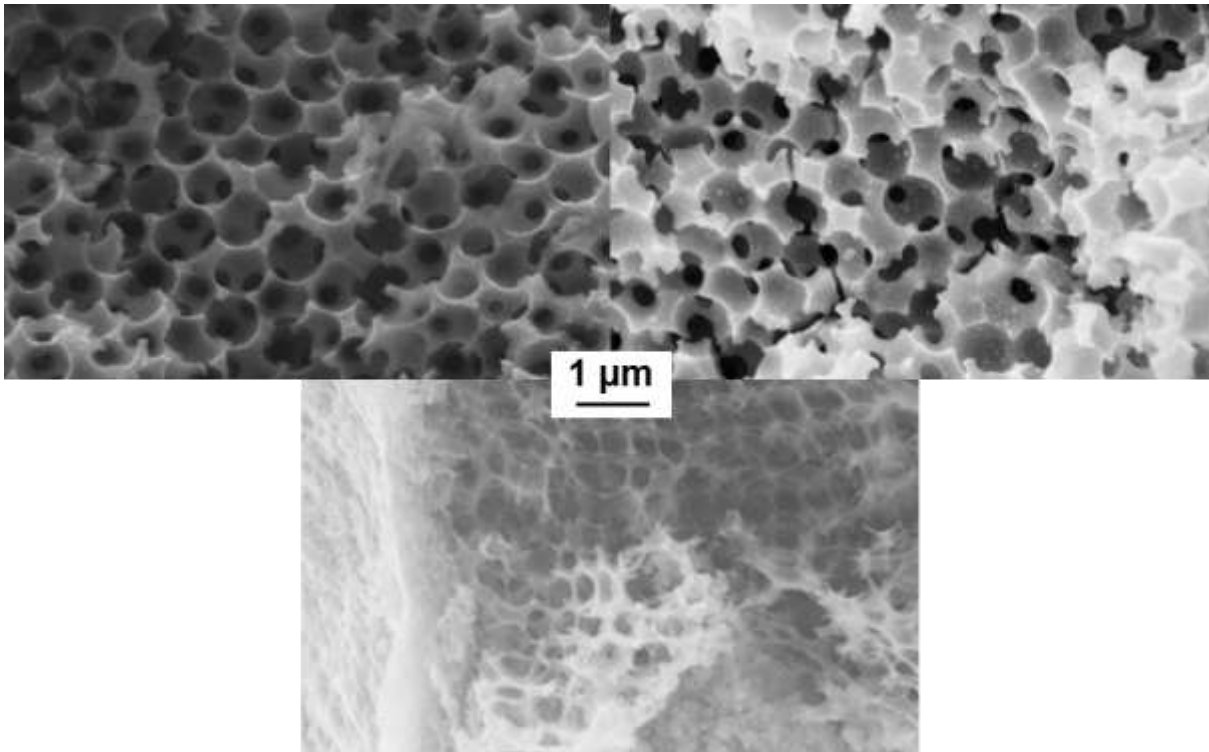


Abbildung 77: REM-Aufnahmen der inversen Kohlenstoff-Opale C_{700} nach der KOH-Aktivierung. Oben links ist ein Ausschnitt mit erhaltener Poren- und Wandstruktur abgebildet. Oben rechts sind Risse und abgebrochene Fragmente erkennbar. In der unteren REM-Aufnahme sind starke Deformationen der Poren- und Wandstruktur und eine Ausdünnung der Porenwände erkennbar.

In der REM-Aufnahme oben links ist ein kompletter Erhalt der Poren- und Wandstruktur erkennbar. Oben rechts sind Risse und abgebrochene Fragmente, welche durch die KOH-Aktivierung entstanden sind, zu sehen. In der unteren REM-Aufnahme sind sehr starke Deformationen der Porenstruktur und eine Ausdünnung der Porenwände erkennbar. Alle beschriebenen Effekte sind in allen KOH-aktivierten Proben erkennbar. Mit Erhöhung der KOH-Menge häuften sich jedoch deformierte ausgedünnte Bereiche, Risse in den Porenwänden und abgebrochene Fragmente. Allerdings sind auch bei hohen KOH-Mengen weiterhin große Bereiche, die unbeschadet schienen, vorhanden.

Die gleichen Effekte sind auch bei den KOH-aktivierten Kohlenstoff-Opalen des Kohlenstoffs C_{240} erkennbar gewesen, jedoch waren die Effekte, vor allem Brüche, in den entsprechenden Aufnahmen weniger deutlich zu sehen. Allerdings häuften sich auch Deformationen mit der Erhöhung der Menge an KOH nach der Aktivierung. In großen Bereichen konnten jedoch überwiegend erhalten gebliebene Strukturierungen der Makroporen für alle KOH-aktivierten Proben beobachtet werden (Abbildung 78).

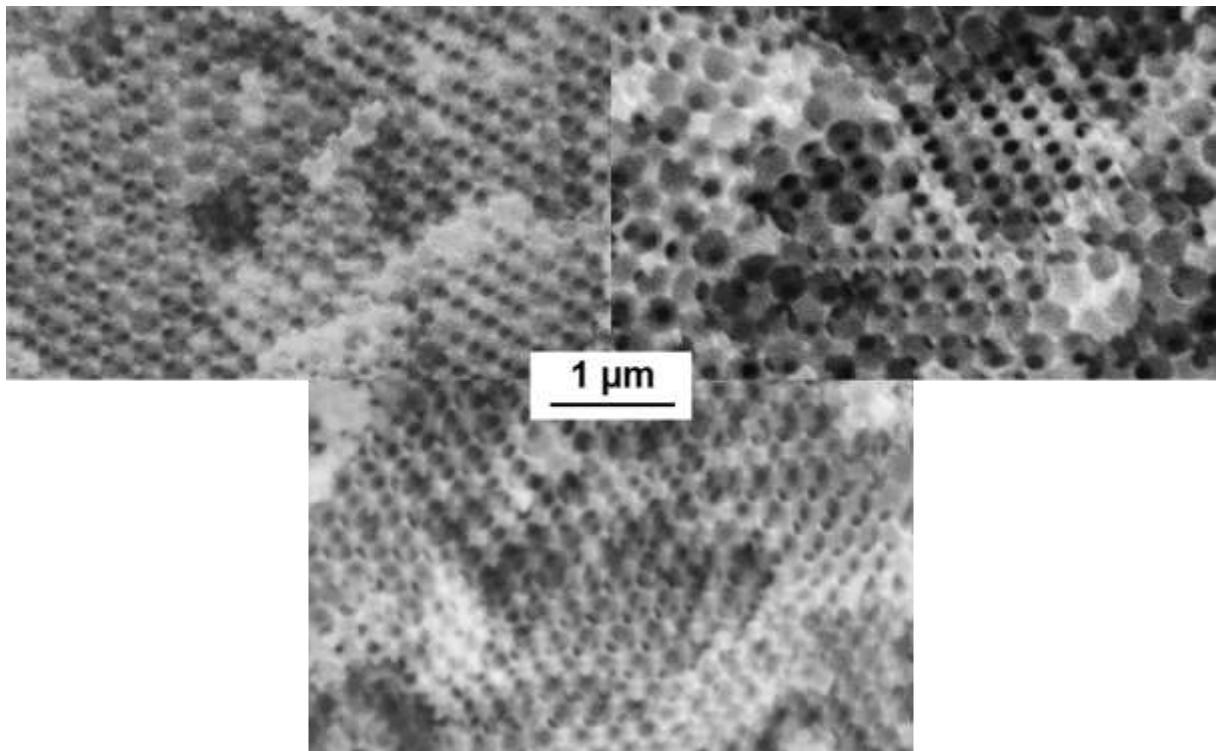


Abbildung 78: REM-Aufnahmen der inversen Kohlenstoff-Opale C₂₄₀ nach der KOH-Aktivierung. Oben links ist ein Ausschnitt mit erhaltener Poren- und Wandstruktur abgebildet. Oben rechts sind Brüche erkennbar. In der unteren REM-Aufnahme sind Deformationen der Poren- und Wandstruktur erkennbar.

Eine Bestimmung der Porengrößen wurde aus den REM-Aufnahmen vorgenommen. Dafür wurden ausschließlich Stellen der KOH-aktivierten inversen Kohlenstoff-Opale herangezogen, die optisch eine nach der KOH-Aktivierung erhaltene Poren- und Wandstruktur aufwiesen. Die erhaltenen Werte für die Porengrößen sind in Tabelle 6 aufgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 6: BET-Oberflächen und Porenvolumina der KOH-aktivierten inversen Kohlenstoff-Opale C₇₀₀ und C₂₄₀ berechnet aus Stickstoff-Physisorptionsmessdaten.

Probenbezeichnung	Mittlere Porengröße (nm)	Probenbezeichnung	Mittlere Porengröße (nm)
C ₇₀₀	696±42	C ₂₄₀	237±18
C ₇₀₀₋₁	711±98	C ₂₄₀₋₁	265±25
C ₇₀₀₋₂	742±63	C ₂₄₀₋₂	273±36
C ₇₀₀₋₄	755±69	C ₂₄₀₋₄	279±17
C ₇₀₀₋₆	753±73	C ₂₄₀₋₆	284±29
C ₇₀₀₋₈	778±75	C ₂₄₀₋₈	290±20
C ₇₀₀₋₁₀	785±60	C ₂₄₀₋₁₀	299±20
C ₇₀₀₋₁₂	774±70	C ₂₄₀₋₁₂	295±19
C ₇₀₀₋₁₄	773±88	C ₂₄₀₋₁₄	298±26
C ₇₀₀₋₁₆	785±145	C ₂₄₀₋₁₆	316±25
C ₇₀₀₋₁₈	747±68	C ₂₄₀₋₁₈	301±30
C ₇₀₀₋₂₀	762±82	C ₂₄₀₋₂₀	267±27
C ₇₀₀₋₂₂	762±65	C ₂₄₀₋₂₂	253±21

Die Porengrößen der KOH-aktivierten inversen Kohlenstoff-Opale, ausgehend von dem Kohlenstoff C₇₀₀, erfuhren durch die KOH-Aktivierung eine Weitung der Makroporen. Je mehr KOH für die Aktivierung eingesetzt wurde, desto größer wurden die Porengrößen. Dieser Trend stagniert in einem Bereich von 8-16 Äquivalenten KOH für den Kohlenstoff C₇₀₀. Für den Kohlenstoff C₂₄₀ ist ein steigender Trend der Porengröße durch die Erhöhung der KOH-Menge bis auf 16 Äquivalente erkennbar gewesen. Wurde die KOH-Menge weiter erhöht, wurden geringere Werte für die Porengrößen beider Kohlenstoffe als für die Aktivierung mit 16 Äquivalenten an KOH erhalten. Da nur Poren ausgemessen wurden, die nicht deformiert wurden, sind Fehler in der Auswertung der mittleren Porengröße zu erwarten. Erwartungsgemäß würde die mittlere Porengröße mit Erhöhung der KOH-Menge solange ansteigen, bis der Kohlenstoff komplett durch die KOH-Aktivierung abgebaut wurde. Die aus den Werten ersichtliche Weitung der Makroporen ergänzt die Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie, aus denen eine Weitung der Fenster zwischen den Makroporen ersichtlich wurde. Eine Weitung der Makroporen ist durch

einen über die KOH-Aktivierung bedingten sukzessiven Abbau des Kohlenstoffs auch durchaus denkbar.

4.2.2.2 KOH-Aktivierung unterschiedlich großer Monolithe

Die Größe der eingesetzten Monolithe könnte einen Einfluss auf die KOH-Aktivierung haben. Zur Überprüfung wurden 3-7 mm große inverse Kohlenstoff-Opale des Kohlenstoffs C_{240} verwendet, um sie mit den in Kapitel 4.2.2.2 dargestellten Ergebnissen für die 1-2 mm Monolithe zu vergleichen. Alle anderen Parameter blieben unverändert, sodass die KOH-Aktivierungen ebenfalls nach der in Kapitel 7.5.2 beschriebenen Prozedur durchgeführt wurden. Zum Vergleich wurden die Ansätze mit 6, 12 und 18 Gewichtsäquivalenten an KOH mit den größeren Monolithen reproduziert. Die von den 3-7 mm großen Monolithen ausgehenden KOH-aktivierten Proben tragen im Weiteren in ihrer Bezeichnung zusätzlich ein -G.

In Tabelle 7 sind die Ausbeuten der KOH-aktivierten inversen Kohlenstoff-Opale der größeren und kleineren Monolithe aufgeführt.

Tabelle 7: Erhaltene Ausbeuten nach der Aktivierung der inversen Kohlenstoff-Opale C_{240} mit unterschiedlichen Mengen an KOH und unterschiedlichen Monolithgrößen.

Probenbezeichnung	Ausbeute (mg)	Ausbeute (%)
C_{240-6}	344	46
$C_{240-6-G}$	402	54
C_{240-12}	275	37
$C_{240-12-G}$	268	36
C_{240-18}	77	10
$C_{240-18-G}$	150	20

Aus den Ausbeuten wird ersichtlich, dass eine KOH-Aktivierung mit größeren Monolithen eine größere Ausbeute lieferte. Für die KOH-Aktivierung mit 12 Gewichtsäquivalenten an KOH ist jedoch die Ausbeute geringer ausgefallen. Diese Abweichung könnte dadurch zustande gekommen sein, dass die KOH-aktivierten Proben leicht brüchig sind, wodurch trotz vorsichtigen Aufarbeitens ein Teil der Probe $C_{240-12-G}$ zerstört wurde und pulverförmig im Filter zurückblieb. Trotz dieser Tatsache war die Ausbeute der Probe $C_{240-12-G}$ in etwa so hoch wie die der Probe C_{240-12} , weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die eigentliche

4 Ergebnisse und Diskussion

Ausbeute höher gewesen sein muss. Außerdem zeigte die schwierige Aufarbeitung erneut die Brüchigkeit der Monolithe nach der KOH-Aktivierung. Die höheren Ausbeuten beim Einsatz größerer Monolithe könnten durch eine schlechtere Zugänglichkeit zum Innersten der inversen Kohlenstoff-Opale entstanden sein. Die wässrige KOH-Lösung muss für eine möglichst homogene Aktivierung gleichmäßig verteilt vorliegen. Durch die eher hydrophoben Eigenschaften der Monolithe könnte die Porenfüllung mit der hydrophilen Lösung jedoch erschwert sein. Im Fall größerer Monolithe ist das Porennetzwerk größer, wodurch der Weg für eine Porenfüllung länger ist und eine gute Verteilung der KOH-Lösung womöglich erschwert sein könnte. Deshalb könnten Teile des Kohlenstoffs weniger stark aktiviert und somit auch weniger stark abgebaut worden sein. Weiterhin könnten die Ausbeuten für die kleineren Monolithen auch fehlerbehaftet sein, da ein stabilitätsbedingtes Zerfallen der inversen Kohlenstoff-Opale bei der Aufarbeitung für kleine Monolithe eher zur Bildung eines Pulvers geführt haben könnte, welches teilweise im Filter zurückgeblieben sein könnte.

Zum weiteren Vergleich wurden Stickstoff-Physisorptionsuntersuchungen an den Proben C_{240-6-G}, C_{240-12-G} und C_{240-18-G} durchgeführt. (Anhang Kapitel 8.1: Abbildungen A1 und A2) Die daraus resultierten BET-Oberflächen und Porenvolumina sind zum Vergleich in Tabelle 8 dargestellt

Tabelle 8: BET-Oberflächen und Porenvolumina der KOH-aktivierten inversen Kohlenstoff-Opale C₂₄₀ mit unterschiedlichen Mengen an KOH und unterschiedlichen Monolithgrößen berechnet aus Stickstoff-Physisorptionsmessdaten.

Probenbezeichnung	BET-Oberfläche (m²·g⁻¹)	Porenvolumen (cm³·g⁻¹)
C ₂₄₀	290	0.16
C ₂₄₀₋₆	1732	0.83
C _{240-6-G}	1784	0.88
C ₂₄₀₋₁₂	2205	1.08
C _{240-12-G}	2158	1.03
C ₂₄₀₋₁₈	2654	1.59
C _{240-18-G}	2539	1.30

Im Vergleich sind die BET-Oberflächen und Porenvolumina der aus den größeren Monolithen resultierenden Proben ähnlich derer der kleineren Monolithe. Ein deutlicher Unterschied ist nicht erkennbar. Einzig nach einer Aktivierung mit 18 Gewichtsäquivalenten an KOH sind die aus den Stickstoff-Physisorptionsmessungen erhaltene BET-Oberfläche und das Porenvolumen etwas niedriger. Die vorher diskutierte schlechtere Zugänglichkeit ins Innere der inversen Kohlenstoff-Opale könnte eine mögliche Ursache dafür sein, jedoch scheinen die Monolithgrößen in den verwendeten Größen vergleichsweise ähnliche Ergebnisse bezüglich der für die Stickstoff-Physisorption zugänglichen Porosität zu haben.

Auch Quecksilberporosimetrieuntersuchungen wurden an den Proben C_{240-6-G}, C_{240-12-G} und C_{240-18-G} durchgeführt, um die Änderung der Makroporosität vergleichen zu können. (Anhang Kapitel 8.1: Abbildungen A3 und A4) In Tabelle 9 sind die daraus bestimmten Oberflächen und Porenvolumina aufgeführt.

Tabelle 9: Oberflächen und Porenvolumina der KOH-aktivierten inversen Kohlenstoff-Opale C₂₄₀ mit unterschiedlichen Mengen an KOH und unterschiedlichen Monolithgrößen berechnet aus Quecksilberporosimetriemessdaten.

Probenbezeichnung	Oberfläche (m²·g⁻¹)	Porenvolumen (cm³·g⁻¹)
C ₂₄₀	41	1.06
C ₂₄₀₋₆	69	1.78
C _{240-6-G}	69	1.67
C ₂₄₀₋₁₂	87	2.13
C _{240-12-G}	90	2.21
C ₂₄₀₋₁₈	109	2.59
C _{240-18-G}	104	2.42

Auch die aus Quecksilberporosimetriemessdaten bestimmten Oberflächen und Porenvolumina der Makroporen der aus den größeren Monolithen erhaltenen Proben gleichen nahezu den entsprechenden Werten der kleineren Monolithe. Erneut ist ein geringer Unterschied der beiden mit 18 Gewichtsäquivalenten an KOH aktivierten Proben erkennbar. Möglicherweise ist eine geringfügig schlechtere Zugänglichkeit ins Innere der inversen Kohlenstoff-Opale vorhanden. Im Vergleich der Ergebnisse der durchgeführten Experimente an 1-2 mm und 3-7 mm großen Monolithen liegt kein

4 Ergebnisse und Diskussion

deutlich erkennbarer Trend vor, somit kann daraus keine Extrapolation für größere Monolithe vorgenommen werden. Da nur vereinzelt geringfügig schlechtere Werte für die KOH-Aktivierung der größeren Monolithe erhalten wurden, kann für deutlich größere Monolithe nur eine schlechtere Aktivierung, also eine geringfügigere Bildung und Weitung von Poren, vermutet werden. Ebenso könnten ähnlich gute Ergebnisse für die KOH-Aktivierung noch größerer Monolithe erhalten werden.

4.2.2.3 KOH-Aktivierung in Korund-Gefäßen unterschiedlicher Größe

Während der durchgeführten Experimente für die KOH-Aktivierung ist ein signifikanter Einfluss der Porosität nach der KOH-Aktivierung in Abhängigkeit von der verwendeten Gefäßgröße festgestellt worden. Für die KOH-Aktivierung wurden offene Korund-Gefäße verwendet, welche eine Oberfläche von 29 cm^2 bzw. 54 cm^2 hatten (Abbildung 79).



Abbildung 79: Freigestellte Photographien der für die KOH-Aktivierung verwendeten Korund-Gefäße mit Oberflächen von 29 cm^2 (oben) und 54 cm^2 (unten).

Bei den ersten durchgeführten Versuchen wurde die Gefäßgröße für die KOH-Aktivierung zwar dokumentiert, jedoch nicht berücksichtigt. Inverse Kohlenstoff-Opale mit etwa 270 nm großen Makroporen (im Folgenden mit C_{270-2} gekennzeichnet) wurden dabei mit 1-10 Gewichtsäquivalenten an KOH aktiviert. Die aktivierten Proben wurden mit $C_{270-2-X}$ gekennzeichnet, wobei X für die zur KOH-Aktivierung verwendeten Gewichtsäquivalenten an KOH steht. Die verwendete Menge an inversen Kohlenstoff-Opalen pro Versuch betrug wie für alle anderen in dieser Arbeit diskutierten durchgeführten KOH-Aktivierungen 750 mg . Die Aktivierung wurde ebenfalls nach der in Kapitel 7.5.2 beschriebenen Prozedur durchgeführt.

Die erhaltenen KOH-aktivierten inversen Kohlenstoff-Opale der ersten durchgeführten Versuche wurden ausschließlich durch Stickstoff-Physisorptions-

experimente untersucht (Anhang Kapitel 8.1: Abbildungen A5 und A6). Die daraus erhaltenen BET-Oberflächen und Porenvolumina sind in Tabelle 10 aufgeführt

Tabelle 10: BET-Oberflächen und Porenvolumina der KOH-aktivierten inversen Kohlenstoff-Opale C_{270} mit unterschiedlichen Mengen an KOH und unterschiedlich großen offenen Korund-Gefäßen berechnet aus Stickstoff-Physisorptionsmessdaten. Die ohne * gekennzeichneten Proben wurden in offenen Korund-Gefäßen mit einer Oberfläche von 29 cm^2 KOH-aktiviert, wohingegen die mit * gekennzeichneten Proben in solchen mit einer Oberfläche von 54 cm^2 KOH-aktiviert wurden.

Probenbezeichnung	BET-Oberfläche ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Porenvolumen ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
C_{270-2}	227	0.16
$C_{270-2-1}$	1050	0.47
$C_{270-2-2}$	1305	0.59
$C_{270-2-3}$	1416	0.63
$C_{270-2-4}$	1527	0.78
$C_{270-2-5}^*$	1223	0.59
$C_{270-2-6}^*$	1399	0.65
$C_{270-2-7}$	1957	0.91
$C_{270-2-8}$	2167	1.04
$C_{270-2-9}^*$	1860	0.87
$C_{270-2-10}^*$	1952	0.93

Die Proben $C_{270-2-5}$, $C_{270-2-6}$, $C_{270-2-9}$ und $C_{270-2-10}$ wurden in offenen Korund-Gefäßen mit einer Oberfläche von 54 cm^2 KOH-aktiviert, wohingegen die Proben $C_{270-2-1}$, $C_{270-2-2}$, $C_{270-2-3}$, $C_{270-2-4}$, $C_{270-2-7}$ und $C_{270-2-8}$ in solchen mit einer Oberfläche von 29 cm^2 KOH-aktiviert wurden. Bei gleichbleibender Gefäßgröße stiegen die erhaltene BET-Oberfläche und das Porenvolumen nach der KOH-Aktivierung mit Erhöhung der KOH-Menge. Diese Beobachtung wurde auch für alle anderen in dieser Arbeit diskutierten KOH-Aktivierungs-Versuche gemacht und war demnach erwartungsgemäß. Jedoch lagen im Vergleich zwischen den Gefäßgrößen die BET-Oberflächen und Porenvolumina der in den größeren Gefäßen aktivierten Proben, sofern alle Parameter gleich blieben und ausschließlich die KOH-Menge erhöht werden würde, deutlich niedriger als zu erwarten wäre. Verdeutlicht wird dieser Unterschied durch

4 Ergebnisse und Diskussion

die graphischen Auftragungen der Werte aus Tabelle 10, welche in Abbildung 80 bzw. 81 zu sehen sind.

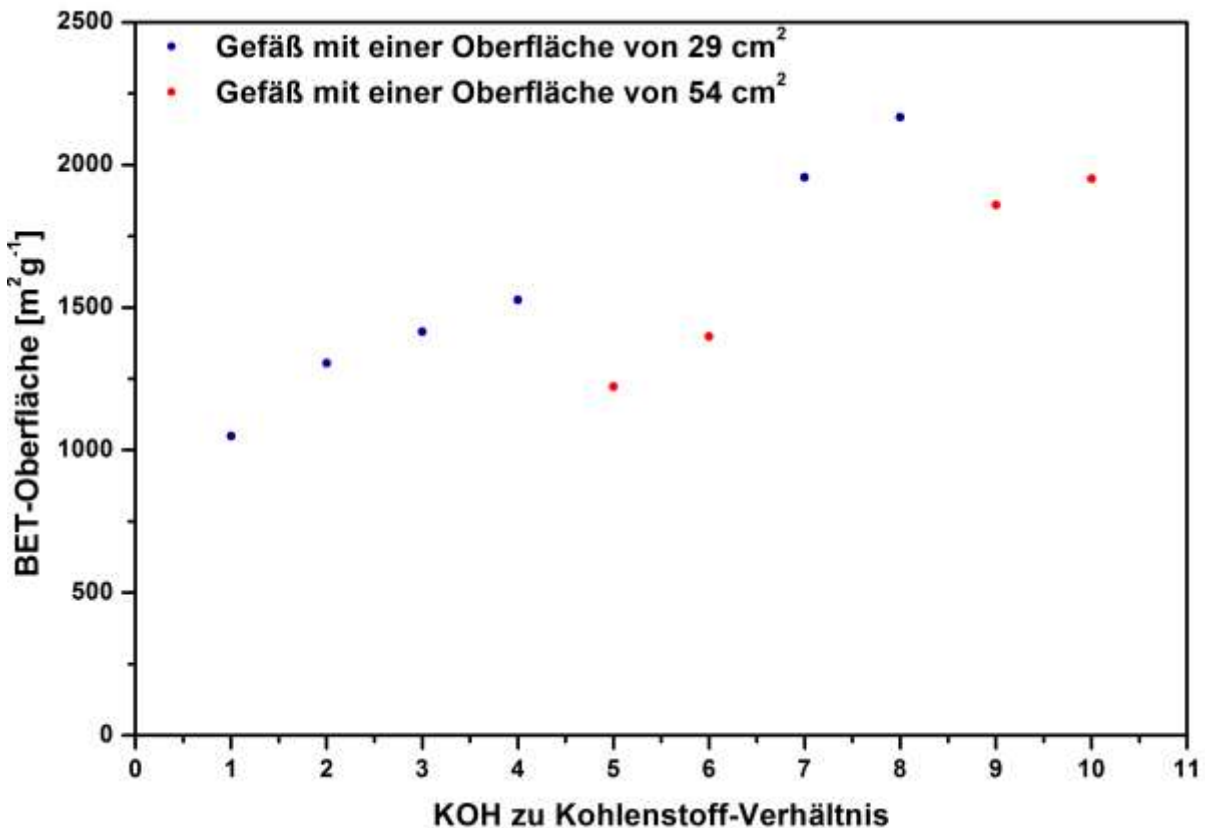


Abbildung 80: Auftragung der BET-Oberflächen der KOH-aktivierten inversen Kohlenstoff-Opale des Kohlenstoffs C₂₇₀ mit unterschiedlichen Mengen an KOH und unterschiedlich großen offenen Korund-Gefäßen berechnet aus Stickstoff-Physisorptionsmessdaten. Blaue Messpunkte: Aktivierung in offenen Korund-Gefäßen mit einer Oberfläche von 29 cm², rote Messpunkte: Aktivierung in offenen Korund-Gefäßen mit einer Oberfläche von 54 cm². Die aufgetragenen Werte sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Die KOH-aktivierten Proben, welche in Gefäßen gleicher Größe durchgeführt wurden, zeigten sowohl für die BET-Oberflächen (Abbildung 80), als auch für die Porenvolumina (Abbildung 81) einen linearen Anstieg mit Erhöhung der KOH-Menge. Wird zwischen den beiden Gefäßgrößen verglichen, wird eine Diskrepanz deutlich, welche sich in einer verschobenen linearen Steigung mit Erhöhung der KOH-Menge zu kleineren Werten bemerkbar macht. Somit scheint der Prozess der KOH-Aktivierung in den Gefäßen nicht gleichermaßen stark abgelaufen zu sein. Die eingesetzten Mengen an inversen Kohlenstoff-Opalen betragen immer unabhängig von der eingesetzten Gefäßgröße 750 mg und die KOH-Menge wurde immer der Kohlenstoff-Menge angepasst. Der verfügbare Platz in dem Gefäß mit einer Oberfläche von 54 cm² könnte für die Ansatzgröße dafür gesorgt haben, dass das

gelöste KOH zu weit verteilt auf der Gefäßoberfläche vorlag, sodass das vorhandene KOH nicht gleichermaßen mit den inversen Kohlenstoff-Opalen wie in dem Gefäß mit einer Oberfläche von 29 cm^2 reagiert haben könnte. Denkbar wäre auch, dass ein gewisser Teil des vorhandenen KOHs während der KOH-Aktivierung in keinem Kontakt mit den inversen Kohlenstoff-Opalen stand, wodurch die Verschiebung in der linearen Steigung in der Auftragung der BET-Oberfläche bzw. des Porenvolumens gegen die KOH-Menge erklärt werden könnte. Alle anderen in dieser Arbeit diskutierten KOH-Aktivierungen wurden in Gefäßen mit einer Oberfläche von 29 cm^2 durchgeführt.

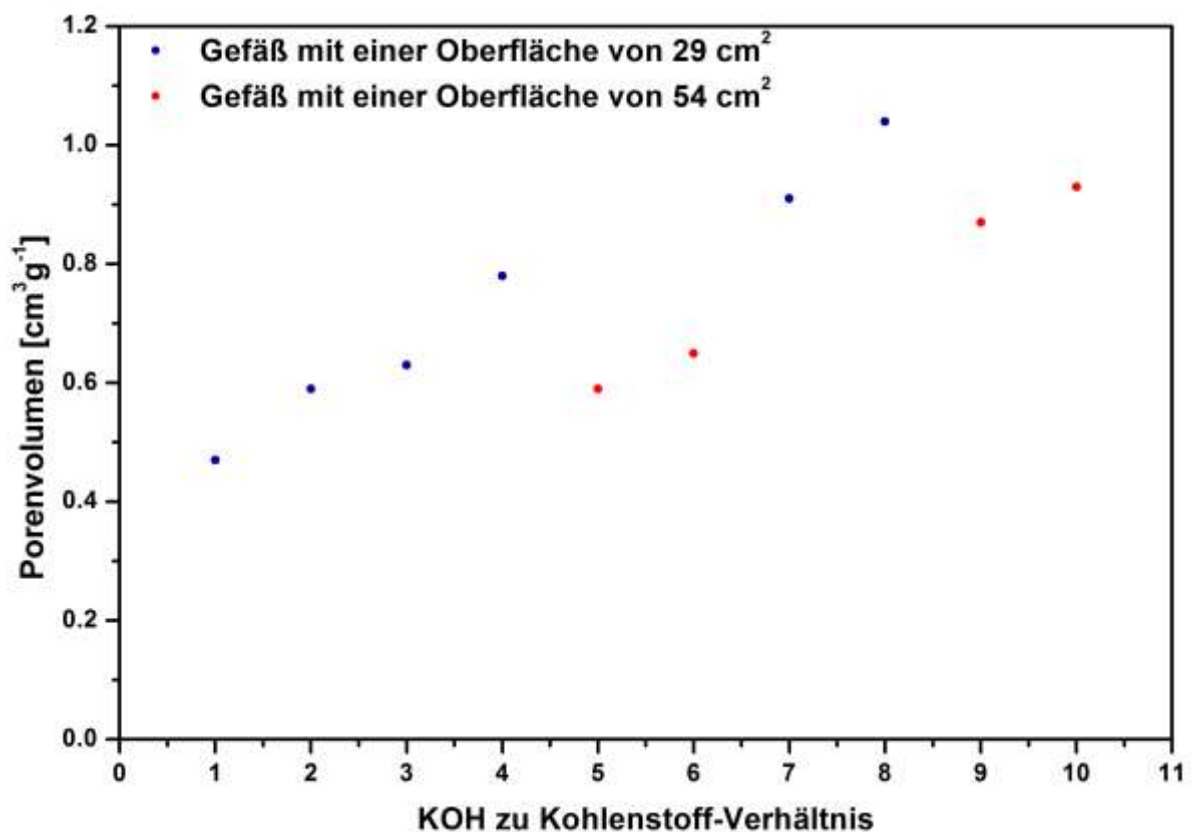


Abbildung 81: Auftragung der Porenvolumina der KOH-aktivierten inversen Kohlenstoff-Opale des Kohlenstoffs C_{270} mit unterschiedlichen Mengen an KOH und unterschiedlich großen offenen Korund-Gefäßen berechnet aus Stickstoff-Physisorptionsmessdaten. Blaue Messpunkte: Aktivierung in offenen Korund-Gefäßen mit einer Oberfläche von 29 cm^2 , rote Messpunkte: Aktivierung in offenen Korund-Gefäßen mit einer Oberfläche von 54 cm^2 . Die aufgetragenen Werte sind in Tabelle 10 aufgeführt.

4.2.3 Zusammenfassung der KOH-Aktivierung

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch die KOH-Aktivierung neben der Änderung der Porosität im Mikro- und Mesoporenbereich auch eine einhergehende

4 Ergebnisse und Diskussion

Änderung der Porosität im Makroporenbereich erfolgte. Neue Poren im Mikro- und Mesoporenbereich werden durch die KOH-Aktivierung generiert, wobei vorhandene und neu generierte Poren außerdem geweitet werden. Auch die Makroporen und deren Fenster erfahren eine Vergrößerung. Durch Anpassung der eingesetzten KOH-Menge konnten die Porenvolumina und Oberflächen aller vorhandenen Poren gleichzeitig und gezielt, sehr signifikant verändert werden. Die Makroporenstruktur blieb nach der KOH-Aktivierung erhalten, wobei jedoch domänenweise Brüche, Risse und Deformationen der Struktur entstanden, deren Ausmaß mit Erhöhung der KOH-Menge stieg. Die strukturelle Integrität der inversen Kohlenstoff-Opale litt durch die KOH-Aktivierung, wodurch eine Handhabung von monolithischen Proben erschwert werden kann. Bereits durch leichte Berührungen besteht für mit 12 Gewichts-äquivalenten aktivierte Proben die Gefahr eines Bruchs. Im Vergleich konnten für beide inversen Kohlenstoff-Opal-Proben C₇₀₀ und C₂₄₀ sehr ähnliche Ergebnisse für die KOH-Aktivierung mit unterschiedlichen Mengen an KOH erzielt werden. Sowohl die Oberflächen als auch die Porenvolumina der Mikro- und Mesoporen und der Makroporen wurden durch die KOH-Aktivierung für beide Proben in sehr ähnlichem Maße verändert. Die Änderung der Porosität in den genutzten Porengrößenbereichen scheint unabhängig von den Makroporengrößen zu sein.

Ein enormer Zuwachs der Porenvolumina könnte für die thermochemische Wärmespeicherung ausgenutzt werden. Dabei könnte im Falle der Makroporen mehr Volumen für die entsprechenden Salze zur Steigerung der Energiedichte geschaffen werden. Eine Erhöhung des Mikro- und Mesoporenanteils könnte den Gastransport für die Hydratisierung begünstigen oder einen symbiotischen Beitrag durch einen positiven enthalpischen Sorptionsprozess zur Energiedichte leisten. Da die strukturelle Integrität des Kohlenstoffs durch die Aktivierung verringert wird, ist ein Kompromiss aus Erhöhung der Gesamtporosität und der Stabilität für eine Imprägnierung mit Salzen zwingend notwendig. Aus diesem Grund musste durch Imprägnierungsversuche eine optimale KOH-Menge für die Aktivierung herausgearbeitet werden, damit die mögliche Energiedichte maximiert und gleichzeitig ein stabiles Kompositmaterial erhalten wird. Die entsprechenden Versuche sind in Kapitel 4.4.1 diskutiert worden.

4.3 Hierarchisch strukturierte MCM-41-CPGs

Alle in dieser Arbeit verwendeten CPGs wurden von der Arbeitsgruppe ENKE aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig zur Verfügung gestellt. Die Methoden zur Herstellung von CPGs wurden in Kapitel 1.3.2 vorgestellt.

Die erhaltenen CPGs waren alle ausschließlich makroporös bzw. im Falle von Poren etwas unter 50 nm mesoporös und enthielten keine Poren im Bereich von Mikro- oder kleineren Mesoporen. Um Materialien herzustellen, welche mit den zuvor vorgestellten hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opalen hinsichtlich ihrer Eigenschaften als Trägermaterialien für die thermochemische Energiespeicherung verglichen werden konnten, wurden die erhaltenen CPGs postsynthetisch hierarchisch strukturiert. Für dieses Vorhaben wurde eine pseudomorphe Transformation der CPGs mit CTAB als SDA durchgeführt, um das unporöse Wandmaterial der CPGs zu einer mesoporösen MCM-41-Struktur umzuwandeln, wobei die makroskopische Morphologie der CPGs erhalten bleiben sollte. Der genauere Ablauf der pseudomorphen Transformation ist in Kapitel 1.3.2.2 beschrieben.

Für alle durchgeführten pseudomorphen Transformationen wurde das CTAB gemäß Kapitel 7.6.1 in demineralisiertem Wasser gelöst und mit Hilfe eines Ionenaustauschers in eine CTAOH-Lösung überführt. Alle weiteren Teilschritte wurden gemäß Kapitel 7.6.2 durchgeführt. Alle pseudomorphen Transformationen wurden in dicht verschließbaren Schraubdeckelgläsern durchgeführt. Diese wurden mit dem entsprechenden CPG und der CTAOH-Lösung gefüllt und verschlossen frei von Bewegungen jeweils für 96 Stunden bei 120 °C thermisch behandelt. Nach dem anschließenden Filtrieren und Waschen des erhaltenen Feststoffs wurde dieser bei 80 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet und zuletzt thermisch calciniert. Die Calcination erfolgte durch Aufheizen der Probe mit einer Heizrate von 1 °C·min⁻¹ auf eine Temperatur von 550 °C, welche für 5 Stunden gehalten wurde. Daraufhin folgte abschließend das Abkühlen der Proben auf Raumtemperatur.

4.3.1 Pseudomorphe Transformation - Einfluss der CTAOH-Menge

Für die ersten Versuche zur pseudomorphen Transformation wurde eine Charge eines CPGs verwendet, welche nach Herstellerangaben Ausgangsporen mit Größen von 139 nm aufweisen sollte. Aus diesem Grund wurden die CPGs im Weiteren als CPG₁₃₉ bezeichnet. Die Ergebnisse werden im Folgenden diskutiert.

4 Ergebnisse und Diskussion

Jeweils 500 mg der Partikel wurden mit variiert Menge an CTAOH-Lösung wie zuvor beschrieben pseudomorph transformiert. Die eingesetzten Mengen an CTAOH-Lösung und die entsprechenden Probenbezeichnungen sind der Tabelle 11 zu entnehmen.

Tabelle 11: CTAOH-Lösungs-Menge für die Ansätze der pseudomorphen Transformationen von CPG₁₃₉ mit entsprechenden Probenbezeichnungen.

Probenbezeichnung	CTAOH-Lösung (0.08 mol/L) (mL)
CPG ₁₃₉₋₁	4.2
CPG ₁₃₉₋₂	8.4
CPG ₁₃₉₋₃	12.6
CPG ₁₃₉₋₄	16.8
CPG ₁₃₉₋₅	21.0
CPG ₁₃₉₋₆	25.2
CPG ₁₃₉₋₇	29.4

Die nach der pseudomorphen Transformation erhaltenen Proben wurden auf ihre Mesoporosität mittels Stickstoff-Physisorptionsexperimenten untersucht. In Abbildung 82 sind die Isothermen des Ausgangs-CPGs und der pseudomorph transformierten Proben zu sehen.

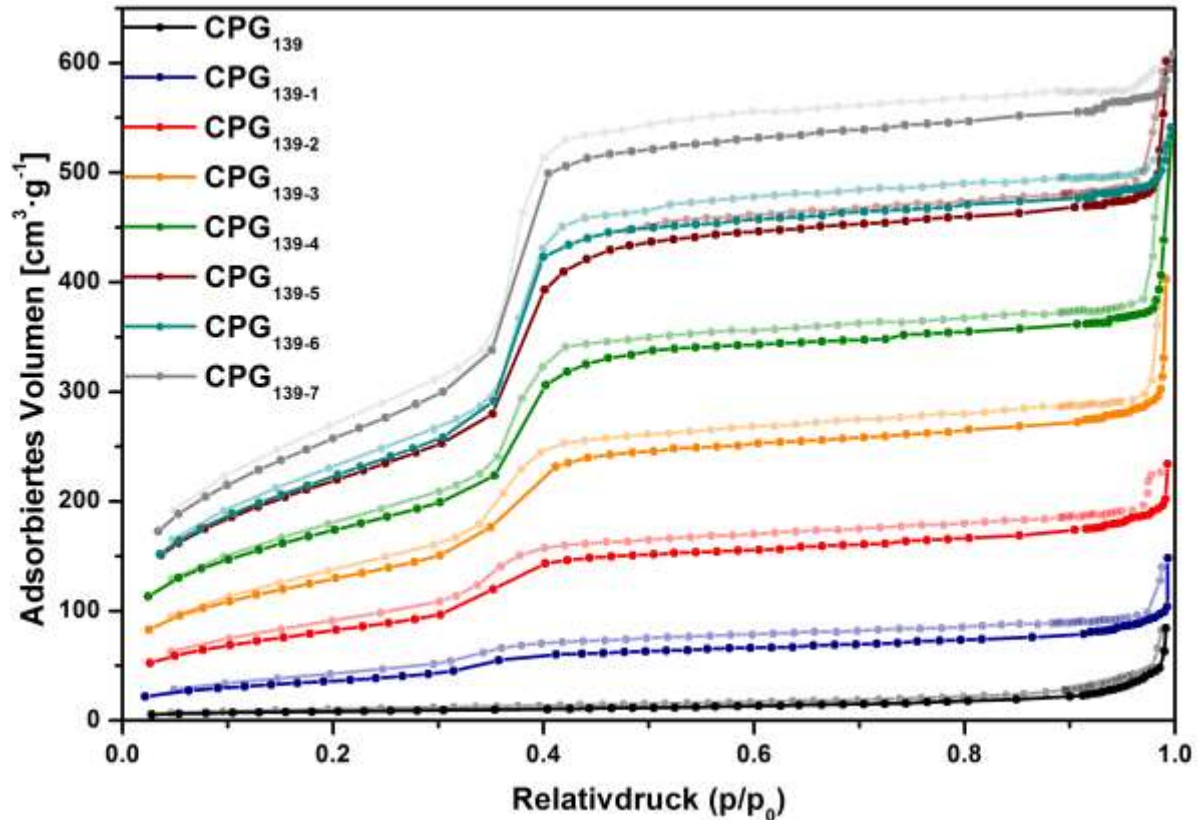


Abbildung 82: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) des porösen Ausgangsglases CPG₁₃₉ und der mit unterschiedlicher Menge an CTAOH-Lösung pseudomorph transformierten Ansätze.

Die Isotherme des CPG₁₃₉ hat die Form einer Typ-II-Isotherme, welche für unporöse bzw. makroporöse Materialien typisch ist. Dieser Verlauf ist erwartungsgemäß, da das poröse Ausgangsglas ausschließlich Makroporen enthalten sollte. Nach der pseudomorphen Transformation ist eine deutliche Veränderung der Isothermen zu sehen. Alle pseudomorph transformierten Proben haben Isothermen-Verläufe, welche einer Typ-IV(b)-Isotherme ähneln. Je mehr CTAOH-Lösung verwendet wurde, desto stärker ist der Anstieg bei $p/p_0 = 0.3-0.4$ zu erkennen. Aus diesem Verhalten kann aus den Isothermen auf eine zunehmende Ausbildung von kleinen Mesoporen durch Erhöhung der CTAOH-Menge geschlossen werden. Mit steigender Menge an CTAOH-Lösung ist auch bei den ersten Messpunkten schon ein hohes adsorbiertes Volumen an Stickstoff zu verzeichnen. Dieses kommt durch die Ausbildung von Stickstoff-Monolagen zustande und kann nicht nur durch Mikroporen, sondern auch durch eine große Menge an Mesoporen (und damit verbunden eine deutlich vergrößerte innere Oberfläche) verursacht werden. Alle Isothermen weisen außerdem Hysteresen auf. Diese kommen durch eine verzögerte Adsorption in den entstandenen Mesoporen im Gegensatz zur Desorption zustande. Der Grund für die

4 Ergebnisse und Diskussion

verzögerte Adsorption ist in Kapitel 3.1.1 näher beschrieben. Weiterhin könnten die Gleichgewichtszeiten für die Messungen zu gering gewesen sein, wodurch geringfügige Fehler aufgetreten sein könnten. Der Verlauf der Isothermen der pseudomorph transformierten Gläser entspricht dem eines auf klassischem Wege hergestellten MCM-41-Materials.⁴⁰

Mit Hilfe des NLDFT-Kernels N_2 at 77 K on silica (cylindr. pores, NLDFT adsorption branch model) wurden die Porengrößenverteilungen der pseudomorph transformierten porösen Gläser des Ausgangsglases CPG_{139} bestimmt, welche in Abbildung 83 dargestellt sind.

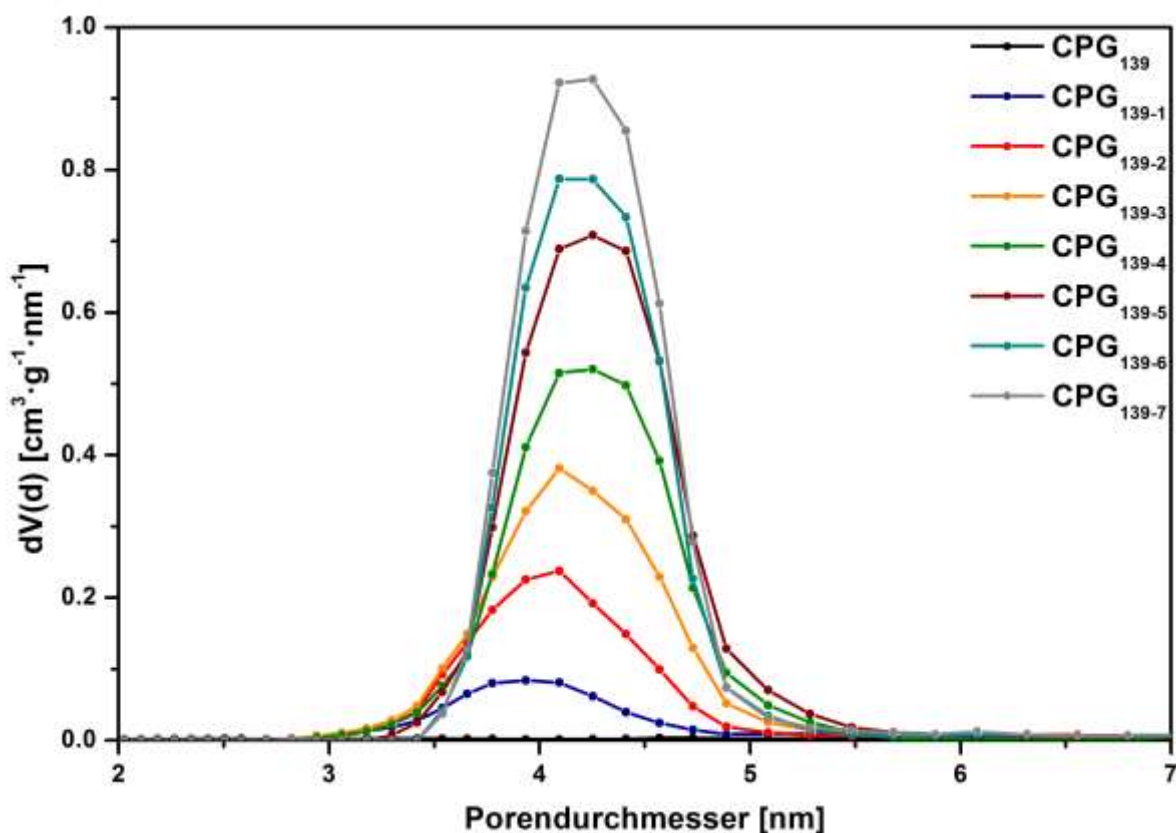


Abbildung 83: Porengrößenverteilungen der pseudomorph transformierten porösen Gläser des Ausgangsglases CPG_{139} mit unterschiedlicher Menge an CTAOH-Lösung ermittelt aus Stickstoff-Physisorptionsmessungen (77 K) mit Hilfe des NLDFT-Kernels N_2 at 77 K on silica (cylindr. pores, NLDFT adsorption branch model).

Die Porengrößenverteilung des Ausgangsglases CPG_{139} zeigt, wie es die entsprechende Isotherme vermuten ließ, dass das Material in Bezug auf die für die Stickstoff-Physisorption zugänglichen Poren de facto unporös war. Nach der pseudomorphen Transformation entstanden Mesoporen in einer Größenordnung von etwa 4.1 nm, die für durch CTAB hergestellte MCM-41-Materialien typisch sind.

Durch Erhöhung der eingesetzten Menge an CTAOH-Lösung konnte die Menge an erhaltenen Mesoporen nach der pseudomorphen Transformation sukzessive erhöht werden. Die Porengrößenverteilungen sind unabhängig von der eingesetzten CTAOH-Menge alle sehr schmal und einheitlich. Eine deutliche Verschiebung zwischen den Porengrößenverteilungen der pseudomorph transformierten Proben ist nicht zu erkennen.

Aus den Daten der Stickstoff-Physisorptionsexperimente wurden außerdem die BET-Oberflächen und Porenvolumina ermittelt, welche in Tabelle 12 zu sehen sind.

Tabelle 12: BET-Oberflächen und Porenvolumina der pseudomorph transformierten porösen Gläser des Ausgangsglases CPG₁₃₉ berechnet aus Stickstoff-Physisorptionsmessdaten.

Probenbezeichnung	BET-Oberfläche (m²·g⁻¹)	Porenvolumen (cm³·g⁻¹)	Porendurchmesser (nm)
CPG ₁₃₉	30	0.05	-
CPG ₁₃₉₋₁	136	0.13	4.0
CPG ₁₃₉₋₂	301	0.28	4.1
CPG ₁₃₉₋₃	469	0.43	4.1
CPG ₁₃₉₋₄	624	0.57	4.2
CPG ₁₃₉₋₅	787	0.73	4.2
CPG ₁₃₉₋₆	804	0.75	4.2
CPG ₁₃₉₋₇	934	0.87	4.2

Auch die Werte für die BET-Oberflächen und die Porenvolumina erfuhren einen deutlichen Anstieg nach der pseudomorphen Transformation in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an CTAOH-Lösung. Da die Porengröße der erzeugten Poren sich nicht durch die CTAOH-Menge geändert hat, kann also über die CTAOH-Menge der Grad der pseudomorphen Transformation und damit einhergehend die Ausbildung von monomodal verteilten Mesoporen kontrolliert eingestellt werden. Der höchste erreichte Wert für die BET-Oberfläche von 934 m²·g⁻¹ wurde für die Probe CPG₁₃₉₋₇ erzielt. Kommerziell erhältliches MCM-41 besitzt eine BET-Oberfläche von etwas über 1000 m²·g⁻¹.¹⁴⁵ Somit konnte eine nahezu vollständige Transformation der Wandstruktur vermutet werden. Eine weitere Erhöhung der CTAOH-Menge war durch die Gefäßgröße limitiert. Bei Verwendung eines Gefäßes mit größeren

4 Ergebnisse und Diskussion

Dimensionen konnte keine Steigerung der BET-Oberfläche und des Porenvolumens erzielt werden.

Um den Einfluss der pseudomorphen Transformation auf die Makroporosität zu überprüfen, wurden Quecksilberporosimetrieuntersuchungen durchgeführt (Abbildung 84).

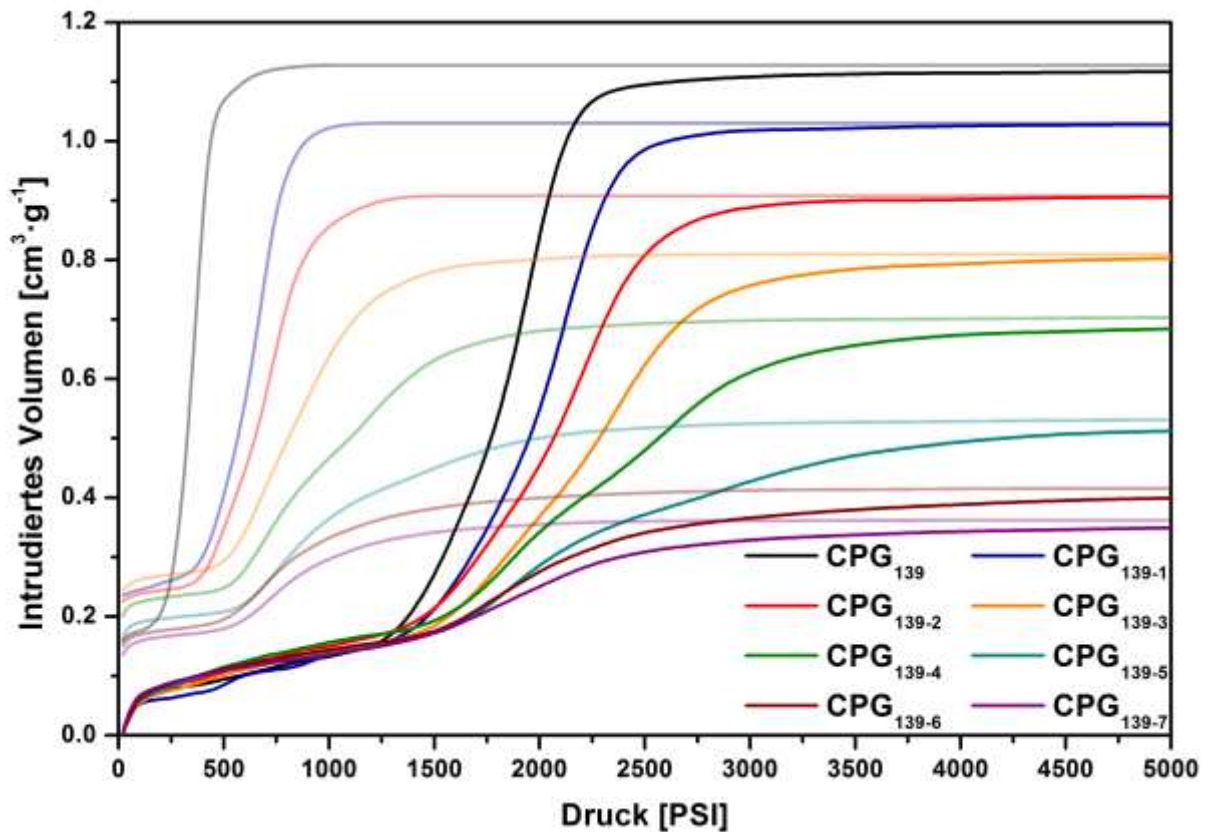


Abbildung 84: Durch Quecksilberporosimetriemessungen erhaltene Intrusions- und Extrusionskurven der mit unterschiedlicher Menge an CTAOH-Lösung pseudomorph transformierten porösen Gläser des Ausgangsglases CPG₁₃₉.

Der Kurvenverlauf für das Ausgangsglas CPG₁₃₉ zeigt eine anfängliche steile und anschließend abflachende Steigung, die für das Füllen zwischenpartikulären Volumens sprechen kann. Ab etwa 1250 PSI kommt es zu einer steilen Steigung, die bei etwa 1800 PSI weiter zunimmt, bis es bei etwa 2250 PSI zu einer Wende kommt und die Steigung stark abflacht und die Intrusionskurve zu einem Plateau zuläuft. Dieser Verlauf entspricht einer nicht gänzlich monomodalen Porengrößenverteilung, welche zu größeren Porengrößen etwas breiter ausläuft. Kann der beschriebene Verlauf etwa durch zwei sichtlich trennbare ineinander übergehende sigmoidale Verläufe beschrieben werden, kann von einer bimodalen Porengrößenverteilung ausgegangen werden. Zwischen der Extrusion und der Intrusion ist deutlich eine

Hysterese erkennbar und ein Teil des Quecksilbers bleibt in der Porenstruktur nach der Extrusion gefangen. Mögliche dafür verantwortliche Ursachen wurden in Kapitel 3.1.2 diskutiert. Wird das Material pseudomorph transformiert, wird das intrudierte Volumen des Quecksilbers mit zunehmender verwendeter CTAOH-Menge verringert und sowohl die Intrusions- als auch die Extrusionskurve zu höheren Drücken verschoben. Daraus wird deutlich, dass die Größen der Makroporen durch die pseudomorphe Transformation verkleinert werden und auch das Makroporenvolumen verringert wird.

Die aus den Quecksilberporosimetrieuntersuchungen resultierenden Porengrößenverteilungen sind in Abbildung 85 dargestellt.

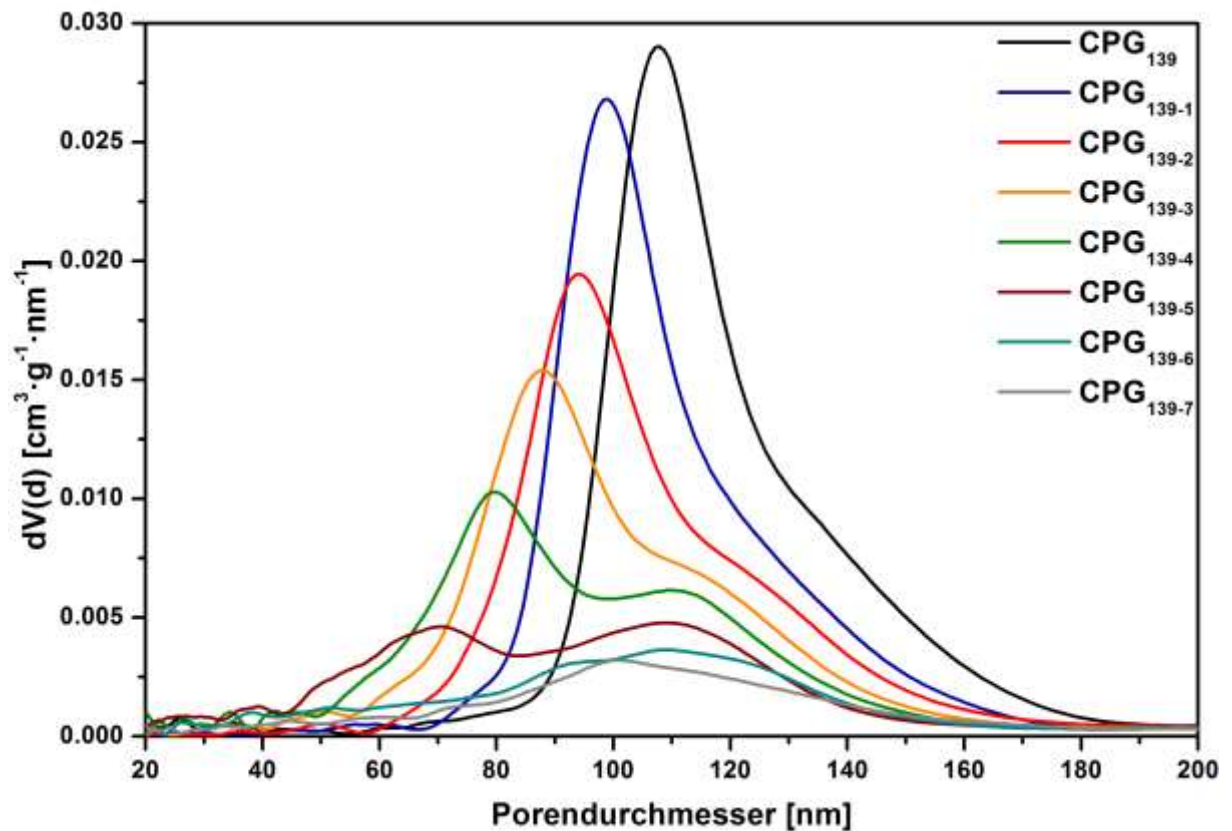


Abbildung 85: Porengrößenverteilungen der mit unterschiedlicher Menge an CTAOH-Lösung pseudomorph transformierten porösen Gläser des Ausgangsglases CPG₁₃₉ ermittelt aus Quecksilberporosimetriemessdaten.

Die Makroporengrößenverteilung des Materials CPG₁₃₉ verläuft über einen steilen Anstieg bis zu einem Maximum von 108 nm mit einem anschließenden Gefälle, welches eine Schulter aufweist. Aus diesem Grund ist die Porengrößenverteilung des Ausgangsglases nicht als monomodal einzustufen. Nach der pseudomorphen Transformation ist in Abhängigkeit der verwendeten Menge an CTAOH-Lösung eine

4 Ergebnisse und Diskussion

sukzessive Verschiebung der kompletten Porengrößenverteilung hin zu kleineren Poren zu sehen. Das Maximum des porösen Glases von 108 nm verschiebt sich zu 99 nm für die Probe CPG₁₃₉₋₁ und bis hin zu 72 nm für die Probe CPG₁₃₉₋₅. Für die Proben CPG₁₃₉₋₆ und CPG₁₃₉₋₇ ist der entsprechende Peak nicht mehr vorhanden. Außerdem wird die Fläche unter der Kurve der Porengrößenverteilung, woraus sich das Makroporenvolumen bestimmen lässt, mit zunehmender CTAOH-Menge ebenfalls sukzessive verringert. Da die zuvor unporöse Wand des CPG₁₃₉ durch die pseudomorphe Transformation in eine hochporöse MCM-41-Struktur umgewandelt wurde, ist die Verkleinerung der Makroporen und die Verringerung des Makroporenvolumens durch die unterschiedlichen Wanddichten vor und nach der pseudomorphen Transformation zu begründen (beschrieben in Kapitel 1.3.2.2). Die Umwandlung der Wand des porösen Ausgangsglases kann nur soweit ablaufen, bis sie entweder komplett in eine MCM-41-Struktur umgewandelt wurde oder kein Volumen mehr zur Verfügung steht, um eine Schwellung der Wand durch die Umwandlung in MCM-41 zu kompensieren.

Die aus den Quecksilberporosimetrieexperimenten ermittelten Oberflächen und Porenvolumina sind in Tabelle 13 aufgeführt. Die schon aus der Verkleinerung der Fläche unter den Porengrößenverteilungen erschlossene Verringerung des Makroporenvolumens spiegelt sich in den Werten in Tabelle 13 wider.

Tabelle 13: Oberflächen und Porenvolumina der pseudomorph transformierten porösen Gläser des Ausgangsglases CPG₁₃₉ berechnet aus Quecksilberporosimetriemessdaten.

Probenbezeichnung	Oberfläche (m²·g⁻¹)	Porenvolumen (cm³·g⁻¹)	Porendurchmesser (nm)
CPG ₁₃₉	36	0.97	108
CPG ₁₃₉₋₁	35	0.86	99
CPG ₁₃₉₋₂	31	0.72	94
CPG ₁₃₉₋₃	29	0.64	87
CPG ₁₃₉₋₄	35	0.54	80
CPG ₁₃₉₋₅	29	0.39	72
CPG ₁₃₉₋₆	23	0.27	-
CPG ₁₃₉₋₇	17	0.21	-

Je mehr CTAOH-Lösung für die pseudomorphe Transformation verwendet wird, desto stärker wird das Makroporenvolumen verringert. Das Makroporenvolumen wurde dabei von $0.97 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ auf $0.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ reduziert. Auch die Makroporenoberfläche wurde insgesamt verringert. Da die Ausbildung der hochporösen MCM-41-Struktur mit einer Schwellung der Porenwände einhergeht und diese durch das Makroporenvolumen kompensiert werden sollte, müsste sich das Makroporenvolumen idealerweise in dem gleichen Maße verringern, in welchem das Porenvolumen, welches durch die neu entstandenen Mesoporen entsteht, erhöht wird. Um das zu überprüfen, wurde jeweils die Summe aus dem Mesoporenvolumen, welches aus den für die Stickstoff-Physisorption zugänglichen Poren ermittelt wurde (N_2 -Porenvolumen) und dem Makroporenvolumen, welches aus den für die Quecksilberporosimetrie zugänglichen Poren ermittelt wurde (Hg-Porenvolumen), gebildet. Die erhaltenen gesamten Porenvolumina für das Ausgangsglas CPG_{139} und die pseudomorph transformierten Proben mit unterschiedlichen Mengen an CTAOH-Lösung sind in Tabelle 14 aufgelistet.

Tabelle 14: Porenvolumina der pseudomorph transformierten porösen Gläser des Ausgangsglases CPG_{139} berechnet aus Stickstoff-Physisorptionsmessdaten (N_2 -Porenvolumen), Quecksilberporosimetriemessdaten (Hg-Porenvolumen) und die Summe aus beiden Messdaten (Gesamtes Porenvolumen).

Proben- bezeichnung	N_2- Porenvolumen ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Hg- Porenvolumen ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Gesamtes Porenvolumen ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
CPG_{139}	0.05	0.97	1.02
CPG_{139-1}	0.13	0.86	0.99
CPG_{139-2}	0.28	0.72	1.00
CPG_{139-3}	0.43	0.64	1.07
CPG_{139-4}	0.57	0.54	1.11
CPG_{139-5}	0.73	0.39	1.12
CPG_{139-6}	0.75	0.27	1.02
CPG_{139-7}	0.87	0.21	1.08

Im Vergleich hatten das Ausgangsglas CPG_{139} und die entsprechenden pseudomorph transformierten Proben alle sehr ähnliche gesamte Porenvolumina, wodurch die zuvor erfolgte Annahme bestätigt werden konnte. Geringe Unterschiede

4 Ergebnisse und Diskussion

sind durch das Zusammenführen von Werten zweier Messmethoden nicht auszuschließen. Außerdem wird bei der pseudomorphen Transformation die Porenwand eines Glases lokal aufgelöst und sofort an gleicher Stelle als MCM-41 aufgebaut. In geringem Maße kann das aufgelöste Material an anderer Stelle außerhalb der Porenstruktur des Glases als MCM-41 abgeschieden werden.

Mit dem Begriff pseudomorphe Transformation wird eine Änderung der inneren Struktur bei Erhaltung der makroskopischen Struktur impliziert. Um den Erhalt der makroskopischen Struktur zu überprüfen wurden REM-Aufnahmen der Proben CPG₁₃₉ und CPG₁₃₉₋₇ gemacht (Abbildung 86).

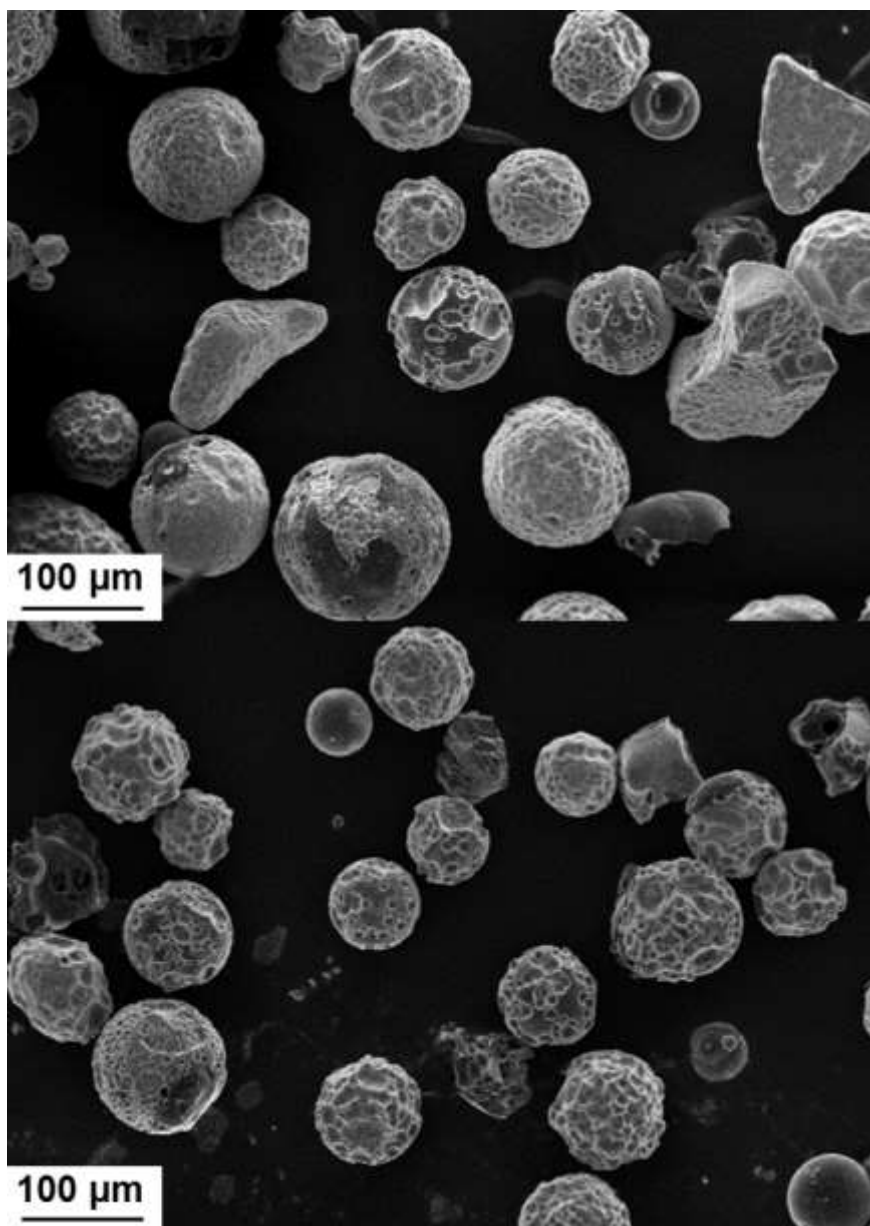


Abbildung 86: REM-Aufnahmen der Probe CPG₁₃₉ (oben) und CPG₁₃₉₋₇ (unten). Auf den Aufnahmen ist die Morphologie der Partikel erkennbar.

In der oben dargestellten REM-Aufnahme kann die Morphologie der Partikel vor der pseudomorphen Transformation gesehen werden. Hauptsächlich waren die Partikel kugelförmig, jedoch lagen auch Partikel ohne besondere Struktur vor. Weiterhin lagen die Partikel in einer ähnlichen Größenordnung um 100 µm vor. Die untere REM-Aufnahme wurde von der Probe CPG₁₃₉₋₇ aufgenommen und zeigt den Erhalt der Morphologie nach der pseudomorphen Transformation mit gleichbleibenden Partikelgrößen. Demnach scheint die Transformation nur innerhalb der Partikel stattgefunden zu haben, weshalb die Transformation als pseudomorph bezeichnet werden kann.

Zur weiteren Untersuchung der Porenstruktur wurden REM-Aufnahmen gemacht, auf denen die Makroporenstruktur der Partikel erkennbar ist. Diese sind in Abbildung 87 zu sehen. Deutlich ist eine sukzessive Schwellung der Makroporenwände nach der pseudomorphen Transformation durch die Erhöhung der Menge an CTAOH-Lösung erkennbar. Die REM-Untersuchungen unterstreichen somit die zuvor beschriebenen Ergebnisse der Quecksilberporosimetrieexperimente.

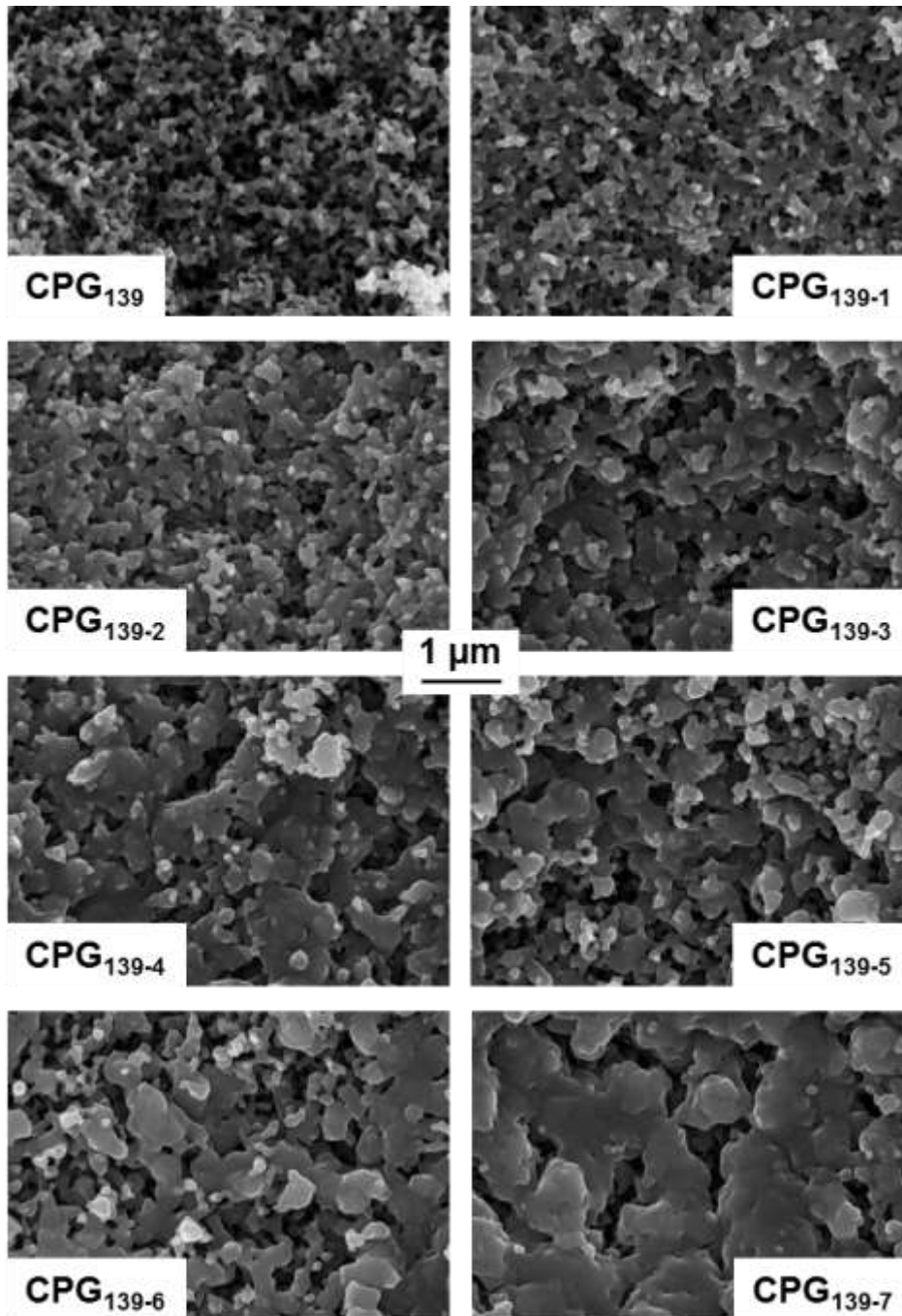


Abbildung 87: REM-Aufnahme des porösen Ausgangsglases CPG₁₃₉ und der entsprechenden mit unterschiedlichen Mengen an CTAOH-Lösung pseudomorph transformierten Proben. Deutlich ist eine sukzessive Schwellung der Porenwände nach der pseudomorphen Transformation mit Erhöhung der Menge an CTAOH-Lösung erkennbar.

Als Fazit kann also der Grad der pseudomorphen Transformation über die Menge der eingesetzten CTAOH-Lösung eingestellt werden. Je mehr CTAOH eingesetzt wird, desto mehr Mesoporen werden generiert. Dadurch schwellen die Wände an, woraus wiederum eine Verringerung der Makroporengrößen und Makroporenvolumina folgt. Eine Bildung der mesoporösen Struktur geht also immer mit einer Verringerung der

Makroporosität einher. Über REM-Aufnahmen wurden die Porenwandstärken des Materials CPG_{139} (43-170 nm) und die des maximal transformierten geschwollenen Pendants CPG_{139-7} (177-412 nm) bestimmt. Diese Bestimmung ist jedoch überaus ungenau und liefert ausschließlich sehr grobe Richtwerte.

Weitere analytische Untersuchungen wurden mit Hilfe der Röntgenpulver-Diffraktometrie durchgeführt. Klassische MCM-41-Materialien weisen eine zwei-dimensionale hexagonale Struktur von einheitlichen durchgängigen Kanälen auf.⁴⁰ Aus diesem Grund sind ausschließlich $hk0$ -Reflexe für MCM-41-Materialien in Röntgenpulver-Diffraktogrammen vorzufinden. Die Röntgenpulver-Diffraktogramme des porösen Ausgangsglases CPG_{139} und der entsprechenden pseudomorph transformierten Proben sind in Abbildung 88 dargestellt.

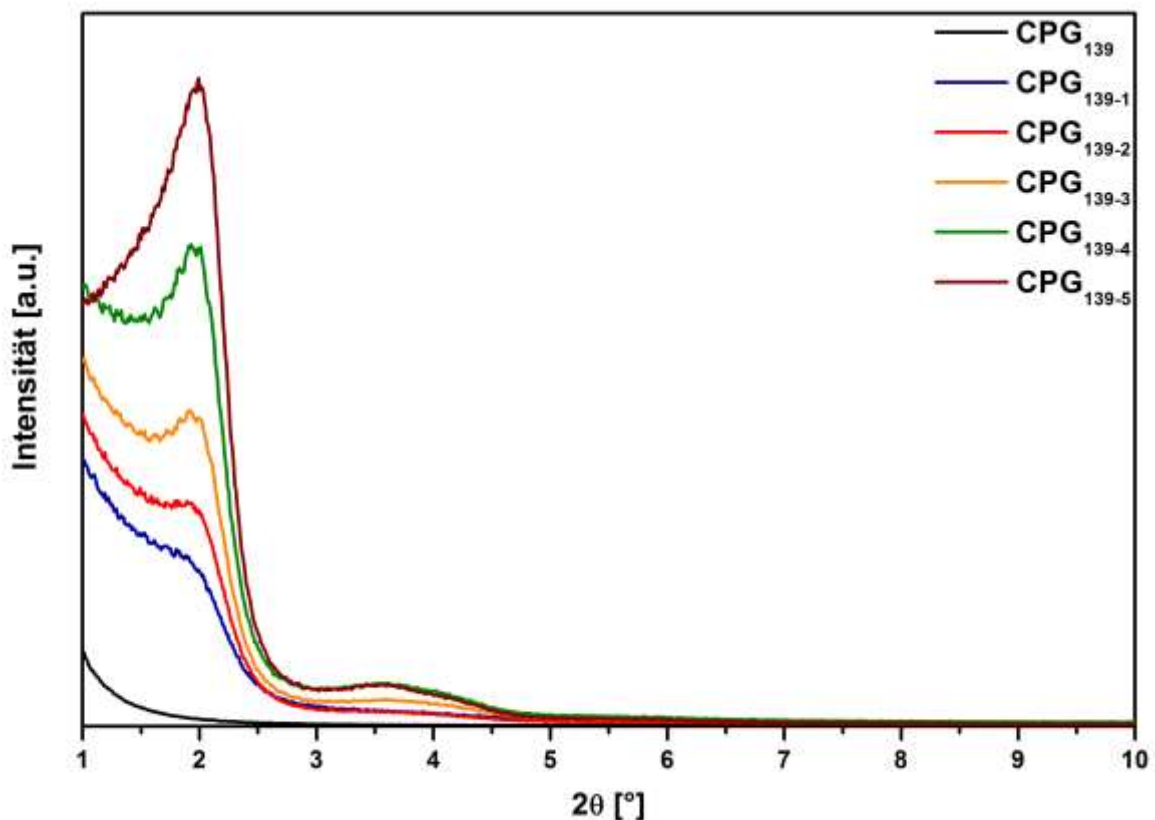


Abbildung 88: Röntgenpulver-Diffraktogramme der mit unterschiedlicher Menge an CTAOH-Lösung pseudomorph transformierten porösen Gläser des Ausgangsglases CPG_{139} .

Das poröse Ausgangsglas CPG_{139} sollte keine besondere Ordnung aufweisen, was sich in dem entsprechenden Röntgenpulver-Diffraktogramm widerspiegelt. Dieses wies keine Reflexe auf. Durch die pseudomorphe Transformation wurden mit Erhöhung der Menge an CTAOH-Lösung stärker ausgeprägte Reflexe erhalten, welche ein charakteristisches Muster für die Entstehung einer hexagonalen Phase

4 Ergebnisse und Diskussion

aufweisen. Zudem ist die Ausbildung einer hexagonalen Phase aufgrund der gewählten Bedingungen am wahrscheinlichsten. Ein starker Reflex ist bei 2.1° (2θ , entspricht einem d-Wert von 4.2 nm) erkennbar, welcher dem 100-Reflex zugeordnet werden kann. In einem Bereich von etwa 3.3° - 4.5° (2θ) ist ein breiter Intensitätsanstieg erkennbar. Ausgeprägte Reflexe konnten nicht erkannt werden. In Röntgenpulver-Diffraktogrammen klassischer MCM-41-Strukturen befinden sich in dem Bereich der 110-Reflex und der 200-Reflex der 2D-hexagonalen Struktur¹⁷⁹. Sowohl die erhaltenen Röntgenpulver-Diffraktogramme als auch Ergebnisse aus den Stickstoff-Physisorptionsexperimenten sprechen für die Entstehung einer MCM-41-Struktur nach der pseudomorphen Transformation.

4.3.2 Pseudomorphe Transformation - Einfluss des Ausgangs-CPGs

Neben dem porösen Ausgangsglas CPG₁₃₉ wurden Untersuchungen mit weiteren CPGs, welche laut Herstellerangaben Porengrößen von je 50 nm, 157 nm, 250 nm bzw. 340 nm hatten, durchgeführt. Entsprechend werden die Proben im Folgenden als CPG₅₀, CPG₁₅₇, CPG₂₅₀ und CPG₃₄₀ bezeichnet.

Die pseudomorphe Transformation des porösen Glases CPG₁₃₉ (beschrieben in Kapitel 4.3.1) wurde auf die porösen Gläser CPG₅₀, CPG₁₅₇, CPG₂₅₀ und CPG₃₄₀ übertragen. Für alle Versuche wurden 500 mg des entsprechenden CPGs und 30 mL an CTAOH-Lösung (0.08 mol/L) verwendet. Die Menge an CTAOH-Lösung wurde nicht variiert. Für die pseudomorph transformierten Proben wird im Folgenden ein -PT an die Probenbezeichnung gehängt, woraus sich die Proben CPG_{50-PT}, CPG_{157-PT}, CPG_{250-PT} und CPG_{340-PT} ergeben.

Zur Untersuchung der Mesoporosität vor und nach der pseudomorphen Transformation wurden Stickstoff-Physisorptionsexperimente durchgeführt. Die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der vier porösen Ausgangsgläser CPG₅₀, CPG₁₅₇, CPG₂₅₀ und CPG₃₄₀ sind in Abbildung 89 dargestellt.

¹⁷⁹ V. MEYNEN, P. COOL, E.F. VANSANT, *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, 125, 170-223.

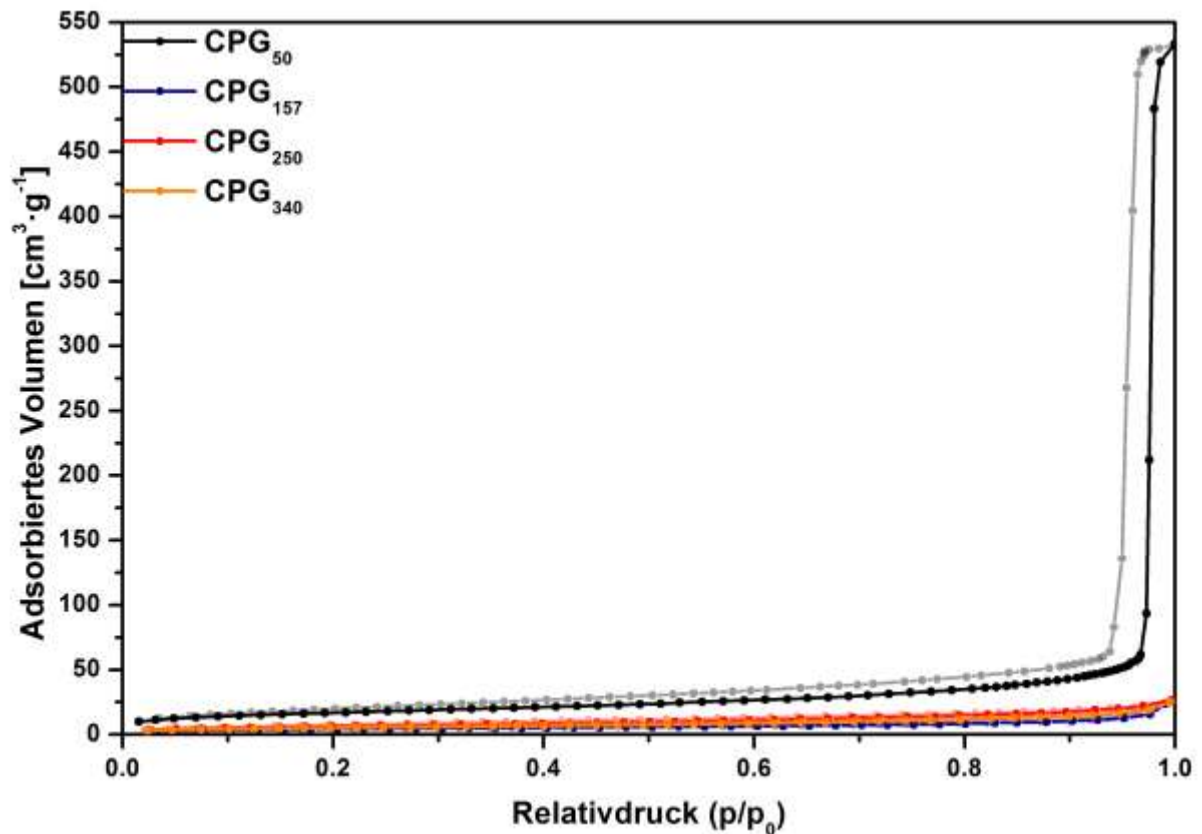


Abbildung 89: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) der porösen Ausgangsgläser CPG₅₀, CPG₁₅₇, CPG₂₅₀ und CPG₃₄₀.

Alle Isothermen haben einen ähnlichen Verlauf, der einer Typ-II-Isotherme ähnelt, welche für unporöse bzw. makroporöse Materialien typisch ist. Für die Probe CPG₅₀ ist jedoch ein starker Anstieg in der Adsorption bei einem hohen Relativdruckbereich von 0,97-0,99 erkennbar. Die Porengröße dieser Probe betrug laut Herstellerangaben 50 nm und lag damit im Grenzbereich der für die Stickstoff-Physisorption erfassbaren Poren. Aus diesem Grund wurde im Gegensatz zu den anderen drei hier dargestellten Proben ein signifikantes Volumen an Stickstoff adsorbiert.

Nach der pseudomorphen Transformation der vier porösen Ausgangsgläser änderten sich die Isothermen-Verläufe deutlich, sodass alle pseudomorph transformierten Proben Isothermen aufwiesen, die einer Typ-IV(b)-Isotherme ähnelten (Abbildung 90).

4 Ergebnisse und Diskussion

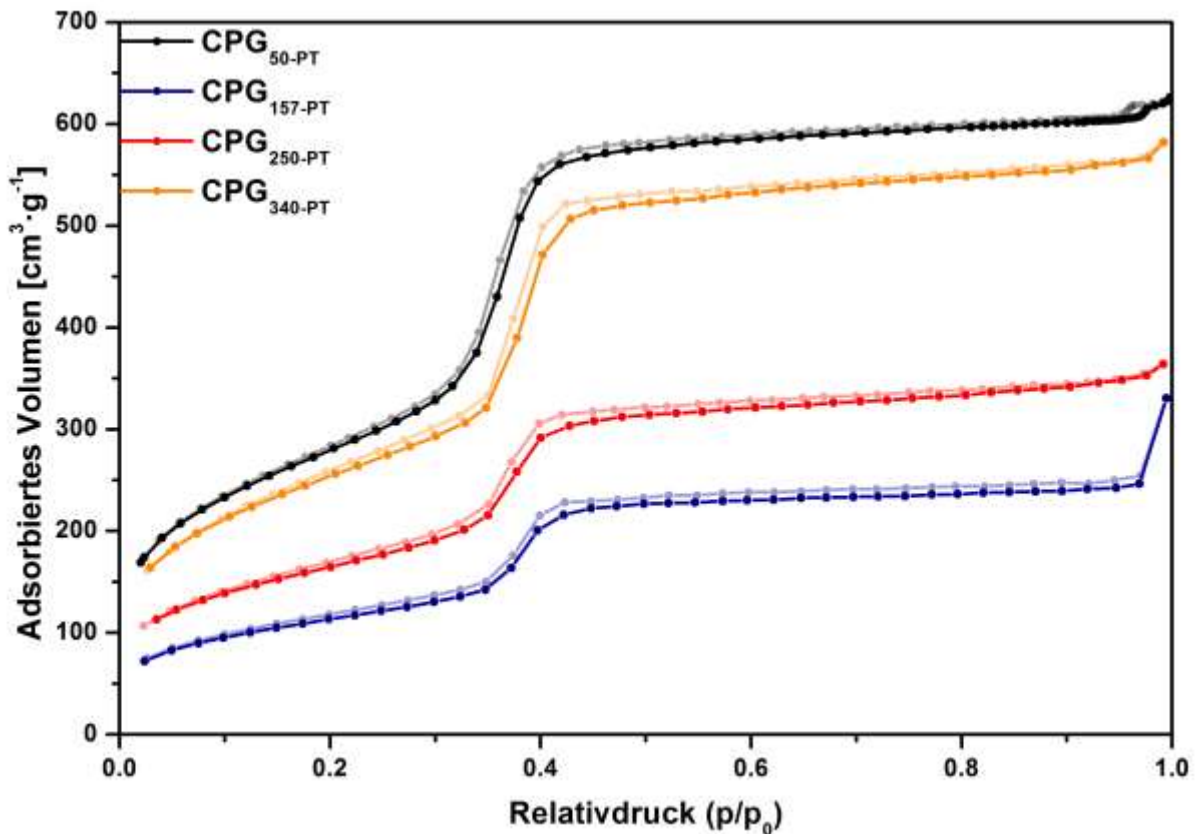


Abbildung 90: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) der pseudomorph transformierten porösen Gläser CPG_{50-PT}, CPG_{157-PT}, CPG_{250-PT} und CPG_{340-PT}.

Dieses Verhalten entspricht dem des in Kapitel 4.3.1 diskutierten CPG₁₃₉ nach der pseudomorphen Transformation. Nach der pseudomorphen Transformation der Probe CPG₅₀ konnte erneut ein Anstieg bei einem Relativdruckbereich von 0.97-0.99 erkannt werden, welcher jedoch nach der pseudomorphen Transformation nur noch marginal war. Das im Vergleich zum Ausgangsglas geringe adsorbierte Stickstoffvolumen in dem Relativdruckbereich von 0.97-0.99 könnte durch ein mögliches Zuschwellen der zu Beginn vorhandenen Poren durch die pseudomorphe Transformation begründet werden.

Die adsorbierten Volumina und Oberflächen unterscheiden sich jedoch stark im Vergleich der einzelnen pseudomorph transformierten Proben. Für die Proben CPG_{157-PT} und CPG_{250-PT} sind diese deutlich geringer, als für die Proben CPG_{50-PT} und CPG_{340-PT}. Zwischen den beiden Probenpaaren besteht der Unterschied, dass CTAOH-Lösungen aus unterschiedlichen Chargen verwendet wurden. Die CTAOH-Lösung, welche für die pseudomorphe Transformation der Proben CPG_{157-PT} und CPG_{250-PT} verwendet wurde, wurde mit einem mehrfach recycelten Ionenaustauscher Ambersep 900 durchgeführt. Da sonst alle Parameter für die vier pseudomorph

transformierten Proben gleich waren, wurde vermutet, dass durch das mehrfache Recycling des Ambersep 900 die Funktion des Ionenaustauschers beeinträchtigt wurde. Vermutlich lagen durch den häufigen Ionenaustausch mit CTAB Teile des Ambersep 900 als Bromid vor und konnten nicht wieder vollständig zum Hydroxid überführt werden, wodurch erneute Austauschreaktionen mit CTAB unvollständig abgelaufen sein könnten. Aus diesem Grund wurde eine neue Charge des Ionenaustauschers zur Herstellung einer CTAOH-Lösung verwendet und die pseudomorphe Transformation der Proben CPG₁₅₇ und CPG₂₅₀ wiederholt. Die entstandenen Proben werden im Folgenden als CPG_{157-PT-2} respektive CPG_{250-PT-2} bezeichnet. Die entsprechenden Stickstoff-Physisorptionsisothermen der reproduzierten Proben sind zusammen mit den anderen pseudomorph transformierten Proben in Abbildung 91 zu sehen.

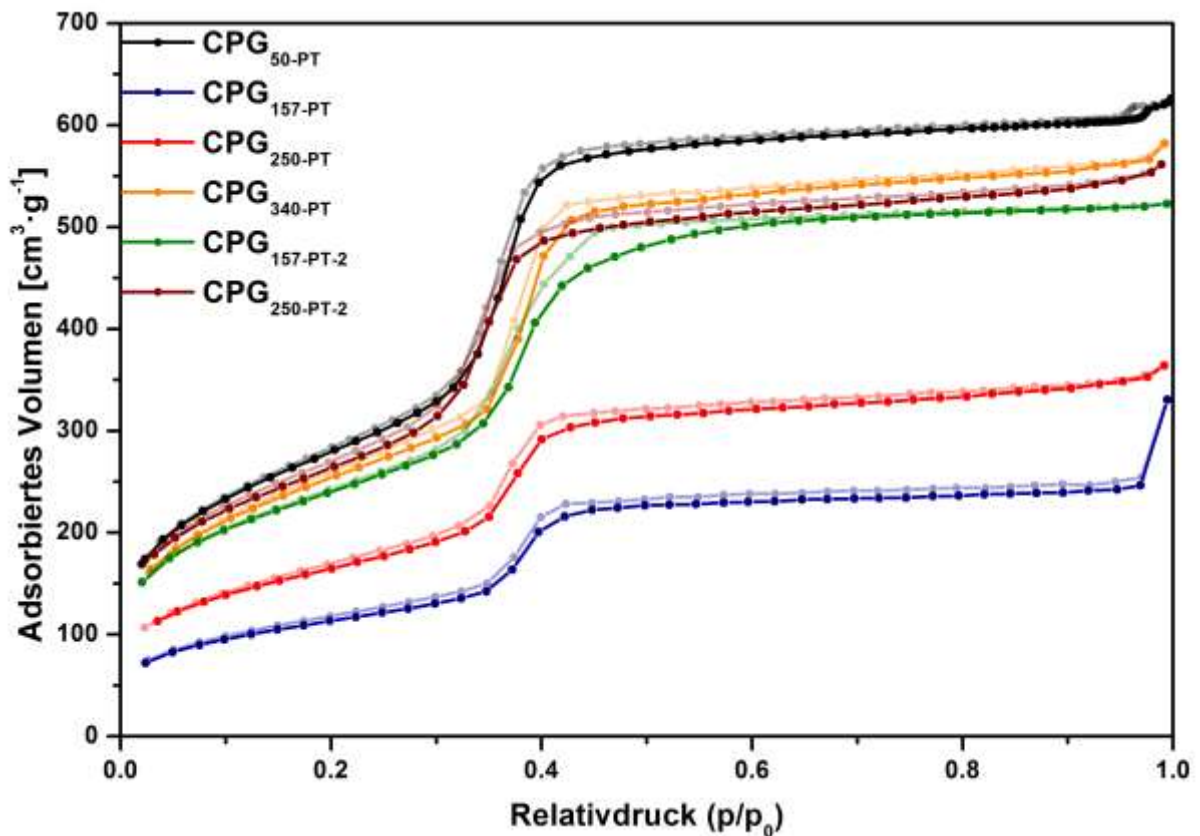


Abbildung 91: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) der pseudomorph transformierten porösen Gläser CPG_{50-PT}, CPG_{157-PT}, CPG_{250-PT}, CPG_{340-PT}, CPG_{157-PT-2} und CPG_{250-PT-2}.

Die reproduzierten Proben CPG_{157-PT-2} und CPG_{250-PT-2} weisen deutlich höhere adsorbierte Stickstoff-Volumina als ihre Pendanten CPG_{157-PT} und CPG_{250-PT} auf. Aufgrund der Ergebnisse wird die Herstellung einer CTAOH-Lösung mit einem maximal zwei- bis dreimal recycelten Ionenaustauscher Ambersep 900 empfohlen.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Porengrößenverteilungen aller sechs Proben wurden mit dem NLDFT-Kernels N_2 at 77 K on silica (cylindr. pores, NLDFT adsorption branch model) bestimmt und sind in Abbildung 92 dargestellt.

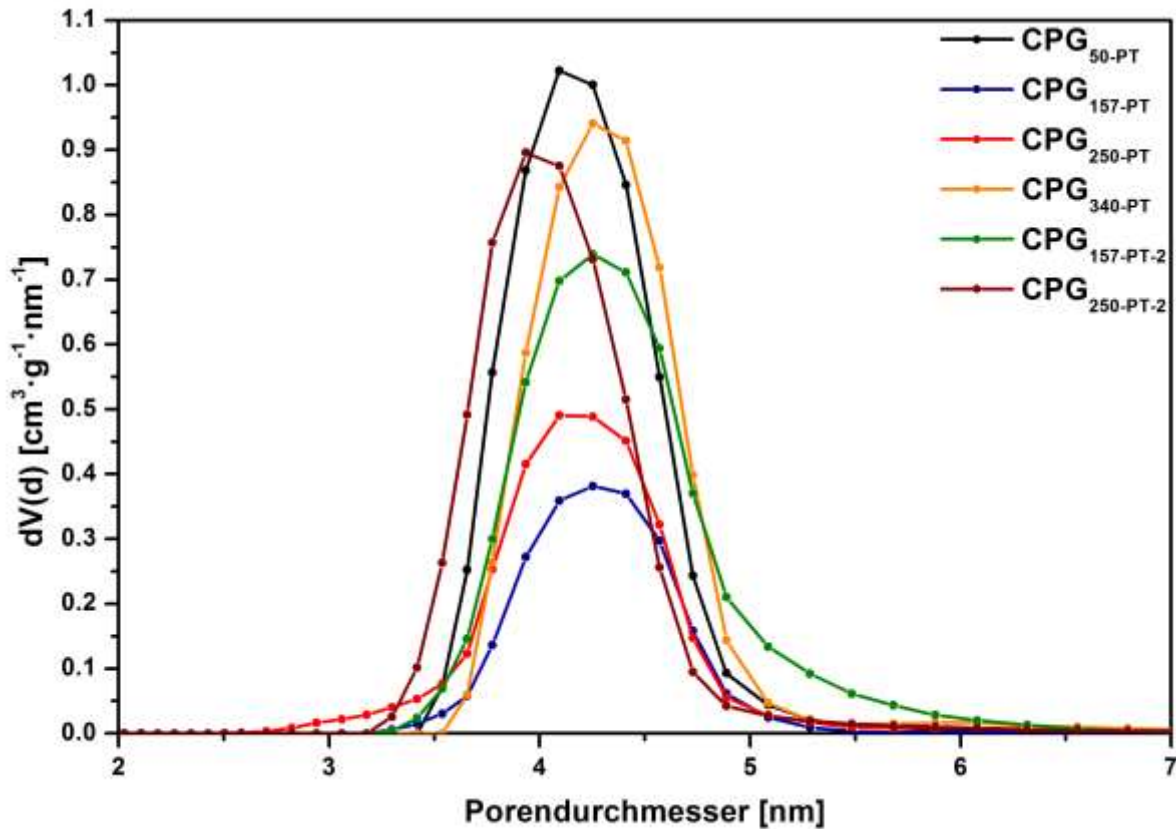


Abbildung 92: Porengrößenverteilungen der pseudomorph transformierten porösen Gläser CPG_{50-PT}, CPG_{157-PT}, CPG_{250-PT}, CPG_{340-PT}, CPG_{157-PT-2} und CPG_{250-PT-2} ermittelt aus Stickstoff-Physisorptionsmessungen (77 K) mit Hilfe des NLDFT-Kernels N_2 at 77 K on silica (cylindr. pores, NLDFT adsorption branch model).

Die Porengrößenverteilungen sind alle sehr schmal und monomodal und die Maxima liegen bei Porendurchmessern zwischen 4,0-4,2 nm. Die Ergebnisse entsprechen erneut denen der pseudomorphen Transformation des porösen Ausgangsglases CPG₁₃₉, welche in Kapitel 4.3.1 diskutiert wurden. Demnach ist die Porengröße typisch für klassische MCM-41-Materialien, die mit CTAB bzw. CTAOH synthetisiert wurden. Zwischen den Proben CPG_{157-PT} und CPG_{157-PT-2} bzw. CPG_{250-PT} und CPG_{250-PT-2} ist auch hier ein deutlicher Unterschied in den jeweiligen Porenvolumina erkennbar. Die ermittelten BET-Oberflächen und Porenvolumina sind in Tabelle 15 zu sehen.

Tabelle 15: BET-Oberflächen und Porenvolumina der porösen Ausgangsgläser CPG₅₀, CPG₁₅₇, CPG₂₅₀ und CPG₃₄₀ und der entsprechenden pseudomorph transformierten porösen Gläser CPG_{50-PT}, CPG_{157-PT}, CPG_{250-PT}, CPG_{340-PT}, CPG_{157-PT-2} und CPG_{250-PT-2} berechnet aus Stickstoff-Physisorptionsmessdaten.

Probenbezeichnung	BET-Oberfläche (m ² ·g ⁻¹)	Porenvolumen (cm ³ ·g ⁻¹)	Porendurchmesser (nm)
CPG ₅₀	60	0.08	-
CPG _{50-PT}	1027	0.93	4.1
CPG ₁₅₇	15	0.02	-
CPG _{157-PT}	405	0.38	4.2
CPG _{157-PT-2}	860	0.80	4.2
CPG ₂₅₀	24	0.03	-
CPG _{250-PT}	594	0.54	4.2
CPG _{250-PT-2}	966	0.84	4.0
CPG ₃₄₀	20	0.03	-
CPG _{340-PT}	920	0.87	4.2

Sowohl die BET-Oberflächen als auch die Porenvolumina wurden durch die pseudomorphe Transformation der vier porösen Ausgangsgläser deutlich erhöht. Dies geschah für die Proben CPG_{50-PT}, CPG_{157-PT-2}, CPG_{250-PT-2} und CPG_{340-PT} in einem ähnlichen Maße wie für die Probe CPG₁₃₉₋₇. Da die BET-Oberflächen der pseudomorph transformierten Proben aller vier porösen Ausgangsgläser einen ähnlich hohen Wert aufweisen, wie die von kommerziell erhältlichem MCM-41,¹⁴⁵ wird eine mindestens nahezu vollständige Transformation der Wandstruktur vermutet. Einzig die BET-Oberfläche der Probe CPG_{157-PT-2} liegt mit 860 m²·g⁻¹ etwas niedriger. Möglicherweise wurden für diese Probe die Makroporen aufgrund des geringen Ausgangsporenvolumens vollständig verschlossen, weshalb ein weiteres Schwellen durch die Umwandlung der unporösen Wandstruktur des Ausgangsglases in eine hochporöse MCM-41-Struktur nicht mehr kompensiert werden konnte.

Aus den Werten für die BET-Oberflächen und Porenvolumina der Proben CPG_{157-PT} und CPG_{250-PT} wird erneut ersichtlich, dass die verwendete CTAOH-Lösung,

4 Ergebnisse und Diskussion

vermutlich durch das viele Recyclen des Ionenaustauschers, qualitativ minderwertig gewesen ist.

Die Untersuchungen der Makroporen der porösen Ausgangsgläser wurden mittels Quecksilberporosimetrieexperimenten durchgeführt (Abbildung 93).

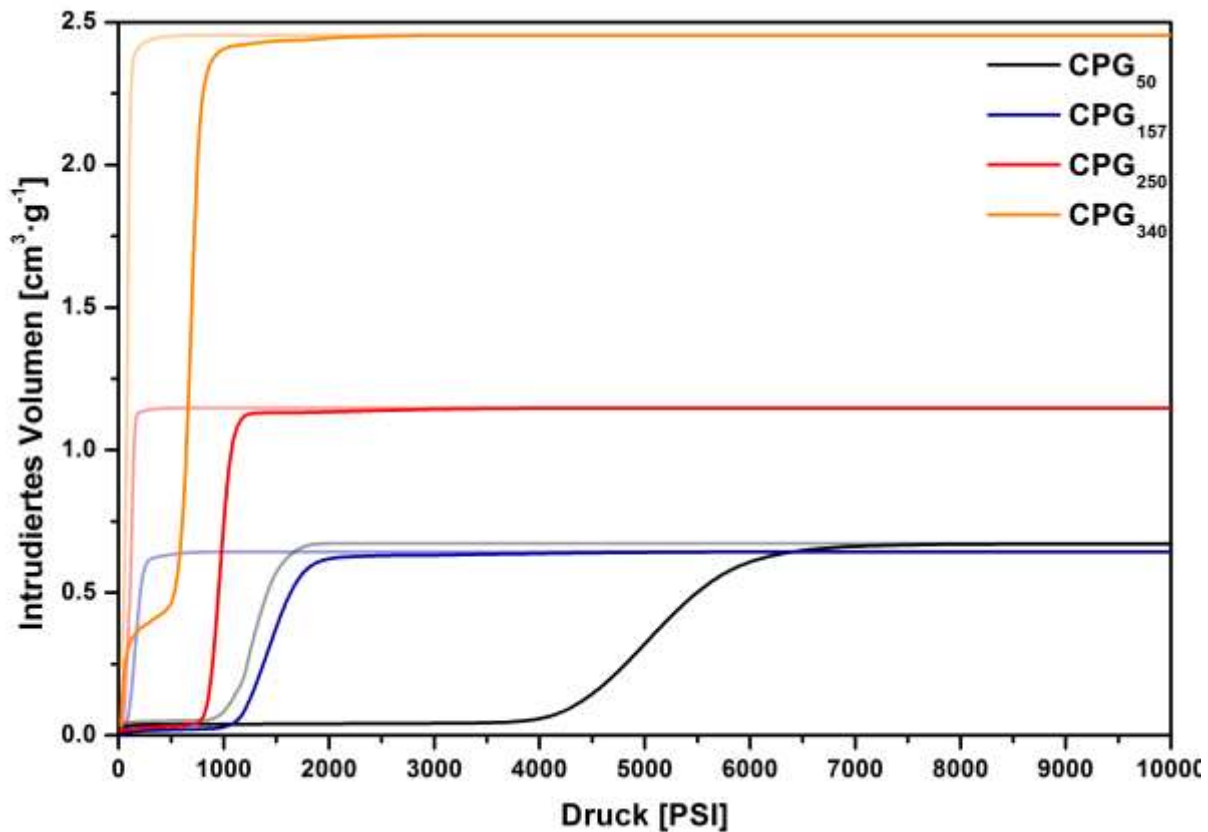


Abbildung 93: Durch Quecksilberporosimetriemessungen erhaltene Intrusions- und Extrusionskurven der porösen Ausgangsgläser CPG₅₀, CPG₁₅₇, CPG₂₅₀ und CPG₃₄₀.

Deutlich erkennbar sind die im Vergleich der Materialien unterschiedlichen Makroporengrößen durch die unterschiedlichen Drücke bei denen es zu einem steilen Anstieg des intrudierten Quecksilbervolumens kommt. Außerdem ist über das intrudierte Volumen schon großer Unterschied in den Makroporenvolumina der Materialien erkennbar. Für das Material CPG₃₄₀ ist anfänglich ein deutlicher Anstieg im Intrusionsverlauf zu erkennen, welcher durch das Füllen interpartikulären Volumens erklärt werden kann. Die Verläufe der Intrusions- und Extrusionskurven sind erwartungsgemäß.

Die aus den Quecksilberporosimetriemessungen ermittelten Makroporengrößenverteilungen der porösen Ausgangsgläser sind in Abbildung 94 dargestellt.

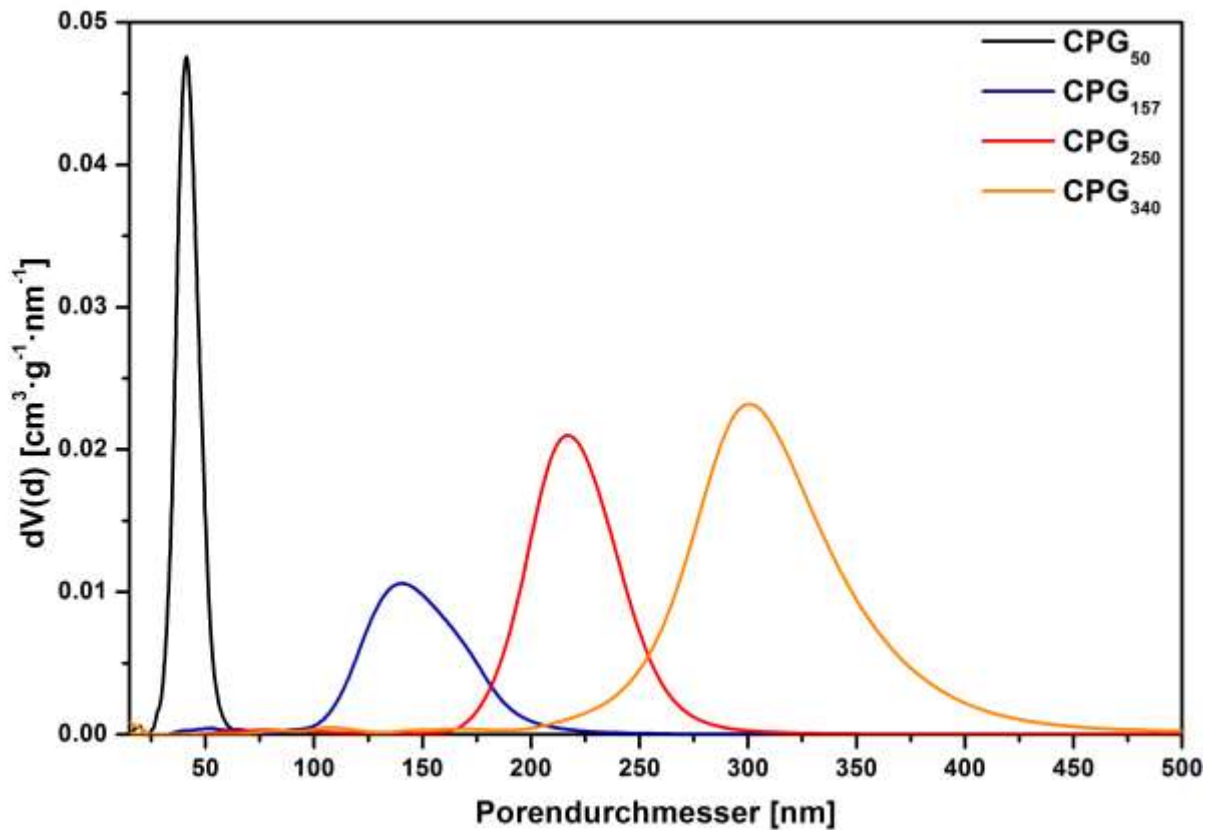


Abbildung 94: Porengrößenverteilungen der porösen Ausgangsgläser CPG₅₀, CPG₁₅₇, CPG₂₅₀ und CPG₃₄₀ ermittelt aus Quecksilberporosimetriemessdaten.

Alle vier porösen Ausgangsgläser weisen monomodale Porengrößenverteilungen auf. Das jeweilige Maximum liegt für CPG₅₀ bei 41 nm, für CPG₁₅₇ bei 140 nm, für CPG₂₅₀ bei 217 nm für CPG₃₄₀ bei 301 nm. Somit ergibt sich eine deutliche Diskrepanz für die Makroporengrößen zu den Herstellerangaben. Mögliche Ursachen für die Diskrepanz könnten unterschiedliche Voreinstellungen für die Oberflächenspannung und den Kontaktwinkel des Quecksilbers sein. In dieser Arbeit wurde die Oberflächenspannung an die vorherrschende Temperatur angepasst und als Kontaktwinkel 140° als Standard festgelegt.

Die Quecksilberporosimetriemessungen der entsprechenden pseudomorph transformierten Materialien sind in Abbildung 95 dargestellt.

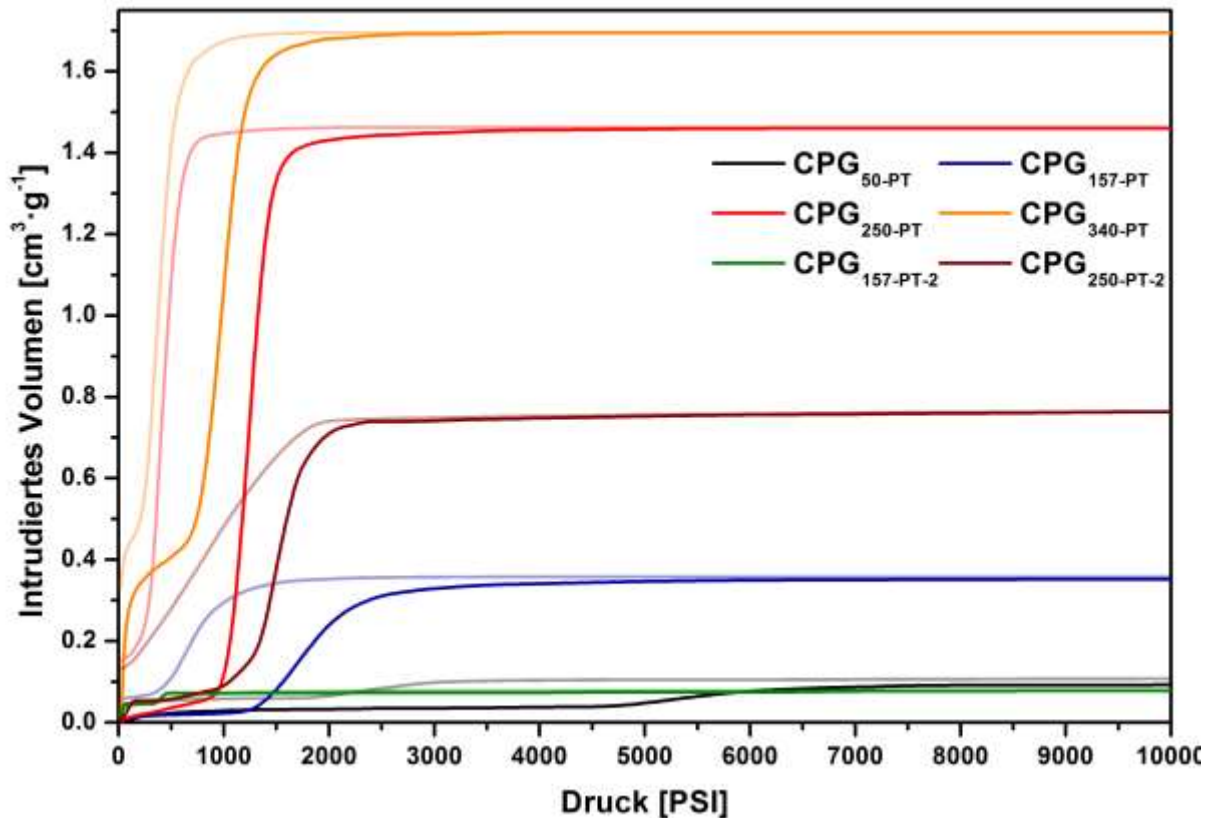


Abbildung 95: Durch Quecksilberporosimetriemessungen erhaltene Intrusions- und Extrusionskurven der pseudomorph transformierten porösen Gläser CPG_{50-PT}, CPG_{157-PT}, CPG_{250-PT}, CPG_{340-PT}, CPG_{157-PT-2} und CPG_{250-PT-2}.

Auch hier sind die Verläufe der Intrusions- und Extrusionskurven des Quecksilbers für die pseudomorph transformierten Materialien im Vergleich den jeweiligen Ausgangsgläsern erwartungsgemäß und entsprechen den Ergebnissen, welche in Kapitel 4.3.1 diskutiert wurden. So sind die Kurven nach der pseudomorphen Transformation im Vergleich zu den entsprechenden Ausgangsgläsern zu höheren Drücken verschoben und das intrudierte Volumen wurde jeweils verringert. Sonst entsprechen die Verläufe denen der Ausgangsgläser. Erwähnenswert ist allerdings, dass nach einem anfänglichen Füllen eines interpartikulären Volumens, die Intrusionskurve des Materials CPG_{157-PT-2} keine weitere Intrusion von Quecksilber zeigt. Somit wurden die Makroporen dieses Materials durch das Schwellen der Porenwände des Ausgangsglases durch die pseudomorphe Transformation vollständig verschlossen

Die aus den Quecksilberporosimetriemessungen ermittelten Makroporengrößenverteilungen entsprechenden pseudomorph transformierten Materialien sind in Abbildung 96 dargestellt.

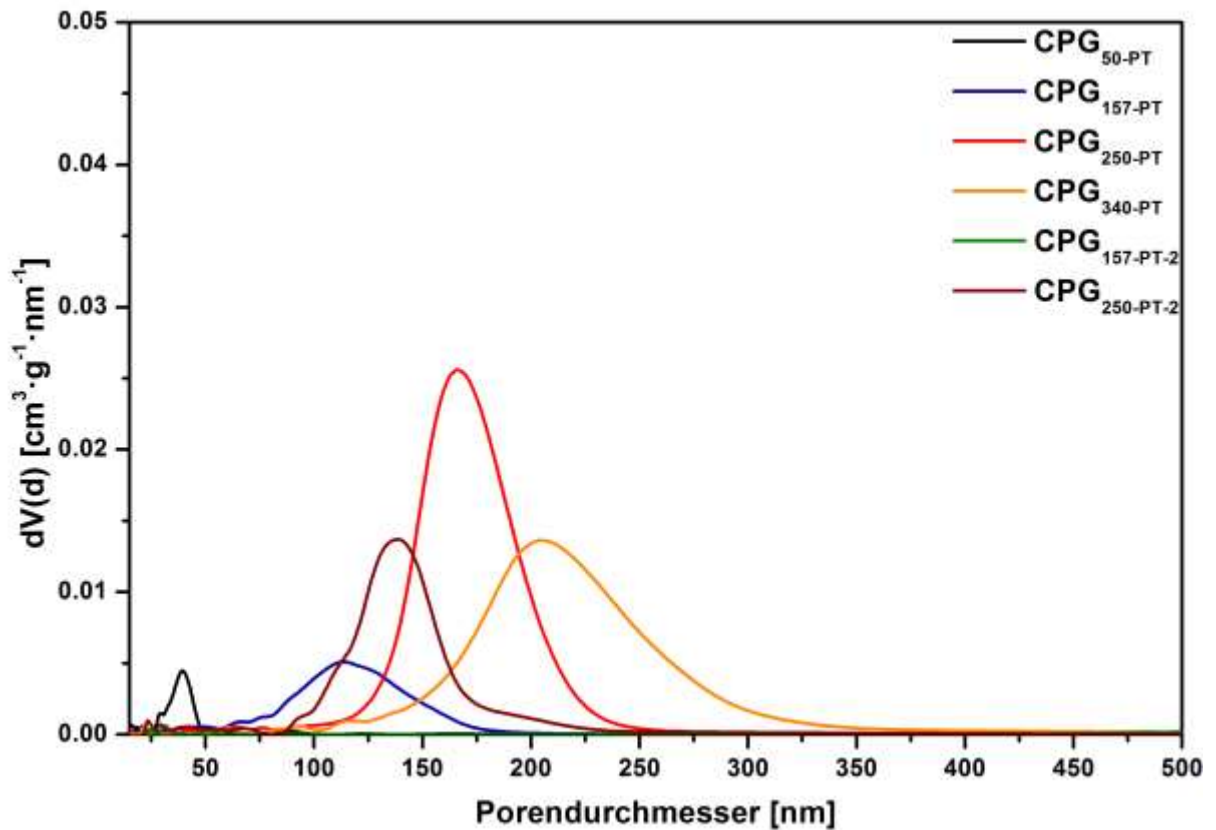


Abbildung 96: Porengrößenverteilungen der pseudomorph transformierten porösen Gläser CPG_{50-PT}, CPG_{157-PT}, CPG_{250-PT}, CPG_{340-PT}, CPG_{157-PT-2} und CPG_{250-PT-2} ermittelt aus Quecksilberporosimetrie-messdaten.

Nach der pseudomorphen Transformation sind Verschiebungen der Porengrößenverteilungen zu kleineren Porengrößen deutlich erkennbar. Dieses Verhalten wurde auch für das poröse Ausgangsglas CPG₁₃₉ festgestellt. Durch die Umwandlung der unporösen Ausgangsporenwände in eine hochporöse Mesostruktur geringerer Dichte schwellen die Porenwände wie zuvor erwähnt an und die Makroporengröße nimmt ab. Die Porengrößenverteilungen weisen nach der pseudomorphen Transformation eine ähnliche Breite wie die ihrer porösen Ausgangsgläser auf, wobei sie weiterhin monomodal sind. Die Maxima haben sich deutlich verschoben. Für die Probe CPG_{50-PT} wurde keine von der Fehlertoleranz unterscheidbare Verschiebung des Maximums vom Ausgangsglas zum pseudomorph transformierten festgestellt. Da das Makroporenvolumen jedoch sinkt und sich nachweislich Mesoporen ausbilden, würde das bedeuten, dass in großen Teilen die Makroporen komplett verschlossen werden und in kleinen Bereichen die Ausgangsmakroporen kaum beeinflusst werden. Ursächlich dafür könnten Varianzen in den Porenwanddicken innerhalb der Probe sein. Die Porenwanddicke des Ausgangsglases gibt maßgeblich vor, wie viele

4 Ergebnisse und Diskussion

Mesoporen gebildet werden können und beeinflusst dadurch die maximal mögliche Schwellung der Wände. Unter Berücksichtigung dessen ist ein bestimmtes Makroporenvolumen des Ausgangsmaterials zur Kompensation der Schwellung notwendig, sodass nach der pseudomorphen Transformation noch Makroporen vorhanden sind. Im Falle der Probe CPG_{50-PT} könnten teilweise so dünne Porenwände vorgelegen haben, dass stellenweise kaum Mesoporen generiert wurden, wodurch es zu einer sehr geringen Schwellung kam. Hauptsächlich führte die pseudomorphe Transformation jedoch zu einer nahezu vollständigen Schwellung der Poren. Je größer die Porenwandstärke des Ausgangsglases ist, desto stärker ist die Schwellung nach der pseudomorphen Transformation mit der Annahme einer vollständigen Umwandlung der Ausgangsporenwandstruktur. Für die Probe CPG_{157-PT} verschob sich das Maximum von 140 nm zu 112 nm. Die Probe CPG_{157-PT-2} weist kein ersichtliches Maximum auf, woraus mindestens ein nahezu vollständiges Zuschwellen der Poren vermutet wurde. Die Proben CPG_{250-PT} bzw. CPG_{250-PT-2} haben ein Maximum von 167 nm respektive 138 nm. Die Verschiebung vom Maximum des porösen Ausgangsglases CPG₂₅₀ von 217 nm ist damit signifikant. Das Maximum des Ausgangsglases CPG₃₄₀ verschob sich nach der pseudomorphen Transformation von 301 nm zu 205 nm und erfuhr damit die größte absolute Änderung der Porengröße. Insgesamt scheint die Verschiebung der Porengröße von dem porösen Ausgangsglas zu pseudomorph transformierten größer zu sein, je größer die Ausgangsporengröße ist. Das kann damit zusammenhängen, dass die CPGs mit größeren Ausgangsporen auch häufig weitaus dickere Wände haben. Somit könnte mehr unporöses Wandmaterial in eine hochporöse MCM-41-Struktur umgewandelt werden. Als Resultat würde es dadurch zu einer deutlicheren Schwellung kommen. Dieser Sachverhalt wird anhand entsprechender REM-Aufnahmen ab Seite 174 genauer diskutiert. Auch die Porenvolumina nehmen für alle Proben deutlich ab, was durch das zuvor vermutete Zuschwellen der Makroporen begründet werden könnte. Deutlicher kann die Abnahme der makroporösen Eigenschaften in den Werten für die Oberflächen und Porenvolumina in Tabelle 16 abgelesen werden.

Tabelle 16: Oberflächen und Porenvolumina der porösen Ausgangsgläser CPG₅₀, CPG₁₅₇, CPG₂₅₀ und CPG₃₄₀ und der entsprechenden pseudomorph transformierten porösen Gläser CPG_{50-PT}, CPG_{157-PT}, CPG_{250-PT}, CPG_{340-PT}, CPG_{157-PT-2} und CPG_{250-PT-2} berechnet aus Quecksilberporosimetrie-messdaten.

Proben- bezeichnung	Oberfläche (m ² ·g ⁻¹)	Porenvolumen (cm ³ ·g ⁻¹)	Poren- durchmesser (nm)	Reduktion des Poren- durchmessers (%)
CPG ₅₀	61	1.10	41	-
CPG _{50-PT}	22	0.09	39	2
CPG ₁₅₇	18	0.62	140	-
CPG _{157-PT}	15	0.33	112	25
CPG _{157-PT-2}	1	0.01	-	-
CPG ₂₅₀	21	1.57	217	-
CPG _{250-PT}	35	1.40	167	30
CPG _{250-PT-2}	22	0.68	138	57
CPG ₃₄₀	28	2.01	301	-
CPG _{340-PT}	28	1.26	205	47

Da die Ausgangsgläser neben unterschiedlichen Porengrößen auch unterschiedliche Porenvolumina besitzen, sind die Ausgangsgläser nicht isoporös. Nach der pseudomorphen Transformation des porösen Ausgangsglases CPG₅₀ schrumpfte das Makroporenvolumen von 1.10 cm³·g⁻¹ auf 0.09 cm³·g⁻¹. Ausgehend von dem porösen Ausgangsglas CPG₁₅₇ mit einem Porenvolumen von 0.62 cm³·g⁻¹ weisen die Proben CPG_{157-PT} ein Porenvolumen von 0.33 cm³·g⁻¹ und CPG_{157-PT-2} ein Porenvolumen von nur 0.01 cm³·g⁻¹ auf. Somit waren die Makroporen der Materialien CPG_{50-PT} und CPG_{157-PT-2} wahrscheinlich durch das Schwellen der Wände durch die pseudomorphe Transformation mindestens nahezu komplett verschlossen. Das würde auch den etwas niedrigeren Wert für die BET-Oberfläche der Probe CPG_{157-PT-2} als für die anderen pseudomorph transformierten Proben erklären. Das Schwellen der unporösen Ausgangsporenwände konnte durch die porösen Ausgangsgläser CPG₂₅₀ und CPG₃₄₀ aufgrund ihrer höheren Porenvolumina von 1.57 cm³·g⁻¹ respektive 2.01 cm³·g⁻¹ besser kompensiert werden. So hatten die pseudomorph transformierten Proben CPG_{250-PT} und CPG_{250-PT-2} Porenvolumina von

4 Ergebnisse und Diskussion

$1.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bzw. $0.68 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Die Probe $\text{CPG}_{340\text{-PT}}$ hatte ein Porenvolumen von $1.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Die prozentuale Reduktion des Porendurchmessers würde für isoporöse Ausgangsgläser mit steigender Porengröße sinken. Das Porenvolumen des Ausgangsglases sollte demnach möglichst hoch sein, damit die pseudomorph transformierten Pendants weiterhin ein signifikantes Makroporenvolumen haben. Für die Probe CPG_{50} lag ein niedrigeres Ausgangsporenvolumen von $1.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ vor. Auch nach der pseudomorphen Transformation konnten durch die Quecksilberporosimetrie Poren für diese Probe ermittelt werden. Die CPGs mit größeren Ausgangsporenvolumina lieferten über Quecksilberporosimetrie ermittelbare höhere Porenvolumina nach der pseudomorphen Transformation. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Ergebnissen von UHLIG *et al.*¹⁴⁵, welche als minimales Ausgangsporenvolumen $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ vorschlagen. Für die thermochemische Energiespeicherung sollten poröse Wirtstrukturen hergestellt werden, welche eine hierarchische Porosität aufweisen und gleichzeitig möglichst hohe Makroporenvolumina haben sollten. Die Makroporen sollten im Idealfall möglichst vollständig mit Salzen befüllt werden. Grund dafür ist die Erhöhung der theoretischen Speicherdichte mit Erhöhung der Salzmenge, da durch die Hydratisierung der Salze der hauptsächliche Beitrag zur Energiedichte geleistet wird. Da die Materialien $\text{CPG}_{157\text{-PT-2}}$ und $\text{CPG}_{250\text{-PT-2}}$ sehr geringe Makroporenvolumina aufweisen, wurden für die Beladungen mit Salzen auch die Proben $\text{CPG}_{157\text{-PT}}$ und $\text{CPG}_{250\text{-PT}}$ verwendet. Diese weisen zwar aufgrund der qualitativ minderwertigeren CTAOH-Lösung eine deutlich geringere Mesostrukturierung der Wände nach der pseudomorphen Transformation auf, jedoch sind die Porenvolumina nach der pseudomorphen Transformation deutlich höher.

Auch für diese Proben wurden die jeweiligen Mesoporenvolumina, welche aus den für die Stickstoff-Physisorption zugänglichen Poren ermittelt wurden (N_2 -Porenvolumen), und die jeweiligen Makroporenvolumina, welche aus den für die Quecksilberporosimetrie zugänglichen Poren ermittelt wurden (Hg-Porenvolumen), addiert und zwischen den porösen Ausgangsgläsern und den entsprechenden pseudomorph transformierten Proben verglichen. Idealerweise sollte die Schwellung der Porenwände durch das Makroporenvolumen kompensiert werden, weshalb die Summe aus Mesoporen- und Makroporenvolumen des jeweiligen porösen Ausgangsglases und dem pseudomorph transformierten Pendant gleich bleiben sollte. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 17 aufgelistet.

Tabelle 17: Porenvolumina der porösen Ausgangsgläser CPG₅₀, CPG₁₅₇, CPG₂₅₀ und CPG₃₄₀ und der entsprechenden pseudomorph transformierten porösen Gläser CPG_{50-PT}, CPG_{157-PT}, CPG_{250-PT}, CPG_{340-PT}, CPG_{157-PT-2} und CPG_{250-PT-2} berechnet aus Stickstoff-Physisorptionsmessdaten (N₂-Porenvolumen), Quecksilberporosimetriemessdaten (Hg-Porenvolumen) und die Summe aus beiden Messdaten (Gesamtes Porenvolumen).

Proben- bezeichnung	N₂- Porenvolumen (cm³·g⁻¹)	Hg- Porenvolumen (cm³·g⁻¹)	Gesamtes Porenvolumen (cm³·g⁻¹)
CPG ₅₀	0.08	1.10	1.18
CPG _{50-PT}	0.93	0.09	1.02
CPG ₁₅₇	0.02	0.62	0.64
CPG _{157-PT}	0.38	0.33	0.71
CPG _{157-PT-2}	0.80	0.01	0.81
CPG ₂₅₀	0.03	1.57	1.60
CPG _{250-PT}	0.54	1.40	1.94
CPG _{250-PT-2}	0.84	0.68	1.52
CPG ₃₄₀	0.03	2.01	2.04
CPG _{340-PT}	0.87	1.26	2.13

Da jeweils Porenvolumina zweier Proben und zweier unterschiedlicher Messmethoden verglichen werden, sind geringe Schwankungen nicht auszuschließen. Außerdem wird wie zuvor beschrieben bei der pseudomorphen Transformation die Porenwand eines Glases lokal aufgelöst und sofort an gleicher Stelle als MCM-41 aufgebaut. In geringem Maße kann das aufgelöste Material an anderer Stelle außerhalb der Porenstruktur des Glases als MCM-41 abgeschieden werden. Somit bestätigt sich auch für diese Proben die erstellte Annahme, dass die Summe der Porenvolumina des porösen Ausgangsglases und der Porenvolumina der entsprechenden pseudomorph transformierten Proben jeweils in einem sehr ähnlichen Bereich liegt. Das gesamte Porenvolumen der Probe CPG_{250-PT} ist jedoch höher als für die Probe CPG₂₅₀. Möglicherweise unterlag die Ausgangsprobe bereits innerhalb der Charge etwas größeren Schwankungen bezüglich der Makroporengröße, wodurch die deutlichen Unterschiede in den erhaltenen Werten erklärt sein würden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Mittels REM-Aufnahmen wurde die Morphologie der porösen Ausgangsgläser und der pseudomorph transformierten Proben untersucht (Abbildung 97).

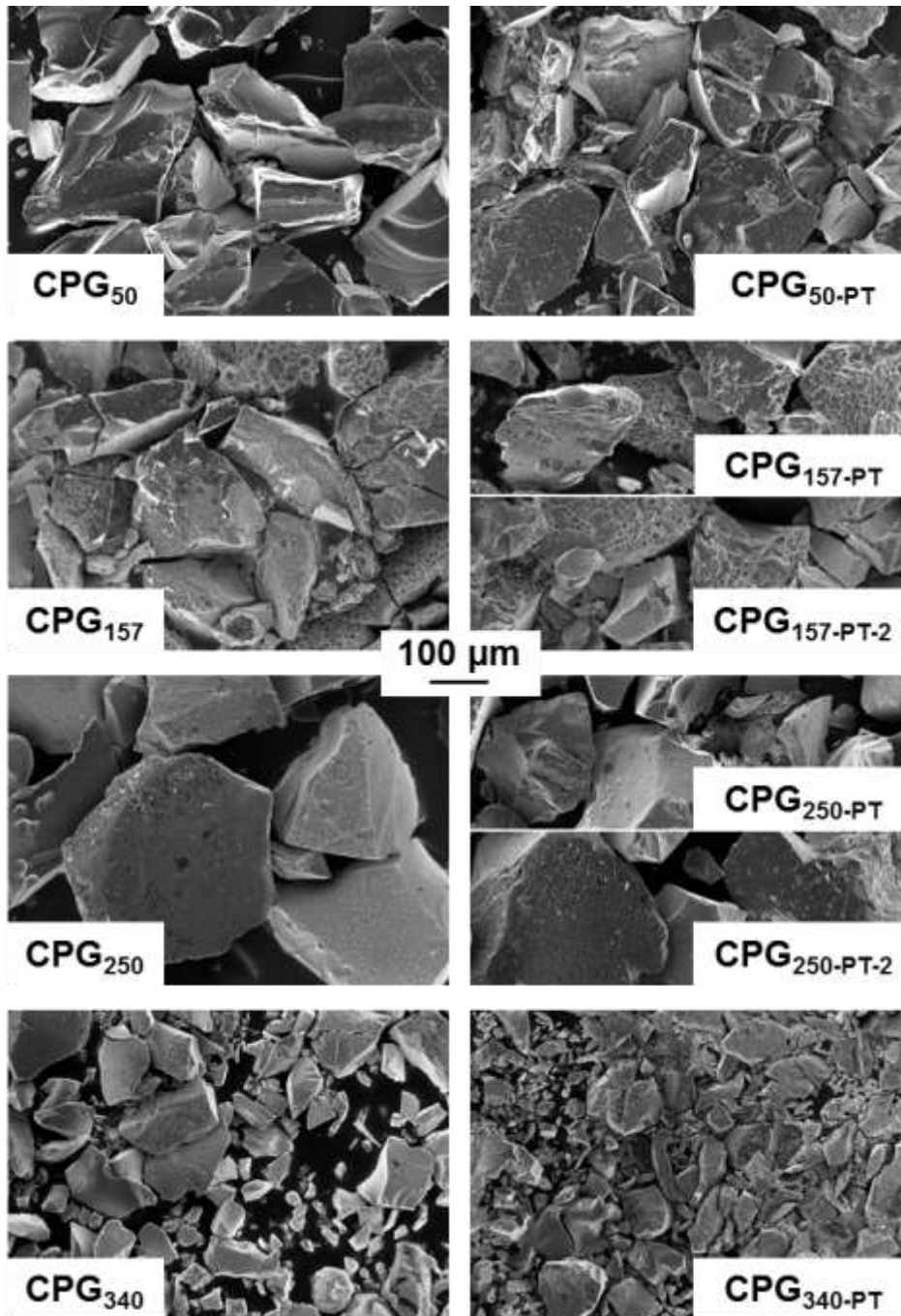


Abbildung 97: REM-Aufnahmen der porösen Gläser CPG₅₀, CPG₁₅₇, CPG₂₅₀ und CPG₃₄₀ (links) und der entsprechenden pseudomorph transformierten porösen Gläser CPG_{50-PT}, CPG_{157-PT}, CPG_{250-PT}, CPG_{340-PT}, CPG_{157-PT-2} und CPG_{250-PT-2} (rechts). Auf den Aufnahmen ist die Morphologie der Partikel vor und nach der pseudomorphen Transformation erkennbar.

Die Partikel aller porösen Ausgangsgläser weisen keine besondere Struktur auf. Die Größen der Partikel der porösen Gläser CPG₅₀ und CPG₁₅₇ liegen in einem ähnlichen Bereich von 100-300 µm. Die Partikel der Probe CPG₂₅₀ bestehen

hingegen aus größeren Partikeln mit Größen zwischen 250-450 μm . Die im Vergleich kleinsten Partikel weist das poröse Glas CPG_{340} mit Größen zwischen 30-150 μm auf. Die Partikelgrößen haben sich nach der pseudomorphen Transformation nicht verändert und liegen in demselben Bereich wie ihre entsprechenden Ausgangsgläser. Auch ist nach der pseudomorphen Transformation keine Veränderung der Morphologie ersichtlich. Allerdings machen die Partikel der Probe $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$ so wie ihr Ausgangsglas CPG_{50} einen oberflächlich glatten Eindruck, wohingegen alle anderen pseudomorph transformierten Proben wie ihre Ausgangsgläser einen oberflächlich eher rauen Eindruck machen. Auch die Partikelgrößen der Ausgangsgläser und der entsprechenden pseudomorph transformierten Proben sind für alle Proben in dem gleichen Größenbereich. Alle untersuchten Partikel sind oberflächlich zugänglich. Eine verschließende Schicht, wie sie in solchen Materialien vorkommen kam, lag bei diesen Proben nicht vor.

Aufgrund der vielen Parallelen zwischen den Ausgangsgläsern und den entsprechenden pseudomorph transformierten Proben scheinen die makroskopischen Eigenschaften durch die pseudomorphe Transformation für alle behandelten porösen Gläser unverändert zu sein. Aus diesem Grund kann auch für diese Proben von einer pseudomorphen Transformation gesprochen werden.

Neben den in Abbildung 97 dargestellten REM-Aufnahmen, welche die Morphologie der Partikel zeigen, wurden weitere REM-Aufnahmen bei deutlich höherer Vergrößerung aufgenommen, um Vergleiche zwischen der Makroporosität der porösen Ausgangsgläser und der pseudomorph transformierten Proben aufstellen zu können. Diese sind in Abbildung 98 zu sehen.

4 Ergebnisse und Diskussion

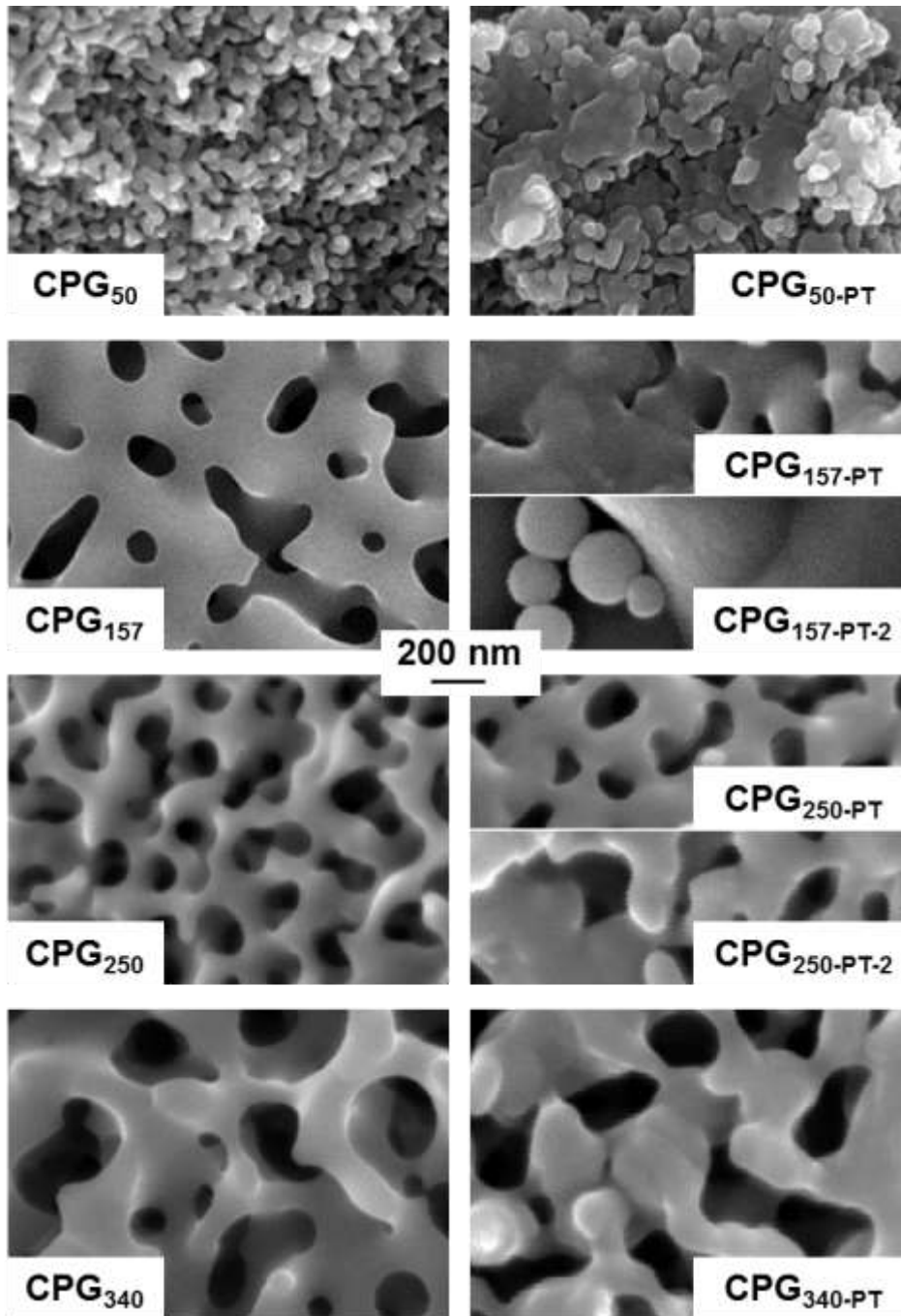


Abbildung 98: REM-Aufnahmen der porösen Gläser CPG₅₀, CPG₁₅₇, CPG₂₅₀ und CPG₃₄₀ (links) und der entsprechenden pseudomorph transformierten porösen Gläser CPG_{50-PT}, CPG_{157-PT}, CPG_{250-PT}, CPG_{340-PT}, CPG_{157-PT-2} und CPG_{250-PT-2} (rechts). Auf den Aufnahmen ist die Makroporenstruktur der Proben erkennbar.

Die aus den REM-Aufnahmen bestimmten Werte für die Wanddicken sind zusammen mit den über Quecksilberporosimetrie ermittelten Porendurchmessern in Tabelle 18 aufgetragen.

Tabelle 18: Porendurchmesser und Wandstärken der porösen Ausgangsgläser CPG₅₀, CPG₁₅₇, CPG₂₅₀ und CPG₃₄₀ und der entsprechenden pseudomorph transformierten porösen Gläser CPG_{50-PT}, CPG_{157-PT}, CPG_{250-PT}, CPG_{340-PT}, CPG_{157-PT-2} und CPG_{250-PT-2} bestimmt aus REM-Aufnahmen.

*Bei der Probe CPG_{50-PT} wurden neben den angegebenen Wandstärken auch komplett verschlossene Wandstrukturen erkannt. Diese wurden von der Bestimmung der Wandstärken ausgenommen.

Proben- bezeichnung	Poren- durchmesser (nm)	Wandstärke (nm)
CPG ₅₀	41	22-66
CPG _{50-PT}	39	26-72*
CPG ₁₅₇	140	64-392
CPG _{157-PT}	112	89-440
CPG _{157-PT-2}	-	-
CPG ₂₅₀	217	38-170
CPG _{250-PT}	167	46-322
CPG _{250-PT-2}	138	51-387
CPG ₃₄₀	301	32-300
CPG _{340-PT}	205	101-512

Die Bestimmung der Wanddicken ist äußerst ungenau. Aus diesem Grund gelten die angegebenen Werte ausschließlich als sehr grob anzusehende Richtwerte. Im Vergleich ist die Wanddicke der porösen Ausgangsgläser zu ihrer Porengröße für die Probe CPG₁₅₇ erkennbar groß. Das spiegeln die geringeren Makroporenvolumina dieser beiden Proben im Vergleich zu den anderen Ausgangsgläsern wider. Für die pseudomorph transformierte Probe CPG_{157-PT-2} wurde aufgrund der sehr geringen bestimmten Makroporenvolumina jeweils ein nahezu vollständiges Zuschwollen der Makroporen durch die Transformation der unporösen Porenwand der Ausgangsgläser zur hochporösen MCM-41-Struktur vermutet. Dieser Sachverhalt konnte durch die REM-Aufnahmen bestätigt werden. Außerdem sind bei dieser Probe kugelförmige Partikel erkennbar. Wie schon erwähnt kann die pseudomorphe Transformation nur solange ablaufen, bis die komplette Porenwand transformiert wurde oder die Makroporen komplett zugeschwollen sind. In letzterem Fall wäre es denkbar, dass sich weiterhin unporöse Silicaspezies aus der Wand lokal während der Transformation auflösen und sich MCM-41-Strukturen bilden, welche sich auf den

4 Ergebnisse und Diskussion

Oberflächen der Gläser ablagern. Eine kugelförmige Strukturierung dieser Partikel wie sie auch in den REM-Aufnahmen beobachtet werden können, ist aus energetischer Sicht am plausibelsten. Für die Probe CPG_{50-PT} sind teilweise verschlossene Wandbereiche neben weiter bestehender Porosität deutlich erkennbar. Die weiter bestehende Porosität unterscheidet sich hinsichtlich der ermittelten Porengrößen und Wanddicken geringfügig von denen des Ausgangsglases CPG₅₀. Vermutlich sind die Ausgangsporenwände teilweise so groß, dass die Struktur durch die pseudomorphe Transformation vollständig zuschwellen kann. Weitaus dünnere Bereiche könnten nur eine sehr geringe Schwellung verursacht haben.

Denkbar wäre auch eine minimal notwendige Wanddicke, um überhaupt die Ausbildung einer MCM-41-Struktur durch die pseudomorphe Transformation erzielen zu können. In so einem Fall würden die entsprechenden Ausgangswände nach der pseudomorphen Transformation, wie es bei dem CPG₅₀ der Fall ist, unverändert bleiben. Die Probe CPG_{157-PT} wurde mit einer qualitativ minderwertigeren CTAOH-Lösung pseudomorph transformiert und hatte stark geschwollene Wände, aber auch weiterhin Makroporen und entspricht einer partiell pseudomorph transformierten Probe. Das Gleiche gilt für die Probe CPG_{250-PT-2}. Zwischen den pseudomorph transformierten Proben CPG_{250-PT} und CPG_{250-PT-2} sind deshalb auch Unterschiede erkennbar. Für beide Proben sind eine Schwellung der Porenwände und eine Makroporosität erkennbar. Allerdings ist die Schwellung für die teilweise pseudomorph transformierte Probe CPG_{250-PT} deutlich geringer. Nach der pseudomorphen Transformation des porösen Ausgangsglases CPG₃₄₀ zu CPG_{340-PT} sind auch eine Schwellung der Porenwände und eine Makroporosität erkennbar.

Bei einer gemeinsamen Betrachtung der Wandstärken der CPGs wird deutlich, dass eine Schwellung der Porenwände der Probe CPG₁₅₇ durch eine pseudomorphe Transformation den größten Einfluss haben muss. So werden die 140 nm großen Poren des Ausgangsmaterials komplett durch die Schwellung der Porenwände verschlossen. Die Porenwände des Ausgangsmaterials CPG₃₄₀ sind ebenfalls sehr stark, wodurch eine enorme Reduktion des Porendurchmessers nach der pseudomorphen Transformation von 301 nm zu 205 nm resultiert. Die Wandstärke des CPG₂₅₀ ist geringer, wodurch auch eine kleinere Verringerung des Porendurchmessers durch das Schwellen der Wände nach der pseudomorphen Transformation von 217 nm zu 138 nm ermittelt werden konnte. Wie schon erwähnt

konnten die Wanddicken nur sehr ungenau bestimmt werden und gelten nur als grobe Richtwerte. Aus diesem Grund sind die Erkenntnisse unter Vorbehalt zu betrachten.

Größere Wandstärken führen nach einer pseudomorphen Transformation zu größeren Schwellungen der Wände und somit zu größeren Reduktionen der Porendurchmesser. Wären klare Geometrien der Wand- und Porenstrukturen der CPGs und das Volumen der Porenwände bekannt, könnten unter der Annahme einer vollständigen pseudomorphen Transformation genauere Abschätzungen für die Schwellung der Porenwände durch die pseudomorphe Transformation getroffen werden. Alle beschriebenen Ergebnisse aus den REM-Untersuchungen unterstreichen somit die Ergebnisse der Quecksilberporosimetrieexperimente.

Von den pseudomorph transformierten Proben wurden außerdem Röntgenpulver-Diffraktogramme aufgenommen, um Aussagen über eine mögliche hexagonale Strukturierung der Poren durch eine MCM-41-Struktur treffen zu können. Diese sind in Abbildung 99 dargestellt.

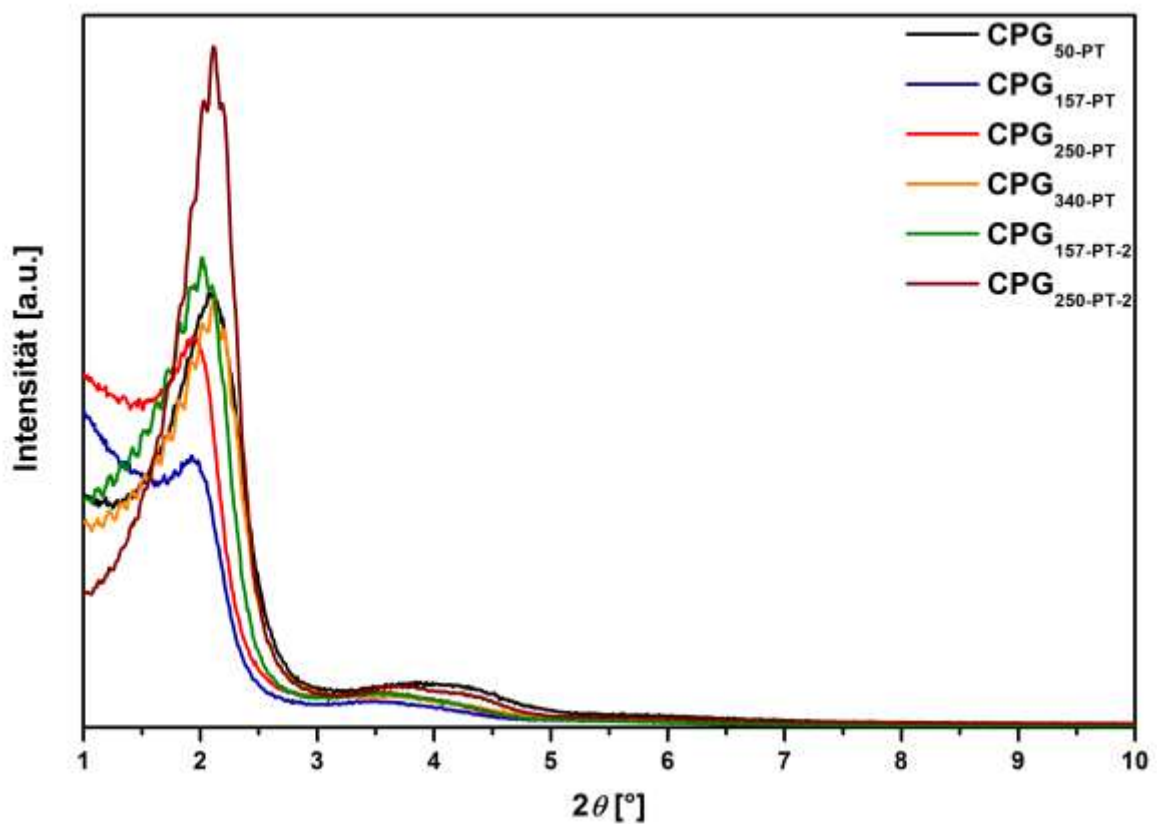


Abbildung 99: Röntgenpulver-Diffraktogramme der pseudomorph transformierten porösen Gläser CPG_{50-PT}, CPG_{157-PT}, CPG_{250-PT}, CPG_{340-PT}, CPG_{157-PT-2} und CPG_{250-PT-2}.

Für alle pseudomorph transformierten Proben kann ein Reflex bei etwa 2° - 2.2° (2θ , entspricht einem d-Wert von 4.2-4.4 nm) gesehen werden, welcher dem 100-Reflex zugeordnet werden kann. Außerdem ist im Bereich von $2\theta = 3.4$ - 4.5° ein breiter Intensitätenanstieg vorzufinden. Ausgeprägte Reflexe konnten nicht erkannt werden. Wie schon im vorherigen Kapitel erwähnt, weisen Röntgenpulver-Diffraktogramme klassischer MCM-41-Strukturen in dem Bereich einen 110-Reflex und einen 200-Reflex der 2D-hexagonalen Struktur auf.¹⁷⁹ Diese Reflexe deuten auf eine hexagonale Strukturierung hin, welche durch die Porenanordnung einer MCM-41-Struktur hervorgerufen werden kann.

4.3.3 Pseudomorphe Transformation zu Al-MCM-41-CPGs

Der Einbau von Aluminium und Übergangsmetallen in ein Silica-Gerüst steigert dessen Acidität, Ionenaustauschkapazität und die spezifische katalytische Aktivität. Ein Beispiel ist die Ausbildung von BRØNSTED-Säure-Zentren durch die Substitution von Siliziumatomen mit tetraedrisch koordinierten Aluminiumionen. Solche Systeme dienen als Katalysatoren für viele Kohlenwasserstoffreaktionen.¹⁸⁰ Sie besitzen gegenüber ihrer Ausgangsmaterialien durch die BRØNSTED-Säure-Zentren eine erhöhte Hydrophilie. Dadurch könnten entsprechende Materialien bei geringeren relativen Feuchten Wasserdampf aufnehmen, was für die Verwendung des Materials zur thermochemischen Energiespeicherung von Vorteil ist. Mit solchen Materialien könnten durch die erhöhte Hydrophilie Anwendungsbereiche bedient werden, in denen nur geringe relative Feuchten verfügbar sind.

Schon in den ersten Veröffentlichungen über die M41S-Materialien haben BECK *et al.*^{40,41} über Synthesen von MCM-41-Materialien, welche Aluminiumquellen beinhalten, berichtet. Ein einfacher Weg um Al-MCM-41-Strukturen zu generieren besteht in der Zugabe einer Aluminiumquelle zu dem Synthesegemisch. Dieser Weg wurde adaptiert und für die pseudomorphe Transformation von CPGs zu Al-MCM-41-CPGs realisiert. Dafür wurde die Probe CPG₅₀ verwendet und analog zu den in Kapitel 4.3.1 und 4.3.2 diskutierten Proben pseudomorph transformiert, wobei im initialen Schritt Natriumaluminiumoxid als Aluminiumquelle hinzugegeben wurde. Die Menge an zugesetztem Natriumaluminiumoxid wurde variiert, sodass verschiedene Verhältnisse von Silizium-Atomen zu Aluminium-Atomen zwischen 2:1

¹⁸⁰ G.A. EIMER, L.B. PIERELLA, G.A. MONTI, O.A. ANUNZIATA, *Catal. Lett.* **2002**, *78*, 65-75.

und 50:1 für die pseudomorphe Transformation verwendet wurden. Die Durchführung ist in Kapitel 7.6.3 beschrieben.

Die mit Natriumaluminiumoxid-Zusatz pseudomorph transformierten Proben werden im Folgenden mit Al-CPG_{50-PT-X} bezeichnet, wobei X für das Verhältnis von Silizium- zu Aluminium-Atomen steht. So resultiert beispielsweise aus einem Verhältnis von 10:1 (Silizium zu Aluminium) die Probenbezeichnung Al-CPG_{50-PT-10}.

Mittels Elementaranalyse wurden die Verhältnisse von Si zu Al bestimmt (Tabelle 19). Die praktisch ermittelten liegen sehr nahe an den theoretisch erwarteten Werten.

Tabelle 19: Theoretische und praktische (bestimmt durch Elementaranalyse) elementare Verhältnisse von Si zu Al in den Proben Al-CPG_{50-PT-2}, Al-CPG_{50-PT-5}, Al-CPG_{50-PT-10}, Al-CPG_{50-PT-20}, Al-CPG_{50-PT-30} und Al-CPG_{50-PT-50}.

Proben- bezeichnung	Verhältnis von Si zu Al (theoretisch)	Verhältnis von Si zu Al (praktisch)
Al-CPG _{50-PT-2}	2:1	2:1
Al-CPG _{50-PT-5}	5:1	5:1
Al-CPG _{50-PT-10}	10:1	11:1
Al-CPG _{50-PT-20}	20:1	22:1
Al-CPG _{50-PT-30}	30:1	31:1
Al-CPG _{50-PT-50}	50:1	53:1

Die Mesoposität vor und nach der pseudomorphen Transformation wurde mittels Stickstoff-Physisorptionsexperimenten untersucht (Abbildung 100).

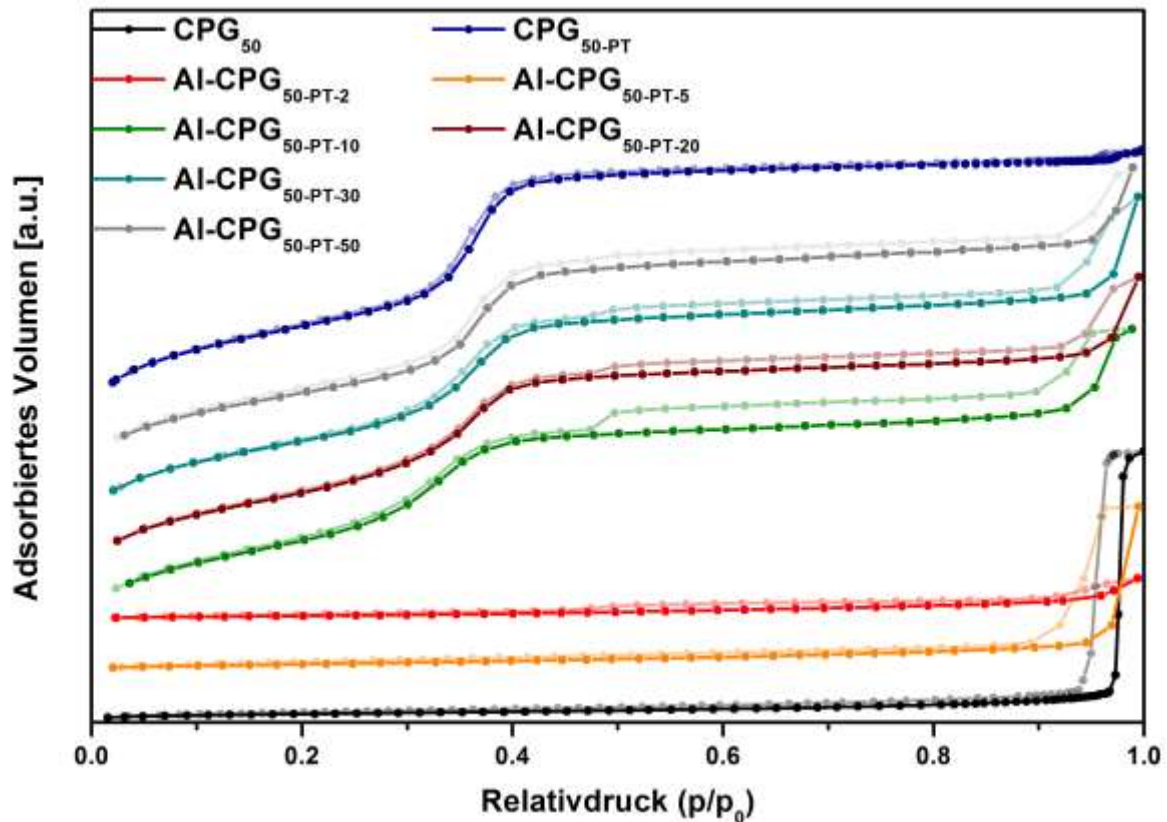


Abbildung 100: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) des porösen Ausgangsglases CPG₅₀, des pseudomorph transformierten porösen Glases CPG_{50-PT} und der mit Natriumaluminiumoxid-Zusatz pseudomorph transformierten porösen Gläser Al-CPG_{50-PT-2}, Al-CPG_{50-PT-5}, Al-CPG_{50-PT-10}, Al-CPG_{50-PT-20}, Al-CPG_{50-PT-30} und Al-CPG_{50-PT-50}. Die Isothermen sind jeweils mit Versätzen versehen. Die Auftragungen ohne Versatz sind im Anhang Kapitel 8.1 in Abbildung A7 zu sehen.

Die Isothermen des porösen Ausgangsglases CPG₅₀, sowie der Proben Al-CPG_{50-PT-2} und Al-CPG_{50-PT-5} haben einen einer Typ-II-Isotherme ähnelnden Verlauf, welche für unporöse bzw. makroporöse Materialien typisch ist. Dahingegen ähneln die Verläufe der Isothermen der Proben CPG_{50-PT}, Al-CPG_{50-PT-10}, Al-CPG_{50-PT-20}, Al-CPG_{50-PT-30} und Al-CPG_{50-PT-50} einer Typ-IV(b)-Isotherme. Somit verlief die pseudomorphe Transformation mit Zusatz von Natriumaluminiumoxid ab einem Silizium- zu Aluminium-Verhältnis von 10:1 mit einer Bildung von Mesoporen, wie sie auch ohne den Zusatz von Natriumaluminiumoxid der Fall war. Die Verwendung von zu viel Natriumaluminiumoxid (Silizium- zu Aluminium-Verhältnis von 5:1 bzw. 2:1) war nicht zielführend. Wahrscheinlich können die positiv geladenen Aluminiumionen mit den positiv geladenen Tensidkopfgruppen konkurrieren, wodurch eine Strukturierung durch CTAOH inhibiert werden könnte. Die Ladungsdichte an positiv geladenen Aluminiumionen ist bei höheren Aluminiumkonzentrationen größer, wodurch ein solcher Effekt wahrscheinlicher wäre. Vor allem bei höheren Aluminium-

konzentrationen könnten außerdem auch andere Aluminiumspezies entstanden sein. Die LÖWENSTEIN-Regel¹⁸¹ besagt, dass über ein gemeinsames Sauerstoff-Atom verbundene AlO_4 -Tetraeder in Alumosilicaten instabil sind. Zum Beispiel können Zeolithe nach dieser Regel maximal aus 50 % AlO_4 -Tetraedern bestehen. Diese Regel resultiert aus der dritten Regel von PAULING, welche besagt, dass das Teilen von Kanten und Flächen zwischen Koordinationspolyedern die Stabilität der Struktur reduziert. Für Kationen hoher Valenz und geringer Koordinationszahl ist dieser Effekt stark ausgeprägt, da durch die Nähe der Kationen zueinander starke repulsive Kation-Kation Wechselwirkungen vorherrschen. Teilen sich Elemente die gleichen Kanten oder Flächen auf diese Weise, wobei andere alternative Strukturen höherer Koordinationszahl möglich sind, haben die alternativen Strukturen eine höhere Stabilität, weshalb sie tendenziell eher gebildet werden. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt, wenn sich das Radienverhältnis von Kation und Anion (r_K/r_A) der unteren Grenze der Stabilität des entsprechenden Polyeders nähert, was für Aluminium in tetraedrischer Koordination eindeutig der Fall ist.¹⁸¹ In der Natur vorkommende Aluminiumoxide neigen dazu mit Sauerstoff oktaedrische Systeme auszubilden.

Die Isothermen der Proben $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$, $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10}}$, $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-20}}$, $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-30}}$ und $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-50}}$ weisen alle ein Verhalten auf, welches durch mesoporöse Strukturen hervorgerufen wird. Wahrscheinlich sind diese auf die erfolgreiche Ausbildung von jeweils einer hochporösen MCM-41- bzw. Al-MCM-41-Struktur zurückzuführen. Dabei ist das adsorbierte Stickstoff-Volumen höher, je geringer der Anteil der Aluminiumionen ist. Somit weist in dieser Reihe die Isotherme der Probe $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$, welche ohne Aluminiumquelle pseudomorph transformiert wurde, das höchste adsorbierte Volumen und die Probe $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10}}$, welche mit dem größten Anteil an Aluminiumionen pseudomorph transformiert wurde, das niedrigste auf. Zwischen den mit Aluminiumquelle pseudomorph transformierten Proben sind die Unterschiede marginal. Der Anstieg der Isothermen bei Relativdrücken über 0.9 ist der Porengröße des porösen Ausgangsglases geschuldet, welches Poren im oberen Grenzbereich von Mesoporen aufweist. Bei der Desorption dieser Poren ist für alle mit Aluminiumquelle pseudomorph transformierten Proben eine Hysterese erkennbar. Diese könnte durch eine Verjüngung der Poren hervorgerufen worden sein. Möglicherweise könnten dafür Aluminiumspezies verantwortlich gewesen sein,

¹⁸¹ W. LÖWENSTEIN, *American Mineralogist* **1954**, 39, 92-96.

4 Ergebnisse und Diskussion

welche innerhalb des Porensystems entstanden sein könnten. Denkbar wäre neben dem Einbau von Aluminium in die Porenstruktur die Entstehung von Aluminiumoxiden, welche diesen Effekt hervorgerufen haben könnten. Durch Erhöhung der Aluminiumkonzentration könnte eine größere Anzahl solcher Aluminiumspezies entstanden sein, wodurch die Vergrößerung der Hysterese durch den Einsatz größerer Mengen an Aluminium erklärt werden könnte.

Die Porengrößenverteilungen der durch die pseudomorphe Transformation generierten Poren wurden mit Hilfe des NLDFT-Kernels N_2 at 77 K on silica (cylindr. pores, NLDFT adsorption branch model) bestimmt (Abbildung 101).

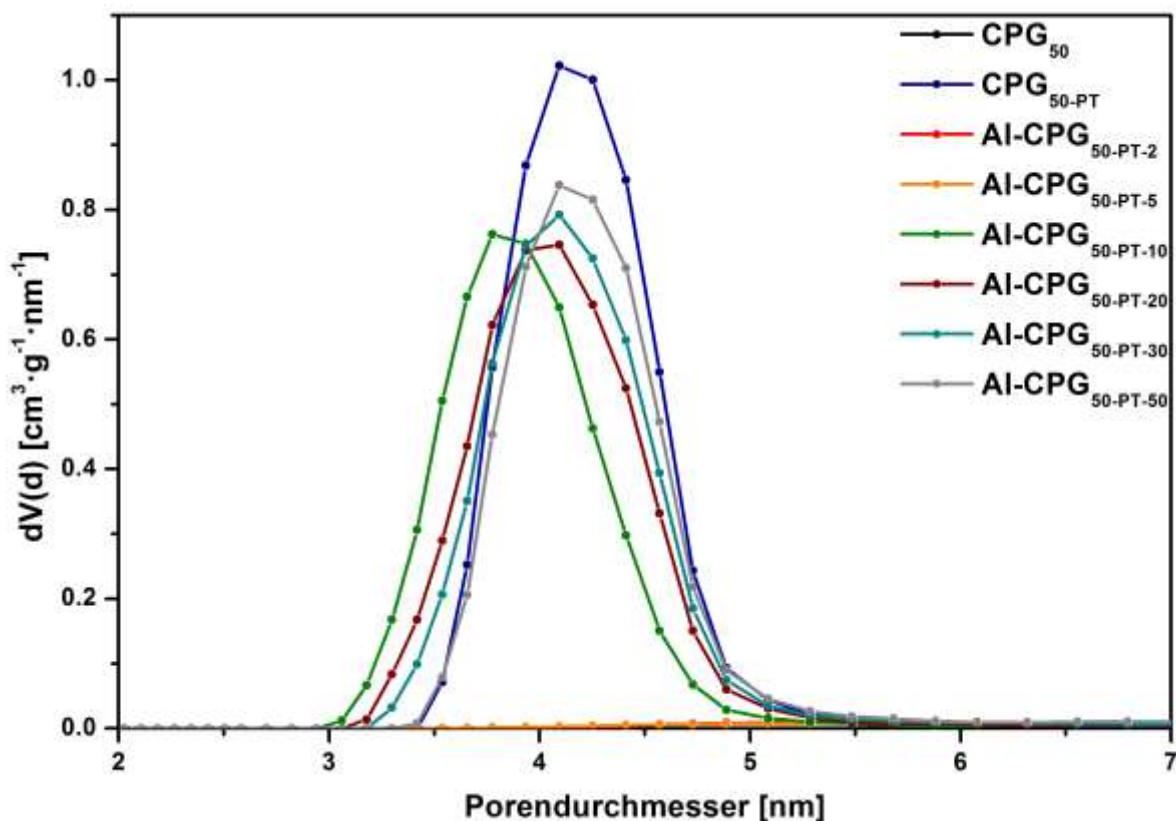


Abbildung 101: Porengrößenverteilungen des porösen Ausgangsglases CPG₅₀, des pseudomorph transformierten porösen Glases CPG_{50-PT} und der mit Natriumaluminiumoxid-Zusatz pseudomorph transformierten porösen Gläser Al-CPG_{50-PT-2}, Al-CPG_{50-PT-5}, Al-CPG_{50-PT-10}, Al-CPG_{50-PT-20}, Al-CPG_{50-PT-30} und Al-CPG_{50-PT-50} ermittelt aus Stickstoff-Physisorptionsmessungen (77 K) mit Hilfe des NLDFT-Kernels N_2 at 77 K on silica (cylindr. pores, NLDFT adsorption branch model).

Für die Proben Al-CPG_{50-PT-2} und Al-CPG_{50-PT-5} wurden, wie aus den Isothermenverläufen bereits vermutet, durch die pseudomorphe Transformation keine Mesoporen generiert. Alle anderen Proben weisen eine schmale und monomodale Porengrößenverteilung auf. Die Probe CPG_{50-PT} zeigt ein Maximum bei etwa 4.2 nm.

Durch die Zugabe von Natriumaluminiumoxid vor der pseudomorphen Transformation verkleinerte sich die Porengröße marginal. Je mehr Aluminiumionen vorhanden waren, desto kleiner ist die resultierende Porengröße. Für die Probe Al-CPG_{50-PT-10} liegt das Maximum bei etwa 3.8 nm. Durch den Einbau von Aluminiumionen in die Porenstruktur herrschen andere Bindungswinkel, womit diese geringen Änderungen in der Porengröße erklärt werden könnten. Die Ausbildung der Mesoporen durch die pseudomorphe Transformation mit Natriumaluminiumoxid verlief für die Proben Al-CPG_{50-PT-10}, Al-CPG_{50-PT-20}, Al-CPG_{50-PT-30} und Al-CPG_{50-PT-50} vermutlich über den gleichen Mechanismus, wie der für die Ausbildung einer MCM-41-Struktur ohne Aluminiumionen für die Probe CPG_{50-PT}.

In Tabelle 20 sind die ermittelten BET-Oberflächen und Porenvolumina aufgelistet.

Tabelle 20: BET-Oberflächen und Porenvolumina des porösen Ausgangsglases CPG₅₀, des pseudomorph transformierten porösen Glases CPG_{50-PT} und der mit Natriumaluminiumoxid-Zusatz pseudomorph transformierten porösen Gläser Al-CPG_{50-PT-2}, Al-CPG_{50-PT-5}, Al-CPG_{50-PT-10}, Al-CPG_{50-PT-20}, Al-CPG_{50-PT-30} und Al-CPG_{50-PT-50} berechnet aus Stickstoff-Physisorptionsmessdaten.

Probenbezeichnung	BET-Oberfläche (m ² ·g ⁻¹)	Porenvolumen (cm ³ ·g ⁻¹)	Porendurchmesser (nm)
CPG ₅₀	60	0.08	-
CPG _{50-PT}	1027	0.93	4.2
Al-CPG _{50-PT-2}	38	0.08	-
Al-CPG _{50-PT-5}	59	0.09	-
Al-CPG _{50-PT-10}	1013	0.87	3.8
Al-CPG _{50-PT-20}	1010	0.81	4.1
Al-CPG _{50-PT-30}	963	0.84	4.2
Al-CPG _{50-PT-50}	907	0.85	4.2

Auch über die BET-Oberflächen und Porenvolumina der einzelnen Proben ist erkennbar, dass die Ausbildung von Mesoporen durch die pseudomorphe Transformation des porösen Ausgangsglases CPG₅₀ mit hohen Mengen an Natriumaluminiumoxid für die Proben Al-CPG_{50-PT-2} und Al-CPG_{50-PT-5} erfolglos war, da die entsprechenden Werte in dem Bereich des porösen Ausgangsglases liegen. Die Proben, welche nach der pseudomorphen Transformation unter Zusatz von

4 Ergebnisse und Diskussion

Natriumaluminiumoxid Mesoporen enthalten, liegen alle in Bezug auf die BET-Oberflächen und die Porenvolumina in sehr ähnlichen Bereichen wie die ohne Zusatz von Natriumaluminiumoxid pseudomorph transformierte Probe CPG_{50-PT}. Da sich die daraus ermittelten Werte für die Probe CPG_{50-PT} im Bereich eines klassischen MCM-41 befinden, kann für alle Proben eine mindestens nahezu komplette Umwandlung der Wandstruktur angenommen werden.

Die unter Zusatz von Natriumaluminiumoxid pseudomorph transformierten Proben, welche Mesoporen aufwiesen, wurden mittels Quecksilberporosimetrie bezüglich der Änderung der Porengröße des porösen Ausgangsglases CPG₅₀ untersucht (Abbildung 102).

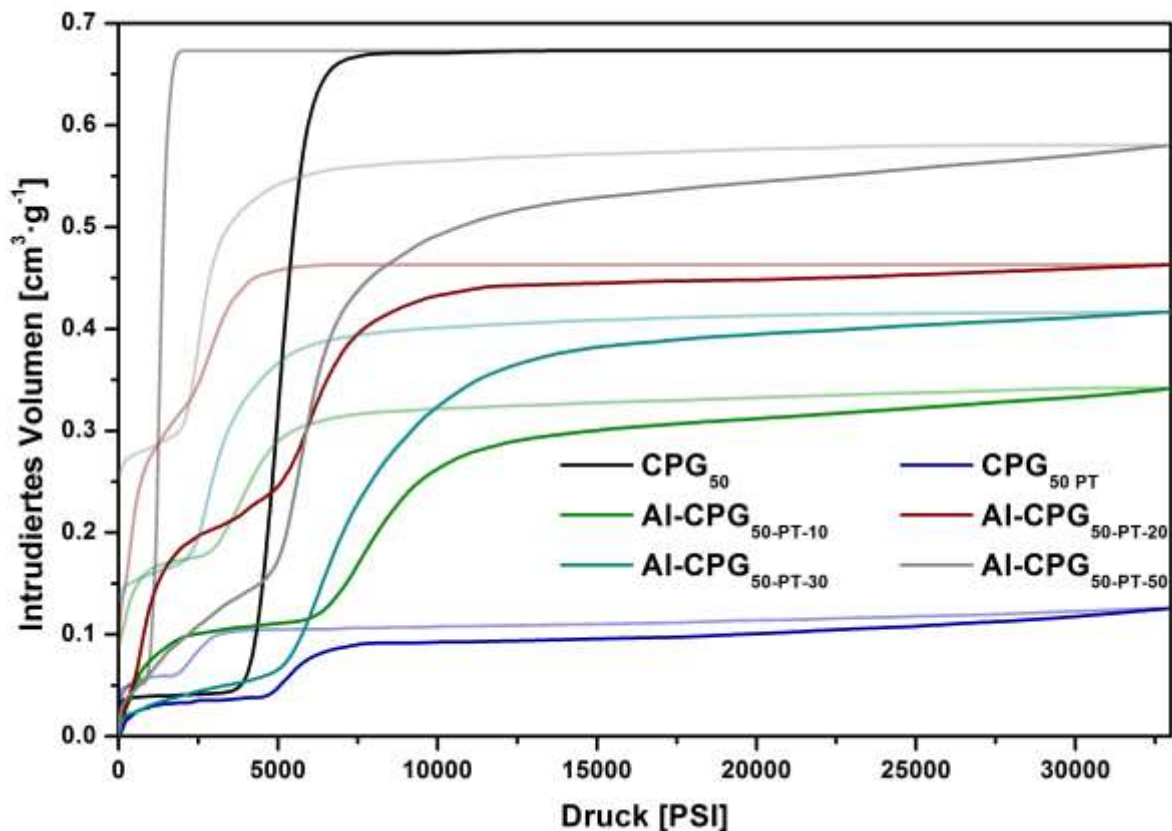


Abbildung 102: Durch Quecksilberporosimetriemessungen erhaltene Intrusions- und Extrusionskurven des porösen Ausgangsglases CPG₅₀, des pseudomorph transformierten porösen Glases CPG_{50-PT} und der mit Natriumaluminiumoxid-Zusatz pseudomorph transformierten porösen Gläser Al-CPG_{50-PT-10}, Al-CPG_{50-PT-20}, Al-CPG_{50-PT-30} und Al-CPG_{50-PT-50}.

Die Änderung der Intrusions- und Extrusionskurven zwischen dem Ausgangsglas und dem pseudomorph transformierten Material folgt dem bereits diskutierten Muster. Durch die pseudomorphe Transformation wird die Porengröße verringert, wodurch eine Intrusion der Poren bei höheren Drücken stattfindet. Im Falle des CPG₅₀ ist das

nur geringfügig erkennbar. Außerdem wird das intrudierte Quecksilbervolumen deutlich verringert. Die Kurven der unter Zusatz von Natriumaluminiumoxid pseudomorph transformierten porösen Gläser weisen alle ein niedrigeres intrudiertes Quecksilbervolumen als das Ausgangsglas und ein höheres als das ohne Natriumaluminiumoxid pseudomorph transformierte Material auf. Außerdem sind die sigmoidalen Anstiege des intrudierten Quecksilbervolumens bei Drücken über 3000 PSI, welche das durch das Füllen der Poren des Materials zustande kommen, mit zunehmender Erhöhung des Anteils an verwendetem Natriumaluminiumoxid etwas zu höheren Drücken verschoben. Dieses Verhalten wird durch die Betrachtung der aus den Quecksilberporosimetriemessungen erhaltenen entsprechenden Porengrößenverteilungen in Abbildung 103 diskutiert.

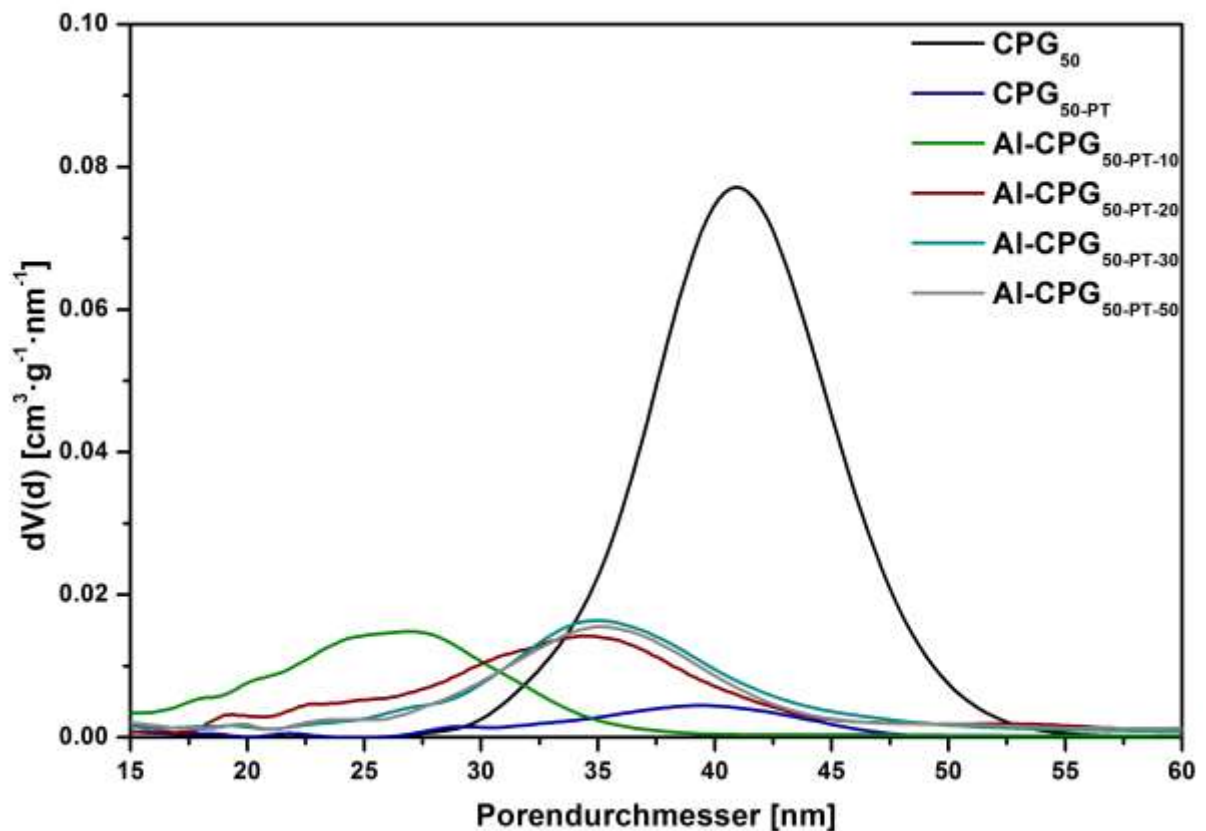


Abbildung 103: Porengrößenverteilungen des porösen Ausgangsglases CPG₅₀, des pseudomorph transformierten porösen Glases CPG_{50-PT} und der mit Natriumaluminiumoxid-Zusatz pseudomorph transformierten porösen Gläser Al-CPG_{50-PT-10}, Al-CPG_{50-PT-20}, Al-CPG_{50-PT-30} und Al-CPG_{50-PT-50}, ermittelt aus Quecksilberporosimetriemessdaten.

Das poröse Ausgangsglas CPG₅₀ weist eine sehr schmale und monomodale Porengrößenverteilung mit einem Maximum bei 41 nm auf. Nach der pseudomorphen Transformation ohne Zusatz von Natriumaluminiumoxid (Probe

4 Ergebnisse und Diskussion

CPG_{50-PT}) ist eine deutliche Verringerung des Porenvolumens durch das Anschwellen der Poren des porösen Ausgangsglases durch die Transformation der unporösen Porenwand zu einer hochporösen MCM-41-Struktur erkennbar. Dabei liegt das Maximum mit 39 nm bei einer dem porösen Ausgangsglas sehr ähnlichen Porengröße (siehe Kapitel 4.3.2). Durch die Zugabe von Natriumaluminiumoxid wird die Porengrößenverteilung im Vergleich zum porösen Ausgangsglas etwas verbreitert und zu kleineren Porengrößen verschoben. Wie schon vermutet, kam es vermutlich durch die Entstehung anderer Aluminiumspezies innerhalb der Poren zu einer Verjüngung dieser. Mit steigendem Aluminiumanteil könnten größere Aluminiumaggregate entstehen, wodurch die Poren stärker versperrt werden und der gemessene Porendurchmesser sinken würde, wie es hier der Fall ist. Das Porenvolumen sinkt zwar durch die pseudomorphe Transformation für die Proben, denen Aluminium zugesetzt wurde, allerdings liegen die Werte für alle aluminiumhaltigen Proben höhere, als für die ohne Aluminiumzusatz pseudomorph transformierte Probe CPG_{50-PT}. Zuvor wurde ein Konkurrieren zwischen positiven Aluminiumionen und positiven Tensidkopfgruppen bei der Strukturierung durch CTAOH diskutiert. Dieses könnte die Bildung einer MCM-41- bzw. Al-MCM-41-Struktur teilweise verhindert haben, wodurch die Porenwand des Ausgangsglases durch die pseudomorphe Transformation partiell unbeeinflusst bleibt. Die Folge dieser partiellen pseudomorphen Transformation wäre eine weniger starke Verringerung des Porenvolumens der Poren des Ausgangsglases verursacht durch weniger anschwellende Porenwände, wie sie hier der Fall ist. Mit steigender Aluminiumkonzentration würde somit weniger Porenwand transformiert werden, wodurch das Porenvolumen gegenüber dem Ausgangsmaterial weniger stark abnimmt. Für die Probe Al-CPG_{50-PT-10}, welche unter den erfolgreich mit Aluminium pseudomorph transformierten Proben den höchsten Anteil an Aluminium aufweist, ist das Porenvolumen jedoch geringer, als für die anderen mit Aluminium pseudomorph transformierten Proben. Eine Verringerung des Porenvolumens könnte durch die vermutete Entstehung anderer Aluminiumspezies innerhalb der Poren gemessen worden sein, wodurch diese Vermutung weiter gestützt wird. Die Unterschiede zwischen den Maxima der Porengrößenverteilungen der ohne Zusatz von Natriumaluminiumoxid pseudomorph transformierten Probe und derer mit dessen Zusatz liegt bei 4-5 nm. Allerdings liegt das Maximum der Porengrößenverteilung der Probe Al-CPG_{50-PT-10} bei etwa 27 nm. Da die pseudomorphe Transformation unter

Zusatz von Natriumaluminiumoxid mit einem Silizium- zu Aluminium-Verhältnis von 5:1 nicht erfolgreich verlief, lag möglicherweise bei einem Verhältnis von 10:1 ein Schwellenwert vor, bei welchem noch eine Ausbildung einer MCM-41- bzw. Al-MCM-41-Struktur möglich war. Die aus Quecksilberporosimetriemessdaten ermittelten Oberflächen und Porenvolumina sind in Tabelle 21 aufgeführt.

Tabelle 21: Oberflächen und Porenvolumina des porösen Ausgangsglases CPG_{50} , des pseudomorph transformierten porösen Glases $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$ und der mit Natriumaluminiumoxid-Zusatz pseudomorph transformierten porösen Gläser $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10}}$, $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-20}}$, $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-30}}$ und $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-50}}$ berechnet aus Quecksilberporosimetriemessdaten.

Probenbezeichnung	Oberfläche ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Porenvolumen ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Porendurchmesser (nm)
CPG_{50}	64	1.10	41
$\text{CPG}_{50\text{-PT}}$	22	0.09	39
$\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10}}$	52	0.25	27
$\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-20}}$	42	0.41	34
$\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-30}}$	48	0.41	35
$\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-50}}$	44	0.36	35

Die Messdaten in Tabelle 21 spiegeln die vorherige Diskussion wider.

Die Änderung der für die Stickstoff-Physisorption und für die Quecksilberporosimetrie zugänglichen Porenvolumina wurden auch für diese Proben miteinander verglichen, um feststellen zu können, ob die Schwellung der Porenwände durch das Makroporenvolumen kompensiert werden konnte, wie es idealerweise der Fall sein müsste. Die Summe aus Mesoporen- und Makroporenvolumen der Proben sind in Tabelle 22 aufgelistet.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 22: Porenvolumina des porösen Ausgangsglases CPG₅₀, des pseudomorph transformierten porösen Glases CPG_{50-PT} und der mit Natriumaluminiumoxid-Zusatz pseudomorph transformierten porösen Gläser Al-CPG_{50-PT-10}, Al-CPG_{50-PT-20}, Al-CPG_{50-PT-30} und Al-CPG_{50-PT-50} berechnet aus Stickstoff-Physisorptionsmessdaten (N₂-Porenvolumen), Quecksilberporosimetriemessdaten (Hg-Porenvolumen) und die Summe aus beiden Messdaten (Gesamtes Porenvolumen).

Proben- bezeichnung	N₂- Porenvolumen (cm³·g⁻¹)	Hg- Porenvolumen (cm³·g⁻¹)	Gesamtes Porenvolumen (cm³·g⁻¹)
CPG ₅₀	0.08	1.10	1.18
CPG _{50-PT}	0.93	0.09	1.02
Al-CPG _{50-PT-10}	0.87	0.25	1.12
Al-CPG _{50-PT-20}	0.81	0.41	1.22
Al-CPG _{50-PT-30}	0.84	0.41	1.25
Al-CPG _{50-PT-50}	0.85	0.36	1.21

Die gesamten Porenvolumina aller Proben sind in einem ähnlichen Bereich wie das des porösen Ausgangsglases CPG₅₀. Unterschiede können auch hier durch die Verknüpfung von Werten aus zwei unterschiedlichen Messmethoden resultieren. Außerdem wird bei der pseudomorphen Transformation, wie zuvor beschrieben, die Porenwand eines Glases lokal aufgelöst und sofort an gleicher Stelle als MCM-41 aufgebaut. In geringem Maße kann das aufgelöste Material an anderer Stelle außerhalb der Porenstruktur des Glases als MCM-41 abgeschieden werden. Unter Betracht dessen wurde die Bildung von Mesoporen, welche durch die Transformation der unporösen Ausgangsporenwand zu einer hochporösen MCM-41-Struktur stattfand, auch für diese Proben durch das Makroporenvolumen kompensiert.

Zur Untersuchung, ob die Transformation unter Zusatz von Natriumaluminiumoxid pseudomorph ablief, wurden REM-Aufnahmen der Morphologie des porösen Ausgangsglases CPG₅₀, der pseudomorph transformierten Probe CPG_{50-PT} und der unter Natriumaluminiumoxid-Zusatz pseudomorph transformierten Proben Al-CPG_{50-PT-10} und Al-CPG_{50-PT-20} verglichen (Abbildung 104).

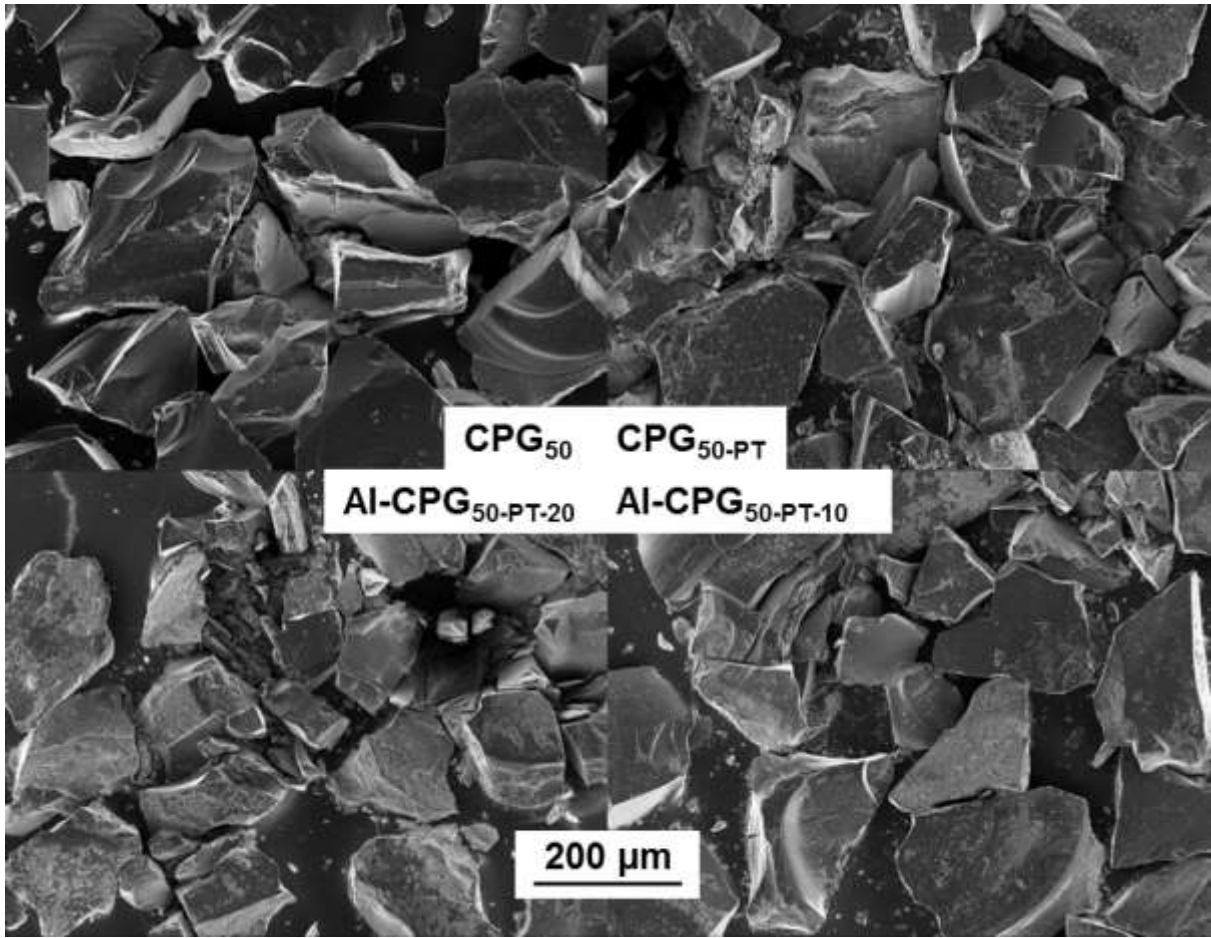


Abbildung 104: REM-Aufnahmen des porösen Ausgangsglases CPG_{50} , des pseudomorph transformierten porösen Glases $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$ und der mit Natriumaluminiumoxid-Zusatz pseudomorph transformierten porösen Gläser $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10}}$ und $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-20}}$. Auf den Aufnahmen ist die Morphologie der Partikel vor und nach der pseudomorphen Transformation erkennbar.

Das Ausgangsglas bestand aus optisch glatt wirkenden Partikeln ohne besondere Form, welche 100-300 μm groß waren. Nach der pseudomorphen Transformation, sowohl mit als auch ohne den Zusatz von Natriumaluminiumoxid, war die Form der Partikel ähnlich der des porösen Ausgangsglases. Die Partikel haben auch nach der Transformation ähnliche Partikelgrößen. Teilweise scheinen die Partikel eine etwas weniger glatte Oberfläche aufzuweisen. Dies könnte durch eine Umwandlung der Ausgangsporenwandstruktur zu einer hochporösen MCM-41-Struktur entstanden sein. Insgesamt wirken die Partikel aller Proben sehr ähnlich, weshalb die Transformation als pseudomorph bezeichnet werden kann.

Um die Proben hinsichtlich der Änderung der Poren des porösen Ausgangsglases zu untersuchen, wurden weitere REM-Aufnahmen der Proben bei deutlich größerer Vergrößerung aufgenommen. Diese sind in Abbildung 105 zu sehen.

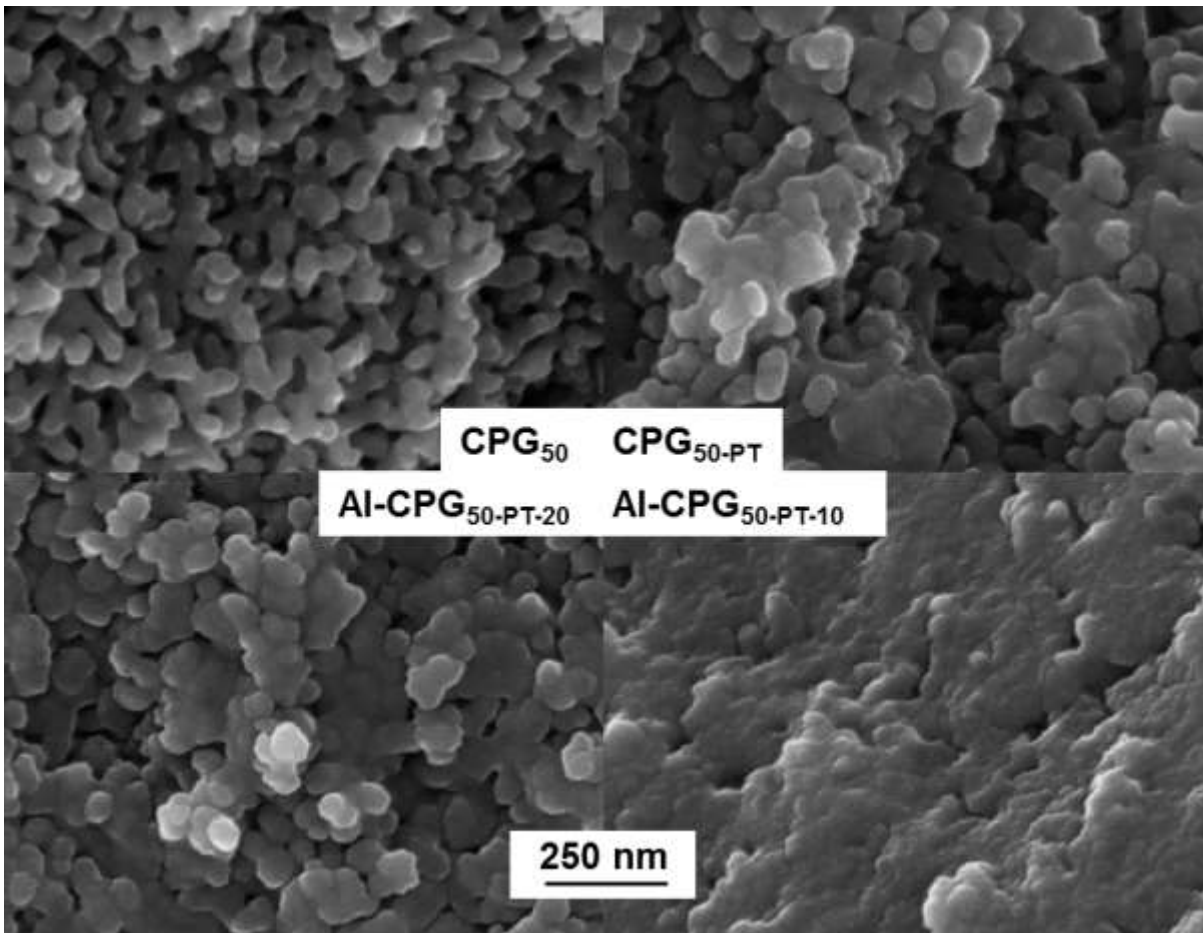


Abbildung 105: REM-Aufnahmen des porösen Ausgangsglases CPG_{50} , des pseudomorph transformierten porösen Glases CPG_{50-PT} und der mit Natriumaluminiumoxid-Zusatz pseudomorph transformierten porösen Gläser $Al-CPG_{50-PT-10}$ und $Al-CPG_{50-PT-20}$. Auf den Aufnahmen ist die Porenstruktur der Partikel vor und nach der pseudomorphen Transformation erkennbar.

Aus den über Quecksilberporosimetriemessdaten ermittelten Porengrößenverteilungen ging eine deutliche Verringerung der Makroporenvolumina nach der pseudomorphen Transformation für die Proben mit und ohne Zusatz von Natriumaluminiumoxid hervor. Außerdem zeigten die Porengrößenverteilungen geringere Porengrößen und Porenvolumina für die Proben CPG_{50-PT} , $Al-CPG_{50-PT-10}$ und $Al-CPG_{50-PT-20}$ im Vergleich zum porösen Ausgangsglas CPG_{50} . Für alle pseudomorph transformierten Proben ist eine deutliche Schwellung der Porenwände in den REM-Aufnahmen erkennbar, welche diese Effekte verursacht haben könnte. Die Schwellung der Porenwände der Probe $Al-CPG_{50-PT-10}$ ist besonders stark ausgeprägt. Die Ergebnisse spiegeln die der Quecksilberporosimetrie wider.

Die Porenwandstärken wurden über REM-Aufnahmen bestimmt und sind in Tabelle 23 aufgelistet. Da die Bestimmung der Wandstärken auf diese Weise

überaus ungenau ist, sind die entsprechenden Werte nur als sehr grobe Richtwerte anzusehen.

Tabelle 23: Porenwandstärken des porösen Ausgangsglases CPG_{50} und der entsprechenden pseudomorph transformierten porösen Gläser $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$, $\text{CPG}_{50\text{-PT-10}}$ und $\text{CPG}_{50\text{-PT-20}}$ bestimmt aus REM-Aufnahmen.

*Neben den angegebenen Wandstärken wurden auch komplett verschlossene Wandstrukturen erkannt. Diese wurden von der Bestimmung der Wandstärken ausgenommen.

Proben- bezeichnung	Wandstärke (nm)
CPG_{50}	22-66
$\text{CPG}_{50\text{-PT}}$	26-72*
$\text{CPG}_{50\text{-PT-20}}$	38-135*
$\text{CPG}_{50\text{-PT-10}}$	63-275*

Für alle pseudomorph transformierten Proben konnten auch vollständig verschlossene Wandstrukturen gefunden werden, welche von den Messungen der Wandstärken ausgenommen wurden. Die dafür verantwortlichen Effekte wurden in Kapitel 4.3.2 diskutiert. Allerdings sind die deutlich größeren ermittelten Wandstärken für die mit Aluminium pseudomorph transformierten Proben unterschiedlich. Hierbei könnte die zuvor diskutierte Versperrung durch andere Aluminiumspezies innerhalb der Poren die Ursache sein.

Über Röntgenpulver-Diffraktometrie wurde untersucht, ob auch die pseudomorph transformierten Proben mit Natriumaluminiumoxid-Zusatz eine hexagonale Poren-Strukturierung aufwiesen (Abbildung 106).

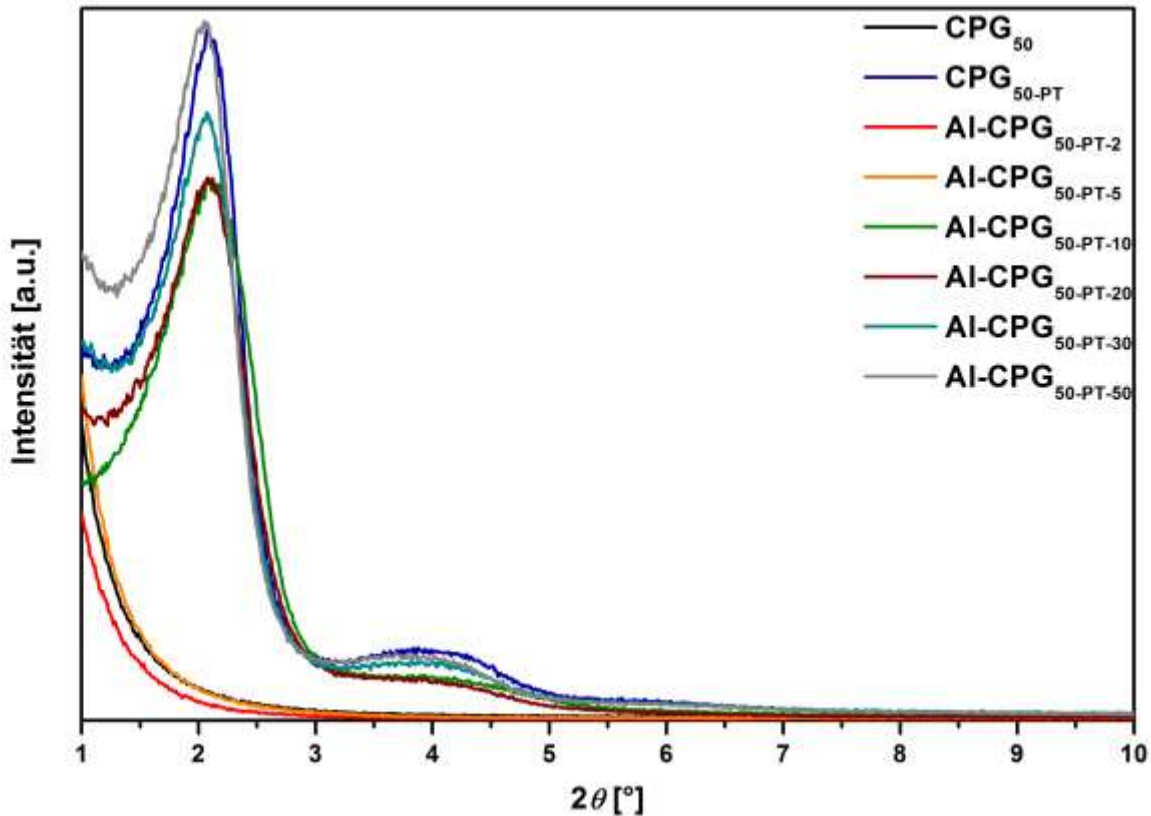


Abbildung 106: Röntgenpulver-Diffraktogramme des porösen Ausgangsglases CPG_{50} , des pseudomorph transformierten porösen Glases $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$ und der mit Natriumaluminiumoxid-Zusatz pseudomorph transformierten porösen Gläser $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-2}}$, $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-5}}$, $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10}}$, $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-20}}$, $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-30}}$ und $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-50}}$.

Für die Proben CPG_{50} , $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-2}}$ und $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-5}}$ sind keine Reflexe in einem Bereich von $2\theta = 1\text{-}10^\circ$ zu erkennen. Demzufolge findet analog der vorherigen Vermutung bei hohen zugesetzten Mengen an Natriumaluminiumoxid keine Strukturierung durch das Tensid und somit eine Ausbildung von Poren statt. Alle anderen mit Natriumaluminiumoxid-Zusatz pseudomorph transformierten Proben zeigen das gleiche Reflexmuster wie die Probe $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$. Jeweils ein Reflex kann bei $2\theta = 2^\circ$ (entspricht einem d-Wert von 4.3 nm) gesehen werden, welcher der 100-Ebene zugeordnet werden könnte. Im Bereich von $2\theta = 3.4\text{-}4.5^\circ$ liegt jeweils ein schwacher breiter Reflex vor. Ausgeprägte Reflexe konnten nicht erkannt werden. In Röntgenpulver-Diffraktogrammen klassischer MCM-41-Strukturen befinden sich in dem Bereich der 110-Reflex und der 200-Reflex der 2D-hexagonalen Struktur.¹⁷⁹ Die Ergebnisse sprechen für die Entstehung einer MCM-41-Struktur nach der pseudomorphen Transformation auch unter Zusatz einer Aluminiumquelle.

Unterschiede sind in den Intensitäten der jeweiligen Reflexe erkennbar. Die höchsten Reflexintensitäten liegen bei der Probe CPG_{50-PT} vor, welche ohne Natriumaluminiumzusatz pseudomorph transformiert wurde. Die Probe Al-CPG_{50-PT-50} mit dem mengenmäßig geringsten Zusatz von Natriumaluminiumoxid weist ähnlich intensive Reflexe auf. Wird jedoch mehr Natriumaluminiumoxid für die pseudomorphe Transformation verwendet, verringert sich die Intensität der Reflexe sukzessive, bis bei einem Silizium- zu Aluminium-Verhältnis von 5:1 für die Probe Al-CPG_{50-PT-5} keine Strukturierung zu einer hexagonalen MCM-41-Struktur erfolgt. Auch dieses Resultat spiegelt die zuvor diskutierten Ergebnisse wider, allerdings ist eine Interpretation über die Intensitäten aufgrund von vielen Einflüssen wie z.B. der Probenvorbereitung nicht besonders genau.

Die Strukturierung durch das Tensid wird durch den Zusatz von Natriumaluminiumoxid möglicherweise in gewissem Maße verschlechtert oder verlangsamt. Bei großen Mengen an Natriumaluminiumoxid könnten wie zuvor beschrieben andere Aluminiumspezies entstanden sein. Um zu untersuchen, ob andere kristalline Aluminiumspezies entstanden, wurden Röntgenpulver-Diffraktogramme der Proben CPG₅₀, CPG_{50-PT}, Al-CPG_{50-PT-2} und Al-CPG_{50-PT-5} im Weitwinkelbereich aufgenommen (Abbildung 107).

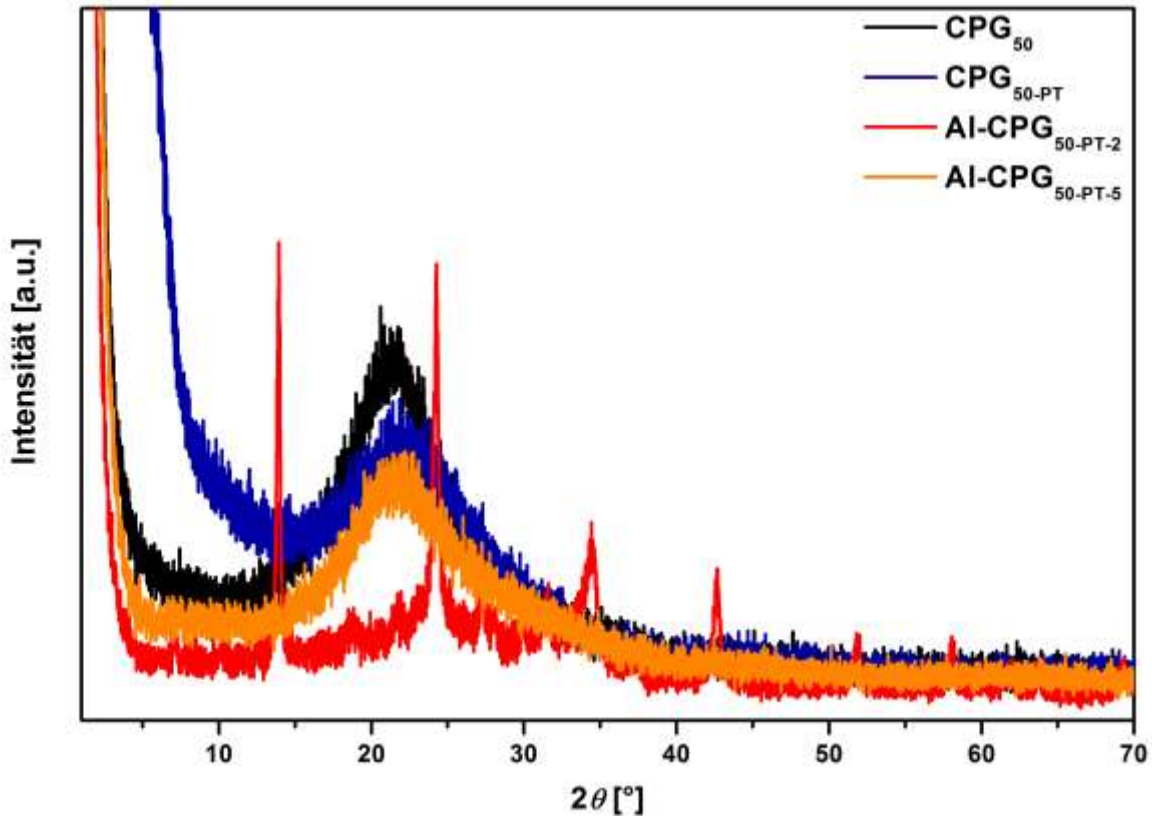


Abbildung 107: Röntgenpulver-Diffraktogramme des porösen Ausgangsglases CPG₅₀, des pseudomorph transformierten porösen Glases CPG_{50-PT} und der mit Natriumaluminiumoxid-Zusatz pseudomorph transformierten porösen Gläser Al-CPG_{50-PT-2} und Al-CPG_{50-PT-5}.

Für die Proben CPG₅₀, CPG_{50-PT} und Al-CPG_{50-PT-5} ist jeweils nur ein breiter Reflex im Weitwinkelbereich vorhanden, welcher in der Literatur häufig für amorphe Siliziumdioxid-Strukturen beobachtet wurde.^{182,183,184} Neben diesem breiten Reflex ist für die drei Proben kein weiterer zu beobachten, wonach keine kristalline Spezies vorliegt. Für die Probe Al-CPG_{50-PT-2} allerdings ist der breite Reflex deutlich kleiner und es liegen weitere deutlich erkennbare Reflexe vor. Einer speziellen Substanz kann das Reflexmuster allerdings nicht zugeordnet werden. Da der breite Reflex, der vermutlich durch das amorphe Siliziumdioxid hervorgerufen wurde, deutlich weniger intensiv als bei den anderen Proben ist, wäre die Bildung von kristallinen Aluminiumspezies durch die CPGs und das Natriumaluminiumoxid bei der eingesetzten Menge denkbar.

Um den Einbau des Aluminiums in die CPG-Struktur durch die pseudomorphe Transformation mit einer CTAOH-Lösung und dem Zusatz von Natriumaluminiumoxid

¹⁸² J.R. MARTINEZ, Y. CHUMAKOV, *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 3526-3529.

¹⁸³ L. WANG, A. LU, C. WANG, X. ZHENG, D. ZHAO, R. LIU, *J. Coll. Interface Sci.* **2006**, *295*, 436-439.

¹⁸⁴ S. MUSIĆ, N. FILIPOVIĆ-VINCEKOVIĆ, L. SEKOVANIĆ, *Braz. J. Chem. Eng.* **2011**, *28*, 89-94.

zu überprüfen, wurden verschiedene Messungen durchgeführt. Zum einen wurden Wasserdampfsorptionsisothermen der Proben aufgenommen, wodurch sich sehr gut ähnliche Materialien in Bezug auf ihre Hydrophilie vergleichen lassen. Für die hergestellten Proben waren die Porengeometrie und die Porengrößen jeweils sehr ähnlich. Somit sollte die Änderung der Hydrophilie durch den Einbau von Aluminiumionen in die Struktur einen Einfluss auf die Wasserdampfsorptionsisothermen haben. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass die Wasserdampfsorption bei sehr kleinen Änderungen der Porengrößen einen erkennbaren Unterschied in den Isothermen aufweisen kann.

Die Wasserdampfsorptions-Isothermen sind in Abbildung 108 zu sehen.

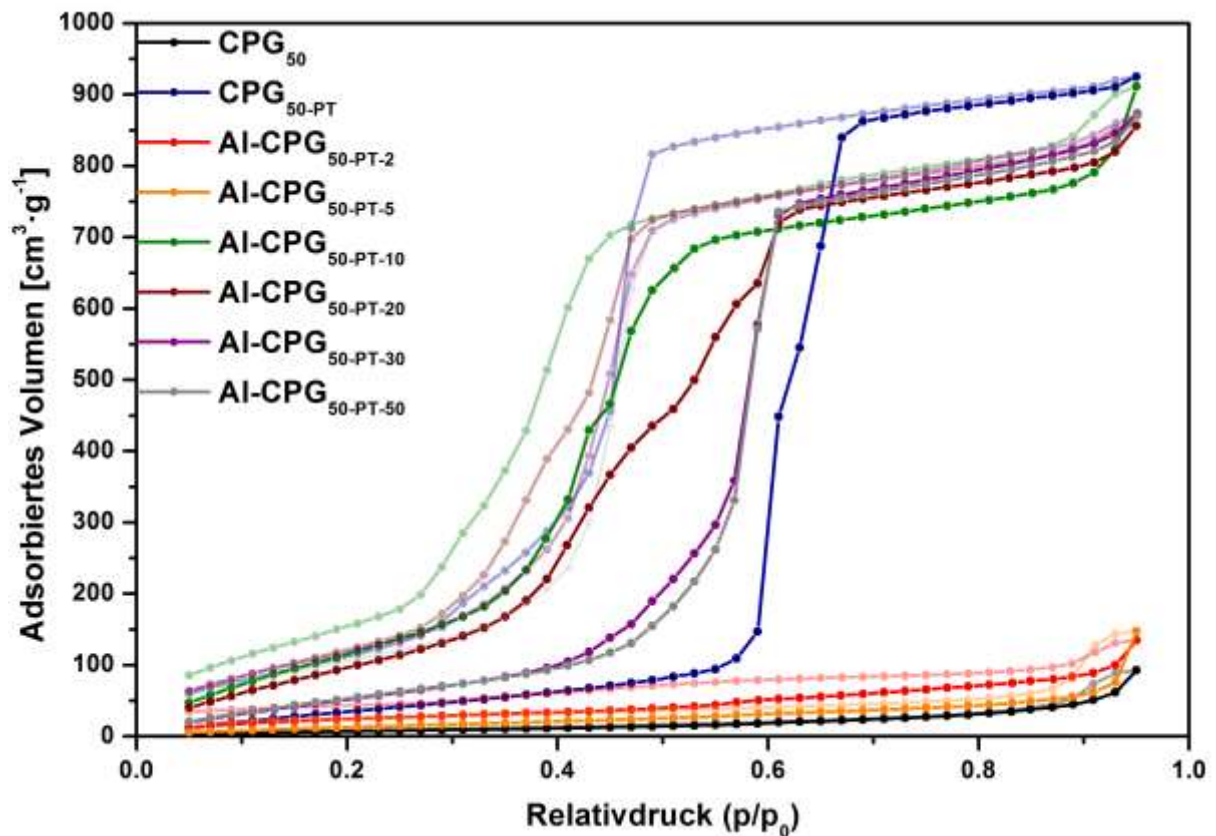


Abbildung 108: Wasserdampfsorptions-Isothermen des porösen Ausgangsglases CPG_{50} , des pseudomorph transformierten porösen Glases $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$ und der mit Natriumaluminiumoxid-Zusatz pseudomorph transformierten porösen Gläser $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-2}}$, $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-5}}$, $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10}}$, $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-20}}$, $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-30}}$ und $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-50}}$.

Da das poröse Ausgangsglas CPG_{50} und die Proben $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-2}}$ und $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-5}}$ sehr geringe BET-Oberflächen und für Stickstoff zugängliche Porenvolumina aufwiesen, sind die adsorbierten Mengen an Wasserdampf für die drei Proben auch sehr gering. Die Probe $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$ wurde ohne Zusatz einer Aluminiumquelle

4 Ergebnisse und Diskussion

pseudomorph transformiert und müsste im Vergleich eine hydrophober sein, als pseudomorph transformierte Proben, welche Aluminiumionen in ihrer Struktur haben sollten und damit eine BRØNSTED-Acidität aufweisen. Bis zu einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.6$ wurde kontinuierlich eine kleine Menge an Wasserdampf möglicherweise auf der Oberfläche des Materials außerhalb der Mesoporen der MCM-41-Struktur adsorbiert. Ab diesem Relativdruck steigt die Menge an adsorbiertem Wasserdampf enorm an, sodass die größte Menge an Wasserdampf in einem Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.6-0.65$ adsorbiert wurde. Hier wurden sehr wahrscheinlich die Mesoporen der MCM-41-Struktur gefüllt. Nach diesem starken Anstieg erfolgt bis zu einem Relativdruck von $p/p_0 = 1$ ein sehr geringer Anstieg. Hierbei könnte es zu weiterer Anlagerung von Wassermolekülen auf der Oberfläche gekommen sein. Die Proben Al-CPG_{50-PT-30} und Al-CPG_{50-PT-50}, welche über eine pseudomorphe Transformation mit geringem Zusatz an Natriumaluminiumoxid erhalten wurden, weisen einen steilen Anstieg in einem Bereich von $p/p_0 = 0.55-0.6$ auf. Dies ist bereits ein Indiz für eine höhere Hydrophilie der Materialien, welche vermutlich durch die Ausbildung von BRØNSTED-Säure-Zentren verursacht wurde. Auch in geringeren Relativdruckbereichen ist ein stärkerer Anstieg zu vermerken, welcher sich von dem Verlauf der Isotherme der Probe CPG_{50-PT} besonders in einem Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.4-0.55$ deutlich unterscheidet. Durch die BRØNSTED-Säure-Zentren könnte bereits die Ausbildung erster Wassermoleküllagen bei diesen deutlich geringeren Relativdrücken begünstigt sein. Für die Proben Al-CPG_{50-PT-10} und Al-CPG_{50-PT-20} konnte kein schmaler Relativdruckbereich festgestellt werden, bei dem es zu einem steilen Anstieg des sorbierten Wasserdampf-Volumens kam. Deutlicher ist für diese beiden Proben ein schon zu Beginn stärkeres Sorptionsverhalten gegenüber Wasserdampf zu sehen. Die Mesoporen der MCM-41-Struktur der Probe Al-CPG_{50-PT-20} wurden in einem Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.37-0.6$ und die der Probe Al-CPG_{50-PT-10} in einem Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.35-0.5$ gefüllt. Je mehr Aluminiumionen in die Struktur verbaut sind, desto mehr BRØNSTED-Säure-Zentren sind vorhanden und desto hydrophiler ist das entsprechende Material, wodurch die Unterschiede der Adsorption von Wasserdampf in den vermessenen Proben erklärt werden könnten. Andere Aluminiumspezies würden selbstverständlich auch eine Verschiebung der Gesamthydrophilie der Probe verursachen, jedoch würde die Oberfläche dieser Spezies aufgrund fehlender Porosität vergleichsweise sehr gering sein, wodurch der Beitrag zur gesamten Menge an adsorbiertem

Wasserdampf ebenfalls sehr gering sein dürfte und somit vernachlässigt werden kann. Erkennbar ist der geringe Beitrag von möglichen aluminiumhaltigen Nebenphasen zum Beispiel bei der Probe Al-CPG_{50-PT-2} im Vergleich zu dem Ausgangsglas CPG₅₀. Die Probe Al-CPG_{50-PT-2} adsorbiert erkennbar mehr Wasserdampf als das CPG₅₀.

Die Desorption des Wasserdampfes verlief für die meisten Proben ab einem nahezu identischen Relativdruck von $p/p_0 = 0.45$. Die Proben Al-CPG_{50-PT-10} und Al-CPG_{50-PT-20} schienen den Wasserdampf stärker adsorbiert zu haben, wodurch die Desorption zu geringeren Relativdrücken verschoben ist. Dies ist ein weiteres Indiz für den Einbau von Aluminiumionen in die MCM-41-Struktur.

Die Hysteresen der Proben CPG_{50-PT}, Al-CPG_{50-PT-10}, Al-CPG_{50-PT-20}, Al-CPG_{50-PT-30} und Al-CPG_{50-PT-50} sind zudem unterschiedlich breit. Während der Adsorption von Wasserdampf könnte es zu einer Hydroxylierung der Oberfläche des CPGs kommen. Dadurch würde der CPG hydrophiler werden und eine verzögerte Desorption des Wassers verursachen. Da die Oberfläche des CPG_{50-PT} im Vergleich der genannten Proben am hydrophobsten sein dürfte, müsste der Effekt für diese Probe am ausgeprägtesten sein. Alle aluminiumenthaltenden Proben haben schon ohne Hydroxylierung eine hydrophilere Oberfläche. Aus diesem Grund müsste die Hysterese des CPG_{50-PT} wie in diesem Fall am breitesten sein und im Vergleich schmaler werden, je mehr Aluminium in die Struktur der CPGs eingebaut wurde.

Weitere Indizien konnten durch atomspezifische EDX-Messungen der Materialien erhalten werden. In Abbildung 109 sind EDX-Aufnahmen einer Messung der Probe Al-CPG_{50-PT-10}, welche als repräsentatives Beispiel verwendet wurde, zu sehen.

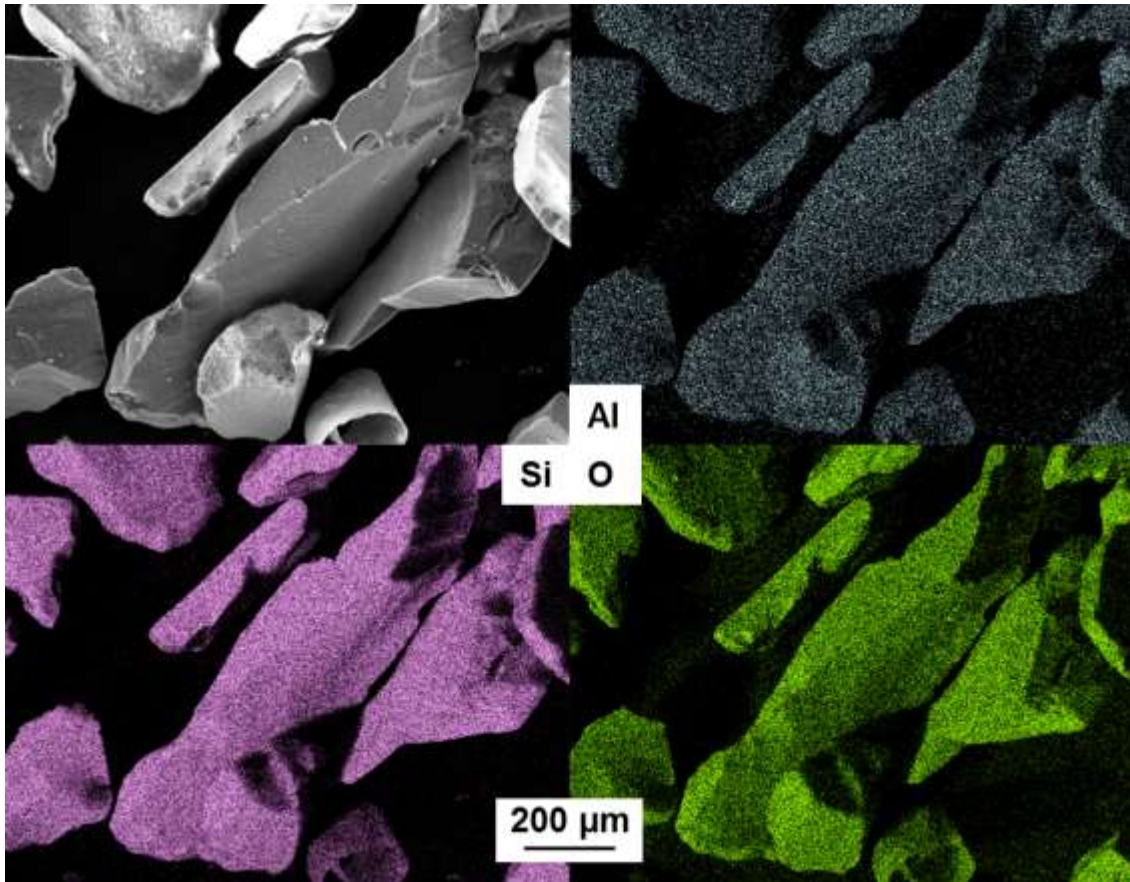


Abbildung 109: EDX-Messungen des mit Natriumaluminiumoxid-Zusatz pseudomorph transformierten porösen Glases Al-CPG₅₀-PT-10. Oben links befindet sich eine REM-Aufnahme des untersuchten Bereichs der Probe. Oben rechts sind die detektierten aluminiumhaltenden, unten links die detektierten siliziumhaltenden und unten rechts die detektierten sauerstoffhaltenden Bereiche abgebildet.

In der Abbildung 109 ist oben links eine REM-Aufnahme von einigen Partikeln der Probe zu sehen. Die anderen drei Bereiche bilden die Ergebnisse der EDX-Messung ab. Diese zeigen die Bereiche in denen sich die jeweiligen Atome Aluminium (oben rechts), Silizium (unten links) und Sauerstoff (unten rechts) befanden. Eindeutig konnte hiermit festgestellt werden, dass an allen Stellen der untersuchten Partikel, an denen sich Silizium- und Sauerstoffatome befanden, auch Aluminiumatome detektiert werden konnten. Darüber hinaus ist die Verteilung von Aluminiumatomen über die gemessenen Bereiche sehr homogen. Aluminiumhaltige Nebenphasen konnten auf diese Weise nicht detektiert werden. Mögliche Nebenphasen könnten sich innerhalb der Poren der Materialien befunden haben, wodurch eine Detektion mittels EDX nicht möglich wäre, da diese auf die Oberflächen limitiert ist. Die Ergebnisse sind ein weiteres Indiz für den erfolgreichen Einbau von Aluminiumionen durch die

pseudomorphe Transformation unter Zugabe von Natriumaluminiumoxid in die MCM-41-Struktur.

Durch NMR-Messungen konnte die Vermutung zum Einbau von Aluminium in die MCM-41-Struktur der mit Natriumaluminiumoxid-Zusatz pseudomorph transformierten Materialien gefestigt werden. Dazu wurden ^{29}Si -NMR-Messungen (Abbildung 110) und ^{27}Al -NMR-Messungen (Abbildung 111) durchgeführt.

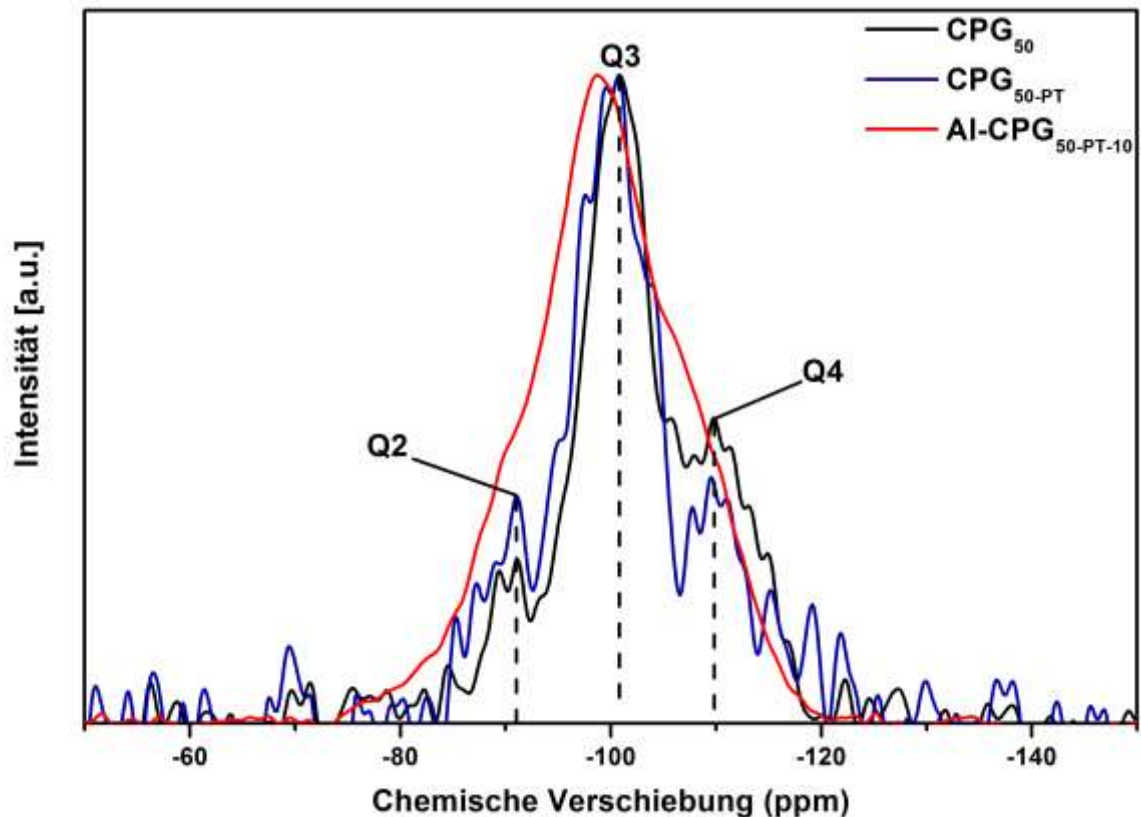


Abbildung 110: ^{29}Si -NMR-Spektren des porösen Ausgangsglases CPG_{50} , des pseudomorph transformierten porösen Glases $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$ und des mit Natriumaluminiumoxid-Zusatz pseudomorph transformierten porösen Glases $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10}}$.

In Abbildung 110 sind die ^{29}Si -NMR-Messungen des porösen Ausgangsglases CPG_{50} , der pseudomorph transformierten Probe $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$ und der unter Zusatz von Natriumaluminiumoxid pseudomorph transformierten Probe $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10}}$ zu sehen. Für die Proben CPG_{50} und $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$ können bei gleichen chemischen Verschiebungen deutliche Q-Signale erkannt werden. Die Vernetzung der Siliziumoxid-Einheiten blieb demnach erwartungsgemäß durch die pseudomorphe Transformation unverändert. Die Probe $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10}}$ weist jedoch geringfügig tieffeldverschobene Q-Signale auf, welche im Vergleich deutlich weniger scharf sind. Durch den Einbau von Aluminiumionen könnte es zu einer schwachen Abschirmung

4 Ergebnisse und Diskussion

der Siliziumkerne kommen, wodurch die Tieffeldverschiebung erklärt werden würde. Im Optimalfall wurde nur jedes zehnte Siliziumatom in der Probe Al-CPG_{50-PT-10} durch Aluminium ersetzt, welches wahrscheinlich statistisch verteilt vorlag. Daraus resultierende Unterschiede zwischen den Bindungswinkeln von Si-O-Si bzw. Al-O-Si müssten zu einer Peakverbreiterung und somit auch zu einer geringeren Schärfe der Signalpeaks geführt haben, wie sie hier beobachtet wurde.

Von der Probe Al-CPG_{50-PT-10} ist das ²⁷Al-NMR-Spektrum in Abbildung 111 zu sehen.

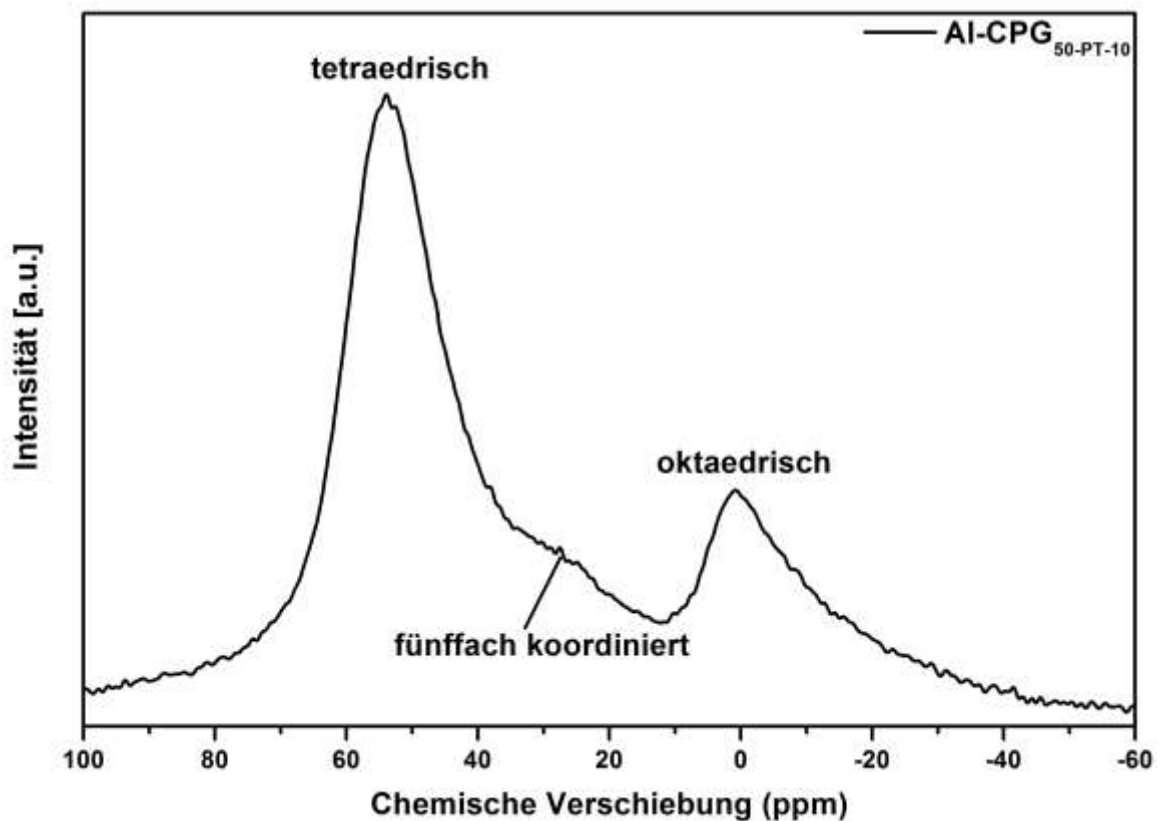


Abbildung 111: ²⁷Al-NMR-Spektren des mit Natriumaluminiumoxid-Zusatz pseudomorph transformierten porösen Glases Al-CPG_{50-PT-10}.

In dem Spektrum sind drei Signale erkennbar, welche jeweils einer tetraedrischen, einer fünffach koordinierten und einer oktaedrischen Aluminiumspezies zugeordnet werden können.^{185,186,187} Der Peak bei einer chemischen Verschiebung von 53 ppm kann einer tetraedrischen Aluminiumspezies zugeordnet werden, welche wahrscheinlich aus dem Einbau von Aluminium in die MCM-41 Struktur nach der

¹⁸⁵ B.M. DE WITTE, P.J. GROBET, J.B. UYTTERHOEVEN, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 6961-6965.

¹⁸⁶ A. LIEPOLD, K. ROOS, W. RESCHETILOWSKI, A.P. ESCULCAS, J. ROCHA, A. PHILLIPPOU, M.W. ANDERSON, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 4623-4629.

¹⁸⁷ R.A.A. MELO, M.V. GIOTTO, J. ROCHA, E.A. URQUIETA-GONZÁLEZ, *Materials Research* **1999**, 3, 173-179.

pseudomorphen Transformation entstand, die wiederum eine tetraedrische Strukturierung der Siliziumdioxideinheiten vorgegeben hat. Sowohl die fünffach koordinierten als auch oktaedrischen Spezies könnten Aluminiumspezies sein, welche neben der Al-MCM-41-Struktur entstanden sein könnten. Als oktaedrische Spezies wird in der Literatur für ähnliche Systeme $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ vermutet, welches bei 13 ppm detektiert wurde. Die Bildung und das Vorliegen dieser Spezies werden in den Poren von Alumosilicat-Strukturen vermutet. Ähnlich könnten auch die fünffach koordinierten Spezies bei solchen Materialien aussehen. In der Literatur wird zwischen der zuvor genannten oktaedrischen Spezies, welche bei 13 ppm detektiert werden und solchen, welche bei 0 ppm detektiert werden, wie es in dem ^{27}Al -NMR-Spektrum der Probe Al-CPG_{50-PT-10} der Fall war, unterschieden. Allerdings werden im Falle der bei 0 ppm detektierten Spezies in der genannten Literatur keine konkreten Spezies erwähnt. Eine fünffach koordinierte Aluminiumstruktur gilt als metastabil. Es wird vermutet, dass solche Spezies durch Grenzflächenspannungen zwischen tetraedrischen und oktaedrischen Spezies stabilisiert werden können. Demzufolge könnten neben dem Einbau der Aluminiumionen in die MCM-41-Struktur auch weitere Aluminiumspezies entstanden sein. Den Intensitäten zu Folge lag der größte Teil des Aluminiums mit 60 % in tetraedrischer Struktur vor und wurde somit wahrscheinlich in die MCM-41-Struktur eingebaut. Oktaedrisch strukturierte Spezies lagen demnach zu 26 % und fünffachkoordinierte zu 14 % vor.

4.3.4 Zusammenfassung der pseudomorphen Transformation

Die pseudomorphe Transformation mit CTAOH konnte erfolgreich durchgeführt werden. Durch die pseudomorphe Transformation wurde aus unporösen Porenwänden makroporöser Gläser eine hochporöse MCM-41-Struktur gebildet, wodurch es zu einer Schwellung der Wände kam, welche durch die Makroporen des Ausgangsglases kompensiert wurde. Bei zu geringem Porenvolumen erfolgt bei hohen Transformationsgraden ein komplettes Zuschwellen der Ausgangsporen. Die Morphologie der Glaspartikel blieb nach der pseudomorphen Transformation erhalten. Der Transformationsgrad konnte dabei durch die Menge an zugesetzter CTAOH-Lösung kontrolliert werden. Je mehr CTAOH-Lösung verwendet wurde, desto höher war der Transformationsgrad. Somit konnte über die CTAOH-Lösung die zusätzliche Mesostrukturierung des Materials kontrolliert eingestellt werden, welche sich auf Kosten der Porosität des porösen Ausgangsglases gebildet hatte. Über

4 Ergebnisse und Diskussion

diesen Weg können poröse Gläser postsynthetisch zu hierarchisch porösen Gläsern transformiert werden.

Außerdem wurde die pseudomorphe Transformation eines porösen Glases unter Verwendung einer CTAOH-Lösung und der Zugabe von Natriumaluminiumoxid erfolgreich durchgeführt, wobei nachweislich ein partieller Einbau von Aluminiumionen in die ausgebildete MCM-41-Struktur erfolgte. Dabei wurden allerdings in Nebenphasen zudem andere Aluminiumspezies ausgebildet. Durch die Aluminiumionen in der MCM-41-Struktur der pseudomorph transformierten porösen Gläser entstehen BRØNSTED-Säure-Zentren, wird die Hydrophilie der Materialien erhöht. Dadurch wird eine Adsorption von Wasserdampf bei geringeren relativen Feuchten begünstigt. Durch eine solche Modifikation könnten die Materialien Anwendungsbereiche bedienen, in denen nur geringe relative Feuchten verfügbar sind.

4.4 Kompositmaterialien - Salze in Wirtstrukturen

Die hergestellten hierarchisch strukturierten Matrices sollten als Wirtstrukturen für Salze zur thermochemischen Energiespeicherung dienen. Dazu mussten die Salze in die porösen Strukturen eingebracht werden, um die entsprechenden Kompositmaterialien für die thermochemische Energiespeicherung zu untersuchen. Da die Salze den Hauptanteil an den Energiespeicherdichten solcher Kompositmaterialien ausmachen, war das Ziel eine maximale Füllung der Makroporen der Wirtstrukturen zu erreichen. Idealerweise sollte eine selektive Füllung erfolgen, sodass Mikro- und kleine Mesoporen frei bleiben, um zum einen die Gasdiffusion innerhalb des Porensystems zu begünstigen und zum anderen über die Adsorption von Wasserdampf einen zusätzlichen enthalpischen Beitrag zur Gesamtenergie leisten zu können. Durch die Daten aus Physisorptions- bzw. Quecksilberporosimetrieexperimenten vor und nach einer Imprägnierung können Porenfüllgrade errechnet werden. Im folgenden Gedankenexperiment soll dies anhand einer Beispielrechnung veranschaulicht werden:

0.1 g einer porösen Probe mit einem Porenvolumen von $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ werden mit 0.4 g eines selbst unporösen Füllmaterials imprägniert, wobei die Masse des entsprechenden Kompositmaterials $m_{\text{Komposit}} = 0.5 \text{ g}$ beträgt. Das Porenvolumen des entsprechenden Kompositmaterials soll in diesem Beispiel $0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ betragen. Die relative Änderung des spezifischen Porenvolumens beträgt $z = 90 \%$:

$$z = \left(1 - \frac{V_{\text{Komposit}}}{V_{\text{vor Imprägnierung}}}\right) \cdot 100 \% = \left(1 - \frac{0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}{1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}\right) \cdot 100 \% = 90 \% \quad (42)$$

Diese relative Änderung wird fälschlicherweise häufig dem Porenfüllgrad des Materials zugeordnet. Das ist jedoch nicht möglich, weil die gravimetrische Änderung nicht einbezogen wird. Bei den Porenvolumina handelt es sich um gewichtsspezifische Werte ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Aus diesem Grund könnte in dem genannten Beispiel die relative Änderung auch durch eine physikalische Mischung ohne oder nur mit einer teilweisen Füllung des Materials entstanden sein. Um das auszuschließen, wird die gravimetrische Änderung nach der Imprägnierung durch die Substitution des Terms V_{Komposit} mit dem korrigierten Term $V_{\text{korrigiert}}$ einbezogen:

$$V_{\text{korrigiert}} = \frac{m_{\text{Komposit}}}{m_{\text{vor Imprägnierung}}} \cdot V_{\text{Komposit}} = \frac{0.5 \text{ g}}{0.1 \text{ g}} \cdot 0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} = 0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \quad (43)$$

Durch das Einsetzen in die Gleichung 42 ergibt sich der Grad an nicht erfassbaren Poren, welcher in diesem Fall als x anstatt z bezeichnet wird:

$$x = \left(1 - \frac{V_{\text{korrigiert}}}{V_{\text{vor Imprägnierung}}}\right) \cdot 100 \% = \left(1 - \frac{0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}{1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}\right) \cdot 100 \% = 50 \% \quad (44)$$

Unter der Annahme, dass es keine Porenversperrung gibt, entspricht dieser Wert dem Porenfüllgrad. Zur Vereinfachung wird in den folgenden Kapiteln der Begriff Porenfüllgrad verwendet.

Somit wären in dem Gedankenexperiment 50 % der ursprünglichen Poren noch für die entsprechende Messmethode erfassbar, womit der Porenfüllgrad 50 % beträgt.

Werden die Porenvolumina vor und nach der Imprägnierung mittels Stickstoff-Physisorption bestimmt, so kann der Grad an erfassbaren Mikro- bzw. Mesoporen ermittelt werden. Werden die Daten aus der Quecksilberporosimetrie bezogen, kann der Grad an erfassbaren Makro- und großen Mesoporen errechnet werden. Ergibt sich für den Grad an erfassbaren Poren vor und nach der Imprägnierung ein Wert von 0 %, hat keine Imprägnierung der Poren stattgefunden. So kann überprüft werden, ob eine Füllung überhaupt oder, durch Verwendung der Daten aus Stickstoff-Physisorption und Quecksilberporosimetrie, selektiv stattgefunden hat.

Durch die Verwendung von salzhaltigen Proben, welche hydratisiert und dehydratisiert werden können, können Schwankungen der Temperatur und der Luftfeuchte bei jeder Wägung und Messung einen Fehler verursachen. Darüber hinaus muss vorausgesetzt werden, dass die Wirtstrukturen bezüglich der Porosität

4 Ergebnisse und Diskussion

durchgehend homogen sind und sie somit ein über die komplette Probe konstantes spezifisches Volumen haben. Die Summe der möglichen Fehler in Kombination mit gerätespezifischen Abweichungen und Rundungsfehlern könnte zu einer Abweichung der realen Werte führen.

Es wurden hierarchisch nanoporöse inverse Kohlenstoff-Opale und hierarchisch strukturierte (Al-)MCM-41-CPGs verwendet. Diese unterscheiden sich in ihrer Polarität deutlich voneinander, weshalb unterschiedliche Verfahren für die Salzimpregnierungen verwendet werden mussten. Diese werden im Folgenden diskutiert. Als Salze wurden MgSO_4 und SrCl_2 verwendet.

4.4.1 Imprägnierung hierarchisch nanoporöser inverser Kohlenstoff-Opale

Um aus den hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opalen mit Magnesiumsulfat bzw. Strontiumchlorid gefüllte Komposite herzustellen, wurden zuerst Vorversuche durchgeführt, um die geeignetste Imprägnierungsmethode zu erarbeiten. Herausfordernd war dabei der Unterschied der Polarität zwischen der Matrix und der Salzlösung. Die eher unpolare Matrix lässt sich durch wässrige Lösungen nur sehr schwer benetzen und somit auch nur sehr schwer imprägnieren. Sowohl Magnesiumsulfat, als auch Strontiumchlorid lassen sich in vergleichsweise großen Mengen in Wasser lösen. Die zwei Salze zeigen ein deutlich schlechteres Lösungsverhalten in anderen Lösungsmitteln, weshalb ausschließlich wässrige Salzlösungen verwendet werden konnten.

In den Vorversuchen wurden sehr viele unterschiedliche Parameter in Betracht gezogen und zur Validierung der Qualität der jeweiligen Imprägnierungsmethode wurde der Porenfüllgrad wie in Kapitel 4.4 beschrieben über Quecksilberporosimetriemessungen bestimmt. Als Matrix wurde ein hierarchisch nanoporöser inverser Kohlenstoff-Opal mit einer Porengröße von etwa 270 nm und einem Makroporenvolumen von $1.57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ verwendet. Die Proben wurden mit einem C für *carbon* (Kohlenstoff) und einem tiefgestellten Imp mit einer fortlaufenden Nummer für die Vorversuche bezeichnet. In Tabelle 24 sind die verschiedenen Vorproben mit den verwendeten Parametern aufgelistet.

Tabelle 24: Übersicht über die Parameter der Vorversuche für die Imprägnierung von hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opalen mit einer gesättigten MgSO_4 -Lösung mit den ermittelten Porenfüllgraden. Variiert wurden die Probenform (Monolith oder gemahlene Pulver), die Imprägnierungsmethode (*incipient wetness* oder *wet impregnation*), das verwendete Gerät (Rotationsverdampfer (RV), Sieden unter Rückfluss (SRF), Ultraschallbad (UB) oder Mikrowelle (MW)) und eine Vorbehandlung mit EtOH (gekennzeichnet mit einem x).

Probenbezeichnung	Probenform	Imprägnierungsmethode	Gerät	EtOH	Porenfüllgrad (%)
$C_{\text{Imp-1}}$	Monolith	<i>incipient wetness</i>	RV		9
$C_{\text{Imp-2}}$	Pulver	<i>incipient wetness</i>	RV		18
$C_{\text{Imp-3}}$	Monolith	<i>wet impregnation</i>	SRF		6
$C_{\text{Imp-4}}$	Monolith	<i>incipient wetness</i>	UB		7
$C_{\text{Imp-5}}$	Pulver	<i>incipient wetness</i>	UB		3
$C_{\text{Imp-6}}$	Monolith	<i>wet impregnation</i>	UB	x	12
$C_{\text{Imp-7}}$	Pulver	<i>wet impregnation</i>	UB		14
$C_{\text{Imp-8}}$	Monolith	<i>incipient wetness</i>	MW		8
$C_{\text{Imp-9}}$	Pulver	<i>incipient wetness</i>	MW		13
$C_{\text{Imp-10}}$	Monolith	<i>wet impregnation</i>	MW		8
$C_{\text{Imp-11}}$	Monolith	<i>wet impregnation</i>	MW	x	24
$C_{\text{Imp-12}}$	Pulver	<i>wet impregnation</i>	MW		22

Für alle angegebenen Vorversuche wurde eine gesättigte MgSO_4 -Lösung zum Imprägnieren verwendet. Im Folgenden werden die verschiedenen variierten Aspekte einzeln untereinander verglichen und bewertet. Zum Schluss wird ein entsprechendes Fazit gezogen.

Einerseits wurde die Probenform variiert. Bei sonst gleichbleibenden Bedingungen zeigte sich in der Regel jeweils ein höherer Porenfüllgrad für Pulverproben als für Monolithe. Vermutlich ist das deutlich höhere Maß an Kontaktflächen zwischen Trägermaterial und Lösung ein dafür ausschlaggebender Faktor. Außerdem könnte aufgrund der Monolithgröße womöglich eine Imprägnierung in das Innerste der Monolithe durch die möglicherweise eingeschränkte Zugänglichkeit erschwert sein. Da jedoch Monolithe im Gegensatz zu Pulvern für die Anwendung in einem Reaktor für deutlich bessere Durchflussraten des Wasserdampfs sorgen, wurde der Fokus auf Monolithe gelegt. Des Weiteren wurden *wet impregnation* und *incipient wetness*

4 Ergebnisse und Diskussion

Methoden untersucht. Keine der Imprägnierungsmethoden konnte ohne eine äußere Krafteinwirkung erfolgreich durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurden Versuche mit Hilfe eines Rotationsverdampfers, beim Sieden unter Rückfluss, in einem Ultraschallbad und mittels Mikrowellenbehandlung durchgeführt (siehe Tabelle 24).

Wird der Rotationsverdampfer zur Hilfe genommen, eignen sich in der Regel vor allem *incipient wetness* Ansätze, da sukzessive der Druck bei gleichbleibender Temperatur und ständiger Rotation verringert wird. Für die Vorproben wurde dazu eine konstante Temperatur von 40 °C eingestellt und der Druck sukzessive alle 10 Minuten um 200-300 mbar reduziert. Bei einem Minimaldruck von etwa 10 mbar wurde weiterhin 15 Minuten lang bei konstanter Temperatur rotiert. Durch den verringerten Druck soll die Salzlösung in die Matrix gezogen werden. Bei *wet impregnation* Ansätzen mit gesättigten Lösungen fällt eine große Menge des Salzes auf der Oberfläche der Kohlenstoffe aus. Für Pulverproben war der erzielte Porenfüllgrad vergleichsweise hoch. Für monolithische Proben konnten jedoch nur vergleichsweise niedrige Porenfüllgrade erzielt werden. Eine *incipient wetness* Imprägnierung mit Hilfe des Rotationsverdampfers lieferte für Pulverproben vergleichsweise gute Ergebnisse. Für Monolithe führte diese Methode jedoch nur zu geringe Füllgraden.

Das Sieden unter Rückfluss und die Behandlung im Ultraschallbad führten bei Verwendung von Monolithen zu einem starken Strukturverlust der Wirtstruktur, welcher durch eine Schwarzfärbung der Lösung beobachtet werden konnte. Beide Verfahren wurden für jeweils 1 Stunde durchgeführt. Für die Ultraschallbehandlung wurde eine Temperatur von 70 °C eingestellt. Geringere Temperaturen führten zu geringen Porenfüllgraden. Die Ultraschallfrequenz konnte an dem verwendeten Gerät nicht gesteuert werden. Die hohe Energie, die dem System durch beide Methoden zugeführt wird, führt zu einer deutlichen Verstärkung der Molekularbewegung, wodurch eine Imprägnierung wahrscheinlich erleichtert wird. Insbesondere durch die Ultraschallbehandlung wurden vergleichsweise hohe Porenfüllgrade erzielt. Deutlich besser erwiesen sich hier *wet impregnation* als *incipient wetness* Ansätze.

Die höchsten Porenfüllgrade wurden jedoch unter Verwendung einer Mikrowelle erzielt. Dazu wurden eine Temperatur von 70 °C und eine Mikrowellenleistung von

300 W (maximale Geräteleistung) eingestellt. Die Behandlung wurde für 1 Stunde durchgeführt. Geringere Temperaturen und Mikrowellenleistungen führten zu geringen Porenfüllgraden. Dabei wurde die Matrix geschont, da es zu keinen starken Vibrationen, wie bei der Ultraschallbehandlung, oder Reibungen und Stößen, wie bei der Behandlung beim Sieden unter Rückfluss, kam. Die Energie schien hoch genug zu sein, um eine Imprägnierung in hohem Maße zu begünstigen ohne die Struktur der Matrix zu beschädigen. Auch hier wurden durch *wet impregnation* Ansätze höhere Porenfüllgrade erzielt. Für Pulverproben lagen die Porenfüllgrade in ersten Versuchen höher als für Monolithe. Um die Porenfüllgrade für die Monolithe zu verbessern, wurden Vorbehandlungen mit Ethanol durchgeführt. Das Ethanol verdrängt die Luft in den Poren der Matrix, da sich Kohlenstoffe leicht mit Ethanol benetzen und somit imprägnieren lassen. Das in den Poren vorhandene Ethanol könnte möglicherweise leichter mit der wässrigen Salzlösung ausgetauscht werden, wodurch eine einfachere Imprägnierung möglich wäre. Diese Methode basiert auf der *two solvent impregnation*¹⁵⁰, bei welcher eine poröse Matrix in eine Lösung gegeben wird, welche eine andere Polarität hat, als die zu imprägnierende Lösung. Wird die zu imprägnierende Lösung hinzugegeben, kommt es zu einem Austausch innerhalb der Porenstruktur. Für die hierarchisch nanoporösen Kohlenstoffe wurde diese Methode mit unpolaren Lösungsmitteln wie Propanol, Hexan und Toluol versucht. Bei Kontakt der wässrigen Salzlösung mit den genannten Lösungsmitteln fiel das gelöste Salz jedoch sofort aus, bevor es in die Porenstruktur gelangen konnte. Das Gleiche geschah bei der Verwendung von Ethanol, sofern die poröse Matrix noch in einer Ethanol-Lösung vorlag. Wurde die zu imprägnierende Lösung auf die poröse Matrix gegeben, nachdem diese aus der Ethanol-Lösung geholt und filtriert wurde, wurde die Imprägnierung begünstigt. Auf diese Weise konnten für monolithische Proben ähnliche Porenfüllgrade erzielt werden, wie für Pulverproben.

Damit ergab sich aus den Vorversuchen als geeignetste Methode eine Vorbehandlung von Monolithen in Ethanol mit nachfolgender *wet impregnation* Methode unter Verwendung einer gesättigten MgSO_4 - bzw. SrCl_2 -Lösung in der Mikrowelle bei 70 °C und 300 W für 1 Stunde. Nach der Imprägnierung wurden die Proben für 2 Tage bei 150 °C getrocknet. Diese Methode wurde verwendet, um die hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opale C_{700} und C_{240} und die daraus hergestellten KOH-aktivierten Materialien C_{700-6} , C_{700-12} , C_{700-18} , C_{240-6} , C_{240-12} und C_{240-18} zu imprägnieren (beschrieben in Kapitel 4.2.2.1 bzw. 4.2.2.2). Die Proben C_{700}

4 Ergebnisse und Diskussion

und C₂₄₀ wurden jeweils einfach und zweifach imprägniert. Die Kompositmaterialien tragen im Folgenden die Bezeichnung ihrer porösen Matrix mit dem Zusatz des imprägnierten Salzes und der Anzahl an Imprägnierungen. So trägt beispielsweise die einmal mit SrCl₂ imprägnierte Probe C₇₀₀₋₆ die Bezeichnung C_{700-6-SrCl₂-1}. Einige der imprägnierten hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opal-Proben wurden reproduziert, weshalb die Messergebnisse von den gezeigten in Kapitel 4.2.2.1 bzw. 4.2.2.2 teilweise leicht abweichen.

Im Folgenden werden zur Veranschaulichung an dem Beispiel von der Probe C₂₄₀₋₆ Stickstoff-Physisorptionsisothermen und die daraus und aus Quecksilberporosimetriedaten berechneten Porengrößenverteilungen für die entsprechenden Proben vor und nach der Imprägnierung mit MgSO₄ bzw. SrCl₂ dargestellt und diskutiert. Die entsprechenden Ergebnisse und Trends sind auf alle anderen Proben übertragbar. In Abbildung 112 sind die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der Probe C₂₄₀₋₆ vor und nach der Imprägnierung mit MgSO₄ bzw. SrCl₂ erkennbar.

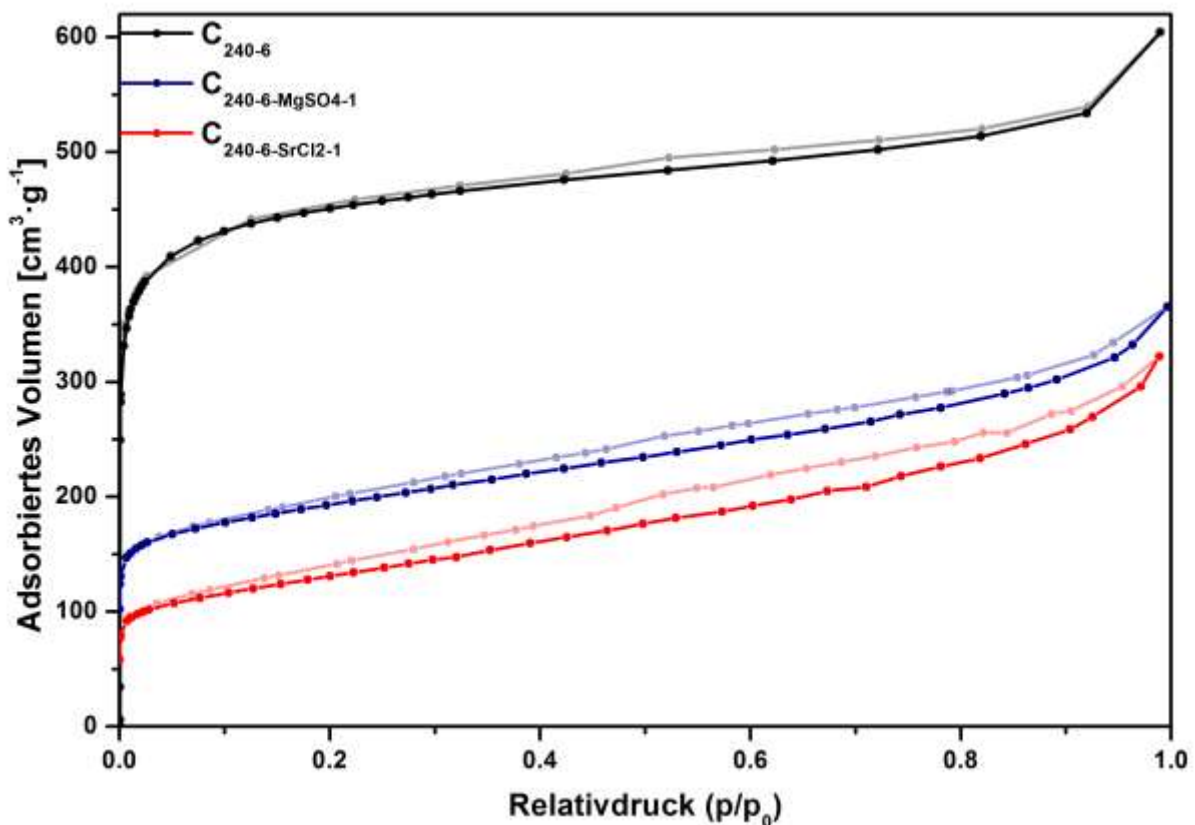


Abbildung 112: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) des KOH-aktivierten hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opals C₂₄₀₋₆ vor und nach der Imprägnierung mit MgSO₄ bzw. SrCl₂.

Eine Verschiebung der gesamten Isotherme ist für beide Kompositmaterialien nach der Imprägnierung zu geringeren adsorbierten Volumina erkennbar. Häufig werden an dieser Stelle trügerische Rückschlüsse auf gute Porenfüllgrade durch die Verschiebung der Isothermen gezogen. Allerdings sind die adsorbierten Volumina gewichtsspezifisch aufgetragen, weshalb die Verschiebung auch durch eine physikalische Mischung der Matrix und dem entsprechenden Salz entstanden sein kann. Eine signifikante Änderung im Isothermenverlauf kann nach der Imprägnierung nicht festgestellt werden.

Die aus den Stickstoff-Physisorptionsmessungen mit Hilfe des QSDFT-Kernels N_2 at 77 K on carbon (slit pores, QSDFT equilibrium model) ermittelten Porengrößenverteilungen der Proben C_{240-6} , $C_{240-6-MgSO_4-1}$ und $C_{240-6-SrCl_2-1}$ sind in Abbildung 113 dargestellt.

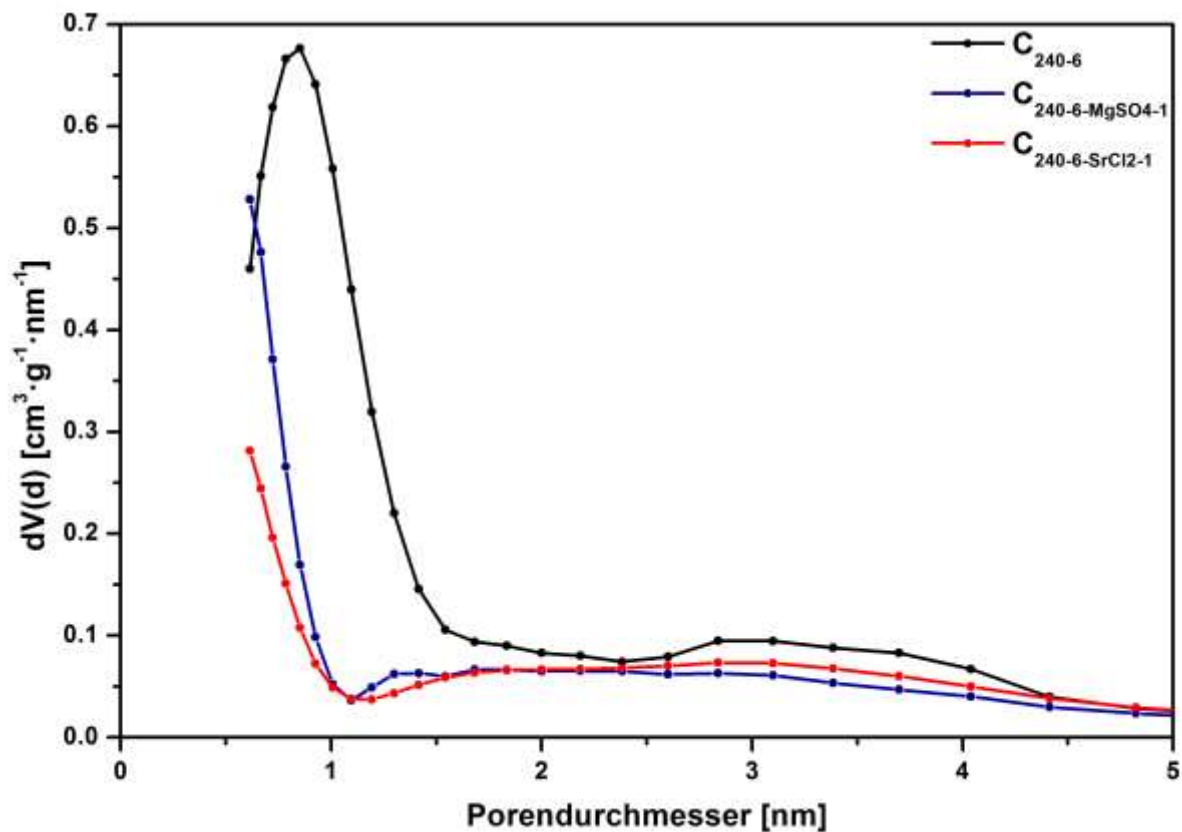


Abbildung 113: Porengrößenverteilungen des KOH-aktivierten hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opals C_{240-6} vor und nach der Imprägnierung mit $MgSO_4$ bzw. $SrCl_2$ ermittelt aus Stickstoff-Physisorptionsmessungen (77 K) mit Hilfe des QSDFT-Kernels N_2 at 77 K on carbon (slit pores, QSDFT equilibrium model).

Allem Anschein nach hatte die Imprägnierung der Salze in die Matrix einen signifikanten Einfluss auf die Porengrößenverteilung. Eine Verringerung des

4 Ergebnisse und Diskussion

Porenvolumens kann aus der Porengrößenverteilung erkannt werden, welche jedoch auch durch eine physikalische Mischung aus Matrix und Salz entstanden sein könnte. Weiter ist die Verschiebung der Porengrößen zu niedrigeren Werten für die Kompositmaterialien erkennbar. Solch eine Verschiebung würde bedeuten, dass alle Poren teilweise mit dem entsprechenden Salz gefüllt gewesen sein müssten. Die Auflösung der Messung ist für Poren in diesem Porengrößenbereich äußerst grenzwertig. Eine Interpretation der Verschiebung der Porengrößen auf Basis von wissenschaftlichen Aspekten ist deshalb zweifelhaft.

Die Intrusions- und Extrusionskurven von Quecksilber bei Erhöhung des Drucks der Proben C_{240-6} , $C_{240-6-MgSO_4-1}$ und $C_{240-6-SrCl_2-1}$ sind in Abbildung 114 dargestellt.

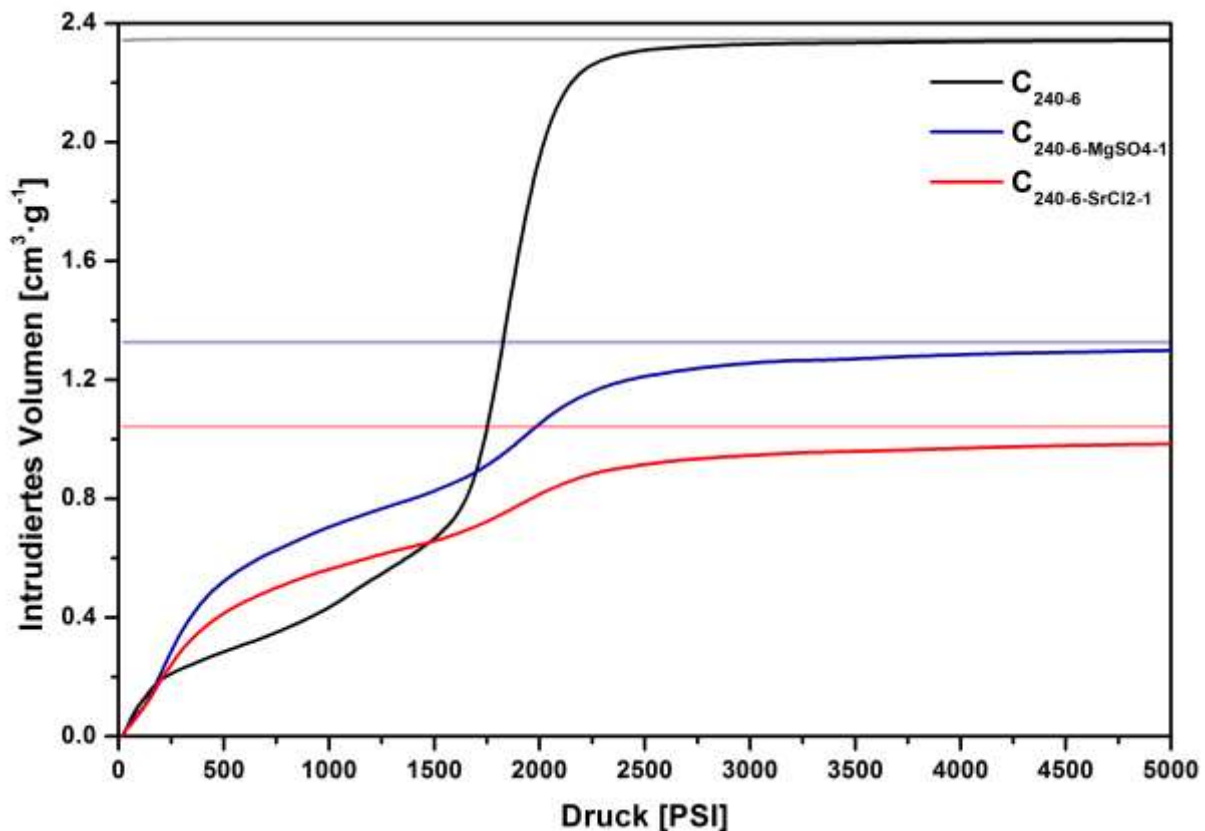


Abbildung 114: Durch Quecksilberporosimetriemessungen erhaltene Intrusions- und Extrusionskurven des KOH-aktivierten hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opals C_{240-6} vor und nach der Imprägnierung mit $MgSO_4$ bzw. $SrCl_2$.

Aus den Quecksilberporosimetriemessungen kann eine Verringerung des intrudierten Quecksilbervolumens nach der Imprägnierung mit Magnesiumsulfat bzw. Strontiumchlorid verzeichnet werden. Abgesehen davon ähneln die Kurvenverläufe dem der salzfreien Probe, wobei anfänglich höhere intrudierte Quecksilbervolumina für die salzhaltigen Proben zu sehen sind. Möglicherweise wurden Salzaggregate

außerhalb der Poren der Materialien abgelagert, wodurch neues interpartikuläres Volumen durch die Salze entstanden ist, welches bei den Messungen anfänglich mit Quecksilber gefüllt wurde.

Aus den Porengrößenverteilungen, welche über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelt wurden, ist deutlich eine Abnahme im Porenvolumen nach der Imprägnierung mit MgSO_4 bzw. SrCl_2 erkennbar (Abbildung 115).

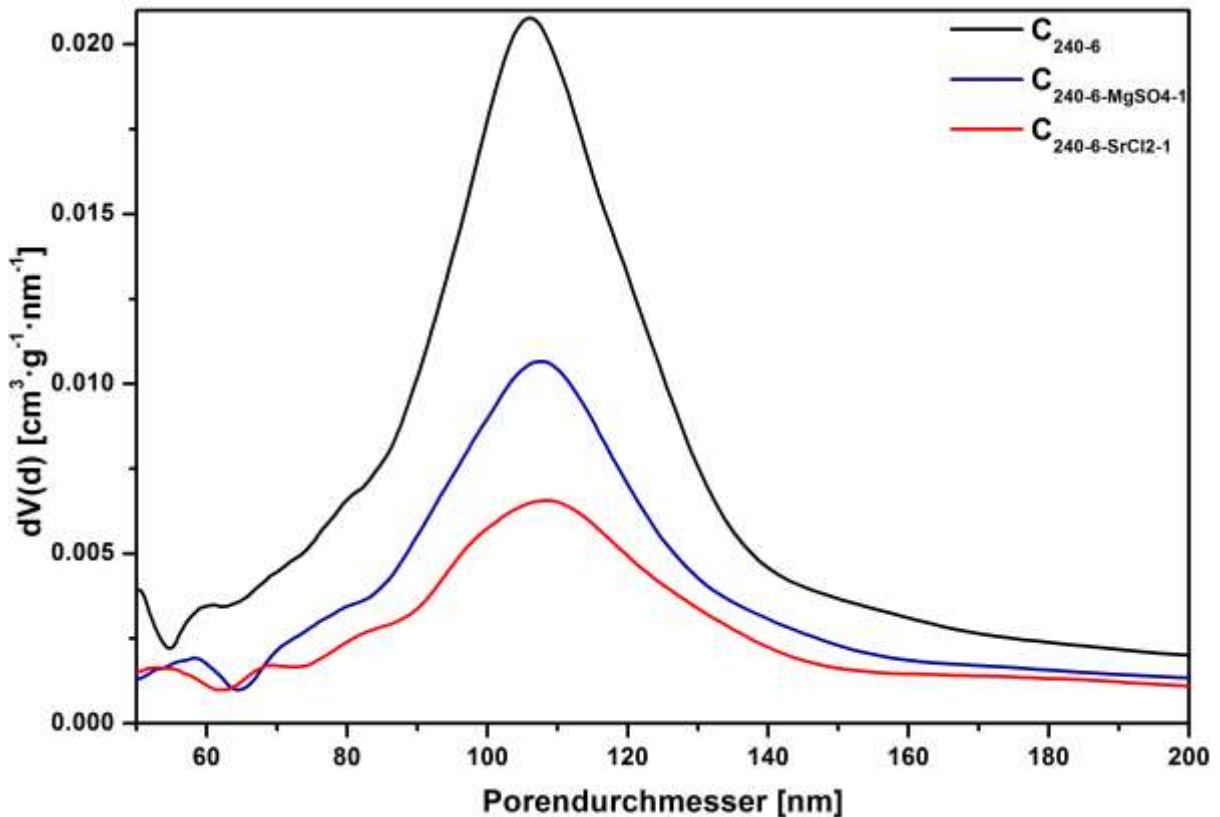


Abbildung 115: Porengrößenverteilungen des KOH-aktivierten hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opals C_{240-6} vor und nach der Imprägnierung mit MgSO_4 bzw. SrCl_2 berechnet aus Messdaten der Quecksilberporosimetrie.

Auch hier muss in Betracht gezogen werden, dass gravimetrische Werte betrachtet werden und dieser Effekt durch physikalische Mischungen aus der Matrix und dem Salz entstanden sein kann. Die Porengrößenverteilungen sind in ihrem Verlauf sonst nahezu deckungsgleich. Da die Makroporen in den inversen Opalen über Fenster miteinander verknüpft sind, welche im Vergleich mit den Makroporendurchmessern deutlich kleinere Öffnungen haben, werden die Porengrößen der Fenster in der Quecksilberporosimetrie dargestellt. Das liegt daran, dass die Poren nur über die Fenster zugänglich sind, welche bei deutlich höheren Drücken penetriert werden, als für die Füllung der Poren sonst nötig wäre. Bei einer sehr homogenen Füllung würde

4 Ergebnisse und Diskussion

die Porengröße zu kleineren Poren verschoben werden. Bei einer inhomogenen Füllung hingegen würde die Porengrößenverteilung verbreitert werden. Beides ist nicht der Fall, weshalb davon auszugehen ist, dass die Porenfenster weitestgehend nicht gefüllt wurden. Eine vollständige Füllung weniger Porenfenster, würde die Zugänglichkeit etwas verschlechtern. Sofern diese über das gesamte Porensystem weiterhin gegeben bleiben würde, wären die Kurvenverläufe unverändert.

Wie in Kapitel 4.4 beschrieben, wurden aus den Stickstoff-Physisorptionsmessdaten und Quecksilberporosimetriemessdaten die jeweiligen Porenvolumina der Proben vor und nach der Imprägnierung bestimmt, woraus der entsprechende Porenfüllgrad errechnet wurde. Die entsprechenden Daten für alle hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opale ausgehend von C₇₀₀ sind tabellarisch in der Tabelle 25 und für die ausgehend von C₂₄₀ in der Tabelle 26 aufgelistet.

Tabelle 25: Übersicht über die bestimmten Porenvolumina und Porenfüllgrade nach der Imprägnierung aller hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opale ausgehend von C₇₀₀. Der jeweils erste Wert der Porenfüllgrade bezieht sich auf MgSO₄ · 1 H₂O bzw. wasserfreies SrCl₂. Der jeweils zweite Wert bezieht sich auf MgSO₄ · 7 H₂O bzw. SrCl₂ · 6 H₂O. Ermittelte Werte, die außerhalb eines logischen Porenfüllgrades von 0-100 % lagen, wurden als nicht bestimmbar (n.b.) bezeichnet.

Probenbezeichnung	Ermittelter Porenfüllgrad N ₂ (%)	Theoretischer Porenfüllgrad N ₂ (%)	Ermittelter Porenfüllgrad Hg (%)	Theoretischer Porenfüllgrad Hg (%)
C ₇₀₀ -MgSO ₄ -1	n.b.	0/0	2/5	15/39
C ₇₀₀ -MgSO ₄ -2	n.b.	0/0	14/36	28/73
C ₇₀₀₋₆ -MgSO ₄ -1	n.b.	0/0	1/3	15/39
C ₇₀₀₋₁₂ -MgSO ₄ -1	10/26	0/0	0.3/1	15/39
C ₇₀₀₋₁₈ -MgSO ₄ -1	19/49	0/0	1/3	15/39
C ₇₀₀ -SrCl ₂ -1	n.b.	0/0	6/16	16/43
C ₇₀₀ -SrCl ₂ -2	40/108	0/0	14/37	29/77
C ₇₀₀₋₆ -SrCl ₂ -1	1/3	0/0	4/11	16/43
C ₇₀₀₋₁₂ -SrCl ₂ -1	14/38	0/0	20/53	16/43
C ₇₀₀₋₁₈ -SrCl ₂ -1	53/142	0/0	20/53	16/43

Tabelle 26: Übersicht über die bestimmten Porenvolumina und Porenfüllgrade nach der Imprägnierung aller hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opale ausgehend von C₂₄₀. Der jeweils erste Wert der Porenfüllgrade bezieht sich auf MgSO₄ · 1 H₂O bzw. wasserfreies SrCl₂. Der jeweils zweite Wert bezieht sich auf MgSO₄ · 7 H₂O bzw. SrCl₂ · 6 H₂O.

Proben- bezeichnung	Ermittelter Porenfüll- grad N₂ (%)	Theoretischer Porenfüllgrad N₂ (%)	Ermittelter Porenfüll- grad Hg (%)	Theoretischer Porenfüllgrad Hg (%)
C ₂₄₀ -MgSO ₄ -1	12/31	0/0	41/106	15/39
C ₂₄₀ -MgSO ₄ -2	23/60	0/0	56/145	28/73
C ₂₄₀₋₆ -MgSO ₄ -1	27/70	0/0	24/62	15/39
C ₂₄₀₋₁₂ -MgSO ₄ -1	3/8	0/0	3/8	15/39
C ₂₄₀₋₁₈ -MgSO ₄ -1	17/44	0/0	5/13	15/39
C ₂₄₀ - SrCl ₂ -1	0	0/0	30/80	16/43
C ₂₄₀ - SrCl ₂ -2	38/102	0/0	32/85	29/77
C ₂₄₀₋₆ -SrCl ₂ -1	23/62	0/0	27/72	16/43
C ₂₄₀₋₁₂ -SrCl ₂ -1	5/13	0/0	4/11	16/43
C ₂₄₀₋₁₈ -SrCl ₂ -1	20/54	0/0	18/48	16/43

Für die Porenfüllgrade sind zwei Werte angegeben. Der jeweils erste bezieht sich auf das nach 2 Tagen bei 150 °C getrocknete Material, also MgSO₄ · 1 H₂O bzw. wasserfreies SrCl₂. Der jeweils zweite ist ein daraus errechneter Wert, der dem Porenfüllgrad von MgSO₄ · 7 H₂O bzw. SrCl₂ · 6 H₂O entspricht.

Die Mikro- bzw. kleinen Mesoporen, welche über Stickstoff-Physisorption erfasst werden können, sollten idealerweise für eine potentielle Anwendung frei bleiben. Vermutlich werden die kleineren Poren bei erfolgreicher Imprägnierung jedoch sogar zuerst gefüllt. Durch eine Trocknung nach der Imprägnierung könnte das aus gefüllten Mikro- bzw. kleinen Mesoporen verdampfende Wasser das Salz in die Makroporen schleppen und somit die Poren im Idealfall vollständig befreien. Aufgrund dieser Annahme wurde als theoretischer Porenfüllgrad für die über Stickstoff-Physisorption erfassbaren Poren vereinfacht 0 % angenommen.

Den Tabellen 25 und 26 sind sehr unterschiedliche Porenfüllgrade, sowohl für die Ergebnisse aus den Stickstoff-Physisorptionsmessungen (Porenfüllgrad N₂), als auch für die Ergebnisse aus den Quecksilberporosimetriemessungen (Porenfüllgrad Hg) erkennbar. Im Fall vom Magnesiumsulfat werden dadurch hauptsächlich die Phasen

4 Ergebnisse und Diskussion

$\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 1.25 \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Für das Strontiumchlorid wird so hauptsächlich das Anhydrat und das $\text{SrCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ generiert (Abbildung 116).

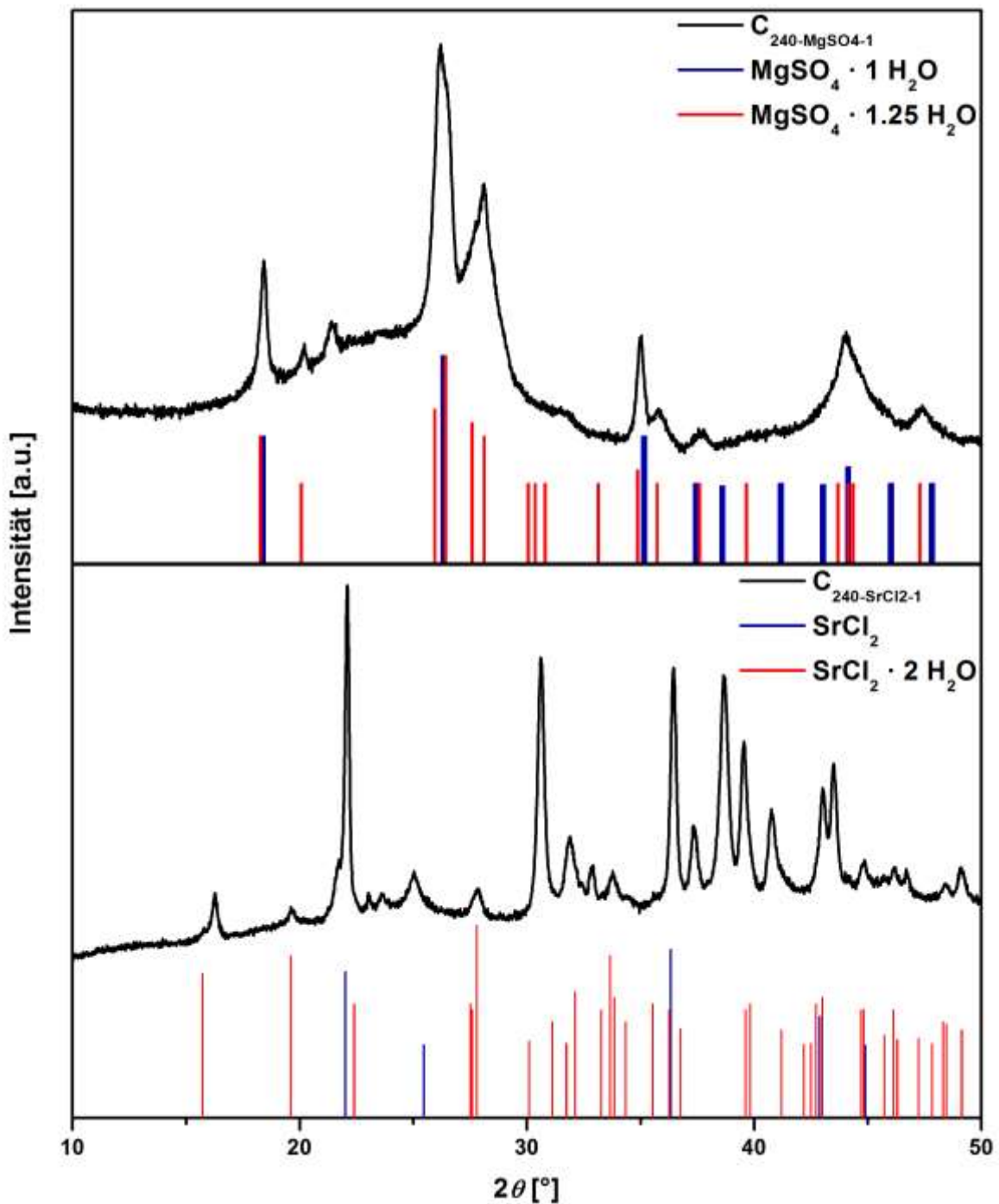


Abbildung 116: Röntgenpulver-Diffraktogramme des Kompositmaterials C₂₄₀-MgSO₄-1 (oben) und des Kompositmaterials C₂₄₀-SrCl₂-1 (unten) nach einer zweitägigen Trocknung bei 150 °C und errechnete Röntgenpulver-Diffraktogramme von MgSO₄ · 1 H₂O, MgSO₄ · 1.25 H₂O, SrCl₂ und SrCl₂ · 2 H₂O.

Im Zuge der Probenvorbereitung für die Röntgenpulver-Diffraktometrie konnte ein vollständiger Ausschluss von der Außenluft nicht gewährleistet werden. Dies könnte

zu einer partiellen Hydratisierung geführt haben, weshalb nicht ausschließlich $\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ bzw. das wasserfreie SrCl_2 über die Messungen detektiert werden konnten.

Durch eine vollständige Füllung mit einer gesättigten MgSO_4 - bzw. SrCl_2 -Lösung der Makroporen mit einer anschließenden Trocknung für 2 Tage bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ würde theoretisch ein maximaler Porenfüllgrad für Magnesiumsulfat von 15 % und für Strontiumchlorid von 16 % erzielt werden. Teilweise wurden Porenfüllgrade von deutlich über 15 % bzw. 16 % ermittelt. Außerdem folgen die erzielten Porenfüllgrade keinem Trend und sind sehr unterschiedlich, obwohl die Prozedur für die Porenfüllung immer gleich blieb. Besonders problematisch war bei der Berechnung der Porenfüllgrade, dass sich durch den Prozess der Imprägnierung der hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opale immer eine Salzsicht auf der äußeren Oberfläche der Monolithe befand (für Pulver war diese Problematik weitaus ausgeprägter). Da die Schicht nicht homogen verteilt vorlag und nicht die gesamte Probe für die jeweilige Messung eingewogen wurde, könnte dadurch abhängig von der Salzmenge ein großer Fehler in den Berechnungen entstanden sein, da dabei die gravimetrische Änderung miteinbezogen werden muss. Eine weitere unumgängliche Problematik ergab sich durch die Aufarbeitung der Kompositmaterialien unmittelbar nach der Imprägnierung. Bei der anschließenden Filtration konnte nicht gewährleistet werden, dass jeweils das komplette imprägnierte Material aus dem Filter gewonnen wurde. Da sich die gravimetrische Änderung auf die vollständig eingesetzte Menge der Matrix bezieht, entstehen auch dadurch große Abweichungen. Teilweise sind so große Fehler entstanden, wodurch errechnete Porenfüllgrade unter 0 % und somit als nicht bestimmbar (n.b.) bezeichnet wurden oder über 100 % lagen. Aus diesen Gründen kann weder qualitativ noch quantitativ über die Porenfüllgrade eine Aussage getroffen werden.

Über REM-Aufnahmen konnten jedoch Informationen über die Beschaffenheit der Oberflächen der Matrix nach der Imprägnierung mit MgSO_4 bzw. SrCl_2 erhalten werden. Die entsprechenden REM-Aufnahmen sind in Abbildung 117 dargestellt.

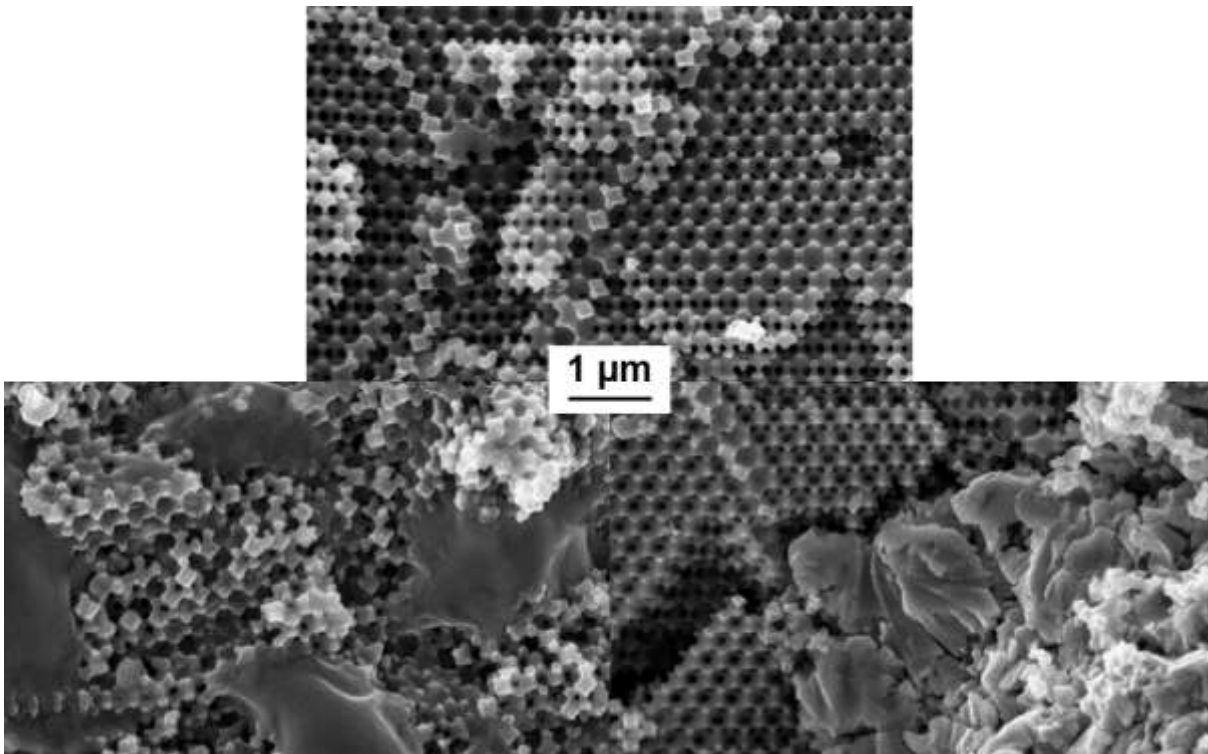


Abbildung 117: REM-Aufnahmen des KOH-aktivierten hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opals C_{240-6} vor (oben) und nach der Imprägnierung mit $MgSO_4$ (unten links) bzw. $SrCl_2$ (unten rechts).

Insgesamt konnte auf den Oberflächen liegend eine unregelmäßig verteilte Salzschrift für alle Kompositmaterialien festgestellt werden. Das ist aufgrund der Imprägnierungsmethode nicht verwunderlich, da nach der Imprägnierung immer ein gewisser Teil der Imprägnierlösung an der Oberfläche der Matrices verbleibt. Dadurch präzipitiert das entsprechende Salz nach dem Trocknen. Ebenfalls war erkennbar, dass die oberflächlich vorliegenden Salze teilweise in die Poren ragten wie z.B. in der REM-Aufnahme unten links in Abbildung 117 zu sehen ist. Das könnte während des Präzipitierens der nach der Imprägnierung auf der Oberfläche verbliebenen Salzlösung geschehen sein. Ebenfalls könnte die Trocknung der in den Poren vorliegenden imprägnierten Lösung dazu geführt haben, dass das Salz mit dem verdampfenden Wasser aus der Porenstruktur geschleppt wurde. Auch die Bedingungen bei denen die REM-Aufnahmen gemacht wurden sind hierbei zu beachten. In den Poren vorliegendes Salz könnte durch das starke Verringern des Drucks nach außen gezogen worden sein. Ob eine gute Imprägnierung des entsprechenden Salzes in die Porenstruktur vorgelegen hat, kann über REM-Aufnahmen nicht ausgesagt werden, da die Materialien dadurch nur oberflächlich betrachtet werden können.

4.4.2 Imprägnierung hierarchisch strukturierter (Al-)MCM-41-CPGs

Die Imprägnierung von hierarchisch strukturierten MCM-41-CPGs bzw. Al-MCM-41-CPGs mit MgSO_4 - bzw. SrCl_2 -Lösungen verlief aufgrund ihrer deutlich höheren Polarität einfacher und weitaus erfolgreicher als die von hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opalen. Wünschenswert war eine Imprägnierung möglichst ohne Salzablagerungen auf der äußeren Oberfläche. Gegenüber der *wet impregnation* Methode bietet die *incipient wetness* Methode den enormen Vorteil solche Salzablagerungen zu minimieren, weshalb diese für die Imprägnierung der CPGs gewählt wurde. Die in Kapitel 4.4.1 verwendete Methode mit Hilfe des Rotationsverdampfers stellte sich für die Imprägnierung der CPG-Materialien als überaus einfach und hocheffizient heraus. Dabei wurde der Druck sukzessive bei gleichbleibender Temperatur von 40 °C und ständiger Rotation alle 10 Minuten um 200-300 mbar reduziert. Bei einem Minimaldruck von etwa 10 mbar wurde weiterhin 15 Minuten lang bei konstanter Temperatur rotiert. Durch den verringerten Druck sollte die Salzlösung in die Matrix gezogen werden. Die Imprägnierungen wurden mit wässrigen gesättigten MgSO_4 - bzw. SrCl_2 -Lösungen durchgeführt. Da die CPG-Materialien bei der Herstellung sehr hoch gebrannt wurden, ist mit keinen signifikanten Reaktionen der CPGs mit dem Wasser der Salzlösungen zu rechnen.

Die Materialien wurden mehrfach imprägniert, um einen möglichst hohen Porenfüllgrad zu erzielen. Dazu wurde in den ersten Versuchen nach der jeweils ersten Imprägnierung das Kompositmaterial bei 150 °C für 2 Tage getrocknet. Dadurch sollte das Hydratwasser des jeweils imprägnierten Salzes in dem gleichen Maße entfernt werden, wie in einer potentiellen Anwendung. Salze geringerer Hydratstufen haben ein deutlich geringeres Volumen, wodurch das freie Volumen für eine weitere Imprägnierung erhöht wird. $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ nimmt ein 2.59 Mal größeres Volumen wie das $\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ ein, wohingegen $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ein 2.66 Mal so großes Volumen wie das wasserfreie SrCl_2 einnimmt. Wird nach einer *incipient wetness* Imprägnierung getrocknet und erneut über einen solchen Ansatz imprägniert, ist theoretisch maximal nach drei Imprägnierungen bezogen auf $\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ ein Porenfüllgrad von 39 % und bezogen auf $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ von 100 % erreicht. Für SrCl_2 ergibt sich theoretisch nach drei solcher Imprägnierungen ein Porenfüllgrad von 41 %, woraus sich für das $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ein Porenfüllgrad von 108 % ergeben würde. Im Falle beider Salze wäre theoretisch nach 3 Imprägnierungen nicht genug Volumen vorhanden, um das jeweilige Salz bis zum

4 Ergebnisse und Diskussion

$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ bzw. zum $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ vollständig zu hydratisieren. Während der Zugabe der jeweiligen gesättigten Salzlösung vor der zweiten Imprägnierung wurde allerdings so viel Wärme frei, dass ein Teil des Wassers verdampfte. Hauptsächlich wurde wahrscheinlich sehr viel Wärme durch die Hydratisierung des schon innerhalb der Matrix vorliegenden Salzes frei. Durch die freiwerdende Wärme steigt die Temperatur der gesättigten Lösung, wodurch die Löslichkeit erhöht wird und das Lösen des Salzes innerhalb der Matrix denkbar ist. Ein solcher Lösungsprozess würde zusätzlich Wärme freisetzen. Durch das Verdampfen des Wassers fällt das Salz aus der Lösung aus, wodurch sich eine mit bloßem Auge ersichtliche Salzschrift auf der äußeren Oberfläche der Matrix bildet. Nichts destotrotz wurde nach einer zweiten Imprägnierung in der Regel ein höherer Porenfüllgrad als nach der ersten erreicht. Durch das Vorliegen von Salz an der äußeren Oberfläche der Matrix könnten die genannten Prozesse bei einer dritten Imprägnierung komplett außerhalb der Matrix ablaufen. Es wurde durch weitere Imprägnierungen keine Erhöhung des Porenfüllgrades erzielt.

Aus diesem Grund wurde das Verfahren angepasst, wobei nach den Imprägnierungen keine Trocknung bei 150°C für 2 Tage erfolgte. Stattdessen wurde ausschließlich nach der Imprägnierung am Rotationsverdampfer so lange bei 10 mbar und 40°C weiter rotiert, bis die Masse des Kompositmaterials der theoretisch zu erwartenden Masse des Kompositmaterials mit $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ bzw. mit $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ entsprach und somit das Wasser der Lösung selektiv entfernt wurde. Dadurch sollten die zuvor beschriebenen störenden enthalpischen Prozesse bei den Folgeimprägnierungen unterbunden werden. Zur Untersuchung der Salzphasen wurden Röntgenpulver-Diffraktometrie-Messungen der Kompositmaterialien $\text{CPG}_{157-\text{MgSO}_4-1}$ und $\text{CPG}_{157-\text{SrCl}_2-1}$ nach einer milden Trocknung am Rotationsverdampfer und einer Trocknung bei 150°C für 2 Tage durchgeführt (Abbildung 118 und 119).

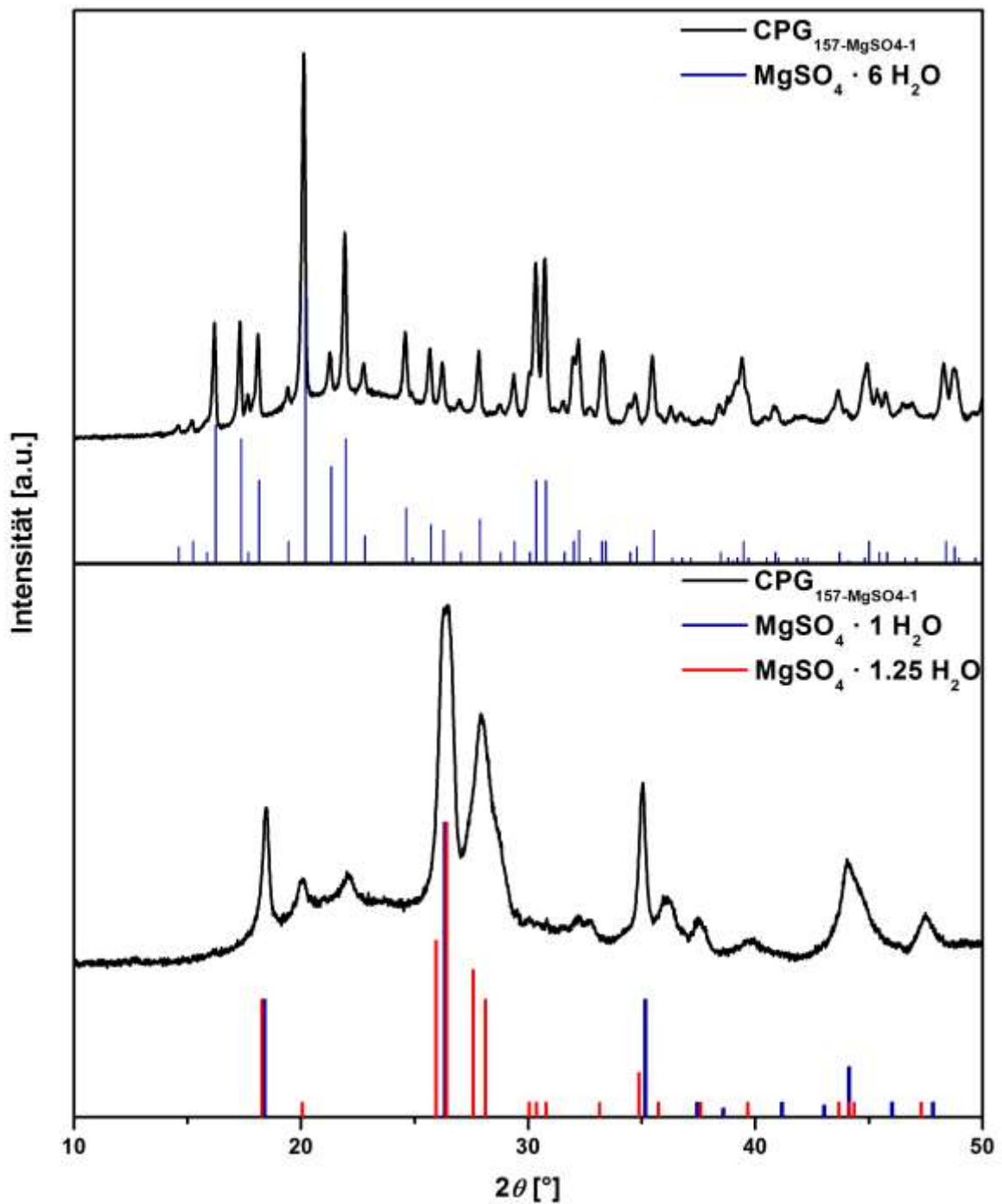


Abbildung 118: Oben: Röntgenpulver-Diffraktogramm des Kompositmaterials CPG₁₅₇-MgSO₄-1 nach der Trocknung am Rotationsverdampfer bei 40 °C und 10 mbar für 5-15 Minuten und das errechnete Röntgenpulver-Diffraktogramm von MgSO₄ · 6 H₂O. Unten: Röntgenpulver-Diffraktogramm des Kompositmaterials CPG₁₅₇-MgSO₄-1 nach einer zweitägigen Trocknung bei 150 °C und errechnete Röntgenpulver-Diffraktogramme von MgSO₄ · 1 H₂O und MgSO₄ · 1.25 H₂O.

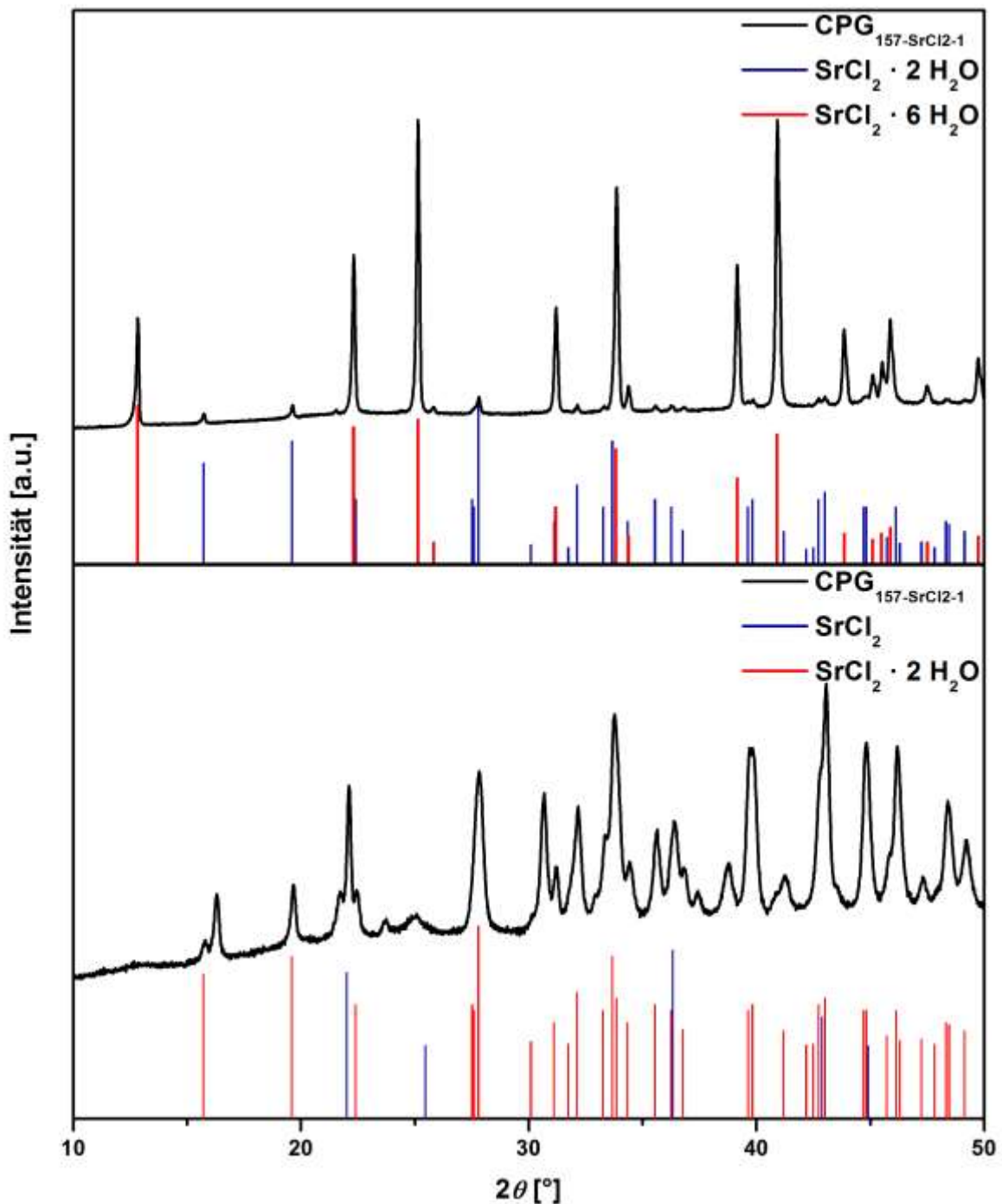


Abbildung 119: Oben: Röntgenpulver-Diffraktogramm des Kompositmaterials CPG₁₅₇-SrCl₂-1 nach der Trocknung am Rotationsverdampfer bei 40 °C und 10 mbar für 5-15 Minuten und errechnete Röntgenpulver-Diffraktogramme von SrCl₂·2H₂O und SrCl₂·6H₂O. Unten: Röntgenpulver-Diffraktogramm des Kompositmaterials CPG₁₅₇-SrCl₂-1 nach einer zweitägigen Trocknung bei 150 °C und errechnete Röntgenpulver-Diffraktogramme von wasserfreiem SrCl₂ und SrCl₂·2H₂O.

Nach der milden Trocknung am Rotationsverdampfer bei 40 °C und 10 mbar wurde für Magnesiumsulfat das MgSO₄·6H₂O und für das Strontiumchlorid hauptsächlich das SrCl₂·6H₂O, aber auch in geringem Maße das SrCl₂·2H₂O erhalten. Für die

weiteren Imprägnierungen kam es bei diesen Phasen zu keinen großen Wärmeentwicklungen, wodurch die zuvor beschriebene Problematik durch das angepasste Trocknungsverfahren umgangen werden konnte. Nach der Trocknung bei 150 °C für 2 Tage wurden im Falle des Magnesiumsulfates eine Mischung aus $\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 1.25 \text{H}_2\text{O}$ und im Falle des Strontiumchlorides eine Mischung aus SrCl_2 und $\text{SrCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Im Zuge der Probenvorbereitung für die Röntgenpulver-Diffraktogramme konnte ein vollständiger Ausschluss von der Außenluft nicht gewährleistet werden. Aus diesem Grund könnte es zu einer partiellen Hydratisierung gekommen sein, weshalb nicht ausschließlich $\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ bzw. das wasserfreie SrCl_2 über die Messungen detektiert werden konnten.

Durch die Prozedur der milden Trocknung am Rotationsverdampfer nehmen die beiden Salze aufgrund der höheren Hydratstufen, wie zuvor beschrieben, deutlich mehr Volumen innerhalb der Poren ein. Im Vergleich zu der Trocknung bei 150 °C sind dadurch mehrere Imprägnierungen zur vollständigen Füllung der Wirtstruktur, bezogen auf die entsprechend höchste Hydratstufe, nötig. Da die Zeit von 2 Tagen für die Trocknung bei 150 °C jedoch entfällt, ist diese Prozedur insgesamt deutlich weniger zeitintensiv. Fünf Imprägnierungsschritte führen theoretisch maximal zu einem Porenfüllgrad von 92 % im Falle von $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ bzw. 93 % im Falle von $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Daraus ergibt sich ein Porenfüllgrad von 36 % für $\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ und 35 % für wasserfreies SrCl_2 . Diese Porenfüllgrade wurden jeweils angestrebt, damit die Poren bei vollständiger Hydratisierung durch die Salze nicht komplett ausgefüllt werden, sodass weiterhin ein Gastransport durch das Porensystem gewährleistet werden kann. Ein weiterer nennenswerter Unterschied zwischen den verschiedenen Imprägnierungsmethoden lag darin, dass die Proben, welche über die milde Trocknung behandelt wurden, zwischendurch mechanisch mit einem Spatel vermischt wurden. Gleichzeitig wurden dadurch gebildete Klumpen gelöst. Für die Proben, welche bei 150 °C für 2 Tage getrocknet wurden, ist dies nicht erfolgt. Dabei wurde festgestellt, dass es bei einigen Imprägnierungsversuchen ohne mechanische Vermischung nicht zu den erwarteten Ergebnissen kam. Vermutlich verliefen solche Imprägnierungen durch Verklumpung unvollständig. Die Kompositmaterialien tragen im Folgenden die Bezeichnung ihrer porösen Matrix mit dem Zusatz des imprägnierten Salzes und der Anzahl an Imprägnierungen. Alle Proben, die einfach oder zweifach imprägniert wurden, durchliefen zwischen den Imprägnierungen die

4 Ergebnisse und Diskussion

Trocknung bei 150 °C für 2 Tage. Die fünffach imprägnierten Proben wurden nur über die milde Trocknung am Rotationsverdampfer getrocknet.

Wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben, werden im Folgenden an dem Beispiel von der Probe CPG₁₅₇ Stickstoff-Physisorptionsisothermen, Quecksilberporosimetrie-messdaten und die aus beiden Methoden bestimmten Porengrößenverteilungen für die entsprechenden Proben vor und nach der Imprägnierung mit MgSO₄ bzw. SrCl₂ dargestellt und diskutiert. Die entsprechenden Ergebnisse und Trends sind auf alle anderen Proben übertragbar. In Abbildung 120 sind die Stickstoff-Physisorptionsisothermen des porösen Ausgangsglases CPG₁₅₇ vor und nach der Imprägnierung mit MgSO₄ bzw. SrCl₂ erkennbar.

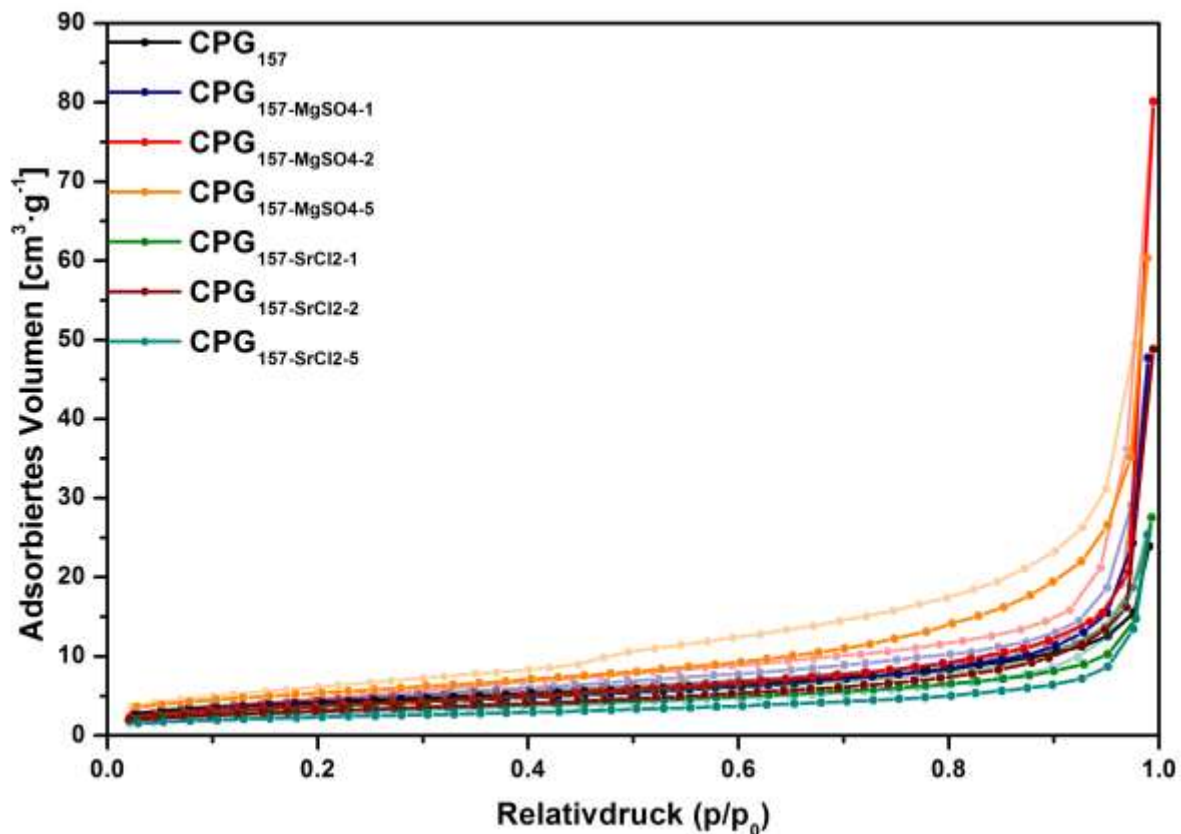


Abbildung 120: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) des porösen Ausgangsglases CPG₁₅₇ vor und nach der Imprägnierung mit MgSO₄ bzw. SrCl₂.

Nach der Imprägnierung des Ausgangsglases CPG₁₅₇ ist für die MgSO₄-enthaltenden Komposite eine leichte Erhöhung des adsorbierten Volumens zu erkennen. Für die SrCl₂-enthaltenden Komposite ist eine aufgrund der Gewichtszunahme erwartungsgemäße leichte Reduktion des adsorbierten Volumens erkennbar. Möglicherweise bilden die MgSO₄-Salze Cluster aus, welche etwas ausgeprägtere

heterogene Oberflächen besitzen und dadurch einen Beitrag zum adsorbierten Stickstoff-Volumen in der Stickstoff-Physisorptionsmessung leisten.

In Abbildung 121 sind die Stickstoff-Physisorptionsisothermen des pseudomorph transformierten porösen Glases $\text{CPG}_{157\text{-PT}}$ vor und nach der Imprägnierung mit MgSO_4 bzw. SrCl_2 dargestellt.

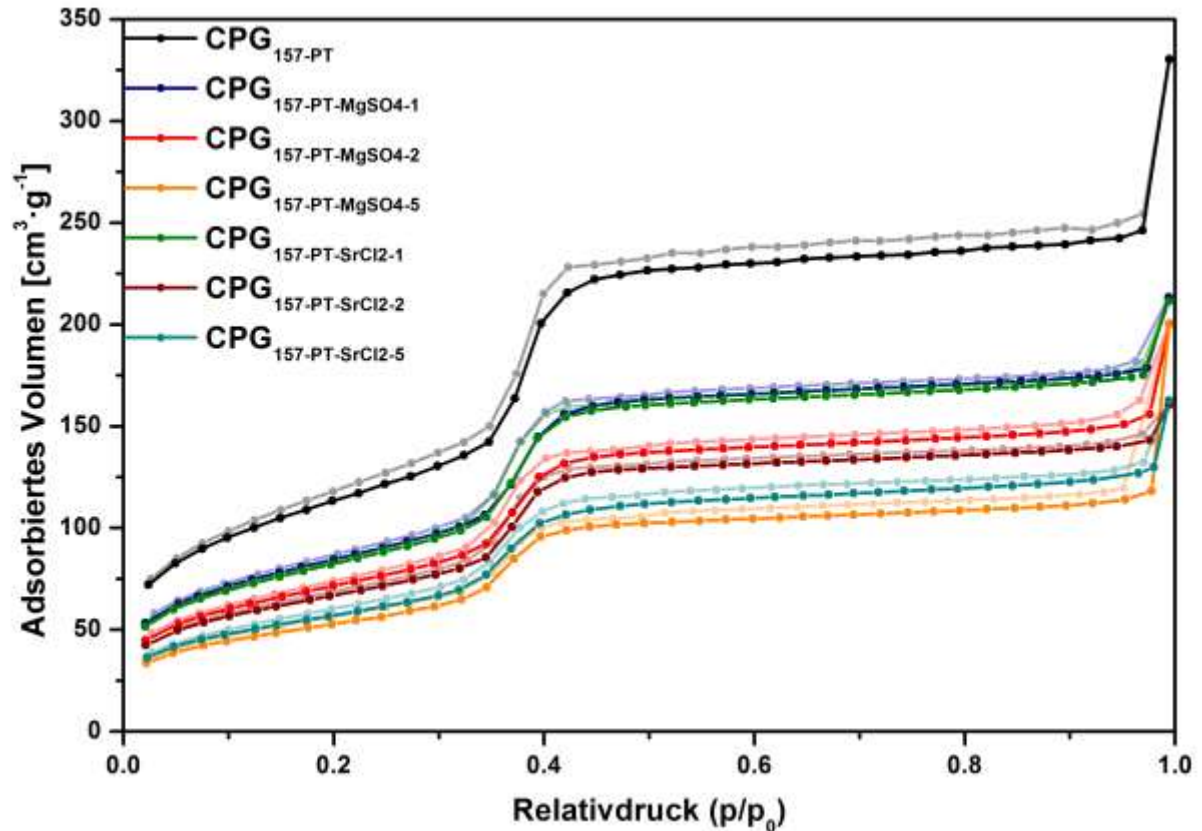


Abbildung 121: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) des pseudomorph transformierten porösen Glases $\text{CPG}_{157\text{-PT}}$ vor und nach der Imprägnierung mit MgSO_4 bzw. SrCl_2 .

Eine Verschiebung der gesamten Isotherme ist für die Kompositmaterialien beider Trägermaterialien nach den Imprägnierungen zu geringeren adsorbierten Volumina erkennbar. Es sollten auch hier keine Rückschlüsse auf die Porenfüllgrade durch die Verschiebung der Isothermen gezogen werden, da die adsorbierten Volumina gewichtsspezifisch aufgetragen sind, weshalb die Verschiebung auch durch die Gewichtserhöhung einer physikalischen Mischung der Matrix und dem entsprechenden Salz entstanden sein kann. Die Isothermenverläufe haben sich durch die Imprägnierungen nicht signifikant verändert.

Zur Ermittlung der Porengrößenverteilungen aus den Stickstoff-Physisorptionsmessungen wurde der NLDFT-Kernel N_2 at 77 K on silica (cylindr. pores, NLDFT

4 Ergebnisse und Diskussion

adsorption branch model) verwendet. Da das Ausgangsglas über keine Mikro- oder Mesoporen verfügte, werden dafür keine Porengrößenverteilungen dargestellt. Die ermittelten Porengrößenverteilungen des pseudomorph transformierten porösen Glases $\text{CPG}_{157\text{-PT}}$ und der entsprechenden Kompositmaterialien sind in Abbildung 122 zu sehen.

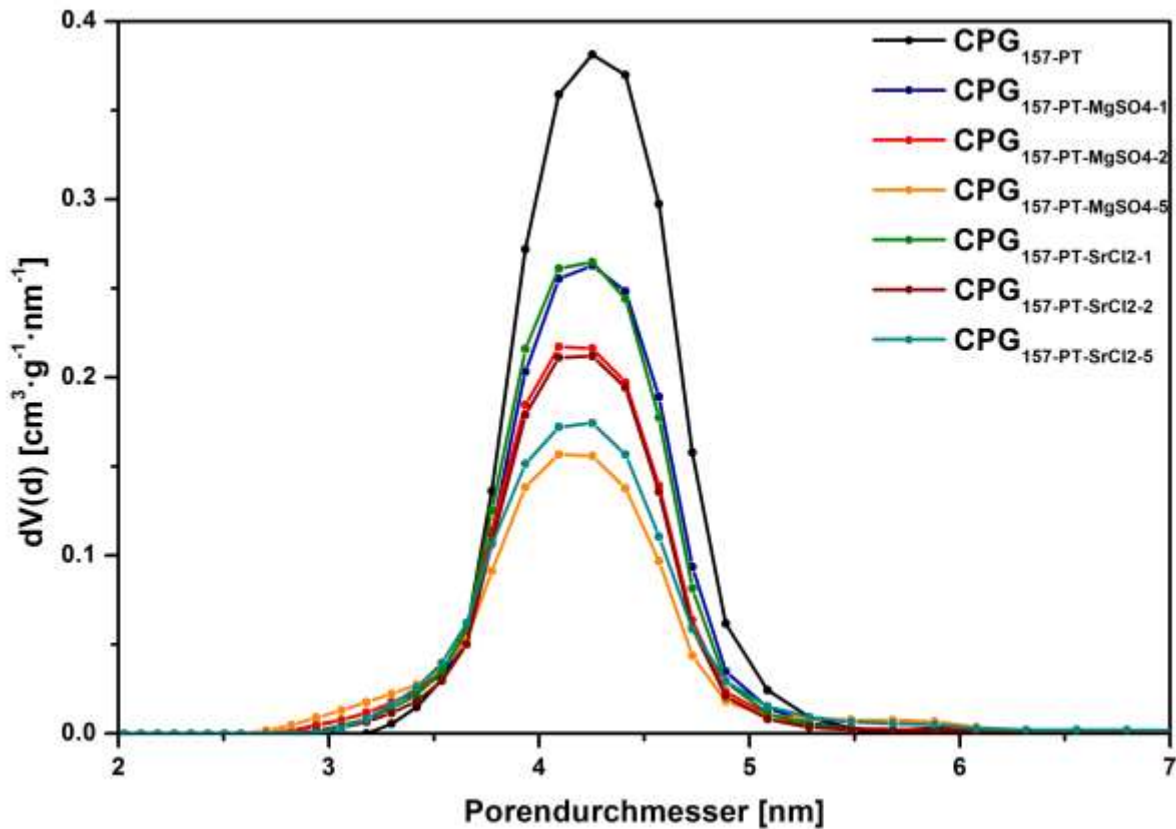


Abbildung 122: Porengrößenverteilungen des pseudomorph transformierten porösen Glases $\text{CPG}_{157\text{-PT}}$ und der entsprechenden nach Imprägnierungen mit MgSO_4 bzw. SrCl_2 erhaltenen Kompositmaterialien ermittelt aus Stickstoff-Physisorptionsmessungen (77 K) mit Hilfe des NLDFT-Kernels N_2 at 77 K on silica (cylindr. pores, NLDFT adsorption branch model).

Erwartungsgemäß würden sich bei einer Imprägnierung die kleinen Mesoporen gegenüber den Makroporen zuerst füllen müssen. Nach der Imprägnierung wird das Wasser verdampft und könnte beim Entweichen das Salz innerhalb der Mesoporen nach außen in die Makroporen schleppen. Dadurch würden die Poren im Idealfall, wie es hier der Fall ist, frei werden. Die Porengröße wurde durch die Imprägnierung nicht verändert. Allein das gemessene gewichtsspezifische adsorbierte Volumen wurde durch die Imprägnierungen sukzessive verringert, wobei auch hier, wie vorher erwähnt, eine Gewichtserhöhung einer physikalischen Mischung der Matrix und dem

entsprechenden Salz dazu geführt haben könnte. Ein Porenfüllgrad lässt sich aus einer solchen Auftragung nicht direkt ablesen.

In Abbildung 123 sind die Intrusions- und Extrusionskurven aus den Quecksilberporosimetriemessungen des porösen Ausgangsglases CPG_{157} und der entsprechenden nach Imprägnierungen mit MgSO_4 bzw. SrCl_2 erhaltenen Kompositmaterialien dargestellt.

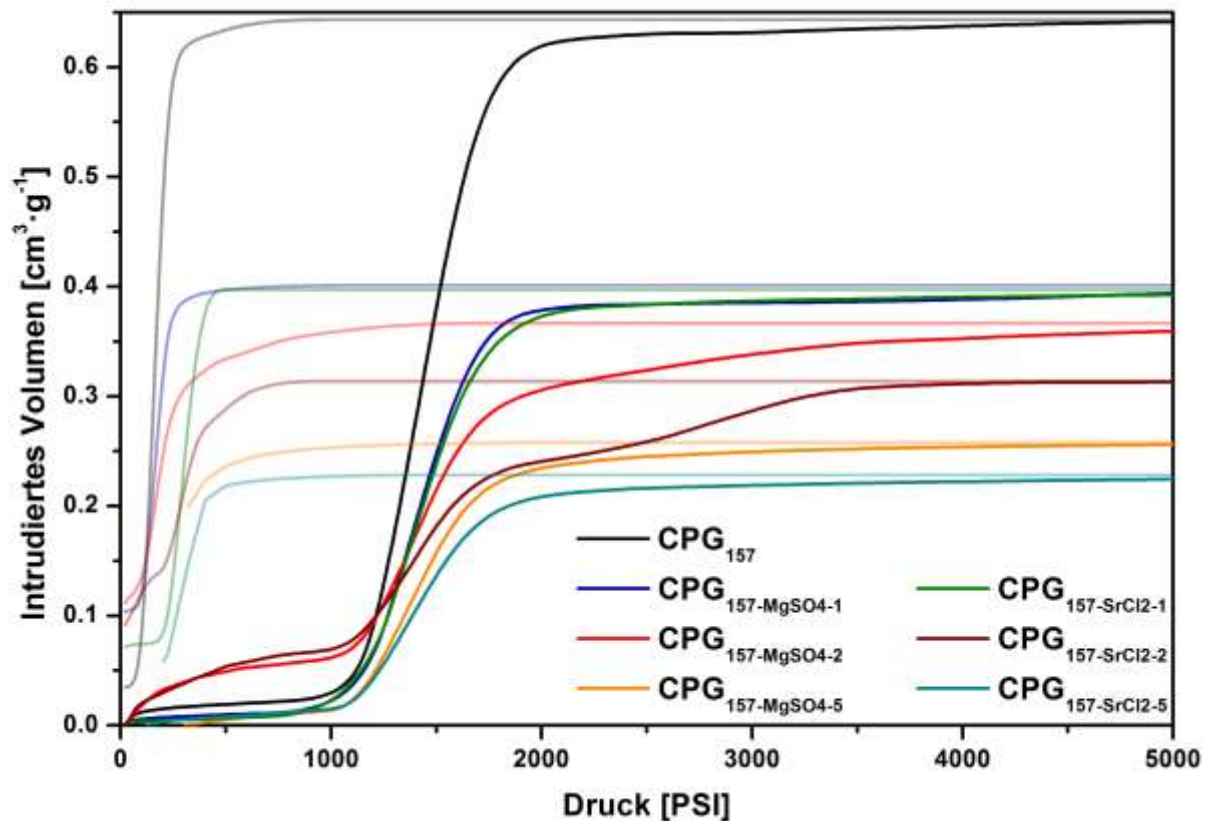


Abbildung 123: Durch Quecksilberporosimetriemessungen erhaltene Intrusions- und Extrusionskurven des porösen Ausgangsglases CPG_{157} und der entsprechenden nach Imprägnierungen mit MgSO_4 bzw. SrCl_2 erhaltenen Kompositmaterialien.

Durch die Salzimprägnierung wird das intrudierte Volumen des Quecksilbers verringert. Je mehr Salz imprägniert wurde, desto geringer ist das vermessene intrudierte Volumen. Für die Intrusionskurven der zweifach imprägnierten Materialien sind sichtlich anfänglich intrudierte Quecksilbervolumina zu verzeichnen. Ähnlich wie für die Materialien in Kapitel 4.4.1 könnten außerhalb der Poren der Materialien abgelagerte Salzaggregate neues interpartikuläres Volumen geschaffen haben, welches bei den Messungen anfänglich mit Quecksilber gefüllt wurde. Für die zweifach imprägnierten Proben lag durch das Trocknungsverfahren bei 150 °C die zuvor beschriebene Problematik der Verdampfung des Wassers durch die bei

4 Ergebnisse und Diskussion

erneuter Imprägnierung ablaufenden enthalpischen Prozesse vor. Durch die Prozedur könnte innerhalb der Porenstruktur zudem eine partielle Versperrung der Poren durch eine Umstrukturierung des Salzes durch wiederholte De- und Rehydratisierung vorgelegen haben. Durch Erhöhung des Drucks bei der Intrusion könnte das Quecksilber die Poren freigelegt haben, wodurch für die zweifach imprägnierten Materialien jeweils ein erneuter Anstieg im intrudierten Quecksilbervolumen nach der eigentlichen Füllung der Poren bei Drücken über 2000 PSI zu sehen ist.

Auch in den aus Quecksilberporosimetriemessungen ermittelten Porengrößenverteilungen der Makroporen ist für das poröse Ausgangsglas CPG₁₅₇ eine sukzessive Abnahme des Porenvolumens nach den Imprägnierungen mit MgSO₄ bzw. SrCl₂ erkennbar (Abbildung 124). Diese Werte haben ebenfalls einen gravimetrischen Bezug, weshalb durch bloße Betrachtung der Auftragung weder eine qualitative noch eine quantitative Aussage über den Porenfüllgrad getroffen werden kann.

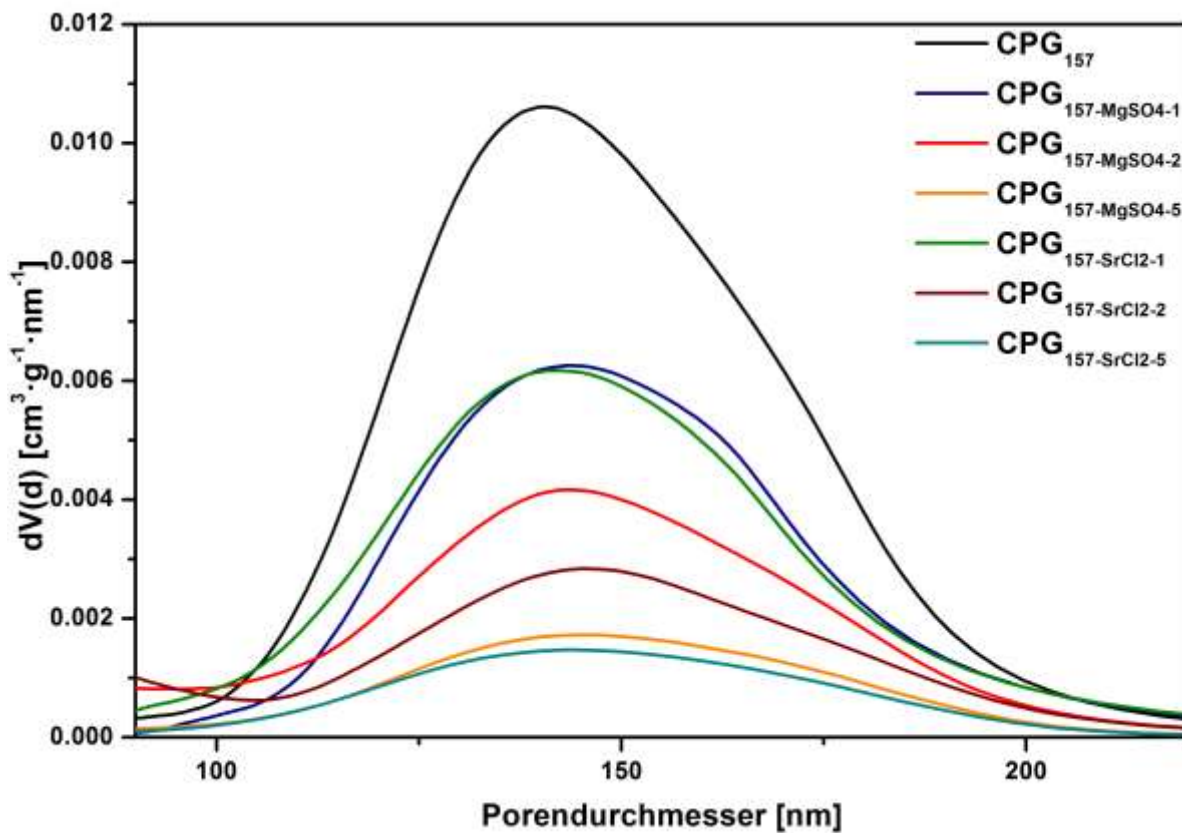


Abbildung 124: Porengrößenverteilungen des porösen Ausgangsglases CPG₁₅₇ und der entsprechenden nach Imprägnierungen mit MgSO₄ bzw. SrCl₂ erhaltenen Kompositmaterialien ermittelt aus Quecksilberporosimetriemessdaten.

Eine Verschiebung der Porengrößen zu geringeren Porengrößen ist für beide Trägermaterialien nach den verschiedenen Imprägnierungen nicht erkennbar. Eine Verringerung des jeweiligen Volumens ist ersichtlich, welches aus der Imprägnierung resultiert. Die ermittelten Trends sind für die pseudomorph transformierten Materialien übertragbar. Die entsprechenden Darstellungen sind im Anhang Kapitel 8.1 in den Abbildungen A8 und A9 zu sehen.

Beispielhaft wurden physikalische Mischungen jeweils von CPG_{157} und der entsprechenden Menge an Magnesiumsulfat bzw. Strontiumchlorid für eine fünffache Imprägnierung angefertigt und mittels Quecksilberporosimetrie vermessen (Abbildung 125).

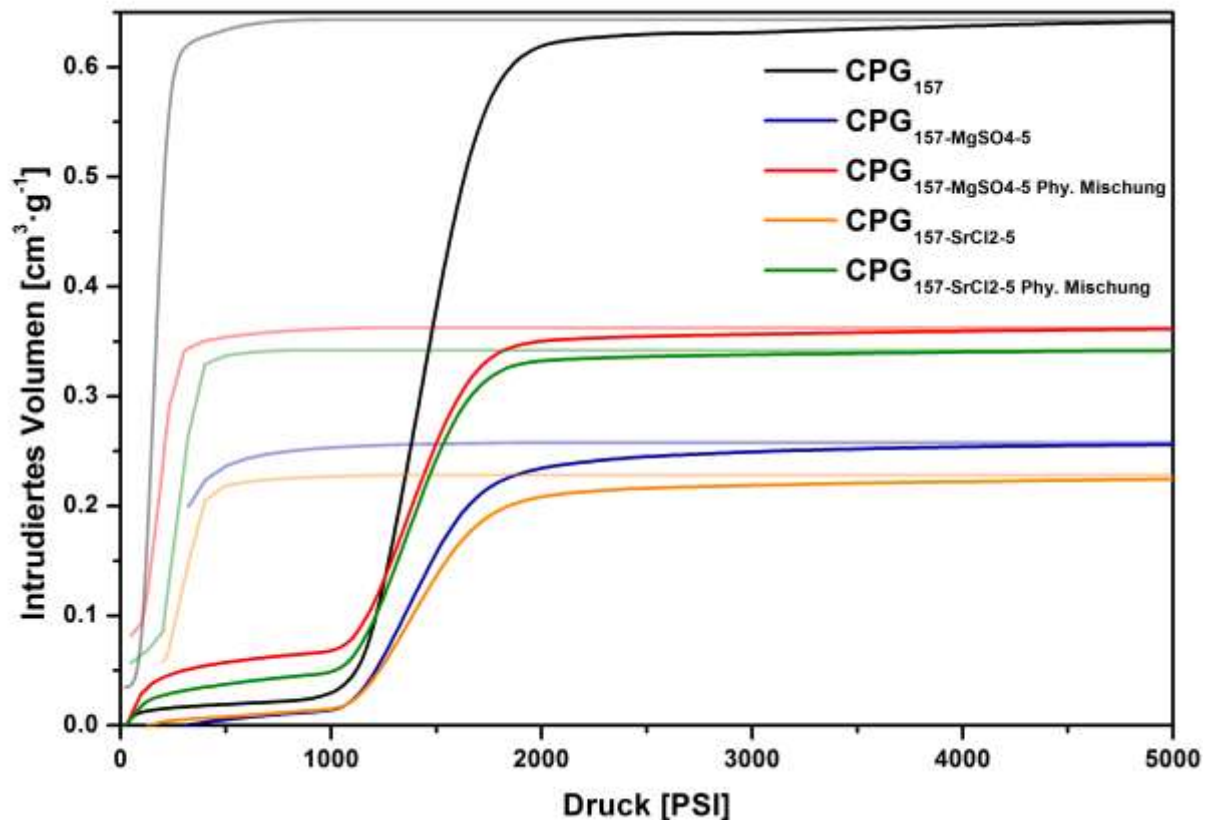


Abbildung 125: Durch Quecksilberporosimetriemessungen erhaltene Intrusions- und Extrusionskurven des porösen Ausgangsglases CPG_{157} und der entsprechenden nach fünffacher Imprägnierungen mit MgSO_4 bzw. SrCl_2 erhaltenen Kompositmaterialien. Zusätzlich sind Messungen physikalischer Mischungen mit den gleichen Einwaagen an Wirtstruktur und Salz wie für die fünffach imprägnierten Materialien dargestellt, welche durch Phy. Mischung gekennzeichnet sind.

Deutlich ist zu erkennen, dass für die physikalischen Mischungen für die Kompositmaterialien beider Salze mehr Quecksilber intrudiert wurde, als für die entsprechenden fünffach imprägnierten Proben. In diesem Vergleich ist das Gewicht

4 Ergebnisse und Diskussion

des fünffach imprägnierten Materials gleich dem der entsprechenden physikalischen Mischung, allerdings sind die Poren der Wirtstruktur in den physikalischen Mischungen vollständig frei und zugänglich. Dadurch wird bewiesen, dass sich Salz in den Poren der fünffach imprägnierten Proben befinden muss. Die Kurvenverläufe der physikalischen Mischungen und der fünffach imprägnierten Proben sind abgesehen von dem unterschiedlichen intrudierten Quecksilbervolumen identisch.

Die daraus bestimmten Porengrößenverteilungen zeigen den gleichen Trend und sind in Abbildung 126 zu sehen.

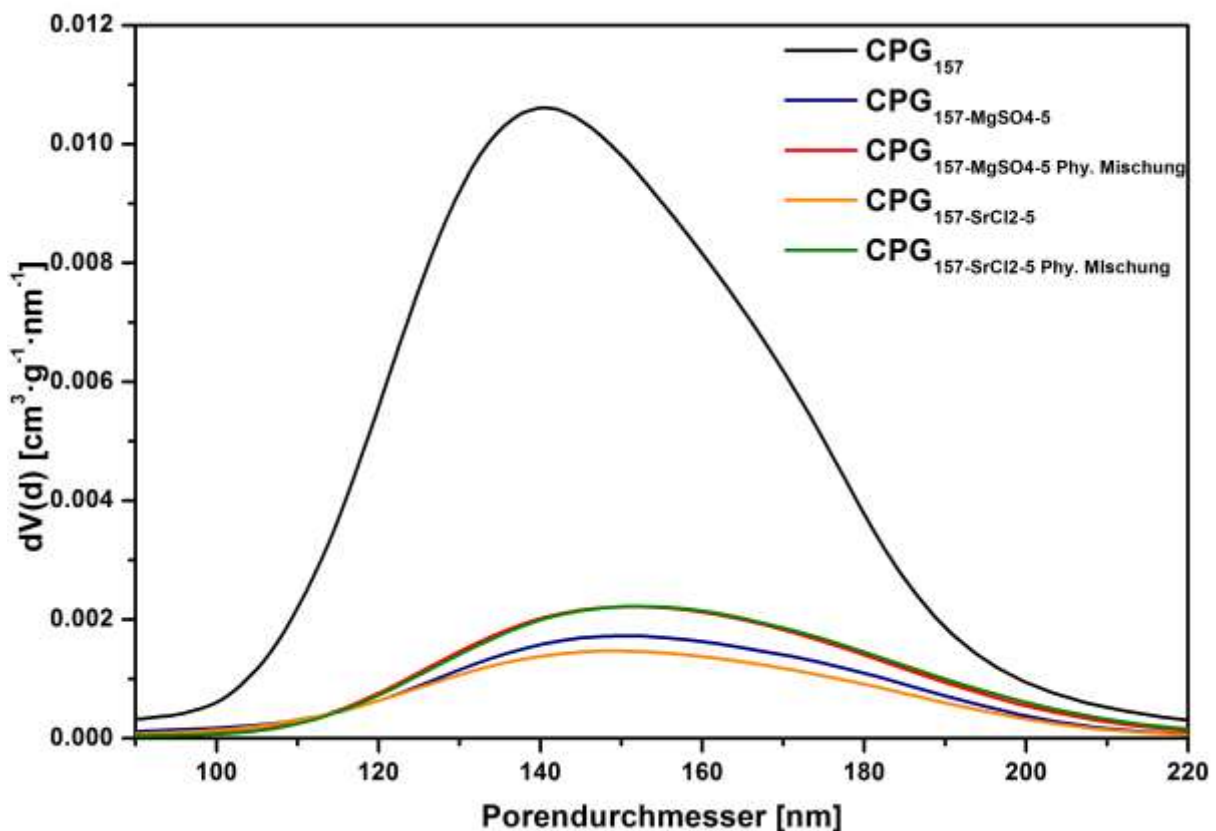


Abbildung 126: Porengrößenverteilungen des porösen Ausgangsglases CPG₁₅₇ und der entsprechenden nach fünffacher Imprägnierungen mit MgSO₄ bzw. SrCl₂ erhaltenen Kompositmaterialien ermittelt aus Quecksilberporosimetriemessdaten. Zusätzlich sind Porengrößenverteilungen physikalischer Mischungen mit den gleichen Einwaagen an Wirtstruktur und Salz wie für die fünffach imprägnierten Materialien dargestellt, welche durch Phy. Mischung gekennzeichnet sind.

Da die Porenfüllgrade nicht direkt aus den Messdaten abzulesen sind, wurden diese für die entsprechenden Kompositmaterialien aller verwendeten porösen Gläser gemäß Kapitel 4.4 berechnet. Die berechneten Daten für die theoretischen und praktischen Porenfüllgrade aller Kompositmaterialien aus Stickstoff-Physisorptions-

und Quecksilberporosimetriemessdaten sind in Tabelle 27-30 aufgelistet. Die Porenfüllgrade sind im Format X/Y dargestellt, wobei X für den Porenfüllgrad in Bezug auf das $\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ bzw. das wasserfreie SrCl_2 steht. Y stellt den Porenfüllgrad in Bezug auf das $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ dar.

Tabelle 27: Übersicht über die bestimmten Porenvolumina und Porenfüllgrade nach der Imprägnierung aller hierarchisch strukturierter MCM-41-CPGs und Al-MCM-41-CPGs ausgehend von CPG_{50} . Der jeweils erste Wert der Porenfüllgrade bezieht sich auf $\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ bzw. wasserfreies SrCl_2 . Der jeweils zweite Wert bezieht sich auf $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Proben- bezeichnung	Ermittelter Porenfüll- grad N_2 (%)	Theoretischer Porenfüllgrad N_2 (%)	Ermittelter Porenfüll- grad Hg (%)	Theoretischer Porenfüllgrad Hg (%)
$\text{CPG}_{50}\text{-MgSO}_4\text{-1}$	0/0	0/0	40/104	15/39
$\text{CPG}_{50}\text{-MgSO}_4\text{-2}$	0/0	0/0	38/98	28/73
$\text{CPG}_{50}\text{-MgSO}_4\text{-5}$	0/0	0/0	38/98	36/92
$\text{CPG}_{50}\text{-SrCl}_2\text{-1}$	0/0	0/0	28/74	16/43
$\text{CPG}_{50}\text{-SrCl}_2\text{-2}$	0/0	0/0	30/80	29/77
$\text{CPG}_{50}\text{-SrCl}_2\text{-5}$	0/0	0/0	35/93	35/93
$\text{CPG}_{50}\text{-PT-MgSO}_4\text{-1}$	14/36	0/0	34/88	15/39
$\text{CPG}_{50}\text{-PT-MgSO}_4\text{-2}$	18/47	0/0	34/88	28/73
$\text{CPG}_{50}\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}$	27/70	0/0	35/90	36/92
$\text{CPG}_{50}\text{-PT-SrCl}_2\text{-1}$	23/61	0/0	12/31	16/43
$\text{CPG}_{50}\text{-PT-SrCl}_2\text{-2}$	23/61	0/0	30/80	29/77
$\text{CPG}_{50}\text{-PT-SrCl}_2\text{-5}$	29/77	0/0	35/93	35/93
Al- $\text{CPG}_{50}\text{-PT-10-}$ MgSO ₄ -5	34/88	0/0	37/95	36/92
Al- $\text{CPG}_{50}\text{-PT-20-}$ MgSO ₄ -5	32/83	0/0	35/91	36/92
Al- $\text{CPG}_{50}\text{-PT-10-}$ SrCl ₂ -5	31/82	0/0	37/99	35/93
Al- $\text{CPG}_{50}\text{-PT-20-}$ SrCl ₂ -5	32/85	0/0	37/98	35/93

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 28: Übersicht über die bestimmten Porenvolumina und Porenfüllgrade nach der Imprägnierung aller hierarchisch strukturierter MCM-41-CPGs ausgehend von CPG₁₅₇. Der jeweils erste Wert der Porenfüllgrade bezieht sich auf MgSO₄ · 1 H₂O bzw. wasserfreies SrCl₂. Der jeweils zweite Wert bezieht sich auf MgSO₄ · 7 H₂O bzw. SrCl₂ · 6 H₂O.

Proben- bezeichnung	Ermittelter Porenfüll- grad N₂ (%)	Theoretischer Porenfüllgrad N₂ (%)	Ermittelter Porenfüll- grad Hg (%)	Theoretischer Porenfüllgrad Hg (%)
CPG ₁₅₇ -MgSO ₄ -1	4/10	0/0	0/0	15/39
CPG ₁₅₇ -MgSO ₄ -2	0/0	0/0	15/39	28/73
CPG ₁₅₇ -MgSO ₄ -5	0/0	0/0	36/93	36/92
CPG ₁₅₇ -SrCl ₂ -1	2/5	0/0	0/0	16/43
CPG ₁₅₇ -SrCl ₂ -2	0/0	0/0	14/37	29/77
CPG ₁₅₇ -SrCl ₂ -5	3/8	0/0	35/92	35/93
CPG ₁₅₇ -PT-MgSO ₄ -1	6/16	0/0	0/0	15/39
CPG ₁₅₇ -PT-MgSO ₄ -2	0/0	0/0	1/3	28/73
CPG ₁₅₇ -PT-MgSO ₄ -5	0/0	0/0	32/82	36/92
CPG ₁₅₇ -PT-SrCl ₂ -1	2/5	0/0	0/0	16/43
CPG ₁₅₇ -PT-SrCl ₂ -2	0/0	0/0	13/35	29/77
CPG ₁₅₇ -PT-SrCl ₂ -5	0/0	0/0	30/80	35/93

Tabelle 29: Übersicht über die bestimmten Porenvolumina und Porenfüllgrade nach der Imprägnierung aller hierarchisch strukturierter MCM-41-CPGs ausgehend von CPG₂₅₀. Der jeweils erste Wert der Porenfüllgrade bezieht sich auf MgSO₄ · 1 H₂O bzw. wasserfreies SrCl₂. Der jeweils zweite Wert bezieht sich auf MgSO₄ · 7 H₂O bzw. SrCl₂ 6 H₂O.

Proben- bezeichnung	Ermittelter Porenfüll- grad N₂ (%)	Theoretischer Porenfüllgrad N₂ (%)	Ermittelter Porenfüll- grad Hg (%)	Theoretischer Porenfüllgrad Hg (%)
CPG ₂₅₀ -MgSO ₄ -1	0/0	0/0	0/0	15/39
CPG ₂₅₀ -MgSO ₄ -2	0/0	0/0	0/0	28/73
CPG ₂₅₀ -MgSO ₄ -5	0/0	0/0	35/90	36/92
CPG ₂₅₀ -SrCl ₂ -1	0/0	0/0	0/0	16/43
CPG ₂₅₀ -SrCl ₂ -2	0/0	0/0	0/0	29/77
CPG ₂₅₀ -SrCl ₂ -5	0/0	0/0	33/87	35/93
CPG ₂₅₀ -PT-MgSO ₄ -1	5/13	0/0	0/0	15/39
CPG ₂₅₀ -PT-MgSO ₄ -2	0/0	0/0	0/0	28/73
CPG ₂₅₀ -PT-MgSO ₄ -5	0/0	0/0	32/84	36/92
CPG ₂₅₀ -PT-SrCl ₂ -1	0/0	0/0	0/0	16/43
CPG ₂₅₀ -PT-SrCl ₂ -2	0/0	0/0	0/0	29/77
CPG ₂₅₀ -PT-SrCl ₂ -5	0/0	0/0	32/85	35/93
CPG ₂₅₀ -PT-2-MgSO ₄ -1	35/91	0/0	0/0	15/39
CPG ₂₅₀ -PT-2-MgSO ₄ -2	34/88	0/0	0/0	28/73
CPG ₂₅₀ -PT-2-MgSO ₄ -5	37/96	0/0	0.5/1.2	36/92
CPG ₂₅₀ -PT-2-SrCl ₂ -1	27/72	0/0	0/0	16/43
CPG ₂₅₀ -PT-2-SrCl ₂ -2	30/80	0/0	0/0	29/77
CPG ₂₅₀ -PT-2-SrCl ₂ -5	30/80	0/0	17/44	35/93

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 30: Übersicht über die bestimmten Porenvolumina und Porenfüllgrade nach der Imprägnierung aller hierarchisch strukturierter MCM-41-CPGs ausgehend von CPG₃₄₀. Der jeweils erste Wert der Porenfüllgrade bezieht sich auf MgSO₄ · 1 H₂O bzw. wasserfreies SrCl₂. Der jeweils zweite Wert bezieht sich auf MgSO₄ · 7 H₂O bzw. SrCl₂ · 6 H₂O.

Proben- bezeichnung	Ermittelter Porenfüll- grad N₂ (%)	Theoretischer Porenfüllgrad N₂ (%)	Ermittelter Porenfüll- grad Hg (%)	Theoretischer Porenfüllgrad Hg (%)
CPG ₃₄₀ -MgSO ₄ -1	0/0	0/0	2/5	15/39
CPG ₃₄₀ -MgSO ₄ -2	0/0	0/0	0/0	28/73
CPG ₃₄₀ -MgSO ₄ -5	0/0	0/0	39/103	36/92
CPG ₃₄₀ -SrCl ₂ -1	0/0	0/0	0/0	16/43
CPG ₃₄₀ -SrCl ₂ -2	0/0	0/0	0/0	29/77
CPG ₃₄₀ -SrCl ₂ -5	0/0	0/0	37/98	35/93
CPG ₃₄₀ -PT-MgSO ₄ -1	18/47	0/0	28/73	15/39
CPG ₃₄₀ -PT-MgSO ₄ -2	7/18	0/0	28/73	28/73
CPG ₃₄₀ -PT-MgSO ₄ -5	30/78	0/0	36/93	36/92
CPG ₃₄₀ -PT-SrCl ₂ -1	0/0	0/0	0/0	16/43
CPG ₃₄₀ -PT-SrCl ₂ -2	0/0	0/0	30/80	29/77
CPG ₃₄₀ -PT-SrCl ₂ -5	23/61	0/0	34/91	35/93

Auch hier sollten die kleinen Mesoporen, welche über Stickstoff-Physisorption erfasst werden können, idealerweise für eine potentielle Anwendung frei bleiben. Wahrscheinlich füllen sich bei einer Imprägnierung zuerst die kleineren Poren. Allerdings könnte das durch die nachträgliche Trocknung verdampfende Wasser das Salz aus den Mesoporen in die Makroporen schleppen. Im Idealfall würden die Mesoporen dann frei bleiben. Aufgrund dieser Annahme wurde als theoretischer Porenfüllgrad für die über Stickstoff-Physisorption erfassbaren Poren vereinfacht 0 % angenommen. Für die meisten pseudomorph transformierten Proben wurde allerdings ein deutlicher Porenfüllgrad berechnet. Aufgrund dessen wurde darauf geschlossen, dass keine selektive Imprägnierung der Makroporen durchgeführt wurde.

Die einfach und zweifach imprägnierten Proben weisen teilweise von den theoretischen Porenfüllgraden der über Quecksilberporosimetrie zugänglichen Poren deutlich abweichende Werte auf. Die entsprechenden Imprägnierungen wurden ohne

mechanisches Vermischen und dem Lösen von Klumpen durchgeführt. Dadurch könnte die Zugänglichkeit der Poren der Materialien eingeschränkt gewesen sein, wodurch die Imprägnierungen schlechter verlaufen sein könnten. Zudem lag für die zweifach imprägnierten Proben durch das Trocknungsverfahren bei 150 °C die zuvor beschriebene Problematik der Verdampfung des Wassers durch die bei erneuter Imprägnierung ablaufenden enthalpischen Prozesse vor. Erst nach diesen Imprägnierungen wurde die Notwendigkeit des mechanischen Vermischens ersichtlich, weshalb dieser zusätzliche Vorgang für die fünffach imprägnierten Proben bei jeder Imprägnierung mehrfach durchgeführt wurde. Durch das für die fünffach imprägnierten Proben eingesetzte Verfahren wurden für nahezu alle Proben die theoretischen Porenfüllgrade in Bezug auf die für die Quecksilberporosimetrie zugänglichen Poren erzielt. Für die Proben $\text{CPG}_{250\text{-PT-2-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{CPG}_{250\text{-PT-2-SrCl}_2\text{-5}}$ wurden geringere Porenfüllgrade erzielt. Unvollständiges mechanisches Lösen der Klumpen könnte die Porenfüllung beeinflusst haben. Insgesamt ist das Verfahren der fünffachen *incipient wetness* Imprägnierung mit milder Trocknung nach jeder Imprägnierung am Rotationsverdampfer bei 10 mbar und 40 °C, bis die Masse des Kompositmaterials der theoretisch zu erwartenden Masse beträgt, somit überaus zielführend und liefert sehr gute Übereinstimmungen mit den theoretisch Füllgraden.

EDX-Aufnahmen der Probe $\text{CPG}_{157\text{-MgSO}_4\text{-5}}$ (Abbildung 127) zeigen, dass sich Magnesiumatome an den gleichen Stellen wie Siliziumatome befinden. Dies ist ein Indiz für eine insgesamt homogene Verteilung des Magnesiumsulfates nach den Imprägnierungsversuchen. In geringem Maße wurde stellenweise Silizium schwächer detektiert. Grund davor könnte entweder oberflächlich vorliegendes oder aus den Poren herausgewachsenes Magnesiumsulfat sein, welches die Siliziumatome abschirmt.

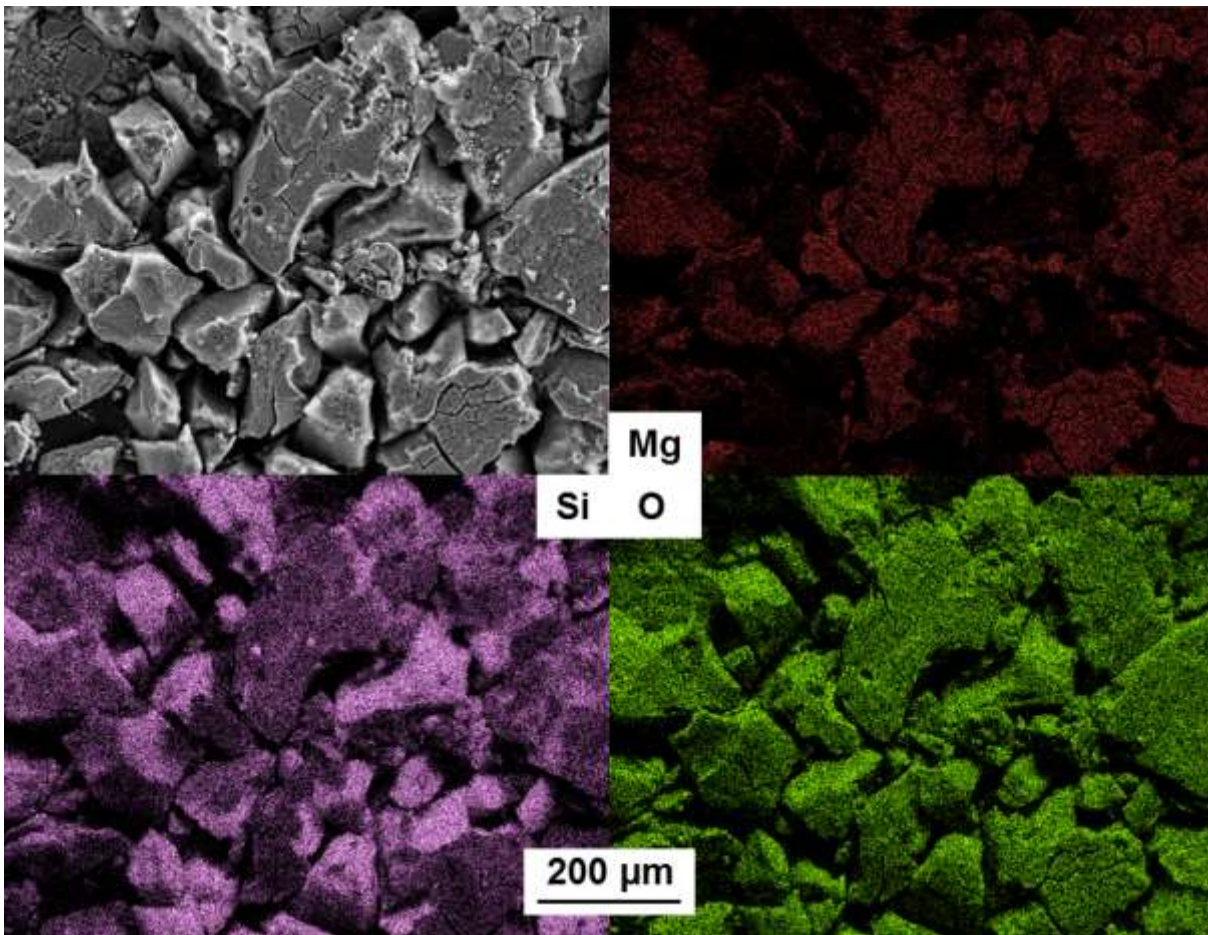


Abbildung 127: EDX-Messungen der Probe $\text{CPG}_{157}\text{-MgSO}_4\text{-5}$. Oben links befindet sich eine REM-Aufnahme des untersuchten Bereichs der Probe. Oben rechts sind die detektierten magnesiumenthaltenden, unten links die detektierten siliziumenthaltenden und unten rechts die detektierten sauerstoffenthaltenden Bereiche abgebildet.

An wenigen Stellen an denen Siliziumatome vorlagen, wurden keine Magnesiumatome detektiert. Die Positionen in dem Muster der detektierten Sauerstoffatome gleichen denen der Siliziumatome. Trotz möglicher Abschirmung der Sauerstoffatome des CPGs durch das Magnesiumsulfat ist der Kontrast der Sauerstoffatome stärker als der der Siliziumatome, weil das Magnesiumsulfat selbst einen Beitrag zu den detektierbaren Sauerstoffatomen liefert. Bei sonst homogener Verteilung könnte das Magnesiumsulfat stellenweise etwas schlechter imprägniert worden sein. Außerdem können über diese Methode Oberflächen nur bis wenige Atomlagen tief ins Material untersucht werden, weshalb keine direkte Aussage über eine gute oder vollständige Imprägnierung aus den Messungen gezogen werden kann.

Eine REM-Aufnahme der Probe zeigt oberflächlich nach wie vor sehr viele freie Stellen, jedoch sind in signifikantem Maße Salzsichten erkennbar, welche in die Poren hineinragen (Abbildung 128).

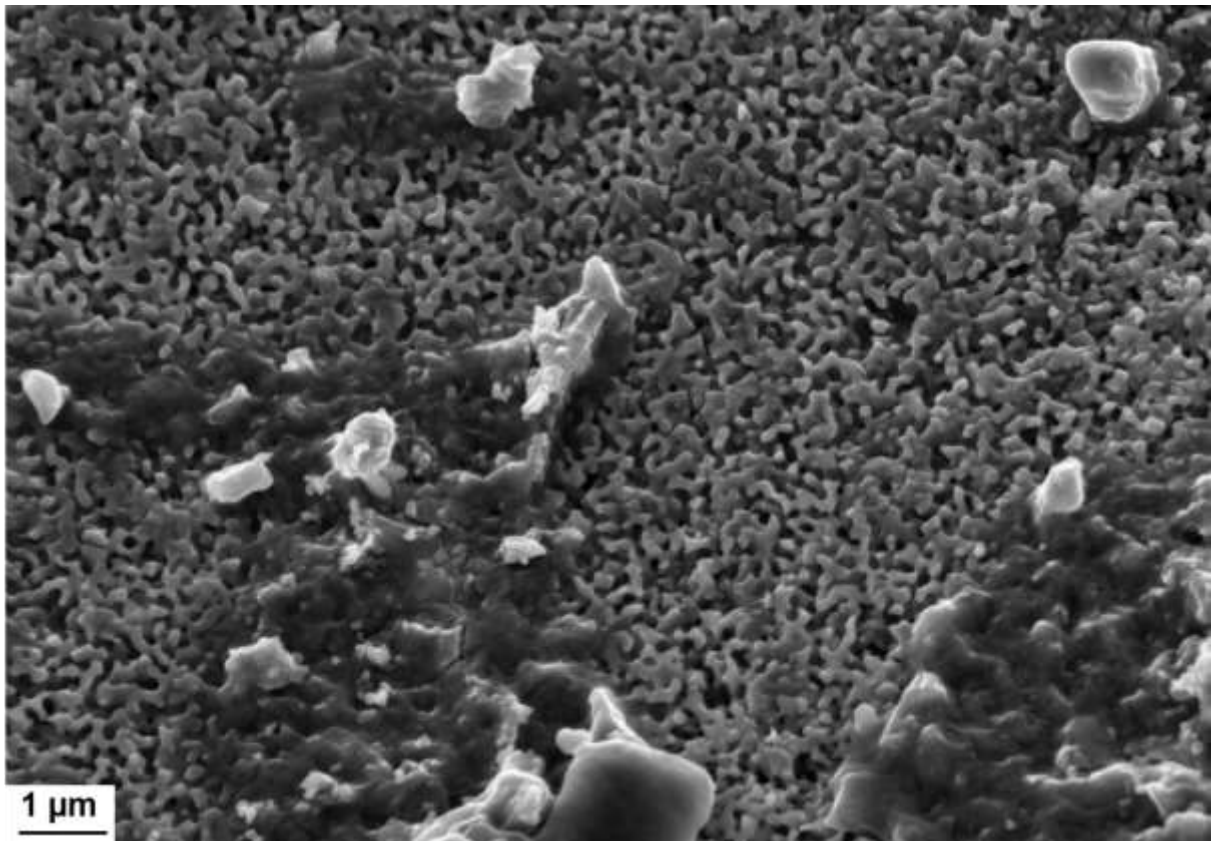


Abbildung 128: REM-Aufnahmen der Probe $\text{CPG}_{157}\text{-MgSO}_4\text{-5}$. Deutlich sind aus den Poren gewachsene Salze erkennbar.

Da die Proben vor den REM-Aufnahmen getrocknet werden, sinkt die Größe der Magnesiumsulfatmoleküle durch die Dehydratisierung drastisch um den Faktor 2.59 von $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$. Demnach ist der Porenfüllgrad während der Messung der REM-Aufnahmen deutlich geringer und freie Stellen sind zu erwarten. Die Salze könnten durch die für die REM-Aufnahmen nötigen geringen Drücke, aus den Poren herausgewachsen sein, weshalb sie oberflächlich erkennbar sind, jedoch wie in Abbildung 128 erkennbar ist, in die Poren hineinragen.

Aus den EDX-Aufnahmen der Probe $\text{CPG}_{157}\text{-SrCl}_2\text{-5}$ (Abbildung 129) ist ein ähnliches Bild ersichtlich wie für die Aufnahmen der Probe $\text{CPG}_{157}\text{-MgSO}_4\text{-5}$ (Abbildung 127).

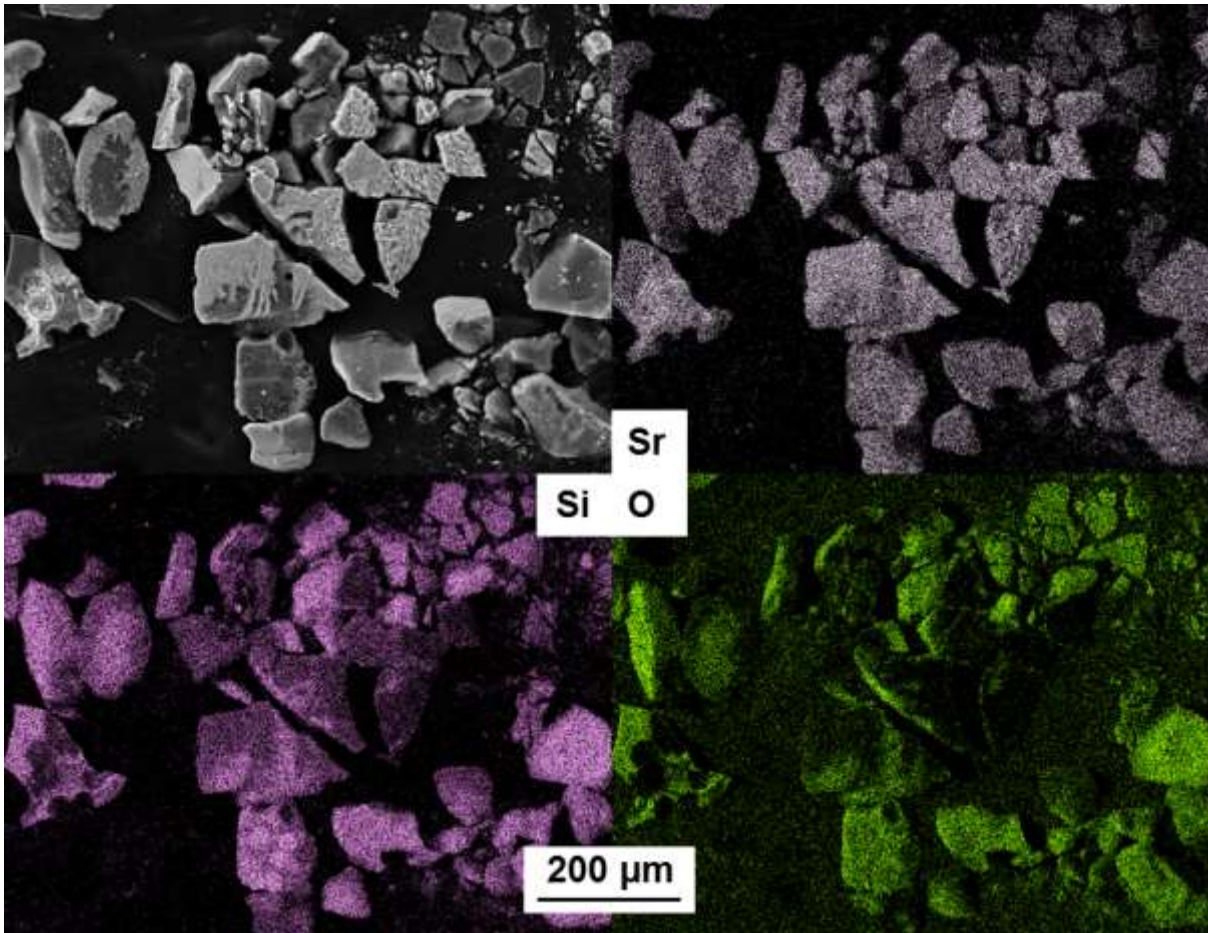


Abbildung 129: EDX-Messungen der Probe CPG_{157-SrCl2-5}. Oben links befindet sich eine REM-Aufnahme des untersuchten Bereichs der Probe. Oben rechts sind die detektierten strontiumhaltenden, unten links die detektierten siliziumhaltenden und unten rechts die detektierten sauerstoffhaltenden Bereiche abgebildet.

Die Strontiumatome befinden sich an den Stellen an denen auch Siliziumatome sind. Somit war auch hier das Strontiumchlorid weitestgehend homogen verteilt. Allerdings lag auch hier in sehr geringem Maße stellenweise eine schwächere Detektion von Siliziumatomen vor. Das stark absorbierende Strontium verdeckt darunterliegende Atome. Aus diesem Grund müssen Strontiumatome teilweise auf der Oberfläche der CPGs gelegen haben. Insgesamt gleicht das Muster der detektierten Sauerstoffatome sowohl von der Position als auch von dem Kontrast dem Muster der detektierten Siliziumatome. Strontiumchlorid wurde in diesem Fall zur Imprägnierung verwendet. Damit schirmt es die Sauerstoffatome in gleichem Maße wie die Siliziumatome ab. Auch hier kann keine direkte Aussage über eine gute oder vollständige Imprägnierung aus den Messungen getroffen werden, da sich über die EDX-Methode nur die Oberflächen bis wenige Atomlagen tief ins Material untersuchen lassen.

Auch die REM-Aufnahme der Probe $\text{CPG}_{157\text{-SrCl}_2\text{-5}}$ (Abbildung 130) zeichnet ein ähnliches Bild ab wie die der Probe $\text{CPG}_{157\text{-MgSO}_4\text{-5}}$ (Abbildung 128).

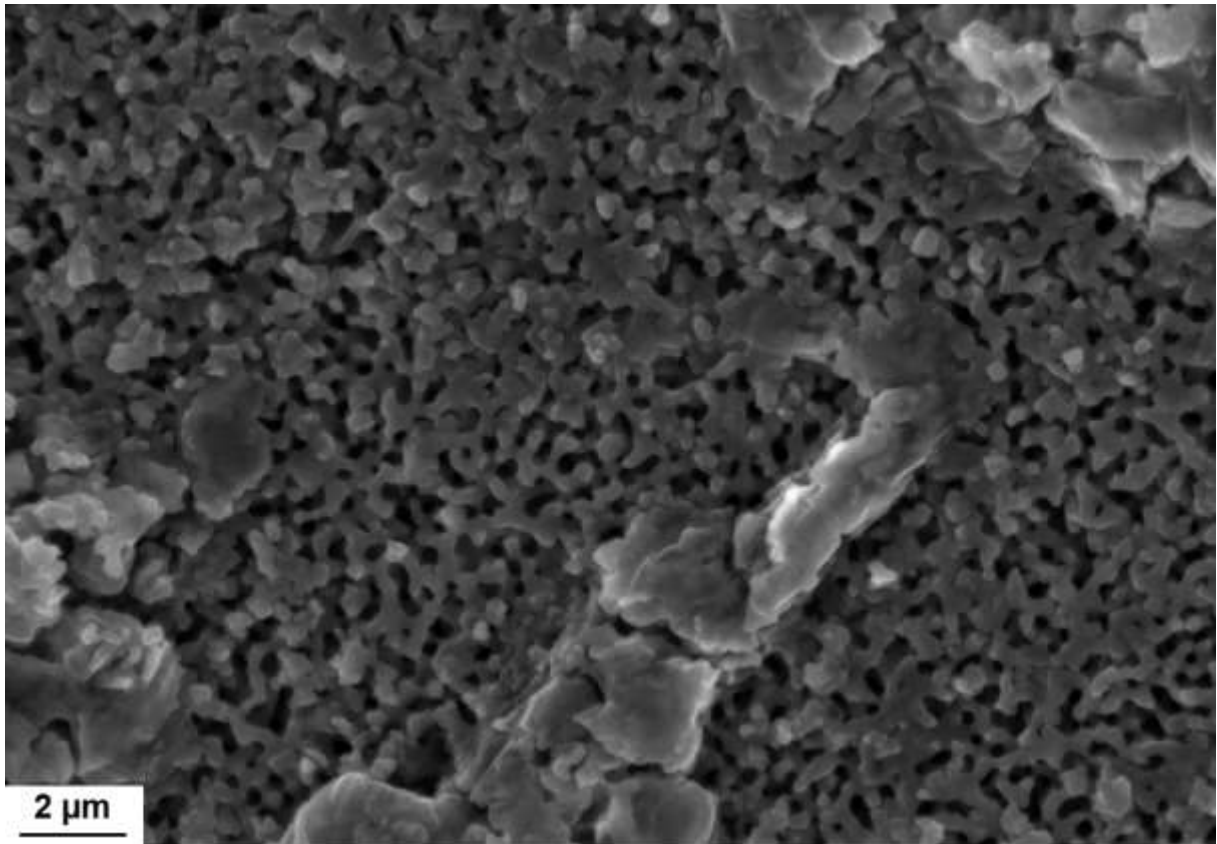


Abbildung 130: REM-Aufnahmen der Probe $\text{CPG}_{157\text{-SrCl}_2\text{-5}}$. Deutlich sind aus den Poren gewachsene Salze erkennbar.

Ebenfalls sind oberflächlich viele freie Stellen und viele Salzsichten erkennbar, welche in die Poren hineinragen. Durch die Trocknung der Proben bzw. die Dehydratisierung des Strontiumchlorides vor den REM-Aufnahmen sinkt das Volumen der Strontiumchloridmoleküle um den Faktor 2.66 von $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zu SrCl_2 . Das führt zu deutlich geringeren Porenfüllgraden während der Messung der REM-Aufnahmen als bei vollständig hydratisierten Proben. Aus diesem Grund sind die freien Stellen erwartungsgemäß. Durch die Vorbehandlung bei sehr geringem Druck für die REM-Aufnahmen könnte das Salz aus den Poren herausgewachsen sein, weshalb sie oberflächlich erkennbar sind, jedoch trotzdem in die Poren hineinragen.

Über TG-Messungen wurde der Verlauf der Dehydratation der Salze in verschiedenen Kompositen mit einer Temperaturänderung von $1 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ bis zu einer Temperatur von 400 °C unter einer Argon/Sauerstoffatmosphäre anhand verschiedener Parameter verfolgt. Für die Messungen wurden die MgSO_4 -

4 Ergebnisse und Diskussion

enthaltenden Proben vor den Messungen bei 84 % relativer Luftfeuchte und die SrCl_2 -enthaltenden Proben bei 60 % relativer Luftfeuchte für mindestens 2 Tage gelagert, damit die höchste Hydratstufe des jeweiligen Salzes, also $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, erzeugt wurde. So wurde das Dehydrationsverhalten des reinen Salzes, sowie das der fünffach imprägnierten Komposite der Wirtstrukturen $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$, $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10}}$, CPG_{340} und $\text{CPG}_{340\text{-PT}}$, untersucht. Diese Komposite boten sich an, um das Dehydrationsverhalten des reinen Salzes von dem in Kompositmaterialien mit unterschiedlichen Porengrößen, unterschiedlicher Hydrophilie und zwischen pseudomorph transformierten und nicht transformierten Proben zu unterscheiden (Abbildungen 131-134).

In Abbildung 131 sind die Dehydrationsverläufe des $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und der Kompositmaterialien $\text{CPG}_{50\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10-MgSO}_4\text{-5}}$ dargestellt.

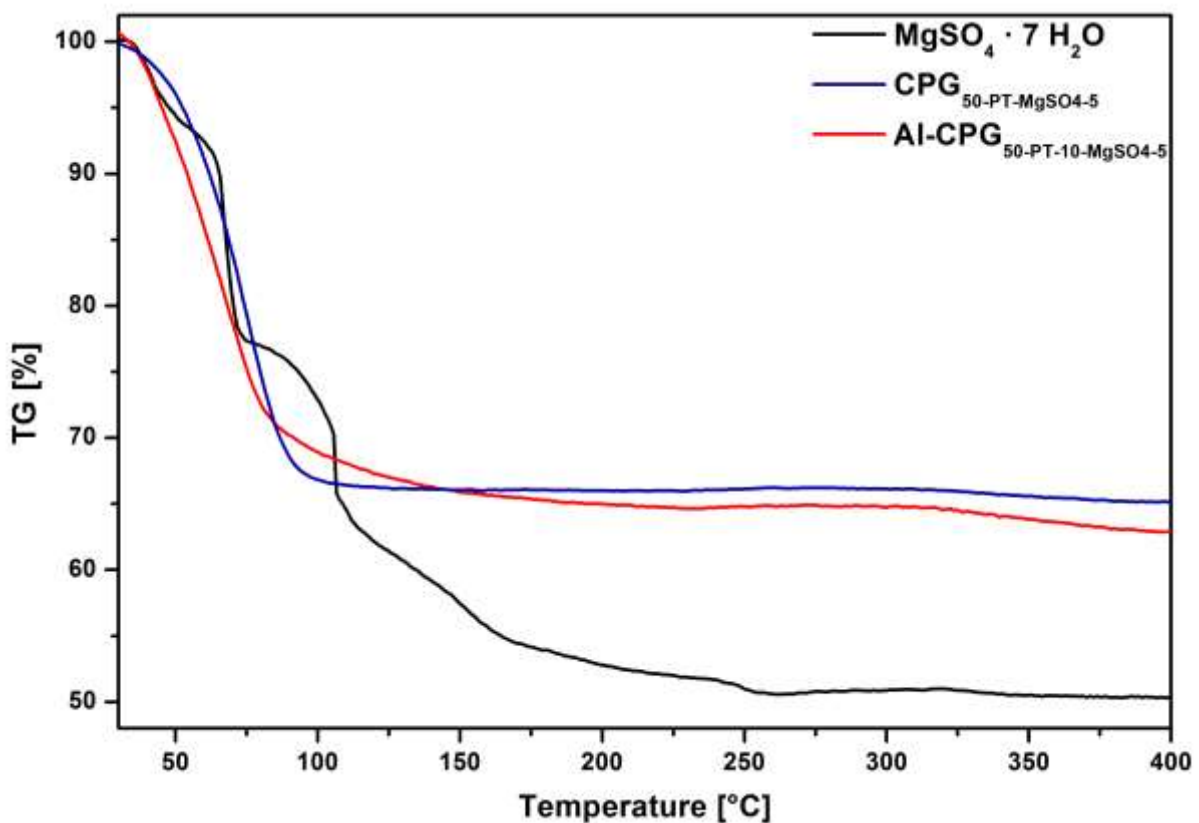


Abbildung 131: TG-Kurven in Abhängigkeit von der Temperatur der Materialien $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (reines Salz), $\text{CPG}_{50\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10-MgSO}_4\text{-5}}$. Die Messtemperatur wurde mit $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ kontinuierlich erhöht.

In Tabelle 31 sind die aus den TG-Kurven in Abbildung 131 bestimmten Temperaturbereiche der Dehydrationsstufen der Materialien $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CPG}_{50\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10-MgSO}_4\text{-5}}$ inklusive der den Temperaturbereichen

entsprechenden Massenverluste und den relativen Massen ausgehend von 100 % bei einer Temperatur von 25 °C zusammengefasst.

Tabelle 31: Übersicht der aus den TG-Kurven bestimmten Temperaturbereiche der Dehydratationsstufen der Materialien $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CPG}_{50\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10-MgSO}_4\text{-5}}$ inklusive der den Temperaturbereichen entsprechenden Massenverluste und der relativen Masse ausgehend von 100 % bei einer Temperatur von 25 °C.

Probenbezeichnung	Temperaturbereich (°C)	Massenverlust (%)	Relative Masse (%)
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	25-56	7	93
	56-73	15	78
	73-160	22	56
	160-250	6	50
$\text{CPG}_{50\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$	25-100	34	66
	100-400	1	65
$\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10-MgSO}_4\text{-5}}$	25-150	34	66
	150-400	3	63

Der Massenverlust des reinen Salzes bei etwa 56 °C auf etwa 93 % entspricht einer Dehydratation von dem $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ zu dem $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Eine weitere Stufe ist mit einem Massenverlust auf 78 % bei etwa 73 °C erkennbar und entspricht dem Massenverlust von $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ zu dem $\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Bei einer Gewichtsabnahme auf 56 % der Masse des $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ liegt rechnerisch das $\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ vor. Ein solcher Massenverlust ist bei der schwachen Schulter bei etwa 160 °C erkennbar. Eine vollständige Umwandlung von $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ zu dem wasserfreien MgSO_4 entspricht einem Massenverlust auf 49 % der ursprünglichen Masse des $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Die entsprechende Dehydratation erfolgt über einen kontinuierlichen Massenverlust über einen breiten Temperaturbereich bis etwa bei 250 °C das wasserfreie MgSO_4 vorliegt. Temperaturen über 150 °C erschweren die Verwendung des Salzes als saisonalen thermochemischen Energiespeicher, weshalb in einer praktischen Umsetzung das Erzielen des wasserfreien MgSO_4 nicht möglich ist. Stabil sind aus thermodynamischer Sicht die Phasen $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$, wobei deutlich mehr metastabile Phasen gefunden wurden. Häufig wird durch eine Passivierungsschicht verursachte kinetische Hinderung als höchste Hydratstufe bei der Hydratation für das reine Salz

4 Ergebnisse und Diskussion

das $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ erzielt. Bei Dehydratationsexperimenten wird häufig das thermodynamisch metastabile $\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ erhalten, welches schnell zugunsten des $\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ umgewandelt wird. Häufig wird bei den Versuchen $\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ herzustellen stattdessen die Phase $\text{MgSO}_4 \cdot 1.25 \text{H}_2\text{O}$ erhalten.^{22,27}

Für die Dehydratationskurven der beiden in Abbildung 131 dargestellten Kompositmaterialien sind über den gesamten Temperaturbereich keine Dehydratationen zu definierten MgSO_4 -Phasen erkennbar. Die möglichen Kristallgrößen für das Magnesiumsulfat sind durch den geringen Porenraum der 41 nm großen Poren im $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$ bzw. 27 nm großen Poren im $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10}}$ limitiert. Durch die geringen Größen der Salzaggregate könnte eine direkte Dehydratation zum wasserfreien Material ohne die Ausbildung definierter MgSO_4 -Phasen abgelaufen sein. Zusätzlich sind die über Quecksilberporosimetrie ermittelten Porenvolumina der beiden Proben mit $0.09 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ für $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$ und $0.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ für $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10}}$ im Gegensatz zu den über Stickstoff-Physisorptionsmessungen von $0.93 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bzw. $0.87 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ relativ gering. Somit wird durch das in den kleinen Mesoporen adsorbierte Wasser ein großer Beitrag zum Massenverlust während der TG-Messung geleistet. Die Dehydratationen erfolgen mit einem kontinuierlichen Massenverlust bis zu einer Temperatur von etwa $100 \text{ }^\circ\text{C}$ für die Probe $\text{CPG}_{50\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$. Die Probe $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10-MgSO}_4\text{-5}}$ hingegen weist eine Schulter ab etwa $80 \text{ }^\circ\text{C}$ auf und zeigt einen schwächeren kontinuierlichen Massenverlust über den gesamten Temperaturbereich, wobei dieser ab etwa $150 \text{ }^\circ\text{C}$ nur sehr marginal ausfällt. Das könnte an der bereits in Kapitel 4.3.3 diskutierten erhöhten Hydrophilie liegen, wodurch Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen stärker an das Trägermaterial adsorbieren und somit insbesondere eine Desorption von Wasser von der Materialoberfläche verzögern. Außerdem erreichen die Dehydratationskurven der beiden Kompositmaterialien deutlich früher ein Plateau als das reine Salz. Das könnte durch eine schnellere Dehydratation kleinerer Salzaggregatgrößen begründet werden. Durch die Dehydratation des imprägnierten Magnesiumsulfats von $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ zu dem wasserfreien MgSO_4 würde es für das $\text{CPG}_{50\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ theoretisch zu einem Massenverlust von 6.1 % bzw. 14 % für die Probe $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ kommen. Der Massenverlust liegt sehr wahrscheinlich hauptsächlich durch das in den kleinen Mesoporen adsorbierte Wasser mit bis zu 35 % bzw. 37 % deutlich höher.

In Abbildung 132 ist die Dehydratationskurve des $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und die der beiden Kompositmaterialien $\text{CPG}_{340\text{-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{CPG}_{340\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ dargestellt.

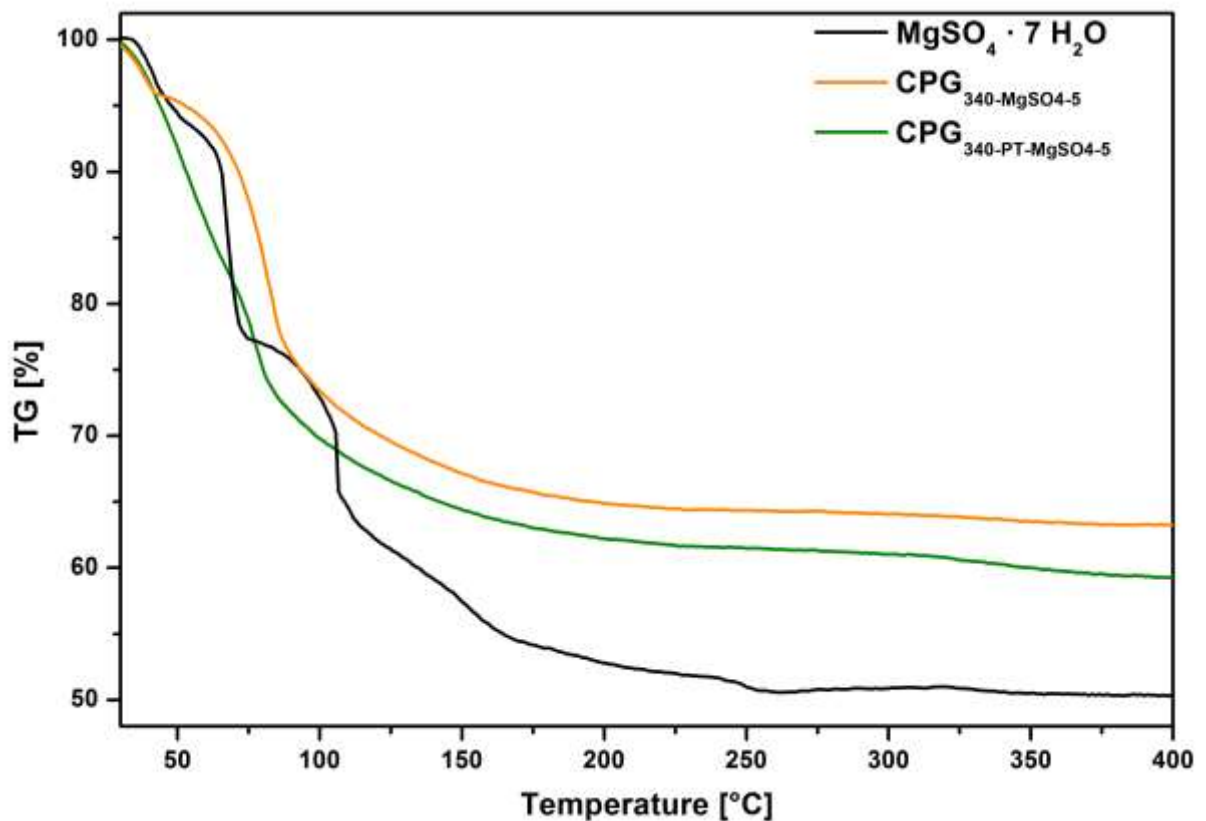


Abbildung 132: TG-Kurven in Abhängigkeit von der Temperatur der Materialien $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (reines Salz), $\text{CPG}_{340\text{-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{CPG}_{340\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$. Die Messtemperatur wurde mit $1 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ kontinuierlich erhöht.

In Tabelle 32 sind die Temperaturbereiche der Dehydratationsstufen der Materialien $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CPG}_{340\text{-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{CPG}_{340\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ (Abbildung 132) mit den dazugehörigen Massenverlusten und den relativen Massen ausgehend von 100 % bei einer Temperatur von 25 °C zusammengefasst.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 32: Übersicht der aus den TG-Kurven bestimmten Temperaturbereiche der Dehydratationsstufen der Materialien $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CPG}_{340}\text{-MgSO}_4\text{-5}$ und $\text{CPG}_{340}\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}$ inklusive der den Temperaturbereichen entsprechenden Massenverluste und der relativen Masse ausgehend von 100 % bei einer Temperatur von 25 °C.

Probenbezeichnung	Temperaturbereich (°C)	Massenverlust (%)	Relative Masse (%)
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	25-56	7	93
	56-73	15	78
	73-160	22	56
	160-250	6	50
$\text{CPG}_{340}\text{-MgSO}_4\text{-5}$	25-40	4	96
	40-230	32	64
	230-400	1	63
$\text{CPG}_{340}\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}$	25-65	16	84
	65-230	22	62
	230-400	2	60

Diese unterscheiden sich von der Dehydratationsverläufen der vorher dargestellten Kompositmaterialien mit geringeren Porengrößen, aber auch von dem des reinen Salzes. In der TG-Kurve des Materials $\text{CPG}_{340}\text{-MgSO}_4\text{-5}$ ist anfänglich ein ähnlicher Verlauf wie für das reine Salz erkennbar, welcher allerdings zu geringeren Temperaturen verschoben ist. So könnte ein erster Phasenübergang von $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ schon bei etwa 40 °C statt bei dem reinen Salz bei etwa 56 °C erfolgt sein. Auf die danach liegende Schulter folgt ein kontinuierlicher Abfall wie im reinen Salz bei dem Übergang von $\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ bzw. dem wasserfreien MgSO_4 . Da das $\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ eine metastabile Phase ist, welche wie zuvor beschrieben schnell zugunsten einer niedrigeren Hydratphase umgewandelt wird, könnte im Falle der Probe $\text{CPG}_{340}\text{-Mg-SO}_4\text{-5}$ dieser kontinuierliche Abfall einem Übergang von $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ bzw. dem wasserfreien MgSO_4 , ohne das $\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ auszubilden, entsprechen. Das Verhalten der Probe $\text{CPG}_{340}\text{-Mg-SO}_4\text{-5}$ könnte durch die Salzpartikelgrößen innerhalb der Makroporen erklärt werden. Das Ausgangsglas CPG_{340} hat Makroporengrößen von 301 nm, welche die maximale Größe der Salzpartikel innerhalb der Poren determinieren. Im Gegensatz zum reinen Salz sollten diese deutlich kleiner sein,

wodurch sie schneller komplett dehydratisiert werden sollten und wahrscheinlich das Ausbilden von $\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ übergehen. Für die Probe $\text{CPG}_{340\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ ist ein kontinuierlicher Abfall der Masse bis etwa 65°C zu verzeichnen. Hierbei könnte es auch zu einer Dehydratation von $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gekommen sein. Allerdings ist wahrscheinlich der Masseverlust auch auf die Desorption von Wasser der kleinen Mesoporen des Materials zurückzuführen. Eine definierte Stufe in der TG-Kurve könnte deshalb möglicherweise nicht ausgebildet werden. Bei der Temperatur von 65°C ist eine sehr schwach ausgeprägte Schulter erkennbar, die der Schulter der Probe $\text{CPG}_{340\text{-Mg-SO}_4\text{-5}}$ ähnelt und auch einem Übergang von $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ bzw. dem wasserfreien MgSO_4 , ohne das $\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ auszubilden, entsprechen könnte. Im Vergleich hat das Material $\text{CPG}_{340\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ mit 205 nm jedoch kleinere Makroporen. Die entsprechenden Salzaggregate müssten dadurch also wiederum kleiner gewesen sein, wodurch eine Dehydratation schneller abgelaufen sein könnte. Aus diesem Grund könnte die Stufe ab 65°C deutlich schwächer ausgeprägt sein. Insgesamt wurde in dem Experiment für die Probe $\text{CPG}_{340\text{-Mg-SO}_4\text{-5}}$ ein Massenverlust von 37% ermittelt. Theoretisch sollte bei dem berechneten Porenfüllgrad der Abfall der Masse bei der Dehydratation von $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ zum wasserfreien MgSO_4 38% betragen. Damit wurde eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenem und theoretischem Massenverlust erhalten. Der für die Probe $\text{CPG}_{340\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ entsprechende Massenverlust müsste theoretisch 32% betragen. Praktisch wurde ein Verlust an 40% der Masse vermessen. Dieser Unterschied kann damit erklärt werden, dass in den Mesoporen der Probe $\text{CPG}_{340\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ adsorbiertes Wasser einen Beitrag zu dem Massenverlust geleistet haben könnte. Im Gegensatz zu den Materialien $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$ und $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10}}$ konnte mehr Salz in die Makroporen eingelagert werden, wodurch der Beitrag des adsorbierten Wassers an dem gesamten Massenverlust deutlich geringer ausfällt.

Die TG-Kurven aller Komposite unterscheiden sich erheblich von dem des reinen Salzes. Hauptsächlich spielt hierbei wahrscheinlich die Größe der Salzpartikel innerhalb der Porenstruktur der CPGs eine große Rolle. Selbst für Porengrößen von 301 nm konnte nur eine Stufe gesehen werden, welche einem Phasenübergang von $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zugeordnet werden konnte. Bereits bei dieser Porengröße konnte anders als beim reinen Salz kein Phasenübergang von $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ festgestellt werden. Für die deutlich kleineren

4 Ergebnisse und Diskussion

Porengrößen ist kein definierter Phasenübergang mehr erkennbar. Ein Mesoporensystem liefert einen deutlichen Beitrag zum Massenverlust, welcher wahrscheinlich durch die Sorption von Wasser in den Mesoporen hervorgerufen wird. Wird die Hydrophilie wie hier durch den Einbau von Aluminium in den CPG erhöht, wird die Dehydratation bzw. Desorption vor allem bei höheren Temperaturen verzögert.

In Abbildung 133 sind die Dehydratationsverläufe des $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und der Kompositmaterialien $\text{CPG}_{50\text{-PT-SrCl}_2\text{-5}}$ und $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10-SrCl}_2\text{-5}}$ dargestellt.

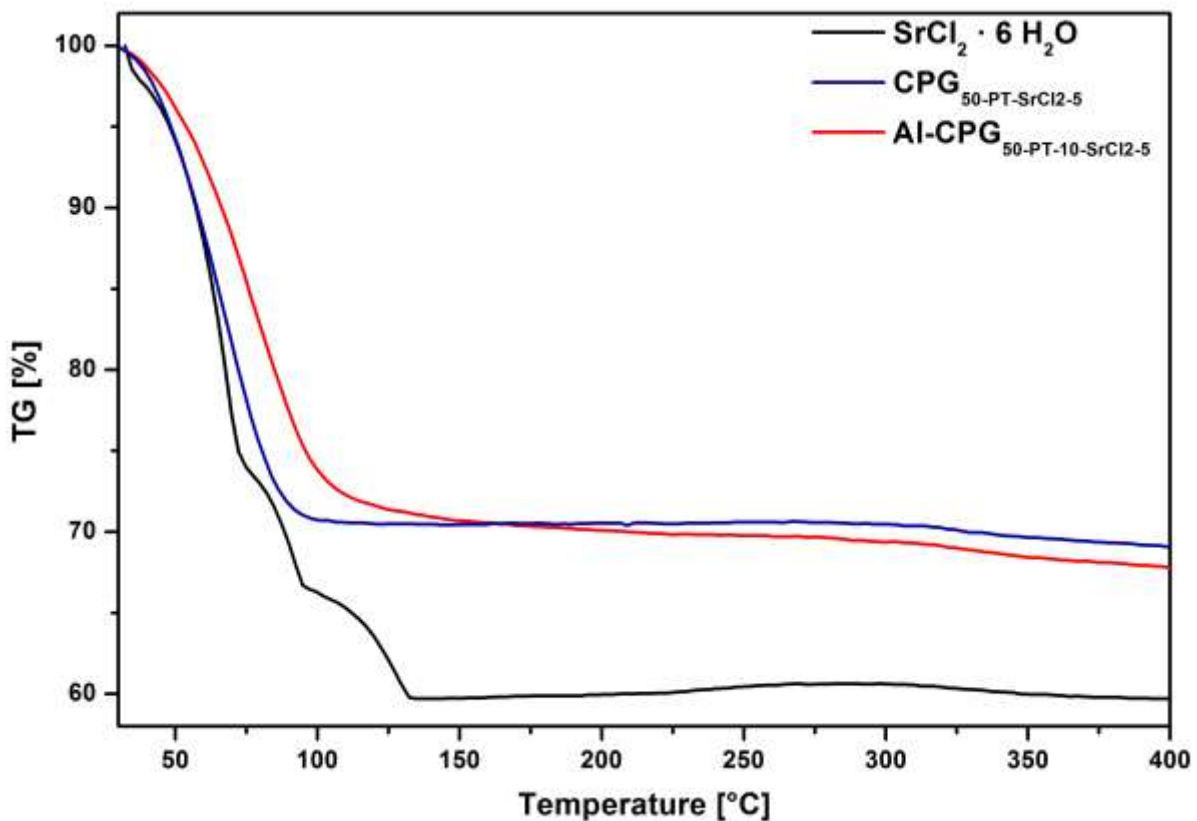


Abbildung 133: TG-Kurven in Abhängigkeit von der Temperatur der Materialien $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (reines Salz), $\text{CPG}_{50\text{-PT-SrCl}_2\text{-5}}$ und $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10-SrCl}_2\text{-5}}$. Die Messtemperatur wurde mit $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ kontinuierlich erhöht.

Die aus den TG-Kurven ermittelten Temperaturbereiche der Dehydratationsstufen der Materialien $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CPG}_{50\text{-PT-SrCl}_2\text{-5}}$ und $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10-SrCl}_2\text{-5}}$ (Abbildung 133) mit den dazugehörigen Massenverlusten und den relativen Massen ausgehend von 100 % bei einer Temperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sind in Tabelle 33 aufgelistet.

Tabelle 33: Übersicht der aus den TG-Kurven bestimmten Temperaturbereiche der Dehydratationsstufen der Materialien $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CPG}_{50\text{-PT-SrCl}_2\text{-5}}$ und $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10-SrCl}_2\text{-5}}$ inklusive der den Temperaturbereichen entsprechenden Massenverluste und der relativen Masse ausgehend von 100 % bei einer Temperatur von 25 °C.

Probenbezeichnung	Temperaturbereich (°C)	Massenverlust (%)	Relative Masse (%)
$\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	25-75	27	73
	75-95	7	66
	95-130	6	60
$\text{CPG}_{50\text{-PT-SrCl}_2\text{-5}}$	25-100	34	71
	100-400	1	69
$\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10-SrCl}_2\text{-5}}$	25-150	29	71
	150-400	4	67

Der Verlauf der TG-Kurve des reinen Salzes weist drei Stufen auf. Nach der ersten Stufe bis etwa 75 °C kommt es zu einem Massenverlust von 27 % der Ausgangsmasse. Das entspricht einem Übergang von $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{SrCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Bei einer Temperatur von etwa 95 °C entspricht der Massenverlust 34 %. Dieser Massenverlust gleicht dem des Übergangs vom $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{SrCl}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$. Die dritte Stufe des Kurvenverlaufs endet bei etwa 130 °C. Hier liegt ein Massenverlust von 40 % vor, welcher beim Übergang von $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zum wasserfreien SrCl_2 stattfindet. Die Stufen in den TG-Kurven resultieren somit höchstwahrscheinlich aus den entsprechenden Phasenübergängen. Die Phasen $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ und das wasserfreie SrCl_2 gelten als stabile Phasen.²⁴ Die Kinetik der entsprechenden Phasenübergänge stimmt deutlich besser als die der Magnesiumsulfat-Phasen mit den thermodynamischen Berechnungen überein.

Für die beiden Kompositmaterialien hingegen verläuft die Dehydratation über einen kontinuierlichen Massenverlust bis zu einer Temperatur von etwa 100 °C für die Probe $\text{CPG}_{50\text{-PT-SrCl}_2\text{-5}}$ und 150 °C für die Probe $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10-SrCl}_2\text{-5}}$. Auch nach 150 °C kommt es zu einem marginalen Massenverlust über den gesamten Temperaturbereich für das Material $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10-SrCl}_2\text{-5}}$. Dieses Verhalten entspricht dem der Proben $\text{CPG}_{50\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10-MgSO}_4\text{-5}}$. Der Grund kann hier also auch die Porengröße sein, welche die Partikelgröße der Salze determiniert. Für kleinere Salzpartikel verläuft die Dehydratation deutlich schneller. Die

4 Ergebnisse und Diskussion

aluminiumhaltige Probe Al-CPG_{50-PT-10-SrCl₂-5}, welche eine erhöhte Hydrophilie aufweisen sollte, verzögert erwartungsgemäß die Desorption des Wassers aus den kleinen Mesoporen bzw. die Dehydratation des Salzes über den gesamten Temperaturbereich. Auch nach einer Temperatur von 130 °C wird noch ein Massenverlust von weiteren 4 % verzeichnet. Durch die Dehydratation des imprägnierten Strontiumchlorides von SrCl₂ · 6 H₂O zum wasserfreien SrCl₂ würde es für das CPG_{50-PT-SrCl₂-5} theoretisch zu einem Massenverlust von 5.5 % bzw. 12 % für die Probe Al-CPG_{50-PT-10-SrCl₂-5} kommen. Auch hier liegt der Massenverlust sehr wahrscheinlich hauptsächlich durch das in den kleinen Mesoporen adsorbierte Wasser mit bis zu 31 % bzw. 32 % deutlich höher.

Die TG-Kurven der Kompositmaterialien CPG_{340-SrCl₂-5} und CPG_{340-PT-SrCl₂-5} sind in Abbildung 134 mit der zuvor diskutierten TG-Kurve des reinen SrCl₂ · 6 H₂O dargestellt.

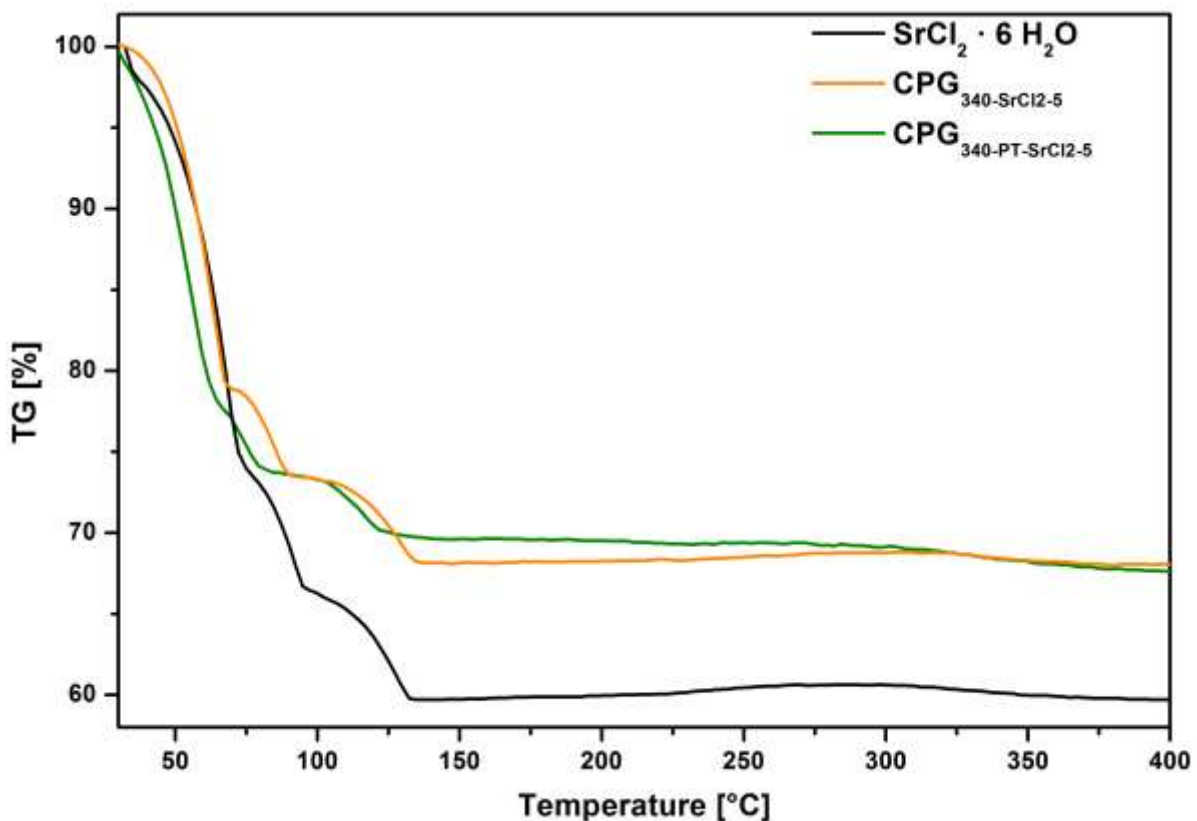


Abbildung 134: TG-Kurven in Abhängigkeit von der Temperatur der Materialien SrCl₂ · 6 H₂O (reines Salz), CPG_{340-SrCl₂-5} und CPG_{340-PT-SrCl₂-5}. Die Messtemperatur wurde mit 1 °C·min⁻¹ kontinuierlich erhöht.

Die Temperaturbereiche der Dehydratationsstufen der Materialien SrCl₂ · 6 H₂O, CPG_{340-SrCl₂-5} und CPG_{340-PT-SrCl₂-5}, welche aus den TG-Kurven in Abbildung 134

ermittelt wurden, sind mit den dazugehörigen Massenverlusten und den relativen Massen ausgehend von 100 % bei einer Temperatur von 25 °C sind in Tabelle 34 aufgelistet.

Tabelle 34: Übersicht der aus den TG-Kurven bestimmten Temperaturbereiche der Dehydratationsstufen der Materialien $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CPG}_{340-\text{SrCl}_2-5}$ und $\text{CPG}_{340-\text{PT}-\text{SrCl}_2-5}$ inklusive der den Temperaturbereichen entsprechenden Massenverluste und der relativen Masse ausgehend von 100 % bei einer Temperatur von 25 °C.

Probenbezeichnung	Temperaturbereich (°C)	Massenverlust (%)	Relative Masse (%)
$\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	25-75	27	73
	75-95	7	66
	95-130	6	60
$\text{CPG}_{340-\text{SrCl}_2-5}$	25-70	21	79
	70-90	5	74
	90-134	6	68
	134-400	0	68
$\text{CPG}_{340-\text{PT}-\text{SrCl}_2-5}$	25-67	22	78
	67-79	4	74
	79-122	4	70
	122-400	2	68

Die Probe $\text{CPG}_{340-\text{SrCl}_2-5}$ hat einen Kurvenverlauf der dem des reinen Salzes sehr stark ähnelt. Bei 70 °C ist ein Massenverlust von 21 % zu verzeichnen. Dieser entspricht rechnerisch bei dem berechneten Porenfüllgrad dem Verlust der Masse durch die Dehydratation von $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{SrCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Eine weitere Stufe ist bei einer Temperatur von 90 °C mit einem Massenverlust von 26 % erreicht. Dieser Massenverlust entspricht dem der Dehydratation von $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{SrCl}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ in dem Kompositmaterial. Eine dritte Stufe ist bei einer Temperatur von 134 °C erreicht. Der gesamte Massenverlust beträgt hier 32 % und entspricht einer Phasenumwandlung von $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zum wasserfreien SrCl_2 . Somit ist der Verlauf der TG-Kurve der Probe $\text{CPG}_{340-\text{SrCl}_2-5}$ nahezu identisch mit der des reinen Salzes. Die Kinetik der Desorption wird durch die Partikelgröße des Salzes innerhalb der 301 nm großen Poren des CPG_{340} nicht signifikant verändert. Das Material

4 Ergebnisse und Diskussion

CPG_{340-PT-SrCl₂-5} weist ebenfalls drei Stufen auf. Diese befinden sich jeweils bei niedrigeren Temperaturen von 67 °C mit einem Massenverlust von 22 %, 79 °C mit einem Massenverlust von 26 % und 122 °C mit einem Verlust von 30 % der Masse. Bis zum Ende der Messung kommt es insgesamt zu einem Verlust von 32 % der eingesetzten Masse. Theoretisch sollte es durch die Phasenumwandlung von SrCl₂ · 6 H₂O zum wasserfreien SrCl₂ zu einem Massenverlust von 27 % kommen. Adsorbiertes Wasser in den Mesoporen liefert erneut einen Beitrag zum gesamten Massenverlust. Auch hier konnte im Gegensatz zu den Materialien CPG_{50-PT} und Al-CPG_{50-PT-10} mehr Salz in die Poren eingelagert werden, wodurch der Beitrag des adsorbierten Wassers an dem gesamten Massenverlust deutlich geringer ausfällt. Der Verlauf der TG-Kurve ist dem der beiden anderen sehr ähnlich, weshalb die jeweiligen Stufen auch für die entsprechenden Phasenübergänge stehen könnten. Die Makroporengröße des CPG_{340-PT} beträgt 205 nm und ist somit deutlich kleiner, als die des CPG₃₄₀. Die entsprechenden Salzpartikelgrößen innerhalb der Makroporen sind somit auch geringer und könnten zu einer schnelleren Dehydratisierung führen, wodurch die Verschiebung der Stufen zu etwas geringeren Temperaturen erklärt werden könnte. Der Massenverlust der ersten Stufe für die Probe CPG_{340-PT-SrCl₂-5} als für die Probe CPG_{340-SrCl₂-5} ist etwas höher. Der weitere Verlust der Masse bei der jeweiligen zweiten und dritten Stufe ist für die Probe CPG_{340-PT-SrCl₂-5} jedoch geringer. Durch die pseudomorphe Transformation wurde das Makroporenvolumen des Ausgangsglases verringert, wodurch sich bei gleichem Porenfüllgrad weniger absolute Menge des Salzes in den Poren befindet und kleine Mesoporen wurden ausgebildet, welche Wasser adsorbieren können. Der anfängliche stärkere Verlust der Masse der Probe CPG_{340-PT-SrCl₂-5} kommt wahrscheinlich durch aus den Mesoporen desorbiertes Wasser zustande. Durch die Verringerung des Makroporenvolumens, ist wie erwähnt weniger absolute Menge des Salzes innerhalb der Poren, wodurch die geringeren Verluste der Masse bei der jeweiligen zweiten und dritten Stufe erklärt werden können.

Die Ergebnisse der TG-Kurven der SrCl₂-enthaltenden Proben spiegeln die der MgSO₄-enthaltenden Proben wider. Im Vergleich der SrCl₂-haltigen und MgSO₄-haltigen Proben in den Trägermaterialien CPG₃₄₀ und CPG_{340-PT} wird erkennbar, dass die Kinetik der Dehydratation des MgSO₄ träger abläuft, als die des SrCl₂. Gleiches lässt sich über den Vergleich der Phasendiagramme beider Salze abschätzen (Kapitel 1.2.3). Für die SrCl₂-haltigen Kompositmaterialien zeigt sich ein

dem reinen Salz entsprechender TG-Kurvenverlauf mit der Ausbildung erkennbarer definierter Salzphasen. Die TG-Kurven der entsprechenden MgSO_4 -haltigen Proben zeigen deutlich weniger gute Übereinstimmungen mit dem reinen Salz. Wie schon in Kapitel 1.2.3 erwähnt, ist die Kinetik der Dehydratation und der Hydratation von Sulfaten allgemein träger. Obwohl bei gleichen Porengrößen, also auch denkbar ähnlichen Partikelgrößen der Salze innerhalb der Porenstruktur, für das SrCl_2 definierte Stufen in den TG-Kurven erkennbar sind, konnten wahrscheinlich aus diesem Grund bei den gewählten Messbedingungen definierte MgSO_4 -Phasen kaum bis gar nicht ausgebildet werden. Die schlechtere Dehydratationskinetik des MgSO_4 ist auch in den kalorimetrischen Untersuchungen (Kapitel 4.4.3) erkennbar.

4.4.3 Kalorimetrische Untersuchungen

Zu den wichtigsten Eigenschaften von Wärmespeichern zählen die kalorimetrischen Eigenschaften. Diese geben unter anderem zu erkennen wie groß die gravimetrischen und volumetrischen Energiespeicherdichten der Materialien sind.

Vor den Kalorimetriemessungen wurden die Materialien jeweils mindestens 2 Tage bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet, um die für die spätere Anwendung erreichbaren niedrigsten Hydratstufen der Salze in den entsprechenden Kompositmaterialien zu erhalten. Für das MgSO_4 handelt es sich dabei um das $\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{ H}_2\text{O}$ und für das SrCl_2 um das wasserfreie Salz (siehe Kapitel 4.4.1). Für die Messungen wurde die Luft mittels Feuchtegenerator auf 84 % relative Feuchte für MgSO_4 -haltige Proben bzw. 60 % für SrCl_2 -haltige Proben eingestellt. Diese Feuchten wurden gewählt, weil bei diesen aus thermodynamischer Sicht bei Raumtemperatur die Phasen $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{ H}_2\text{O}$ bzw. $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ ausgebildet werden.

4.4.3.1 Komposite hierarchisch nanoporöser inverser Kohlenstoff-Opale

In Abbildung 135 sind die gravimetrischen Wärmeflusskurven der Materialien ausgehend von C_{700} zu sehen, welche bei einer relative Feuchte von 84 % vermessen wurden.

4 Ergebnisse und Diskussion

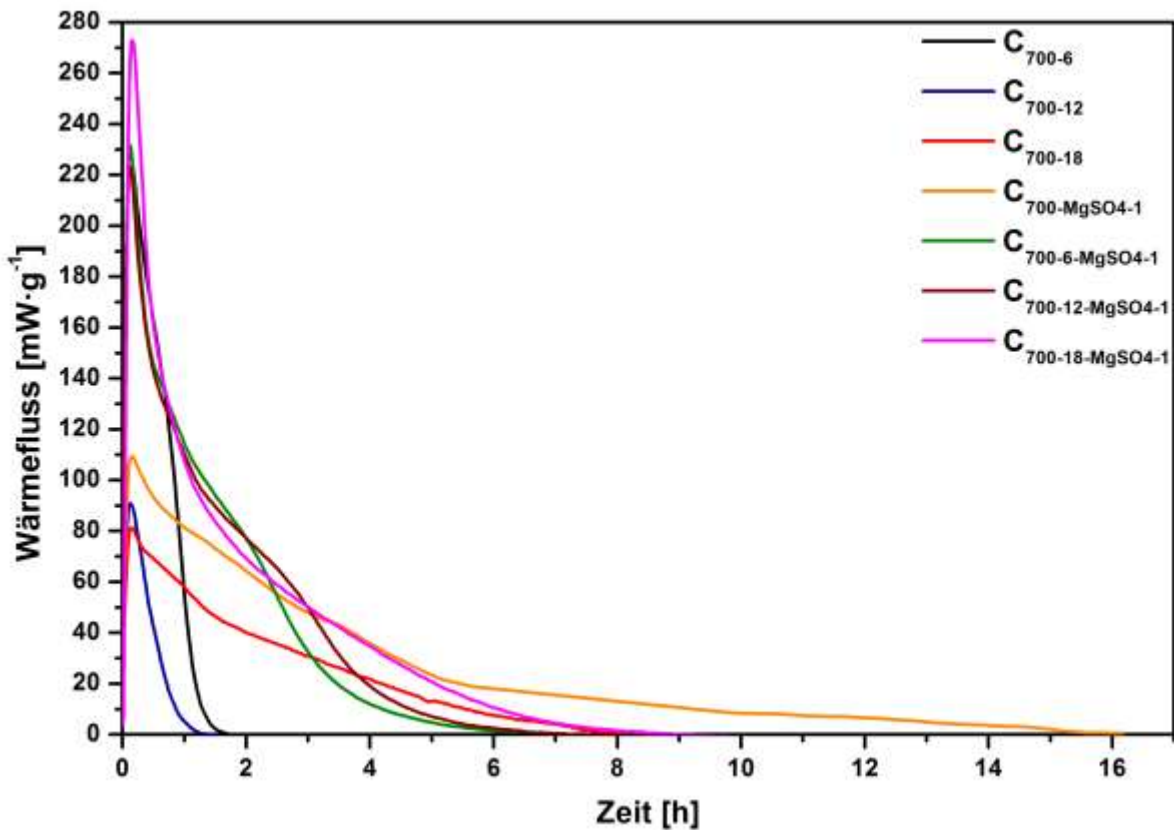


Abbildung 135: Gravimetrische Wärmeflusskurven in Abhängigkeit von der Zeit der Materialien C_{700-6} , C_{700-12} , C_{700-18} , $C_{700-MgSO_4-1}$, $C_{700-6-MgSO_4-1}$, $C_{700-12-MgSO_4-1}$ und $C_{700-18-MgSO_4-1}$. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei 30 °C und einer relativen Feuchte von 84 % durchgeführt.

Für alle Proben ist anfänglich ein steiler Anstieg des Wärmeflusses zu sehen. Wahrscheinlich liegt dieser starke Anstieg neben der Hydratation des Salzes an der Adsorption von Wasserdampf sowohl an den Salzoberflächen, als auch an der Oberfläche des Trägermaterials, insbesondere in den Mesoporen. Für die vermessenen salzfreien Trägermaterialien wäre erwartungsgemäß der anfängliche Anstieg des Wärmeflusses des C_{700-6} am niedrigsten und der des C_{700-18} am höchsten, da mehr KOH für die Aktivierung der Kohlenstoffe verwendet wurde und somit die Menge an Mikro- bzw. kleinen Mesoporen erhöht wurde. Allerdings ist der anfängliche Anstieg des C_{700-6} am höchsten. Die Zugänglichkeit der Poren der Materialien C_{700-12} und C_{700-18} bei der vermessenen Menge Material könnte etwas schlechter gewesen sein. Da eine hohe Menge an KOH für beide dieser Proben verwendet wurde, könnte die KOH-Aktivierung auch teilweise inhomogen abgelaufen sein, sodass die Materialien teilweise etwas weniger stark aktiviert wurden. Trotz ausgiebigen Waschens könnten teilweise kleine Mengen sehr schwer entfernbare Kaliumsalze in den Poren verblieben sein. Die mit Magnesiumsulfat imprägnierten Proben haben einen länger anhaltenden Wärmefluss. Dabei weist die nicht KOH-

aktivierte Probe $C_{700-MgSO_4-1}$ den am längsten anhaltenden Wärmefluss auf. Da die KOH-aktivierten Proben deutlich mehr Mikro- bzw. kleine Mesoporen hatten, könnte für diese Probe die Zugänglichkeit von Wasser für die in den Makroporen vorliegenden Salze höher gewesen sein, wodurch eine Hydratation schneller abgelaufen sein könnte. Der anfängliche Anstieg des Wärmeflusses ist für die KOH-aktivierten magnesiumsulfathaltigen Proben am höchsten. Der Trend entspricht der Erwartung, da mehr Mikro- und kleine Mesoporen vorlagen. Auch das Makroporenvolumen war erhöht, wodurch potentiell mehr Salz in die Proben eingelagert werden konnte. Wird das Integral des Wärmeflusses generiert, kann daraus die Energiespeicherdichte bestimmt werden. Diese sollte im Vergleich der magnesiumsulfathaltigen Proben für die nicht KOH-aktivierte Probe $C_{700-MgSO_4-1}$ an niedrigsten und für die mit der höchsten Menge an KOH aktivierte Probe $C_{700-18-MgSO_4-1}$ am höchsten sein, sofern eine gleichermaßen gute Imprägnierung erfolgt ist.

Alle gravimetrischen Energiespeicherdichten sind in Bezug auf das Gewicht der jeweiligen Probe unmittelbar nach der Kalorimetriemessung angegeben. Somit wird sich auf das größtmögliche Gewicht der Proben in einer potentiellen Anwendung bezogen.

Eine Bestimmung von volumetrischen Energiespeicherdichten in Bezug auf die Schüttdichten war für die hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opale aufgrund der unterschiedlichen Monolithgrößen in dem kleinen Versuchsmaßstab mit sehr großen Schwankungen verbunden und entsprechend stark fehlerbehaftet. Deshalb konnten weder Trends noch hinreichend akzeptable Werte für diese Materialien generiert werden. Aus diesem Grund wurden volumetrische Energiespeicherdichten angegeben, welche Bezug auf das über Quecksilberporosimetrie bestimmte Porenvolumen des jeweiligen Materials nehmen. In Tabelle 35 sind die gravimetrischen und die volumetrischen Energiespeicherdichten in Bezug auf das Porenvolumen aller Kohlenstoffe ausgehend von C_{700} zu finden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 35: Übersicht über die gravimetrischen und volumetrischen Energiespeicherdichten (in Bezug auf das Porenvolumen) aller in dieser Arbeit vermessenen Proben mit hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opalen ausgehend von C₇₀₀ als Trägermaterialien. Die Energiespeicherdichten magnesiumsulfathaltiger Proben beziehen sich auf eine Phasenumwandlung von MgSO₄ · 7 H₂O zu MgSO₄ · 1 H₂O und die strontiumchloridhaltiger Proben auf eine Phasenumwandlung von SrCl₂ · 6 H₂O zu wasserfreiem SrCl₂. Für die Trägermaterialien ist jeweils eine Energiespeicherdichte vermessen bei 60 % (erster Wert) und bei 84 % relativer Feuchte (zweiter Wert) angegeben.

Probenbezeichnung	Gravimetrische Energiespeicherdichte (kJ·g ⁻¹)	Volumetrische Energiespeicherdichte (kJ·cm ⁻³)
C ₇₀₀₋₆	0.42/0.48	0.22/0.25
C ₇₀₀₋₁₂	0.13/0.15	0.06/0.07
C ₇₀₀₋₁₈	0.11/0.60	0.33/1.81
C _{700-MgSO₄-1}	0.95	0.90
C _{700-MgSO₄-2}	0.85	1.14
C _{700-6-MgSO₄-1}	0.85	0.54
C _{700-12-MgSO₄-1}	0.89	0.47
C _{700-18-MgSO₄-1}	1.04	0.49
C _{700-SrCl₂-1}	0.75	0.99
C _{700-SrCl₂-2}	0.86	1.37
C _{700-6-SrCl₂-1}	0.80	0.70
C _{700-12-SrCl₂-1}	0.72	0.55
C _{700-18-SrCl₂-1}	0.66	0.45

Die gravimetrische Energiespeicherdichte der Probe C_{700-MgSO₄-1} liegt bei 0.95 kJ·g⁻¹ und die der Probe C_{700-18-MgSO₄-1} bei 1.04 kJ·g⁻¹ und ist damit zwar erwartungsgemäß höher, jedoch in einem nur sehr geringen Maße. Die der beiden Materialien C_{700-6-MgSO₄-1} und C_{700-12-MgSO₄-1} liegen bei 0.85 kJ·g⁻¹ bzw. 0.89 kJ·g⁻¹ und damit niedriger als die der nicht KOH-aktivierten Probe. Ein steigender Trend ist im Vergleich der KOH-aktivierten magnesiumhaltigen Materialien erkennbar. Aus gravimetrischer Sicht sollten diese Materialien jedoch deutlich höhere Werte als die Probe C_{700-MgSO₄-1} liefern. In Kapitel 4.4.1 wurde bereits die hohe Schwierigkeit der Imprägnierung dieser Materialien diskutiert. Durch die *wet impregnation* Methode verbleiben immer Reste des Salzes außen auf dem imprägnierten Material. Zudem konnten keine verlässlichen Porenfüllgrade für die Kohlenstoffmaterialien bestimmt

werden. Aus diesem Grund kann die Imprägnierung der Kohlenstoffe als nicht gleichmäßig eingestuft werden. Durch eine Betrachtung der Werte der volumetrischen Energiespeicherdichten in Bezug auf das Porenvolumen können grundsätzlich Rückschlüsse auf den Porenfüllgrad gezogen werden. Aufgrund der beschriebenen Problematik sind für diese Werte sehr starke Streuungen zu erkennen, wodurch keine plausiblen Trends oder Relationen diskutiert werden konnten. Dadurch wird die Limitierung der durchgeführten Imprägnierung erneut deutlich. Die gravimetrischen Wärmeflusskurven der Materialien ausgehend von C_{700} , welche bei einer relativen Feuchte von 60 % vermessen wurden, sind in Abbildung 136 zu sehen.

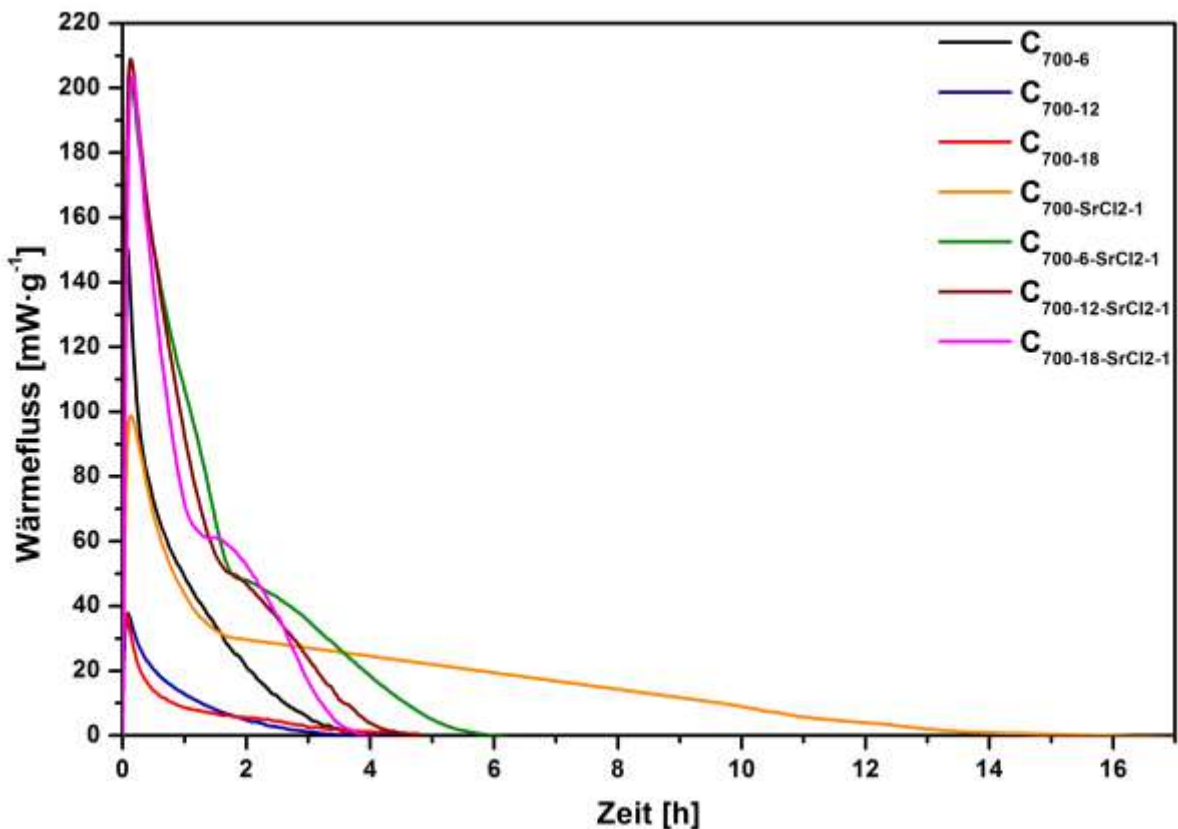


Abbildung 136: Gravimetrische Wärmeflusskurven in Abhängigkeit von der Zeit der Materialien C_{700-6} , C_{700-12} , C_{700-18} , $C_{700-SrCl_2-1}$, $C_{700-6-SrCl_2-1}$, $C_{700-12-SrCl_2-1}$ und $C_{700-18-SrCl_2-1}$. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei 30 °C und einer relativen Feuchte von 60 % durchgeführt.

Die Kurvenverläufe ähneln stark den bei einer relativen Feuchte von 84 % vermessenen Proben. Für diese Messungen lag eine ähnliche Problematik bei den Proben C_{700-12} und C_{700-18} vor. Auch gleicht das Bild der strontiumchloridhaltigen Kurven dem der vorher besprochenen magnesiumsulfathaltigen Kurven. So liegen die gravimetrische Energiespeicherdichte der Probe $C_{700-SrCl_2-1}$ bei $0.75 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ und die der KOH-aktivierten Proben $C_{700-6-MgSO_4-1}$, $C_{700-12-MgSO_4-1}$ und $C_{700-18-MgSO_4-1}$ bei

4 Ergebnisse und Diskussion

0.80 kJ·g⁻¹ respektive 0.72 kJ·g⁻¹ und 0.66 kJ·g⁻¹. Auch hier kann die Imprägnierung der Kohlenstoffe als nicht gleichmäßig eingestuft werden. Zwischen den magnesiumsulfat- und strontiumchloridhaltigen Proben können keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden.

Die Wärmeflusskurven der Materialien ausgehend von C₂₄₀ sind im Anhang Kapitel 8.1 in den Abbildungen A10 und A11 dargestellt. Die Ergebnisse entsprechen den bereits diskutierten der von C₇₀₀ ausgehenden Materialien. Eine Größenabhängigkeit konnte insbesondere durch die Schwierigkeiten der Imprägnierung für die Materialien C₇₀₀ und C₂₄₀ nicht ermittelt werden. Die Werte der bestimmten gravimetrischen und die die volumetrischen Energiespeicherdichten in Bezug auf das Porenvolumen aller Kohlenstoffe ausgehend von C₂₄₀ sind in der Tabelle 36 zu finden.

Tabelle 36: Übersicht über die gravimetrischen und volumetrischen Energiespeicherdichten (in Bezug auf das Porenvolumen) aller in dieser Arbeit vermessenen Proben mit hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opalen ausgehend von C₂₄₀ als Trägermaterialien. Die Energiespeicherdichten magnesiumsulfathaltiger Proben beziehen sich auf eine Phasenumwandlung von MgSO₄ · 7 H₂O zu MgSO₄ · 1 H₂O und die strontiumchloridhaltiger Proben auf eine Phasenumwandlung von SrCl₂ · 6 H₂O zu wasserfreiem SrCl₂. Für die Trägermaterialien ist jeweils eine Energiespeicherdichte vermessen bei 60 % (erster Wert) und bei 84 % relativer Feuchte (zweiter Wert) angegeben.

Proben- bezeichnung	Gravimetrische Energie- speicherdichte (kJ·g⁻¹)	Volumetrische Energie- Speicherdichte (kJ·cm⁻³)
C ₂₄₀₋₆	0.58/0.61	0.59/0.62
C ₂₄₀₋₁₂	0.49/0.68	0.27/0.37
C ₂₄₀₋₁₈	0.40/1.05	0.18/0.47
C _{240-MgSO₄-1}	0.78	1.29
C _{240-MgSO₄-2}	0.79	1.66
C _{240-6-MgSO₄-1}	0.93	1.77
C _{240-12-MgSO₄-1}	0.93	0.70
C _{240-18-MgSO₄-1}	1.09	0.80
C _{240-SrCl₂-1}	0.78	1.23
C _{240-SrCl₂-2}	0.71	1.01
C _{240-6-SrCl₂-1}	0.82	2.04
C _{240-12-SrCl₂-1}	0.85	0.85
C _{240-18-SrCl₂-1}	1.00	1.28

Durch die größere Zahl an Mikro- und kleinen Mesoporen kann zwischen den Proben C₇₀₀₋₆, C₇₀₀₋₁₂ und C₇₀₀₋₁₈ bzw. C₂₄₀₋₆, C₂₄₀₋₁₂ und C₂₄₀₋₁₈ eine generelle Zunahme der gravimetrischen Energiespeicherdichten beobachtet werden. Für die Probe C₂₄₀₋₁₈ wurde ohne Zugabe von MgSO₄ oder SrCl₂ durch die alleinige Adsorption von Wasserdampf in den Mikro- und kleinen Mesoporen eine bemerkenswerte gravimetrische Energiespeicherdichte von über 1 kJ·g⁻¹ erzeugt. Durch die Imprägnierung mit MgSO₄ oder SrCl₂ wurden für die Komposite der hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opale generell etwas höhere Werte für die gravimetrischen Energiespeicherdichten erzielt, wobei das jeweils mit größter Menge an KOH aktivierte salzhaltige Material den jeweiligen höchsten Wert geliefert hat. Die MgSO₄-haltigen Proben weisen etwas höhere gravimetrische Energiespeicherdichten als die SrCl₂-haltigen Proben auf. Das könnte allerdings auch damit zusammenhängen, dass die Messungen MgSO₄-haltiger Proben bei einer höheren relativen Feuchte von 84 % durchgeführt wurden. Die SrCl₂-haltigen Proben hingegen wurden bei einer relativen Feuchte von 60 % vermessen. Für die MgSO₄-haltigen Proben lag dadurch für die Adsorption von Wasserdampf in den Mikro- und kleinen Mesoporen eine höhere Wasserdampfdichte vor, wodurch mehr Wasserdampf adsorbiert worden sein könnte. Aus thermodynamischer Sicht sind theoretisch gravimetrischen Energiespeicherdichten von 1.31 kJ·g⁻¹ für die Reaktion von MgSO₄ · 1 H₂O zu MgSO₄ · 7 H₂O und 1.29 kJ·g⁻¹ für die Reaktion von SrCl₂ zu SrCl₂ · 6 H₂O möglich. Mit den Proben C_{240-18-MgSO4-1} und C_{240-18-SrCl2-1} wurden gravimetrischen Energiespeicherdichten von 1.09 kJ·g⁻¹ bzw. 1.00 kJ·g⁻¹ erhalten, welche nahe an den theoretisch möglichen liegen. Allerdings wurde alleine durch die Sorption von Wasserdampf in den Mikro- und kleinen Mesoporen ein ähnlich hoher Wert für die Probe C₂₄₀₋₁₈ gemessen. Signifikante Unterschiede zwischen den Porengrößen der beiden verwendeten Trägermaterialien konnten nicht beobachtet werden.

Wie für die Proben ausgehend von C₇₀₀, streuten auch die volumetrischen Energiespeicherdichten in Bezug auf das Porenvolumen sehr stark, wodurch keine plausiblen Trends oder Relationen diskutiert werden konnten.

Für die volumetrischen Energiespeicherdichten in Bezug auf die Schüttdichten wäre ein deutlicher Anstieg von Trägermaterial zu Kompositmaterial zu erwarten, da das Gesamtvolumen durch die Imprägnierung unbeeinflusst bleiben sollte und somit ausschließlich die Poren des Trägermaterials gefüllt werden würden. Allerdings sollte

4 Ergebnisse und Diskussion

das entsprechende Salz einen hohen enthalpischen Beitrag zur gesamten Energiedichte leisten.

In den Abbildungen 137 und 138 sind die gravimetrischen Energiespeicherdichten in einer Übersicht in Balkendiagrammen zusammengefasst.

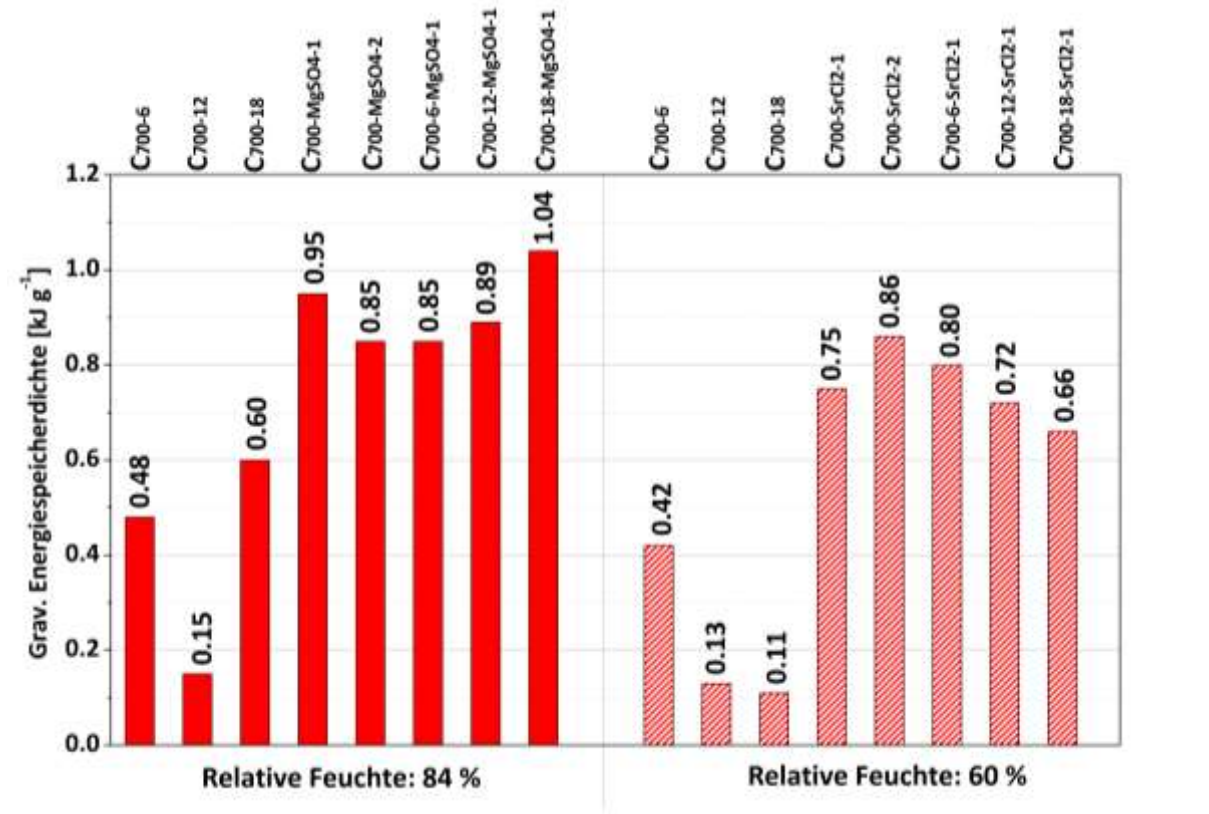


Abbildung 137: Gravimetrische Energiespeicherdichten der Materialien ausgehend von C₇₀₀. Werte von bei 84 % relativer Feuchte vermessenen Proben sind durch durchgängig rote Balken und bei 60 % relativer Feuchte durch schraffierte rote Balken dargestellt.

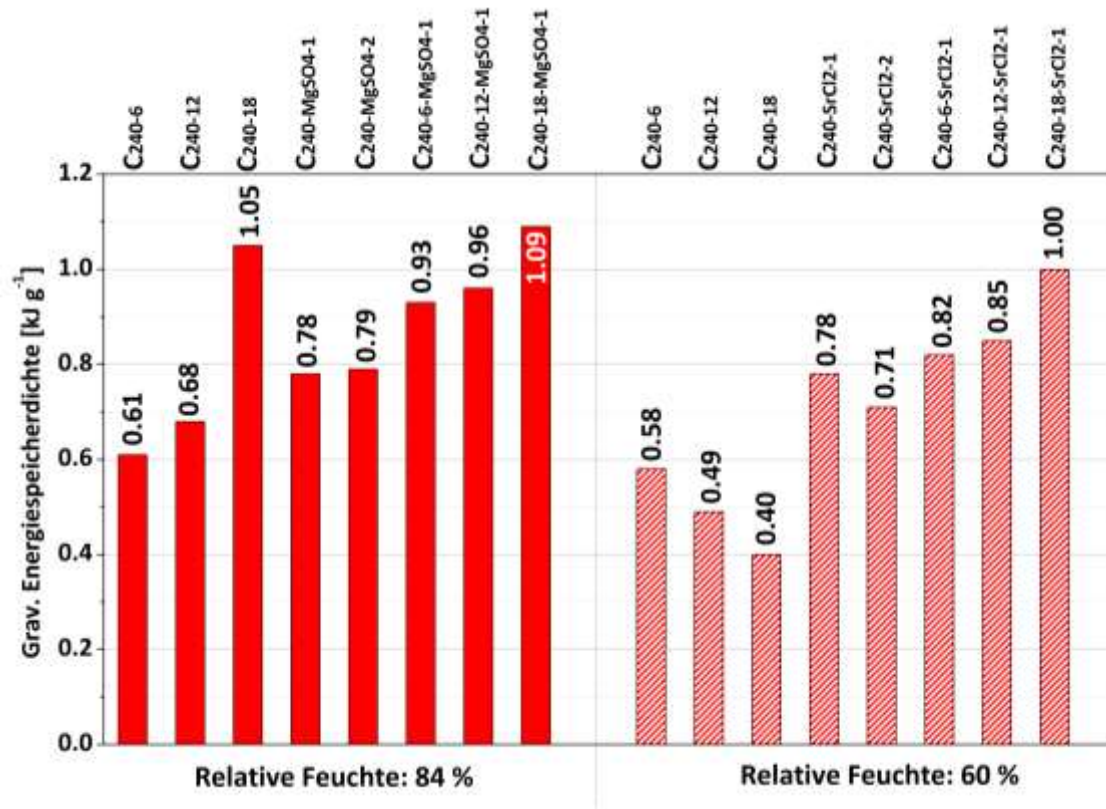


Abbildung 138: Gravimetrische Energiespeicherdichten der Materialien ausgehend von C₂₄₀. Werte von bei 84 % relativer Feuchte vermessenen Proben sind durch durchgängig rote Balken und bei 60 % relativer Feuchte durch schraffierte rote Balken dargestellt.

4.4.3.2 Komposite hierarchisch strukturierter CPGs

In Abbildung 139 sind die gravimetrischen Wärmeflusskurven der Materialien CPG_{50} , $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$, $\text{CPG}_{50\text{-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{CPG}_{50\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$, welche bei einer relativen Feuchte von 84 % vermessen wurden, dargestellt.

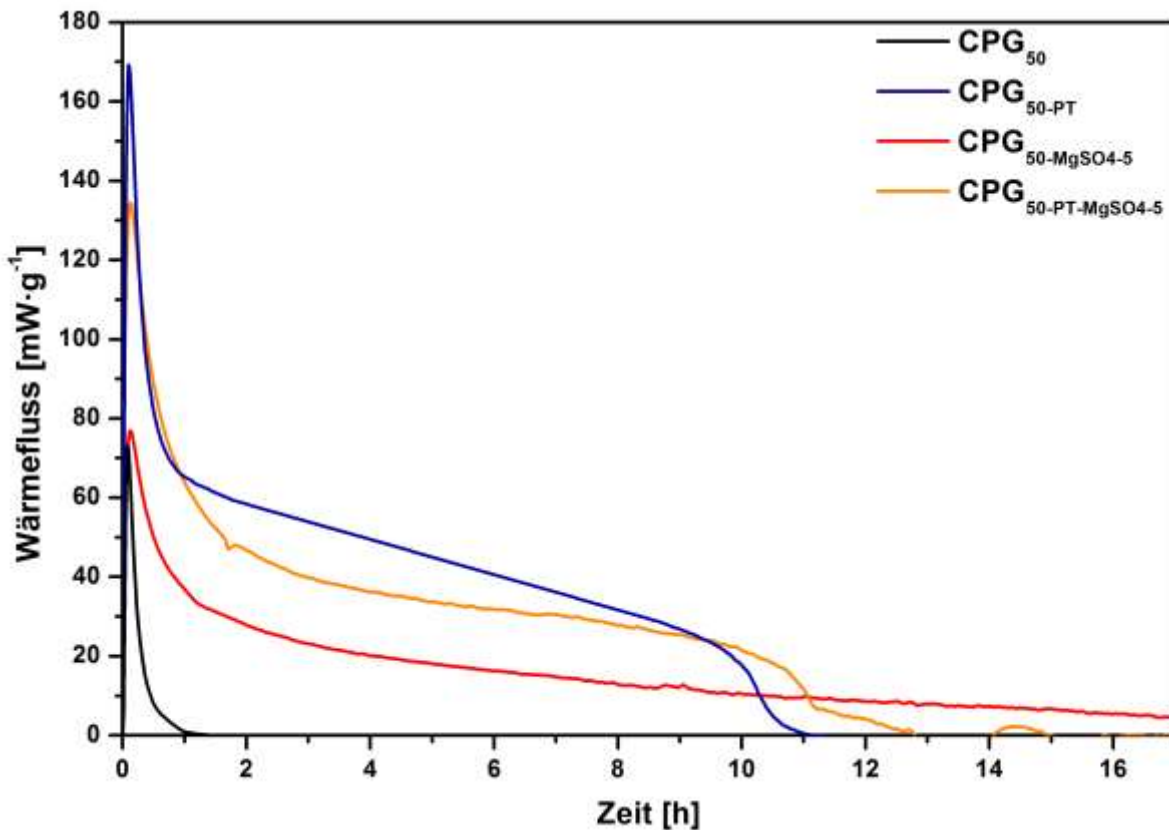


Abbildung 139: Gravimetrische Wärmeflusskurven der Materialien CPG_{50} , $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$, $\text{CPG}_{50\text{-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{CPG}_{50\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ in Abhängigkeit von der Zeit. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei 30 °C und einer relativen Feuchte von 84 % durchgeführt.

Zwischen den abgebildeten Kurvenverläufen lassen sich deutliche Unterschiede erkennen. Die Probe CPG_{50} hat im Gegensatz zu der Probe $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$ keine durch pseudomorphe Transformation ausgebildeten kleinen Mesoporen. So ist zwar anfänglich auch ein steiler Anstieg des Wärmeflusses der Probe CPG_{50} erkennbar, jedoch ist dieser deutlich geringer, als bei der Probe $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$. Dieser Anstieg im Material CPG_{50} könnte durch Adsorption von Wasser an dessen Oberfläche zustande gekommen sein. Möglich ist auch eine Hydroxylierung der Oberfläche des CPGs, wodurch eventuell ein kleiner Wärmefluss beobachtet werden könnte. Das Material $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$ hat in der gravimetrischen Auftragung den anfänglich höchsten Wert für den Wärmefluss und verläuft auch über einen langen Zeitraum mit einem sehr hohen Wärmefluss im Vergleich zu den anderen Materialien. Wird ein Material

mehrfach unter Einsatz unterschiedlicher Mengen vermessen, könnte bei gleichbleibenden Messbedingungen die Hydratisierung und Adsorption von Wasser unterschiedlich schnell vollständig ablaufen und somit zu jeweils anderen Zeiten abklingen. Bei den Betrachtungen der zeitlichen Komponente muss dies immer berücksichtigt werden, da die Einwaagen der Materialien für die Messungen variieren. Das mit Magnesiumsulfat imprägnierte Material $\text{CPG}_{50-\text{MgSO}_4-5}$ verfügt über keine kleinen Mesoporen und hat einen deutlich niedrigeren Kurvenverlauf in der gravimetrischen Wärmeflussauftragung. Durch die Imprägnierung mit Magnesiumsulfat wird das Material deutlich schwerer, wodurch der gravimetrische Beitrag geringer ist, als durch die alleinigen kleinen Mesoporen im Material $\text{CPG}_{50-\text{PT}}$. Der Wärmefluss ist zwar niedriger, läuft aber im Gegensatz zu dem des Materials $\text{CPG}_{50-\text{PT}}$ über eine deutlich längere Zeit ab. Wahrscheinlich liegt das in einer langsameren Kinetik für die Hydratisierung des Magnesiumsulfates innerhalb der Poren des CPG_{50} , als der einer vollständigen Adsorption von Wasser in den Poren des $\text{CPG}_{50-\text{PT}}$. Die mit Magnesiumsulfat imprägnierte Probe $\text{CPG}_{50-\text{PT}-\text{MgSO}_4-5}$ zeigt einen ähnlichen Kurvenverlauf wie sein nicht imprägniertes Pendant. Allerdings liegt der gravimetrische Wärmefluss etwas niedriger, da durch die Imprägnierung mit Magnesiumsulfat das Gewicht des Materials zunimmt. Insgesamt ist dieser Effekt jedoch marginal. Das kann daran liegen, dass das Porenvolumen der großen Mesoporen des $\text{CPG}_{50-\text{PT}}$ durch die pseudomorphe Transformation von $1.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ auf $0.09 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ gesunken und damit vergleichsweise gering ist.

Die volumetrischen Auftragungen wurden über die Schüttdichten der Materialien bestimmt. Durch stark variierende Partikelgrößen und deren Packungen unterliegen diese zwar gewissen Ungenauigkeiten und sind mit Sicherheit geringer als die der tatsächlichen volumetrischen Energiespeicherdichten, jedoch stellen diese für eine potentielle Anwendung wie die Schüttungen in Reaktoren eine realistischere Kennzahl dar. Die zeitlichen Verläufe der Kurven sind mit denen der gravimetrischen Wärmeflusskurven identisch. Da sich die Werte für die volumetrisch betrachteten Wärmeflüsse unterscheiden, sind die Lagen der Kurven in Bezug auf die Ordinate unterschiedlich. Sind die Schüttdichten der Materialien sehr ähnlich, wie es hier der Fall ist, ist zu erwarten, dass das mit Salz imprägnierte Material im Vergleich zu seinem Träger immer eine höhere volumetrische Energiespeicherdichte aufweisen sollte. Das liegt daran, dass es nach außen hin durch die Imprägnierung mit einem Salz zu keinem Volumenzuwachs der Partikel kommt. Somit nehmen solche

4 Ergebnisse und Diskussion

Materialien in einer Schüttung theoretisch das gleiche Volumen ein, wie die Trägermaterialien ohne Salz. In Abbildung 140 sind die entsprechenden volumetrischen Wärmeflusskurven der Materialien CPG_{50} , $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$, $\text{CPG}_{50\text{-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{CPG}_{50\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ zu sehen.

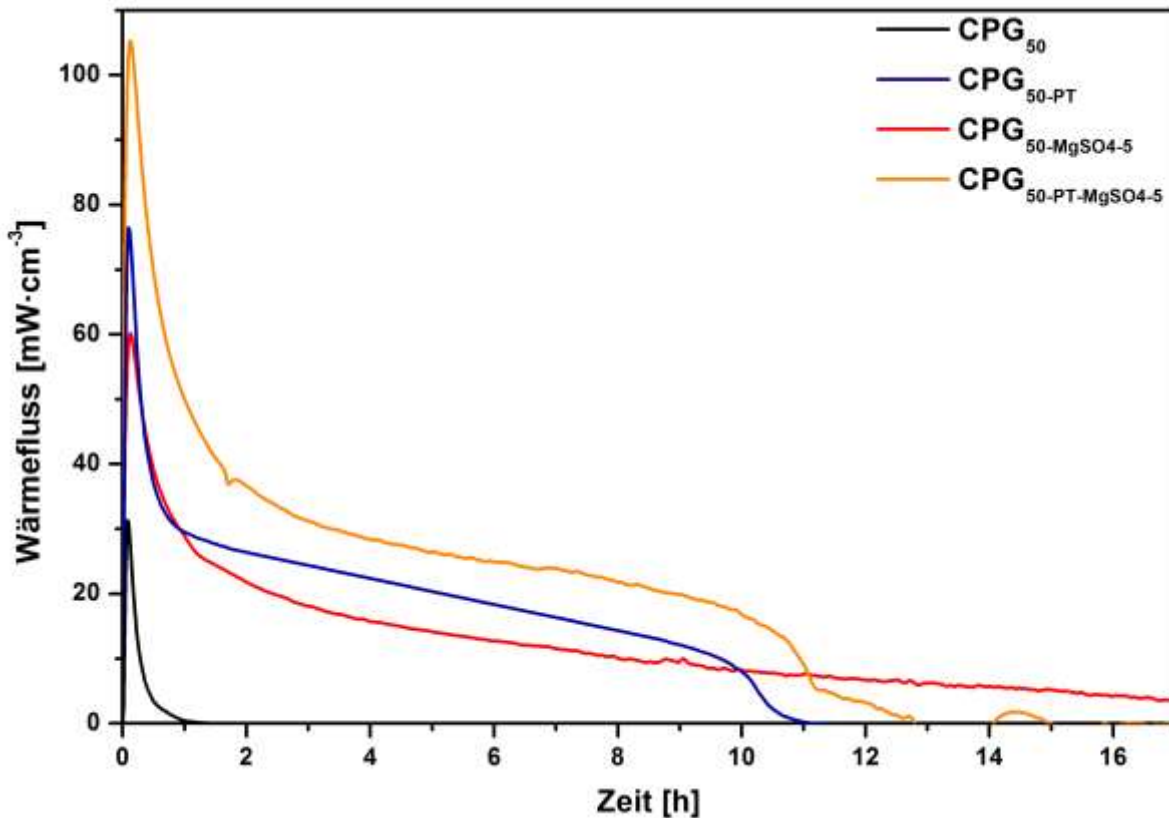


Abbildung 140: Volumetrische Wärmeflusskurven der Materialien CPG_{50} , $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$, $\text{CPG}_{50\text{-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{CPG}_{50\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ in Abhängigkeit von der Zeit. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei 30 °C und einer relativen Feuchte von 84 % durchgeführt.

Wie erwartet sind die Lagen der Wärmeflusskurven der beiden Proben $\text{CPG}_{50\text{-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{CPG}_{50\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ höher als die ihrer salzlosen Trägermaterialien. Interessanterweise ist die Lage der Wärmeflusskurve des pseudomorph transformierten $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$ ähnlich hoch wie die des mit Magnesiumsulfat imprägnierten, jedoch nicht pseudomorph transformierten $\text{CPG}_{50\text{-MgSO}_4\text{-5}}$. Daraus wird auch der hohe volumetrische Beitrag der Adsorption von Wasserdampf in den kleinen Mesoporen im Vergleich zur Hydratation des Magnesiumsulfates ersichtlich. Das Material $\text{CPG}_{50\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ vereinigt diese beiden Eigenschaften und weist die höchste Wärmeflusskurve auf. Dieses Verhalten ist für den Einsatz als thermochemischer Energiespeicher sehr erstrebenswert. Die gravimetrischen Wärmeflusskurven der Materialien CPG_{50} , $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$, $\text{CPG}_{50\text{-SrCl}_2\text{-5}}$ und $\text{CPG}_{50\text{-PT-SrCl}_2\text{-5}}$,

welche bei 60 % relativer Feuchte aufgenommen wurden, sind in Abbildung 141 zu sehen.

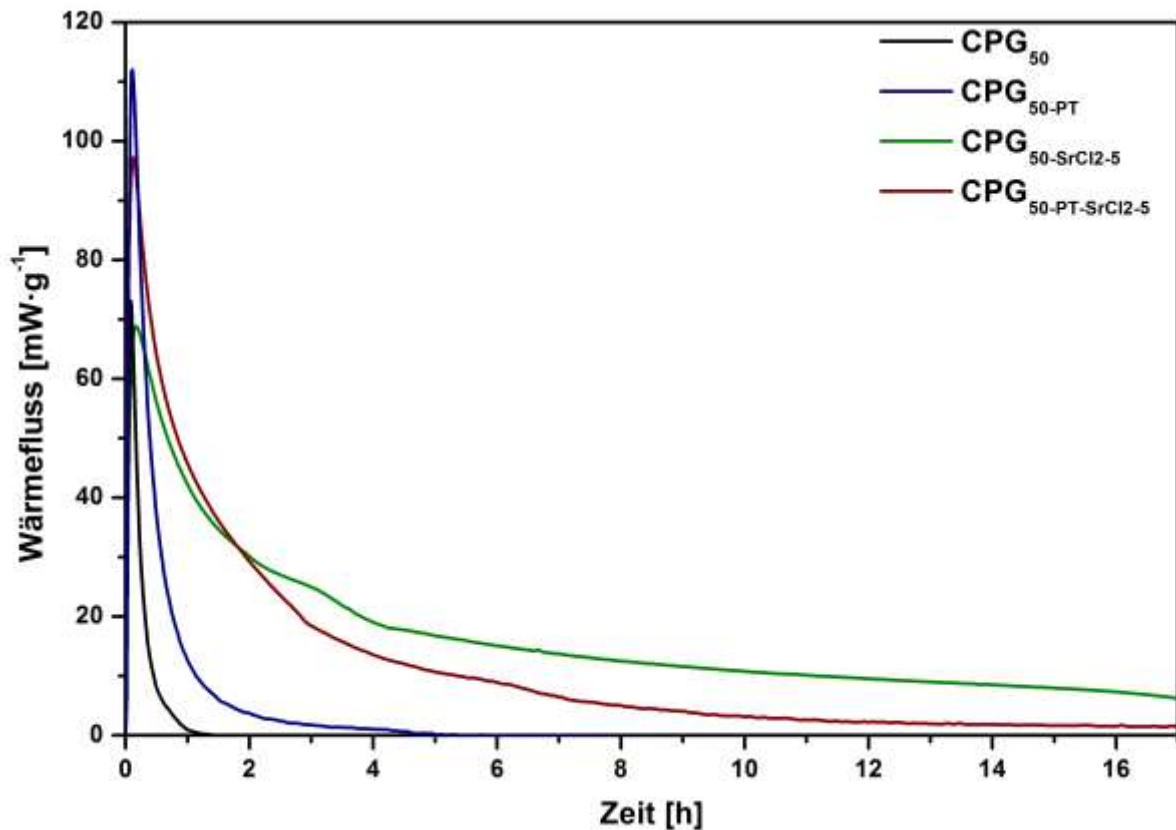


Abbildung 141: Gravimetrische Wärmeflusskurven der Materialien CPG₅₀, CPG_{50-PT}, CPG_{50-SrCl2-5} und CPG_{50-PT-SrCl2-5} in Abhängigkeit von der Zeit. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei 30 °C und einer relativen Feuchte von 60 % durchgeführt.

Im Gegensatz zu der entsprechenden bei 84 % aufgenommenen Wärmeflusskurve des CPG_{50-PT} liegt die Kurve deutlich niedriger. Vermutlich wird bei einer Feuchte von 60 % weniger Wasser in den Mesoporen adsorbiert. Trotzdem ist der anfängliche Anstieg in der gravimetrischen Auftragung für die Probe CPG_{50-PT} am höchsten. Der Beitrag der kleinen Mesoporen zum Wärmefluss ist also bei 60 % deutlich geringer als bei 84 %. Die entsprechende strontiumchloridhaltige Probe CPG_{50-PT-SrCl2-5} hat einen nur etwas geringeren anfänglichen Anstieg, jedoch klingt der Wärmefluss erst deutlich später komplett ab. Der Verlauf der Wärmeflusskurve des Materials CPG_{50-SrCl2-5} hat anfänglich zwar einen geringeren Anstieg, klingt allerdings flacher über eine längere Zeit ab als alle anderen Proben. Wieder muss hier der Unterschied des Porenvolumens der großen Mesoporen des CPGs betrachtet werden. Die großen Mesoporen des Materials CPG₅₀ besitzen ein Porenvolumen von $1.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und die des CPG_{50-PT} von $0.09 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Deshalb enthält das Material CPG_{50-PT-SrCl2-5} weniger Strontiumchlorid als das CPG_{50-SrCl2-5}, womit der flacher abklingende Verlauf

4 Ergebnisse und Diskussion

erklärt werden kann. Die entsprechenden volumetrischen Wärmeflusskurven sind der Abbildung 142 zu entnehmen.

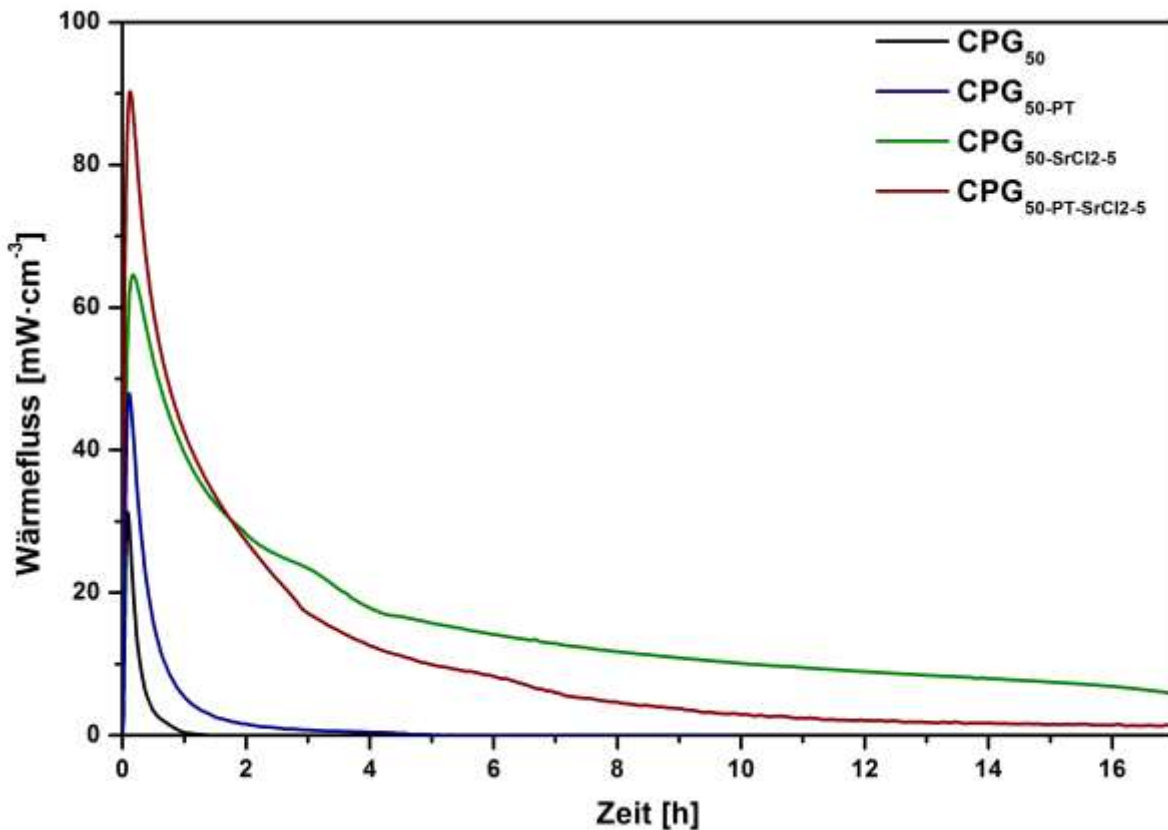


Abbildung 142: Volumetrische Wärmeflusskurven der Materialien CPG₅₀, CPG_{50-PT}, CPG_{50-SrCl₂-5} und CPG_{50-PT-SrCl₂-5} in Abhängigkeit von der Zeit. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei 30 °C und einer relativen Feuchte von 60 % durchgeführt.

In der volumetrischen Auftragung wird deutlicher, dass der Beitrag der durch die pseudomorphe Transformation generierten kleinen Mesoporen bei einer relativen Feuchte von 60 % deutlich geringer ist, als bei 84 %. So liegt in dem Fall die Lage der Kurve des CPG_{50-SrCl₂-5} höher als die des CPG_{50-PT}. In der Probe CPG_{50-PT-SrCl₂-5} müssten sich die beiden Eigenschaften der Adsorption von Wasser in den kleinen Mesoporen und der Hydratation von Strontiumchlorid in den großen Mesoporen vereinigen. Im anfänglichen Anstieg wird der dadurch entstehende Benefit ersichtlich, jedoch klingt der Kurvenverlauf auch in der volumetrischen Auftragung deutlich früher ab. Das könnte daran liegen, dass deutlich weniger Strontiumchlorid in die großen Mesoporen des Materials CPG_{50-PT} passt als in CPG₅₀ und der Beitrag der kleinen Mesoporen in dem Fall auch deutlich geringer ist.

Für die von dem CPG_{157} ausgehenden Proben sind im Falle der bei 84 % vermessenen Materialien ähnliche Kurvenverläufe erkennbar wie für das Material CPG_{50} (Abbildung 143).

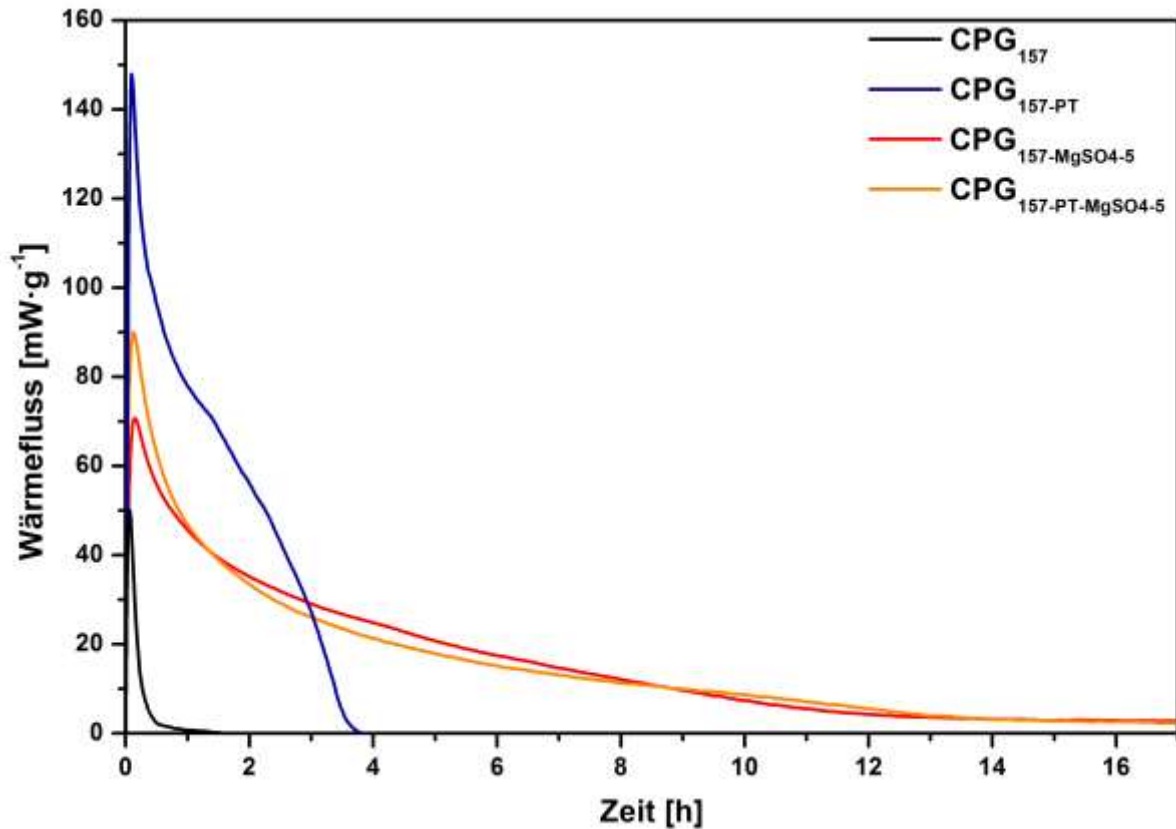


Abbildung 143: Gravimetrische Wärmeflusskurven der Materialien CPG_{157} , CPG_{157-PT} , $\text{CPG}_{157-MgSO4-5}$ und $\text{CPG}_{157-PT-MgSO4-5}$ in Abhängigkeit von der Zeit. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei 30 °C und einer relativen Feuchte von 84 % durchgeführt.

Auch hier ist der gravimetrische Beitrag des pseudomorph transformierten Trägermaterials CPG_{157-PT} zum Wärmefluss enorm. Ebenfalls haben die magnesiumsulfathaltigen Proben nach einem anfänglich hohen Anstieg einen flacheren Abfall als die salzlosen Trägermaterialien. Das Porenvolumen der Makroporen des Trägermaterials CPG_{157} beträgt $0,62 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und das des CPG_{157-PT} $0,33 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Der Unterschied zwischen diesen beiden Porenvolumina ist geringer als bei der Probe CPG_{50} . Somit konnte im Vergleich zum CPG_{50-PT} mehr Salz in das CPG_{157-PT} eingelagert werden. Aus diesem Grund verlaufen die Kurven des $\text{CPG}_{157-MgSO4-5}$ und die des $\text{CPG}_{157-PT-MgSO4-5}$ näher zueinander als im Fall des CPG_{50} . Durch das geringe Porenvolumen des Ausgangsglases führte eine vollständige Transformation zu einem kompletten Zuschwollen der Makroporen. Bei der Probe CPG_{157} handelt es sich um eine partiell transformierte Probe, weshalb der Beitrag der

4 Ergebnisse und Diskussion

kleinen Mesoporen auch deutlich geringer ist als der des Materials $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$. Die entsprechenden volumetrischen Wärmeflusskurven sind in Abbildung 144 dargestellt.

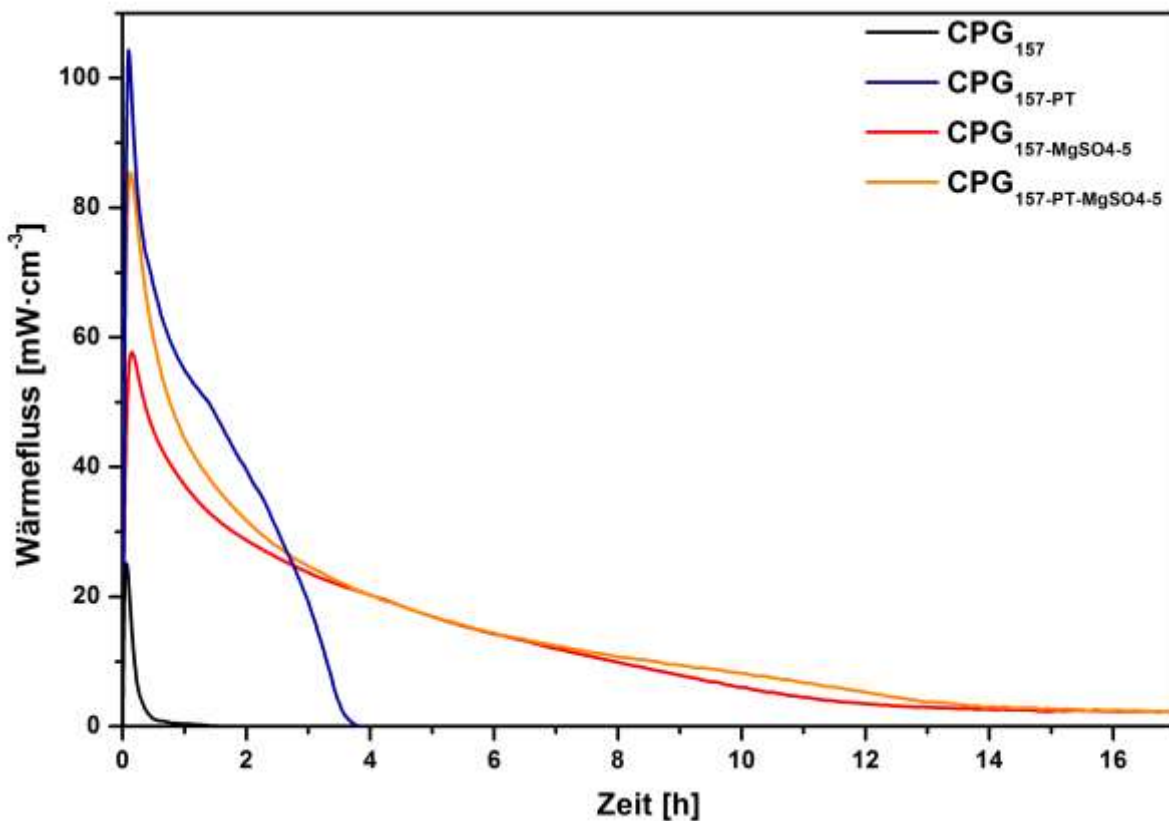


Abbildung 144: Volumetrische Wärmeflusskurven der Materialien CPG_{157} , $\text{CPG}_{157\text{-PT}}$, $\text{CPG}_{157\text{-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{CPG}_{157\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ in Abhängigkeit von der Zeit. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei 30 °C und einer relativen Feuchte von 84 % durchgeführt.

Trotz der vermeintlichen Vereinigung der Effekte der Adsorption von Wasser in den Mesoporen und der Hydratation des Magnesiumsulfates in den Makroporen ist der anfängliche Anstieg des Wärmeflusses in der volumetrischen Auftragung in der Probe $\text{CPG}_{157\text{-PT}}$ höher als in der Probe $\text{CPG}_{157\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$. Allerdings ist die Fläche unter der Kurve für die magnesiumsulfathaltige Probe höher, wodurch insgesamt ein Gewinn an Energiespeicherdichte verzeichnet werden kann. Die Energiespeicherdichten der CPGs werden ab Seite 281 diskutiert. Abgesehen davon sind die Verläufe der anderen Kurven erwartungsgemäß. Für den Vergleich zwischen salzlosen Trägermaterialien und den Kompositmaterialien für das Salz Strontiumchlorid sind die gravimetrischen Wärmeflusskurven, welche bei einer relativen Feuchte von 60 % aufgenommen wurden, in der Abbildung 145 dargestellt.

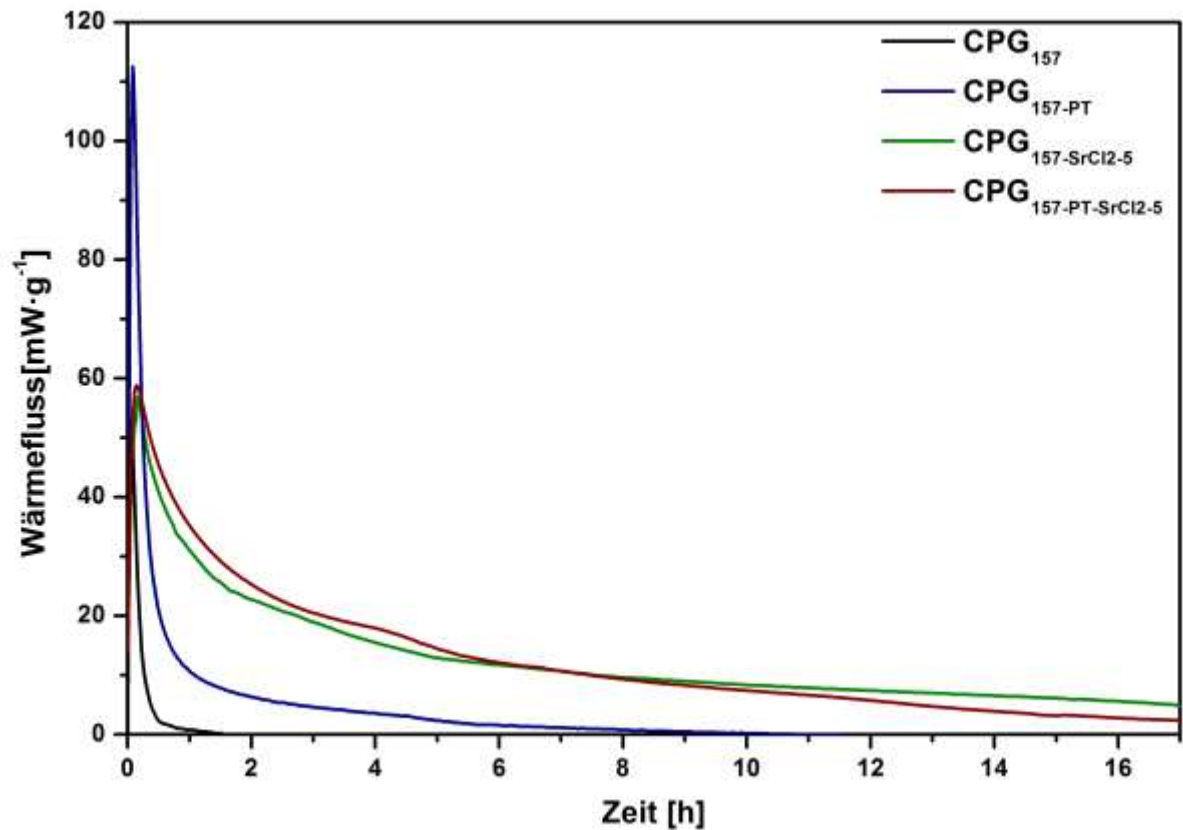


Abbildung 145: Gravimetrische Wärmeflusskurven der Materialien CPG₁₅₇, CPG_{157-PT}, CPG_{157-SrCl₂-5} und CPG_{157-PT-SrCl₂-5} in Abhängigkeit von der Zeit. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei 30 °C und einer relativen Feuchte von 60 % durchgeführt.

Der unterschiedliche Verlauf der Wärmeflusskurve des CPG_{157-PT} bei 60 % und 84 % relativer Feuchte entspricht dem zuvor diskutierten von CPG_{50-PT}. Auch hier wird der wesentlich geringere Beitrag der kleinen Mesoporen bei einer relativen Feuchte von 60 % deutlich. Die Kurven der strontiumchloridhaltigen Materialien verlaufen wie die der magnesiumhaltigen Materialien. Die volumetrischen Wärmeflusskurven sind in Abbildung 146 dargestellt.

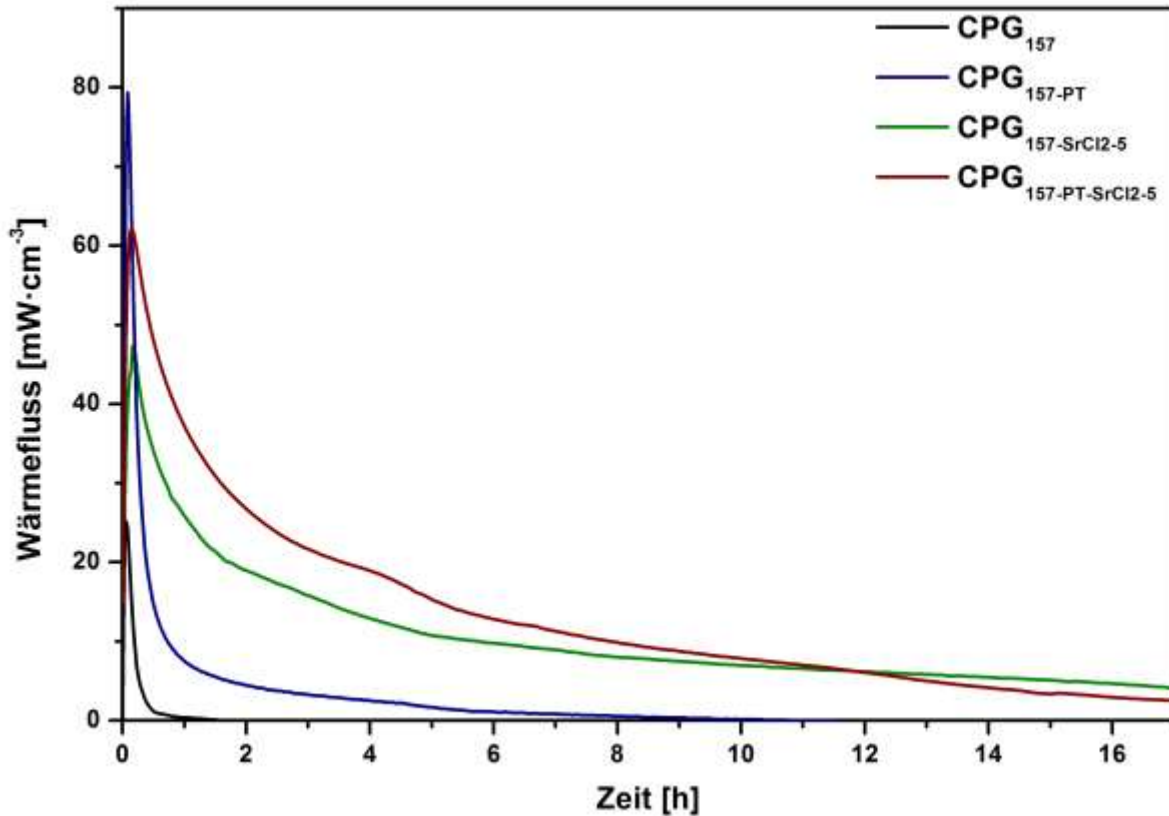


Abbildung 146: Volumetrische Wärmeflusskurven der Materialien CPG₁₅₇, CPG_{157-PT}, CPG_{157-SrCl₂-5} und CPG_{157-PT-SrCl₂-5} in Abhängigkeit von der Zeit. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei 30 °C und einer relativen Feuchte von 60 % durchgeführt.

Auch die volumetrischen Wärmeflusskurven der bei 60 % relativer Feuchte aufgenommenen Kurven verlaufen sehr ähnlich zu denen, welche bei 84 % gemessen wurden. So weist wieder das CPG_{157-PT} den höchsten anfänglichen Anstieg auf, klingt jedoch wie bei dem Wärmefluss des CPG_{50-PT} bei 60 % relativer Feuchte sehr schnell ab. Werden die beiden mit Strontiumchlorid imprägnierten Proben CPG_{157-SrCl₂} und CPG_{157-PT-SrCl₂} verglichen, wird erneut ein Benefit im Wärmefluss durch die kleinen Mesoporen des Trägermaterials erkennbar. Die gravimetrischen Wärmeflusskurven der bei einer relativen Feuchte von 84 % vermessenen Materialien ausgehend von CPG₂₅₀ sind in Abbildung 147 zu sehen.

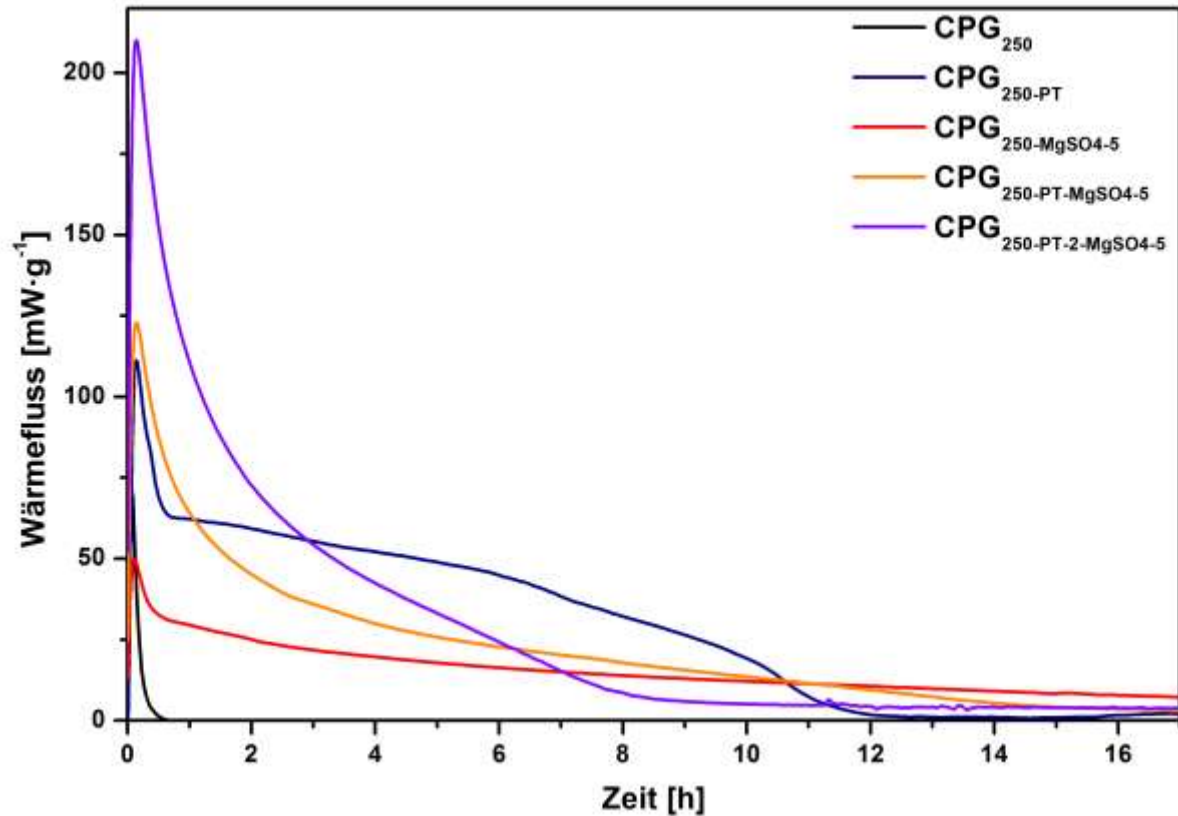


Abbildung 147: Gravimetrische Wärmeflusskurven der Materialien CPG_{250} , $\text{CPG}_{250\text{-PT}}$, $\text{CPG}_{250\text{-MgSO}_4\text{-5}}$, $\text{CPG}_{250\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{CPG}_{250\text{-PT-2-MgSO}_4\text{-5}}$ in Abhängigkeit von der Zeit. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ und einer relativen Feuchte von 84% durchgeführt.

Interessanterweise liefert in diesem Fall das salzlose pseudomorph transformierte Trägermaterial $\text{CPG}_{250\text{-PT-2}}$ nicht den höchsten anfänglichen Anstieg für den Wärmefluss, jedoch ist die Fläche unter der Kurve insgesamt sehr groß, wodurch der große Beitrag der Adsorption von Wasser in den Mesoporen wieder deutlich wird. Für dieses Phänomen wurde keine plausible Erklärung gefunden. Die anderen Kurven zeigen einen erwartungsgemäßen Verlauf. Unter den magnesiumhaltigen Proben liegt die Kurve der vollständig pseudomorph transformierten Probe $\text{CPG}_{250\text{-PT-2-MgSO}_4\text{-5}}$ höher als die der partiell pseudomorph transformierten Probe $\text{CPG}_{250\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ oder der nicht transformierten Probe $\text{CPG}_{250\text{-MgSO}_4\text{-5}}$. Die volumetrischen Kurven dieser Materialien sind in Abbildung 148 abgebildet.

4 Ergebnisse und Diskussion

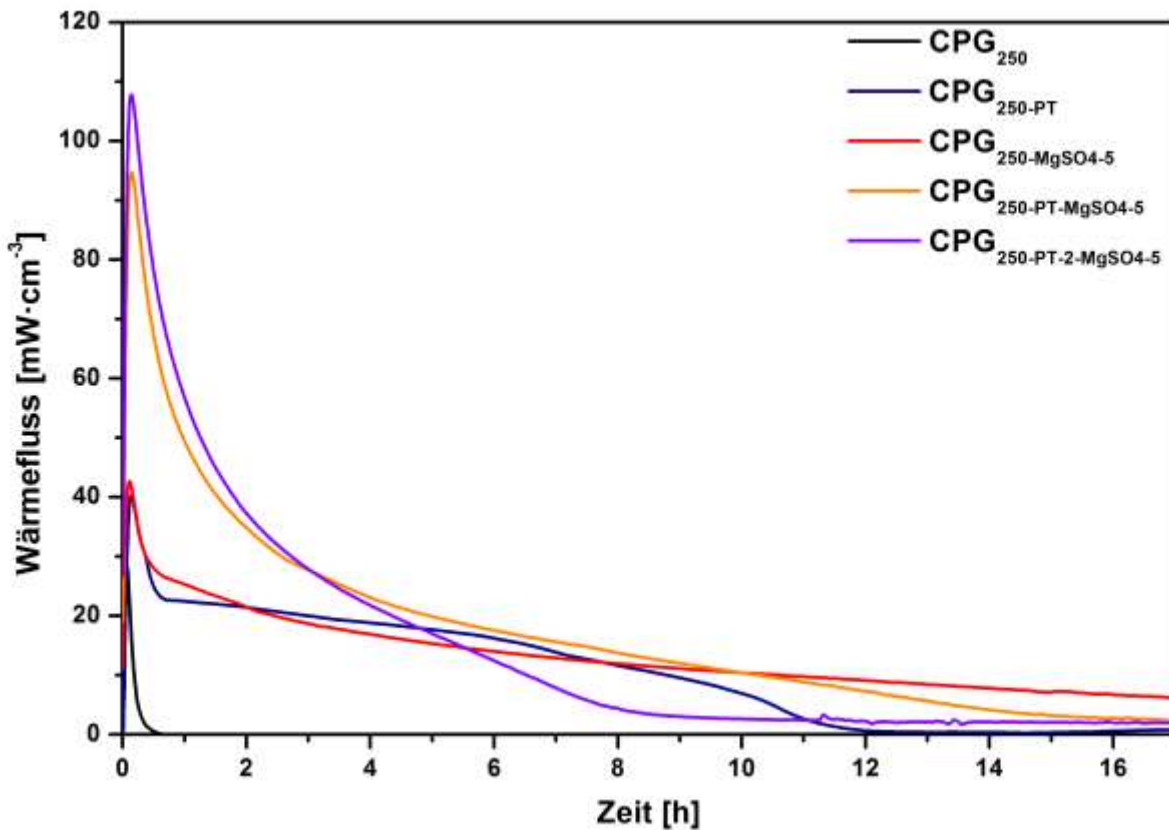


Abbildung 148: Volumetrische Wärmeflusskurven der Materialien CPG_{250} , $\text{CPG}_{250\text{-PT}}$, $\text{CPG}_{250\text{-MgSO}_4\text{-5}}$, $\text{CPG}_{250\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{CPG}_{250\text{-PT-2-MgSO}_4\text{-5}}$ in Abhängigkeit von der Zeit. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei 30 °C und einer relativen Feuchte von 84 % durchgeführt.

Erwähnenswert ist hier besonders der Vergleich zwischen den Kurven der Proben $\text{CPG}_{250\text{-PT-2}}$ und $\text{CPG}_{250\text{-MgSO}_4\text{-5}}$. Die beiden Kurven verlaufen nahezu übereinander liegend, obwohl das $\text{CPG}_{250\text{-PT-2}}$ ausschließlich eine mesoporöse Struktur liefert und das Trägermaterial CPG_{250} ein Makroporenvolumen von $1.57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ aufweist, wodurch die Probe $\text{CPG}_{250\text{-MgSO}_4\text{-5}}$ somit eine große Menge an Magnesiumsulfat enthält. Allerdings wird bei der Probe $\text{CPG}_{250\text{-MgSO}_4\text{-5}}$ noch ein deutlicher Wärmefluss gemessen, wenn der der Probe $\text{CPG}_{250\text{-PT-2}}$ schon komplett abgeklungen ist. Somit wird wieder der große Beitrag durch die Mesostruktur an dem gemessenen Wärmefluss auch aus volumetrischer Sicht deutlich. Ebenfalls spannend ist der Vergleich der beiden deutlich höher liegenden Wärmeflusskurven der Materialien $\text{CPG}_{250\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{CPG}_{250\text{-PT-2-MgSO}_4\text{-5}}$. Auch diese beiden Kurven verlaufen anfänglich sehr nahe zueinander, wobei der Wärmefluss der vollständig transformierten Probe $\text{CPG}_{250\text{-PT-2-MgSO}_4\text{-5}}$ anfänglich etwas höher liegt, aber dann deutlich schneller abklingt. Dieses Verhalten liegt wahrscheinlich darin begründet, dass das Trägermaterial $\text{CPG}_{250\text{-PT-2}}$ vollständig transformiert wurde und somit ein größeres Mesoporenvolumen von $0.84 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, aber ein geringeres Makroporenvolumen von $0.68 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

aufweist als für die Probe $\text{CPG}_{250\text{-PT}}$ von $0.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bzw. $1.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Durch das höhere Mesoporenvolumen ist vermutlich auch anfänglich ein höherer Wert für den Wärmefluss erkennbar. Allerdings ist das Makroporenvolumen der Probe $\text{CPG}_{250\text{-PT}}$ deutlich höher, wodurch mehr Platz für das Magnesiumsulfat in den Poren vorliegt. Wahrscheinlich kann durch langsamere Kinetik der Hydratation des Magnesiumsulfates als für die Adsorption in den Mesoporen ein langsamer abklingender Verlauf der Wärmeflusskurve beobachtet werden. In Abbildung 149 sind die bei 60 % relativer Feuchte aufgenommenen gravimetrischen Wärmeflusskurven der Materialien ausgehend von CPG_{250} erkennbar.

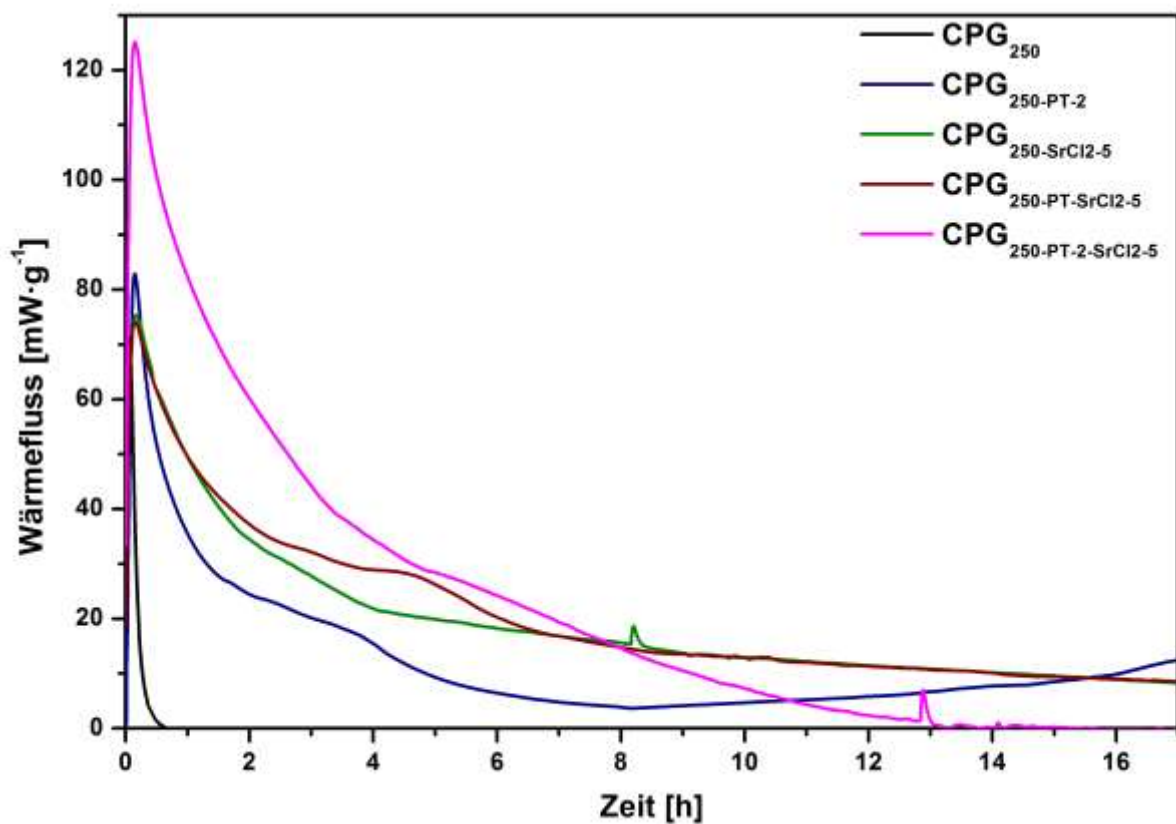


Abbildung 149: Gravimetrische Wärmeflusskurven der Materialien CPG_{250} , $\text{CPG}_{250\text{-PT}}$, $\text{CPG}_{250\text{-SrCl}_2\text{-5}}$, $\text{CPG}_{250\text{-PT-SrCl}_2\text{-5}}$ und $\text{CPG}_{250\text{-PT-2-SrCl}_2\text{-5}}$ in Abhängigkeit von der Zeit. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer relativen Feuchte von 60 % durchgeführt.

Der Vergleich der Kurvenverläufe mit denen der bei 84 % relativer Feuchte aufgenommenen Wärmeflusskurven ist ähnlich wie bei den vorangegangenen Proben. Auch hier wird deutlich, dass die alleinige Mesoporenstruktur einen geringeren Beitrag liefert, als bei 84 % relativer Feuchte. Dadurch rückt die Lage der Wärmeflusskurve des $\text{CPG}_{250\text{-SrCl}_2\text{-5}}$ höher und überlappt mit der des $\text{CPG}_{250\text{-PT-SrCl}_2\text{-5}}$. Die Lage der Kurve des $\text{CPG}_{250\text{-PT-2}}$ liegt durch den geringeren Beitrag der Mesoporenstruktur zudem deutlich niedriger im Vergleich zu den bei 84 % relativer

4 Ergebnisse und Diskussion

Feuchte aufgenommenen Wärmeflusskurven. Die Kurve der imprägnierten vollständig pseudomorph transformierten Probe $\text{CPG}_{250\text{-PT-2-SrCl}_2\text{-5}}$ liegt wie die der Probe $\text{CPG}_{250\text{-PT-2-MgSO}_4\text{-5}}$ am höchsten. Das ändert sich allerdings bei volumetrischer Betrachtung der Kurven (Abbildung 150).

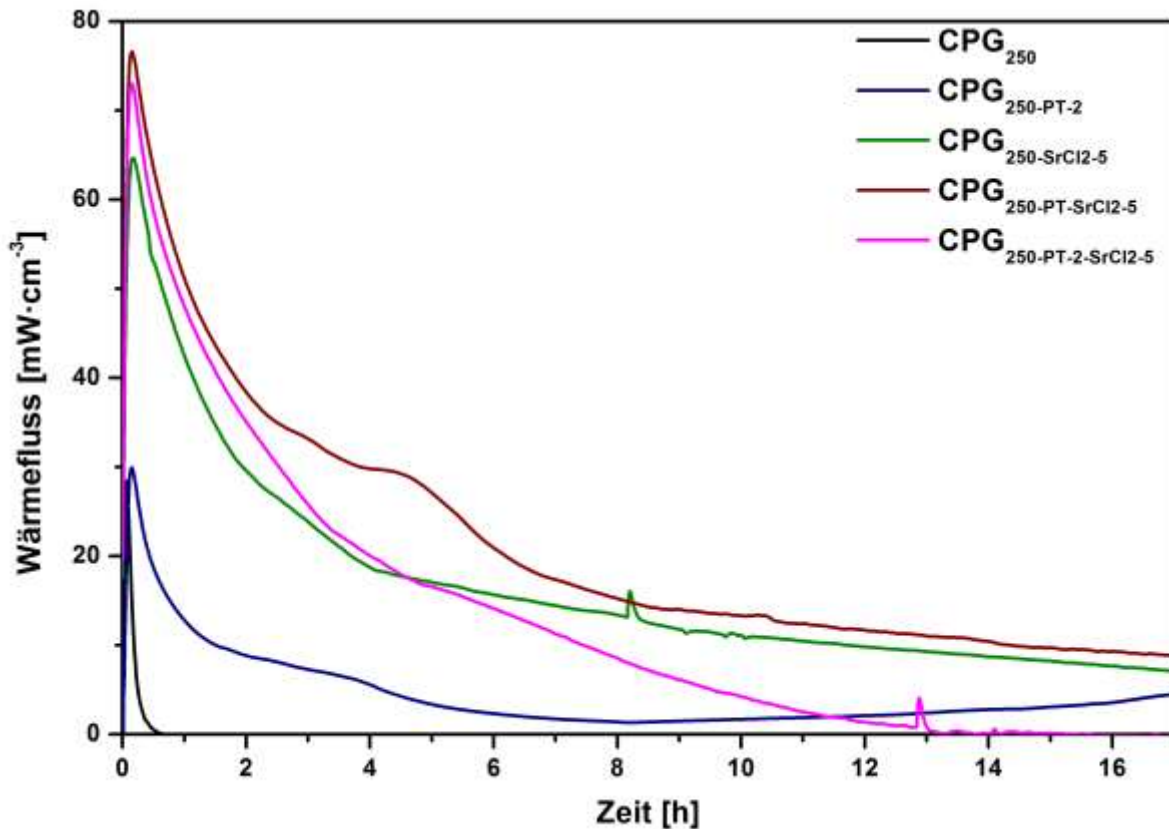


Abbildung 150: Volumetrische Wärmeflusskurven der Materialien CPG_{250} , $\text{CPG}_{250\text{-PT}}$, $\text{CPG}_{250\text{-SrCl}_2\text{-5}}$, $\text{CPG}_{250\text{-PT-SrCl}_2\text{-5}}$ und $\text{CPG}_{250\text{-PT-2-SrCl}_2\text{-5}}$ in Abhängigkeit von der Zeit. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei 30 °C und einer relativen Feuchte von 60 % durchgeführt.

Der deutlich geringere Beitrag des pseudomorph transformierten Trägermaterials bei 60 % relativer Feuchte wird bei der volumetrischen Betrachtung der Kurven wesentlich deutlicher. So liegt die Kurve der Probe $\text{CPG}_{250\text{-PT-SrCl}_2\text{-5}}$ durchgehend am höchsten. Der anfänglich hohe Wärmefluss der Probe $\text{CPG}_{250\text{-PT-2-SrCl}_2\text{-5}}$ liegt zwischen denen der Proben $\text{CPG}_{250\text{-PT-SrCl}_2\text{-5}}$ und $\text{CPG}_{250\text{-SrCl}_2\text{-5}}$, wobei alle drei sehr nahe beieinander liegen. Jedoch klingt der Wärmefluss für die Probe $\text{CPG}_{250\text{-PT-2-SrCl}_2\text{-5}}$ wesentlich schneller ab, als die der anderen beiden strontiumhaltigen Proben. Die Begründung dafür liefern die zuvor genannten unterschiedlichen Porenvolumina. Obwohl die Probe $\text{CPG}_{250\text{-PT-SrCl}_2\text{-5}}$ partiell pseudomorph transformiert wurde, ist das Makroporenvolumen nur etwas geringer als das der nicht pseudomorph transformierten Probe $\text{CPG}_{250\text{-SrCl}_2\text{-5}}$. Deshalb wirkt sich die Kombination der Effekte der Hydratation des Strontiumchlorides und der

Adsorption von Wasser in den Mesoporen in dem Fall aus volumetrischer Sicht erneut positiv auf den Wärmefluss aus. In Abbildung 151 sind die bei 84 % relativer Feuchte gemessenen Wärmeflusskurven der Materialien ausgehend von CPG_{340} aufgetragen.

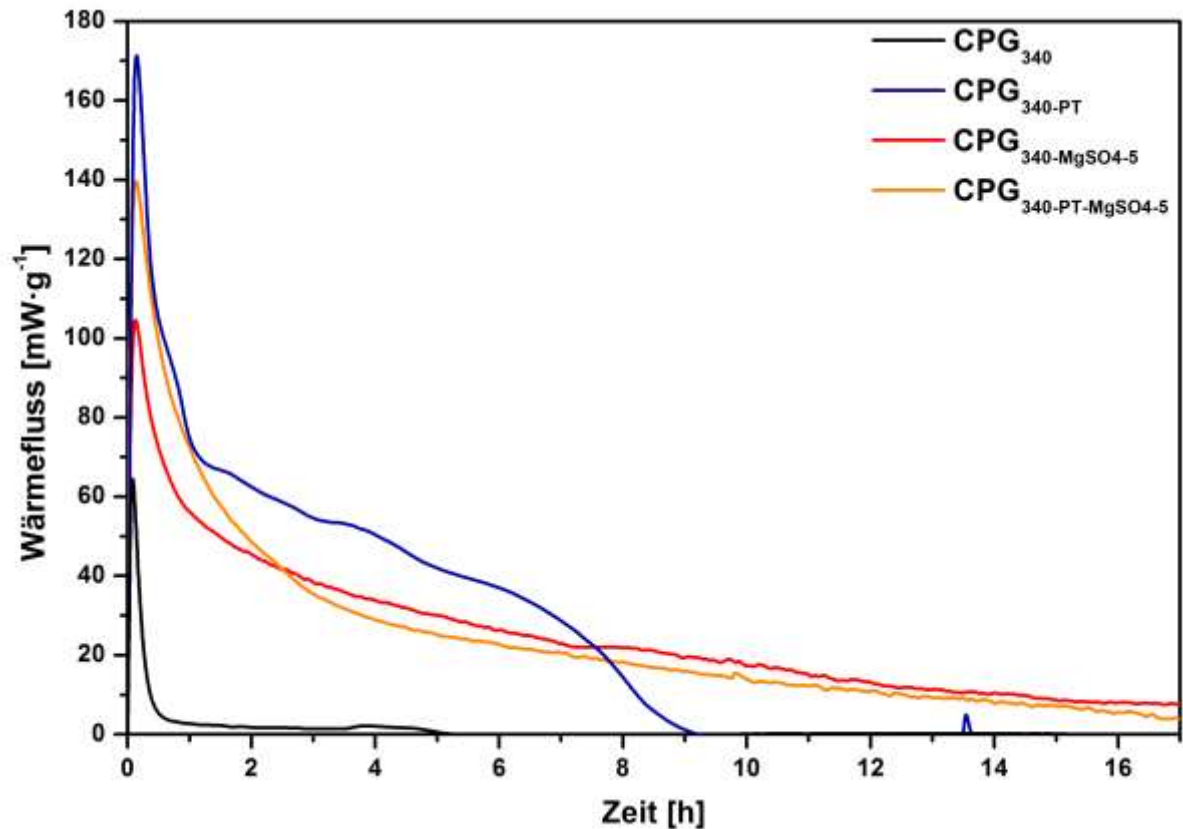


Abbildung 151: Gravimetrische Wärmeflusskurven der Materialien CPG_{340} , CPG_{340-PT} , $\text{CPG}_{340-MgSO_4-5}$, und $\text{CPG}_{340-PT-MgSO_4-5}$ in Abhängigkeit von der Zeit. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei 30 °C und einer relativen Feuchte von 84 % durchgeführt.

Der Verlauf der Kurven ist erwartungsgemäß. So liefert anfänglich das pseudomorph transformierte Trägermaterial in der gravimetrischen Betrachtung den höchsten Wärmefluss, klingt jedoch schneller ab, als die der beiden magnesiumsulfathaltigen Proben. Wie zuvor erwähnt, könnte es durch die Adsorption von Wasser zu einer Hydroxylierung der Oberfläche des Glases kommen, wodurch nach dem anfänglichen ersten Peak weiter ein Wärmefluss durch die Adsorption des Wassers verzeichnet werden kann. Die imprägnierte pseudomorph transformierte Probe $\text{CPG}_{340-PT-MgSO_4-5}$ hat anfänglich einen etwas höheren Wärmefluss als die imprägnierte nicht pseudomorph transformierte Probe $\text{CPG}_{340-MgSO_4-5}$, jedoch verläuft sie nach Abklingen dieses hohen anfänglichen Wärmeflusses parallel und minimal unter der der Probe $\text{CPG}_{340-MgSO_4-5}$. Die Makroporenvolumina der Proben CPG_{340} und des CPG_{340-PT} liegen mit $2.01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bzw. $1.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ im Vergleich aller anderen

4 Ergebnisse und Diskussion

CPGs am höchsten. Somit ist bei beiden beladenen Proben zwar ein erkennbarer gravimetrischer Unterschied zu verzeichnen, jedoch ist dieser deutlich geringer als für die bisher besprochen Proben, wodurch der ähnliche Verlauf der beiden Kurven erklärt werden kann. Die volumetrischen Wärmeflusskurven dieser Proben sind in Abbildung 152 dargestellt.

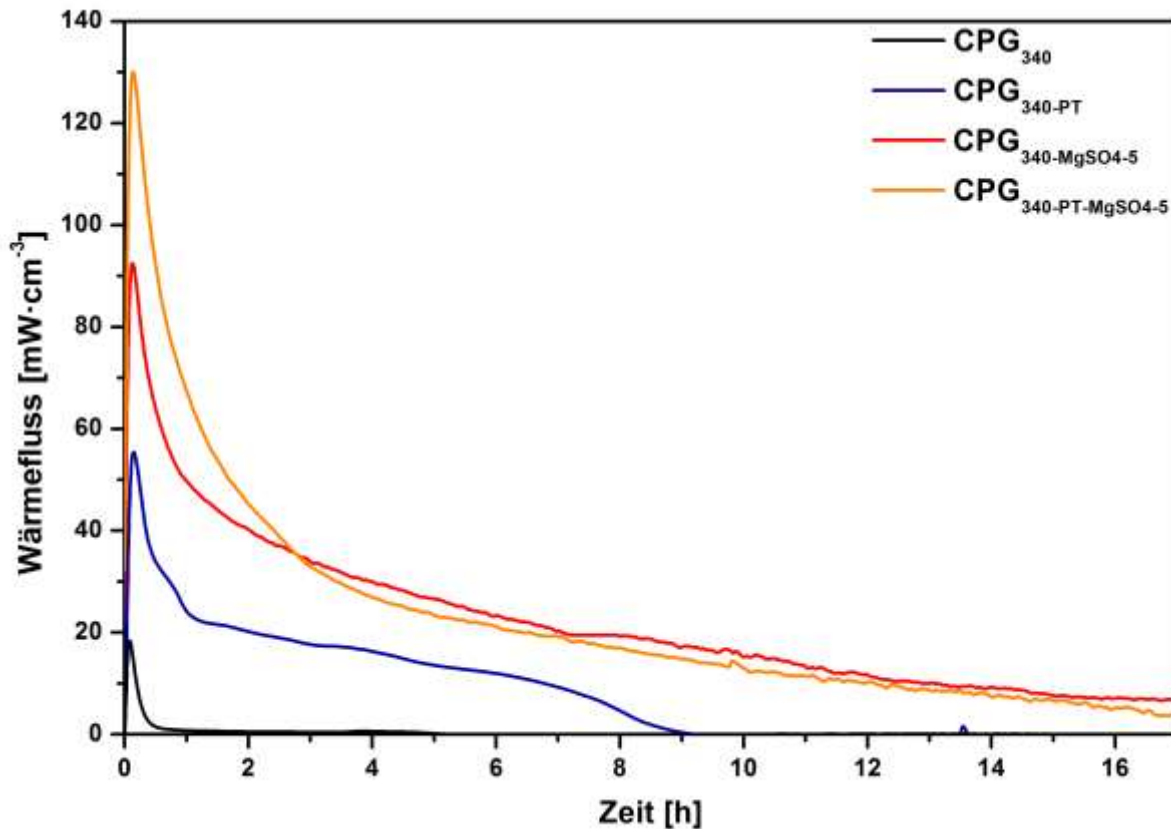


Abbildung 152: Volumetrische Wärmeflusskurven der Materialien CPG₃₄₀, CPG_{340-PT}, CPG_{340-MgSO4-5} und CPG_{340-PT-MgSO4-5} in Abhängigkeit von der Zeit. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei 30 °C und einer relativen Feuchte von 84 % durchgeführt.

Wieder verlaufen die Wärmeflusskurven erwartungsgemäß. Das pseudomorph transformierte Trägermaterial CPG_{340-PT} liefert aus volumetrischer Sicht einen beachtlichen Beitrag zum Wärmefluss, wobei dieser deutlich niedriger liegt, als der für das imprägnierte nicht pseudomorph transformierte CPG_{340-MgSO4-5}. Auch hier ist der Verlauf der beiden Proben CPG_{340-MgSO4-5} und CPG_{340-PT-MgSO4-5} ähnlich wie in der gravimetrischen Auftragung. So wird anfänglich ein deutlich höherer Wärmefluss für die pseudomorph transformierte Probe verzeichnet. Daraufhin ist aber ein nahezu aufeinanderliegender Verlauf zu sehen. Der positive Effekt der Mesoporenstruktur ist auch hier erneut erkennbar, jedoch weniger stark ausgeprägt, da die Makroporenvolumina des Ausgangsglases und des pseudomorph transformierten Trägermaterials jeweils sehr hoch sind. Der hauptsächliche Beitrag wird durch das

Magnesiumsulfat geliefert. Die bei 60 % relativer Feuchte aufgenommenen Wärmeflusskurven der von CPG_{340} ausgehenden Materialien sind in Abbildung 153 zu sehen.

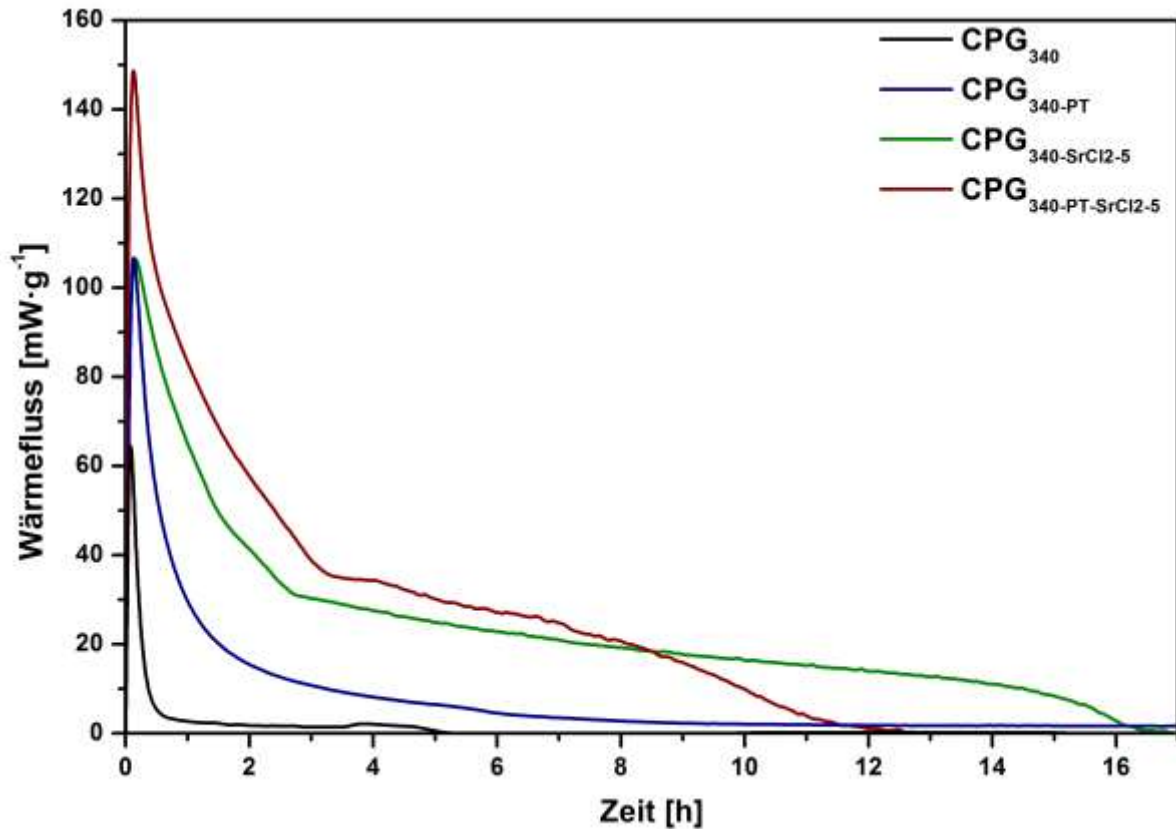


Abbildung 153: Gravimetrische Wärmeflusskurven der Materialien CPG_{340} , CPG_{340-PT} , $\text{CPG}_{340-SrCl2-5}$, und $\text{CPG}_{340-PT-SrCl2-5}$ in Abhängigkeit von der Zeit. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei 30 °C und einer relativen Feuchte von 60 % durchgeführt.

In diesem Fall ist der anfängliche Wärmefluss der Probe $\text{CPG}_{340-PT-SrCl2-5}$ am höchsten und der der beiden Proben CPG_{340-PT} und $\text{CPG}_{340-SrCl2-5}$ liegt anfänglich gleich auf. Wie schon in den zuvor diskutierten Vergleichen der anderen CPGs klingt der Wärmefluss des pseudomorph transformierten Trägermaterials im Gegensatz zu den mit Salz beladenen Proben sehr schnell wieder ab. Das entspricht auch den vorangegangenen Beobachtungen und liegt erneut daran, dass das pseudomorph transformierte Material ein geringeres Makroporenvolumen aufweist und somit weniger Salz in der Struktur steckt, als in dem nicht pseudomorph transformierten Material. Dadurch wird bei gleichbleibenden Messbedingungen ein längerer Wärmefluss beobachtet. Die volumetrische Auftragung dieser Kurven ist in Abbildung 154 zu sehen.

4 Ergebnisse und Diskussion

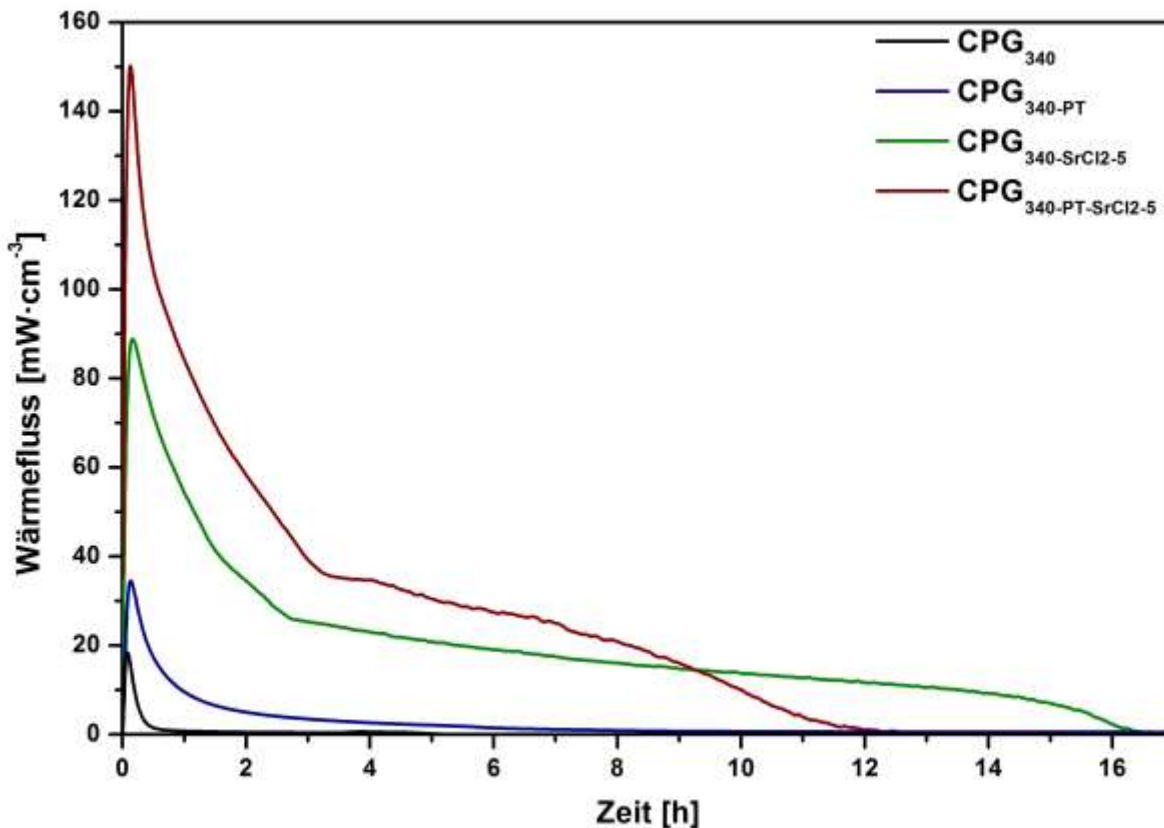


Abbildung 154: Volumetrische Wärmeflusskurven der Materialien CPG₃₄₀, CPG_{340-PT}, CPG_{340-SrCl₂-5} und CPG_{340-PT-SrCl₂-5} in Abhängigkeit von der Zeit. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei 30 °C und einer relativen Feuchte von 60 % durchgeführt.

Auch hier wird der Benefit der Mesoporenstruktur, welcher bereits in der gravimetrischen Auftragung ersichtlich war, für das imprägnierte Material CPG_{340-PT-SrCl₂-5} erkennbar. Wie zuvor erwähnt haben das Ausgangsmaterial und das pseudomorph transformierte Material jeweils sehr hohe Makroporenvolumina. Durch die entsprechenden hohen Mengen an Strontiumchlorid welche imprägniert wurden und den deutlich geringeren Beitrag der Mesoporenstruktur bei einer relativen Feuchte von 60 %, ist der Benefit geringer als für die anderen gezeigten CPGs. Dennoch wird auch hier ein positiver symbiotischer Effekt wie bei den Proben zuvor verzeichnet.

Da sich alle bisher diskutierten Proben in ihrem Ausgangsporenvolumen unterscheiden, konnten keine Unterschiede in Korrelation mit der ebenfalls unterschiedlichen Porengröße der Ausgangsgläser festgestellt werden. Ein hoher Wärmefluss kann für die pseudomorph transformierten Trägermaterialien sowohl aus gravimetrischer als auch als volumetrischer Sicht erzielt werden, wobei der Effekt aus gravimetrischer Sicht teilweise enorm ist. Je größer das Ausgangsporenvolumen, desto mehr Salz konnte in die Porenstruktur des jeweiligen CPGs eingelagert

werden. Dadurch wird der positive Beitrag zum Wärmefluss durch eine mesoporöse Wandstruktur im Vergleich zwar geringer, in Bezug zum gesamten Wärmefluss, wurde jedoch der positive Effekt für alle verwendeten Proben deutlich. Eine vollständige pseudomorphe Transformation der Ausgangsgläser für die Verwendung als Trägermaterial für die Imprägnierung von Salzen ist für die thermochemische Energiespeicherung sehr nützlich und profitabel.

Neben den unterschiedlichen Porengrößen und Porenvolumina wurde das CPG_{50} auch unter Zugabe von Natriumaluminiumoxid pseudomorph transformiert, um daraus Al-MCM-41-CPGs herzustellen (Kapitel 4.3.3) und somit die Hydrophilie der Materialien zu erhöhen. Auch diese Proben wurden mit Magnesiumsulfat bzw. Strontiumchlorid beladen. In Abbildung 155 sind die gravimetrischen Auftragungen der Wärmeflusskurven der entsprechenden bei 84 % relativer Feuchte vermessenen Materialien dargestellt.

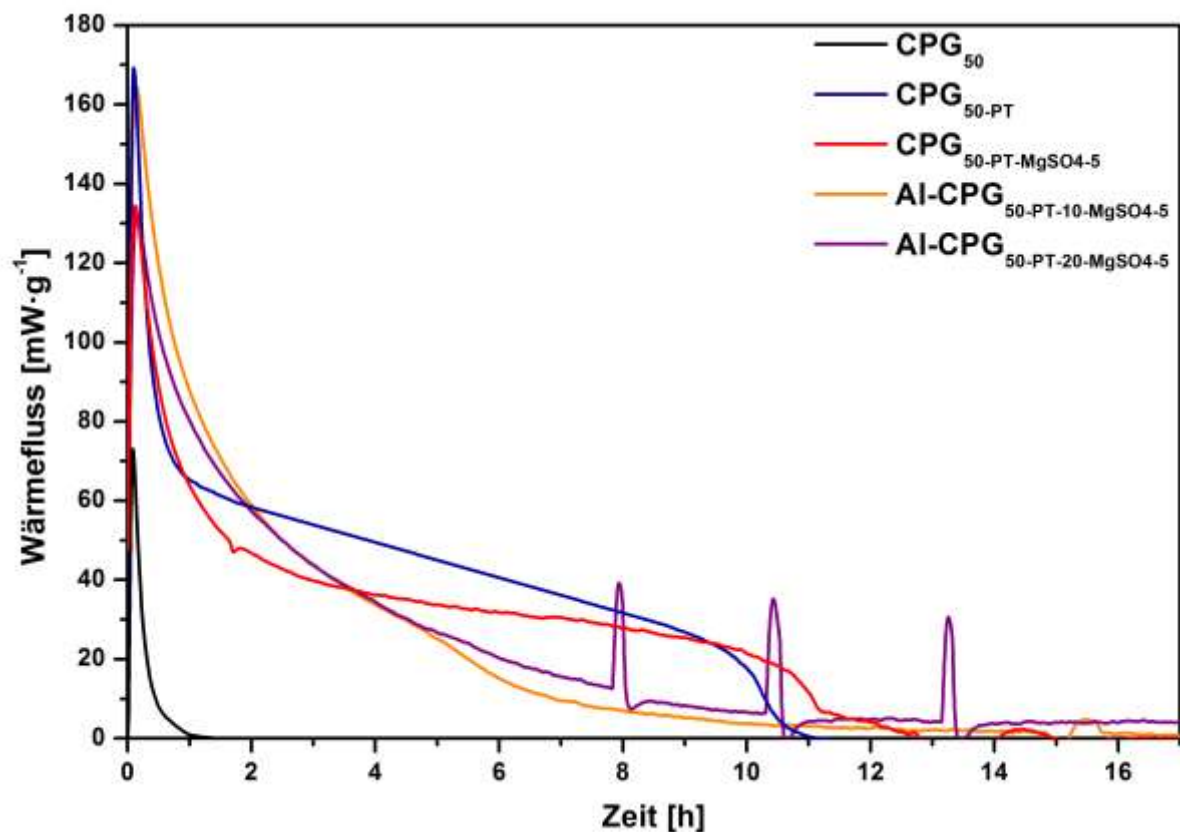


Abbildung 155: Gravimetrische Wärmeflusskurven der Materialien CPG_{50} , $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$, $\text{CPG}_{50\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$, $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-20-MgSO}_4\text{-5}}$ in Abhängigkeit von der Zeit. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei 30 °C und einer relativen Feuchte von 84 % durchgeführt.

Für das Material $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-20-MgSO}_4\text{-5}}$ sind drei Ausschläge erkennbar. Da das Messgerät über keine eigene Kühlung verfügt, könnte durch eine zu hohe

4 Ergebnisse und Diskussion

Außentemperatur die Temperatur des Feuchtegenerators temporär erhöht worden sein, wodurch kurzzeitig eine höhere Feuchte herrschte. Sehr wahrscheinlich war das die Ursache für diese Ausschläge, welche von den Auswertungen ausgenommen wurden.

Durch die gravimetrischen Wärmeflusskurven kann für die aluminiumhaltigen pseudomorph transformierten Proben Al-CPG_{50-PT-10-MgSO4-5} und Al-CPG_{50-PT-20-MgSO4-5} gegenüber der imprägnierten ohne Aluminiumzusatz pseudomorph transformierten Probe CPG_{50-PT-MgSO4-5} kein nennenswerter Mehrwert für den gesamten Wärmefluss erkannt werden. Anfänglich kann zwar ein stärkerer Anstieg für den Wärmefluss für beide aluminiumhaltigen Proben verzeichnet werden, jedoch flachen die Kurven beider aluminiumhaltiger Proben schneller ab, als für die imprägnierte pseudomorph transformierte Probe CPG_{50-PT-MgSO4-5} und die nicht imprägnierte pseudomorph transformierte Probe CPG_{50-PT}. Wahrscheinlich bewirkt die erhöhte Hydrophilie eines aluminiumhaltigen CPGs eine schnellere Adsorption von Wasserdampf in den kleinen Mesoporen, wodurch der anfänglich stärkere Anstieg erklärt werden würde. Außerdem könnte die Adsorption auch insgesamt schneller vollständig ablaufen. Gleiches könnte für die Hydratation des Magnesiumsulfates innerhalb der großen Mesoporen passieren, weil Wassermoleküle schneller durch die Mesoporen zur Verfügung gestellt werden könnten. Somit könnte das frühere Abflachen der Kurven der aluminiumhaltigen CPGs erklärt werden. Darüber hinaus weisen die Porenvolumina der großen Mesoporen der Materialien auch deutliche Unterschiede auf. So liegt das Porenvolumen der großen Mesoporen von CPG_{50-PT} bei $0.09 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, das des Al-CPG_{50-PT-10} bei $0.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und das des Al-CPG_{50-PT-20} bei $0.41 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Insgesamt sind diese Porenvolumina allerdings im Vergleich zu den bisher diskutierten Proben relativ gering, weshalb der Beitrag der Mesoporen zum Wärmefluss verhältnismäßig groß ausfällt. Außerdem könnten in den großen Mesoporen der aluminiumhaltigen Proben die Poren teilweise durch aluminiumhaltige Nebenphasen versperrt sein (siehe Kapitel 4.3.3), wodurch keine genauen Unterschiede über die Beiträge durch die großen Mesoporen festgestellt werden konnten. Aus volumetrischer Sicht wird die mögliche schnellere Adsorption von Wasserdampf in den kleinen Mesoporen deutlicher (Abbildung 156).

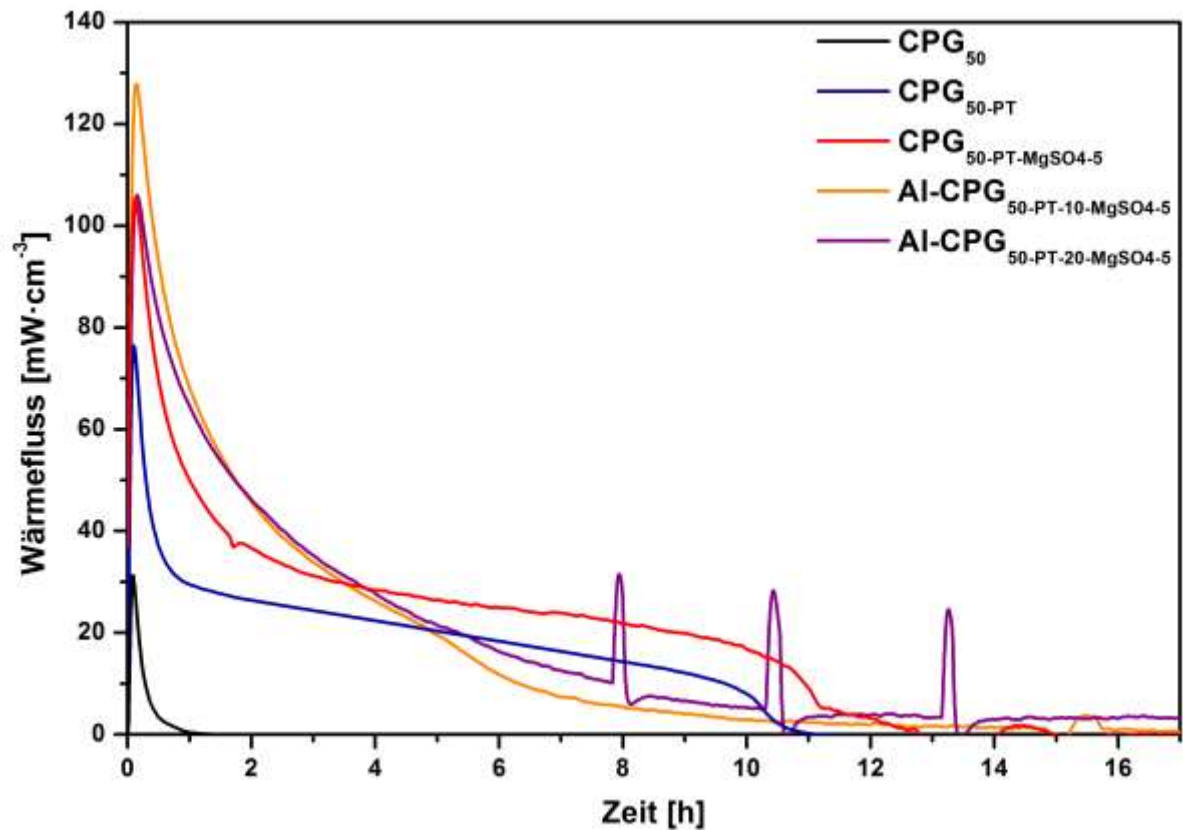


Abbildung 156: Volumetrische Wärmeflusskurven der Materialien CPG_{50} , $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$, $\text{CPG}_{50\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$, $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-20-MgSO}_4\text{-5}}$ in Abhängigkeit von der Zeit. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei 30 °C und einer relativen Feuchte von 84 % durchgeführt.

So zeigt die Probe mit dem höheren Aluminiumgehalt $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10-MgSO}_4\text{-5}}$ aus volumetrischer Sicht den anfänglich höchsten Wärmefluss und der des pseudomorph transformierten Trägermaterials liegt deutlich niedriger als der aller magnesiumsulfathaltigen Proben. Hierbei könnten die zuvor beschriebenen Effekte durch die erhöhte Hydrophilie eine Rolle spielen. Allerdings liegt der Anstieg des $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-20-MgSO}_4\text{-5}}$ mit dem des $\text{CPG}_{50\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ gleichauf. Beide aluminiumhaltigen Proben verzeichnen auch nach einem anfänglich höheren Wärmefluss einen schnelleren Abfall als das $\text{CPG}_{50\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$. Somit entspricht der Verlauf der drei magnesiumsulfathaltigen Proben in etwa dem aus den gravimetrischen Auftragungen. Deshalb könnte im Fall der Imprägnierung mit Magnesiumsulfat in Bezug auf den Wärmefluss auf eine pseudomorphe Transformation unter Zusatz eines Aluminiumsalzes verzichtet werden. In Abbildung 157 sind die bei 60 % relativer Feuchte vermessenen gravimetrischen Wärmeflusskurven zu sehen.

4 Ergebnisse und Diskussion

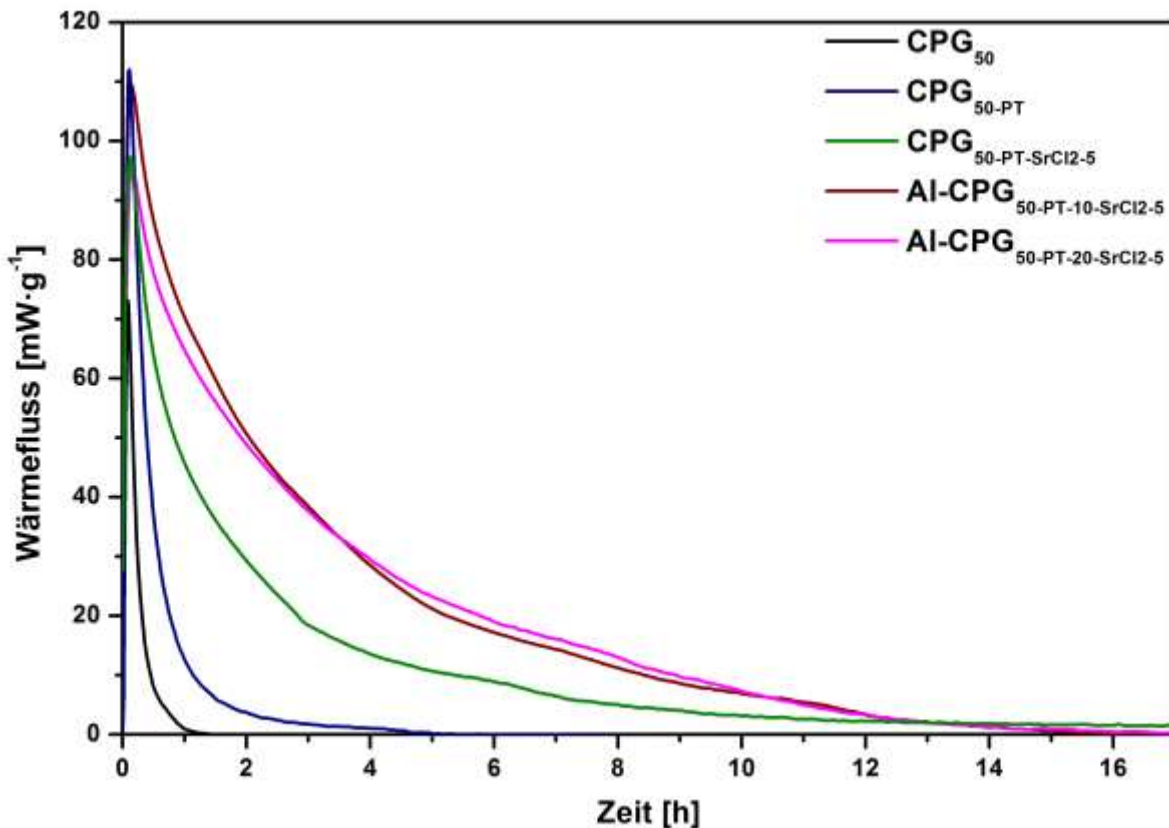


Abbildung 157: Gravimetrische Wärmeflusskurven der Materialien CPG₅₀, CPG_{50-PT}, CPG_{50-PT-SrCl₂·5}, Al-CPG_{50-PT-10-SrCl₂·5} und Al-CPG_{50-PT-20-SrCl₂·5} in Abhängigkeit von der Zeit. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei 30 °C und einer relativen Feuchte von 60 % durchgeführt.

Wie bei den zuvor diskutierten Materialien schon festgestellt, ist der Beitrag der kleinen Mesoporen für den Wärmefluss bei 60 % relativer Feuchte geringer als bei 84 %. Aus diesem Grund konnte im Fall der Imprägnierung mit Strontiumchlorid ein erkennbarer Unterschied zwischen den Wärmeflüssen der Materialien festgestellt werden. Dieser steht wahrscheinlich in Zusammenhang mit den Porenvolumina der großen Mesoporen, welche sich wie zuvor erwähnt zwischen den imprägnierten Trägermaterialien unterscheiden. So wird schon aus gravimetrischer Sicht ein über die gesamte Messdauer größerer Wärmefluss für die aluminiumhaltigen Materialien durch die größeren Porenvolumina der großen Mesoporen ersichtlich. Anfänglich ist der Wärmefluss der Probe Al-CPG_{50-PT-10-SrCl₂·5} im Vergleich der strontiumchloridhaltigen Proben am höchsten. Auch hier könnte eine erhöhte Hydrophilie eine Rolle spielen. Aus volumetrischer Sicht verlaufen die Kurven der imprägnierten Materialien alle sehr ähnlich zu denen der gravimetrischen Auftragungen (Abbildung 158).

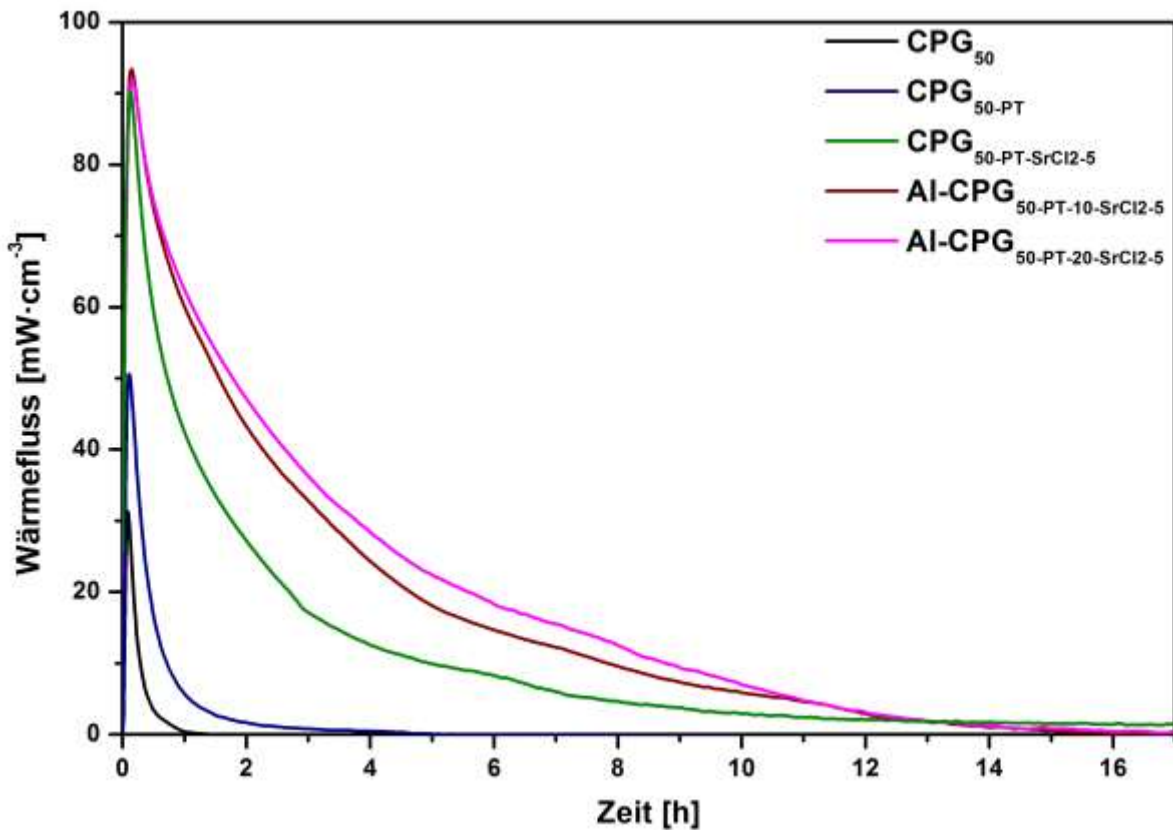


Abbildung 158: Volumetrische Wärmeflusskurven der Materialien CPG_{50} , $\text{CPG}_{50\text{-PT}}$, $\text{CPG}_{50\text{-PT-SrCl}_2\text{-5}}$, $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10-SrCl}_2\text{-5}}$ und $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-20-SrCl}_2\text{-5}}$ in Abhängigkeit von der Zeit. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ und einer relativen Feuchte von 60% durchgeführt.

In dieser Auftragung sind die anfänglichen Anstiege der Wärmeflusskurven aller strontiumchloridhaltigen Materialien sehr ähnlich stark. Marginal höher sind die der aluminiumhaltigen Proben. Wieder könnte die erhöhte Hydrophilie hierfür mit verantwortlich sein. Außerdem wurde in die großen Mesoporen der aluminiumhaltigen Materialien aufgrund der Porenvolumina mehr Strontiumchlorid als für das Material $\text{CPG}_{50\text{-PT-SrCl}_2\text{-5}}$ imprägniert. Das könnte sich in dem anfänglichen Anstieg durchaus bemerkbar machen. Besonders deutlich wird der Unterschied der Porenvolumina der großen Mesoporen jedoch im weiteren Verlauf der Wärmeflusskurven der aluminiumhaltigen Materialien. Wie auch in den gravimetrischen Auftragungen schon ersichtlich, liegen diese deutlich höher als für das $\text{CPG}_{50\text{-PT-SrCl}_2\text{-5}}$. Das Trägermaterial $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-20}}$ hat das größte Porenvolumen der großen Mesoporen unter den pseudomorph transformierten Materialien und somit hat das Material $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-20-SrCl}_2\text{-5}}$ auch den höchsten Gehalt an Strontiumchlorid. Aus diesem Grund liegt die Wärmeflusskurve dieses Materials in diesem Fall auch am höchsten.

4 Ergebnisse und Diskussion

Für die mit Magnesiumsulfat bzw. Strontiumchlorid imprägnierten aluminiumhaltigen Trägermaterialien konnten vermutlich geringfügige Effekte durch eine erhöhte Hydrophilie erzielt werden. So könnte in beiden Fällen möglicherweise schneller Wasserdampf in den kleinen Mesoporen, besonders für die jeweiligen Kompositmaterialien ausgehend von Al-CPG_{50-PT-10}, adsorbiert werden, wodurch ein leicht erhöhter anfänglicher Anstieg im Wärmefluss beobachtet werden konnte. Allerdings gab es auch Unterschiede in den Porenvolumina der pseudomorph transformierten Proben. Dadurch wurde unterschiedlich viel Salz in die jeweiligen Proben imprägniert, wodurch keine stichfeste Aussage über die Effekte der Erhöhung der Hydrophilie für die Wärmeflusskurven vorgenommen werden können. Im Falle der magnesiumsulfathaltigen Materialien ist der Beitrag der kleinen Mesoporen sehr hoch, wodurch die Energiespeicherdichten, welche im Folgenden diskutiert werden, für alle pseudomorph transformierten Proben sehr ähnlich sind, obwohl die Porenvolumina der großen Mesoporen der aluminiumhaltigen Proben höher waren. Für die strontiumchloridhaltigen Materialien ist der Beitrag der kleinen Mesoporen geringer, da diese bei 60 % relativer Feuchte vermessen wurden. Dadurch führen die größeren Porenvolumina der großen Mesoporen der aluminiumhaltigen Proben zu höheren Energiespeicherdichten. Somit kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob eine Erhöhung der Energiespeicherdichte in Abhängigkeit der Hydrophilie der Materialien besteht.

Die Werte der bestimmten gravimetrischen und volumetrischen Energiespeicherdichten in Bezug auf die Schüttdichten aller CPGs sind in den Tabellen 37-40 zu finden.

Tabelle 37: Übersicht über die gravimetrischen und volumetrischen Energiespeicherdichten (in Bezug auf die Schüttdichte) aller in dieser Arbeit vermessenen Materialien ausgehend von CPG₅₀. Die Energiespeicherdichten magnesiumsulfathaltiger Proben beziehen sich auf eine Phasenumwandlung von MgSO₄ · 1 H₂O zu MgSO₄ · 7 H₂O und die strontiumchloridhaltiger Proben auf eine Phasenumwandlung von wasserfreiem SrCl₂ zu SrCl₂ · 6 H₂O. Für die pseudomorph transformierten Trägermaterialien ist jeweils eine Energiespeicherdichte vermessen bei 60 % (erster Wert) und bei 84 % relativer Feuchte (zweiter Wert) angegeben.

Probenbezeichnung	Gravimetrische Energiespeicherdichte (kJ·g⁻¹)	Volumetrische Energiespeicherdichte (kJ·cm⁻³)
CPG ₅₀	0.07	0.03
CPG ₅₀ -MgSO ₄ -1	0.63	0.46
CPG ₅₀ -MgSO ₄ -2	0.56	0.44
CPG ₅₀ -MgSO ₄ -5	0.78	0.61
CPG ₅₀ -SrCl ₂ -1	0.62	0.55
CPG ₅₀ -SrCl ₂ -2	0.71	0.63
CPG ₅₀ -SrCl ₂ -5	0.81	0.76
CPG ₅₀ -PT	0.24/1.04	0.11/0.47
CPG ₅₀ -PT-MgSO ₄ -1	1.01	0.75
CPG ₅₀ -PT-MgSO ₄ -2	0.96	0.74
CPG ₅₀ -PT-MgSO ₄ -5	0.97	0.76
CPG ₅₀ -PT-SrCl ₂ -1	0.46	0.40
CPG ₅₀ -PT-SrCl ₂ -2	0.50	0.44
CPG ₅₀ -PT-SrCl ₂ -5	0.56	0.52
Al-CPG ₅₀ -PT-10-MgSO ₄ -5	1.02	0.79
Al-CPG ₅₀ -PT-20-MgSO ₄ -5	1.08	0.84
Al-CPG ₅₀ -PT-10-SrCl ₂ -5	0.82	0.70
Al-CPG ₅₀ -PT-20-SrCl ₂ -5	0.82	0.79

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 38: Übersicht über die gravimetrischen und volumetrischen Energiespeicherdichten (in Bezug auf die Schüttdichte) aller in dieser Arbeit vermessenen Materialien ausgehend von CPG₁₅₇. Die Energiespeicherdichten magnesiumsulfathaltiger Proben beziehen sich auf eine Phasenumwandlung von MgSO₄ · 1 H₂O zu MgSO₄ · 7 H₂O und die strontiumchloridhaltiger Proben auf eine Phasenumwandlung von wasserfreiem SrCl₂ zu SrCl₂ · 6 H₂O. Für die pseudomorph transformierten Trägermaterialien ist jeweils eine Energiespeicherdichte vermessen bei 60 % (erster Wert) und bei 84 % relativer Feuchte (zweiter Wert) angegeben.

Probenbezeichnung	Gravimetrische Energiespeicherdichte (kJ·g⁻¹)	Volumetrische Energiespeicherdichte (kJ·cm⁻³)
CPG ₁₅₇	0.04	0.02
CPG ₁₅₇ -MgSO ₄ -1	0.51	0.39
CPG ₁₅₇ -MgSO ₄ -2	0.61	0.52
CPG ₁₅₇ -MgSO ₄ -5	0.76	0.62
CPG ₁₅₇ -SrCl ₂ -1	0.42	0.32
CPG ₁₅₇ -SrCl ₂ -2	0.56	0.46
CPG ₁₅₇ -SrCl ₂ -5	0.66	0.55
CPG ₁₅₇ -PT	0.25/0.61	0.18/0.43
CPG ₁₅₇ -PT-MgSO ₄ -1	0.70	0.72
CPG ₁₅₇ -PT-MgSO ₄ -2	0.75	0.73
CPG ₁₅₇ -PT-MgSO ₄ -5	0.79	0.75
CPG ₁₅₇ -PT-SrCl ₂ -1	0.50	0.46
CPG ₁₅₇ -PT-SrCl ₂ -2	0.64	0.67
CPG ₁₅₇ -PT-SrCl ₂ -5	0.70	0.74

Tabelle 39: Übersicht über die gravimetrischen und volumetrischen Energiespeicherdichten (in Bezug auf die Schüttdichte) aller in dieser Arbeit vermessenen Materialien ausgehend von CPG₂₅₀. Die Energiespeicherdichten magnesiumsulfathaltiger Proben beziehen sich auf eine Phasenumwandlung von MgSO₄ · 1 H₂O zu MgSO₄ · 7 H₂O und die strontiumchloridhaltiger Proben auf eine Phasenumwandlung von wasserfreiem SrCl₂ zu SrCl₂ · 6 H₂O. Für die pseudomorph transformierten Trägermaterialien ist jeweils eine Energiespeicherdichte vermessen bei 60 % (erster Wert) und bei 84 % relativer Feuchte (zweiter Wert) angegeben.

Probenbezeichnung	Gravimetrische Energiespeicherdichte (kJ·g⁻¹)	Volumetrische Energiespeicherdichte (kJ·cm⁻³)
CPG ₂₅₀	0.05	0.02
CPG ₂₅₀ -MgSO ₄ -1	0.69	0.53
CPG ₂₅₀ -MgSO ₄ -2	0.82	0.65
CPG ₂₅₀ -MgSO ₄ -5	0.90	0.69
CPG ₂₅₀ -SrCl ₂ -1	0.68	0.50
CPG ₂₅₀ -SrCl ₂ -2	0.89	0.71
CPG ₂₅₀ -SrCl ₂ -5	0.92	0.79
CPG ₂₅₀ -PT	0.28/0.36	0.10/0.13
CPG ₂₅₀ -PT-MgSO ₄ -1	0.91	0.82
CPG ₂₅₀ -PT-MgSO ₄ -2	0.91	0.80
CPG ₂₅₀ -PT-MgSO ₄ -5	0.96	0.74
CPG ₂₅₀ -PT-SrCl ₂ -1	0.79	0.71
CPG ₂₅₀ -PT-SrCl ₂ -2	0.95	0.84
CPG ₂₅₀ -PT-SrCl ₂ -5	0.93	0.86
CPG ₂₅₀ -PT-2	0.54/1.08	0.28/0.35
CPG ₂₅₀ -PT-2-MgSO ₄ -5	1.15	0.59
CPG ₂₅₀ -PT-2-SrCl ₂ -5	0.84	0.49

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 40: Übersicht über die gravimetrischen und volumetrischen Energiespeicherdichten (in Bezug auf die Schüttdichte) aller in dieser Arbeit vermessenen Materialien ausgehend von CPG₃₄₀. Die Energiespeicherdichten magnesiumsulfathaltiger Proben beziehen sich auf eine Phasenumwandlung von MgSO₄ · 1 H₂O zu MgSO₄ · 7 H₂O und die strontiumchloridhaltiger Proben auf eine Phasenumwandlung von wasserfreiem SrCl₂ zu SrCl₂ · 6 H₂O. Für die pseudomorph transformierten Trägermaterialien ist jeweils eine Energiespeicherdichte vermessen bei 60 % (erster Wert) und bei 84 % relativer Feuchte (zweiter Wert) angegeben.

Probenbezeichnung	Gravimetrische Energiespeicherdichte (kJ·g ⁻¹)	Volumetrische Energiespeicherdichte (kJ·cm ⁻³)
CPG ₃₄₀	0.07	0.02
CPG ₃₄₀ -MgSO ₄ -1	0.92	0.86
CPG ₃₄₀ -MgSO ₄ -2	0.84	0.82
CPG ₃₄₀ -MgSO ₄ -5	1.04	0.92
CPG ₃₄₀ -SrCl ₂ -1	0.79	0.52
CPG ₃₄₀ -SrCl ₂ -2	0.96	0.72
CPG ₃₄₀ -SrCl ₂ -5	0.97	0.81
CPG ₃₄₀ -PT	0.35/0.99	0.11/0.32
CPG ₃₄₀ -PT-MgSO ₄ -1	1.06	0.90
CPG ₃₄₀ -PT-MgSO ₄ -2	1.00	0.89
CPG ₃₄₀ -PT-MgSO ₄ -5	1.02	0.95
CPG ₃₄₀ -PT-SrCl ₂ -1	0.81	0.76
CPG ₃₄₀ -PT-SrCl ₂ -2	0.95	0.91
CPG ₃₄₀ -PT-SrCl ₂ -5	0.98	0.99

Wie erwähnt nehmen die volumetrischen Energiespeicherdichten Bezug auf die Schüttdichten der Materialien. Dadurch unterliegen sie durch stark variierende Partikelgrößen und deren Packungen gewissen Ungenauigkeiten und weichen von den tatsächlichen volumetrischen Energiespeicherdichten stark ab. Sie sind generell niedriger, stellen aber für die Anwendung in Schüttungen in Reaktoren eine realistischere Kennzahl dar. Trotzdem sollen im Vergleich die theoretischen volumetrischen Energiespeicherdichten für die Reaktion von MgSO₄ · 1 H₂O zu MgSO₄ · 7 H₂O von 2.28 kJ·cm⁻³ und für die Reaktion von SrCl₂ zu SrCl₂ · 6 H₂O von 2.50 kJ·cm⁻³ als Richtwerte Verwendung finden. Alle gravimetrischen Energiespeicherdichten sind in Bezug auf das Gewicht der jeweiligen Probe unmittelbar nach

der Kalorimetrie messung angegeben. Somit wird sich auf das größtmögliche Gewicht der Proben in einer potentiellen Anwendung bezogen.

Wie sich schon in der Diskussion der Wärmeflusskurven herausgestellt hat, konnten generell für alle CPG-Wirtstrukturen nach der pseudomorphen Transformation sowohl ein höherer gravimetrischer als auch ein höherer volumetrischer Wert für die Energiespeicherdichte im Vergleich zum unbehandelten CPG erzielt werden. Die Begründung hierfür liegt in der Generierung von Mesoporen durch die pseudomorphe Transformation und der damit einhergehenden Adsorption von Wasserdampf in diesen Poren während der kalorimetrischen Messungen. Je mehr Mesoporen vorhanden sind, desto höher sind die gravimetrischen und volumetrischen Energiespeicherdichten. So konnten für die vollständig pseudomorph transformierten Materialien CPG_{50-PT}, CPG_{250-PT} und CPG_{340-PT} gravimetrische Energiespeicherdichten von $0.99 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ bis $1.08 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ für die reinen Trägermaterialien erhalten werden, welche bereits in der Nähe der theoretischen Werte der beiden verwendeten Salze liegen. Diese liegen für die Reaktion von $\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$ zu $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ bei $1.31 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ und für die Reaktion von SrCl_2 zu $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ bei $1.29 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$. Für die unbehandelten Ausgangsgläser wurden vernachlässigbar kleine Werte von $0.04 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ bis $0.07 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ ermittelt. Die Probe CPG_{157-PT} lieferte eine deutlich geringere gravimetrische Energiespeicherdichte von $0.61 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$, weil das Porenvolumen des Ausgangsglases CPG₁₅₇ nicht ausreichte, um eine vollständige pseudomorphe Transformation der Porenwände in eine MCM-41-Struktur zu überführen, wodurch eine geringere Porosität als für die anderen Materialien erhalten wurde. Auch die Probe CPG_{250-PT} liefert einen geringen Wert von $0.36 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$. Das liegt ebenfalls an der geringen Porosität dieser Probe durch eine partielle pseudomorphe Transformation (Kapitel 4.3.2). Die volumetrischen Energiespeicherdichten der Trägermaterialien selbst liegen für die entsprechenden Salze deutlich niedriger, als die theoretisch möglichen. Das liegt daran, dass sie trotz der ähnlich guten gravimetrischen Energiespeicherdichten durch ihre hohe Porosität eine geringere Dichte aufweisen und somit deutlich leichter als die reinen Salze sind. So konnten volumetrische Energiespeicherdichten von $0.32 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ bis $0.47 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ für die reinen Trägermaterialien erzielt werden. Alle Ausgangsgläser, also CPG₅₀, CPG₁₅₇, CPG₂₅₀ und CPG₃₄₀, wurden ausschließlich bei einer relativen Feuchte von 84 % vermessen. Da der Beitrag zu den Energiespeicherdichten ohnehin sehr gering ist, wurde auf Vergleichsmessungen bei 60 % relativer Feuchte verzichtet.

4 Ergebnisse und Diskussion

Werden die Kompositmaterialien des CPG₅₀ und des pseudomorph transformierten CPG_{50-PT} verglichen, sind Zunahmen in den gravimetrischen und den volumetrischen Energiespeicherdichten der MgSO₄-haltigen Proben des CPG_{50-PT} erkennbar (Abbildung 159).

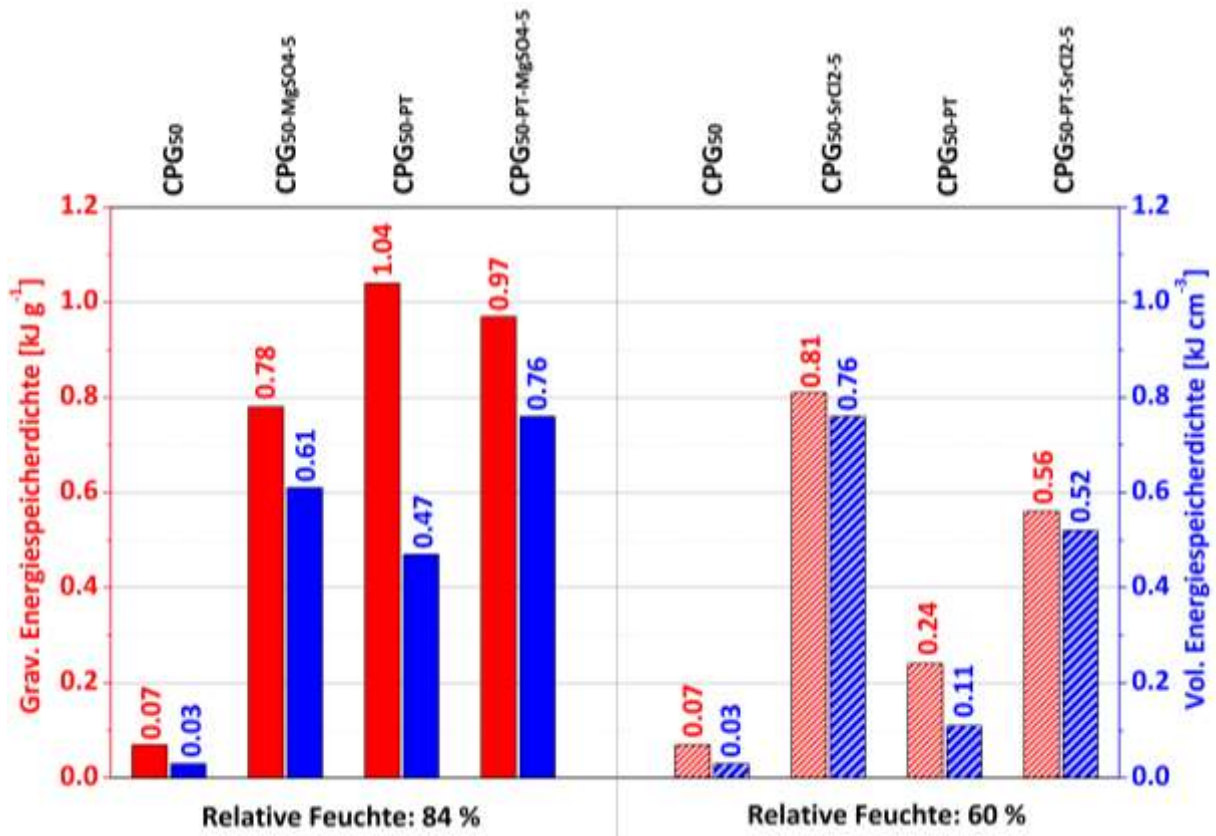


Abbildung 159: Gravimetrische Energiespeicherdichten (rot) und volumetrische Energiespeicherdichten (blau) der Materialien ausgehend von CPG₅₀. Werte von bei 84 % relativer Feuchte vermessenen Proben sind durch durchgängige Balken und bei 60 % relativer Feuchte durch schraffierte Balken dargestellt.

Für die SrCl₂-haltigen Proben ist jedoch ein gegenläufiger Trend erkennbar. Das liegt an dem sehr geringen Porenvolumen von 0.09 cm³·g⁻¹, welches das CPG_{50-PT} für das entsprechende Salz zur Verfügung stellt. Das über Quecksilberporosimetrie ermittelte Porenvolumen der Probe CPG₅₀ beträgt 1.10 cm³·g⁻¹. Somit wurde über einen *incipient wetness* Ansatz deutlich weniger Salz imprägniert, weshalb die Adsorption in den Mesoporen der Probe CPG_{50-PT} den hauptsächlichen Beitrag zur Energiespeicherdichte liefert. Das Material CPG_{50-PT} liefert auch die höchste gravimetrische Energiespeicherdichte von 1.04 kJ·g⁻¹. Da zusätzlich die kleinen Mesoporen bei einer Messung mit einer relativen Feuchte von 60 % einen deutlich geringeren Beitrag zur Energiespeicherdichte leisten als bei einer relativen Feuchte

von 84 %, liegen die ermittelten Energiespeicherdichten des Materials $\text{CPG}_{50\text{-PT-SrCl}_2\text{-5}}$ auch insgesamt niedriger, als die des $\text{CPG}_{50\text{-SrCl}_2\text{-5}}$. Das steht im Einklang mit den Ergebnissen der ermittelten Wärmeflusskurven der Materialien. Mit diesen Materialien konnten Volumetrische Energiespeicherdichten von bis zu $0.76 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ erzielt werden.

Für die aluminiumhaltigen pseudomorph transformierten Materialien wurde bereits in der Diskussion der entsprechenden Wärmeflusskurven kein großer Zugewinn für die Energiespeicherdichten vermutet. In Abbildung 160 sind die gravimetrischen und volumetrischen Energiespeicherdichten zusammengefasst.

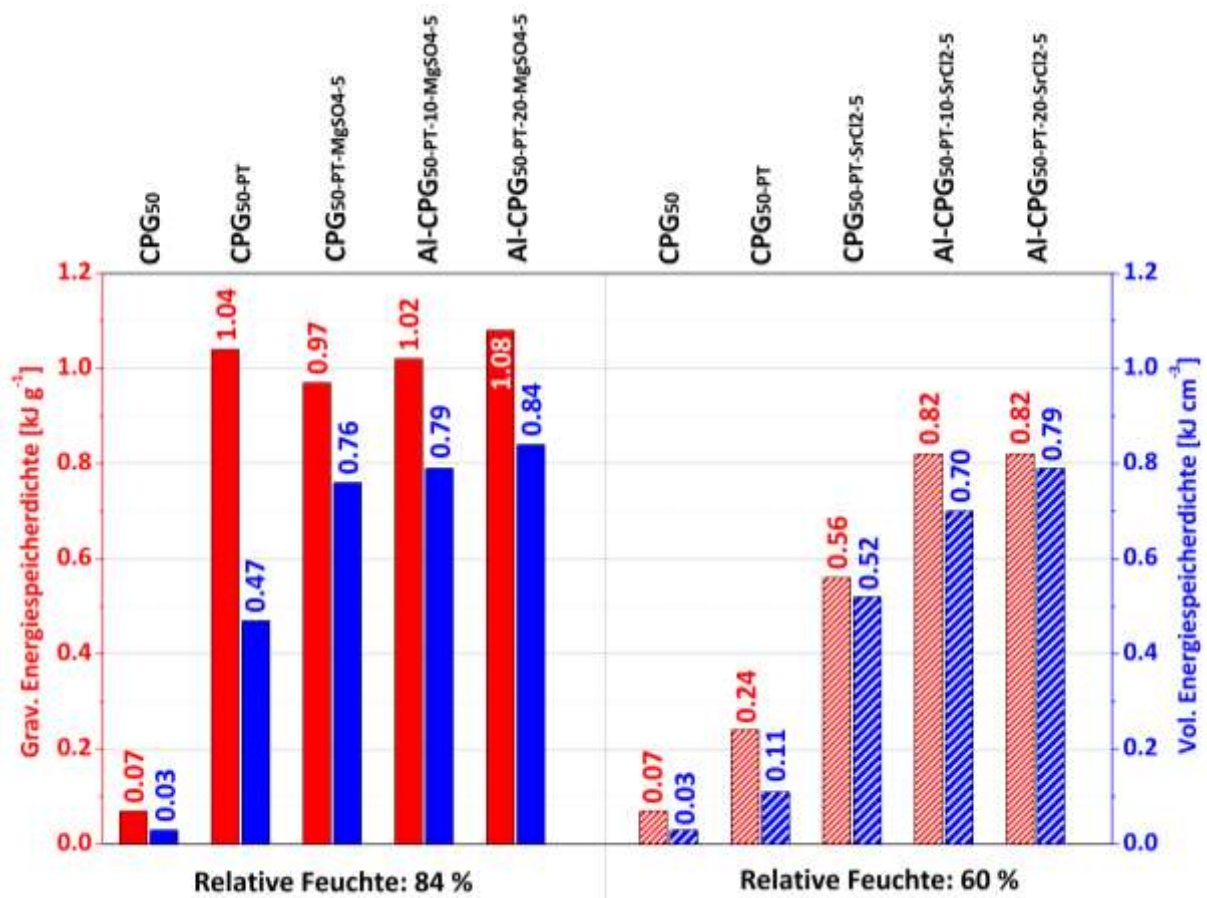


Abbildung 160: Gravimetrische Energiespeicherdichten (rot) und volumetrische Energiespeicherdichten (blau) der Materialien ausgehend von CPG_{50} inklusive aluminiumhaltigen pseudomorph transformierten Proben. Werte von bei 84 % relativer Feuchte vermessenen Proben sind durch durchgängige Balken und bei 60 % relativer Feuchte durch schraffierte Balken dargestellt.

Für die Proben $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-10-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{Al-CPG}_{50\text{-PT-20-MgSO}_4\text{-5}}$ wurde gegenüber der Probe $\text{CPG}_{50\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ eine geringe Erhöhung der Energiespeicherdichten erzielt. Der Unterschied der entsprechenden strontiumchloridhaltigen Proben ist deutlich größer. Der Grund hierfür wurde bereits in der Diskussion der Wärmeflusskurven

4 Ergebnisse und Diskussion

aufgeführt. Das Porenvolumen der großen Mesoporen von CPG_{50-PT} liegt bei 0.09 cm³·g⁻¹, das des Al-CPG_{50-PT-10} bei 0.25 cm³·g⁻¹ und das des Al-CPG_{50-PT-20} bei 0.41 cm³·g⁻¹. Somit ist eine Erhöhung der Energiespeicherdichten aufgrund der unterschiedlichen Porenvolumina zu erwarten gewesen. Der Effekt ist bei den strontiumchloridhaltigen Proben deutlich ausgeprägter, weil der Beitrag der kleinen Mesoporen durch die Messungen bei 60 % relativer Feuchte deutlich geringer ist, da vermutlich bei einer Feuchte von 60 % weniger Wasser in den Mesoporen adsorbiert wird als bei 84 %. Den aluminiumhaltigen Proben konnte so kein direkter Benefit in Bezug auf die Energiespeicherdichten zugesprochen werden.

Auch die Proben ausgehend von CPG₁₅₇ zeigen in Hinblick auf die Energiespeicherdichten ein Verhalten, welches bereits in den Wärmeflusskurven diskutiert wurde (Abbildung 161).

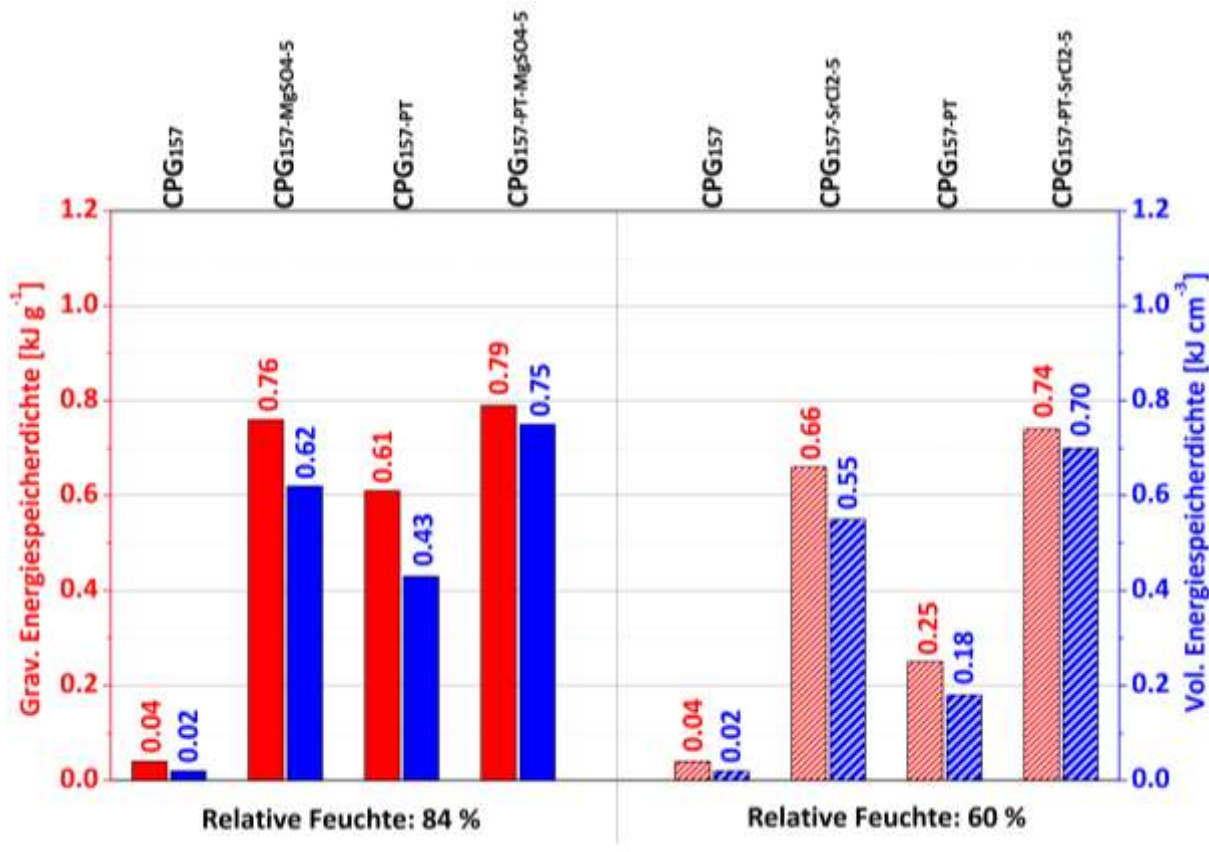


Abbildung 161: Gravimetrische Energiespeicherdichten (rot) und volumetrische Energiespeicherdichten (blau) der Materialien ausgehend von CPG₁₅₇. Werte von bei 84 % relativer Feuchte vermessenen Proben sind durch durchgängige Balken und bei 60 % relativer Feuchte durch schraffierte Balken dargestellt.

Das CPG₁₅₇ hat unter den Ausgangsgläsern das geringste Porenvolumen von 0.62 cm³·g⁻¹. Somit konnte auch deutlich weniger Salz in die Porenstruktur des

Materials imprägniert werden. Außerdem führte eine vollständige pseudomorphe Transformation ($\text{CPG}_{157\text{-PT-2}}$) zum kompletten Anschwellen der Porenstruktur des Ausgangsglases, weshalb das partiell pseudomorph transformierte Material $\text{CPG}_{157\text{-PT}}$ für die kalorimetrischen Experimente verwendet wurde. Das Makroporenvolumen des $\text{CPG}_{157\text{-PT}}$ beträgt $0.33 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Aufgrund der partiellen pseudomorphen Transformation und der geringen Porenvolumina wurden keine besonders hohen Energiespeicherdichten für die Materialien erzielt. Allerdings wird auch der Benefit eines pseudomorph transformierten Trägermaterials in den Energiespeicherdichten der Materialien $\text{CPG}_{157\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{CPG}_{157\text{-PT-SrCl}_2\text{-5}}$ im Vergleich zu den Proben $\text{CPG}_{157\text{-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{CPG}_{157\text{-SrCl}_2\text{-5}}$ deutlich. So wurden gravimetrische Energiespeicherdichten von $0.79 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ für $\text{CPG}_{157\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ und $0.74 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ für $\text{CPG}_{157\text{-PT-SrCl}_2\text{-5}}$ und volumetrische Energiespeicherdichten von $0.75 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ respektive $0.70 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ erzielt.

Auch das Porenvolumen der Makroporen des Ausgangsglases CPG_{250} unterscheidet sich von den bereits diskutierten und ist mit $1.57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ deutlich größer, weshalb eine größere Menge an Salz in die Porenstruktur imprägniert werden konnte. Für die Probe CPG_{250} wurde ein partiell pseudomorph transformiertes Material $\text{CPG}_{250\text{-PT}}$ und ein vollständig pseudomorph transformiertes Material $\text{CPG}_{250\text{-PT-2}}$ mit Magnesiumsulfat bzw. Strontiumchlorid imprägniert und kalorimetrisch untersucht. In Abbildung 162 sind die Energiespeicherdichten zusammengefasst aufgetragen.

4 Ergebnisse und Diskussion

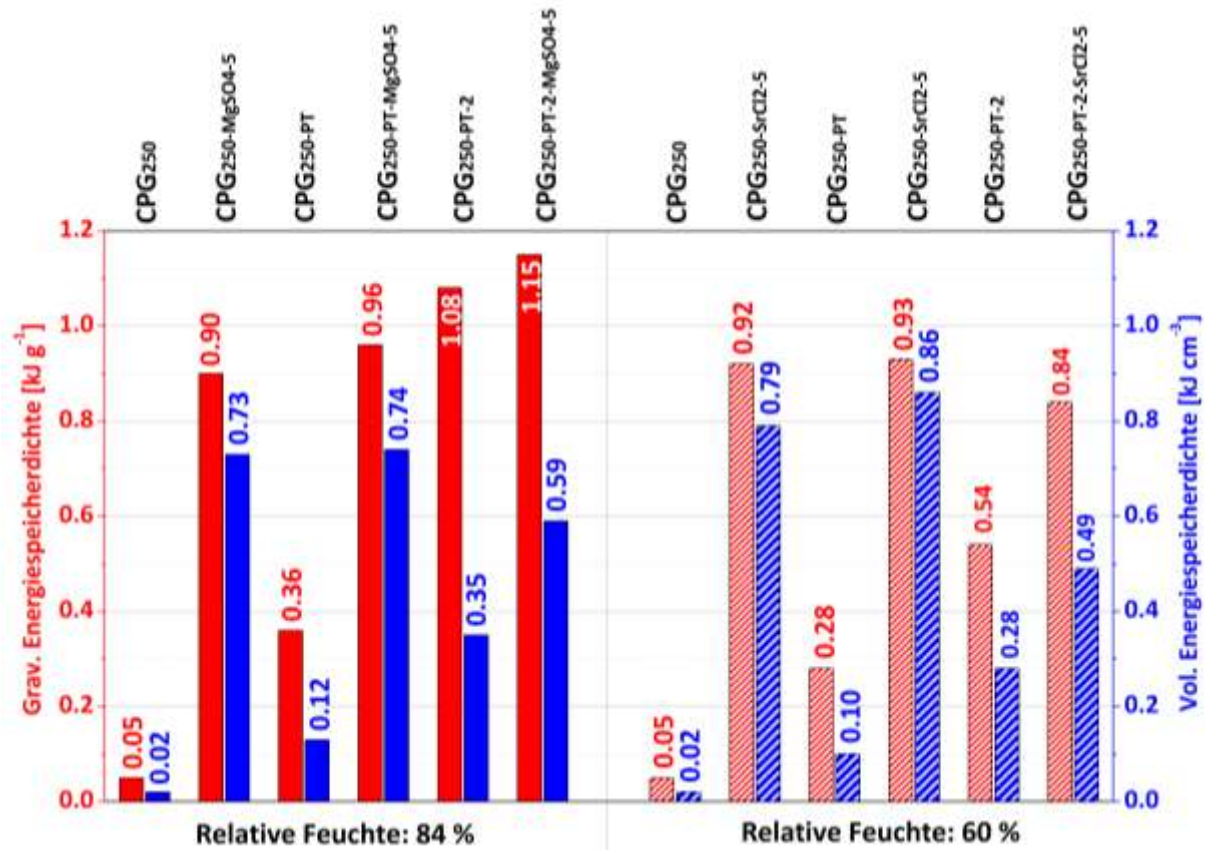


Abbildung 162: Gravimetrische Energiespeicherdichten (rot) und volumetrische Energiespeicherdichten (blau) der Materialien ausgehend von CPG₂₅₀. Werte von bei 84 % relativer Feuchte vermessenen Proben sind durch durchgängige Balken und bei 60 % relativer Feuchte durch schraffierte Balken dargestellt.

Das Porenvolumen der Makroporen des CPG₂₅₀-PT beträgt $1.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und das des CPG₂₅₀-PT-2 $0.68 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Aufgrund der Porenvolumina war zu erwarten, dass das Material CPG₂₅₀-PT aus volumetrischer Sicht die größten Energiespeicherdichten liefert, wie es hier der Fall ist. Allerdings sind die Unterschiede nur gering, da der Beitrag der Mesoporen des partiell pseudomorph transformierten Trägermaterials gering ist. Die imprägnierten vollständig pseudomorph transformierten Materialien CPG₂₅₀-PT-2-MgSO₄-5 und CPG₂₅₀-PT-2-SrCl₂-5 haben deutlich geringere Makroporenvolumina und entsprechend geringere volumetrische Energiespeicherdichten. Die gravimetrischen Energiespeicherdichten der imprägnierten vollständig pseudomorph transformierten Materialien sind vergleichsweise hoch. So ist die gravimetrische Energiespeicherdichte von CPG₂₅₀-PT-2-MgSO₄-5 mit $1.15 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ die höchste in dieser Auftragsung. Das liegt hauptsächlich an dem hohen Beitrag der Adsorption von Wasser in den Mesoporen, welcher auch im vollständig pseudomorph transformierten Trägermaterial CPG₂₅₀-PT-2 deutlich zu sehen ist. Da der Beitrag bei

einer relativen Feuchte von 60 % geringer ausfällt, ist die gravimetrische Energiespeicherdichte des $\text{CPG}_{250\text{-PT-2-SrCl}_2\text{-5}}$ mit $0.84 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ auch etwas geringer als für die anderen mit Strontiumchlorid imprägnierten Materialien. Für die imprägnierten partiell pseudomorph transformierten Proben $\text{CPG}_{250\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}}$ und $\text{CPG}_{250\text{-PT-SrCl}_2\text{-5}}$ konnten volumetrische Energiespeicherdichten von $0.74 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ respektive $0.86 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ erzielt werden.

Die aus volumetrischer Sicht besten Ergebnisse wurden mit den Materialien ausgehend von CPG_{340} erzielt. Die zusammengefassten Energiespeicherdichten sind in Abbildung 163 dargestellt.

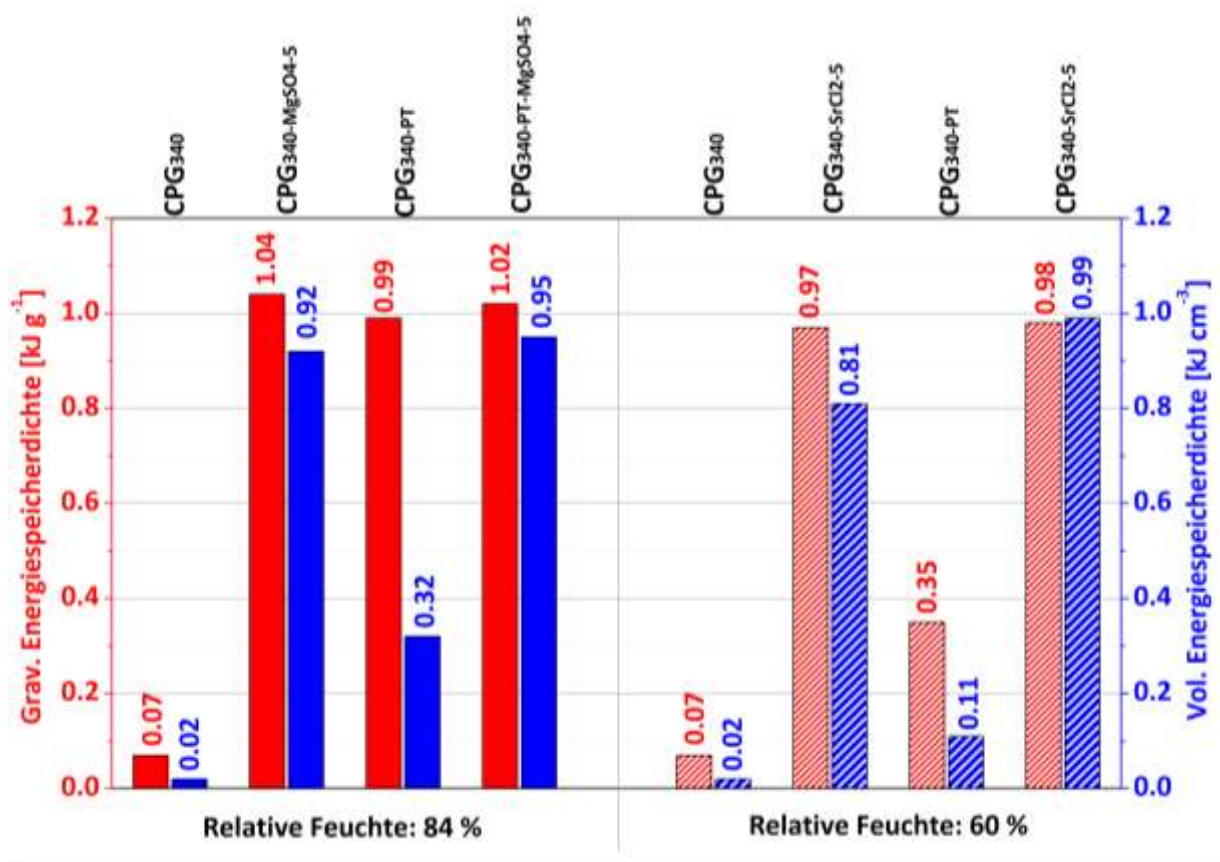


Abbildung 163: Gravimetrische Energiespeicherdichten (rot) und volumetrische Energiespeicherdichten (blau) der Materialien ausgehend von CPG_{340} . Werte von bei 84 % relativer Feuchte vermessenen Proben sind durch durchgängige Balken und bei 60 % relativer Feuchte durch schraffierte Balken dargestellt.

Die sehr großen Makroporenvolumina des Ausgangsglases CPG_{340} von $2.01 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ und des pseudomorph transformierten Trägermaterials $\text{CPG}_{340\text{-PT}}$ von $1.26 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ sind mit großer Wahrscheinlichkeit ausschlaggebend für die besonders guten erzielten volumetrischen Energiespeicherdichten. Schon für die nicht pseudomorph transformierten Materialien konnten sehr hohe volumetrische Energiespeicherdichten

4 Ergebnisse und Diskussion

von $0.92 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ für das $\text{CPG}_{340}\text{-MgSO}_4\text{-5}$ bzw. $0.81 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ für das $\text{CPG}_{340}\text{-SrCl}_2\text{-5}$ erzielt werden. Auch die gravimetrischen Energiespeicherdichten von $1.04 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ respektive $0.97 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ der beiden Materialien sind sehr hoch. Durch die pseudomorph transformierten Pendants wurden die volumetrischen Energiespeicherdichten des $\text{CPG}_{340}\text{-PT-MgSO}_4\text{-5}$ leicht und des $\text{CPG}_{340}\text{-PT-SrCl}_2\text{-5}$ deutlich erhöht. Aus gravimetrischer Sicht ist kaum eine Veränderung zu verzeichnen. Wie schon erwähnt unterliegen die volumetrischen Energiespeicherdichten gewissen Schwankungen, da sie über die Schüttdichten bestimmt wurden, weshalb der Unterschied zwischen den magnesiumsulfathaltigen Proben möglicherweise nicht so hoch ausfällt. Auch hier kann von einem Benefit durch Adsorption von Wasser in den kleinen Mesoporen in den volumetrischen Energiespeicherdichten gesprochen werden.

Insgesamt wurde eine starke Abhängigkeit der Energiespeicherdichten von dem Porenvolumen des Ausgangsglases beobachtet. Ist das Ausgangsporenvolumen höher, kann mehr Salz in die Struktur imprägniert werden. Eine pseudomorphe Transformation verringert dieses Porenvolumen und somit auch die Menge an Salz, die imprägniert werden kann, allerdings werden kleine Mesoporen generiert, die sich in jedem Fall gewinnbringend bezüglich der Energiespeicherdichten zeigen. So können kleine Mesoporen ebenfalls mit Salz gefüllt Wasser absorbieren oder als leere Mesoporen Wasser adsorbieren. Die salzfreien pseudomorph transformierten Trägermaterialien liefern selbst sehr hohe gravimetrische Energiespeicherdichten und liegen häufig in der Nähe ihrer imprägnierten Pendants. Die Kinetik unterscheidet sich jedoch zwischen der Adsorption von Wasser in Mesoporen und der Hydratation von Salzen. Letztere läuft vollständig über einen längeren Zeitraum ab. Allerdings wird durch die Imprägnierung der Poren der Trägermaterialien das Gesamtvolumen, welches die Kompositmaterialien im Vergleich zu den reinen Wirtstrukturen einnehmen, nicht verändert und somit deren Schüttdichte nicht erhöht. Aus diesem Grund sind die volumetrischen Energiespeicherdichten der imprägnierten Materialien deutlich höher. Der Beitrag der Adsorption von Wasserdampf in den kleinen Mesoporen zu den Energiespeicherdichten war bei 84 % relativer Feuchte deutlich höher, als bei 60 %, da vermutlich bei geringeren Feuchten weniger Wasser in den Mesoporen adsorbiert wird. Die Energiespeicherdichten für die magnesiumsulfathaltigen Proben waren entsprechend höher als für die strontiumchloridhaltigen Proben.

Hinsichtlich der verschiedenen Porengrößen der CPGs konnten keine Effekte in Bezug auf die Energiespeicherdichten festgestellt werden, da neben den Porengrößen auch die Ausgangsporenvolumina der CPGs untereinander zu stark variierten. In den Tabellen 37-40 sind auch die Energiespeicherdichten der einfach und zweifach imprägnierten Proben zu sehen. Durch mehrfache Imprägnierung wurden auch der Porenfüllgrad und damit die entsprechenden Energiespeicherdichten erhöht. Alle Diskussionen basieren darauf, dass mit der Ausnahme der Materialien CPG_{250-PT-2-MgSO₄-5} und CPG_{250-PT-2-SrCl₂-5} für alle fünffach imprägnierten Proben ein dem jeweils theoretischen Wert nahezu entsprechender Porenfüllgrad der Makro- bzw. großen Mesoporen aufweisen (Tabellen 27-30).

Mit dem größten Porenvolumen liefern jeweils die Komposite des CPG₃₄₀ und die Komposite des CPG_{340-PT} die besten volumetrischen Energiespeicherdichten von 0.92 kJ·cm⁻³ für die Probe CPG_{340-MgSO₄-5}, 0.81 kJ·cm⁻³ für die Probe CPG_{340-SrCl₂-5}, 0.95 kJ·cm⁻³ für die Probe CPG_{340-PT-MgSO₄-5} und 0.99 kJ·cm⁻³ für die Probe CPG_{340-PT-SrCl₂-5}. Außerdem lagen die gravimetrischen Energiespeicherdichten dieser und auch vieler anderer vermessener Materialien um 1 kJ·g⁻¹ und somit nahe der theoretischen gravimetrischen Energiespeicherdichten der reinen Salze. Diese liegen für die Reaktion von MgSO₄ · 1 H₂O zu MgSO₄ · 7 H₂O bei 1.31 kJ·g⁻¹ und für die Reaktion von SrCl₂ zu SrCl₂ · 6 H₂O bei 1.29 kJ·g⁻¹. Die volumetrischen Energiespeicherdichten liegen für Kompositmaterialien beider Salze mit knapp unter 1 kJ·cm⁻³ deutlich weiter von den theoretischen Werten von 2.28 kJ·cm⁻³ für das Magnesiumsulfat-System und 2.50 kJ·cm⁻³ für das Strontiumchlorid-System entfernt. Wie schon zuvor erwähnt basieren die ermittelten Werte auf den Schüttdichten der Materialien. Die erreichten Werte liegen aus diesem Grund in einem sehr guten Bereich.

Eine Betrachtung der gravimetrischen Energiespeicherdichte könnte von Interesse sein, wenn das Volumen eines Systems eine nebensächliche Rolle spielt, jedoch, wie zum Beispiel beim Transport solcher Systeme, eine begrenzte Last zur Verfügung steht. Für einen stationären Speicher ist eine hohe volumetrische Energiespeicherdichte von Vorteil.

5 Zusammenfassung

Das gesetzte Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Synthese und Charakterisierung neuartiger Kompositmaterialien zur thermochemischen Wärmespeicherung.

Aufgrund ihrer hohen theoretischen Energiespeicherdichten bei der Hydratation wurden die Salze Magnesiumsulfat und Strontiumchlorid als potentielle Materialien ausgewählt. Durch Agglomeration sowie die Ausbildung einer Passivierungsschicht während des Hydratationsprozesses von reinen Salzen wird die Kinetik dieser Hydratationen derart stark gehindert, dass die Reaktion lediglich eine submaximale Ladungsdichte hervorbringt. Aufgrund dessen wurden für dieses Vorhaben poröse Wirtstrukturen für die postsynthetische Imprägnierung mit Salzlösungen synthetisiert und charakterisiert. Durch die Einlagerung von Salzen in Makroporen ist es möglich, die Agglomeration während des Hydratationsprozesses zu verringern oder sogar vollständig zu verhindern.

Ein Ansatz bestand in der Synthese hierarchisch nanoporöser inverser Kohlenstoff-Opale, welcher über einen Exotemplatansatz realisiert wurde. Als Exotemplate wurden zu diesem Zweck monodisperse sphärische PMMA-Partikel mit verschiedenen Partikelgrößen von 1090 ± 38 nm und 467 ± 16 nm hergestellt. Ziel hierbei war es eine möglichst dichte Kugelpackung für die Verwendung als Exotemplat zu erzeugen, weshalb verschiedene Sedimentationsexperimente durchgeführt wurden. Mit einer Dauer von nur wenigen Tagen erwies sich der Einsatz einer Zentrifuge als sehr zeit-effektive Methode. Ein Sedimentationsprozess unter Ruhe durch Nutzung der Schwerkraft war mit einer Dauer von mehreren Wochen zwar deutlich zeitaufwendiger, lieferte jedoch im Hinblick auf die Dichte der entstehenden Packung deutlich bessere Resultate. Anschließend wurden die erhaltenen kolloidalen PMMA-Kristalle über einen erarbeiteten thermischen Prozess gesintert und mit einem wässrigen Resol-haltigen Präkursor vollständig imprägniert. Im Rahmen weiterer thermischer Schritte wurde der Präkursor thermopolymerisiert, wodurch er eine feste Struktur erlangte. Eine letzte thermische Behandlung unter Stickstoff-Atmosphäre lieferte durch Calcination des Exotemplates und Carbonisieren des Präkursors hierarchisch nanoporöse inverse Kohlenstoff-Opale mit hochgeordneter Makroporosität. Eine Besonderheit dieses Prozess ist die Durchführung ohne den Einsatz der gefährvollen Flusssäure, welche bei der Verwendung von

Silicamaterialien als Exotemplat häufig Verwendung findet. Die Makroporengrößen der Kohlenstoffe betragen 744 ± 43 nm bzw. 271 ± 18 nm, wobei die Makroporenvolumina bei $1.88 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bzw. $1.43 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ lagen. Die Materialien wiesen durch die Carbonisierung zudem Mikro- und kleine Mesoporen auf. Die BET-Oberflächen lagen bei $421 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bzw. $387 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Bei selektiver Füllung von Makroporen durch die entsprechenden Salze könnten zusätzliche Mikro-/Mesoporen den Wasserdampftransport begünstigen. Außerdem kann Wasserdampf in den Mikro-/Mesoporen adsorbiert werden, wodurch weitere enthalpische Energie freigesetzt werden kann. Um im Zuge dessen die Porosität der inversen Kohlenstoff-Opale anzupassen, wurden KOH-Aktivierungsexperimente durchgeführt. Im Rahmen dieser Experimente wurden die Kohlenstoffe mit KOH versetzt und anschließend thermisch behandelt. Dies hat zur Folge, dass Kohlenstoffatome sowohl über chemische Redoxprozesse als auch physikalische Prozesse abgetragen werden. Diese Behandlung resultierte in einer Änderung der Porosität im Bereich der Mikroporen, der kleinen Mesoporen und der Makroporen. Durch Anpassung der eingesetzten KOH-Menge konnten die Porenvolumina und Oberflächen aller vorhandenen Poren gezielt gleichzeitig und in signifikanter Weise verändert werden. In der Tat war es möglich, eine Steigerung des Makroporenvolumens auf über $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und der BET-Oberflächen auf über $2800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ zu realisieren. Die Makroporenstruktur blieb nach der KOH-Aktivierung erhalten, wobei jedoch domänenweise Brüche, Risse und Deformationen der Struktur entstanden, deren Ausmaß mit Erhöhung der KOH-Menge stieg. Die strukturelle Integrität der inversen Kohlenstoff-Opale litt durch die KOH-Aktivierung, weshalb bereits leichte Berührungen die Gefahr eines Bruches mit sich brachten. Die beiden synthetisierten Kohlenstoffe zeigten für die durchgeführten Experimente die gleichen Trends.

In einem weiteren Ansatz wurden CPGs mit monomodalen Porengrößenverteilungen und verschiedenen Porengrößen zwischen 41 nm und 340 nm untersucht. Um zusätzlich kleine Mesoporen zu schaffen, wurden Experimente zur pseudomorphen Transformation durchgeführt. Durch die pseudomorphe Transformation der CPGs mit CTAOH wurde aus unporösen Wänden poröser Gläser eine hochporöse MCM-41-Struktur gebildet. Durch Dichteunterschiede kam es zu einer Schwellung der Wände, welche durch die Makroporen des Ausgangsglases kompensiert wurde. Bei zu geringem Porenvolumen erfolgt bei hohen Transformationsgraden ein komplettes Zuschwollen der Ausgangsporen. Die Morphologie der Glaspartikel blieb nach der

5 Zusammenfassung

pseudomorphen Transformation erhalten. Dabei konnte der Transformationsgrad durch die Menge an zugesetzter CTAOH-Lösung kontrolliert werden. Somit gelang es, über den Einsatz der CTAOH-Lösung die zusätzliche Mesostrukturierung, die sich auf Kosten der Porosität des porösen Ausgangsglases bildet, kontrolliert einzustellen. Die Anwendung dieses Verfahrens resultierte in einer erfolgreichen postsynthetischen Transformation der zunächst porösen Gläser zu hierarchisch strukturierten porösen Gläsern.

Zusätzlich wurde die pseudomorphe Transformation eines porösen Glases unter Verwendung einer CTAOH-Lösung und der Zugabe von Natriumaluminiumoxid erfolgreich durchgeführt, wobei nachweislich ein partieller Einbau von Aluminiumionen in die ausgebildete MCM-41-Struktur erfolgte. Im Zuge dessen kam es jedoch auch in Nebenphasen zur Ausbildung anderer Aluminiumspezies. Mit den Aluminiumionen in der MCM-41-Struktur der pseudomorph transformierten porösen Gläser entstehen BRØNSTED-Säure-Zentren, welche die Materialien hydrophiler machen, wodurch eine Adsorption von Wasserdampf bei geringeren relativen Feuchten begünstigt wird. Durch eine solche Modifikation könnten die Materialien Anwendungsbereiche bedienen, in denen nur geringe relative Feuchten verfügbar sind.

Weiterhin wurden die generierten Wirtstrukturen postsynthetisch mit Magnesiumsulfat- bzw. Strontiumchlorid-Lösungen imprägniert. Um das Gelingen der Imprägnierung der inversen Kohlenstoff-Opale zu gewährleisten, wurden die exakten Einstellungen diverser Parameter in zahlreichen Vorversuchen optimiert. Als geeignetste Methode erwies sich ein *wet impregnation* Ansatz bei einer Temperatur von 70 °C und einer Behandlung mit Mikrowellen bei 300 W für 1 Stunde. Ohne den Einsatz äußerer Energieeinflüsse war es nicht möglich, die Poren der inversen Kohlenstoff-Opale erfolgreich zu imprägnieren. Trotz hoher Energieeinwirkung erfolgte die Mikrowellenbehandlung schonend, wodurch die verwendeten Monolithe intakt blieben und die besten Ergebnisse für die Porenfüllgrade lieferten. Die Imprägnierung der inversen Kohlenstoff-Opale mit wässrigen Salzlösungen erwies sich im weiteren Verlauf der Arbeit als überaus komplex. Die mangelnde Präzision der Bestimmung der Porenfüllgrade verhinderte das Herausarbeiten von Trends für die verschiedenen Materialien. Eine selektive Porenfüllung der Makroporen konnte nicht festgestellt werden.

Die postsynthetische Imprägnierung der CPG-Materialien mit Magnesiumsulfat- bzw. Strontiumchlorid-Lösungen erwies sich aufgrund der höheren Polarität als ergiebiger. Ein *incipient wetness* Ansatz unter der Verwendung eines Rotationsverdampfers konnte einfach und hocheffizient durchgeführt werden. Im Zuge dessen wurde der Druck bei gleichbleibender Temperatur von 40 °C und ständiger Rotation sukzessive in 10 Minuten-Intervallen um 200-300 mbar reduziert. Bei einem Minimaldruck von etwa 10 mbar wurde weiterhin etwa 15 Minuten lang bei konstanter Temperatur rotiert. Dieser letzte Schritt diente der Befreiung der enthaltenen Komposite von letzten Wasserresten, um Raum für eine erneute Imprägnierung zu schaffen und somit den Porenfüllgrad zu steigern. Unter Anwendung dieses simplen Verfahrens war es möglich, über fünf Imprägnierungsschritte Kompositmaterialien mit Porenfüllgraden von über 90 % bezogen auf $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zu generieren.

Alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Materialien wurden außerdem kalorimetrisch vermessen. Unabhängig von der Materialklasse wurde festgestellt, dass das alleinige Vorhandensein von Mikro- und kleinen Mesoporen einen großen Beitrag zur messbaren Energiespeicherdichte leistet. Aus gravimetrischer Sicht lieferten die reinen Wirtstrukturen mit Mikro- und kleinen Mesoporen unabhängig von der Materialklasse ähnlich positive Werte wie die der Kompositmaterialien von über $1 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, welche in der Nähe der theoretisch maximalen gravimetrischen Energiespeicherdichten von $1.31 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ für die Reaktion von $\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und $1.29 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ für die Reaktion von SrCl_2 zu $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ liegen.

Für die inversen Kohlenstoff-Opale konnten keine volumetrischen Speicherdichten in Bezug auf die Schüttdichte bestimmt werden. Über die ermittelten volumetrischen Speicherdichten der CPG-Proben war es möglich verschiedene Effekte zu erarbeiten. Die Porenvolumina der CPGs sind für die Energiespeicherdichten von enormer Bedeutung. Zudem spielt das Vorhandensein von Mesoporen eine entscheidende Rolle. Bei den CPGs geht eine Abnahme des Makroporenvolumens mit einer Zunahme des Mesoporenvolumens durch die pseudomorphe Transformation einher. Trotz der Abnahme des Makroporenvolumens liefern Kompositmaterialien aus pseudomorph transformierten CPGs und Salzen höhere volumetrische Energiespeicherdichten, als ihre unbehandelten Pendants. Zum einen weist ein Mesoporensystem eine verbesserte Gasdiffusion auf, während die Wirtstruktur selbst via Wasserdampfsorption in den Mesoporen einen zusätzlichen

5 Zusammenfassung

enthalpischen Beitrag leistet. Allerdings ist dieser Beitrag außerdem abhängig von der relativen Feuchte, welche für die Messung von MgSO_4 -haltigen und SrCl_2 -haltigen Materialien unterschiedlich war. Ein größeres Porenvolumen resultierte bei gleichbleibendem Porenfüllgrad generell in einer höheren volumetrischen Energiespeicherdichte, da die Wirtstrukturen somit eine höhere Kapazität für die Aufnahme des Salzes aufweisen. Aus dem gleichen Grund führten auch mehrfache Imprägnierungen zu erhöhten Energiespeicherdichten. Eine Abhängigkeit der Porengröße konnte aufgrund der großen Komplexität nicht erarbeitet werden. Die besten volumetrischen Energiespeicherdichten sind mit nahezu $1 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ für beide Salze deutlich von den theoretischen Werten von $2.28 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ für das MgSO_4 -System und $2.50 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ für das SrCl_2 -System entfernt. Allerdings sind die ermittelten Speicherdichten auf die Schüttdichten der Materialien bezogen, welche realistischer hinsichtlich praktischer Anwendungen sind. Aufgrund dessen liegen die erzielten Werte in einem Bereich, der durchaus als sehr gut einzustufen ist.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte das Ziel der Synthese und Charakterisierung neuartiger Kompositmaterialien für die thermochemische Wärmespeicherung erfolgreich umgesetzt werden. Die hohen ermittelten Energiespeicherdichten zeigen das enorme Potential solcher Materialien. Neben Versuchen zur Zyklisierung der Kompositmaterialien sollten ausblickend Experimente in einem technischen Maßstab erfolgen, um ihr Leistungsvermögen für die thermochemische Wärmespeicherung zu verifizieren. Außerdem könnten die Wirtstrukturen mit weiteren Salzsystemen imprägniert werden, um die Tauglichkeit entsprechender Kompositmaterialien zu erforschen.

6 Summary

The aim of this present work has been the synthesis and characterization of novel composite materials for thermochemical heat storage. Due to their high theoretical energy storage densities during the process of hydration, magnesium sulfate and strontium chloride have been chosen as potential materials to serve this purpose. The use of bulk salts impedes the hydration process due to agglomeration and the formation of a passivation layer, which strongly impedes the hydration kinetic. Therefore it is impossible to generate the maximum theoretical energy storage densities. On this account porous host materials have been synthesized and characterized with the intention of post synthetic impregnation with salt solutions. Due to their specific properties in respect of hydration, the storage of salts in macropores is able to lower or even prevent potential agglomerations.

One method was the synthesis of hierarchically nanoporous inverse carbon opals which has been realized with an exotemplate approach. Therefore monodisperse spherical PMMA particles with different particle sizes of 1090 ± 38 nm and 467 ± 16 nm have been produced. Different experiments on the sedimentation of these particles have been performed to achieve a close packing of the spheres which then serves as an exotemplate in the following experiments. The application of a centrifuge provides a relative time-efficient way (few days) to achieve that. Utilizing gravitation with regard to a motionless sedimentation process is far more time-consuming (several weeks) but provides significantly better results relating to the packing of the spheres. After thermal sintering by a specifically developed process, the colloidal PMMA crystals have been fully impregnated using an aqueous resolic precursor. A solidification of the precursor occurred after further thermal steps. The last thermal process has been performed in a nitrogen atmosphere which leads to the calcination of the exotemplate and the carbonization of the precursor yielding hierarchically nanoporous inverse carbon opals with highly ordered macroporosity. A special feature of this approach is the avoidance of the utilization of hazardous hydrofluoric acid, which is often applied when silica based exotemplates are used. The macropore sizes of the carbons were 744 ± 43 nm and 271 ± 18 nm and their macropore volumes were $1.88\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ and $1.43\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. The materials displayed micro- and small mesopores. The BET surface area was $421\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and $387\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

6 Summary

With a selective filling of the macropores with salts the additional micro- and mesopores could be beneficial for the gas diffusion. In addition adsorption of water vapor in the micro- and mesopores could provide a second enthalpic process to the hydration of salts. In respect of this effect the porosity of the inverse carbon opals has been adjusted by performing various KOH activation experiments. Therefore the carbons have been mixed with KOH followed by a thermal treatment. Hence carbon atoms have been removed from the inverse carbon opals by chemical redox reactions and physical processes. As a result the porosity in the micro-, meso- and macropore range has been modified. Consequently, it was possible to precisely increase both the pore volumes as well as their surface areas in a significant manner, by adjusting the amount of utilized KOH. This has led to an achieved increase of the macropore volume to over $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ and the BET surface area to over $2800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. While the majority of the macro pores maintained their structural integrity after being activated with KOH, some domains exhibited fractions, cracks and deformations. The number of affected domains increased with the amount of used KOH (in a dose-dependent manner). Consequently, the use of high amounts of KOH has led to an impairment of the structural integrity of the inverse carbon opals, as even light physical contact was sufficient to cause structural damage. Both synthesized carbons showed the same trends towards the performed experiments.

In a different approach CPG materials with monomodal pore size distributions and different pore sizes between 41 nm and 340 nm have been investigated. In their basic state, CPG materials do not feature micro- or mesopores, which necessitated the performance of pseudomorphic transformation experiments. The pseudomorphic transformation of CPG materials with CTAOH leads to a rearrangement of the nonporous walls to a highly porous MCM-41 structure. The change of the density results in a swelling of the pore walls which is compensated by the macropores of the CPG material. Using CPG materials with a very low pore volume will cause a complete closing of the macropores due to the occurring swelling at a high degree of transformation. The morphology of the glass particles remained unchanged after performing the pseudomorphic transformation. It was possible to adjust the degree of transformation by modulation of the amount of CTAOH: the more CTAOH, the higher the degree of transformation. Consequently, the formation of the additional meso structure was controlled by the amount of CTAOH at the expense of the initial

porosity of the CPG material. Finally, hierarchically porous glasses have been successfully obtained by applying this particular post synthetic approach.

Furthermore a pseudomorphic transformation approach of a CPG using CTAOH and sodium aluminum oxide has been performed. This approach resulted in a verified partial incorporation of aluminum ions in the generated MCM-41 structure. However, this also led to the formation of non-framework. With aluminum ions in the MCM-41 structure, a BRØNSTED acidity is generated, which makes the materials more hydrophilic and consequently allows the adsorption of water vapor at lower relative humidity. Accordingly, such modifications might assist in the operation of certain applications, where only a low relative humidity is available.

All of the synthesized host materials have been impregnated with magnesium sulfate and strontium chloride solutions. Preliminary experiments with variously manipulated parameters have been performed for the impregnation of the inverse carbon opals. The most efficient method was shown to be a wet impregnation approach at a temperature of 70 °C, using microwaves at 300 W for 1 hour. The impregnation of the inverse carbon opals was not successful without any external energetic source. Despite the high energy the microwaving process did not affect the structural integrity of the inverse carbon opals in a negative way. Additionally this method yielded the highest degree of pore filling. In the further course of the experiments, the impregnation of inverse carbon opals turned out to be extremely complex. The determination of the degree of pore filling was highly inaccurate, which prevented the detection of potential trends for the different materials. A selective filling of macropores was not observed.

Due to their higher polarity, the post synthetic impregnation of CPG materials with magnesium sulfate and strontium chloride solutions turned out to be highly rewarding. An incipient wetness approach using a rotary evaporator presented a highly efficient way with a very easy handling. For this purpose the pressure has been reduced successively by 200-300 mbar every 10 minutes at constant temperature of 40 °C and continual rotation. At a minimal pressure of 10 mbar, the rotation continued for approximately another 15 minutes at consistent temperature. With this last step the extent water has been removed from the composite materials to create room for another impregnation to increase the degree of filling. After five steps of impregnation with this simple approach composite materials with filling

6 Summary

degrees of 90 °% with regard to $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ have been generated.

Furthermore, every synthesized material has been investigated by execution of calorimetric measurements. It was observed that the presence of micro- and small mesopores greatly contributed to the measurable storage density, independently of the material class. From a gravimetric point of view, the pure host materials containing micro- and small mesopores revealed very similar values for the energy storage density as their corresponding composite materials of up to more than $1 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$. This value is close to the theoretical maximum gravimetric energy storage density of the reaction of $\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ to $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ and SrCl_2 to $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ which is $1.31 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ and $1.29 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ respectively.

For the inverse carbon opals no volumetric energy storage density could be defined in respect of the bulk density. The volumetric energy storage densities of the CPG samples displayed different effects. Apparently, the pore volumes of the CPG materials present a highly important factor of influence. Furthermore, the existence of mesopores constitutes another determining factor. Through pseudomorphic transformation, the building of a mesoporous framework and thus the increase of the mesopore volume is accompanied by the decrease of the macropore volume. Despite the decrease of the macropore volume, the composite materials consisting of pseudomorphic transformed CPG materials and salts showed higher volumetric energy storage densities than their untreated counterparts. Firstly the gas diffusion is improved due to the mesoporous framework and secondly the host material provides an enthalpic process itself, due to water vapor sorption in its mesopores. However this contribution is dependent on the relative humidity which differs for the measurement of samples containing magnesium sulfate and strontium chloride. Generally a higher volumetric energy storage density has been obtained with higher pore volumes when the pore filling degree remains the same, simply because more salt fits into the higher volume of the host structures. This is also why repeated impregnation leads to higher volumetric energy storage densities. A dependence of the pore size could not be found due to the high complexity of these systems. The best achieved volumetric energy storage densities have been almost $1 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ for composites of both used salts. These values are notably lower than the theoretical values of $2.28 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ for the magnesium sulfate system and $2.50 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ for the strontium chloride system. Yet the determined volumetric storage densities are based

on the bulk density of the materials which are more realistic for practical approaches. For this reason the achieved values for the volumetric energy storage densities are in a very good range.

Within the scope of this present work the aim to synthesize and characterize novel composite materials for thermochemical heat storage has been successfully achieved. The high identified energy storage densities show their enormous potential. Perspectively, the investigation of cyclization of the composite materials has to be performed. Furthermore experiments in a technical scale should verify the performance of the produced materials in respect to the thermochemical heat storage. The impregnation of the developed host materials with different salts is another possible field of research, to review the suitability of the corresponding composite materials.

7 Experimenteller Teil

7.1 Messgeräte

7.1.1 Elektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen erfolgten an drei verschiedenen Mikroskopen:

Das Mikroskop des Typs *Leo 1525 Gemini* der Firma *Zeiss* mit einem Feldemitter hatte eine Beschleunigungsspannung von 5 kV. Die Elektronen wurden hierbei mittels *Inlens*-Detektor detektiert.

Das Mikroskop des Typs *EVO-MA 10* der Firma *Zeiss* mit einem thermischen Emitter hatte eine Beschleunigungsspannung von 10 kV. Die Elektronen wurden hierbei mittels Sekundärelektronen-Detektor detektiert.

Das Mikroskop des Typs *HITACHI TM-1000 Tabletop Mikroskop* der Firma *Hitachi* mit einem thermischen Emitter hatte eine Beschleunigungsspannung von 15 kV. Die Elektronen wurden hierbei mittels *back scattered electron*-Detektor detektiert.

Zur Verbesserung der Leitfähigkeit wurden die untersuchten Proben vor der Messung mit Kohlenstoff beschichtet.

EDX-Aufnahmen wurden bei einer Kathodenspannung von 20 kV aufgenommen.

Mit Hilfe des Programms *Image J* wurden anhand der REM-Aufnahmen die Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen bestimmt. Dazu wurden 200-500 Partikel pro Probe vermessen.

7.1.2 Physisorption

Die porösen Proben wurden unter vermindertem Druck (10^{-5} bar) für 20 Stunden bei 120 °C an einer *MasterPrep Degasser-Station* aktiviert.

Die Stickstoff-Physisorptionsmessungen wurden an der *Quadrasorb SI-MP*, *Autosorb-6-MP* und *Quadrasorb-evo* der Firma *Quantachrome* bei -196.15 °C durchgeführt. Die Physisorptionsisothermen wurden in einem Relativdruckbereich von $\frac{p}{p_0} = 0.025$ bis $\frac{p}{p_0} = 0.995$ aufgenommen.

Die Porenvolumina wurden bei einem Relativdruck von $\frac{p}{p_0} = 0.95$ bestimmt

Die Physisorptionsmessdaten wurden mit der Software *ASiQwin 3.0* der Firma *Quantachrome* ausgewertet. Dazu wurde zur Bestimmung des Porenvolumens und der Porengrößenverteilung nach QSDFT folgender Kernel benutzt:

Für Kohlenstoffe: *N₂ at 77 K on carbon (slit pore, QSDFT equilibrium model)*.

Für CPGs: *N₂ at 77 K on silica (cylindrical pore, NLDFT adsorption branch model)*.

Die Wasserdampfsorptionsmessungen wurden an der *VSTAR* und der *Aquadyne DVS* der Firma *Quantachrome* durchgeführt.

7.1.3 Quecksilberporosimetrie

Für die Vermessung der Quecksilberporosimetrie-Proben wurden die Geräte *Poremaster 33* der Firma *Quantachrome* und *Autopore V* der Firma *Micromeritics* verwendet. Nach dem Befüllen eines Dilatometers mit der Probe wurde dieses bei 0.02 mbar für die Niederdruckmessung mit Quecksilber überschichtet. Zur anschließenden Hochdruckmessung wurde das Dilatometer in eine Hochdruckkammer überführt und die Messung wurde bei Drücken von bis zu $8.7 \cdot 10^7$ mbar durchgeführt.

7.1.4 Röntgenpulver-Diffraktometrie

Die Röntgenpulver-Diffraktometrie-Proben wurden an einem *StadiP* der Firma *STOE* vermessen. Dazu wurde eine Cu-K α_1 -Strahlung ($\lambda = 1.54$ nm, 40 kV, 45 mA) verwendet. Die Schrittweite der jeweiligen Messung betrug $2\theta = 0.01^\circ$ und die Messzeit 20 s pro Schritt.

7.1.5 Thermoanalyse

Die thermogravimetrischen Messungen wurden an der *STA 449 F3 Jupiter* der Firma *Netzsch* durchgeführt, die zur anschließenden Messung der Massenspektrometrie an die *QMS 403 Aëolos* der Firma *Netzsch* gekoppelt ist. Die Messungen erfolgten in einer Argon-Atmosphäre mit einem Volumenstrom von $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ und einer Heizrate von $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ bis $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Für die Messungen wurden etwa 20 mg Probensubstanz verwendet.

7.1.6 Kalorimetrie

Für kalorimetrische Untersuchungen wurden Messungen an einem *Setaram C80* mit angeschlossenen *Wetsys* Feuchtegenerator durchgeführt. Dafür wurde eine Gasdurchflusszelle mit einer Flussrate von $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ genutzt.

7.2 Sphärische PMMA-Partikel

7.2.1 PMMA-Partikel mit Durchmessern von etwa 840 μm ¹⁷⁶

Zur Herstellung sphärischer PMMA-Partikel mit Partikeldurchmessern von etwa 1 μm wurden 300 g demineralisiertes Wasser und 600 g Methanol vermengt und unter Rühren bei 200 rpm und 70 °C unter Stickstoffgasstrom von Sauerstoff befreit. Nach 30 Minuten werden 30 g des Gemisches abgetrennt und 9 g PVP darin gelöst. Anschließend wird die PVP-Lösung wieder zurückgeführt. Zusätzlich werden dann 120 g MMA in das Gemisch gegeben und es wurde unter den gleichen Bedingungen bei 70 °C gerührt. Zum Initialisieren der Polymerisation wurden 0.6 g AIBA hinzugegeben. Nach zwei Stunden wurde die Reaktion durch Abkühlen der trüben Suspension auf Raumtemperatur gestoppt. Zuletzt folgte eine Aufarbeitung der Partikel nach Kapitel 7.2.3.

7.2.2 PMMA-Partikel mit Durchmessern von etwa 450 nm¹⁷⁷

Zur Herstellung sphärischer PMMA-Partikel mit Partikeldurchmessern von etwa 450 nm wurden 1500 g demineralisiertes Wasser unter Rühren bei 200 rpm und 70 °C unter Stickstoffgasstrom von Sauerstoff befreit. Nach 30 Minuten wurden 280 g MMA in das Gemisch gegeben und es wurde unter den gleichen Bedingungen bei 70 °C gerührt. Zum Initialisieren der Polymerisation werden 1.4 g AIBA hinzugegeben. Nach zwei Stunden wird die Reaktion durch Abkühlen der trüben Suspension auf Raumtemperatur gestoppt. Zuletzt folgt eine Aufarbeitung der Partikel nach Kapitel 7.2.3.

7.2.3 Aufarbeitung von PMMA-Partikeln

Die erhaltene weiße Suspension wurde durch Zentrifugation bei 10304 g für 15 min vom Lösungsmittel befreit und anschließend durch Dispergieren in demineralisiertem Wasser gefolgt von erneutem Zentrifugieren bei 10304 g für 15 min gewaschen. Diese Prozedur wurde dreimal wiederholt. Die erhaltenen weißen PMMA-Partikel wurden dann in demineralisiertem Wasser für die Synthese von kolloidalen PMMA-Kristallen dispergiert.

7.3 Kolloidale PMMA-Kristalle

Zur Synthese von kolloidalen PMMA-Kristallen wurden die in demineralisiertem Wasser dispergierten PMMA-Partikel mittels feldinduzierter Abscheidung durch Zentrifugation oder Sedimentation angeordnet.

Für die Zentrifugation wurden je 40 mL der wässrigen PMMA-Dispersion in 50 mL Zentrifugenröhrchen gegeben und bei 5 °C bei unterschiedlicher Geschwindigkeit und Zeit zentrifugiert. Nach Beendigung der Zentrifugation wurde sofort der größte Teil des Wassers mit einer Vollpipette entfernt. Im Anschluss wurde das Zentrifugenröhrchen zum Verdampfen des restlichen Wassers für 1 Woche in Ruhe bei Raumtemperatur offen stehen gelassen. Zuletzt wurde der kolloidale PMMA-Kristall bei 50 °C für 24 Stunden getrocknet.

Für die Sedimentation wurde die PMMA-Dispersion in eine Kristallisierschale überführt, die Kristallisierschale abgedeckt und solange bei Raumtemperatur in Ruhe stehen gelassen, bis die PMMA-Partikel vollständig sedimentiert waren. Danach wurde die Abdeckung der Kristallisierschale entfernt und das Wasser durch Ruhen bei Raumtemperatur verdampfen gelassen. Im Anschluss wurde der kolloidale PMMA-Kristall bei 50 °C für 24 Stunden getrocknet.

7.4 Resol-Präkursor

175.2 g Phenol wurde bei 50 °C geschmolzen und mit 37.3 g einer 20%igen Natriumhydroxid-Lösung versetzt. Nach 10 Minuten wurden 301.0 g einer 37%igen Formaldehyd-Lösung hinzugegeben. Danach wurde die farblose Lösung für 90 Minuten auf 70 °C erhitzt. Die erhaltene orangefarbige Lösung wurde mit einer Eiskühlung auf Raumtemperatur gekühlt und mit 1.2 molarer Salzsäure neutralisiert. Anschließend wurde die Lösung eingeeengt, sodass ein rotes, viskoses Harz mit ausgefälltem Natriumchlorid erhalten wurde. Das Harz wurde mit etwas Ethanol verdünnt und anschließend zentrifugiert. Anschließend konnte das Harz durch Dekantieren von dem ausgefällten Natriumchlorid getrennt werden. Das Ethanol wurde dann destillativ vom Harz entfernt. Zur Herstellung des Präkursors wurde das Harz mit Wasser verdünnt und mit Pluronic F127® versetzt, welches dann in der Lösung unter Rühren bei 30 °C gelöst wurde. Das Massenverhältnis des Präkursors betrug 9:3:1 (Harz : Wasser : Pluronic F127®).

7.5 Hierarchisch nanoporöse inverse Kohlenstoff-Opale

7.5.1 Herstellung hierarchisch nanoporöser inverser Kohlenstoff-Opale

Die hergestellten kolloidalen PMMA-Kristalle (in Kapitel 7.3 beschrieben) wurden auf eine Glasoberfläche in einem Abstand von wenigen mm zueinander gelegt. Die Präkursor-Lösung (in Kapitel 7.4 beschrieben) wurde so neben den kolloidalen

7 Experimenteller Teil

PMMA-Kristallen auf der Glasoberfläche verteilt, dass die kolloidalen PMMA-Kristalle vertikal mit der Präkursor-Lösung benetzt waren, jedoch die obere Seite frei von jeglicher Lösung blieb. Durch Kapillarkräfte füllten sich die kolloidalen Kristalle unter den gegebenen Bedingungen vollständig. Die vollständige Füllung konnte optisch durch eine Transparenz der kolloidalen PMMA-Kristalle beobachtet werden. Dieser Vorgang war je nach Größe der kolloidalen PMMA-Kristalle nach 10 Minuten für kleinere kolloidale PMMA-Kristalle und bis nach 3 Stunden für größere abgeschlossen. Die imprägnierten kolloidalen PMMA-Kristalle wurden aus der Präkursor-Lösung entfernt und von Präkursor-Resten auf der Oberfläche vorsichtig mit einem Papiertuch befreit. Anschließend wurden die kolloidalen PMMA-Kristalle bei Raumtemperatur für 18 Stunden getrocknet. Danach folgte eine Thermopolymerisation bei 100 °C für 72 Stunden und anschließend bei 140 °C für 24 Stunden. Die dunkelbraunen harten Komposite wurden zuletzt unter einer Stickstoff-Atmosphäre mit einer Heizrate von 1 °C·min⁻¹ auf eine Temperatur von 450 °C und nach einer Haltezeit von 5 Stunden mit einer Heizrate von 5 °C·min⁻¹ auf eine Temperatur von 900 °C erhitzt. Nach 2 Stunden bei 900 °C wurden die erhaltenen schwarzen hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opale auf Raumtemperatur abkühlen gelassen.

7.5.2 KOH-Aktivierung hierarchisch nanoporöser inverser Kohlenstoff-Opale

750 mg eines hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opals wurden mit 1-25 Gewichtsäquivalenten Kaliumhydroxid und mit der zum Lösen der jeweiligen Menge an Kaliumhydroxid nötigen Menge Wasser versetzt. Die Suspension wurde mit wenigen hundert µg bis einigen mg Ethanol versetzt und homogenisiert. Anschließend wurde die Suspension bis zur Massenkonstanz bei 100 °C getrocknet. Das Gemisch wurde dann unter Stickstoff-Atmosphäre mit einer Heizrate von 12 °C·min⁻¹ auf 900 °C erhitzt und anschließend bei Raumtemperatur auf diese abkühlen gelassen. Die aktivierten hierarchisch nanoporösen inversen Kohlenstoff-Opale wurden im Anschluss mit 200 mL einer 1 molaren Salzsäure, 1,5 L demineralisiertem Wasser sowie 200 mL Ethanol gewaschen und bis zur Massenkonstanz bei 100 °C getrocknet.

7.6 Pseudomorphe Transformation von CPGs

7.6.1 CTAOH-Lösung

250 g des Ionenaustauschers Ambersep 900 wurden in demineralisiertem Wasser zum Quellen aufgeschlämmt und für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Ambersep 900 wurde anschließend filtriert, mit 800 mL einer 0.5 molaren Natriumhydroxid-Lösung versetzt und für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Ambersep 900 erneut filtriert und so lange mit demineralisiertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat pH-neutral war. Zu dem Ambersep 900 wurde 1 L einer wässrigen Lösung, welche 29.1 g CTAB enthielt, gegeben. Das Gemisch wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss filtriert.

7.6.2 CPG zu MCM-41

0.5 g CPG wurden mit 4.2 mL bis 29.4 mL einer CTAOH-Lösung (in Kapitel 7.6 beschrieben) in einem verschließbaren Glas vermengt. Das Glas wurde verschlossen und thermisch bei 120 °C für 96 Stunden frei von Bewegungen behandelt. Anschließend wurde die Dispersion filtriert und mit Ethanol und Wasser gewaschen. Der Feststoff wurde bei 80 °C getrocknet und im Anschluss mit einer Heizrate von 1 °C·min⁻¹ auf 550 °C geheizt. Nach einer Haltezeit von 5 Stunden wurde das Produkt auf Raumtemperatur abkühlen gelassen.

7.6.3 CPG zu Al-MCM-41

Die pseudomorphe Transformation von CPGs zu Al-MCM-41 wurde analog zu der pseudomorphen Transformation von CPGs zu MCM-41 durchgeführt (in Kapitel 7.7.1 beschrieben). Der einzige Unterschied lag in der Zugabe von Natriumaluminiumoxid im initialen Schritt vor der ersten thermischen Behandlung. Die Menge an zugesetztem Natriumaluminiumoxid wurde so gewählt, dass die Reaktion mit Verhältnissen von Si-Atomen zu Al-Atomen zwischen 2:1 bis 50:1 durchgeführt werden konnte.

8 Anhang

8.1 Abbildungen

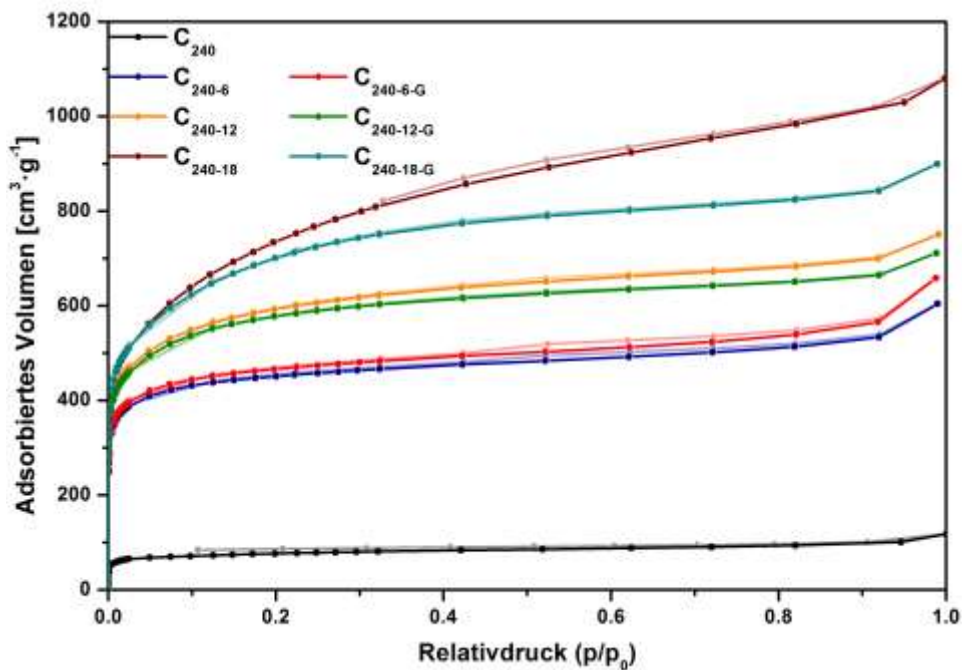


Abbildung A1: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) KOH-aktivierter inverser Kohlenstoff-Opale des inversen Ausgangskohlenstoff-Opals C_{240} .

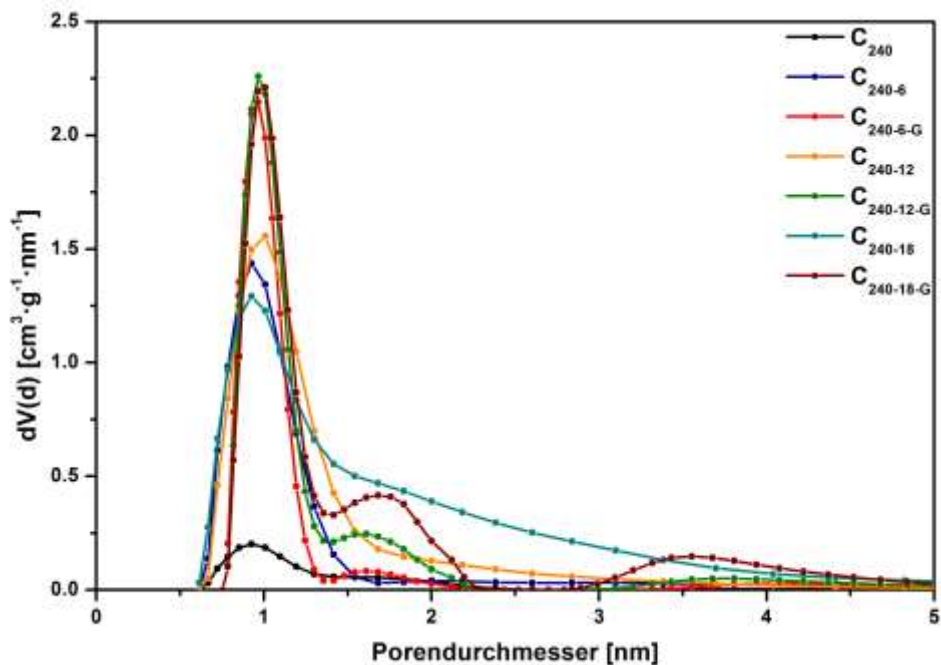


Abbildung A2: Porengrößenverteilungen KOH-aktivierter inverser Kohlenstoff-Opale des inversen Ausgangskohlenstoff-Opals C_{240} ermittelt aus Stickstoff-Physisorptionsmessungen (77 K) mit Hilfe des QSDFT-Kernels N_2 at 77 K on carbon (slit pores, QSDFT equilibrium model).

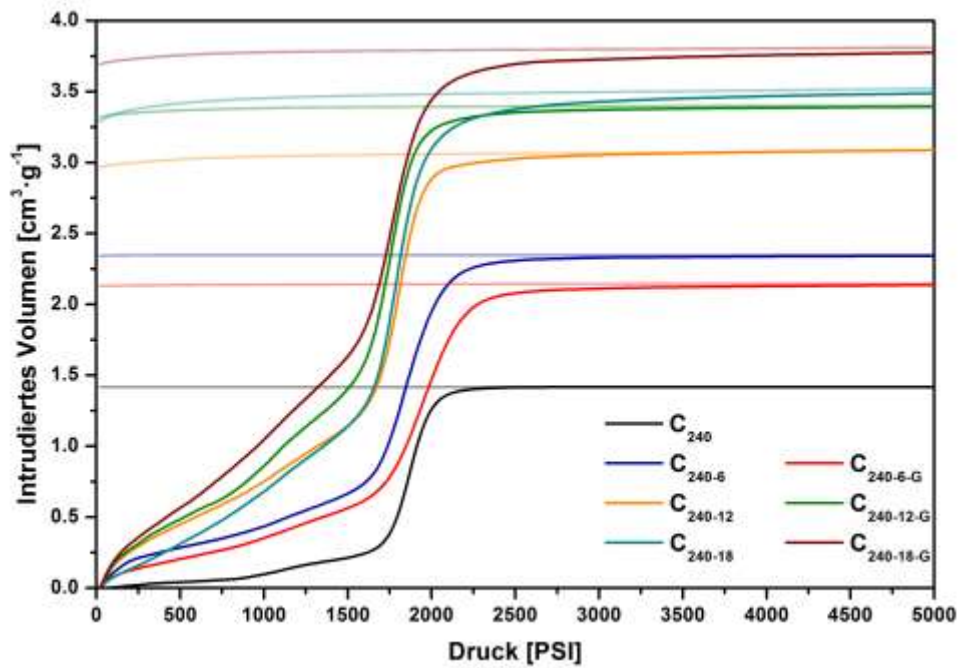


Abbildung A3: Durch Quecksilberporosimetriemessungen erhaltene Infiltrations- und Extrusionskurven KOH-aktivierter inverser Kohlenstoff-Opale des inversen Ausgangskohlenstoff-Opals C₂₄₀.

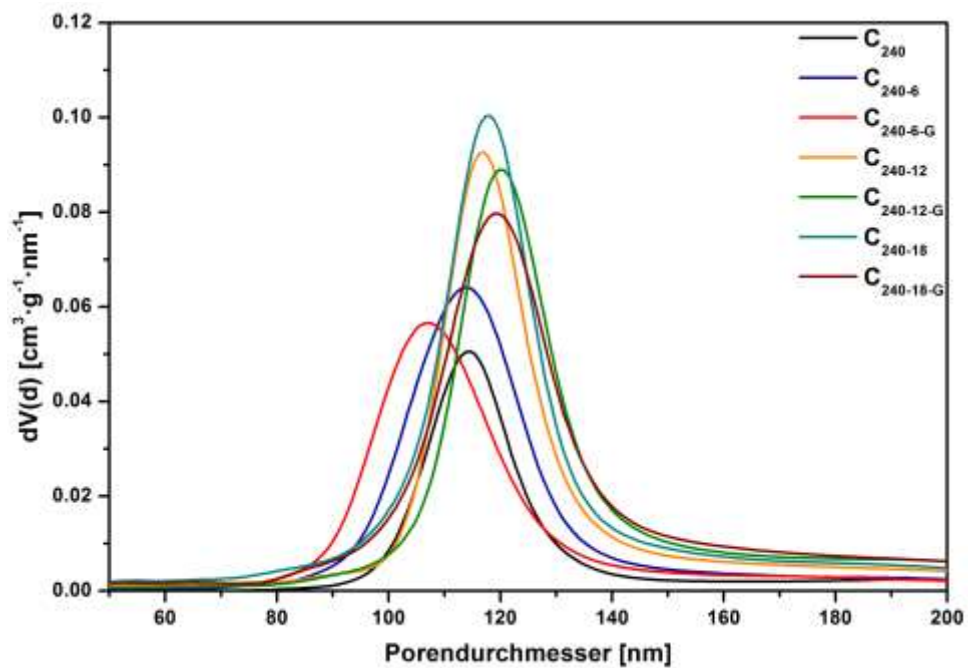


Abbildung A4: Porengrößenverteilungen KOH-aktivierter inverser Kohlenstoff-Opale des inversen Ausgangskohlenstoff-Opals C₂₄₀ berechnet aus Messdaten der Quecksilberporosimetrie.

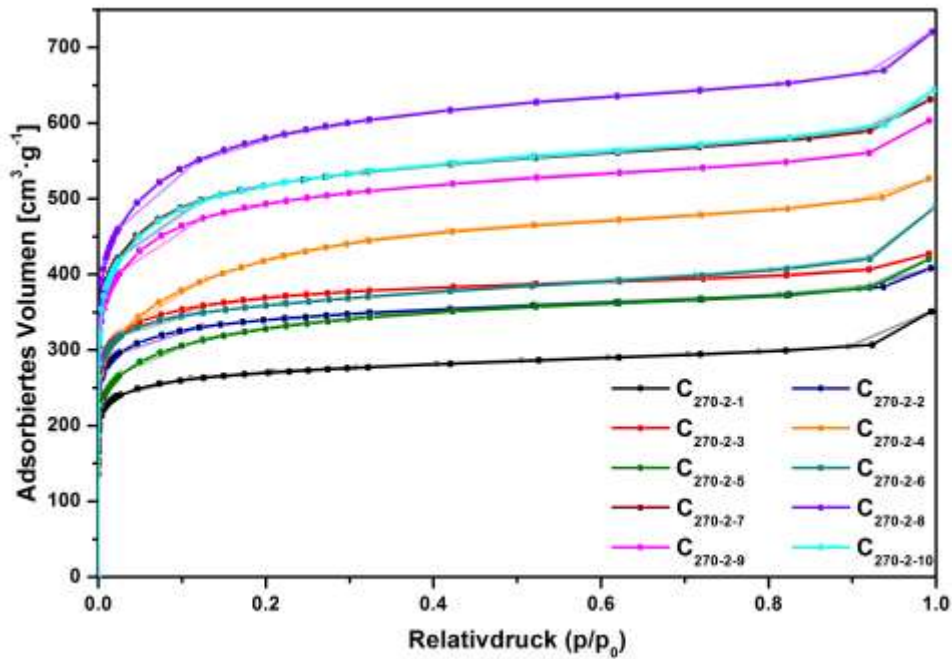


Abbildung A5: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) KOH-aktivierter inverser Kohlenstoff-Opale des inversen Ausgangskohlenstoff-Opals C₂₇₀.

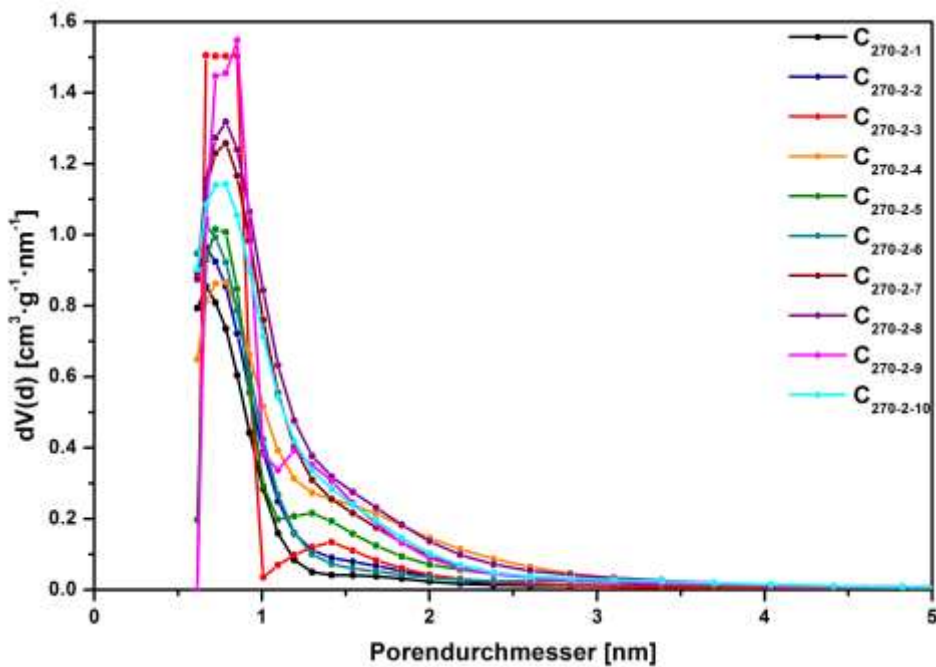


Abbildung A6: Porengrößenverteilungen KOH-aktivierter inverser Kohlenstoff-Opale des inversen Ausgangskohlenstoff-Opals C₂₇₀ ermittelt aus Stickstoff-Physisorptionsmessungen (77 K) mit Hilfe des QSDFT-Kernels N₂ at 77 K on carbon (slit pores, QSDFT equilibrium model).

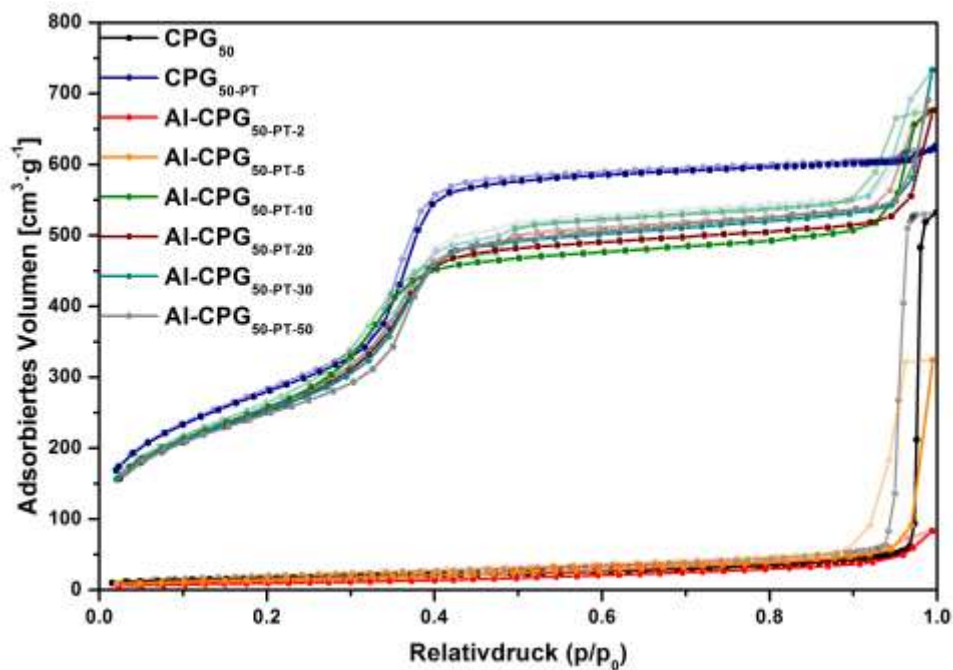


Abbildung A7: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) des porösen Ausgangsglases CPG₅₀, des pseudomorph transformierten porösen Glases CPG_{50-PT} und der mit Natriumaluminiumoxid-Zusatz pseudomorph transformierten porösen Gläser Al-CPG_{50-PT-2}, Al-CPG_{50-PT-5}, Al-CPG_{50-PT-10}, Al-CPG_{50-PT-20}, Al-CPG_{50-PT-30} und Al-CPG_{50-PT-50}.

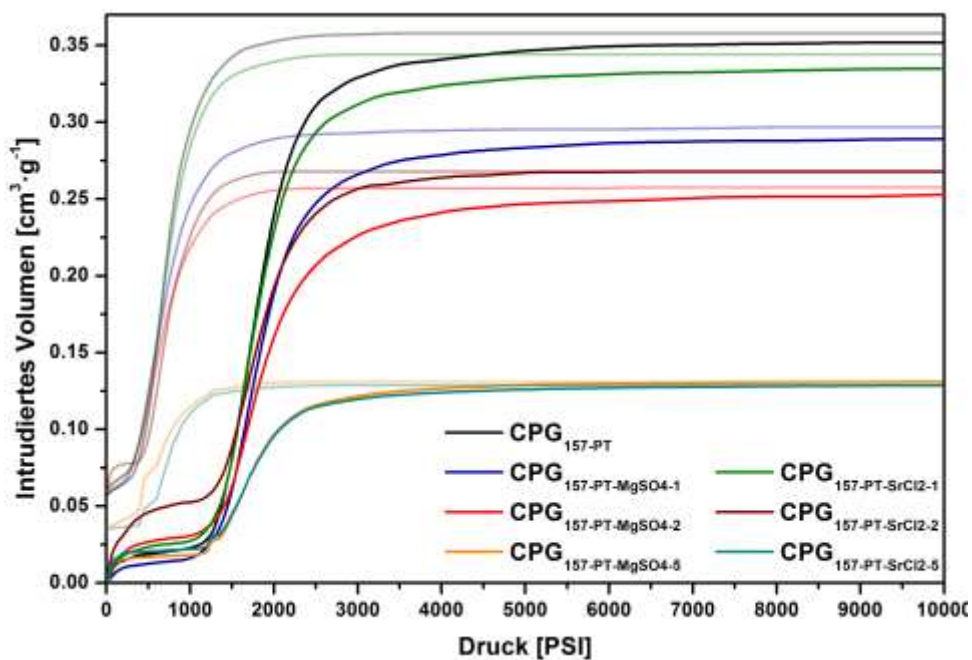


Abbildung A8: Durch Quecksilberporosimetriemessungen erhaltene Intrusions- und Extrusionskurven des pseudomorph transformierten CPG_{157-PT} und der entsprechenden nach Imprägnierungen mit MgSO₄ bzw. SrCl₂ erhaltenen Kompositmaterialien.

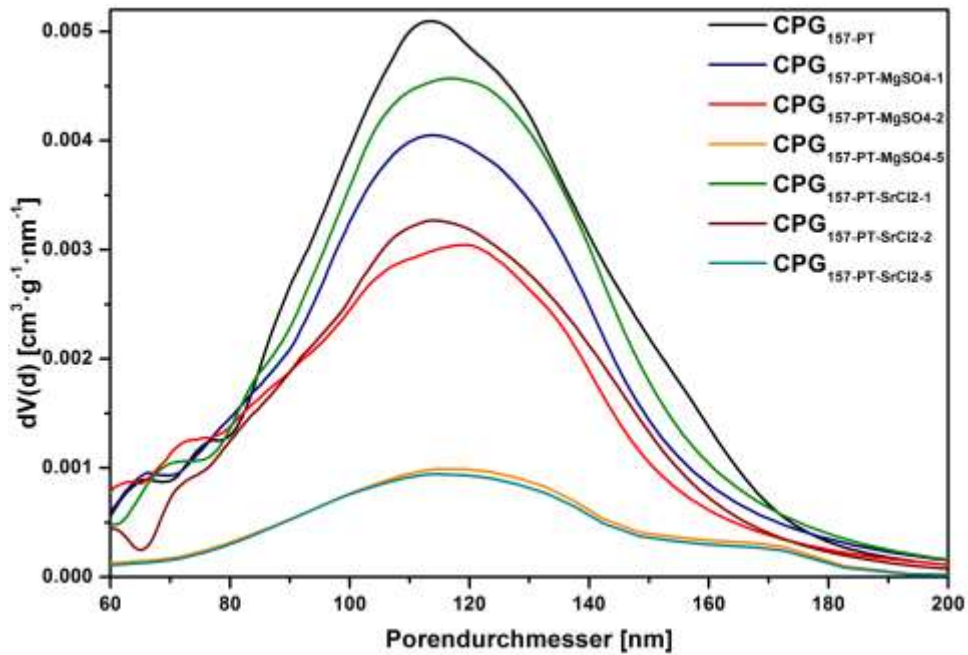


Abbildung A9: Porengrößenverteilungen des pseudomorph transformierten CPG_{157-PT} und der entsprechenden nach Imprägnierungen mit MgSO_4 bzw. SrCl_2 erhaltenen Kompositmaterialien ermittelt aus Quecksilberporosimetriemessdaten.

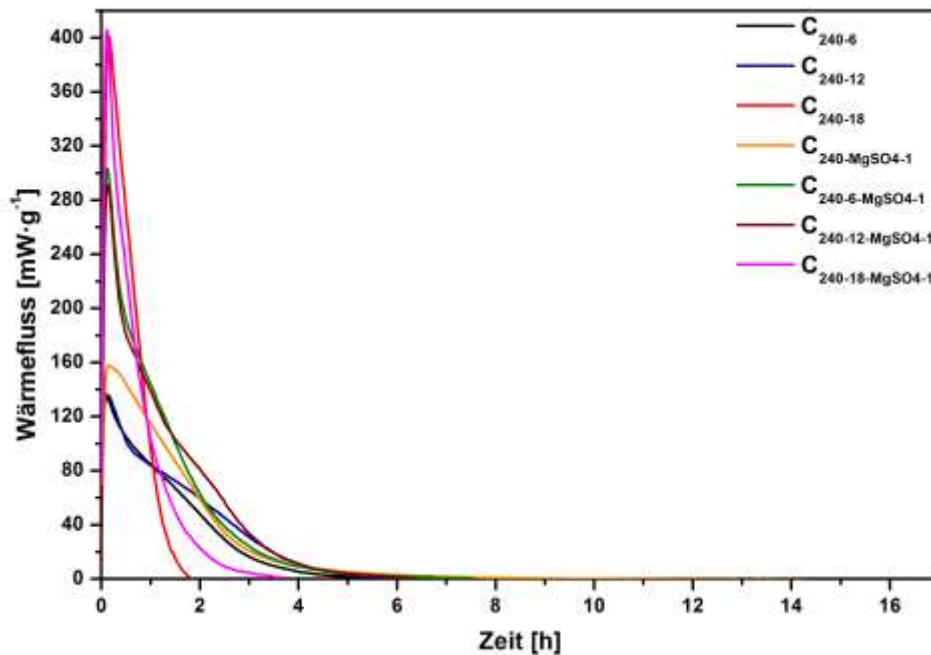


Abbildung A10: Gravimetrische Wärmeflusskurven der Materialien C_{240-6} , C_{240-12} , C_{240-18} , $C_{240-\text{MgSO}_4-1}$, $C_{240-6-\text{MgSO}_4-1}$, $C_{240-12-\text{MgSO}_4-1}$ und $C_{240-18-\text{MgSO}_4-1}$ in Abhängigkeit von der Zeit. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei 30°C und einer relativen Feuchte von 84 % durchgeführt.

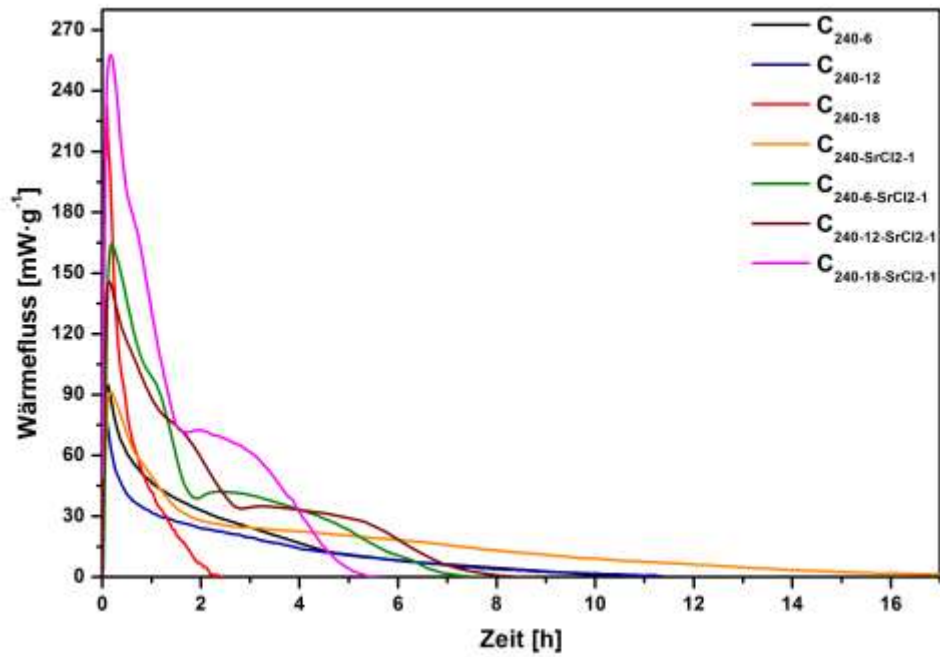


Abbildung A11: Gravimetrische Wärmeflusskurven der Materialien C_{240-6} , C_{240-12} , C_{240-18} , $C_{240-SrCl2-1}$, $C_{240-6-SrCl2-1}$, $C_{240-12-SrCl2-1}$ und $C_{240-18-SrCl2-1}$ in Abhängigkeit von der Zeit. Die kalorimetrischen Messungen wurden bei 30 °C und einer relativen Feuchte von 60 % durchgeführt.

8.2 Chemikalienverzeichnis

Tabelle 41: Verzeichnis der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien inklusive GHS-Kodierung, H-Sätze und P-Sätze.

Chemikalie	GHS-Kodierung	H-Sätze	P-Sätze
2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)-dihydrochlorid (AIBA)	07	302, 317	280, 301+312, 333+313, 363
Aluminiumtriisopropylat	02	228	210
Aluminiumsulfat	05	318	305+351+338
Al-MCM-41	Kein gefährlicher Stoff gemäß Richtlinie 67/548/EWG		
Ambersep® 900	Kein gefährlicher Stoff gemäß Richtlinie 67/548/EWG		
CPG	Kein gefährlicher Stoff gemäß Richtlinie 67/548/EWG		
Cetyltrimethyl-Ammoniumbromid (CTAB)	05, 07, 08, 09	302, 315, 318, 335, 373, 400	260, 280, 301+312+330, 305+351+338+310
Cetyltrimethyl-ammoniumhydroxid-Lösung (CTAOH)	05	314	260, 280, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338
Ethanol	02	225	210
Formaldehyd-Lösung (37 %)	05, 06, 08	301+311+331, 314, 317, 351, 370-335	281, 303+361+353, 304+340, 305+351+338, 308, 310
Kaliumhydroxid	05, 07		
MCM-41 (mesostrukturiertes Silica)	Kein gefährlicher Stoff gemäß Richtlinie 67/548/EWG		
Methanol	02, 06, 08	225, 301+311+331, 370	210, 233, 280, 302/352, 304+340, 309+310, 403+235

Tabelle 41: Verzeichnis der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien inklusive GHS-Kodierung, H-Sätze und P-Sätze.

Chemikalie	GHS-Kodierung	H-Sätze	P-Sätze
Methylmethacrylat (MMA)	02, 07	225, 315, 317, 335	210, 233, 280, 302+352, 304+340, 403+235
Natriumaluminat	05	290, 314	280, 305+351+338, 310
Natriumhydroxid	05	290, 314	280, 303+361+353, 301+330+331, 310, 406
Natriumsulfat	Kein gefährlicher Stoff gemäß Richtlinie 67/548/EWG		
Phenol	05, 06, 08	301, 311, 331, 314, 341, 373	281, 201, 302+352, 305+351+338, 309, 310
Pluronic F-127®	Kein gefährlicher Stoff gemäß Richtlinie 67/548/EWG		
Polymethylmethacrylat (PMMA)	Kein gefährlicher Stoff gemäß Richtlinie 67/548/EWG		
Polyvinylpyrrolidon (PVP)	Kein gefährlicher Stoff gemäß Richtlinie 67/548/EWG		
Quecksilber	06, 08, 09		
Salzsäure (32 %)	05, 07		
Strontiumchlorid	05, 07		

Zuordnung der GHS-Kodierung zu den Gefahrenpiktogrammen



GHS01



GHS02



GHS03



GHS04



GHS05



GHS06



GHS07



GHS08



GHS09

8.3 KMR-Substanzen

Tabelle 42: Verzeichnis der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten KMR-Substanzen.

Chemikalie	Cas- Nummer	Verfahren und Menge	Kategorie
Formaldehyd	50-00-0	Synthese (Edukt) 1.5 kg einer 37 %igen Lösung	Karzinogenität Kat. 1B, Mutagenität Kat. 2
Phenol	108-95-2	Synthese (Edukt) 850 g	Mutagenität Kat. 2
Quecksilber	7439-97-6	Analyse/Gerätebetreuung (Porosimetrie) 20 kg	Reproduktionstoxizität Kat. 1B

8.4 Publikationen

M. ROGACZEWSKI, F.J. BRIELER, M. FRÖBA

Highly ordered hierarchically structured carbons as carriers for composite materials for thermochemical energy storage

The 13th International Conference on Energy Storage (Greenstock) **2015**, Beijing.

H. UHLIG, J. HOLLENBACH, M. ROGACZEWSKI, J. MATYSIK, F.J. BRIELER, M. FRÖBA, D. ENKE

Pseudomorphic Transformation of Porous Glasses into Micelle-Templated Silica

Chemie Ingenieur Technik **2017**, 89, 863-875.

8.5 Vorträge, Poster, Workshops

8.5.1 Vorträge

M. ROGACZEWSKI, F.J. BRIELER, M. FRÖBA

Highly ordered hierarchically structured carbons as carriers for composite materials for thermochemical energy storage

The 13th International Conference on Energy Storage (Greenstock) **2015**, Beijing.

8.5.2 Poster

M. ROGACZEWSKI, F.J. BRIELER, M. FRÖBA

Hierarchically structured carbons as carriers for composite materials for thermochemical energy storage

26. Deutsche Zeolith-Tagung **2014**, Paderborn.

M. ROGACZEWSKI, F.J. BRIELER, M. FRÖBA

Hierarchically structured carbons as host structures for thermochemical energy storage

27. Deutsche Zeolith-Tagung **2015**, Oldenburg.

8 Anhang

M. BILO, T. SIMON, M. ROGACZEWSKI, F.J. BRIELER, M. FRÖBA

Challenges of determining the porosity in different classes of materials – micro-/meso-/macroporosity in organosilica and carbons

HZDR Workshop, Workshop on Methods of Porosimetry and Application **2015**, Dresden.

M. ROGACZEWSKI, F.J. BRIELER, M. FRÖBA

Adjusting porous properties of ordered hierarchically structured carbons with post-synthetic KOH activation

28. Deutsche Zeolith-Tagung **2016**, Gießen.

8.5.3 Workshops

HZDR Workshop

Workshop on Methods of Porosimetry and Applications **2015**, Dresden.