

Aufklärung des pseudomorphen Transformationsmechanismus' von mesoporösen Silica-Materialien über direktem und indirektem Wege durch Darstellung inverser Kohlenstoffreplikate

Dissertation

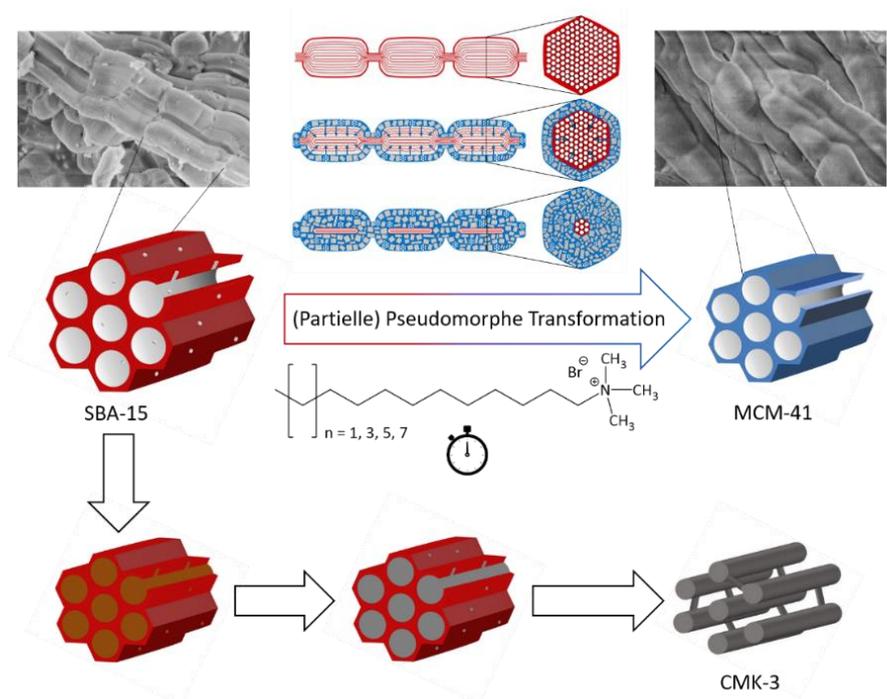
zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

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

vorgelegt von

Natascha Speil

Hamburg 2021



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2016 bis Dezember 2021 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Fröba am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Michael Fröba

Zweitgutachter: Prof. Dr. Simone Mascotto

Datum der Disputation: 10. Dezember 2021

Datum der Druckfreigabe: 14. Dezember 2021

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 07. November 2021

Natascha Speil

Danksagung

Zu allererst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Michael Fröba für die Möglichkeit bedanken, in meiner Doktorarbeit an einem so interessanten Thema zu arbeiten. Zudem bedanke ich mich für die Freiheiten bei der Bearbeitung der verschiedenen Themenfelder und Ihre Unterstützung während dieser gesamten Zeit. Für das mir entgegengebrachte Vertrauen bedanke ich mich ebenfalls sehr und hoffe auf eine weiterhin gute Zusammenarbeit im Rahmen des Energieforschungsverbund Hamburgs (EFH).

Bei Herrn Prof. Dr. Simone Mascotto möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken. Herrn Prof. Dr. Volker Abetz und Herrn Prof. Dr. Michael Steiger danke ich für die Bereitschaft zur Teilnahme in der Prüfungskommission meiner Disputation.

Dr. Frank Hoffmann danke ich dafür, dass er von mir nicht nur als Untergruppenleiter, sondern auch als wissenschaftliches Vorbild stets das Höchste abverlangt hat, sich niemals mit etwas Mittelmäßigem zufriedengegeben hat und dass er das Korrekturlesen meiner Dissertation sowie der zuvor verfassten Publikation übernommen hat. Neben den wissenschaftlichen Gesprächen haben wir stets Zeit gefunden, uns über den aktuellen Tratsch und Klatsch zu amüsieren.

Für den wissenschaftlichen Input und das Korrekturlesen meiner Publikation danke ich dem Physisorptionsexperten Dr. Felix J. Brieler. Mit Dir konnte ich mich immer unverblümt über jegliche wissenschaftliche Problemstellung austauschen.

Für die Analytik meiner zahlreichen, und nicht immer leicht zu präparierenden Proben gilt ein großer Dank Sandra König (unterstützt von Malina Bilo, Anika Juhl und Tamás Simon im Bereich Physisorption), Uta Sazama (unterstützt von Michael Dreifke, Paul Kallenberger, Eva Gjuzi und Carl-Philipp Elverfeldt im Bereich Thermoanalyse) und Isabelle Nevoigt (unterstützt von Claudia Wontorra im Bereich Röntgenpulverdiffraktometrie).

Ein weiterer Dank geht an Dr. Andreas Meyer, Andreas Kornowski, Andrea Köppen und Robert Schön vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg für die SAXS-Messungen, sowie die beeindruckenden Aufnahmen meiner Proben am Raster- bzw. Transmissionselektronenmikroskop.

Außerdem danke ich Philipp Haida, Lukas Plessing, Nora Janssen, Elena Bogdanski, Philip Lenz, Maximilian Ruffer und Michelle Kobus, die als HiWis und PraktikantInnen diese Dissertation mit ihrer Unterstützung im Labor bereichert haben.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Elisabeth Ziemann, die mich nicht nur zu Beginn meines Studiums fantastisch während der Bachelor-Arbeit betreut hat, sondern mir auch in der Endphase der Promotion den Weg zum EFH geebnet hat.

An dieser Stelle danke ich dem gesamten Arbeitskreis inklusive seiner ehemaligen Mitglieder für den stets freundlichen und lockeren Umgang miteinander und für die großzügige Hilfsbereitschaft in nahezu allen Angelegenheiten. Ein großer Dank gilt dabei Norman Freudenreich, mit dem ich mich während der Saalaufsichten in zahlreichen Praktika stets über das Geschehen der Studierenden amüsieren konnte und der mir auch weiterhin mit Rat und Tat zur Seite stand, als sich unsere Promotionsthemen immer weiter voneinander differenzierten. Wir sind ein fulminantes Duo!

Alles was in 213 passiert, bleibt in 213. Ich danke von Herzen Dr. Sebastian Kraas, Dr. Michael Dreifke, Dr. Ruben Heimböckel und Dr. Timo Stein für die lustige Gesellschaft im Büro und die vielen gemeinsamen, meist spontanen und verrückten Aktionen, die uns bis heute verbinden. Ihr seid das beste Beispiel dafür, dass aus Kollegen Freunde werden können.

Bei meinen Kommilitoninnen Yen, Jenny, Conny und Denise bedanke ich mich für die zahlreichen kulinarischen Mittagspausen, die wir jahrelang in entspannter Atmosphäre genießen durften. Ein besonderer Dank gilt dabei Dr. Denise Oetzmann, die seit dem ersten Tag unseres gemeinsam begonnenen Studiums ein fester und unabdingbarer Bestandteil in meinem Leben ist.

Ganz besonders möchte ich meinen Eltern danken, die mich stets mit ihrer Liebe und Kraft bedingungslos auf diesem Wege begleitet und unterstützt haben. Ich danke Euch für die wertvolle Ablenkung vom wissenschaftlichen Alltag.

Ich kann in jeder einzelnen Sekunde auf Dich zählen, Patrick. Du warst und bist (im wahrsten Sinne) die größte Stütze, die ich an meiner Seite habe. Über viele Jahre hinweg hast Du mich liebevoll unterstützt und dafür danke ich Dir über alles hinaus.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
1.1	Poröse Materialien	1
1.2	Sol-Gel-Verfahren	3
1.3	Templatisierungsverfahren zur Erzeugung von Porosität	9
1.4	Endotemplat-Verfahren zur Herstellung mesoporöser Silica-Materialien.....	12
1.4.1	M41S-Silica-Phasen	12
1.4.2	SBA-15 und KIT-6	19
1.5	Pseudomorphe Transformation	24
1.5.1	Transformationsmechanismus an amorphen Silicagelen	28
1.5.2	Transformationsmechanismus an porösen Gläsern.....	34
1.5.3	Transformationsmechanismus an SBA-15-Silica	38
1.6	Poröse Kohlenstoffe	43
1.6.1	Kohlenstoff-Präkursoren	44
1.6.2	Carbonisierung	47
1.7	Exotemplat-Verfahren zur Herstellung mesoporöser Kohlenstoff-Materialien	48
2.	Motivation und Aufgabenstellung.....	57
3.	Analytische Methoden	60
3.1	Physisorption.....	61
3.1.1	Isothermentypen nach IUPAC	63
3.1.2	Hysteresetypen nach IUPAC.....	68
3.1.3	Hysteresescanning-Messungen	73
3.1.4	Bestimmung der Porengrößenverteilung.....	80
3.1.5	Bestimmung der spezifischen Oberfläche.....	85
3.1.6	Verwendung unterschiedlicher Adsorptive.....	88
3.1.7	Wasserdampf-Sorption	91
3.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	97
3.3	Röntgenkleinwinkelstreuung.....	100
3.3.1	Kontrast-Matching	104
3.4	Thermische Analyse.....	108
3.4.1	Bestimmung des Phasenverhaltens von intraporösem Wasser mittels DSC	109
3.5	Elektronenmikroskopie	112

3.5.1	Rasterelektronenmikroskopie	112
3.5.2	Transmissionselektronenmikroskopie.....	114
4.	Ergebnisse und Diskussion	116
4.1	Mesoporöse Silica-Materialien und Standard-Charakterisierung.....	116
4.1.1	MCM-41-Referenzmaterialien.....	117
4.1.2	SBA-15-Silica	126
4.1.3	KIT-6-Silica	133
4.1.4	Physikalische Mischungen der Silica-Materialien.....	140
4.2	Schmelzpunktbestimmung von intraporösem Wasser	148
4.3	Untersuchungen zur hydrothermalen Stabilität	164
4.4	Pseudomorphe Transformation von SBA-15.....	179
4.4.1	Variation der Tensidkonzentration.....	181
4.4.2	Variation der Alkylkettenlänge des SDA.....	221
4.4.3	Variation des Mesoporendurchmessers von SBA-15	232
4.4.4	Zwischenfazit zum Mechanismus der pseudomorphen Transformation von SBA-15	245
4.5	Pseudomorphe Transformation von KIT-6.....	248
4.5.1	Variation der Tensidkonzentration.....	249
4.5.2	Variation der Alkylkettenlänge des SDA.....	263
4.5.3	Variation des Mesoporendurchmessers von KIT-6	272
4.5.4	Zwischenfazit zum Mechanismus der pseudomorphen Transformation von KIT-6....	282
4.6	Nanoporöse Kohlenstoffe	284
4.6.1	Kohlenstoffreplikate mesoporöser Silica-Materialien.....	285
4.6.2	Kohlenstoffreplikate aus pseudomorph transformierten Silica-Materialien	328
5.	Zusammenfassung und Ausblick	374
6.	<i>Summary and Outlook</i>	378
7.	Experimentalteil	382
7.1	Übersicht der verwendeten Methoden und Geräte	382
7.1.1	Physisorption	382
7.1.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	386
7.1.3	Röntgenkleinwinkelstreuung.....	386
7.1.4	Thermogravimetrie.....	388
7.1.5	Dynamische Differenzkalorimetrie.....	388
7.1.6	Elektronenmikroskopie	388
7.2	Darstellung der Silica-Template	389
7.2.1	MCM-41.....	389

7.2.2	SBA-15	391
7.2.3	KIT-6.....	391
7.2.4	Herstellung physikalischer Mischungen	392
7.3	Untersuchungen zur hydrothermalen Stabilität	393
7.4	Pseudomorphe Transformation	394
7.4.1	Pseudomorphe Transformation von SBA-15.....	394
7.4.2	Pseudomorphe Transformation von KIT-6	397
7.5	Darstellung nanoporöser Kohlenstoffe	399
7.5.1	Kohlenstoffreplikate aus Standardsilica-Materialien und ihren physikalischen Mischungen	399
7.5.2	Kohlenstoffreplikate aus pseudomorph transformierten Silica-Materialien	401
8	Chemikalienverzeichnis	403
8.1	Verwendete KMR-Stoffe.....	405
9	Literaturverzeichnis	406
10	Anhang.....	428
10.1	Publikationen.....	428
10.2	Zusätzliche Informationen zu 4 Ergebnisse und Diskussion.....	429
10.2.1	Schmelzpunktbestimmung von intraporösem Wasser	429
10.2.2	PT-SBA-15: Variation der Alkylkettenlänge des SDA	431
10.2.3	PT-SBA-15: Variation des Mesoporendurchmessers von SBA-15	434
10.2.4	PT-KIT-6: Variation der Alkylkettenlänge des SDA	437
10.2.5	PT-KIT-6: Variation des Mesoporendurchmessers von KIT-6.....	440
10.2.6	Kohlenstoffreplikate aus SBA-15, MCM-41 und den physikalischen Mischungen.....	443
10.2.7	Kohlenstoffreplikate aus KIT-6, MCM-41 und den physikalischen Mischungen	447
10.2.8	Kohlenstoffreplikate aus pseudomorph transformierten Silica-Materialien	450

Abkürzungsverzeichnis

<i>a</i>	Gitterkonstante
ads.	adsorbiert/ <i>adsorption</i> (Adsorption)
BET	Brunauer-Emmett-Teller, Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche
BJH	Barett-Joyner-Halenda, Methode zur Bestimmung der Porengröße
BTEVB	1,4-[(<i>E</i>)-2'-Bis(triethoxysilyl)vinyl]benzol
C _{xx} TAB	Alkyltrimethylammoniumbromid, XX = Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette
cmc	<i>critical micelle concentration</i> (kritische Mizellenkonzentration)
CMK	<i>Carbon Mesostructured by Korea Advanced Institute of Science and Technology</i>
CPG	<i>controlled pore glasses</i>
cyindr.	<i>cylindrical</i> (zylindrisch)
<i>d</i>	Netzebenenabstand
des.	desorbiert/ <i>desorption</i> (Desorption)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
<i>D</i> _{Pore}	Porendurchmesser
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)
DTA	<i>differential thermal analysis</i> (Differenz-Thermoanalyse)
F127	Polyethylenoxid- <i>b</i> -polypropylenoxid- <i>b</i> -polyethylenoxid (EO ₁₀₆ -PO ₇₀ -EO ₁₀₆)
Gew.%	Gewichtsprozent
<i>h</i>	Porenwandstärke

hex.	hexagonal
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KIT	<i>Korea Advanced Institute of Science and Technology</i>
KMR	kanzerogen, mutagen, reproduktionstoxisch
kub.	kubisch
LCTM	<i>liquid crystal templating mechanism</i> (Flüssigkristall-Templat-Mechanismus)
M41S	mesoporöse Molsieb-Materialien
MCM	<i>Mobil Composition of Matter</i>
MS	Massenspektrometrie
MTS	<i>micelle-templated silica</i> (Mizellen-templatisiertes Silica)
NLDFT	<i>Non-Local Density Functional Theory</i>
p	Druck
p/p_0	Relativdruck
p_0	Sättigungsdampfdruck
P123	Polyethylenoxid- <i>b</i> -polypropylenoxid- <i>b</i> -polyethylenoxid (EO ₂₀ -PO ₇₀ -EO ₂₀)
PEO	Polyethylenoxid
PFG NMR	<i>pulsed field gradient nuclear magnetic resonance</i>
PMO	Periodisch Mesoporöses Organosilica
PPO	Polypropylenoxid
PT	Pseudomorphe Transformation
PXRD	<i>powder X-ray diffractometry</i> (Röntgenpulverdiffraktometrie), <i>powder X-ray diffractogram</i> (Röntgenpulverdiffraktogramm)
QSDFT	<i>Quenched Solid Density Functional Theory</i>

REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SAXS	<i>small-angle X-ray scattering</i> (Röntgenkleinwinkelstreuung)
SBA	<i>University of California, Santa Barbara</i>
S_{BET}	Spezifische Oberfläche (nach BET-Methode)
SDA	strukturdirigierendes Agens
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TG	Thermogravimetrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMAOH	Tetramethylammoniumhydroxid
Vol.%	Volumenprozent
V_{Pore}	Porenvolumen

1. Einleitung

1.1 Poröse Materialien

Poröse Festkörper sind mittlerweile feste Bestandteile unseres Alltags geworden und das oft, ohne dass wir diese aktiv als porös wahrnehmen. So ist beispielsweise im regnerischen Norddeutschland eine Regenjacke, die aufgrund ihrer speziellen, porösen Membran, von außen nach innen wasserabweisend und von innen nach außen atmungsaktiv ist, unabdingbar und damit in den meisten Kleiderschränken zu finden. Porosität begleitet uns nicht nur im Alltag, sondern lässt sich auch häufig in der Natur finden: Viele Gesteinsarten, wie Bimsstein oder Kalkstein, sind für Wasser durchlässig und damit porös. Bäume, die grüne Lunge unserer Erde, sind auf ihre Porosität angewiesen, da das Holz der Baumstämme Wasser und wichtige Nährstoffe über kleine Kanäle hinauf zu den Blättern in die Baumkrone transportieren muss. Neben den vielen Vorteilen, die Porosität mit sich bringen kann, kann uns diese auch zum Nachteil erscheinen. Wer hat sich nicht schon das ein oder andere Mal über poröse Gummidichtungen geärgert? Oder ganz zu schweigen davon, dass unsere Knochen im Laufe des Lebens immer poröser werden, was im schlimmsten Fall zu einer Osteoporose führen kann. Diese wenigen Beispiele machen bereits deutlich, wie wichtig Porosität in der Natur und im alltäglichen Leben ist und wie der Mensch von der Herstellung poröser Materialien profitieren kann.

Allerdings wird nicht alles, was porös erscheint, von uns auch entsprechend betitelt, was die Frage hervorruft, wo die Grenzen der Porosität liegen und wie diese genau definiert ist. Ein Festkörper wird als porös bezeichnet, sobald sein Volumen überwiegend aus Poren, Kanälen oder Hohlräumen besteht. Das Wort Pore stammt dabei aus dem Griechischen, wo *póros* so viel bedeutet wie Durchgang, Furt oder Meerenge, und einen für Fluide passierbaren, aber begrenzten Zwischenraum beschreibt. Die Porosität φ wird als Differenz aus 1 und dem Quotienten aus der Rohdichte ρ und der Reindichte ρ_0 definiert:

$$\varphi = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \quad (\text{Gl. 1})$$

Während die Reindichte sich ohne Berücksichtigung jeglicher Porosität auf das vom Material eingenommene Volumen bezieht, beschreibt die Rohdichte die Dichte, in der die Hohlräume

im Gesamtvolumen des Materials berücksichtigt sind. Im Gegensatz zu der Rohdichte können die spezifische Oberfläche oder das spezifische Porenvolumen genauere Informationen über die Porosität eines Materials liefern, da häufig geschlossene Hohlräume im Material vorhanden sind, die von außen nicht zugänglich sind. Diese Parameter geben die real zugängliche, also messbare Oberfläche und das Volumen in Abhängigkeit des Materialgewichtes, also in $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bzw. $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ an. Neben geschlossener Porosität gibt es außerdem zugängliche Poren, die in unterschiedlichsten Formen auftreten können. So wird u. a. zwischen durchgängigen und halbdurchgängigen Poren unterschieden, die beispielsweise eine zylindrische, sphärische oder schlitzförmige Gestalt aufweisen.

Um einheitlich über poröse Materialien und ihre Eigenschaften diskutieren zu können, wurde von der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) Ende der 1990er Jahre eine Klassifizierung hinsichtlich ihrer Größe vorgenommen.^[1,2] In Abbildung 1.1 ist zu erkennen, dass Poren anhand ihrer Porenweiten (D_{Pore}) in drei verschiedene Klassen unterteilt werden können:

- Poren mit einer Porenweite kleiner als 2 nm werden als Mikroporen bezeichnet.
- Liegt die Porenweite zwischen 2 nm und 50 nm, handelt es sich um Mesoporen.
- Als Makroporen werden Poren bezeichnet, deren Porenweite größer als 50 nm ist.

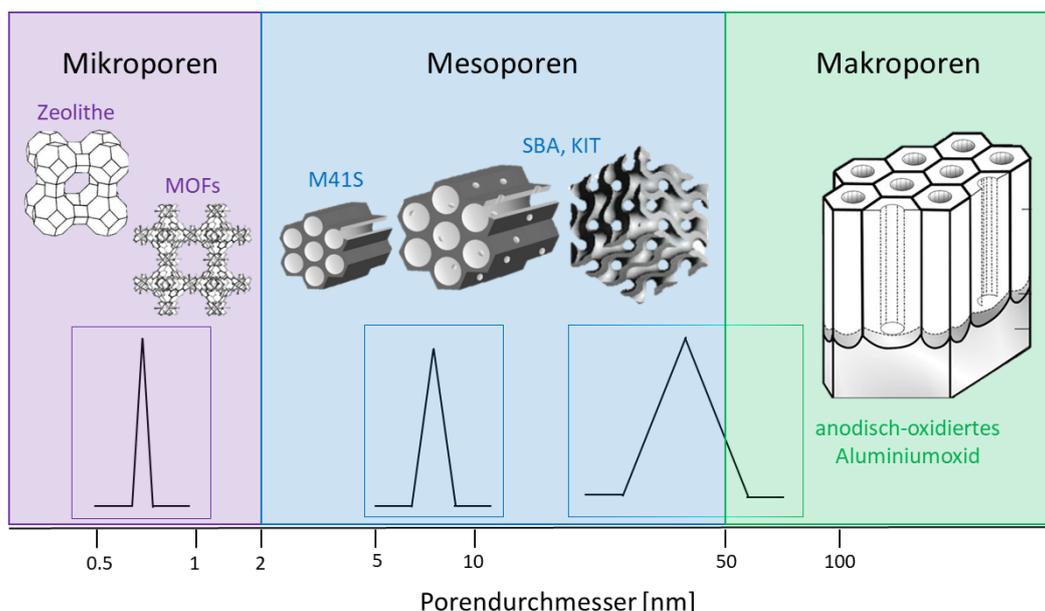


Abbildung 1.1: IUPAC-Klassifizierung von porösen Festkörpern gemäß ihrer Porengröße. Klassische Vertreter der einzelnen Klassen sind beispielhaft mit ihrer jeweiligen Porengrößenverteilung dargestellt. Mikroporen: $D_{\text{Pore}} < 2$ nm, Mesoporen: $2 \text{ nm} < D_{\text{Pore}} < 50$ nm, Makroporen: $D_{\text{Pore}} > 50$ nm.

Im Jahr 2015 wurde von der IUPAC in einem weiteren *Technical Report* der Mikroporenbereich noch weiter unterteilt: Dabei werden nun kleinste Poren mit Porenweiten bis zu 0.7 nm als Ultramikroporen und etwas größere Poren mit Porenweiten zwischen 0.7 und 2 nm als Supermikroporen bezeichnet.^[3] Diese Einteilung beruht vor allem auf dem von der Porengröße abhängigen Physisorptionsverhalten, wie dem Isothermenverlauf und den dabei auftretenden Effekten (s. Kapitel 3.1). Der Begriff Nanopore ist im Gegensatz dazu nicht angelehnt an das unterschiedliche Verhalten der Poren während der Physisorption, sondern umfasst generell alle Poren mit einer Porenweite bis zu 100 nm.^[3]

Neben der IUPAC-Klassifizierung der Porengröße sind in Abbildung 1.1 auch typische Vertreter der einzelnen Materialklassen und ihre jeweilige Porengrößenverteilung dargestellt. Dabei werden mikroporöse Materialien klassischerweise von Zeolithen oder metall-organischen Gerüstverbindungen (*metal-organic frameworks*, MOFs) mit enger Porengrößenverteilung vertreten.^[4,5] Ein klassischer Vertreter makroporöser Materialien ist hingegen anodisch-oxidiertes Aluminiumoxid, welches über elektrolytische Oxidation von Aluminium, dem sogenannten Eloxal-Verfahren, hergestellt wird.^[6] Typische Vertreter mesoporöser Materialien sind die M41S-Phasen, welche auf amorphen Siliciumdioxid-Spezies (Silica) basieren und im Jahr 1992 durch die *Mobil Oil Company* (heute *Exxon Mobil*) entwickelt wurden.^[7,8] Diese Silica-Phasen zeichnen sich durch große spezifische Oberflächen und enge Porengrößenverteilungen ihrer periodisch geordneten Mesoporen aus. Heute existiert eine Vielzahl periodisch mesoporöser Silica-Materialien mit unterschiedlichen Porengrößen und -geometrien, zu denen neben den klassischen M41S-Phasen MCM-41^[7] und MCM-48^[7] (*Mobil Composition of Matter*) auch SBA-15^[9] (*University of California, Santa Barbara*) und KIT-6^[10] (*Korea Advanced Institute of Science and Technology*) zählen (Abb. 1.1). Aufgrund ihrer hohen Relevanz für diese Arbeit werden die Herstellungsverfahren und die strukturellen Eigenschaften der amorphen, mesoporösen Silica-Materialien in den nachfolgenden Kapiteln näher behandelt.

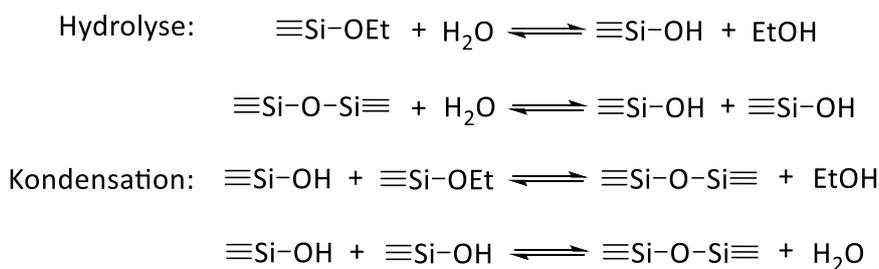
1.2 Sol-Gel-Verfahren

Die Herstellung amorpher Silica-Materialien wird meist mit Hilfe des sogenannten Sol-Gel-Verfahrens erzielt, welches im Allgemeinen die Darstellung amorpher, anorganisch-oxidischer Materialien aus Solen beschreibt. Als Sol wird dabei eine stabile Suspension von kolloidalen,

kristallinen oder amorphen Teilchen (Primärpartikeln) in einem fluiden Medium bezeichnet. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei einem Gel um ein hochporöses, dreidimensionales Netzwerk einer festen Phase, umgeben und stabilisiert von einem fluiden Medium. Das Sol-Gel-Verfahren beinhaltet im Allgemeinen mehrere Syntheseschritte, welche im Folgenden näher erläutert werden:^[11,12]

- Herstellung des Sols durch Hydrolyse und Kondensation der molekularen Vorläuferverbindungen,
- Gelierung (Sol-Gel-Übergang),
- Alterung und Trocknung des Gels.

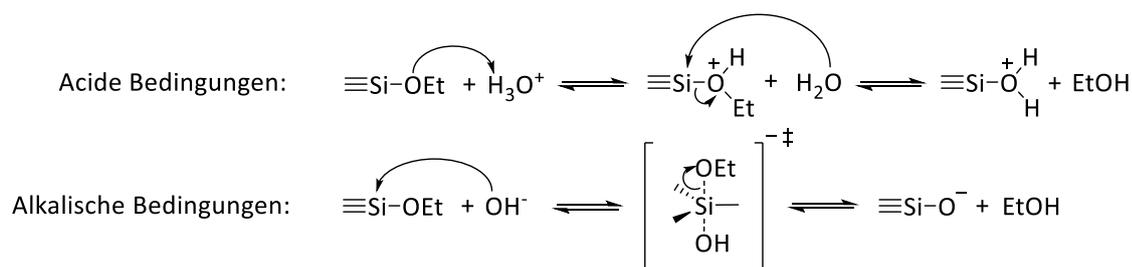
Im Fall amorpher Silica-Materialien wird zunächst ein Sol durch Hydrolyse und partielle Kondensation einer geeigneten Silica-Vorläuferverbindung, eines sogenannten Präkursors, dargestellt. Typische Vorläuferverbindungen dafür sind Natronwasserglas (Na_2SiO_3)¹ oder Siliciumalkoxide, wie z. B. Tetramethyl- ($\text{Si}(\text{OMe})_4$, TMOS) oder Tetraethylorthosilicat ($\text{Si}(\text{OEt})_4$, TEOS). Aus den Siliciumalkoxiden entstehen durch säure- oder basenkatalysierte Hydrolyse mit Wassermolekülen zunächst Silanole ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$), welche im anschließenden Kondensations-schritt unter Abspaltung einer geeigneten Abgangsgruppe (Wasser oder Alkohol) und der Ausbildung einer Si-O-Si-Bindung zu Siloxanen umgesetzt werden:^[11]



Der Reaktionsmechanismus dieser sich im Gleichgewicht befindlichen, generell reversiblen Reaktionen verläuft grundsätzlich über einen nukleophilen Angriff auf das elektropositive Siliciumatom des molekularen Präkursors, welcher, abhängig vom pH-Wert des Reaktionsmediums, verschiedene Übergangszustände durchlaufen kann. Die Unterscheidung zwischen einer sauren und einer basischen Reaktionsführung erfolgt dabei anhand des pH-Wertes, bei

¹ Die Summenformel von Natronwasserglas wird an dieser Stelle vereinfachender Weise als Na_2SiO_3 angegeben. Unter realen Bedingungen besteht eine wässrige Lösung aus Natronwasserglas allerdings aus einer Mischung verschiedener Natriumsilicate, die nur unter sehr alkalischen Bedingungen stabil ist.

dem die Silicium-Spezies ungeladen vorliegt (*point of zero charge* (PZC)). Der PZC variiert je nach Art und Kondensationsgrad des Silica-Präkursors und liegt in einem pH-Wert-Bereich von 1.5 und 4.5. Mit zunehmendem Kondensationsgrad der Silica-Spezies steigt ihre Acidität, was zu einer Abnahme des PZCs führt. Unter aciden Bedingungen ($\text{pH} < \text{PZC}$) wird das Sauerstoffatom am Siliciumatom einer Si-OH- oder Si-OR-Gruppe zunächst protoniert (positiv geladenes Zwischenprodukt), wodurch die Elektronendichte am Siliciumatom herabgesenkt und ein nukleophiler Angriff von Wasser (Hydrolyse) oder anderen Silanolgruppen (Kondensation) begünstigt wird. Als Abgangsgruppe fungiert je nach Art des Substituenten am zentralen Siliciumatom dann ebenfalls Wasser oder im Fall organischer Reste der entsprechende Alkohol. Unter alkalischen Bedingungen ($\text{pH} > \text{PZC}$) findet ebenfalls ein nukleophiler Angriff eines Hydroxidions (OH^-) oder einer deprotonierten Silanolgruppe ($\equiv\text{Si-O}^-$) auf das neutrale Siliciumatom einer Si-OH- oder Si-OR-Gruppe statt, wobei ein negativ geladener Übergangszustand, ähnlich einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion, resultiert. Die Hydrolysereaktion ist nach Abspaltung eines Alkoholats abgeschlossen:^[11]



Neben sterischer Hinderung spielen induktive Effekte der an das Siliciumatom gebundenen Substituenten eine entscheidende Rolle für den Reaktionsmechanismus, da diese die verschiedenen Übergangszustände während der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen de- bzw. stabilisieren können. Da bei säurekatalysierten Reaktionen ein positiv geladener Übergangszustand resultiert, der am besten durch eine hohe Elektronendichte am Siliciumatom stabilisiert werden kann, findet der zuvor beschriebene Mechanismus bevorzugt an nukleophilen Siliciumatomen statt. Die Elektronendichte ist abhängig von dem Induktionseffekt der am Siliciumatom gebundenen Substituenten und nimmt in folgender Reihenfolge $\equiv\text{Si-R} > \equiv\text{Si-OR} > \equiv\text{Si-OH} > \equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ab. Mit fortschreitender Hydrolyse und Kondensation wird das Siliciumatom elektrophiler, was bedeutet, dass in sauren Reaktionsmedien Monomere (Si(OR)_4) schneller hydrolysiert werden als teilhydrolysierte ($\text{Si(OR)}_{4-x}(\text{OH})_x$) oder oligomere Silica-Spezies, die mehrere Siloxan-Bindungen aufweisen. Unter aciden Bedingungen steigt

daher die Reaktionsfreudigkeit mit zunehmender Elektronendichte am Siliciumatom, wodurch Reaktionen an terminalen Siliciumatomen (in der Regel an Atomen mit nur einer Siloxan-Bindung) begünstigt sind. Dies hat zur Folge, dass bevorzugt gering kondensierte, kettenförmige dreidimensionale Netzwerke entstehen.

Eine basische Reaktionsführung beinhaltet hingegen die Ausbildung eines negativ geladenen Übergangszustandes, welcher am einfachsten über eine geringe Elektronendichte am Siliciumatom stabilisiert werden kann. Die Reaktionsfreudigkeit nimmt folglich mit abnehmender Elektronendichte am Siliciumatom zu, und Reaktionen unter alkalischen Bedingungen finden begünstigt an zentralen Siliciumatomen (in der Regel an Atomen mit mehreren Siloxan-Bindungen) statt, sodass bevorzugt hochkondensierte, verzweigte Netzwerke resultieren.^[11]

Während des Sol-Gel-Prozesses stehen Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen in ständiger Konkurrenz und bestimmen damit maßgeblich die Struktur und Eigenschaften des resultierenden Gels. Für eine reproduzierbare Herstellung eines Gels ist eine gezielte Kontrolle der Hydrolyse- und Kondensationsbedingungen entscheidend, welche von gewissen Syntheseparametern wie der Synthesetemperatur, der Art und Konzentration des Präkursors, der Art des Lösungsmittels und des pH-Wertes der Reaktionslösung abhängt. Von den hier aufgeführten Syntheseparametern ist der pH-Wert besonders hervorzuheben, da bereits kleinste pH-Wert-Schwankungen gravierende Unterschiede in den Eigenschaften des finalen Gels hervorrufen können. Unabhängig davon sind andere Syntheseparameter auch nur bedingt variierbar, da u. a. stark abweichende Reaktionsgeschwindigkeiten oder Löslichkeitsprobleme des Silica-Präkursors resultieren würden, die mit einem hohen Syntheseaufwand verbunden wären. Die Abhängigkeit der relativen Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit des Silica-Präkursors vom pH-Wert des Reaktionsmediums ist in Abbildung 1.2 schematisch dargestellt.^[11]

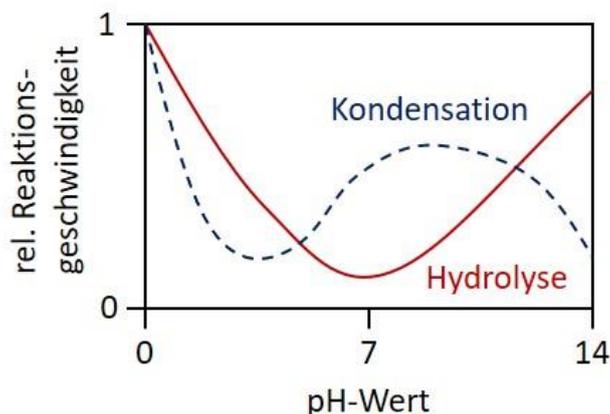


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der relativen Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit eines Silica-Präkursors ($\text{Si}(\text{OR})_4$ mit $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_3$ (Et), H) in Abhängigkeit von dem pH-Wert des Reaktionsmediums. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an SCHUBERT und HÜSING.^[11] Copyright © 2019, John Wiley and Sons.

Während die Hydrolyse des Silica-Präkursors bevorzugt bei sehr niedrigen bzw. sehr hohen pH-Werten des Reaktionsmediums stattfindet, läuft die Kondensation dieser Spezies im neutralen bzw. leicht alkalischen Milieu schneller ab als dessen Hydrolyse. Unter aciden Bedingungen ($\text{pH} < 5$) ist die Kondensation also der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, wodurch bevorzugt hydrolysierte Mono- bzw. Oligomere gebildet werden, an denen durch Reaktion am terminalen Siliciumatom während des Sol-Gel-Übergangs eher eine Vernetzung der Partikel durch Aggregation stattfindet und damit kettenförmige, gering kondensierte, dreidimensionale Gele entstehen. Unter alkalischen Bedingungen ($\text{pH} > 5$) ist die Hydrolyse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, wodurch alle hydrolysierten Monomere unmittelbar kondensieren, sodass die partikuläre Struktur des Sols an sich bestehen bleibt. Mit zunehmender Basizität der Reaktionslösung steigt die Größe der sich ausbildenden, sphärischen Partikel. Dieser Zusammenhang wurde von STÖBER *et al.* ausgenutzt, um in Abhängigkeit des zugegebenen Ammoniakvolumens die Größe der Silica-Partikel gezielt zwischen 50 nm und 2 μm einzustellen. Aus diesem Grund sind amorphe, sphärische Silica-Partikel auch unter dem Namen Stöber-Partikel bekannt.^[13] In Abbildung 1.3 sind die unterschiedlichen strukturellen Entwicklungen eines Sols bzw. eines Gels ausgehend von Silica-Monomeren in Abhängigkeit einer basischen bzw. sauren Reaktionsführung dargestellt.^[11]

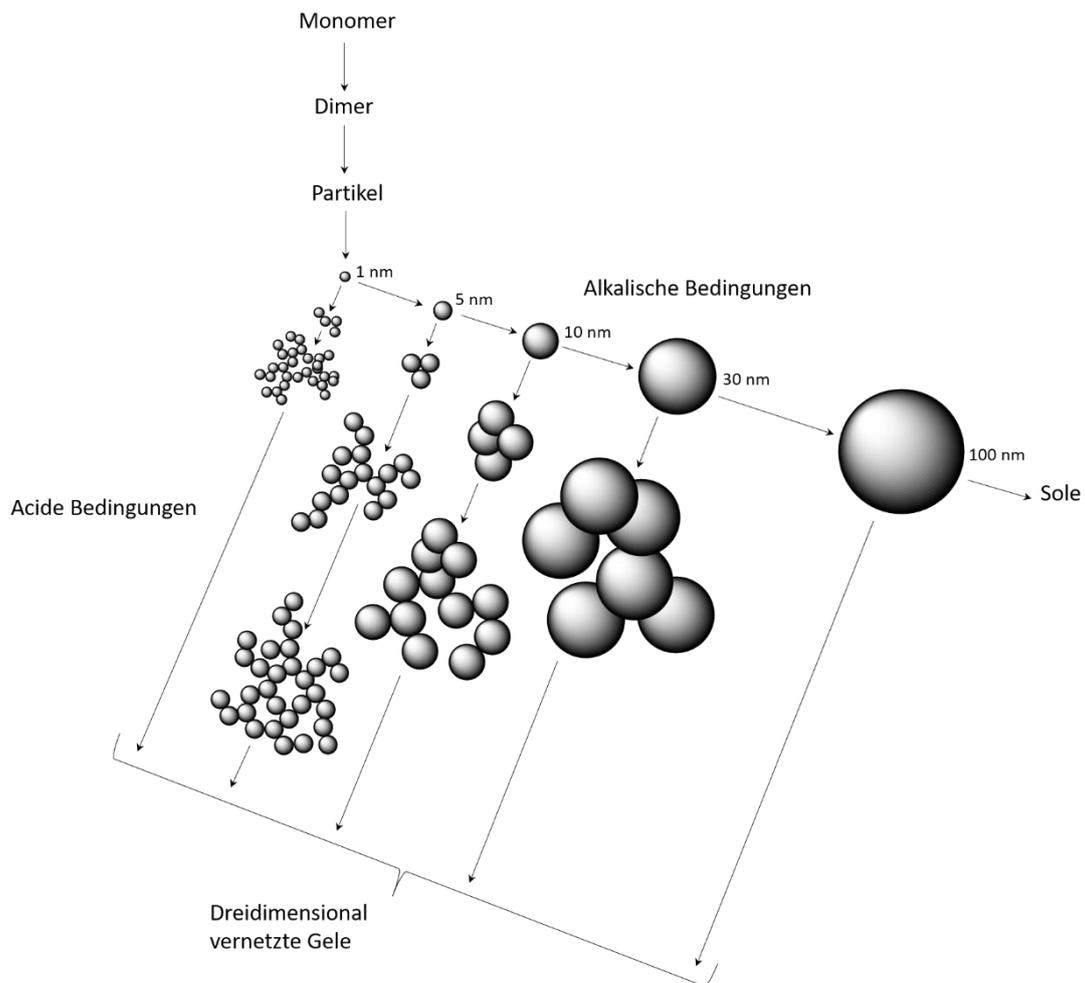


Abbildung 1.3: Übersicht der unterschiedlichen strukturellen Entwicklungen eines Sols bzw. eines Gels ausgehend von Silica-Monomeren in Abhängigkeit des pH-Wertes. Während unter aciden Bedingungen ein Gel aus kleinen miteinander vernetzten Partikeln gebildet wird, findet unter alkalischen Bedingungen ein Wachstum der sphärischen Partikel und die Bildung des Sols statt. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an SCHUBERT und HÜSING.^[11] Copyright © 2019, John Wiley and Sons.

Sobald sich ein über das gesamte Reaktionsgefäß erstreckendes Netzwerk ausgebildet hat, ist die Gelierung abgeschlossen und es resultiert ein poröses Gel, in dessen Poren sich direkt nach dem Sol-Gel-Übergang noch Lösungsmittelmoleküle befinden. Es gibt verschiedene Methoden, das Lösungsmittel aus den Poren des Gels zu entfernen, wobei je nach Art der Methode unterschiedliche poröse Materialien resultieren. Wenn das erhaltene Gel durch einfache Verdunstung des Lösungsmittels getrocknet wird, resultiert ein Xerogel. Während des Trocknungsprozesses kommt es meist zur Rissbildung, da das Gel aufgrund großer Kapillarkräfte innerhalb der Poren immens zusammenschrumpft. Dies hat zur Folge, dass sich benachbarte Silanolgruppen näherkommen und innerhalb des Gels nachträgliche Kondensationsreaktionen stattfinden können. Aufgrund der Volumenkontraktion weist ein Xerogel eine

deutlich geringere Porosität als das unbehandelte, noch feuchte Gel auf. Eine bessere Methode, die Porosität des Ausgangsgels zu erhalten, stellt die Gefriertrocknung dar, dessen Resultat Cryogele sind. Wenn vor dem Trocknungsvorgang das intraporöse Lösungsmittel gegen eine Verbindung ausgetauscht wird, die sich leicht in einen überkritischen Zustand versetzen lässt, wie z. B. Kohlenstoffdioxid (CO_2), bleibt die Porosität des feuchten Gels im besten Fall unverändert. Sobald diese Verbindung während der Gefriertrocknung von ihrem flüssigen über einen überkritischen Zustand in die Gasphase überführt wird, kommt es weder zum Schrumpfen des Gels noch zu einer Rissbildung, da keine Kapillarkräfte innerhalb der Poren auftreten. Ein über den überkritischen Zustand getrocknetes Gel wird als Aerogel bezeichnet und besitzt im Gegensatz zum Xerogel das vollständige Volumen und die gesamte Porosität des unbehandelten Gels. Aerogele zeichnen sich neben ihrer beständigen Porosität auch durch eine geringe Massendichte und eine hohe innere Oberfläche aus.^[11,12]

Die Synthese von porösen Xero- bzw. Aerogelen mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens ist nicht nur auf Silica oder Silica-basierte Materialien beschränkt. Es gibt ebenfalls Beispiele für die Darstellung von Xero- bzw. Aerogelen aus Titandioxid (TiO_2),^[14] Titandioxid-basierten Materialien ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$,^[15] TiO_2/Au ^[14]) sowie aus Kohlenstoff^[16] und Polymeren.^[17] Weiterhin können die aus dem Sol-Gel-Verfahren bekannten Synthesestrategien amorpher Silica-Materialien leicht auf andere Syntheseverfahren übertragen werden. Durch eine Kombination von bekannten Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen sowie geeigneten Templaten ist es z. B. möglich, periodisch geordnete Porenstrukturen unterschiedlicher Geometrie und Größe in amorphen Silica-Materialien zu erzeugen. Dabei gibt es verschiedene Strategien, poröse Materialien mit Hilfe von Templatisierungsverfahren darzustellen, die im Folgenden genauer erläutert werden.

1.3 Templatisierungsverfahren zur Erzeugung von Porosität

Neben Syntheseverfahren, die, wie der zuvor beschriebene Sol-Gel-Prozess, gänzlich ohne das Vorhandensein von Templaten Porosität in Festkörpern erzeugen können, gibt es andere, in denen zur Herstellung nanoporöser Materialien verschiedene Template eingesetzt werden. Im Wesentlichen können dabei zwei Templat-basierte Verfahren anhand der Art der verwendeten Template differenziert werden. Hierfür sind die gängige Unterscheidung von weichen und harten Templaten sowie von Endo- und Exotemplaten bekannt. Die Definition

von Endo- und Exotemplaten erfolgt analog zu der in der Biologie verwendeten Definition von Endo- und Exoskeletten. Ein Endotemplat wird daher als Vorstufe, die als eigenständige Einheit in den sich ausbildenden Festkörper eingebaut wird, beschrieben. Die anschließende Entfernung des Endotemplates aus dem Kompositmaterial führt zur Generierung von Poren im resultierenden Produkt. Ein Exotemplat ist dagegen eine vorgeformte, bereits poröse Gerüststruktur, durch dessen Imprägnierung mit einer geeigneten Vorläuferverbindung im ersten Schritt ebenfalls ein Kompositmaterial erhalten wird. Durch nachträgliche Entfernung des Exotemplates wird ein Negativabdruck mit inverser Porenstruktur des verwendeten Templates erhalten. Damit ein stabiler Negativabdruck resultieren kann, muss das Porensystem des Exotemplates dreidimensional vernetzt sein; ansonsten werden aus isolierten, nicht vernetzten Poren nach Entfernung des Templates lediglich viele einzelne Partikel mit inverser Porenstruktur erhalten.^[18] Die nach ihren Templates benannten Verfahren, Endo- und Exotemplat-Verfahren, sind schematisch in Abbildung 1.4 dargestellt.

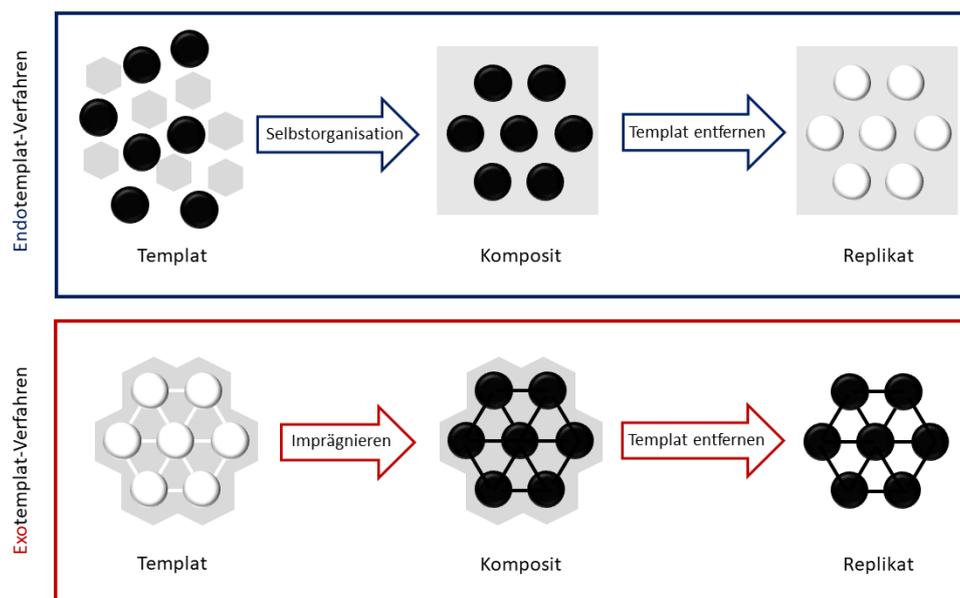


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der verschiedenen Templat-basierten Verfahren: Endotemplat-Verfahren mit Selbstorganisation der Templat-Vorstufen (oben) und Exotemplat-Verfahren (*nanocasting*) bei zusammenhängendem Porensystem (unten). Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an SCHÜTH *et al.*^[18] Copyright © 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Während beim Endotemplat-Verfahren die Struktur des Templates durch die Selbstorganisation des Festkörpers beeinflusst wird, bleibt diese beim Exotemplat-Verfahren gänzlich unberührt. Endotemplate müssen im Gegensatz zu Exotemplaten also nicht zwangsläufig einen Verbund aufweisen; es kann sich auch vielmehr um isolierte Partikel handeln, die in dem Kompositmaterial von der später porösen Phase umschlossen werden.^[19]

Neben der Unterscheidung von Endo- und Exotemplate können die als Template eingesetzten Materialien gemäß ihrer Beschaffenheit auch als weiche und harte Template klassifiziert werden.^[19] Allerdings kann keine klare Differenzierung zwischen Weich- und Harttemplaten erfolgen, da sowohl Endo- als auch Exotemplate weicher als auch harter Natur sein können.^[18] In den meisten Fällen werden Endotemplate allerdings eher den weichen Templaten zugeordnet, während Exotemplate tendenziell Eigenschaften harter Template besitzen. Unter Verwendung von weichen und harten Templaten haben sich inzwischen auch die Begrifflichkeiten des *soft* und *hard templating* etabliert.^[19] Wenn das Exotemplat-Verfahren zur Herstellung nanoporöser Materialien verwendet wird, ist dieses auch unter dem Begriff des *nanocasting* bekannt.^[19,20]

Mit Hilfe dieser Templatisierungsverfahren finden über einen weiten Größenbereich hinweg verschiedene Materialien Anwendung als Template, die in Abhängigkeit ihrer Größe und Geometrie unterschiedliche Porenstrukturen im resultierenden Produkt erzeugen: So können beispielsweise durch den Einsatz von Tetrapropylammoniumionen bei der Endotemplat-Synthese von Zeolithen, gezielt Mikroporen im Produkt generiert werden,^[21,22] während die Verwendung von etwas größeren, supramolekularen Aggregaten aus Tensiden oder Block-Copolymeren hingegen zu periodisch mesoporösen Materialien führt.^[23] Im Exotemplat-Verfahren liefern dichteste Kugelpackungen kolloidaler Nano- bzw. Mikropartikel aus Polymeren wie Polymethylmethacrylat (PMMA)^[24,25] dagegen makroporöse, inverse Opale (s. Kapitel 1.7) mit Porengrößen bis in den Mikrometerbereich.^[18,19] Aufgrund ihrer umfassenden Bedeutung für diese Arbeit werden sowohl das Endo- als auch das Exotemplat-Verfahren zur Herstellung periodisch mesoporöser Silica-Materialien und ihrer Verwendung als Exotemplat zur Darstellung inverser Kohlenstoffreplika in den nachfolgenden Kapiteln näher thematisiert.

1.4 Endotemplat-Verfahren zur Herstellung mesoporöser Silica-Materialien

1.4.1 M41S-Silica-Phasen

Anfang der 1990er Jahre wurde erstmals über die Darstellung periodisch mesoporöser Molekularsiebe berichtet, die von der *Mobil Oil Company* entwickelt wurden.^[7,8] Die mesoskalige Ordnung der Vertreter der damals neu entwickelten Materialklasse der M41S-Silica-Phasen, ist schematisch in Abbildung 1.5 dargestellt.

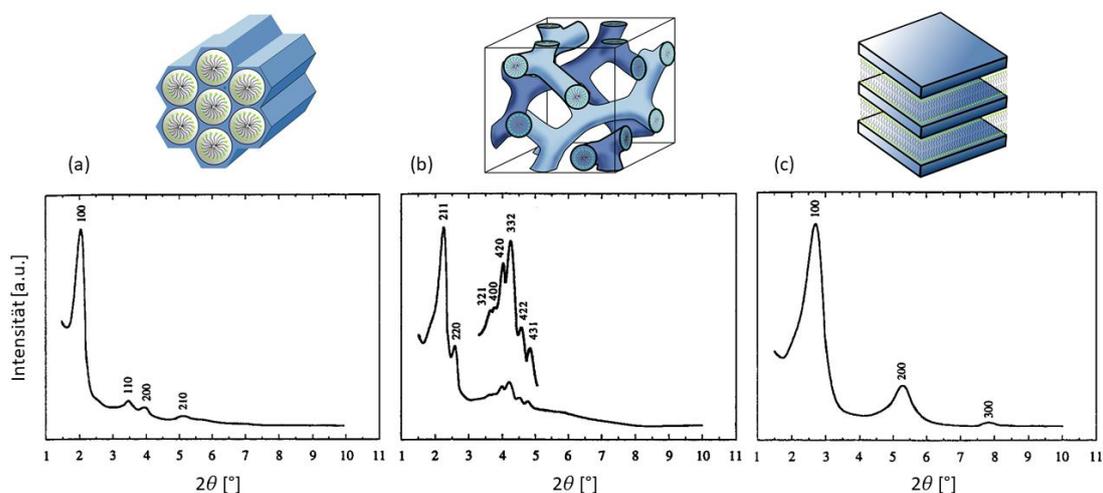


Abbildung 1.5: Schematische Strukturen und zugehörige Röntgenpulverdiffraktogramme (PXRDs) mesoporöser M41S-Materialien. (a) MCM-41 (2D-hexagonal, $p6mm$), (b) MCM-48 (kubisch, $Ia\bar{3}d$) und (c) MCM-50 (lamellar, $p2$). Die Darstellung der dreidimensionalen Strukturen und der PXRDs erfolgte in Anlehnung an HOFFMANN *et al.*^[23] und LEE *et al.*^[26] Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim sowie Copyright © 2000, American Chemical Society.

Durch gezielte Einstellung der Reaktionsbedingungen konnten neben einer zweidimensional (2D-)hexagonalen (MCM-41) und dreidimensional (3D-)kubischen (MCM-48) auch eine lamellare (MCM-50) Anordnung der Mesoporen über das Endotemplat-Verfahren erhalten werden. Die Periodizität der templatisierten Mesoporen wurde anhand charakteristischer Reflexabfolgen im Kleinwinkelbereich der Röntgenpulverdiffraktogramme der verschiedenen M41S-Phasen nachgewiesen (Abb. 1.5). Die Bezeichnungen dieser Phasen (MCM-41/-48/-50) leitet sich dabei aus MCM für *Mobil Composition of Matter* und einer laufenden Nummerierung ab. Die M41S-Silica-Phasen wurden unter Verwendung von struktur-

dirigierenden Agentien (SDAs) über den sogenannten Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (*liquid crystal templating mechanism* (LCTM)), einer Spezialform des Endotemplat-Verfahrens, hergestellt.^[7,8] Zur Erzeugung dieser periodischen Mesostrukturen wurde, wie der Name des Mechanismus' bereits andeutet, ein lyotroper Flüssigkristall als Endotemplat verwendet, welcher aus supramolekularen Aggregaten von SDAs, wie beispielsweise Tensidmolekülen oder amphiphilen Block-Copolymeren, in einem Lösungsmittel zusammengesetzt ist. Tensidmoleküle zeichnen sich besonders durch amphiphile Eigenschaften in Bezug auf ihre Löslichkeit aus und bestehen meist aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einem hydrophoben Grundkörper langkettiger Kohlenwasserstoffe. Das Aufbauprinzip eines Tensids ist anhand eines klassischen Vertreters quartärer Ammonium-Tenside, dem Hexadecyltrimethylammoniumbromid ($C_{16}TAB$), in Abbildung 1.6 gezeigt, dessen positive Ladung der hydrophilen, kationischen Kopfgruppe in diesem Fall mit einem Bromidion in Form eines Ionenpaares ausgeglichen wird.

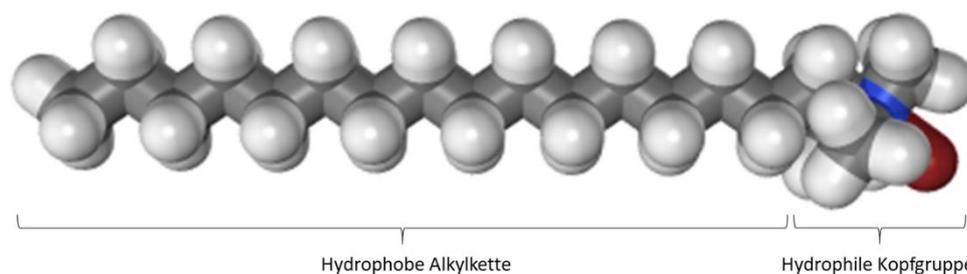


Abbildung 1.6: Dreidimensionale Darstellung des $C_{16}TAB$ -Moleküls (rot: Bromidion, blau: Stickstoffatom, dunkelgrau: Kohlenstoffatom, hellgrau: Wasserstoffatom).^[27] Lizenz: [CC BY 2.0](https://creativecommons.org/licenses/by/2.0/).

Wird für den Flüssigkristall-Templat-Mechanismus ein polares Lösungsmittel wie Wasser herangezogen, so gehen vereinzelt Tensidmoleküle aufgrund ihrer hydrophilen Kopfgruppe zunächst in Lösung (gelöste Amphiphile). Da die hydrophoben Alkylketten dieser Amphiphile allerdings bevorzugt untereinander als mit dem polaren Lösungsmittel wechselwirken, kommt es beim Überschreiten einer gewissen Tensidkonzentration zur Ausbildung von sphärischen Mizellen. Diese Tensidkonzentration wird als (erste) kritische Mizellenkonzentration (*critical micelle concentration*, cmc_1) bezeichnet.^[28] Eine Mizelle wird dabei als supramolekulares Aggregat aus mehreren Tensidmolekülen beschrieben, deren Alkylketten aufgrund ihrer Hydrophobizität ins Innere der sphärischen Mizelle ragen und damit nicht in Interaktion mit dem polaren Lösungsmittel treten. Die Kopfgruppen der Tensidmoleküle sind aufgrund ihrer

Hydrophilie dem Wasser zugewandt und bilden die Außenhülle der sphärischen Mizelle. Unter Erhöhung der Tensidkonzentration bilden sich aus den kugelförmigen zunächst stäbchenförmige Mizellen, welche sich zu einem 2D-hexagonalen lyotropen Flüssigkristall zusammenschließen können, sobald die zweite kritische Mizellenkonzentration (cmc_2) überschritten ist.^[28] Die Ausbildung einer 3D-kubischen oder gar lamellaren flüssigkristallinen Phase kann anschließend bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentrationen erfolgen.^[29] In Abbildung 1.7 ist schematisch das Phasendiagramm von $C_{16}TAB$ in Wasser dargestellt.^[30,31]

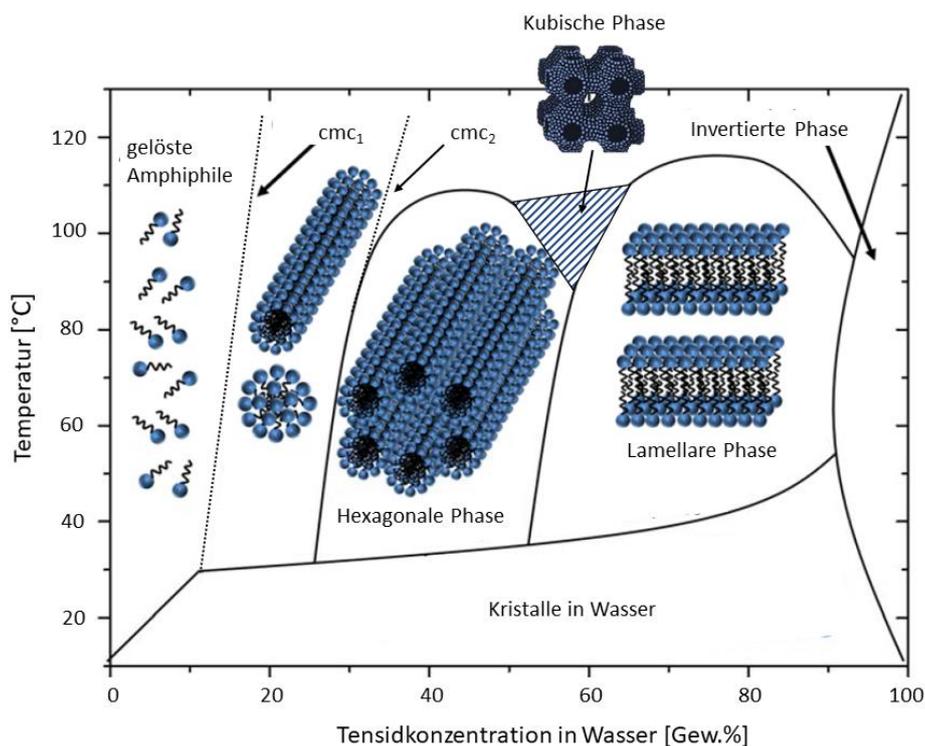


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung des Phasendiagramms von $C_{16}TAB$ in Wasser. Unterhalb der ersten kritischen Mizellenkonzentration (cmc_1) liegen gelöste Amphiphile vor. Mit zunehmender Tensidkonzentration lagern sich die Amphiphile dann zu sphärischen oder stäbchenförmigen Mizellen zusammen, die oberhalb der zweiten kritischen Mizellenkonzentration (cmc_2) eine hexagonale, kubische oder lamellare Phase ausbilden. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an DIERKING *et al.*^[30] und RAMAN *et al.*^[31] Copyright © 1996, American Chemical Society.

Der schematische Syntheseverlauf des Flüssigkristall-Templat-Mechanismus' zur Darstellung mesoporöser Silica-Materialien ist in Abbildung 1.8 gezeigt, wobei in Abhängigkeit der gewählten Syntheseparameter zwischen dem echten und dem kooperativen LCTM unterschieden wird.^[23] Um den echten LCTM (Abb. 1.8, (a)) zu realisieren, muss eine Tensidlösung verwendet werden, dessen Konzentration oberhalb der cmc_2 liegt und die nach selbstständiger Aggregation der Tenside daher bereits eine lyotrope flüssigkristalline Phase (LC-14

Phase) beinhaltet. Zu dieser hochkonzentrierten Tensidlösung wird anschließend ein Präkursor der späteren amorphen Silica-Phase hinzugegeben; wie beim Sol-Gel-Verfahren ist dies meist ein Siliciumalkoxid. Aufgrund attraktiver Wechselwirkungen lagert sich diese molekulare Silica-Vorläuferverbindung an die Kopfgruppen der Mizellen der LC-Phase, ohne dabei diese in ihrer Struktur zu beeinflussen. Nach Hydrolyse- und Kondensation des Präkursors resultiert ein Kompositmaterial aus LC-Phase und amorphem Silica, das aufgrund der strukturdirigierenden Eigenschaft der LC-Phase bereits mesostrukturiert ist. Durch Extraktion oder Calcination (Verbrennung bei Temperaturen von etwa 550 °C) kann das SDA anschließend aus dem Kompositmaterial entfernt werden, wodurch das periodisch mesoporöse Silica-Material erhalten wird. Der Unterschied zum kooperativen LCTM besteht vor allem in der Konzentration der verwendeten Tensidlösung. Reicht die Konzentration des Tensids nicht aus, um selbstständig eine LC-Phase auszubilden, kann diese nur nach Zugabe des Präkursors durch einen kooperativen Selbstorganisationsprozess entstehen (Abb. 1.8, (b)).^[23] Mit Hilfe des in Abbildung 1.8 dargestellten Mechanismus' können, wie zuvor bereits erwähnt, neben flüssigkristallinen Phasen mit 2D-hexagonaler Struktur auch LC-Phasen mit 3D-kubischer oder lamellarer Anordnung resultieren.^[32]

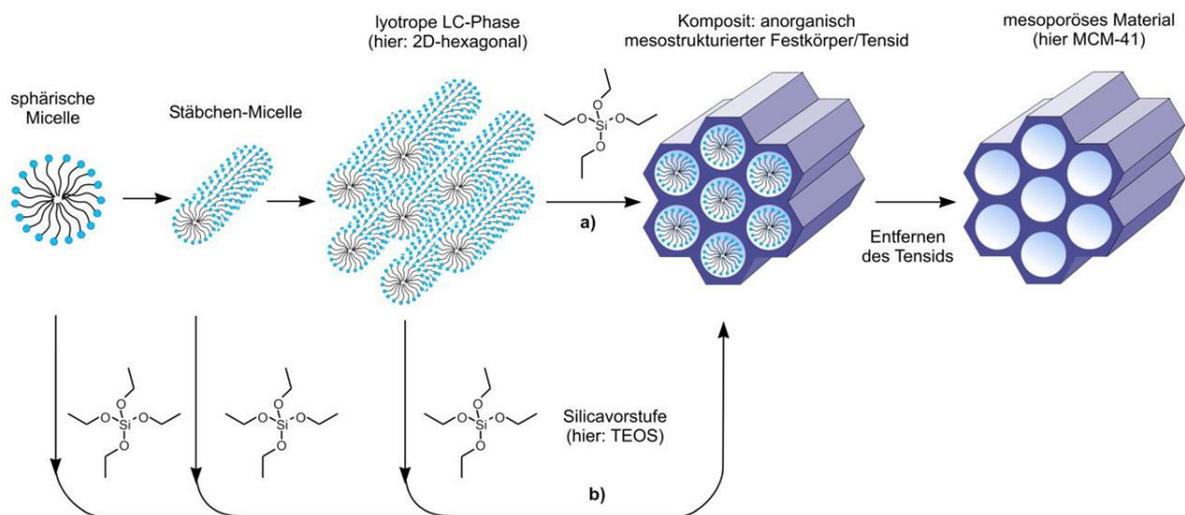


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung des Flüssigkristall-Templat-Mechanismus' im Endotemplat-Verfahren zur Herstellung mesoporöser Silica-Materialien unter Einsatz von SDAs. Die Bildung erfolgt entweder über den echten (a) oder den kooperativen LCTM (b). Bei einer hohen Tensidkonzentration kann bereits ohne das Vorhandensein einer Silica-Phase eine LC-Phase ausgebildet werden. Durch Zugabe eines Silica-Präkursors kann nach anschließender Hydrolyse und Kondensation ein Komposit erhalten werden, aus dem nach Entfernung des SDA das mesoporöse Silica-Material resultiert (a). Bei einer geringen Tensidkonzentration kann nur dann eine LC-Phase ausgebildet werden, wenn in Anwesenheit des Silica-Präkursors durch attraktive Wechselwirkungen eine kooperative Selbstanordnung stattfindet (b).^[23] Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Um den strukturdirigierenden Einfluss von Tensiden im LCTM zu gewährleisten und um eine Phasenseparation des Kompositmaterials zu vermeiden, sind attraktive Wechselwirkungen zwischen der teils hydrolysierten und kondensierten Silica-Spezies und den Kopfgruppen der Tenside elementar. In Abhängigkeit des vorliegenden pH-Wertes der Reaktionslösung und der Art des verwendeten Tensids treten dabei unterschiedliche Interaktionen auf, die in Abbildung 1.9 schematisch dargestellt sind.^[23,33,34] Hydrolysierte Zwischenprodukte des Silica-Präkursors sind je nach pH-Wert der Reaktionslösung entweder positiv, neutral oder negativ geladen, wobei der isoelektrische Punkt einer Silanolgruppe etwa bei einem pH-Wert von 2 liegt. Die Kopfgruppen ionischer Tenside können in Abhängigkeit ihrer Struktur neben einer positiven auch eine negative Ladung aufweisen. Allerdings finden auch Interaktionen zwischen nichtionischen SDAs mit neutralen Kopfgruppen und der anorganischen Silica-Spezies statt.^[23]

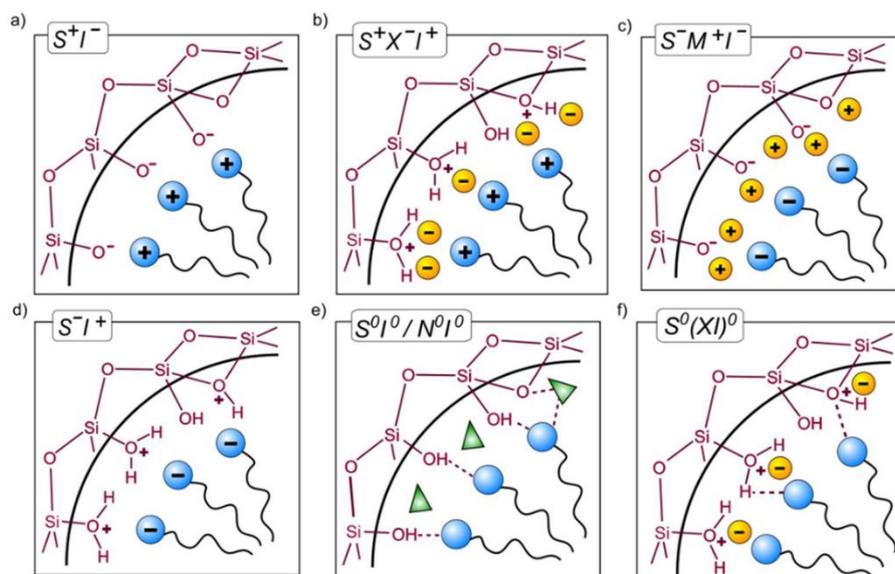


Abbildung 1.9: Wechselwirkungen zwischen der anorganischen Spezies (I) und der Kopfgruppe des Tensids (S) in Abhängigkeit des pH-Wertes des vorliegenden Milieus. Basisches Milieu mit elektrostatischen Wechselwirkungen ohne/mit Vermittlerion (M^+): S^+I^- (a) und $S^-M^+I^-$ (c); saures Milieu mit elektrostatischen Wechselwirkungen mit/ohne Vermittlerion (X^-): $S^+X^-I^+$ (b) und S^-I^+ (d); neutrales Milieu mit Wasserstoffbrücken und nichtionischen Tensiden (S^0 und N^0): S^0I^0/N^0I^0 (e) und $S^0(XI)^0$ (f).^[23] Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

In den Synthesepfaden (a)-(d) werden zwischen den Kopfgruppen der Tenside (*surfactant*, S) und der anorganischen Spezies (*inorganic species*, I) elektrostatische Wechselwirkungen beschrieben. Im basischen Milieu liegt die anorganische Spezies im deprotonierten Zustand, also negativ geladen vor und kationische quartäre Ammonium-Tenside können beispielsweise als

SDA fungieren (Pfad (a), S^+I^-). Diese Wechselwirkungen werden für die Darstellung der M41S-Silica-Phasen ausgenutzt. Für den Fall, dass negativ geladene Tenside wie langkettige Alkylphosphate und -sulfate als SDA eingesetzt werden sollen, kann die Synthese ebenfalls unter alkalischen Bedingungen durchgeführt werden, wobei dann allerdings häufig Alkali- oder Erdalkalimetallionen als Vermittlerionen (M^+) dienen, um die Wechselwirkungen mit dem deprotonierten Silica zu gewährleisten (Pfad (c), $S^-M^+I^-$). Die Herstellung mesoporöser Silica-Materialien kann auch im sauren Milieu stattfinden. Unterhalb ihres isoelektrischen Punktes ($pH \approx 2$) liegen Silanolgruppen protoniert, also positiv geladen vor und können mit anionischen Tensiden ohne Vermittlerion direkt wechselwirken (Pfad (d), S^+I^-). Für eine Wechselwirkung mit kationischen Tensiden dienen meist negativ geladene Halogenide als Vermittlerionen (X^-) (Pfad (b), $S^+X^-I^+$). Die attraktiven Wechselwirkungen zwischen der anorganischen Spezies und den Tensiden können nicht nur elektrostatischer Natur, sondern auch über Wasserstoffbrückenbindungen vermittelt werden. Dieser Fall tritt ein, wenn nichtionische Tenside (z. B. langkettige Amine (S^0) oder Polyethylenoxid (N^0)) entweder mit der ungeladenen Silica-Spezies allein (Pfad (e), (S^0I^0/N^0I^0)) oder als Ionenpaar wechselwirken (Pfad (f), $S^0(XI)^0$).^[33-35] Letzteres beschreibt die Wechselwirkungen, die bei der Synthese von SBA-15- und KIT-6-Silica-Materialien (s. Kapitel 1.4.2) unter aciden Bedingungen auftreten.^[9,10]

Neben Variation ihrer Konzentration ist es auch über den sogenannten Packungsparameter der Tenside möglich, Einfluss auf die Ausbildung einer bevorzugten LC-Phase eines Tensids auszuüben. Dieser ist eine rein geometrische Größe und wird gemäß Gleichung 2 aus der Länge und dem Volumen der hydrophoben Alkylkette und der effektiven Querschnittsfläche der hydrophilen Kopfgruppe erhalten.^[36,37]

$$g = \frac{V}{a_0 \cdot l} \quad (\text{Gl. 2})$$

g	Packungsparameter
V	Volumen der hydrophoben Alkylkette
a_0	effektive Querschnittsfläche der hydrophilen Kopfgruppe
l	Länge der hydrophoben Alkylkette

Während niedrige Werte des Packungsparameters eine hohe Krümmung der Mizellenoberfläche bewirken, sorgen hohe Werte entsprechend für eine geringe Krümmung. Um den Packungsparameter zu variieren, können Tenside an verschiedenen Stellen gezielt modifiziert werden. Ausgehend von einem Alkyltrimethylammoniumhalogenid ist es auf der einen Seite möglich, die am Stickstoffatom gebundenen Methylgruppen gegen sterisch anspruchsvollere Gruppen zu substituieren und damit die effektive Querschnittsfläche der Kopfgruppe zu vergrößern. So sorgt ein Austausch der besagten Methylsubstituenten gegen größere Ethylgruppen folglich für eine Erniedrigung des Packungsparameters von $\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{3}$, wodurch die bevorzugte hexagonale Anordnung der LC-Phase des Tensids in eine kubische übergeht.^[38] Eine Übersicht der von den Tensiden bevorzugt ausgebildeten LC- bzw. Mesophasen in Abhängigkeit des Packungsparameters ist Tabelle 1.1 zu entnehmen.

Tabelle 1.1: Übersicht der bevorzugt gebildeten Mesophase in Abhängigkeit des Packungsparameters des Tensids.

g	Mesophase	Raumgruppe
$\frac{1}{3}$	kubisch	$Pm\bar{3}n$
$\frac{1}{2}$	hexagonal	$p6mm$
$\frac{1}{2} - \frac{2}{3}$	kubisch	$Ia\bar{3}d$
1	lamellar	$p2$

Neben der Variation der hydrophilen Kopfgruppe ist es auch möglich, die hydrophobe Alkylkettenlänge zu modifizieren. Die Länge der Alkylkette entscheidet dabei nicht nur über den Packungsparameter und die damit verbundene Ausbildung einer bevorzugten Mesophase, sondern auch über den Durchmesser der Mizelle: Mit zunehmender Länge der Kohlenwasserstoffkette des Tensidmoleküls steigt nämlich die Größe der sich bildenden Mizelle, welche letztendlich die Porengröße im mesostrukturierten Material bestimmt. Unter Verwendung von Alkyltrimethylammoniumhalogeniden mit unterschiedlicher Kettenlänge erstreckt sich der Porendurchmesser der mesoporösen Silica-Materialien von etwa 1.8 nm (C_8) bis 3.7 nm (C_{16}).^[8] Allerdings ist die Variation der Alkylkettenlänge dieser Tenside und damit auch ihr Einfluss auf die Porengröße im Silica-Material begrenzt, da bei sehr kurzer ($< C_8$) bzw. sehr langer Alkylkette ($> C_{22}$) keine flüssigkristalline Mesophase mehr ausgebildet werden kann.^[39] Allerdings ermöglicht der Einsatz sogenannter Expander-Moleküle, die Größe der Mesoporen zusätzlich zu erweitern. Durch Einlagerung organischer, hydrophober Quellmittel wie

n-Tridecan oder 1,3,5-Trimethylbenzol (TMB) ins Innere der Tensidmizelle kommt es zum Anschwellen und folglich zur Vergrößerung der Mizelle. Durch diese Art der Expansion konnten selbst unter Verwendung von Alkyltrimethylammoniumhalogeniden Materialien mit Porendurchmessern von bis zu 12 nm erhalten werden.^[39]

Neben Alkyltrimethylammoniumhalogeniden, den klassischen Vertretern ionischer Tenside, existieren eine ganze Reihe von nichtionischen Tensiden, wie Block-Copolymere (Ethylenoxid-Propylenoxid-Ethylenoxide (Pluronic® P123, F127, etc.)) oder Glycolipide, durch dessen Verwendung im Endotemplat-Verfahren periodische Strukturen mit größeren Mesoporen herzustellen sind.^[40]

1.4.2 SBA-15 und KIT-6

Bei den Syntheseverfahren der SBA- und KIT-Silica-Phasen werden sogenannte Pluronic® als SDAs verwendet, um Materialien mit größeren Mesoporen zu generieren, die mit klassischen quartären Alkyltrimethylammonium-Tensiden nicht zu realisieren wären. Pluronic® sind nichtionische Triblock-Copolymere, bestehend aus zwei Polyethylenoxid-Blöcken (PEO) und einem dazwischenliegenden Polypropylenoxid-Block (PPO), was zu der allgemeinen Polymerzusammensetzung $\text{PEO}_x\text{-PPO}_y\text{-PEO}_z$ führt (Abb. 1.10, (a)). Es gibt verschiedene Zusammensetzungen der PEO- und PPO-Blöcke, was in Abhängigkeit von der Länge der Bausteine *x* und *y* zu einer Vielzahl von Pluronic® mit unterschiedlichen Eigenschaften in Bezug auf ihre Löslichkeit und ihren Aggregatzustand führt. Bei einer Polymerzusammensetzung von $\text{PEO}_{20}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{20}$ besitzt beispielsweise das pastöse Pluronic® P123 (*paste*) ein Molekulargewicht von $5800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, während Pluronic® F127 (*flake (solid)*) mit einer Zusammensetzung von $\text{PEO}_{106}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{106}$ und einem Molekulargewicht von etwa $13400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ einen festen Aggregatzustand aufweist.^[41] Wie quartäre Alkyltrimethylammonium-Tenside weisen auch Pluronic® amphiphile Eigenschaften in Bezug auf ihre Löslichkeit auf: Die PPO-Blöcke enthalten eine Methylgruppe pro Monomer und sind dadurch hydrophober als die PEO-Einheiten, wodurch das gesamte Polymer in der Lage ist, Mizellen in wässriger Lösung auszubilden.^[42] Bei diesen Mizellen bilden die hydrophoben PPO-Einheiten daher den inneren Kern, während die hydrophileren PEO-Blöcke mit der wässrigen Lösung und dem Präkursor der späteren Silica-Phase in Wechselwirkung treten (Abb. 1.10, (a)). In Abhängigkeit der Synthesetemperatur und der Konzentration resultieren auch im Fall der Triblock-Copolymere unter-

schiedliche flüssigkristalline Phasen der Tensidmizellen. Die Phasendiagramme von P123 und F127 in wässriger Lösung sind schematisch in Abbildung 1.11 gezeigt.

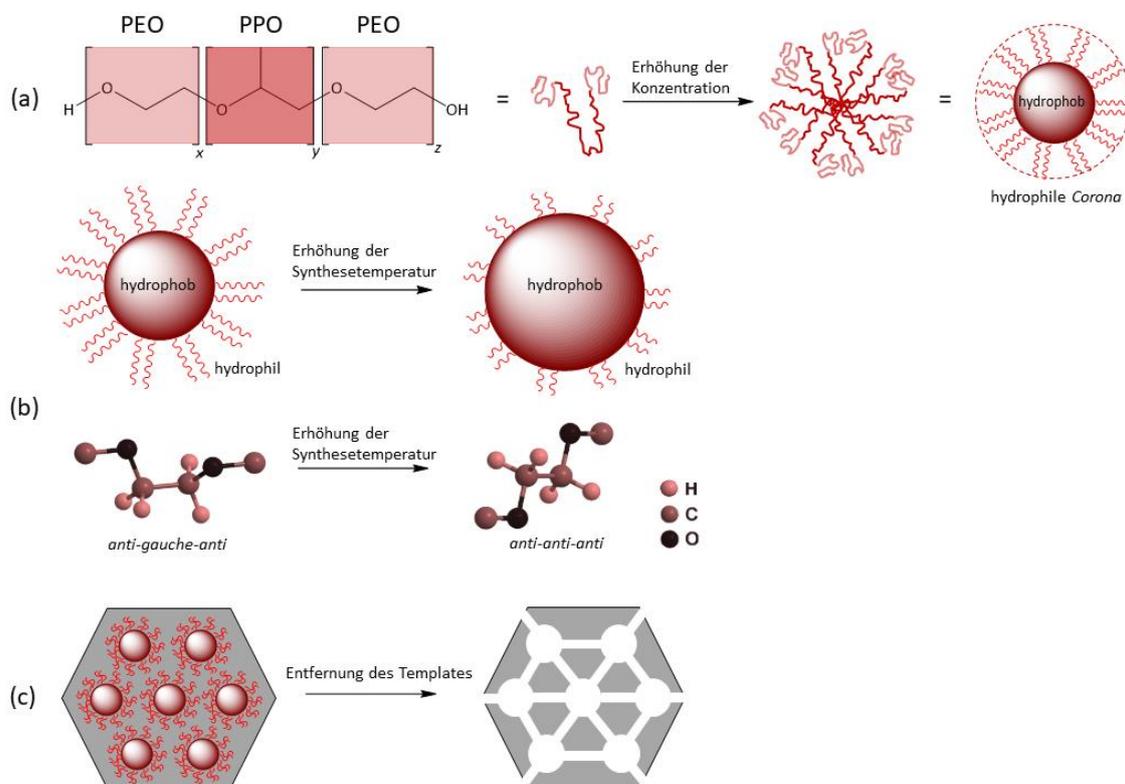


Abbildung 1.10: (a) PEO- und PPO-Einheiten innerhalb einer Pluronic®-Mizelle. (b) Vergrößerung des hydrophoben Kerns (PPO-Blöcke) einer Pluronic®-Mizelle aufgrund der Konformationsänderung der PEO-Blöcke von *anti-gauche-anti* (*a-g-a*) zu *anti-anti-anti* (*a-a-a*) unter Erhöhung der Synthesetemperatur. (c) Interkonnektivität der Meso- und Mikroporosität in SBA-15 nach Entfernung des Templates P123. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an BRIELER^[43] und GALARNEAU *et al.*^[44] Copyright © 2013, Royal Society of Chemistry.

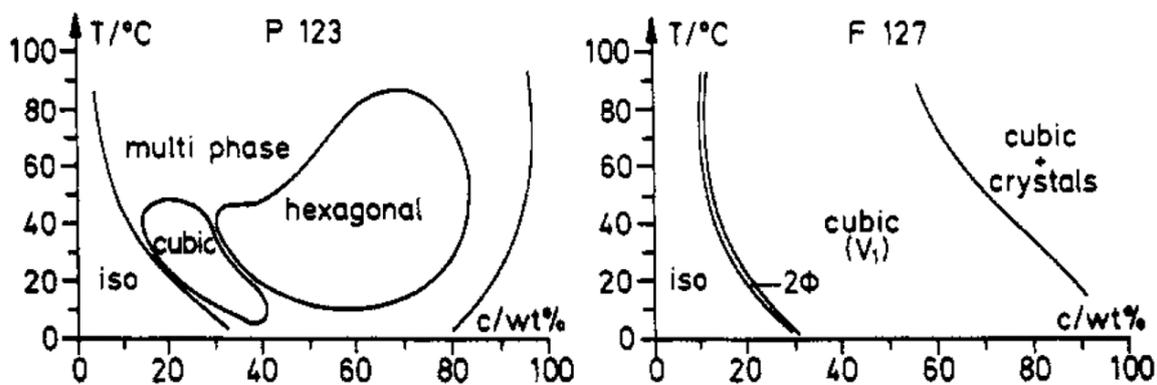


Abbildung 1.11: Schematische Darstellung des Phasendiagramms von Pluronic® P123 (PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀) und F127 (PEO₁₀₆-PPO₇₀-PEO₁₀₆) in wässriger Lösung.^[41] Copyright © 1994, American Chemical Society.

Aufgrund der Tendenz, über einen weiten Konzentrationsbereich 2D-hexagonale LC-Phasen auszubilden, eignet sich das P123 hervorragend als Endotemplat für die Herstellung von SBA-15. Im Gegensatz dazu wird F127 aufgrund seiner Fähigkeit, überwiegend LC-Phasen mit 3D-kubischer Anordnung der Mizellen zu bilden, häufig für die Synthese des kubischen Analogons SBA-16 herangezogen.^[9,45] Im Fall von KIT-6 wird die Ausbildung der kubischen LC-Phase über die Zugabe von 1-Butanol zur wässrigen Reaktionslösung erzielt, welches als Co-Lösungsmittel und Co-Templat wirkt, indem es die Löslichkeit des Tensids erhöht und die Krümmung der P123-Mizellen herabsenkt.^[10,46]

Im Gegensatz zu quartären Alkyltrimethylammonium-Tensiden ist das synthetisierte Material bei der Verwendung von Triblock-Copolymeren nicht nur mesoporös, sondern weist auch eine gewisse Mikro- bzw. Mesoporosität in den Porenwänden der primären Mesoporen auf. Dies liegt darin begründet, dass die hydrophile *Corona* der Pluronic®-Mizellen (hydrophilere PEO-Blöcke) strukturell einen gänzlich anderen Aufbau als die Mizellen aus Alkyltrimethylammonium-Tensiden besitzt. Dies hat wiederum zur Folge, dass die mit den Silica-Präkursoren wechselwirkenden PEO-Blöcke bei der Synthese in den Porenwänden eingeschlossen werden und nach dem Entfernen des Tensids in Abhängigkeit ihrer Kettenlänge an diesen Stellen sekundäre Mikro- bzw. Mesoporen zurücklassen (Abb. 1.10, (c)). In Abbildung 1.12 sind schematisch die Porenstrukturen von SBA-15 und KIT-6 dargestellt.

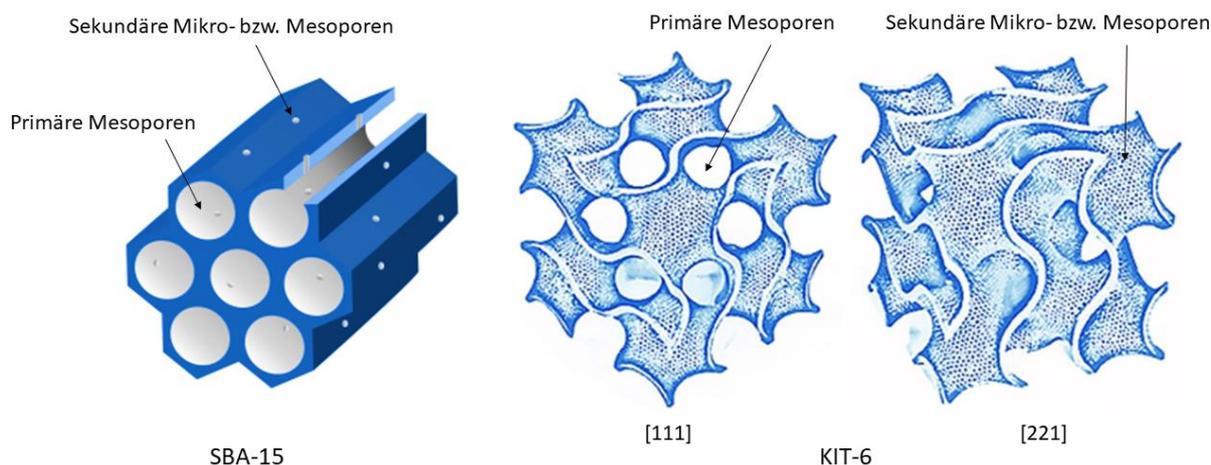


Abbildung 1.12: Schematische, dreidimensionale Darstellung der geordneten Porenstrukturen von SBA-15 und KIT-6. Während im SBA-15 die primären Mesoporen 2D-hexagonal angeordnet sind ($p6mm$), weist KIT-6 eine 3D-kubische Anordnung seiner primären Mesoporosität auf ($Ia\bar{3}d$). Entlang der [111]-Blickrichtung lässt sich ebenfalls eine hexagonale Periodizität der Mesopore erkennen. Beide Materialien besitzen eine ungeordnete, sekundäre Mikro- bzw. Mesoporosität innerhalb der Silica-Porenwände. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an MOKRI *et al.*^[47] Lizenz: [CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Die Porenstrukturen der Silica-Materialien SBA-15 und KIT-6 ähneln den verwandten M41S-Silica-Phasen MCM-41 und MCM-48.^[9,10] Während die 2D-hexagonale Anordnung der primären, zylindrischen Mesoporen in SBA-15 der in MCM-41 mit der Raumgruppe $p6mm$ entspricht, gleicht die 3D-kubische Gyroid-Struktur² des KIT-6 mit der Raumgruppe $Ia\bar{3}d$ der des MCM-48. Allerdings sind die Mizellen des Triblock-Copolymers deutlich größer als die der Alkyltrimethylammonium-Tenside, wodurch auch die Porenweiten der SBA-15- und KIT-6-Silica-Materialien mit bis zu 30 nm wesentlich größer als die der M41S-Silica-Phasen sind.^[9,48] Während der Mesoporendurchmesser der M41S-Phasen über Variation der hydrophoben Alkylkettenlänge des Ammonium-Tensids verändert werden kann, können die Porenweiten der SBA-15- und KIT-6-Silica-Materialien gezielt über die Synthesetemperatur gesteuert werden. Die Änderung der Porengröße beruht in diesem Fall auf der Temperaturabhängigkeit der Konformation und der damit verbundenen Hydrophilie des PEO-Blocks im Triblock-Copolymer (Abb. 1.10, (b)).^[9,49] Der Grad der Hydrophilie des PEO-Blocks wird entscheidend von der Konformation der Bindungen in der C-O-C-C-O-C-Sequenz bestimmt, von der mehr als 20 Konformationen mit unterschiedlichen Energien bekannt sind. Während nur wenige von ihnen eine *gauche*-Konformation in der C-C-Bindung aufweisen, besitzen die meisten eine *anti*-Konformation um diese und der benachbarten C-O-Bindung. Mit Hilfe von Schwingungsspektroskopie und theoretischer Modelle konnte belegt werden, dass bei niedrigen Temperaturen die *gauche*-Konformation der C-C-Bindung und die *anti*-Konformation der C-O-Bindung des PEO-Blocks in Wasser energetisch begünstigt sind (Abb. 1.10, (b)).^[50–52] Aufgrund des größeren Dipolmomentes dieser *anti-gauche-anti*-Konformation (*a-g-a*) können Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den PEO-Einheiten und den Wassermolekülen ausgebildet werden, wodurch die niederenergetische *a-g-a*-Konformation polare Eigenschaften aufweist. Die bei höheren Temperaturen bevorzugte *anti-anti-anti*-Konformation (*a-a-a*) der PEO-Blöcke besitzt hingegen ein kleineres Dipolmoment. Dies hat zur Folge, dass die Ketten untereinander besser wechselwirken können, die Anlagerung von Wassermolekülen über Wasserstoffbrückenbindungen eher ungünstig ist und die Hydrophobizität der PEO-Blöcke mit zunehmender Temperatur steigt (Abb. 1.10, (b)).^[53,54] Da der Energieunterschied zwischen den beiden Konformationen allerdings nicht sehr groß ist, ist eine leichte Erhöhung der Synthesetemperatur ausreichend, um das Polymer in die

² Ein Gyroid beschreibt dabei ein dreidimensionales, bikontinuierliches Netzwerk aus zwei sich gegenseitig durchdringenden Porenkanälen.^[10]

energiereichere $\alpha\text{-}\alpha\text{-}\alpha$ -Konformation zu überführen. Da der PEO-Block in der $\alpha\text{-}\alpha\text{-}\alpha$ -Konformation eher unpolar ist, wird das Volumen des hydrophoben Kerns der Mizelle vergrößert, was letztendlich zu einer größeren Porenweite im resultierenden Silica-Material führt. In Abbildung 1.10 sind neben dem strukturellen Aufbau auch die Vergrößerung des hydrophoben Kerns der Pluronic[®]-Mizelle aufgrund der Konformationsänderung der PEO-Blöcke unter Erhöhung der Synthesetemperatur sowie die Interkonnektivität innerhalb der Porenstruktur von SBA-15 nach Entfernen des P123-Templates dargestellt.^[43,44]

Mit der Vergrößerung des hydrophoben Kerns der Triblock-Copolymer-Mizelle ist eine Verkleinerung der hydrophilen *Corona* verbunden (Abb. 1.10, (b)), welche aus den mit den Silica-Präkursoren in wässriger Lösung wechselwirkenden PEO-Einheiten besteht, die letztendlich für die Interkonnektivität der primären Mesoporen durch Ausbildung sekundärer Mikro- bzw. Mesoporen verantwortlich sind. So besitzt SBA-15, welches bei eher niedrigen Temperaturen ($< 60\text{ °C}$) synthetisiert wurde, aufgrund der polaren $\alpha\text{-}g\text{-}\alpha$ -Konformation der PEO-Blöcke und der damit verbundenen, großen hydrophilen *Corona* den höchsten Mikroporenanteil aller SBA-15-Materialien. Allerdings sind diese Mikroporen zu klein ($D_{\text{Pore}} < 0.7\text{ nm}$), um Verbindungskanäle innerhalb der relativ dicken Porenwände ($h_{\text{hex}} = 4\text{ nm}$) zu formen. Weiterhin ist der Durchmesser der primären Mesoporen dieses Materials mit etwa 5 nm auch vergleichsweise gering.^[44] Eine Erhöhung der Synthesetemperatur um etwa 20 °C führt infolge der partiellen Konformationsänderung der PEO-Einheiten zu SBA-15-Materialien mit größeren primären Mesoporen (etwa 7 nm), welche teilweise durch sekundäre Mikro- bzw. Mesoporen ($1.5\text{ nm} < D_{\text{Pore}} < 4\text{ nm}$) innerhalb der etwas dünneren Porenwände ($h_{\text{hex}} = 3\text{ nm}$) miteinander verbunden sind. Mit zunehmender Synthesetemperatur wird nicht nur der Durchmesser der primären Mesoporen weiter vergrößert, sondern auch der Anteil und die Größe der Verbindungskanäle ($1.5\text{ nm} < D_{\text{Pore}} < 5\text{ nm}$). Der periodische Abstand (Gitterkonstante) der primären Mesoporen wird nur geringfügig von der Synthesetemperatur beeinflusst, sodass SBA-15-Materialien, welche bei relativ hohen Temperaturen (140 °C) synthetisiert wurden, große Mesoporendurchmesser (10 nm) mit vergleichsweise dünnen Porenwänden ($h_{\text{hex}} = 1\text{ nm}$) besitzen. Weiterhin ist die Ausbildung größerer Mesoporen aufgrund der Verkleinerung der *Corona* mit einem Verlust der Mikroporosität verbunden, sodass großporige SBA-15-Silica-Phasen zwar das größte spezifische Porenvolumen aber auch die geringste spezifische Oberfläche besitzen.^[44] Die Evolution der Porenstruktur von SBA-15 in Abhängigkeit der Synthesetemperatur (60-140 °C) ist schematisch in Abbildung 1.13 gezeigt.^[44]

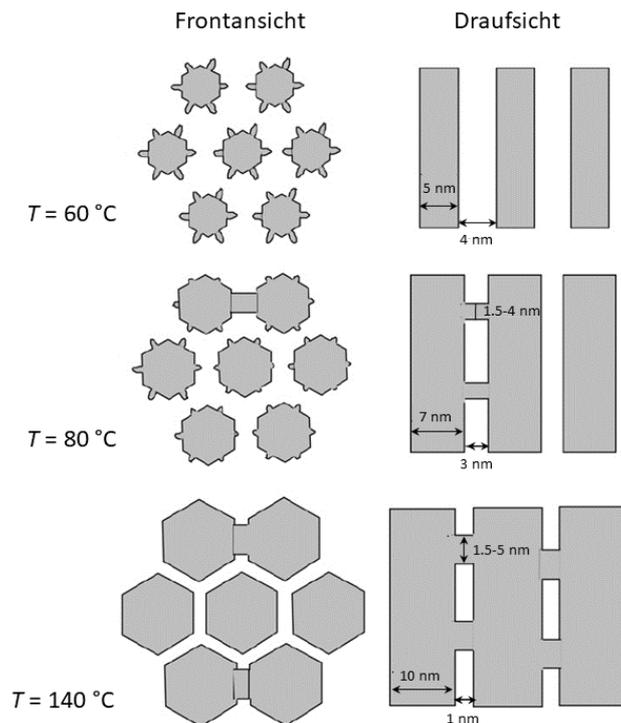


Abbildung 1.13: Schematische Darstellung der Porenstruktur von SBA-15 in Abhängigkeit der Synthesetemperatur (60-140 °C) aus zwei verschiedenen Perspektiven. Mit zunehmender Synthesetemperatur vergrößert sich sowohl der Durchmesser der primären Mesoporen (von 5 nm auf 10 nm) als auch der Anteil und die Größe der verbindenden, sekundären Mikro- bzw. Mesoporen, während die Porenwandstärke (von 4 nm auf 1 nm) und der Mikroporenanteil im Material sinken. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an GALARNEAU *et al.*^[44] Copyright © 2003, Royal Society of Chemistry.

1.5 Pseudomorphe Transformation

Der Begriff Pseudomorphismus bedeutet aus dem Griechischen übersetzt so viel wie falsche Form (*pseudos* = falsch, *morphe* = Form) und ist in der Mineralogie definiert als „die Kristallisation eines Minerals mit einer ihm fremden Kristallform.“^[55,56] Veränderte Umwelteinflüsse können in der Natur zu einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung eines kristallinen Minerals führen: So kann das ursprüngliche Mineral von einem anderen Material überschichtet oder teilweise substituiert werden, wodurch das neu gebildete Mineral (Pseudomorphose) in einer ihm ungewöhnlichen äußeren Form erscheinen kann, nämlich der des Ausgangsminerals. Die Erhaltung der Form und des Volumens des Ausgangskristalls ist dabei die Voraussetzung für einen pseudomorphen Prozess. Abbildung 1.14 zeigt die pseudomorphe Transformation von Cuprit zu Malachit unter Beibehalt der ursprünglichen, kubischen Kristallmorphologie.^[57] Cuprit, oder anders ausgedrückt Kupfer-(I)-oxid (Cu_2O) wird durch Oxi-

dation in den obersten Schichten von Kupferlagerstätten gebildet, zeichnet sich durch seine auffällig rote Farbe der Oktaeder aus und kristallisiert gewöhnlich im kubischen Kristallsystem der Raumgruppe $Pn\bar{3}m$. Durch weitere Oxidation als Folge der Reaktion mit Kalkwasser ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) wird grünes Kupfer-(II)-hydroxidcarbonat, Malachit, gebildet. Malachit kristallisiert üblicherweise im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P2_1/a$, wird in Form von Pseudomorphosen allerdings häufig zusammen mit Cuprit in derselben Morphologie gefunden.^[57]

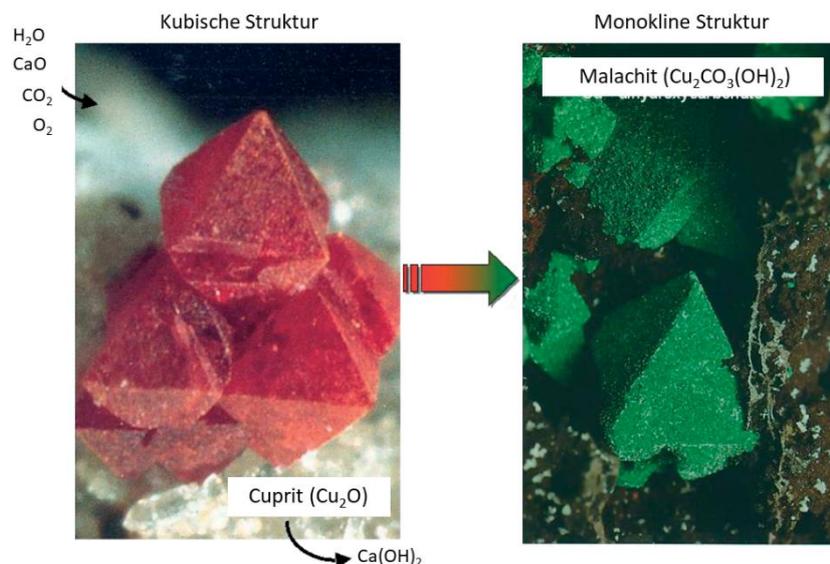


Abbildung 1.14: Pseudomorphismus in der Mineralogie: In den obersten Schichten von Kupferlagerstätten wird durch äußere Umwelteinflüsse Kupfer-(I)-oxid (Cu_2O , Cuprit) gebildet, das mit Kalkwasser ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) reagiert und durch Oxidation das Kupfer-(II)-hydroxidcarbonat ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, Malachit) bildet. Nach pseudomorpher Transformation besitzen beide Kupfer-basierten Materialien eine kubische Morphologie, obwohl für Malachit eigentlich eine monokline äußere Form zu erwarten wäre. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an GALARNEAU *et al.*^[57] Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Das Phänomen von Pseudomorphosen aus der Mineralogie inspirierte diverse MaterialwissenschaftlerInnen, die Porenstruktur von amorphen Silica-Materialien unter Beibehalt ihrer besonderen Partikelmorphologie zu restrukturieren bzw. zu optimieren. MARTIN *et al.* waren im Jahr 2002 die ersten, die den Begriff der pseudomorphen Transformation mit der Umwandlung von amorphen, unstrukturierten Silicagelen in mizellar-templatisiertes Silica (*micelle-templated silica*, MTS) der M41S-Phasen in Verbindung gebracht haben.^[58] In den vergangenen zwei Jahrzehnten wurde das Konzept der pseudomorphen Transformation neben amorphen Silicagelen^[57,59] auf verschiedene andere Silica-basierte Ausgangsmaterialien, wie Zeolithe^[60–62] oder poröse Gläser (*controlled pore glasses*, CPG),^[63,64]

übertragen. Im Fall eines Silica-Materials mit bereits vorhandener Porosität konnte durch pseudomorphe Transformation der ursprünglichen Porenwände ein weiteres Porensystem in das bestehende Porennetzwerk integriert werden, was die Tür zu hierarchischen Strukturen eröffnete.^[65–69] Auf diese Weise wurden MTS unterschiedlicher Partikelmorphologie synthetisiert, die von Silica-Röhren^[70] über monodisperse, mikro-^[71–73] und millimetergroße Silica-Kugeln^[74,75] bis hin zu Silica-Monolithen^[69] reichen. Aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberflächen, großen spezifischen Porenvolumina, gezielt einstellbaren Partikel- und Porengrößen mit periodischer Porenstruktur sind transformierte Silica-Materialien von großem Interesse für eine Vielzahl von Anwendungen. Ihre optimierten porösen Eigenschaften zeigen insbesondere Wirkung in der Katalyse,^[76] der Chromatographie,^[77,78] als Wirtmaterialien für molekulare Gäste^[79] und sogar in der Medikamentenverabreichung.^[80]

Das Konzept der pseudomorphen Transformation bedient sich im Allgemeinen der Auflösung der bestehenden Silica-Matrix im alkalischen Milieu und seiner Rekondensation in Gegenwart eines SDA. Der Aufbau des Silica-Tensid-Komposits erfolgt dabei in einem kooperativen Mechanismus analog zu dem zuvor dargestellten LCTM im Endotemplat-Verfahren (s. Kapitel 1.3.1.1). Allerdings ermöglicht die pseudomorphe Transformation im Gegensatz zu klassischen Synthesemethoden eine unabhängige und simultane Kontrolle über die Partikelmorphologie und Porenstruktur innerhalb einer Synthese.^[57,81] Um periodische MTS-Phasen unter Beibehalt der äußeren Form und Größe der Ausgangssilica-Partikel zu erzeugen, sind vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeiten für die Auflösung und die Templat-basierte Rekondensation der Silica-Spezies erforderlich.^[58] Die Auflösungs- und Rekondensationsgeschwindigkeit der Silica-Spezies wird dabei durch verschiedene Syntheseparameter, wie dem pH-Wert, der Synthesetemperatur oder der -zeit beeinflusst.^[74,82] Um die ursprüngliche Morphologie der Ausgangssilica-Partikel während des Transformationsprozesses zu erhalten, bedarf es also einer präzisen Einstellung dieser Parameter und einer Anpassung für jede Art der Silica-Quelle.^[57]

In konventionellen Ansätzen der pseudomorphen Transformation wurde C₁₆TAB, gelöst in Natronlauge, als SDA verwendet,^[58,83] wohingegen neuartige Synthesestrategien von EINICKE *et al.*^[60,84] und UHLIG *et al.*^[63,64,66] die Verwendung von Hexadecyltrimethylammoniumhydroxid (C₁₆TAOH) bevorzugen. C₁₆TAOH kombiniert die Eigenschaften eines SDA und einer Base innerhalb eines Moleküls und wird über einen Ionenaustausch aus einer wässrigen

C₁₆TAB-Lösung erhalten. Der Einsatz einer C₁₆TAOH-Lösung mit definierter Konzentration ermöglicht eine MTS-Synthese ohne Natriumionen, von denen angenommen wird, die Wechselwirkungen zwischen der Kopfgruppe der kationischen Alkylammonium-Tenside und der negativ geladenen Silica-Oberfläche zu hemmen.^[69] Es ist auch bekannt, dass NaOH die Oberflächenladung der Silica-Spezies beeinflusst, wodurch ihre Mobilität erhöht und die Qualität der Transformationsprodukte tendenziell verringert wird.^[64] Weiterhin erhöht die Abwesenheit von Natriumionen im Reaktionsmedium die hydrothermale Stabilität der gebildeten MTS-Phase.^[85] Ein Vergleich zwischen den mit C₁₆TAOH und den mit C₁₆TAB/NaOH erhaltenen Transformationsprodukten zeigte zwar einen schnelleren Transformationsprozess bei der Verwendung der C₁₆TAOH-Lösung, jedoch keine signifikanten Unterschiede in den strukturellen Eigenschaften oder der Porosität der Produkte.^[84] Der Vorteil konventioneller Ansätze besteht neben einem geringeren Synthesaufwand in der unabhängigen Einstellung des pH-Wertes und der Tensidkonzentration, welche bei der Herstellung einer C₁₆TAOH-Lösung nicht erfolgen kann.^[63]

Analog zum LCTM kann bei einer pseudomorphen Transformation die Porengröße der MTS-Phase durch die Kettenlänge des Alkylammonium-Tensids variiert werden.^[84] Der Einsatz von TMB als Quellmittel zur Erzeugung größerer Mesoporen ist ebenfalls möglich.^[86] Selbst die komplexe Phasenumwandlung von MCM-41 zu -48 konnte durch vorsichtige Änderung der Alkalinität und Temperatur der Synthese morphologieerhaltend realisiert werden.^[73,86] Die Synthese von MCM-48 mit einer 3D-kubischen Porenstruktur wird als sehr anspruchsvoll beschrieben, da sich die kubische LC-Phase genau im Übergangsbereich zwischen der kinetisch begünstigten hexagonalen (MCM-41) und der thermodynamisch bevorzugten lamellaren Phase (MCM-50) befindet. Neben der Variation der Porengröße und der -geometrie der auszubildenden MTS-Phase kann in einer pseudomorphen Transformation auch der Einbau von organischen Oberflächenfunktionalitäten innerhalb der Silica-Matrix erfolgen. Die Zugabe von funktionalisierten Siliciumalkoxiden während der pseudomorphen Transformation führt zu nanoporösen Organosilica-Silica-Hybridmaterialien.^[87-91] Allerdings ist ihr Einbau alles andere als trivial, da die Organosilica-Monomere als zusätzliche Silica-Quelle den Transformationsprozess in der Hinsicht beeinflussen, als dass sie das Gleichgewicht zwischen dem Auflösungs- und dem Rekondensationsprozess von Silica verschieben. Bei einer bestimmte Menge der Organosilica-Quelle kann zwar die Morphologie der Silica-Partikel erhalten werden, aber gleichzeitig wird die mesoskopische Struktur negativ beeinflusst.^[87] Neben der pseudo-

morphen Transformation von reinen Silica-Materialien wurde auch der Einbau von Aluminiumoxid^[58,64] und Titandioxid^[92,93] in einem analogen Verfahren demonstriert.

Der zugrundeliegende Mechanismus der pseudomorphen Transformation von amorphen Silica-Materialien in MTS, vor allem in MCM-41, wurde in den vergangenen Jahrzehnten intensiv von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht. Zunächst konzentrierten sich GALARNEAU *et al.*^[57] sowie EINICKE *et al.*^[84] auf verschiedene kommerziell erhältliche Silicagele, bevor UHLIG *et al.*^[63] und GUILLOT *et al.*^[68,94,95] die möglichen Silica-Quellen durch die Verwendung von meso- und makroporösen Gläsern erweiterten. Erst kürzlich geriet die Untersuchung zum Transformationsmechanismus von periodisch geordneten, mikro- und mesoporösen Silica-Materialien in den Fokus der Forschung. REBER *et al.*^[96] und ZUCCHETTO *et al.*^[45] waren die ersten, die die pseudomorphe Transformation von SBA-15 und -16 zu MCM-41 genauer unter die Lupe nahmen. Die genannten Silica-basierten Ausgangsmaterialien unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Makro- (Partikelform und -größe) und ihrer Mikrostruktur (Porengröße und -geometrie) und zeigen daher ein unterschiedliches Verhalten während der pseudomorphen Transformation, welches in den nachfolgenden Kapiteln genauer erläutert wird.

1.5.1 Transformationsmechanismus an amorphen Silicagelen

Bisher konnte der detaillierte Transformationsmechanismus nur für einige wenige Materialklassen aufgeklärt werden, wozu u. a. auch amorphe Silicagele, wie kommerziell erhältliches LiChrospher® oder Nucleosil® zählen, die in dem bekannten Sol-Gel-Verfahren synthetisiert (s. Kapitel 1.2) und normalerweise als stationäre Phase in der Chromatographie eingesetzt werden.^[57] Diese Silicagele bestehen aus einem Netzwerk aggregierter, sphärischer Silica-Nanopartikel und weisen meist eine geringe, unstrukturierte inter- sowie intrapartikuläre Porosität auf. GALARNEAU *et al.* postulierten, dass sich während der Behandlung in einer alkalischen Tensidlösung (C₁₆TAB/NaOH) die primären Nanopartikelaggregate von LiChrospher® 100 und Nucleosil® 100-5 auflösten und simultan zu größeren Nanopartikeln mit kleiner MCM-41-Domänenstruktur rekondensierten, wodurch zunächst größere intrapartikuläre Poren im Inneren der Partikel entstanden. Die kleinen MCM-41-Domänen wuchsen im Laufe der Transformation dann zu größeren templatisierten Domänen heran und füllten allmählich das gesamte freie Volumen der Partikel aus. Nach vollständiger Transformation wiesen die gesamten Partikel eine homogene hexagonale Porenordnung von

MCM-41 auf, welche anhand charakteristisch auftretender Reflexe eindeutig mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) nachgewiesen wurde. In Konsequenz von Dichteunterschieden zwischen dem wenig porösen Ausgangssilica und der porösen MTS-Phase, vergrößerte sich das Volumen des Ausgangsmaterials im Zuge des Transformationsprozesses und führte zu einer vollständigen Füllung der intrapartikulären Zwischenräume aggregierter Nanopartikel im Inneren des Silicagels. Die AutorInnen wiesen darauf hin, dass für eine erfolgreiche pseudomorphe Transformation in eine MTS-Phase ein gewisses Porenvolumen in der Ausgangssilica-Phase erforderlich sei, um eine auftretende Volumenexpansion zu kompensieren. In Abbildung 1.15 ist schematisch der Mechanismus der pseudomorphen Transformation von amorphen, sphärischen Nanopartikeln eines Silicagels zu MCM-41 dargestellt.^[57]

Der Indikator für den vermuteten Mechanismus der Domänenbildung war das Physisorptionsverhalten von partiell und vollständig transformiertem Silicagel: Nach einer Transformationsdauer von 6 Stunden konnte im Fall des partiell transformierten Nucleosil® 100-5 ein zusätzlicher Hystereseeffekt innerhalb der Stickstoff-Physisorptionsisotherme bei niedrigeren Relativdrücken beobachtet werden, der auf einen Kavitationsprozess (s. Kapitel 3.1.2) hindeutete, welcher mit der teilweisen Blockierung der Ausgangsporeneingänge durch kleinere MCM-41-Poren erklärt wurde. Nach 30-stündiger hydrothormaler Behandlung in alkalischer Tensidlösung verschwand die ursprüngliche Porengröße ($D_{\text{Pore}} = 16 \text{ nm}$) des Nucleosil® 100-5 in Gänze und das vollständig transformierte Produkt wies eine reversible Typ-IV(b)-Isotherme (s. Kapitel 3.1.1) und eine einheitliche Porengröße von etwa 3.8 nm auf. Die Domänenbildung von MCM-41 konnte zusätzlich mit transmissionselektronenmikroskopischen (TEM-) Aufnahmen bestätigt werden, die ebenfalls in Abbildung 1.15 zu sehen sind.^[57]

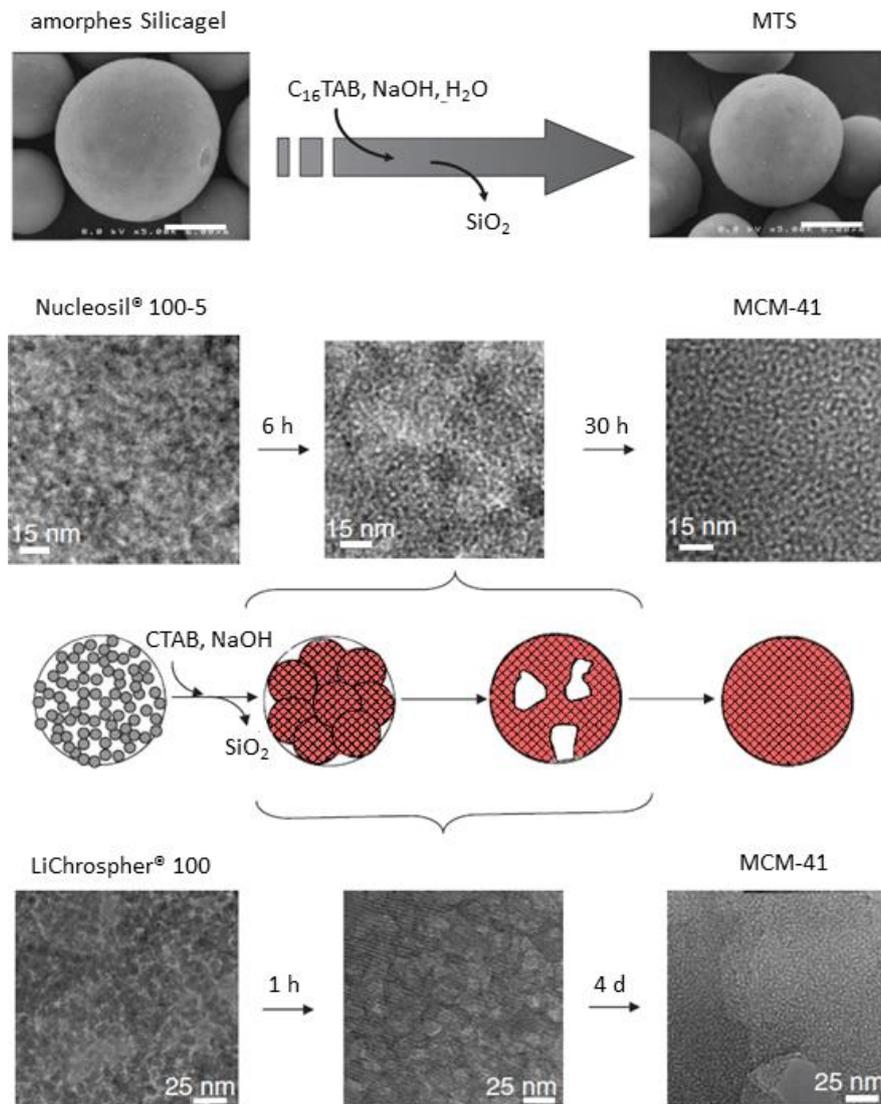


Abbildung 1.15: Schematische Darstellung des Mechanismus' der pseudomorphen Transformation von amorphen, sphärischen Silica-Partikeln zu MCM-41. Die Teilchen des Nanopartikelaggregats lösen sich auf und rekondensieren in kleine Domänen, die mit der Zeit zusammenwachsen und allmählich das gesamte Volumen des Partikels ausfüllen. Es entsteht ein homogenes Porensystem von MCM-41 mit ursprünglicher Morphologie der sphärischen Silica-Partikel. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an GALARNEAU *et al.*^[57] Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Einige Jahre später bestätigten EINICKE *et al.* die Bildung von MCM-41-Domänen während der pseudomorphen Transformation an amorphen Silicagelen mittels PFG-NMR (*pulsed field gradient nuclear magnetic resonance*).^[84] Sie untersuchten dabei die Diffusivität von *n*-Heptan in LiChrospher® 60 mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 12 μm in Abhängigkeit seines Transformationsgrades.³ Es wurden drei verschiedene räumliche Anordnungen der

³ Der Transformationsgrad beschreibt den prozentualen Anteil der neu gebildeten MCM-41-Phase am Gesamtporensystem und wird meist durch Division des Porenvolumens der MCM-41-Phase durch das gesamte Porenvolumen erhalten.^[96]

dichten Silicagel- und der porösen MCM-41-Phase diskutiert, die in Abbildung 1.16 schematisch dargestellt sind.^[84] Im Fall eines Kern-Schale-Modells (*core-shell model*) einer amorphen Ausgangssilica- und einer wachsenden MCM-41-Phase (Abb. 1.16, (a,b)), wäre trotz sinkender Tortuosität⁴ der Porenkanäle mit zunehmendem Transformationsgrad der Silicagel-Partikel eine lineare Abnahme der Diffusivität von *n*-Heptan zu erwarten gewesen. Die Ursache hierfür liegt in der geringeren Porengröße der MCM-41-Domänen begründet, welche einen größeren Einfluss auf die Diffusivität ausübt als die Tortuosität.^[97–99] In den PFG-NMR-Untersuchungen von EINICKE *et al.* wurde jedoch ein anderes Verhalten beobachtet: Zwar nahm die Diffusivität im Ausgangsilicagel trotz Abnahme der Tortuosität im Laufe der Transformation zunächst ab, stieg ab einem bestimmten Transformationsgrad jedoch wieder an und durchlief damit ein Minimum. Dieser Diffusivitätsverlauf wurde mit einer Veränderung der Mikrostruktur des Porenraums erklärt: Kleine MCM-41-Domänen, die teilweise den Zugang zur ursprünglichen Porosität begrenzen, hemmen aufgrund ihrer geringeren Porengröße zunächst die Diffusivität von *n*-Heptan, bevor das Volumen der blockierten Ausgangsporosität durch heranwachsende MCM-41-Domänen sinkt, wodurch die Diffusivität im Laufe der Transformation wieder ansteigt. Darüber hinaus zeigten die vollständig transformierten Silicagele keine verbesserten Diffusionseigenschaften gegenüber dem Ausgangsmaterial, was auf eine Kompensation der geringeren Tortuosität durch die reduzierte Porengröße innerhalb der MCM-41-Domänen zurückzuführen ist. Dieses Verhalten untermauerte die These der Bildung und des anschließenden Wachstums von unabhängigen MCM-41-Domänen (Domänengröße < 1 µm), die während der pseudomorphen Transformation homogen über das gesamte Volumen der amorphen Silicagele verteilt sind. Dieser Transformationsverlauf wurde von EINICKE *et al.* als homogenes Verteilungsmodell (*homogeneous distribution model*, Abb. 1.16, (c)) beschrieben.^[84]

Zusätzlich wurden die transformierten Silicagel-Partikel mit Hilfe der Stickstoff-Physisorption untersucht, wobei eine Abnahme der Brunauer-Emmett-Teller-(BET)-Oberfläche (s. Kapitel 3.1.5) und ein Verschwinden des ursprünglichen Porensystems ($D_{\text{Pore}} = 6 \text{ nm}$) bei einem niedrigen Transformationsgrad beobachtet wurden. Im Gegensatz zum ersten von GALARNEAU *et al.*^[57] postulierten Modell wurde daher angenommen, dass die Auflösung des Ausgangsilicagels vor der Bildung MCM-41-Silica-Phase stattfindet. Weiterhin wurde ein

⁴ Die Tortuosität beschreibt den Grad der Gewundenheit von Transportwegen in Poren.

Massenverlust von etwa 20 Gew.% nach der Transformation des Ausgangsmaterials beobachtet, was ebenfalls gegenüber der Annahme von GALARNEAU *et al.* steht, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten für das Auflösen und Kondensieren von Silica identisch sind.^[84]

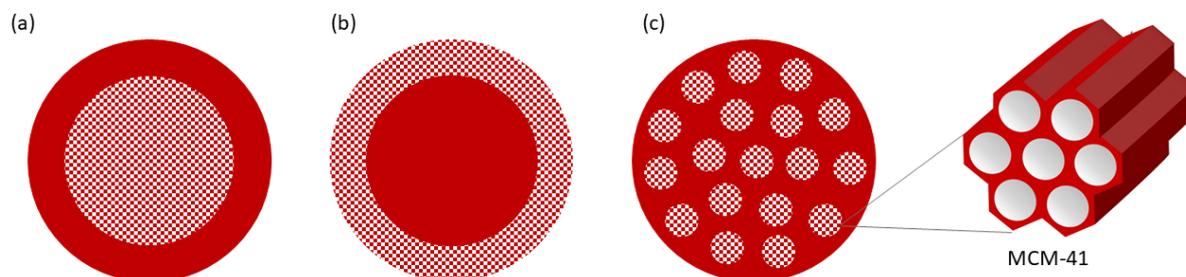


Abbildung 1.16: Schematische Darstellung der vorgeschlagenen räumlichen Anordnung der MCM-41-Phasen nach partieller pseudomorpher Transformation von amorphen, sphärischen Silica-Partikeln (LiChrospher® Si 60, hier aus Gründen der Übersichtlichkeit als dichte Silica-Phase dargestellt). Die poröse MCM-41-Phase (dargestellt als Schachbrettmuster) könnte entweder einen Kern (a), eine Schale des Partikels (b) (*core-shell model*) oder homogen verteilte Domänen (*homogeneous distribution model*) (c) bilden. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an EINICKE *et al.*^[84] Lizenz: [CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Weitere Untersuchungen mittels PFG-NMR an amorphen Silicagelen ergaben, dass der Verlauf der pseudomorphen Transformation zu MCM-41 von der anfänglichen Partikelgröße abhängt.^[100] Ein Vergleich von amorphen Silicagelen mit durchschnittlichen Partikelgrößen von 5, 10 und 50 μm machte deutlich, dass einerseits die Transformationsgeschwindigkeit mit zunehmender Partikelgröße sinkt und dass aus großen Partikeln (50 μm) nach langer hydrothermaler Behandlung (6 Tage) in alkalischer Tensidlösung Hohlkugeln resultieren. Die Entstehung von Hohlkugeln wurde durch eine verzögerte Diffusion der Tensidmoleküle (C_{16}TAB) innerhalb großer Partikel erklärt, die zur Folge hatte, dass aufgrund fehlender attraktiver Wechselwirkungen weniger stabilisierte Silica-Spezies vorlagen.^[100]

Der von EINICKE *et al.* vorgeschlagene Transformationsmechanismus von amorphen Silicagelen konnte im Jahr 2017 von HOLLENBACH *et al.* zusätzlich durch NMR-Untersuchungen mit dem hyperpolarisierten Isotop Xenon-129 ($\text{HP-}^{129}\text{Xenon}$) bestätigt werden.^[101] In Abbildung 1.17 sind der Transformationsprozess und der $^{129}\text{Xenon}$ -Gastransport schematisch anhand von Querschnitten eines partiell transformierten Silicagel-Partikels (LiChrospher® 60) dargestellt. Bei den Experimenten an transformierten Silicagel-Partikeln mit unterschiedlichen Transformationsgraden konnte beobachtet werden, dass das $^{129}\text{Xenon}$ -Gas entweder aus der den Partikel umgebenden Gasphase oder aus benachbarten LiChrospher® Si 60-Poren vorzugs-

weise an der MCM-41-Oberfläche adsorbiert wird (Abb. 1.17, (b) durchgezogene Pfeile). Da die gebildeten MCM-41-Domänen die Ausgangsporenstruktur in den partiell transformierten Partikeln teilweise blockierten, war die ursprüngliche Porosität in diesem Domänenbereich für das ^{129}Xe gas nur über die kleineren MCM-41-Poren zugänglich. Die hohe Adsorptionsaffinität der MCM-41-Oberfläche führte zu einer Anreicherung von Xenon im Domänenbereich und damit auch zu einer Reduzierung der Gasdiffusion in das Ausgangsporensystem der partiell transformierten Partikel (Abb. 1.17, (b) gestrichelter Pfeile). Folglich war die Anzahl der ^{129}Xe atome in den partiell blockierten geringer als in den zugänglichen Ausgangsporen, wodurch die Gesamtintensität des ^{129}Xe -NMR-Signals abnahm. Die Tatsache, dass das ^{129}Xe -NMR-Signal des Ausgangsporensystems in partiell transformierten Silicagelen bis zu einem MCM-41-Gehalt von 50 Vol.% detektiert wurde, untermauerte das Domänenmodell gegenüber einem Kern-Schale-Modell, da das Ausgangsporensystem in diesem Fall für HP- ^{129}Xe ähnlich wie die Poren innerhalb einer Domäne blockiert wäre.^[101]

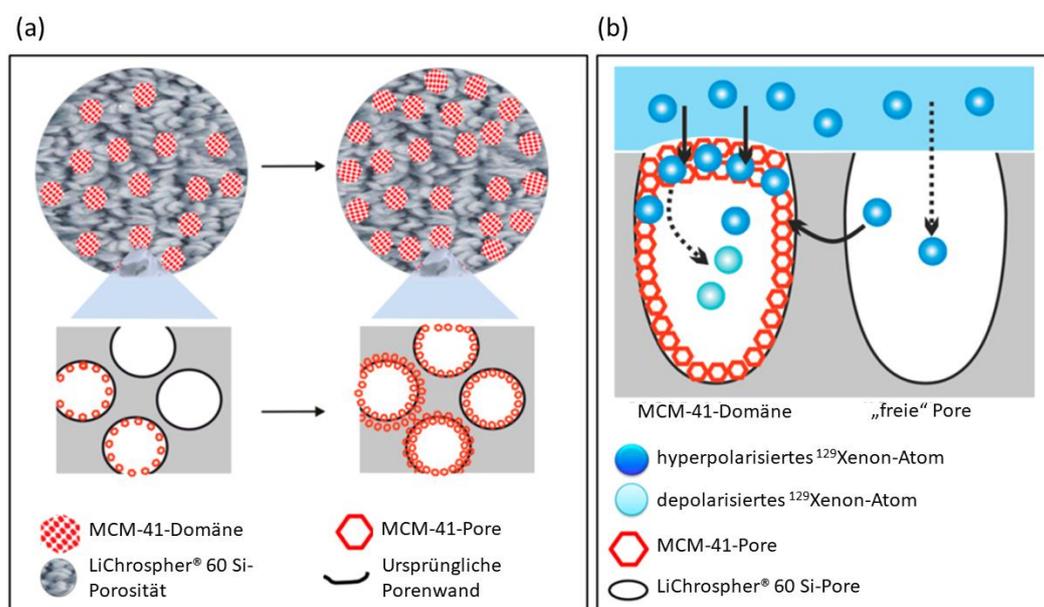


Abbildung 1.17: (a) Schematischer Querschnitt eines Silica-Partikels (LiChrospher® Si 60) während der fortschreitenden pseudomorphen Transformation zu MCM-41. MCM-41-Domänen sind homogen über den Partikel verteilt, wobei die neue MCM-41-Porosität Teile des ursprünglichen Porensystems des Ausgangsmaterials blockieren. (b) Schematischer ^{129}Xe -Gastransport in einem partiell transformierten System mit Domänenstruktur. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an HOLLENBACH *et al.*^[101] Copyright © 2017, American Chemical Society.

1.5.2 Transformationsmechanismus an porösen Gläsern

Poröse Gläser werden durch saure bzw. alkalische Behandlung phasengetrennter Alkaliborosilicatgläser über den sogenannten VYCOR®-Prozess erhalten.^[69,102,103] Die Porendurchmesser können in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Ausgangsglases sowie der Dauer und Temperatur des Extraktionsprozesses gezielt über einen weiten Größenbereich eingestellt werden.^[69] Während kurze, niedrigtemperierte Behandlungen tendenziell zu mikro- und mesoporösen Gläsern führen, werden meso- und makroporöse Gläser durch lange und hochtemperierte Extraktionen erhalten.^[65] Auf diese Weise sind CPGs mit Porendurchmessern von bis zu 1000 µm, enger Porengrößenverteilung und Porenvolumina zwischen 0.3 und 2 cm³·g⁻¹ realisierbar.^[104] Nach dem Extraktionsprozess besitzen CPGs ein dreidimensionales, schwammartiges Porensystem mit verhältnismäßig dicken Porenwänden aus amorphem Silica und können verschiedene geometrische Morphologien, wie z. B. Kugeln, Platten, Zylinder oder Stäbchen, annehmen.^[65,105] Durch den Zusatz von Salzen (in der Regel Kaliumsulfat und Natriumchlorid), die in der Ausgangsglasmischung als eine Art porenbildende Mittel fungieren, ist es ebenfalls möglich, hierarchisch strukturierte CPGs herzustellen.^[106] Aufgrund ihrer Diversität und den selbst im großen Maßstab leicht zu regulierenden porösen Eigenschaften, sind CPGs attraktiv für verschiedene Anwendungen.^[105] So wurden sie beispielsweise schon als mechanisch stabile Trägermaterialien für Enzymimmobilisierungen^[107,108] oder photochemische Prozesse^[109,110] verwendet. Das breite Anwendungsspektrum dieser Materialklasse bewegte mehrere Arbeitsgruppen, CPGs als Ausgangsmaterial für die pseudomorphe Transformation in MCM-41 zu nutzen und ihren Transformationsmechanismus genauer zu untersuchen.

Die Darstellung hierarchischer Porensysteme durch pseudomorphe Transformation von CPGs in MCM-41 unter Beibehalt der ursprünglichen, makroskopischen Partikelmorphologie wurde parallel von UHLIG *et al.*^[63] und GUILLOT *et al.*^[68,94,95] erforscht. Dabei untersuchten UHLIG *et al.* zunächst den Einfluss der Porengröße und des Porenvolumens des Ausgangsmaterials auf den Transformationsprozess und nutzten dafür den Vergleich mit einem MCM-41-Referenzmaterial, welches durch pseudomorphe Transformation aus dem Silicagel LiChrospher® Si 60 gewonnen wurde.^[63] In Abbildung 1.18 sind die unterschiedlichen Transformationsmechanismen poröser Gläser in Abhängigkeit ihres Porendurchmessers und ihrer Porenwandstärke

unter der Annahme eines definierten Porenvolumen von $1.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ schematisch zusammengefasst.^[65]

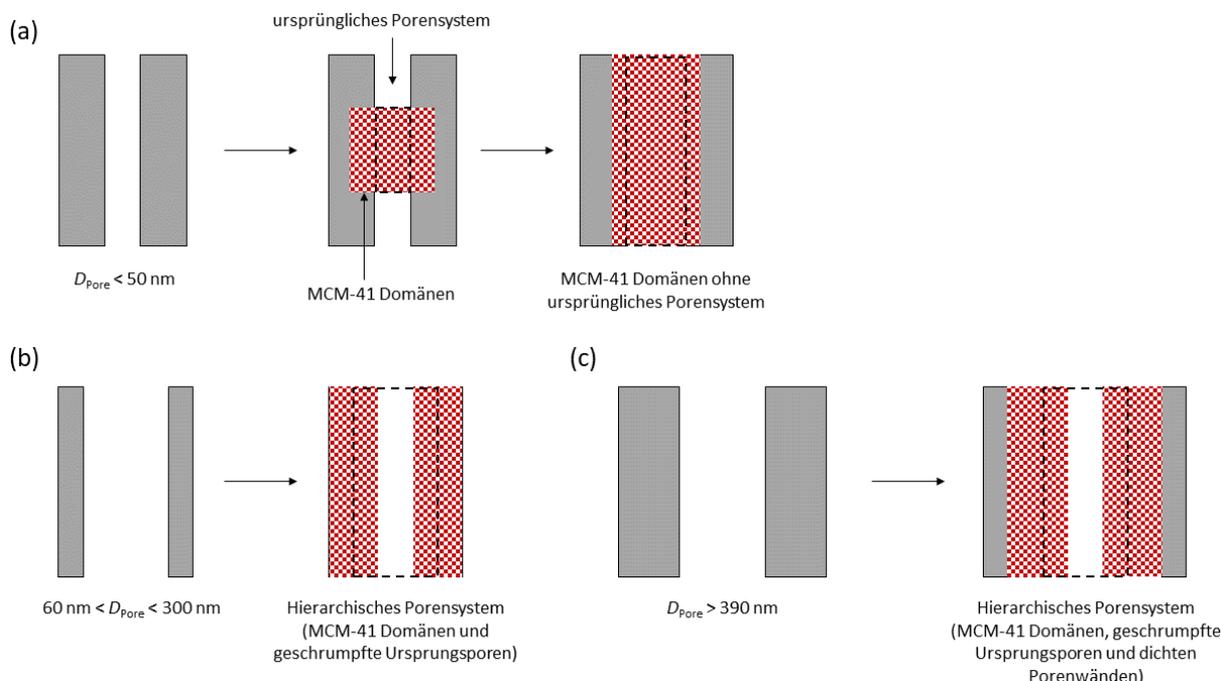


Abbildung 1.18: Schematische Darstellung des Transformationsmechanismus' meso- und makroporöser CPGs mit Porenvolumina von $1.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Ausbildung von MCM-41-Domänen innerhalb der Porenwände mesoporöser CPGs (a). Ausbildung eines hierarchischen Porensystems aus ursprünglichen Poren und MCM-41-Domänen innerhalb dünner (b) und dicker (c) Porenwände makroporöser CPGs. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an INAYAT *et al.*^[65] Copyright © 2013, Royal Society of Chemistry.

Bei mesoporösen Ausgangsmaterialien ($D_{\text{Pore}} < 50 \text{ nm}$) bilden sich zunächst MCM-41-Domänen zwischen den ursprünglichen Porenwänden (Abb. 1.18, (a)), die im Laufe der Transformation den Zugang zu den Ausgangsporen blockieren, sodass die anfängliche interpartikuläre Porosität aufgrund der Volumenexpansion der vergleichsweise dicken Porenwände nach vollständiger Transformation nicht mehr nachweisbar ist. Es resultiert ein Material mit MCM-41-Porosität und dichten Glaswänden (Abb. 1.18, (a)). In Ausgangsmaterialien mit größeren Makroporen verläuft die Transformation in Form von Schichten an der Porenwand, die aufgrund der vergleichsweise geringen Volumenzunahme der dünnen Porenwände, nicht in der Mitte der Pore zusammenwachsen, wodurch ein hierarchisches Porensystem aus den MCM-41-Domänen und den geschrumpften Ursprungsporen resultiert (Abb. 1.18, (b)). Im Fall noch größerer Poren ($D_{\text{Pore}} > 390 \text{ nm}$) sind die Porenwände bei

gleichem Porenvolumen so dick, dass eine vollständige Transformation nicht mehr möglich ist, da die Auflösung der Porenwände bei großporigen Gläsern viel schneller abläuft als die Umstrukturierung in MCM-41. Dies führte zu einer bevorzugten Auflösung des inneren Glasporensystems und einer Rekondensation von MCM-41-Schichten auf der Oberfläche der dichten Glasporenwand (Abb. 1.18, (c)). Die Untersuchungen von UHLIG *et al.* an porösen Gläsern mit unterschiedlicher Ausgangsporosität ergaben, dass zur Darstellung eines hierarchischen Porensystems gewisse Porositätsparameter vorhanden sein sollten: Um die durch die Ausbildung der MCM-41-Domänen verursachte Volumenexpansion der ursprünglichen Porenwände ausgleichen und die ursprüngliche Porosität zumindest in geschrumpfter Form erhalten zu können, sollte der Porendurchmesser ($D_{\text{Pore}} > 60 \text{ nm}$), die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen des Ausgangsmaterials ($V_{\text{Pore}} = 1.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) groß genug sein.^[57] Aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften, wie hohe mechanische Festigkeit, vielfältige geometrische Formen und rissfreie Herstellung etablierten sich poröse Gläser neben konventionellen Silicagelen aus dem Sol-Gel-Verfahren als weiteres interessantes Ausgangsmaterial für die pseudomorphe Transformation zu MCM-41 als auch zu -48.^[63,66,111]

Der von UHLIG *et al.* postulierte Transformationsmechanismus von porösen Gläsern stimmte mit den Ergebnissen von GUILLOT *et al.*^[68] überein und wurde im Jahr 2017 von HOLLENBACH *et al.* durch HP-¹²⁹Xenon-NMR Untersuchungen an makroporösen CPGs ($D_{\text{Pore}} = 53 \text{ nm}$) mit unterschiedlichen Transformationsgraden noch ergänzend bestätigt.

Die von HOLLENBACH *et al.* durchgeführten HP-¹²⁹Xenon-NMR Untersuchungen an partiell transformierten Silicagel- und CPG-Partikeln machten deutlich, dass sich die Transformationsmechanismen und damit auch die Transporteigenschaften des HP-¹²⁹Xenongases in Abhängigkeit der Makro- und Mikrostruktur des Ausgangsmaterials unterscheiden. Die porösen Gläser (200–250 μm , $D_{\text{Pore}} = 53 \text{ nm}$) wiesen im Gegensatz zu den Silicagelen (12–15 μm , $D_{\text{Pore}} = 6 \text{ nm}$) nämlich nicht nur größere Porendurchmesser, sondern auch größere Partikelgrößen auf. Die Unterschiede im Transformationsmechanismus könnten daher einerseits auf die unterschiedliche Porengröße des Ausgangsmaterials und der damit verbundenen Fähigkeit, die neu entstandenen MCM-41-Domänen aufzunehmen, zurückzuführen sein. Andererseits beinhalten Auflösungs- und Rekondensationsreaktionen während der pseudomorphen Transformation auch Diffusionsprozesse der beteiligten Transformationslösung durch den Partikel, die neben seinen mikroskopischen Eigenschaften wie der Porenstruktur und der -geometrie auch von

seiner makroskopischen Beschaffenheit, nämlich der Form und Größe der Partikel, abhängt. Daher bestimmt die Kombination von Texturparametern des Ausgangsmaterials letztendlich das Gleichgewicht zwischen Porenwandauflösung, Transport der gelösten Silica-Spezies und der Umstrukturierung in eine MTS-Phase und ist somit entscheidend für eine erfolgreiche Synthese eines hierarchischen Porensystems mit hohem Anteil an MTS-Phase.^[101]

Erst kürzlich gelang es Bilo *et al.*, den pseudomorphen Transformationsprozess von Divinylbenzol-verbrückten CPGs aufzuklären.^[90] Um in einer zweistufigen Synthese hierarchisch poröse Organosilica/Silica-Hybridmaterialien herzustellen, wurden die makroporösen Gläser ($D_{\text{Pore}} = 168 \text{ nm}$, $V_{\text{Pore}} = 1.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) zunächst mit einer Organosilica-Spezies (1,4-[(E)-2'-Bis(triethoxysilyl)vinyl]benzol (BTEVB)) imprägniert und das resultierende Hybridmaterial anschließend pseudomorph transformiert. Nach der Imprägnierung des makroporösen Glases wurde zunächst ein makro-mikroporöses Hybridmaterial mit einer Multischichtstruktur aus zwei separierten, heterogenen Silica-Phasen (Abb. 1.19, (I)) erhalten. Die Mikroporen innerhalb der Organosilica-Phase stammten dabei aus der intrinsischen Porosität des BTEVB-Präkursors. Nach anschließender pseudomorpher Transformation des imprägnierten CPG wurde unter Erhalt der ursprünglichen, granularen Partikelmorphologie und der Makroporosität eine geordnete Mesoporosität ins bestehende Porensystem integriert. Mit Hilfe verschiedener NMR-Experimente (^{13}C -CP-MAS-NMR, 2D-FSLG-HETCOR $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR) konnte anhand von auftretenden Wechselwirkungen zwischen den Tensidmolekülen und den beiden Silica-Phasen belegt werden, dass im Zuge der pseudomorphen Transformation von Divinylbenzol-verbrückten CPGs eine mizellare Templatisierung beider Silica-Phasen erfolgte. Daraus folgte, dass das transformierte Hybridmaterial nicht wie das imprägnierte CPG aus einer Multischichtstruktur (Abb. 1.19, (II)), sondern vielmehr aus einer homogenen, makro-mesoporösen Mischphase (Abb. 1.19, (III)) der beiden Silica-Komponenten bestand. Analog zu den anorganischen CPGs führte die Insertion von Mesoporen in die bestehende Silica-Porenwände zu einer Reduktion des ursprünglichen Makroporendurchmessers. Die Größe der Makroporen ließ sich neben der Alkylkettenlänge des SDA (mit abnehmender Tensidkettenlänge resultierte eine geringere Schwellung der Silica-Porenwand) auch über den Transformationsgrad und die Dicke der Organosilicaschicht bzw. den Beladungsgrad einstellen. In Abbildung 1.19 ist die zweistufige Synthese von hierarchisch porösen Organosilica/Silica-Hybridmaterialien schematisch dargestellt.

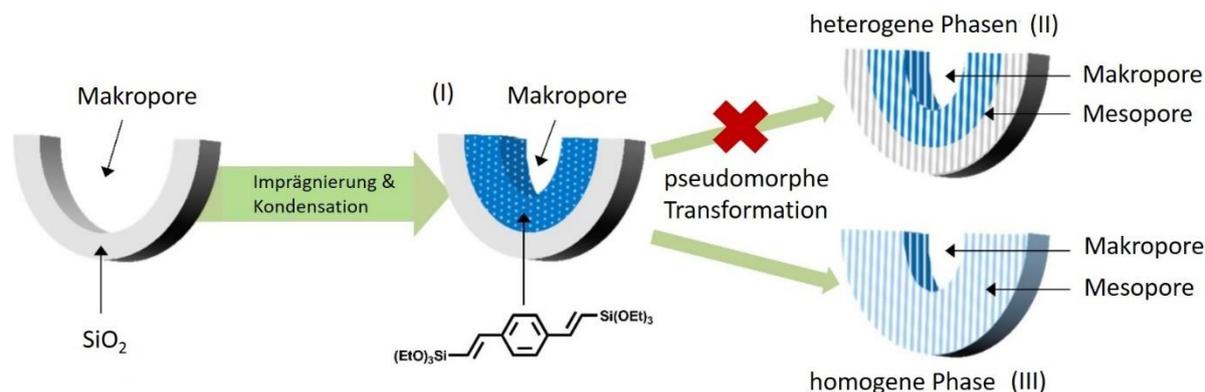


Abbildung 1.19: Schematische Darstellung der zweistufigen Synthese (Imprägnierung und anschließende pseudomorphe Transformation) von hierarchisch porösen Organosilica/Silica-Hybridmaterialien. Nach der Imprägnierung des makroporösen CPG mit der Organosilica-Spezies (hier 1,4-[(*E*)-2'-Bis(triethoxysilyl)vinyl]benzol (BTEVB)) resultiert eine makro-mikroporöse Multischichtstruktur aus zwei heterogenen Phasen (I) von Organosilica (blau) und Silica (grau). Nach anschließender pseudomorpher Transformation des imprägnierten CPG wird statt einer makro-mesoporösen Multischichtstruktur aus zwei heterogenen Phasen (II) eine homogene, makro-mesoporöse Mischphase (III) (hellblau) der beiden Silica-Komponenten erhalten. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an Bilo *et al.*^[90] Copyright © 2020 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

1.5.3 Transformationsmechanismus an SBA-15-Silica

Der detaillierte Mechanismus für die pseudomorphe Transformation von periodisch mesoporösen Silica-Materialien ist bislang noch nicht vollständig verstanden. Allerdings gibt es in der Materialforschung bisher einige kontroverse Diskussionen darüber, wie der Transformationsprozess von SBA-15 in MCM-41 erfolgt.^[45,88,96,112–114]

REBER *et al.*^[96] und ZUCCHETTO *et al.*^[45] verwendeten als Ausgangsmaterial für die pseudomorphe Transformation nicht amorphes, unstrukturiertes Silica, sondern erstmals periodisch mikro- und mesoporöse SBA-15-Materialien und transformierten diese vollständig in MCM-41 unter Erhaltung der charakteristischen Morphologie der SBA-15-Partikel (längliche, agglomerierte Partikel im Submikrometerbereich). Während die Partikelmorphologie gemäß dem Konzept der pseudomorphen Transformation erhalten werden konnte, erfuhr die Porenstruktur der Ausgangssilica-Phase mit einem primären Mesoporendurchmesser von 7.1 nm in Gegenwart von C₁₆TAB/NaOH als SDA eine vollständige Umstrukturierung in MCM-41 mit einer Porengröße von 4.0 nm.^[96] In Bezug der strukturellen Eigenschaften war die resultierende Pseudomorphose einem typischen MCM-41-Material sehr ähnlich, das auf herkömmliche Weise über einen klassischen LCTM ausgehend von TEOS hergestellt wurde.^[96] Um den Transformationsprozess besser nachvollziehen zu können, wurden Silica-Materialien mit unter-

schiedlichen Transformationsgraden durch partielle Transformation der Ausgangssilica-Phase hergestellt und mittels Argon-Physisorption, Röntgenkleinwinkelstreuung (*small-angle X-ray scattering*, SAXS) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) in Bezug auf ihre strukturellen Eigenschaften genauer untersucht. Durch Variation des Silica-zu-NaOH-Verhältnisses in der Transformationslösung wurden partiell transformierte Materialien mit bimodaler, mesoporöser Porengrößenverteilung mit zwei definierten Porengrößen von SBA-15 und MCM-41 erhalten. In Abbildung 1.20 ist der von ZUCCHETTO *et al.* vorgeschlagene Transformationsmechanismus von SBA-15 zu MCM-41 anhand von Querschnitten der SBA-15-Partikel mit unterschiedlichen Transformationsgraden schematisch dargestellt.^[45]

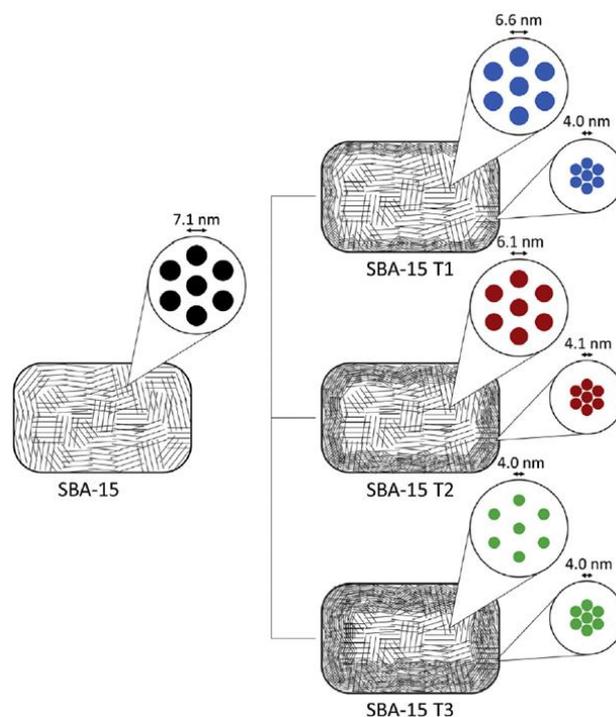


Abbildung 1.20: Schematische Querschnitte der partiell (T1, T2) und vollständig transformierten (T3) SBA-15-Silica-Partikel zur Veranschaulichung der räumlichen Anordnung der Porendomänen von SBA-15 und MCM-41 im Laufe des von ZUCCHETTO *et al.* postulierten Transformationsprozesses.^[45] Copyright © 2017 Elsevier Inc.

Im Anfangsstadium der Transformation konnte die Bildung von MCM-41-Domänen auf der äußeren Partikeloberfläche beobachtet werden, die als Flaschenhalssporen den Zugang zu den ursprünglichen Mesoporen von SBA-15 im Inneren des Partikels beschränkten (Abb. 1.20, (SBA-15 T1)). Die Interkonnektivität der beiden Porensysteme in Form von Flaschenhalssporen konnte anhand von auftretenden Kavitationsphänomenen (s. Kapitel 3.1.2) in den Argon-

Physisorptionsisothermen partiell transformierter SBA-15-Materialien eindeutig nachgewiesen werden. Im Zuge der beginnenden Transformation kam es außerdem zu einer leichten Reduktion des ursprünglichen Mesoporendurchmessers im Kern des Partikels von 7.1 auf 6.6 nm. Mit fortschreitender Transformation nahm der Anteil der MCM-41-Domänen auf der Partikeloberfläche sukzessive zu und es trat eine weitere Verkleinerung der ursprünglichen Mesoporen auf (Abb. 1.20, (SBA-15 T2)), was anhand einer Verschiebung der Kapillarkondensation innerhalb der Physisorptionsisotherme zu niedrigeren Relativdrücken festgestellt wurde. Nachdem mit Hilfe der Argon-Physisorption nur noch Poren mit einer Größe von 4.0 nm nachgewiesen werden konnten und die ursprünglichen Mesoporen damit dieselbe Größe wie die neu gebildeten Poren der MCM-41-Phase aufwiesen, wurde eine vollständige Transformation der SBA-15-Partikel angenommen (Abb. 1.20, (SBA-15 T3)). Das aus der SAXS erhaltene Diffraktogramm des scheinbar vollständig transformierten Materials zeigte jedoch Reflexe, die dem ursprünglichen Porenabstand von SBA-15 zugeordnet werden konnte. Dies führte die Autoren zu der Schlussfolgerung, dass einige der primären Mesoporen innerhalb des Partikelkerns unter Beibehaltung ihres ursprünglichen Porenabstandes in kleinere Mesoporen von MCM-41 transformiert wurden. Die strukturellen Merkmale des Ausgangsmaterials, die im Zuge der pseudomorphen Transformation anscheinend bewahrt werden konnten, beeinflussten nach Meinung der Autoren damit maßgeblich die Porenstruktur des Produkts.^[45] Die Reduzierung der Porengröße unter Erhalt des ursprünglichen Porenabstandes wäre aber theoretisch mit einer deutlichen Zunahme der Porenwandstärke im transformierten Material verbunden, da die Gitterkonstante im hexagonalen Porensystem als Summe der Porenwandstärke und des Porendurchmesser definiert wird. Eine zwangsläufige Zunahme der Porenwanddicke von SBA-15 im Zuge der Transformation wurde allerdings von ZUCCHETTO *et al.* überhaupt nicht diskutiert.

Erst kürzlich untersuchten JANUS *et al.* den Mechanismus für die pseudomorphe Transformation von SBA-15 in MCM-41 auf einem indirekten Weg, indem sowohl partiell als auch vollständig transformierte Silica-Materialien als Exotemplate für die Synthese von nanoporösen Kohlenstoffen eingesetzt wurden.^[113] Eine Charakterisierung der transformierten Silica-Materialien und ihrer inversen Kohlenstoffreplikate in Bezug auf ihre strukturellen Eigenschaften führte die Autoren zu dem Ergebnis, dass die Transformation von SBA-15 zu MCM-41 unter Einsatz von C₁₆TAB/NaOH als SDA, entgegen der Annahme von REBER *et al.* und ZUCCHETTO *et al.*, homogen und simultan durch die gesamten Silica-Partikel verläuft. In Ab-

Abbildung 1.21 ist der von JANUS *et al.* postulierte Mechanismus der pseudomorphen Transformation von SBA-15 in MCM-41 anhand von schematischen Strukturdarstellungen der inversen Kohlenstoffreplikate auf Basis ihrer nicht, partiell und vollständig transformierten Exotemplate zusammengefasst.

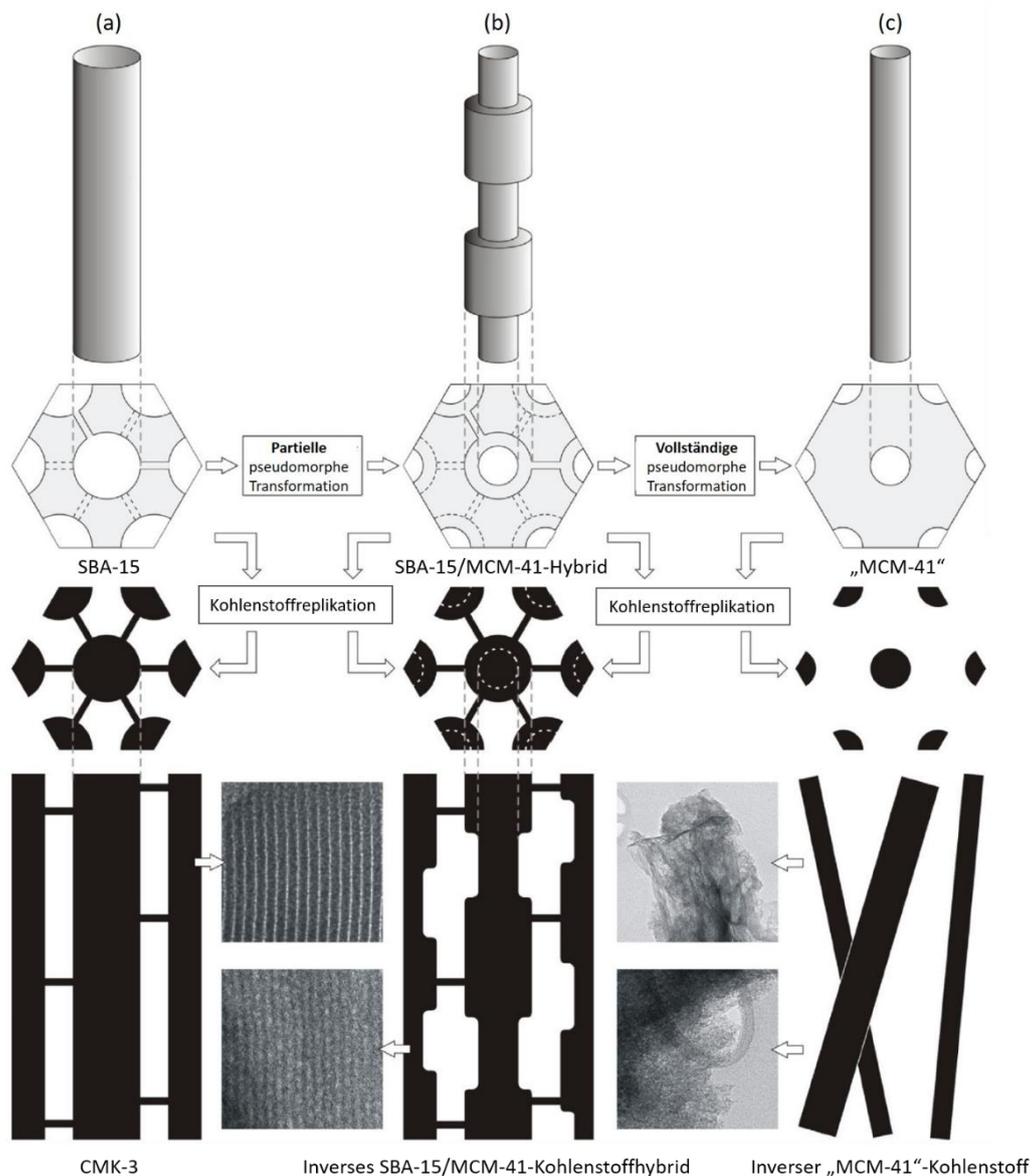


Abbildung 1.21: Schematische Darstellung der postulierten pseudomorphen Transformation von SBA-15 in MCM-41, welche anhand der Untersuchung der inversen Kohlenstoffreplikate aufgeklärt wurde. (a) CMK-3 als Kohlenstoffreplikate von SBA-15, (b) inverses SBA-15/MCM-41-Kohlenstoffhybrid aus partiell transformiertem SBA-15 mit Flaschenhalsporen und (c) Zusammenbruch der Struktur des inversen Kohlenstoffreplikats aus vollständig transformiertem SBA-15 („MCM-41“) aufgrund fehlender, verbindender Mikro- bzw. Mesoporen. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an JANUS *et al.*^[113] Lizenz: [CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Im Zuge der pseudomorphen Transformation von SBA-15 (Abb. 1.21, (a)) wurde der Transformationsgrad der Silica-Materialien ebenfalls gezielt über eine Variation des Silica-zu-NaOH-Verhältnisses in der Transformationslösung eingestellt, wodurch, wie bei REBER *et al.* und ZUCCHETTO *et al.*, partiell transformierte Materialien mit bimodaler, mesoporöser Porengrößenverteilung aus zwei definierten Porengrößen von SBA-15 und MCM-41 resultierten. Allerdings werden die in den Stickstoff-Physisorptionsisothermen partiell transformierter Materialien auftretenden Kavitationseffekte nicht auf die Entstehung von Flaschenhalsporen innerhalb eines Kern-Schale-Modells zurückgeführt, sondern auf eine komplexe Porenstruktur, die entlang ihrer Längsachse alternierend aus Abschnitten größerer und kleinerer Mesoporen bestand. Innerhalb dieser komplexen Porenstruktur schränkten die kleineren Porenhäuse der MCM-41-Phase ebenfalls den Zugang zu den ursprünglichen Mesoporen von SBA-15 ein (Abb. 1.21, (b)), was zum Auftreten von breiten Hysteresen in den Physisorptionsisothermen führte. Entgegen den Beobachtungen von REBER *et al.* und ZUCCHETTO *et al.* konnte trotz der partiellen Transformation in der alkalischen Tensidlösung das Vorhandensein von interkonnektierenden Mikro- und Mesoporen der Ausgangssilica-Phase innerhalb der komplexen Porenstruktur nachgewiesen werden, sodass nach dem *nanocasting* ein dreidimensional vernetztes Kohlenstoffgerüst mit inverser Porenstruktur des Silica-Templates erhalten werden konnte (Abb. 1.21, (b)). Eine vollständige Transformation des Ausgangsmaterials führte anschließend zu einem Material mit einheitlicher Porengröße und -wandstärke, aus dem aufgrund fehlender Quervernetzung der ursprünglichen Mesoporen kein stabiles Kohlenstoffreplikat gewonnen werden konnte (Abb. 1.21, (c)). Die Autoren schlossen daraus, dass sich der Durchmesser der ursprünglichen Mesoporen von SBA-15 im Zuge der pseudomorphen Transformation von 7.3 nm auf 3.8 nm reduzierte, während die entsprechende Porenwandstärke des Silica-Materials allmählich von 3.0 nm auf 5.6 nm zunahm. In Fall des vollständig transformierten Produkts war die Porenwandstärke damit deutlich größer als bei einem typischen MCM-41-Material.^[115]

Das gemeinsame Merkmal beider postulierter Mechanismen für die pseudomorphe Transformation von SBA-15 war das Auftreten von Reflexen, die dem charakteristisch großen Porenabstand von SBA-15 bei einer scheinbar vollständigen Transformation in MCM-41 zugeordnet wurden. Während REBER *et al.* und ZUCCHETTO *et al.* den Erhalt der ursprünglichen Periodizität auf transformierte SBA-15-Poren im Inneren des Partikels zurückführten, den Weg dahin aber nicht vollständig erläuterten, interpretierten JANUS *et al.* dieses Phänomen mit einem gänzlich

anderen Transformationsmechanismus: Sie schlossen jegliche Art eines Kern-Schale-Modells aus und postulierten, dass jede ursprüngliche Mesopore von SBA-15 durch eine homogene Einlagerung einer zylindrischen Stabmizelle von $C_{16}TAB$ in eine kleinere MCM-41-Pore transformiert wurde. Eine Insertion von Stabmizellen in jede einzelne Mesoporen von SBA-15 würde jedoch eine Auflösung der hexagonalen Anordnung der lyotropen flüssigkristallinen Phase des SDA voraussetzen, die für die Bildung der MCM-41-Phase entscheidend ist. Ein solches Szenario ist nicht sehr wahrscheinlich und auch nicht notwendig für die Erklärung der verbleibenden großen Porenabstände in den nahezu vollständig transformierten Proben (die ausführliche Diskussion dieser Debatte wird in Kapitel 4.4 fortgesetzt).

JANUS *et al.*^[113] konnten zwar erstmalig belegen, dass ihre Strategie der inversen Kohlenstoffreplikation als Werkzeug für eine indirekte Untersuchung des Transformationsmechanismus' von porösen Silica-Materialien dienen kann, aufgrund falscher Schlussfolgerungen sind ihre Ergebnisse allerdings nur unter Vorbehalt zu betrachten. Nichtsdestotrotz würde eine bimodale Mesoporosität der partiell transformierten Silica-Materialien als auch ihrer inversen Kohlenstoffreplikate (sofern realisierbar) eine Vielzahl von möglichen Anwendungen eröffnen, wie in der Modellierung von Diffusions- und Adsorptionsprozessen von Gasen bzw. Flüssigkeiten in porösen Festkörpern oder in Größenausschlussmembran-Trennverfahren, wie z. B. in sogenannten Flaschenschiff-Reaktionen (*ship in a bottle reaction*).^[116,117] Aufgrund ihres großen spezifischen Porenvolumens und ihrer hohen spezifischen Oberfläche sind poröse Kohlenstoff-Materialien aber vor allem als Matrix für Katalysatoren in katalytischen Prozessen gefragt.^[113] Im Folgenden werden aufgrund ihrer Relevanz für diese Arbeit sowohl die möglichen Syntheseverfahren als auch die strukturellen Eigenschaften von nanoporösen Kohlenstoffen genauer erläutert.

1.6 Poröse Kohlenstoffe

Klassische Vertreter von porösen Kohlenstoff-Materialien sind u. a. Aktivkohle und Ruße, die aufgrund ihres großen spezifischen Porenvolumens und ihrer hohen spezifischen Oberfläche einige Vorteile gegenüber ihren nicht-porösen Analoga bieten und für industrielle Anwendungen von zentraler Bedeutung sind. Neben ihrer Porosität erweitern Eigenschaften wie chemische Inertheit, thermische Stabilität, Wärme- und Elektronenleitfähigkeit ihren Anwendungsbereich: So werden poröse Kohlenstoffe u. a. als Elektrodenmaterialien in

Batterien und Brennstoffzellen oder als Adsorbentien in Trennprozessen und zur Gasspeicherung eingesetzt.^[118]

Heutzutage sind viele verschiedene Methoden zur Herstellung von porösen Kohlenstoffen bekannt, die in der Regel mehrere Schritte umfassen:

- 1.) Polymerisierung einer geeigneten Kohlenstoff-Vorläuferverbindung (s. Kapitel 1.6.1), welche zur Generierung von Porosität zusätzlich durch Endo- oder Exotemplate strukturiert werden kann,
- 2.) Überführung des polymerisierten Präkursors in Kohlenstoff durch Carbonisierung (s. Kapitel 1.6.2),
- 3.) gegebenenfalls Entfernung des eingesetzten Templates sowie post-synthetische Aktivierung und Graphitisierung des Kohlenstoff-Materials zur Erschaffung zusätzlicher Poren und zur Steigerung des graphitischen Anteils.

Auf diese Weise werden neben dem einfachen Carbonisieren von Polymeren oder Polymermischungen^[119,120] und der chemischen bzw. katalytischen Aktivierung von Kohlenstoff-Vorläuferverbindungen^[121–123] auch Templat-gesteuerte Synthesen^[124–128] zur Darstellung poröser Kohlenstoff-Materialien angewandt. In den folgenden Abschnitten soll der Einfluss der Art des Kohlenstoff-Präkursors und der Weise der Carbonisierung auf die Kohlenstoff-Materialien näher erläutert werden, bevor die Templat-basierten Methoden als besondere Form der Kohlenstoffsynthese in den Fokus dieser Arbeit rücken.

1.6.1 Kohlenstoff-Präkursoren

Für die Auswahl eines geeigneten Kohlenstoff-Präkursors ist entscheidend, dass die Vorläuferverbindung für den Fall, dass eine Strukturierung von Porosität erfolgen soll, einerseits eine stabile Polymerzwischenstufe ausbilden kann und andererseits mit einer ausreichend hohen Ausbeute an Kohlenstoff carbonisiert werden kann. Für diesen Zweck kommen diverse organische Verbindungen, wie (Poly-)Saccharide (z. B. Saccharose), langkettige und aromatische Kohlenwasserstoffe, ionische Flüssigkeiten oder organische Polymere (vor allem Harze aus Phenolderivaten und Formaldehyd) als geeignete Kohlenstoff-Präkursoren in Frage.

Der Vorteil an (Poly-)Sacchariden und Kohlenwasserstoffen besteht darin, dass diese ohne vorbereitende Syntheseschritte direkt als Kohlenstoff-Präkursor eingesetzt werden können.

Häufig werden sie in Kombination mit Exotemplaten verwendet (s. Kapitel 1.7) und üblicherweise aus einer Lösung, über chemische Gasabscheidung oder in Form eines flüssigen Präkursors direkt ins zu imprägnierende Templat eingebracht.^[126,129–131] Im Fall von (Poly-)Sacchariden erfolgt die Umwandlung zum Kohlenstoff meist durch Zusatz von aciden Katalysatoren (z. B. Schwefel- oder Salzsäure), sodass zunächst eine Hydrolyse zu den einzelnen Zuckerbestandteilen durch eine säurekatalysierte Spaltung der glykosidischen Bindungen stattfindet. Durch anschließende Kondensationsreaktionen einzelner Zuckermoleküle kommt es unter Wasserabspaltung zur Bildung von Oligomeren, welche durch thermische Behandlung anschließend polymerisiert werden.^[132]

Organische Salze, die aufgrund ihres vergleichsweise hohen organischen Anteils bereits unterhalb von 100 °C in flüssiger Form vorliegen, werden als ionische Flüssigkeiten bezeichnet. Wie die zuvor beschriebenen (Poly-)Saccharide werden auch diese Kohlenstoff-Präkursoren häufig mit Exotemplaten kombiniert. Der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten hat sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Dichte und Art der funktionellen Gruppen insbesondere bei der Synthese von Kohlenstoff-Materialien mit einem gezielt einstellbaren Heteroatom-Anteil bewährt.^[133]

Neben den bereits erwähnten organischen Verbindungen stellen Oligomere aus Phenolderivaten und Formaldehyd weitere Kohlenstoffquellen dar.^[118,134,135] Phenol kann in Anwesenheit von Formaldehyd zu den sogenannten Phenol-Formaldehyd-Harzen (PF-Harze) umgesetzt werden. Abhängig von dem pH-Wert des Reaktionsmediums und dem Formaldehyd-zu-Phenol-Verhältnisses (F/P) entstehen entweder stark quervernetzte Resole (basenkatalysierte Reaktion, $F/P > 1$) oder Novolake mit einer eher linearen Vernetzung der Phenol-Einheiten (säurekatalysierte Reaktion, $F/P < 1$). Dabei sind die jeweiligen Zwischenprodukte beider Polymere aus Phenolen aufgebaut, die sich in ihrer Vernetzung über Methylenbrücken unterscheiden. Während der basischen Katalyse wird Phenol zunächst deprotoniert und reagiert anschließend als Nukleophil mit dem Carbonylkohlenstoff des Formaldehyds. Diese Reaktion kann sowohl an der *para*- als auch an der *ortho*-Position des Phenols erfolgen, sodass höchstens das 2,4,6-Tri(hydroxymethyl)phenol gebildet werden kann. Im Gegensatz zu Novolaken sind in Resolen also benzyliche Hydroxidgruppen enthalten.^[136,137] In Abbildung 1.22 sind die unterschiedlichen Reaktionspfade zu Novolak und Resol in Abhängigkeit der verschiedenen Reaktionsbedingungen gezeigt.

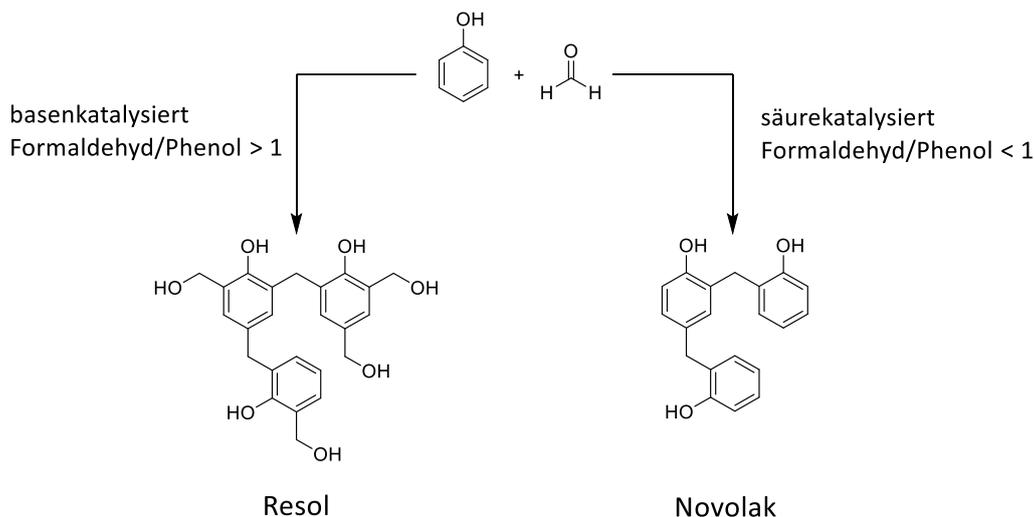


Abbildung 1.22: Reaktionspfade von Phenol und Formaldehyd in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen. Während im basischen Reaktionsmedium bei hohem Formaldehydanteil quervernetzte Resole gebildet werden, resultieren unter sauren Bedingungen bei geringem Formaldehydanteil linearvernetzte Novolake. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an PILATO.^[138] Copyright © 2010, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Aufgrund ihrer unterschiedlichen Vernetzung der Phenol-Einheiten besitzen Resole gegenüber Novolaken auch andere Eigenschaften. Novolake bleiben aufgrund ihrer linearen Vernetzung auch bei längerem Erhitzen löslich und schmelzbar, wodurch sie auch als nicht aushärtbare Thermoplaste beschrieben werden können. Resole hingegen zeigen diese Eigenschaften lediglich bis zu einer Temperatur von 60 °C. Darüber hinaus sind Resole zunächst noch formbar, aber nicht mehr löslich und sobald eine Temperatur von 120 °C überschritten ist, liegen vollständig ausgehärtete Polymernetzwerke mit einem hohen Vernetzungsgrad der Oligomere vor. Die thermische Aushärtung der Resole führt zu duroplastischen Eigenschaften des Polymers.^[137] Aus diesem Grund eignen sich PF-Harze, die über basenkatalysierte Synthese hergestellt werden, besonders als Kohlenstoff-Präkursoren, welche üblicherweise als Lösung in Kombination mit Endo- und Exotemplaten eingesetzt werden, aber auch templatfreie Synthesen sind unter Verwendung von Resolen nicht ausgeschlossen.^[139–141] Bislang wurden allerdings poröse Kohlenstoffe ausgehend von Resol häufiger über das Endotemplat-Verfahren im sogenannten EISA-Prozess (*evaporation-induced self-assembly*)^[142–144] als über das Exotemplat-Verfahren^[145] gewonnen.

Die Wahl des verwendeten Kohlenstoff-Präkursors beeinflusst maßgeblich die Eigenschaften des resultierenden Kohlenstoff-Materials: So können neben dem Heteroatom-Anteil und der damit verbundenen Oberflächenbeschaffenheit des Kohlenstoffs auch seine Mikroporosität

und sein graphitischer Anteil gezielt variiert werden. Diese Charakteristika können zu einem gewissen Grad auch während der Carbonisierung, also der Überführung des polymerisierten Präkursors in ein Kohlenstoff-Material, beeinflusst werden.

1.6.2 Carbonisierung

Im Allgemeinen wird unter Carbonisierung die thermische Behandlung organischer Verbindungen (in diesem Fall Kohlenstoff-Präkursoren) unter Ausschluss von Luftsauerstoff verstanden. Während dieser Behandlung, die üblicherweise unter Inertgas-Atmosphäre (Stickstoff oder Argon) oder im Ölpumpenvakuum stattfindet, werden in Abhängigkeit der verwendeten Temperatur Heteroatome aus dem Material entfernt, wodurch folglich eine Erhöhung des Kohlenstoffanteils resultiert. Die Carbonisierung kann dabei über jeden Aggregatzustand des Materials erfolgen, allerdings muss definitionsgemäß ein festes Produkt daraus erhalten werden.^[146,147]

Infolge der Behandlung bei sehr hohen Temperaturen findet während der Carbonisierung über den festen Zustand eine thermische Zersetzung der makromolekularen Vorläuferverbindung statt. Neben dem resultierenden Kohlenstoff-Material entstehen auf diese Weise auch diverse niedermolekulare, meist gasförmige oder flüssige Nebenprodukte wie Kohlenstoffdioxid, -monoxid, Wasser oder Methanol. Dies hat zur Folge, dass zwar die Dichte des Materials abnimmt, seine äußere Form aber grundsätzlich erhalten werden kann, wodurch der resultierende Kohlenstoff als ein Abbild der Ausgangsverbindung angesehen werden kann. Wie zuvor bereits angedeutet, wird die Struktur des Kohlenstoff-Materials neben der Beschaffenheit seines Präkursors auch durch die Carbonisierungstemperatur beeinflusst. Im Zuge der thermischen Zersetzung der Ausgangsverbindung und der damit verbundenen Entfernung von Heteroatomen kommt es zu einer über kurze Distanzen reichenden Bewegung der verbleibenden Kohlenstoffatome mit dem Ziel, energetisch günstigere Positionen einzunehmen. Auf diese Weise wird sukzessive ein Netzwerk aus Kohlenstoffatomen erhalten, das in Abhängigkeit der Temperatur neben verbleibenden Heteroatomen (meist Wasserstoffatome) stellenweise sogar graphitische Bereiche (Kohlenstoffsechsringe) aufweisen kann. Der strukturelle Aufbau und die intrinsische Mikroporosität der resultierenden Kohlenstoff-Materialien werden während der Carbonisierung also sowohl von entweichenden Heteroatomen als auch von atomaren Bewegungen und Ausbildung neuer Kohlenstoffbindungen bestimmt.^[147] Der Einfluss der Carbonisierungstemperatur auf die strukturellen Eigenschaften

des Kohlenstoffes ist etwas komplizierter als der des Ausgangsmaterials, sich charakteristisch zu zersetzen: Mit zunehmender Temperatur kommt es während der Carbonisierung zunächst zu einer Stabilisierung und anschließend zur maximalen Ausdehnung des sich aus Kohlenstoffatomen bildenden Netzwerkes, sodass an dieser Stelle auch der höchste Grad der Mikroporosität im Material resultiert. Erfolgt dann eine weitere Temperaturerhöhung, nimmt sowohl die Porosität als auch ihre Zugänglichkeit im Material aufgrund von zunehmenden Quervernetzungen einzelner Kohlenstoffatome graduell ab. Die Carbonisierungstemperatur, bei welcher Kohlenstoffe mit dem höchsten Grad ihrer Porosität resultieren, ist zwar materialspezifisch, also primär abhängig von der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials, liegt jedoch in den meisten Fällen oberhalb von 800 °C. Typische Kohlenstoff-Präkursoren, die den beschriebenen Carbonisierungsprozess über einen festen Zustand durchlaufen, sind beispielsweise (Poly-)Saccharide und Polymere mit geringer Aromatizität.^[147]

Im Anschluss an die Carbonisierung kann durch weitere thermische Behandlung bei weitaus höheren Temperaturen der graphitische Anteil innerhalb des Kohlenstoff-Materials so weit gesteigert werden, dass eine vollständige Graphitisierung, also eine Überführung in graphitische Kohlenstoffe, erfolgen kann. Diese Hochtemperaturbehandlung findet bei Temperaturen oberhalb von 2000 °C statt, bei der, aufgrund seiner geringeren Ionisierbarkeit im Vergleich zu Stickstoff oder Argon, üblicherweise Helium als Inertgas eingesetzt wird. Auf diese Weise ist es nicht nur möglich, sämtliche Heteroatome aus der Kohlenstoff-Matrix zu entfernen und damit ihre chemische Beständigkeit zu erhöhen, sondern auch eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit aufgrund der parallelen Ausrichtung der Graphenschichten innerhalb eines graphitisierten Kohlenstoff-Materials zu erreichen, wodurch sich weitere Anwendungsmöglichkeiten dieser Materialien eröffnen.^[118,134,145,147,148]

1.7 Exotemplat-Verfahren zur Herstellung mesoporöser Kohlenstoff-Materialien

Zur Steigerung der Porosität können carbonisierte Kohlenstoff-Materialien post-synthetisch aktiviert werden. Diese Aktivierung kann chemisch mit Gasen (z. B. Kohlenstoffdioxid oder Wasserdampf) oder mit Salzen (wie Kaliumhydroxid oder Zinkchlorid) erfolgen und wird aufgrund des vergleichsweise geringen Synthesaufwandes auch industriell im größeren Maßstab durchgeführt. Allerdings sind aktivierte Kohlenstoffe überwiegend mikroporös und

enthalten, wenn überhaupt, nur kleine Mesoporen, was gegebenenfalls zu unvorteilhaften Eigenschaften führen kann. Kleine Porengrößen können beispielsweise in Diffusionsprozessen den Stofftransport durch die Poren limitieren und stark verlangsamen. Außerdem weisen diese Materialien infolge der Aktivierung häufig Defekte oder ungewünschte Funktionalitäten auf ihrer Oberfläche auf, was neben einer geringen elektrischen Leitfähigkeit auch nach anschließender Graphitisierung zu einem Verlust ihrer Porosität führen kann.^[118]

Um diese Nachteile zu minimieren, wurden verschiedene Synthesestrategien zur Herstellung von Kohlenstoff-Materialien mit größeren Poren entwickelt: Neben der Carbonisierung von Aerogelen^[17] und von polymerisierten Kohlenstoff-Präkursoren, die sowohl aus duroplastischen als auch thermisch instabilen Komponenten bestehen,^[149] zählen dazu auch die Aktivierung von Kohlenstoffen mit Metalloxiden und Metallorganen.^[150] Diese Methoden haben gemein, dass als Ergebnis Kohlenstoff-Materialien mit relativ breiter Porengrößenverteilung resultieren. Erst der Einsatz von amphiphilen Endotemplaten und porösen Exotemplaten (s. Kapitel 1.3) ermöglichte die Darstellung von geordneten Kohlenstoffen mit einer engen Porengrößenverteilung im Bereich von Meso- als auch Makroporen.

Zu den Templat-basierten Kohlenstoffsynthesen zählt u. a. der EISA-Prozess, welcher als Variante des Endotemplat-Verfahrens ebenfalls auf dem Einsatz von Amphiphilen, wie Tenside oder Block-Copolymere, beruht. Als Kohlenstoff-Präkursor werden meist Polymere mit einem geringen Polymerisationsgrad aus PF-Harzen verwendet. Die Synthesebedingungen im EISA-Prozess führen zu einer Phasenseparation zwischen dem Kohlenstoff-Präkursor und den Amphiphilen, wobei hauptsächlich eine Mesostrukturierung durch Selbstanordnung der amphiphilen Moleküle stattfindet. Das amphiphile Endotemplat kann durch Calcination bei etwa 350 °C entfernt werden, während der poröse Kohlenstoff durch anschließende Carbonisierung seines polymerisierten Präkursors erhalten wird.^[142–144] Während das Endotemplat-Verfahren in der Porengröße der darzustellenden Kohlenstoffe größtenteils auf den Mesoporenbereich limitiert ist, lassen sich über das Exotemplat-Verfahren auch mikro- und makroporöse Kohlenstoff-Materialien synthetisieren, da die Beschaffenheit des eingesetzten Exotemplates die Porengröße und -geometrie des inversen Kohlenstoffreplikats vorgibt. Verglichen mit dem Endotemplat-Verfahren sind zur Herstellung eines porösen Kohlenstoff-Materials über das Exotemplat-Verfahren mehrere und zum Teil aufwendigere Syntheseschritte notwendig, die in Abbildung 1.23 schematisch zusammengefasst sind.

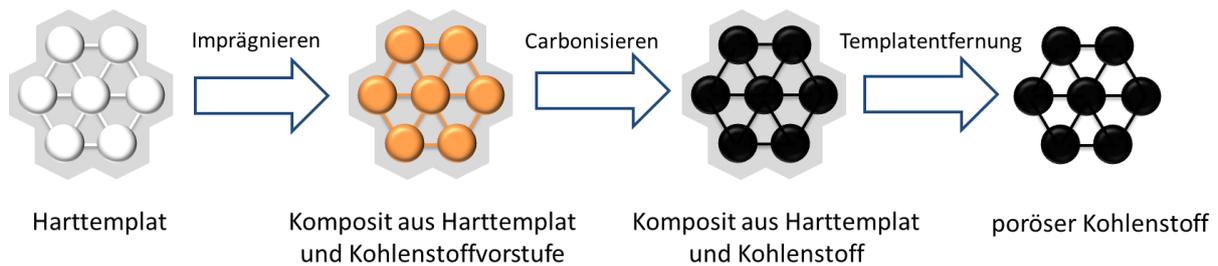


Abbildung 1.23: Syntheseabfolge im Exotemplat-Verfahren zur Darstellung eines porösen Kohlenstoffes. Die Poren eines thermisch und chemisch stabilen Exotemplates werden zunächst mit einer Kohlenstoff-Vorstufe imprägniert. Das resultierende Kompositmaterial wird bei Temperaturen von bis zu 1000 °C unter Ausschluss von Luftsauerstoff behandelt, um die Kohlenstoff-Vorstufe innerhalb der Poren des Exotemplates zu carbonisieren. Nach Entfernen des Exotemplates wird ein poröser Kohlenstoff als Negativabdruck des eingesetzten Templates erhalten. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an KRAAS.^[145]

Bei diesem Verfahren werden zunächst die Poren eines thermisch und chemisch stabilen Exotemplates vollständig mit einem Kohlenstoff-Präkursor, meist auf Basis von Sacchariden oder PF-Harzen, imprägniert. Das resultierende Kompositmaterial wird anschließend bei Temperaturen von bis zu 1000 °C einer thermischen Behandlung unter Ausschluss von Luftsauerstoff unterzogen, um die Kohlenstoff-Vorstufe innerhalb der Poren zu carbonisieren. Nach anschließender Entfernung des Exotemplates, wofür in der Regel siedende Natronlauge oder Flusssäure notwendig sind, wird ein Kohlenstoffreplikat mit inverser Struktur des eingesetzten Templates erhalten. Auf diese Weise kann die Porengröße des resultierenden Kohlenstoffes gezielt über die Porenwandstärke des Exotemplates variiert werden, während der Porendurchmesser des Exotemplates die spätere Porenwandstärke im Kohlenstoff-Material bestimmt.^[151,152]

Zur Herstellung von mikroporösen Kohlenstoffen wurden in erster Linie Zeolithe mit einer periodischen Anordnung ihrer Mikroporen, wie beispielsweise Zeolith Y, L und ZSM-5 (s. Kapitel 1.1), als Exotemplate eingesetzt. Durch den Einsatz dieser Template war es möglich, geordnete Kohlenstoffreplikate mit großen spezifischen Oberflächen von bis zu 2000 m²·g⁻¹ zu erhalten. Allerdings war das Porenvolumen dieser Materialien aufgrund ihrer Mikroporosität vergleichsweise klein.^[124,125,153–155] Um geordnete Kohlenstoffe mit einem höheren Porositätsgrad herzustellen, fanden als Exotemplat überwiegend poröse Silica-Materialien mit periodischer Mesoporosität Verwendung. Diese werden wiederum selbst über das Endotemplat-Verfahren (s. Kapitel 1.4) hergestellt und bieten aufgrund ihrer Temperaturbeständigkeit, einheitlicher und geordneter Mesoporen viele entscheidende Vorteile für den

Einsatz als Exotemplat in der Kohlenstoffsynthese. Seit den letzten zwei Jahrzehnten wurde eine Vielzahl von Silica-Materialien mit unterschiedlichen Porengrößen und -geometrien für den Einsatz als Exotemplat erforscht. Die Herstellung und strukturellen Eigenschaften der wichtigsten inversen Kohlenstoffreplikate aus mesostrukturierten Silica-Materialien, die besonders relevant für diese Arbeit sind, sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Ende der 1990er Jahre wurden bereits die ersten Versuche zur Synthese mesoporöser Kohlenstoffe von JOHNSON *et al.* durchgeführt.^[156] Bei der Synthese wurde mesoporöses MCM-41 (Abb. 1.5 (a)) als Exotemplat eingesetzt und die 2D-hexagonal angeordneten Mesoporen mit einem Harz aus Phenol und Formaldehyd gefüllt. Trotz vollständiger Abformung des Porensystems konnten nach Entfernung des Silica-Templates nur einzelne Kohlenstoff-Fasern, sogenannte *polymer mesofibers*, erhalten werden. Die Ursache, warum kein stabiles, dreidimensionales Kohlenstoffnetzwerk aus MCM-41 resultierte, waren nicht vorhandene Verbindungsstege zwischen den einzelnen Kohlenstoff-Fasern aufgrund fehlender Interkonnektivität der Mesoporen. Die ungeordneten Kohlenstoff-Fasern aus der Kohlenstoffreplikation von MCM-41 sind schematisch in Abbildung 1.24 (a) gezeigt.

Das erste stabile Kohlenstoffgerüst mit einer dreidimensionalen Porengeometrie, das durch Verwendung eines MCM-48-Silica-Templates (Abb. 1.5 (b)) realisiert werden konnte, war der CMK-1 (*Carbon Mesostructured by Korea Advanced Institute of Science and Technology*). Dazu wurde von RYOO *et al.*^[126] zunächst das kubische Porensystem von MCM-48 mit einer wässrigen Lösung aus Saccharose und Schwefelsäure imprägniert. Nach Carbonisierung des Kohlenstoff-Präkursors und Entfernung des Silica-Templates mit Natronlauge wurde ein mesoporöser Kohlenstoff mit 3D-kubischer Porenstruktur, einer Porenweite von etwa 3 nm und einer spezifischen Oberfläche von $1380 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ erhalten. Im Zuge der Kohlenstoffreplikation deuteten röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen allerdings auf eine Reduzierung der Symmetrie: Anders als MCM-48, wies sein Kohlenstoffreplikat nicht die kubische Raumgruppe $Ia\bar{3}d$ auf, sondern $I4_132$. Die Strukturumwandlung kann während der Synthese auf zwei nicht miteinander verknüpfte Kohlenstoffnetzwerke innerhalb der Gyroid-Struktur des Silica-Templates zurückgeführt werden, die sich durch das Entfernen des Templates relativ zueinander verschoben haben.^[126,127,157] Die 3D-kubische Struktur des CMK-1 ist schematisch in Abbildung 1.24 (b) dargestellt.

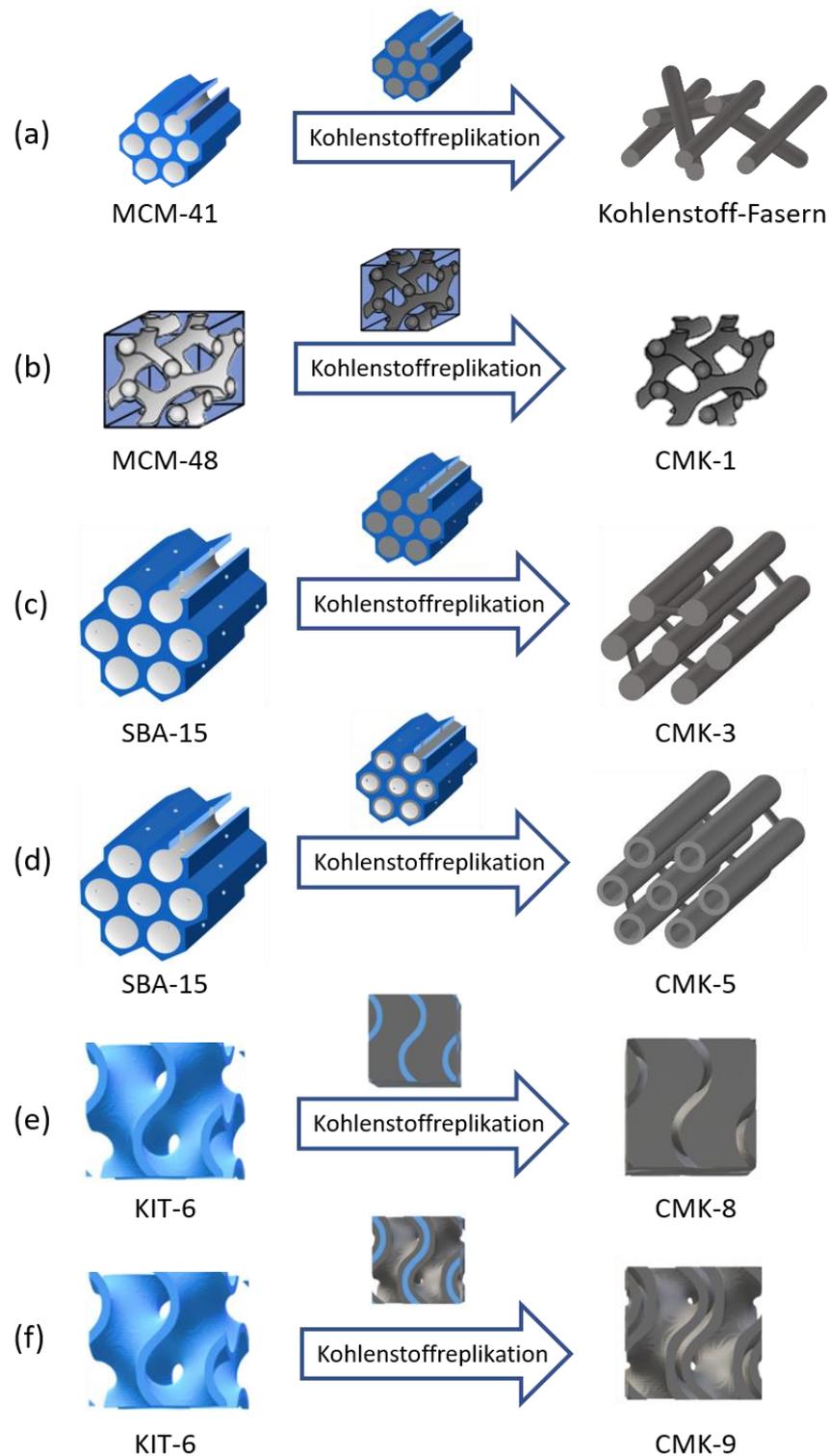


Abbildung 1.24: Schematische Strukturen der Kohlenstoffreplikate ausgewählter Silica-Template. Durch Kohlenstoffreplikation vom MCM-41 können aufgrund fehlender Interkonnektivität der Mesoporen nur isolierte Kohlenstoff-Fasern gewonnen werden (a). Die Struktur eines CMK-1-Kohlenstoffes kann durch Abformen von kubischem MCM-48 gewonnen werden (b), während CMK-3- (c) und CMK-5-Kohlenstoffe (d) über verschiedene Imprägnierungsmethoden aus SBA-15 mit einer 2D-hexagonalen Porenanordnung hergestellt werden. Eine Kohlenstoffreplikation aus dem kubischen KIT-6 führt in Abhängigkeit der Imprägnierungsmethode entweder zu einem CMK-8- (e) oder einem CMK-9-Kohlenstoff (f). Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an VINU *et al.*,^[158] XIA *et al.*,^[159] und SCHWIND *et al.*,^[160] Copyright © 2009 Royal Society of Chemistry sowie Copyright © 2020 Elsevier Inc.

Ryoo *et al.* konnten ihre erfolgreiche Syntheseroute zur Darstellung des CMK-1 auch auf ein Silica-Templat mit 2D-hexagonaler Anordnung der Mesoporen übertragen. So konnte in Kombination von Saccharose als Kohlenstoff-Präkursor und SBA-15 (Abb. 1.11) als Exotemplat und unter Erhaltung der Symmetrie der mesoporöser Kohlenstoff CMK-3 mit der hexagonalen Raumgruppe $p6mm$ erhalten werden.^[151] Im Gegensatz zu MCM-41 besitzt SBA-15 mikroporöse Porenwände,^[152,161] die während der Kohlenstoffsynthese vollständig mit dem Präkursor gefüllt werden und nach der Carbonisierung und Entfernung des Exotemplates zu kleinen Verbindungsstäben zwischen den hexagonalen Kohlenstoffzylindern führen (Abb. 1.24, (c)). Aufgrund der vorhandenen Interkonnektivität der Mesoporen im Exotemplat war es möglich, ein stabiles, dreidimensionales Kohlenstoffnetzwerk mit Porenweiten von etwa 4.5 nm, einem Porenvolumen von $1.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und einer spezifische Oberfläche von bis zu $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ zu erhalten. Die regelmäßige, hexagonale Anordnung der 2D-Porenwände konnte durch das Auftreten der charakteristischen (100)-, (110)- und (200)-Reflexe im Kleinwinkelbereich eines Röntgenpulverdiffraktogramms (s. Kapitel 3.2) nachgewiesen werden.^[151]

Ausgehend von einem mit Aluminium funktionalisierten SBA-15 (Al-SBA-15) als Exotemplat und Furfurylalkohol (FA) als Kohlenstoff-Präkursor gelang es derselben Arbeitsgruppe, einen weiteren mesoporösen, hexagonal strukturierten Kohlenstoff zu realisieren. Bei dieser Synthese konnte aufgrund der säurekatalytischen Wirkung der Aluminiumfunktionalitäten eine gezielte Polymerisation des Furfurylalkohols an der Porenwand des Exotemplates hervorgerufen werden. Auf diese Weise wurde erstmals ein Kohlenstoff-Material erhalten, das im Gegensatz zum CMK-3 nicht aus Kohlenstoffzylindern, sondern aus Kohlenstoffröhren aufgebaut ist (Abb. 1.24, (d)).^[130,162] Für den mesoporösen CMK-5 ergibt sich daher eine bimodale Porengrößenverteilung: Neben den porösen Kohlenstoffröhren mit einem Porendurchmesser von etwa 5.9 nm besitzt der CMK-5 auch die hexagonal angeordneten Mesoporen mit einer Größe von 4.2 nm, die aus den ursprünglichen Porenwänden des Exotemplates stammen und zwischen den benachbarten Kohlenstoffröhren gebildet werden. Lu *et al.* demonstrierten einige Jahre später, dass der bimodale CMK-5 auch ohne Funktionalisierung von SBA-15 dargestellt werden kann. Als Kohlenstoff-Präkursor wurde dafür in TMB gelöster Furfurylalkohol in Kombination mit Oxalsäure eingesetzt. Durch Variation des Füllgrades des Templates bzw. der Beladungsmenge des Präkursors, konnte der Mesoporendurchmesser gezielt eingestellt werden.^[163] Aufgrund seiner zusätzlichen Porosität innerhalb der Kohlen-

stoffröhren verfügt der CMK-5 gegenüber dem CMK-3 über eine höhere spezifische Oberfläche und ein größeres Porenvolumen (s. Tab. 1.2).^[130,159,163]

Durch den Einsatz von KIT-6 (Abb. 1.12) gelang es der Arbeitsgruppe um Ryoo außerdem, unter Erhalt der kubischen Raumgruppe $Ia\bar{3}d$ Kohlenstoffe mit der etwas größeren Mesoporen im Vergleich zum CMK-1 herzustellen.^[10,164] Dazu wurden die Mesoporen von KIT-6 in Anlehnung an die Darstellung von CMK-3 und CMK-5 entweder mit Saccharose oder mit Furfurylalkohol als Kohlenstoff-Präkursor imprägniert. Die resultierenden mesoporösen Kohlenstoffe werden in der Literatur als CMK-8^[10,160,165–167] (Abb. 1.24, (e)) und CMK-9^[10,160,168] (Abb. 1.24, (f)) bezeichnet. Zur Darstellung des CMK-9 wurden die Porenwände von KIT-6 zuvor durch den Zusatz von 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan während der Synthese mit Propylsulfonsäuregruppen ($C_3H_8O_3S$) funktionalisiert. Auf diese Weise wurden kubisch angeordnete, poröse Kohlenstoffröhren erhalten, sodass der CMK-9 analog zum CMK-5 ebenfalls eine bimodale Verteilung der Mesoporen aufweist.^[160,168] In Tabelle 1.2 sind die Kenngrößen der bisher vorgestellten mesoporösen Kohlenstoffe zusammen mit den verwendeten Silica-Templaten und den Kohlenstoff-Präkursoren dargestellt. Mesoporöse Kohlenstoffe, die über das Exotemplat-Verfahren aus geordneten, mesoporösen Silica-Materialien hergestellt werden, zeigen alle charakteristische Reflexabfolgen im Kleinwinkelbereich ihrer Röntgenpulverdiffraktogramme (s. Kapitel 3.2), anhand derer sie eindeutig nachgewiesen und differenziert werden können. Diese Kohlenstoff-Materialien sind in Abhängigkeit ihres Silica-Templates und ihres Präkursors mit Porenweiten von etwa 3 bis 6 nm, spezifischen Oberflächen zwischen 1100 und 2300 $m^2 \cdot g^{-1}$ sowie Porenvolumina von bis zu 2.1 $cm^3 \cdot g^{-1}$ realisierbar.

Tabelle 1.2: Zusammenfassung der Kenngrößen literaturbekannter, mesoporöser Kohlenstoffreplikate aus ihren Silica-Templaten (D_{Pore} = Porendurchmesser, S_{BET} = spezifische Oberfläche nach BET, V_{Pore} = Porenvolumen, * mit Propylsulfonsäuregruppen funktionalisiertes KIT-6-Silica^[168]).

Kohlenstoff-replikat	Silica-Templat	Präkursor	Struktur	D_{Pore} [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{Pore} [cm ³ ·g ⁻¹]
CMK-1 ^[126,127,157]	MCM-48	Saccharose	kubisch ($I4_132$)	3.0	1380	1.3
CMK-3 ^[151]	SBA-15	Saccharose	hexagonal ($p6mm$)	4.2–4.5	1520	1.3
CMK-5 ^[130,162]	Al-SBA-15	FA	hexagonal ($p6mm$)	4.2, 5.9	2000	1.5
CMK-5 ^[163]	SBA-15	FA, Oxalsäure	hexagonal ($p6mm$)	2.7–3.5, 5.0	1338–2315	1.1–2.1
CMK-8 ^[10,160,165–167]	KIT-6	Saccharose	kubisch ($Ia\bar{3}d$)	3.0–4.8	1150–1320	1.3–1.5
CMK-9 ^[10,160,168]	KIT-6*	FA	kubisch ($Ia\bar{3}d$)	2.4, 4.0	1320–1420	0.7–1.2

Zur Darstellung von Kohlenstoffen mit größeren Porendurchmessern und -volumina, werden in der Regel monodisperse, sphärische Nanopartikel (Kolloide) verwendet, die vor ihrem Einsatz als Exotemplate in Kolloidkristalle⁵ überführt werden. Die Herstellung kolloidaler Kristalle erfolgt dabei durch langsames Absetzen der Kolloide in eine dichteste Kugelpackung mit einer maximalen Raumauffüllung von 74 %. Durch Füllung der Zwischenräume (26 %) mit einem geeigneten Kohlenstoff-Präkursor, anschließender Carbonisierung und Entfernung des Templates werden Kohlenstoffe mit inverser Struktur der Kolloidkristalle erhalten. Unter Verwendung von sphärischen Silica-Nanopartikeln mit einer Partikelgröße von 12 nm (Ludox® HS-40) gelang HAN *et al.* auf diese Weise z. B. die Herstellung eines Kohlenstoffs mit einer Porenweite von etwa 10 nm, welcher basierend auf der Polymerisierung von Resorcin und Formaldehyd in den Zwischenräumen des kolloidalen Kristalls dreidimensional vernetzte,

⁵ Kolloidkristalle unterscheiden sich in gewisser Weise von klassischen Exotemplaten, da sie häufig nur eine interpartikuläre Porosität aufweisen und dadurch ausschließlich von dem Kohlenstoff-Präkursor umschlossen, jedoch nicht gefüllt werden. Aus diesem Grund können Kolloidkristalle definitionsgemäß auch den Endotemplaten zugeordnet werden.

sphärische Poren aufwies. Der resultierende Porendurchmesser des Kohlenstoffes entsprach dabei in etwa der Größe der eingesetzten Silica-Nanopartikel.^[169,170]

Liegen größere Kolloide vor dem Imprägnieren in der dichtesten Kugelpackung, also in einer dreidimensionalen periodischen Anordnung (Opal)^[171] vor, so wird der resultierende Kohlenstoff als inverser Opal bezeichnet. Meist wird der Begriff der inversen Opale allerdings bei makroporösen Kohlenstoffen verwendet, bei denen die Makroporen in derselben Größenordnung wie die Wellenlänge des sichtbaren Lichts (etwa 380–750 nm) liegen und eine Opaleszenz aufweisen. In der Literatur wird die Herstellung eines inversen Opals auch als Kolloidkristalltemplat-Verfahren (*colloid crystal templating*) verstanden, wobei neben sphärischen Silica-,^[131,172] häufig auch Polystyrol- (PS)^[173] oder Polymethylmethacrylat-Partikel (PMMA)^[174] als Templat eingesetzt werden. Typische Kohlenstoff-Präkursoren sind auch hier Saccharose, PF-Harze oder Furfurylalkohol. In der Abbildung 1.25 ist die Herstellung eines inversen Opals über das Kolloidkristalltemplat-Verfahren schematisch gezeigt.

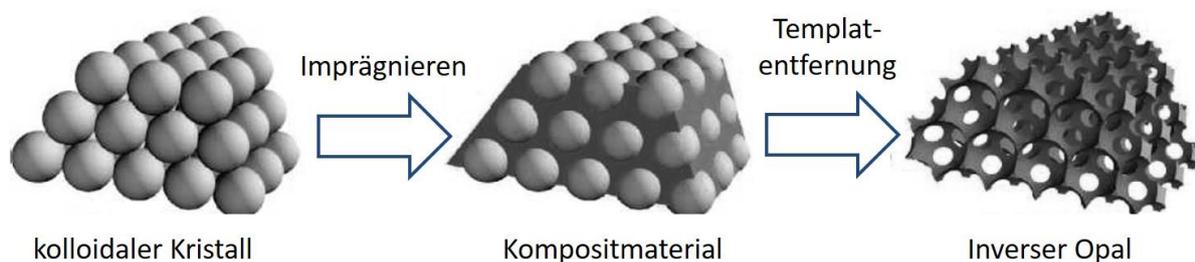


Abbildung 1.25: Schematische Darstellung der Herstellung eines porösen Kohlenstoffes mit inverser Opalstruktur. Ein kolloidaler Kristall aus sphärischen Silica-Nanopartikeln wird mit einem Kohlenstoff-Präkursor imprägniert (Kompositmaterial). Nach Carbonisierung des Kohlenstoff-Präkursors und Entfernung des Silica-Templates wird ein poröser Kohlenstoff mit sphärischen Poren erhalten, die über kleine Porenfenster dreidimensional verbunden sind. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an STEIN *et al.*^[173] Copyright © 2008, American Chemical Society.

Die Porenweiten des inversen Opals ergeben sich primär aus der Größe der eingesetzten Kolloide und können den Porenweitenbereich von wenigen Nanometern (Silica-Partikel) bis hin zu einigen Mikrometern (Polymer-Partikel) abdecken. Werden die Zwischenräume des Opals vollständig gefüllt, so weisen die resultierenden Kohlenstoffe sphärische Hohlräume auf, welche über Porenfenster dreidimensional miteinander verbunden sind (Abb. 1.25). Über

das Kolloidkristalltemplat-Verfahren ist es also möglich, hierarchisch strukturierte Kohlenstoffnetzwerke zu realisieren.^[131,173]

Die vorgestellten Syntheserouten für mesoporöse Kohlenstoffe sind nur ein kleiner Ausschnitt der literaturbekannten Darstellungsmethoden. Aufgrund der Vielzahl und Variabilität der Kohlenstoff-Präkursoren und Templaten, lassen sich vor allem über das Exotemplat-Verfahren verschiedene Kohlenstoff-Materialien mit unterschiedlichen strukturellen und porösen Eigenschaften darstellen. Während die eingesetzten Template primär die Porenstruktur und –größe der porösen Kohlenstoffe vorgeben, nehmen die Präkursoren vor allem Einfluss auf die elementare Zusammensetzung und Oberflächenbeschaffenheit der Kohlenstoffe, welche im Zuge einer Carbonisierung bzw. Graphitisierung nachträglich noch beeinflusst werden kann.^[175]

2. Motivation und Aufgabenstellung

Wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, sind mesoporöse Silica-Materialien und ihre inversen Kohlenstoffreplikate von entscheidender Bedeutung für eine Vielzahl von möglichen Anwendungen: Während mesoporöse Silica vor allem Einsatz in der Chromatographie^[77,78] finden, reicht das Anwendungsspektrum nanoporöser Kohlenstoffe von Elektrodenmaterialien in Batterien und Brennstoffzellen bis hin zu Adsorbentien in diversen Trenn- und Gasspeicherungsprozessen.^[118] Aufgrund ihrer periodischen Porenanordnung und ihrer ausgeprägten Porosität spielen diese Materialklassen aber auch für die Modellierung von Diffusions- und Adsorptionsprozessen von Gasen bzw. Flüssigkeiten in porösen Festkörpern eine zentrale Rolle. Die pseudomorphe Transformation (s. Kapitel 1.5) ist dabei eine geeignete Methode, um die Porenstruktur von Silica-Materialien unter Erhalt der ursprünglichen Partikelmorphologie post-synthetisch zu verändern bzw. zu optimieren. Für eine gezielte Integration bzw. Umstrukturierung eines bestehenden Porensystems ist das Wissen über den detaillierten Transformationsprozess essentiell. Wie zuvor bereits erwähnt, ist der Mechanismus für die pseudomorphe Transformation von periodisch mesoporösen Silica-Materialien in Bezug auf das Partikelvolumen bislang noch nicht vollständig verstanden und unterliegt bis heute einer regen, kontroversen Diskussion (s. Kapitel 1.5.3).^[45,88,96,112–114]

Das Ziel dieser Dissertation bestand daher primär darin, den Mechanismus der pseudomorphen Transformation von periodisch mesoporösem SBA-15 und seinem kubischen Analogon KIT-6 zu MCM-41 aufzuklären. Dafür sollten zunächst die genannten Standardsilica-Materialien mit unterschiedlichen Porendurchmessern und -geometrien hergestellt sowie vor ihrem Einsatz als Ausgangssilica-Materialien für die pseudomorphe Transformation mit Hilfe von Standard-Charakterisierungsmethoden (Röntgenpulverdiffraktometrie, Physisorption, Elektronenmikroskopie) analysiert werden. Zur Aufklärung des Transformationsmechanismus¹ sollten neben vollständig transformierten Produkten vor allem partiell transformierte Materialien in Bezug auf ihre komplexe Porenstruktur genauer unter die Lupe genommen werden. Zur Herstellung Letztgenannter sollte der Transformationsgrad durch geeignete Syntheseparameter wie der Tensidkonzentration innerhalb der basischen Transformationslösung und der Synthesedauer gezielt gesteuert werden. Um Transformationsprodukte mit unterschiedlichen Mesoporengrößen zu erhalten, sollte sowohl der Porendurchmesser der Ausgangssilica-Materialien ($D_{\text{Pore}} \approx 7\text{--}10\text{ nm}$) als auch die Alkylkettenlänge der eingesetzten Trimethylammonium-Tenside ($\text{C}_{12}\text{TAB--C}_{18}\text{TAB}$) während der pseudomorphen Transformation variiert werden. Die Charakterisierung der Porenstruktur partiell bzw. vollständig transformierter Produkte sollte neben den Standard-Charakterisierungsmethoden auch mit Hilfe eines Kontrast-*Matchings* in der Röntgenkleinwinkelstreuung, Hysterese-*scanning*-Messungen und der Untersuchung des Phasenverhaltens intraporösen Wassers erfolgen. In Abbildung 2.1 sind die variierenden Synthese- und Strukturparameter der verschiedenen Ausgangssilica-Materialien während der (partiellen) pseudomorphen Transformation zu MCM-41 schematisch gezeigt.

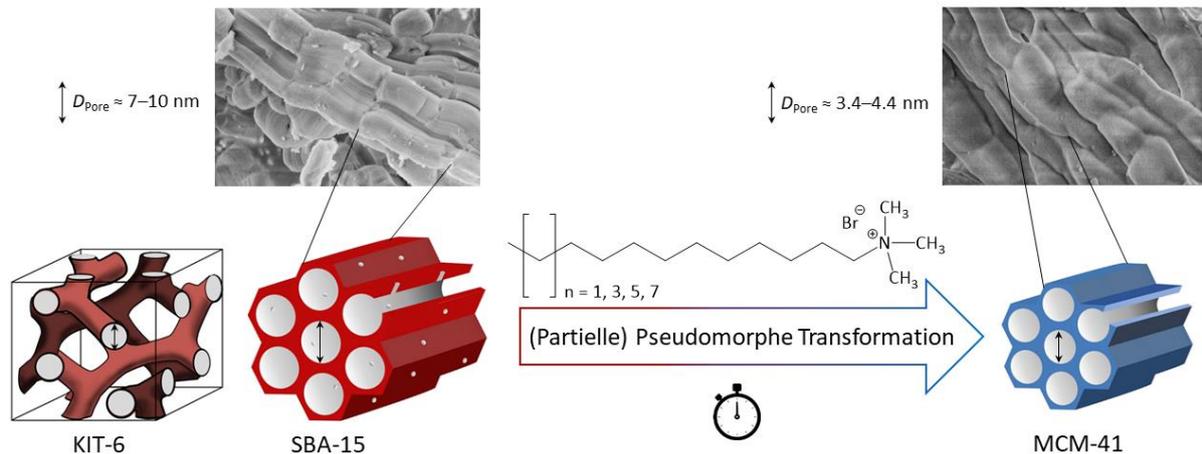


Abbildung 2.1: Schematische Übersicht über die variierenden Synthese- und Strukturparameter während der (partiellen) pseudomorphen Transformation von SBA-15 und KIT-6 zu MCM-41 zur Aufklärung des Transformationsmechanismus'. Neben dem Porendurchmesser des Ausgangssilica-Materials soll ebenfalls die Alkylkettenlänge der eingesetzten Trimethylammonium-Tenside variiert werden, um Transformationsprodukte mit unterschiedlichen Porengrößen zu erhalten. Weiterhin soll der Transformationsgrad der Materialien durch Variation der Synthesedauer und der Tensidkonzentration gesteuert werden, um partiell transformierte Silica-Materialien darzustellen.

Im Anschluss an die pseudomorphe Transformation von SBA-15 und KIT-6 zu MCM-41 sollten für ausgewählte Proben inverse Kohlenstoffreplikate über das Exotemplat-Verfahren (s. Kapitel 1.7) realisiert werden. Um dabei nanoporöse Kohlenstoffsysteme mit neuartiger Porenstruktur zu erhalten, sollten transformierte Produkte mit unterschiedlichem Transformationsgrad als Exotemplate fungieren. Auf diese Weise sollten sich die Silica-Template sowohl in ihrer Porengrößenverteilung als auch in ihrer Porengeometrie unterscheiden, was sich später in der Struktur der inversen Kohlenstoffreplikate widerspiegeln sollte. Die resultierenden Kohlenstoff-Materialien sollten in Hinblick auf eine Abhängigkeit ihrer porösen Eigenschaften von dem Transformationsgrad der Silica-Template vor allem mittels Stickstoff- und Kohlenstoffdioxid-Physisorption untersucht werden. Als Vergleichsproben sollten neben den literaturbekannten Klassikern, wie CMK-3 und CMK-8 (s. Kapitel 1.7), auch physikalische Mischungen aus den nicht-transformierten Standardsilica-Materialien hergestellt und einer Kohlenstoffreplikation unterzogen werden. Abschließend sollten die Kohlenstoffreplikationen von nicht-, partiell und vollständig transformierten Materialien auf einem indirekten Weg Rückschlüsse über den Transformationsprozess der verwendeten Silica-Template liefern, um somit die Aufklärung über den zugrundeliegenden Mechanismus zu komplettieren. In

Abbildung 2.2 ist schematisch das Exotemplat-Verfahren zur Herstellung inverser Kohlenstoffreplikate aus mesoporösen Silica-Materialien dargestellt.

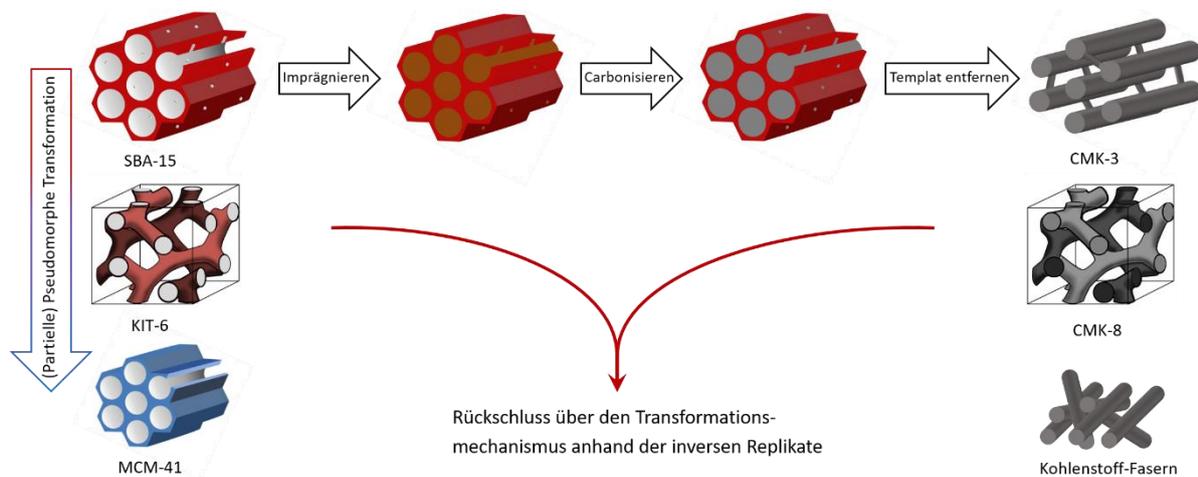


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Exotemplat-Verfahrens zur Herstellung inverser Kohlenstoffreplikate aus mesoporösen Silica-Materialien. Neben den Standardmaterialien SBA-15, KIT-6 und MCM-41 sollten ebenfalls die partiell und vollständig transformierten Produkte mit komplexerer Porenstruktur als Exotemplate für die Darstellung nanoporöser Kohlenstoffe dienen. Dabei sollten Silica-Templates mit unterschiedlichem Transformationsgrad eingesetzt werden, um inverse Kohlenstoffreplikate mit variierender Porenstruktur darzustellen und um anhand dessen, Rückschlüsse über den Transformationsmechanismus der eingesetzten Silica-Templates zu erhalten.

3. Analytische Methoden

Die folgenden Abschnitte beinhalten Erläuterungen zu den in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden der porösen Materialien. Dabei erfolgte die Untersuchung der Porosität poröser Silica- und Kohlenstoff-Materialien in erster Linie mittels Gasphysorption unter Verwendung von verschiedenen Adsorptiven (N_2 , Ar, CO_2 und H_2O). Zur näheren Bestimmung der Porennetzwerkstruktur wurden auftretende Hysteresen innerhalb der Isothermen der porösen Materialien mit *Scanning*-Messungen untersucht. Die Periodizität der Porenanordnung wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt. Ein *Kontrast-Matching* in der Röntgenkleinwinkelstreuung erlaubte ein Kontrastieren verschiedener geordneter Silica-Phasen. Die Partikelmorphologie und die Porenstruktur der porösen Materialien wurden zusätzlich mittels Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert. Das Phasenverhalten beim Schmelzen und Gefrieren von intraporösem Wasser in Silica- und Kohlenstoff-Materialien wurde mit Hilfe der dynamischen Differenz-

kalorimetrie verfolgt. Um nach der Entfernung des Silica-Templates den Restgehalt an Siliciumdioxid in den porösen Kohlenstoffen zu bestimmen, wurde die thermische Zersetzung dieser Materialien mittels Thermogravimetrie untersucht.

3.1 Physisorption

Die Physisorption ist ein Standardanalyseverfahren zur Untersuchung poröser Feststoffe, mit der ein breites Spektrum von Porengrößen messtechnisch erfasst werden kann. Im Wesentlichen wird mit dieser Methode der gesamte Mikro- und Mesoporenbereich mit hoher Messgenauigkeit abgedeckt. Mit unterschiedlichen Berechnungen und Methoden können neben der spezifischen Oberfläche, auch das spezifische Porenvolumen, der mittlere Porendurchmesser und die Porengrößenverteilung des porösen Materials bestimmt werden. Dies gilt allerdings nur für Systeme mit offener und zugänglicher Porosität, vollständig geschlossene Poren können mit Hilfe der Physisorption nicht erfasst werden.

Generell kann bei einer Gasadsorption zwischen physikalischer (Physisorption) und chemischer Adsorption (Chemisorption) differenziert werden, wobei poröse Feststoffe überwiegend mit Hilfe der Physisorption charakterisiert werden. Während des Physisorptionsvorgangs werden Gasmoleküle (Adsorptiv) über die zu untersuchende Oberfläche (Adsorbens) geleitet und über verschiedene Wechselwirkungen an der Oberfläche adsorbiert (Adsorbat). Die Anlagerung des Adsorptivs auf einem Adsorbens wird als Adsorption bezeichnet, während die Desorption als Lösen des Adsorbats von der Oberfläche, also als Umkehrreaktion der Adsorption, beschrieben werden kann.^[3] Nach einer bestimmten Zeit kommt es zu einer Gleichgewichtseinstellung zwischen Adsorbat und Adsorptiv, welche unter anderem von dem äußeren Druck und der Messtemperatur beeinflusst wird. Die Vorgänge der Physisorption sind im Gegensatz zur Chemisorption grundsätzlich reversibel, da keine kovalenten Wechselwirkungen (chemische Adsorption) zwischen Adsorptiv und Adsorbens vorliegen, sondern das Adsorbat unter anderem durch van-der-Waals-Kräfte mit der Oberfläche wechselwirkt. Während bei der Chemisorption aufgrund der Ausbildung kovalenter Bindungen bei direktem Kontakt zwischen Adsorptiv und Adsorbens nur eine einlagige Schicht an Gasmolekülen adsorbiert werden kann, ist bei der Physisorption die Adsorption von Gasmolekülen in mehreren Schichten möglich, da neue Adsorptivmoleküle mit bereits adsorbierten Molekülen wechselwirken können.^[176] Oberhalb einer kritischen Schichtdicke des Adsorbats kann der gebildete

Molekülfilm allerdings nicht mehr stabilisiert werden und das gasförmige Adsorptiv geht innerhalb der Pore in einen flüssigkeits-ähnlichen Zustand über (s. Kapitel 3.1.1), welcher auch als Porenfluid bezeichnet wird. Somit werden physikalische Adsorptionsprozesse in porösen Materialien durch das Zusammenspiel zwischen Fluid-Porenwand- und Fluid-Fluid-Wechselwirkungen sowie den Auswirkungen des begrenzten Porenraums auf den Zustand und die thermodynamische Stabilität der in den Poren eingeschlossenen Fluide bestimmt.^[177] Die Vorgänge der Physisorption sind schematisch in Abbildung 3.1 gezeigt.

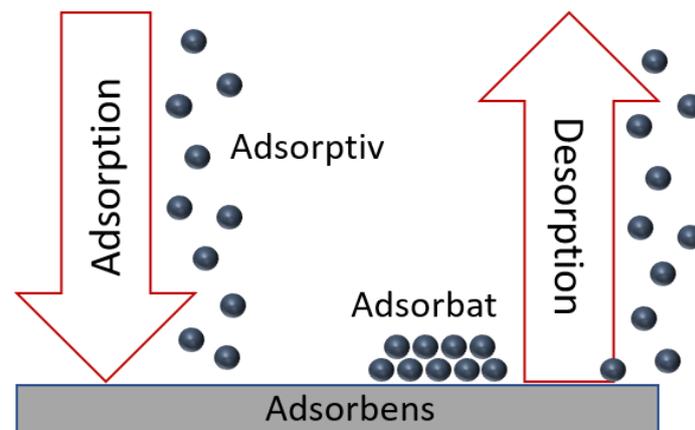


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Vorgänge während der Physisorption. Die Anlagerung von Gasmolekülen (Adsorptiv) auf eine Oberfläche (Adsorbens) wird als Adsorption bezeichnet, während die Desorption als Lösen der adsorbierten Gasmoleküle (Adsorbat) von der Oberfläche, also als Umkehrreaktion der Adsorption, beschrieben werden kann.

Um korrekte Messergebnisse zu erhalten, muss jede Probe vor der eigentlichen Physisorptionsmessung entgast/aktiviert werden. Die Entfernung von bereits adsorbierten Gas- (wie z. B. Wasserdampf, Luftfeuchtigkeit) oder Lösungsmittelmolekülen wird im Vakuum unter erhöhten Temperaturen durchgeführt. Nach der Aktivierung wird die Probe auf die gewünschte Messtemperatur abgekühlt und mit einem Adsorptiv versetzt, wobei der Druck sukzessive bis zum Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs erhöht und das adsorbierte Gasvolumen bestimmt wird. Das Adsorptionsverhalten des Materials wird in Abhängigkeit des Relativdruckes (p/p_0), also dem Verhältnis des eingestellten Druckes p zum Sättigungsdampfdruck p_0 des jeweiligen Adsorptivs, aufgezeichnet. Nach Erreichen des Sättigungsdampfdruckes wird der Druck anschließend schrittweise wieder vermindert, um den Desorptionsvorgang zu untersuchen. Durch die graphische Auswertung der Adsorptions- und Desorptions-

verläufe bei konstanter Temperatur, ergibt sich die Physisorptionsisotherme als Funktion des vom Adsorbens adsorbierten Volumens gegen den Relativdruck. Als Adsorptive können verschiedene Gase eingesetzt werden, wobei Stickstoff und Argon als Standardgase gelten und bei ihren jeweiligen Siedetemperaturen (also 77 K und 87 K) vermessen werden.^[177] Mit Hilfe der Physisorption ist es möglich, kleinste Mikro- und Mesoporen in einem Relativdruckbereich von $10^{-7} \leq p/p_0 \leq 1$ zu charakterisieren. Anhand der Form der Physisorptionsisotherme können erste Rückschlüsse auf die Porengröße des zu untersuchenden Materials gezogen werden. Aufgrund unterschiedlicher Porengeometrien wird in Bezug auf die Physisorption meist nicht von Porendurchmessern, sondern eher von Porenweiten gesprochen. Die Porenweite einer Schlitzpore stellt den geringsten Abstand zwischen den Porenwänden dar, während bei zylindrischen Poren die Porenweite dem Durchmesser des Zylinders entspricht. Die sukzessive Füllung unterschiedlich großer Poren mit steigendem Relativdruck wird schließlich genutzt, um die Porengrößenverteilung des Adsorbens aus der Isotherme zu bestimmen (s. Kapitel 3.1.4).

3.1.1 Isothermentypen nach IUPAC

In Abhängigkeit des zu untersuchenden Adsorbens werden nach IUPAC^[178] Physisorptionsisothermen in sechs Prototypen klassifiziert, wobei zwei davon noch weiter unterteilt werden können. In Abbildung 3.2 sind die prototypischen Isothermenverläufe nach IUPAC dargestellt.^[3]

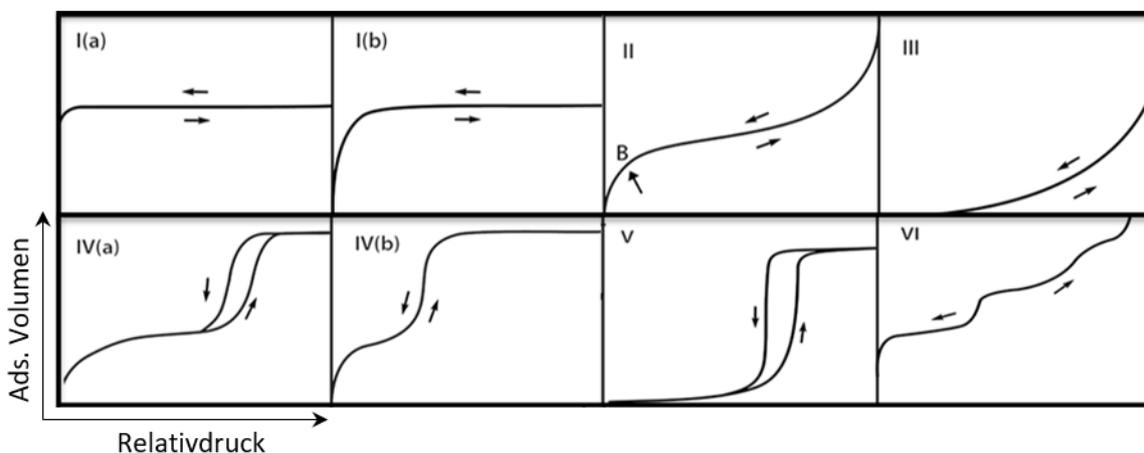


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der prototypischen Physisorptionsisothermen nach IUPAC-Klassifizierung. In Abhängigkeit von der Porengröße und -struktur des Adsorbens ergeben sich acht unterschiedliche Prototypen. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an THOMMES *et al.*^[3] Copyright © 2015 IUPAC & De Gruyter.

Für das Auftreten verschiedener Isothermentypen sind unterschiedliche Adsorptionsmechanismen verantwortlich, die primär von der Porengröße des Adsorbens abhängig sind. Das bedeutet, dass beispielsweise in einem mikroporösen Material Wechselwirkungen anderer Intensität zwischen Adsorbens (Porenwand) und Adsorbat (Fluid) vorliegen, als in einem Feststoff mit Mesoporen. Aufgrund des proportionalen Zusammenhangs zwischen Relativdruck und Porengröße, werden Mikroporen während des Adsorptionsprozesses generell bereits bei sehr niedrigen Relativdrücken kontinuierlich mit dem Adsorptiv gefüllt (ohne Phasenübergang des Adsorbats), wodurch der reversible Isothermentyp I (Abb. 3.2) hervorgerufen wird. Dabei kann zwischen der primären Füllung (*primary micropore filling*, $p/p_0 \leq 0.01$) der Ultramikroporen ($D_{\text{Pore}} < 0.7$ nm) und dem Füllen etwas größerer Supermikroporen ($D_{\text{Pore}} = 0.7\text{--}2$ nm, *secondary micropore filling*, $0.01 \leq p/p_0 \leq 0.2$) differenziert werden, welches in einem etwas breiteren Relativdruckbereich stattfindet.^[3,177] Charakteristisch für die **Typ-I(a/b)**-Isotherme ist der konkave, asymptotische Verlauf und der bei bereits sehr niedrigem Relativdruck steile Anstieg des adsorbierten Volumens, gefolgt von dem schnellen Erreichen eines Plateaus ab einem Relativdruck von etwa $p/p_0 = 0.3$. Das Maximum des adsorbierten Volumens, also die Höhe der Isotherme, stimmt dabei in etwa mit dem Mikroporenvolumen des Adsorbens überein. Bei Materialien mit sehr kleinen Mikroporen ($D_{\text{Pore}} < 1$ nm), wie z. B. Zeolithen,^[179–181] aktivierten Kohlenstoffen^[182,183] oder metallorganischen Gerüstverbindungen^[184,185] (*metal-organic frame-works*, MOFs), tritt der Isothermentyp I(a) auf, wohingegen Typ I(b) charakteristisch für Feststoffe mit etwas größeren Mikroporen und einer breiteren Porengrößenverteilung ($D_{\text{Pore}} < 1\text{--}2.5$ nm) ist.^[3,177] Aufgrund des geringen Abstandes zwischen den gegenüberliegenden Porenwänden und der dominierenden Porenwand-Fluid-Wechselwirkungen in engsten Porenräumen, kommt es zur Überlappung ihrer Adsorptionspotentiale sowie zum Füllen der Mikroporen bei sehr geringen Relativdrücken. Wechselwirkungen zwischen den Adsorptivmolekülen untereinander besitzen aufgrund der kleinen Porenweiten in Mikroporen keinen großen Einfluss auf den Adsorptionsmechanismus. Bei größeren Poren hingegen, ist innerhalb der Poren keine Überlappung der Adsorptionspotentiale gegenüberliegender Porenwände zu beobachten. Die Wechselwirkungen zwischen Fluid und Porenwand spielen hier nur bei geringen Relativdrücken, bzw. bis zur Ausbildung der Monolage eine Rolle, während Fluid-Fluid-Wechselwirkungen hauptsächlich über den Verlauf der Physisorptionsisotherme entscheiden.^[3,177] In Abbildung 3.3 sind schematisch die Adsorptionspotentiale gegenüberliegender Porenwände

in Abhängigkeit der Porengröße des Adsorbens dargestellt. Mit abnehmender Distanz der Porenwände eines Adsorbens kommt es zu einer Überlappung und Erhöhung der Adsorptionspotentiale.

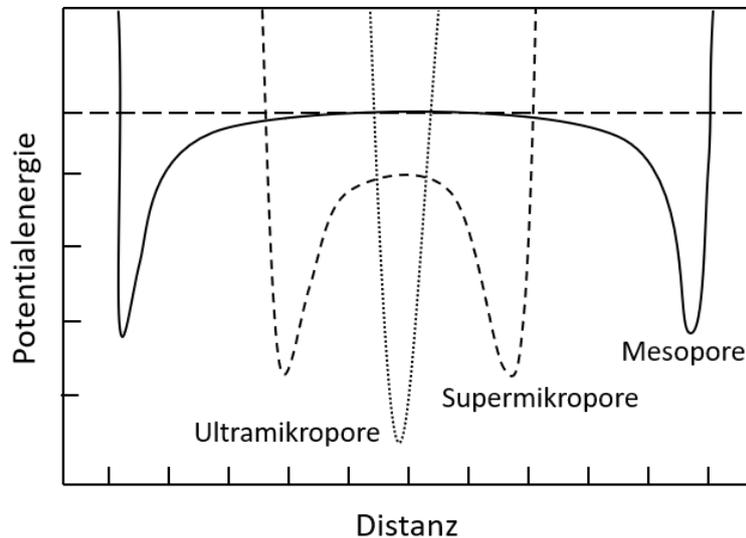


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Adsorptionspotentiale der Porenwände in Abhängigkeit der Porengröße. Mit abnehmender Distanz der gegenüberliegenden Porenwände kommt es zu einer Überlappung und Erhöhung der Adsorptionspotentiale.

Reversible **Typ-II**-Isothermen werden häufig bei makro- oder nicht-porösen Materialien beobachtet, deren Verlauf aus einer bis zu hohen Relativdrücken unbegrenzten Monolagen-Multilagenadsorption resultiert. Bei geringen Relativdrücken werden zunächst alle Bindungsstellen an der Oberfläche des Adsorbens mit Adsorbat besetzt, was sich in einem anfänglichen asymptotischen Verlauf der Isotherme äußert. Bei einem bestimmten Relativdruck (Punkt B, Abb. 3.2) sind alle diese Adsorptionsplätze belegt; es resultiert eine Monolage und die Isotherme geht in einen linearen Verlauf des adsorbierten Volumens über. Punkt B kennzeichnet die Monolagenkapazität des Adsorbats, also das benötigte Adsorptivvolumen zur vollständigen Belegung der Oberfläche mit einer Adsorptionslage. Anschließend endet die Isotherme in einem nahezu exponentiellen Verlauf, hervorgerufen durch unbegrenzte Multischichtadsorption des Adsorbats.^[3,177]

Sobald kein Wendepunkt (Punkt B) und damit keine identifizierbare Monolagenausbildung vorliegt und die Isotherme durchgehend konkav, exponentiell verläuft, wird die Isotherme als Typ III klassifiziert. **Typ-III**-Isothermen sind Spezialfälle der Typ-II-Isotherme und werden

ebenfalls bei makro- bzw. nicht-porösen Materialien beobachtet, bei denen allerdings sehr schwache Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen vorliegen. Im Gegensatz zur Typ-II-Isotherme resultiert beim Sättigungsdruck ($p/p_0 = 1$) des Adsorptivs daher eine begrenzte Multilagenadsorption des Adsorbats.^[3,177]

Charakteristisch für den Verlauf der **Typ-IV(a/b)**-Isothermen ist das Auftreten einer Kapillarkondensation, welche den Übergang des gasförmigen Adsorptivs in einen flüssigkeitsähnlichen Zustand beschreibt und hauptsächlich bei mesoporösen Materialien (z. B. templatisiertes Silica, wie MCM-41^[186–192]/-48,^[186,191,193] SBA-15,^[186,190–192,194–196] KIT-6^[10,197–200]) vorkommt. Der vordere Bereich der Typ-IV-Isothermen ähnelt zunächst dem Verlauf der Typ-II-Isotherme, was dem Übergang von Mono- in Multilagenadsorption mit ausgeprägten Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen entspricht, gefolgt von einem sehr steilen Anstieg des adsorbierten Volumens aufgrund der Kapillarkondensation. In Abbildung 3.4 ist schematisch der Physisorptionsvorgang in einem mesoporösen Material gezeigt.

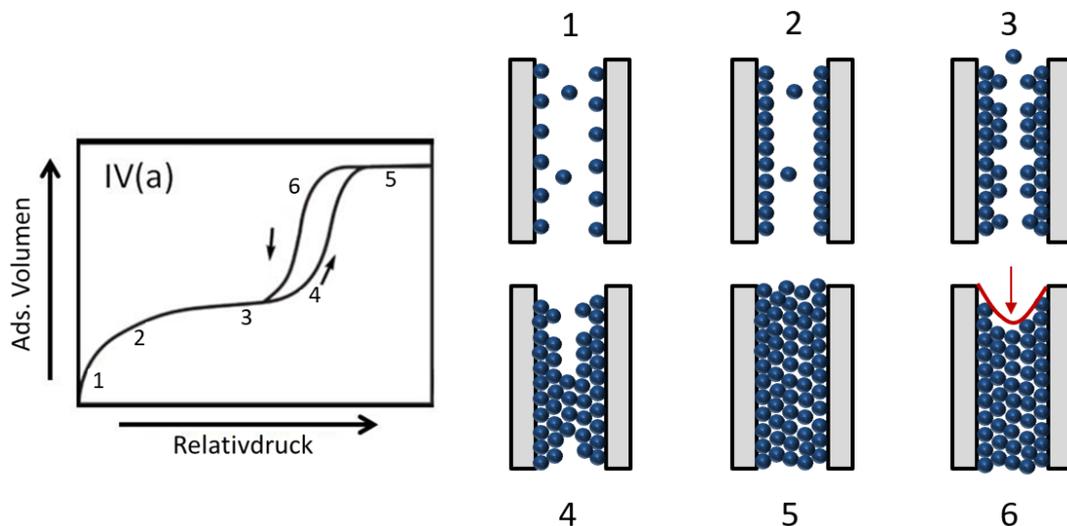


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Physisorptionsmechanismus¹ in einem mesoporösen Material. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an LU und ZHAO^[201] sowie SCHLUMBERGER *et al.*^[202] Copyright © 2021 The Authors. Advanced Materials Interfaces published by Wiley-VCH GmbH.

Bei geringen Relativdrücken wird das Adsorptiv (im Idealfall) zunächst an den Wänden der Mesopore adsorbiert (Abb. 3.4, (1)), bis die gesamte Oberfläche gleichmäßig belegt ist, mit anderen Worten also eine Monolage an Adsorbat ausgebildet wurde (Abb. 3.4, (2)). Bei der Ausbildung der Monolage dominieren, ähnlich zu Mikroporen, die Wechselwirkungen

zwischen der Porenwand und dem Fluid. Durch die fortführende Adsorption kommt es mit zunehmendem Relativdruck zur Ausbildung von Mehrschichten, wodurch der Beitrag der Fluid-Porenwand-Wechselwirkungen mit zunehmender Adsorbatschicht stetig sinkt, während die Interaktionen mit dem Adsorbat in seiner kondensierten Form (Fluid-Fluid-Wechselwirkungen) überwiegen (Abb. 3.4, (3)). Solange der adsorbierte Molekülfilm noch verhältnismäßig dünn ist, wird dieser durch das Adsorptionspotential beider Porenwände stabilisiert. Die Schichtdicke des Adsorbats kann allerdings nicht unbegrenzt innerhalb der Poren heranwachsen; seine Stabilität wird durch langreichweitige van-der-Waals-Wechselwirkungen, die Oberflächenspannung und die Krümmung der Flüssigkeits-Dampf-Grenzfläche bestimmt. Sobald eine kritische Schichtdicke des Adsorbats erreicht ist (Abb. 3.4, (4)), kann der gebildete Molekülfilm daher nicht mehr durch attraktive Fluid-Porenwand-Wechselwirkungen stabilisiert werden und innerhalb eines kleinen Relativdruckbereichs wird ein großes Volumen adsorbiert. Das gasförmige Adsorptiv geht aufgrund der einsetzenden Poren- bzw. Kapillarkondensation innerhalb der Pore in einen flüssigen Zustand über.^[202] Neben den Adsorptionspotentialen der Porenwände beeinflusst auch die Geometrie bzw. die Krümmung und Größe der Mesopore die Oberflächenspannung und damit die Stabilität des sich bildenden Molekülfilms. Je größer die Mesopore, in der die Adsorption stattfindet, desto höher ist der Relativdruck, bei dem die Kapillarkondensation stattfindet. Das Phänomen der Kapillarkondensation findet unterhalb des eigentlichen Sättigungsdampfdruck p_0 des verwendeten Adsorptivs bei einem gewissen Relativdruck p/p_0 statt.^[203,204] Verglichen mit dem freien Adsorptiv verschiebt sich der Phasenübergang vom gasförmigen zum flüssigen Aggregatzustand in einer Mesopore zu kleineren Relativdrücken.^[202] Sobald die Pore vollständig mit dem Porenfluid gefüllt ist, wird bei hohen Relativdrücken typischerweise ein Plateau erreicht (Abb. 3.4, (5)), welches je nach Material und Porengröße unterschiedlich stark ausgeprägt sein kann. Im Desorptionsvorgang geht das Adsorbat unter Verminderung des Relativdruckes anschließend aus dem thermodynamischen Gleichgewicht wieder in die Gasphase über und die Entleerung der Pore erfolgt über die Bildung eines Meniskus' (Abb. 3.4, (6)). Im Gegensatz zur Desorption findet die Adsorption nicht aus dem thermodynamischen Gleichgewicht heraus statt und tritt daher verzögert auf (s. Kapitel 3.1.2). Der Unterschied zwischen der Typ-IV(a)- und -IV(b)-Isotherme ist das Auftreten einer Hystereseschleife. Eine Hysterese erscheint erst bei einer bestimmten, kritischen Porengröße,^[205] welche von der Messtemperatur und dem jeweiligen Adsorptionssystem abhängt.^[206] Unter Verwendung der Standardadsorptive Stickstoff (77 K) und Argon

(87 K) kommt es in zylindrischen Poren mit Porenweiten über 4 nm zur Ausbildung einer Hysterese.^[203,207] Besitzt das Adsorbens hingegen Porenweiten unterhalb dieser kritischen Porengröße, so ist unter Verwendung derselben Adsorptive der vollkommen reversible Verlauf der Typ-IV(b)-Isotherme ohne Hystereseschleife zu erwarten.^[3,177]

Ein Spezialfall der Typ-IV-Isothermen stellt die **Typ-V**-Isotherme dar, welche bei schwachen Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat auftritt und sich von den Typ-IV-Isothermen hauptsächlich im niedrigen Relativdruckbereich unterscheidet. Bei Wasserdampfsorptionen an hydrophoben mikro- und mesoporösen Feststoffen kann dieser Isothermentyp beobachtet werden. Das Auftreten der Hystereseschleife bei den Isothermentypen IV und V wird durch die verzögerte Adsorption innerhalb der Mesoporen hervorgerufen.^[3,177] Weitere Ursachen für das Auftreten einer Hysterese werden im nachfolgenden Abschnitt (s. Kapitel 3.1.2) genauer erläutert.

Eine graduelle Adsorption auf einer sehr gleichmäßigen, nicht-porösen Oberfläche ruft eine **Typ-VI**-Isotherme hervor. Jede Stufe der Kurve spiegelt die Adsorption einer weiteren Monolage Adsorbats wider, dessen Höhe als Maß für die Aufnahmekapazität dient. Bei der Physisorption von Stickstoff (77 K) auf Aktivkohle kann dieses stufenartige Adsorptionsverhalten beobachtet werden.^[3,177]

3.1.2 Hysteresetypen nach IUPAC

Anhand des nicht reversiblen Verlaufs der Typ-IV(a)-Isotherme (Abb. 3.4) ist ersichtlich, dass es Unterschiede zwischen dem Mechanismus der Adsorption und dem der Desorption geben muss, die zum Auftreten einer Hysterese in der Physisorptionsisotherme führen.^[3,177] Hysteresen können zum einen bei Messungen von Materialien mit einzelnen, unabhängigen Mesoporen auftreten (s. Kapitel 3.1.1), zum anderen können auch Porenetzwerke aus Flaschenhalsporen (*bottleneck pores*) mit unterschiedlicher Größenverteilung der Poreninnerräume bzw. der kleineren Porenhälse Hysteresen in ihrem Sorptionsverlauf zeigen. Im Fall einzelner, gleichförmiger Mesoporen oberhalb der für das verwendete Adsorptiv und seiner Messtemperatur kritischen Porengröße, führt eine verzögerte Adsorption zum Auftreten einer Hysterese: Im Laufe der Adsorption mesoporöser Materialien werden ab einem bestimmten Relativdruck metastabile Multischichten des Adsorbats gebildet. Beim Erreichen einer bestimmten Schichtdicke verringert sich aufgrund des abnehmenden Abstandes

zwischen den Multilagengegenüberliegenden Porenwänden die Stabilität dieser Schichten. Es kommt zu einem Gas-Flüssig-Übergang und zum Einsetzen der Porenkondensation. Die Ausbildung dieser metastabilen Flüssigkeitsfilme erfordert allerdings die Nukleation von Flüssigkeitsbrücken, die als Nukleationskeime zwischen den Porenwänden fungieren. Aufgrund der gehemmten Nukleation und der Ausbildung metastabiler Adsorptionsfilme, findet die Adsorption bei einzelnen, gleichförmigen Mesoporen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, sondern verzögert statt.^[203] Anders als bei der Adsorption ist die Pore während der Desorption bereits mit der flüssigen Phase des Adsorbats (Porenfluid) gefüllt, sodass die Flüssig-Gas-Phasengrenze bei Erniedrigung des äußeren Druckes bereits vorhanden ist und nicht von einer Nukleation gehemmt wird. Die Entleerung der Pore findet über die Bildung eines Meniskus' aus dem thermodynamischen Gleichgewicht heraus statt und ist im Vergleich zur Porenkondensation während der Adsorption zu niedrigeren Relativdrücken verschoben.^[3,177] Eine genaue Betrachtung des Hysteresenverlaufes ermöglicht den Erhalt von Informationen bezüglich der Porenstruktur und -geometrie des Adsorbens. Seit 2015 wird nach Einteilung der IUPAC zwischen sechs prototypischen Hysteresen unterschieden, die schematisch in Abbildung 3.5 dargestellt sind.^[3]

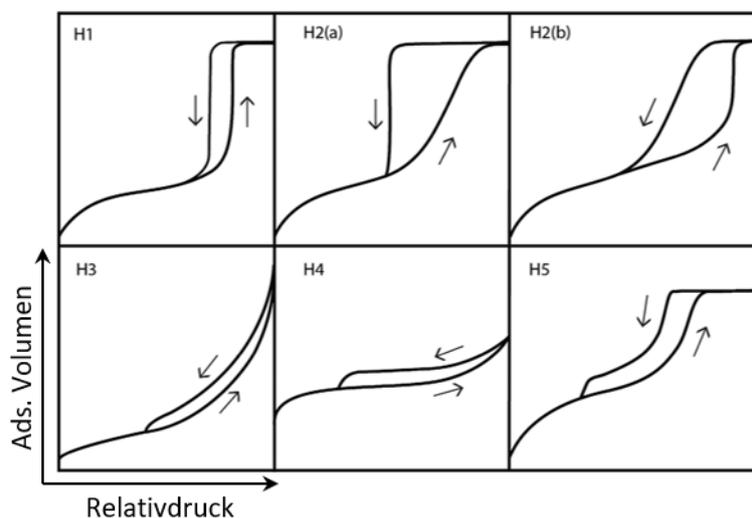


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der prototypischen Physisorptionshysteresen nach IUPAC-Klassifizierung. In Abhängigkeit der Porenstruktur und -geometrie des Adsorbens ergeben sich sechs Prototypen. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an THOMMES *et al.*^[3] Copyright © 2015 IUPAC & De Gruyter.

Charakteristisch für **Typ-H1**-Hysteresen ist der parallele Verlauf von Adsorptions- und Desorptionszweig. Der steile, vertikale Anstieg des adsorbierten Volumens und die enge Hystereseform sind vor allem auf das verspätete Kondensationsverhalten in Mesoporen während der Adsorption zurückzuführen. Die H1-Hysterese ist daher typisch für mesoporöse Materialien mit einer engen Porengrößenverteilung, wie beispielsweise den templatisierten Silica-Materialien SBA-15^[186,190–192,194–196] und KIT-6.^[10,197–200]

Typ-H2-Hysteresen werden häufig bei komplexen Porenstrukturen mit eher uneinheitlicher Porenstruktur beobachtet, in denen Netzwerkeffekte und/oder Flaschenhalsporen eine entscheidende Rolle spielen. Charakteristisch für Flaschenhalsporen sind ein breiterer Poreninnenraum, der nur über einen schmalen Porenhals mit der äußeren Umgebung verbunden ist. Im Gegensatz zur H1-Hysterese verlaufen Adsorption- und Desorptionszweig nicht parallel zueinander. Während der Desorption kommt es bei einem bestimmten Relativdruck zu einem steilen Abfall des adsorbierten Volumens. Dieser Abfall ist charakteristisch für den Verlauf der H2(a)-Hysterese und ist durch Desorptionseffekte wie Porenblockierung und Kavitation in Materialien mit einer engen Porenhalsgrößenverteilung begründet. Die Typ-H2(b)-Hysterese wird ebenfalls durch Porenblockierung verursacht, allerdings bei Materialien mit einer deutlich breiteren Porengrößenverteilung der schmalen Poreneingänge.^[208,209] Die für bestimmte Hysteresetypen verantwortlichen Netzwerkeffekte der Porenblockierung und der Kavitation werden nach den folgenden Abschnitten erläutert und sind in Abbildung 3.6 schematisch in Korrelation mit den Porenstrukturen verschiedener Adsorbentien dargestellt.^[210]

Typ-H3- und **-H4**-Hysteresen können beide bei Materialien mit Schlitzporen auftreten, allerdings liegt der Unterschied in der jeweiligen Porenweite. Bei schlitzförmigen Meso- bzw. Makroporen wird eher die H3-Hysterese beobachtet, während bei einem Feststoff mit mikroporösen Schlitzporen eine Hysterese gemäß dem Typ H4 erwartet wird. Im Gegensatz zu den anderen prototypischen Hysteresen gehen diese Hysteresen bei hohen Relativdrücken nicht in ein Plateau über und schließen erst bei einem Relativdruck, welcher fast dem Sättigungsdampfdruck des verwendeten Adsorptivs entspricht. Das Schließen der Hysterese-schleife wird bei beiden Hysteresetypen mit dem Desorptionseffekt der Kavitation in Verbindung gebracht.^[208,209]

Typ-H5-Hysteresen können beispielsweise bei mesoporösen Silica-Materialien auftreten, bei denen sowohl offene als auch teilweise geblockte Mesoporen vorliegen. Bis auf das spontane Schließen der Hystereseschleife, was durch Kavitation begründet ist, laufen die Zweige der Desorption und der Adsorption über einen weiten Relativdruckbereich parallel. ^[202,208,209]

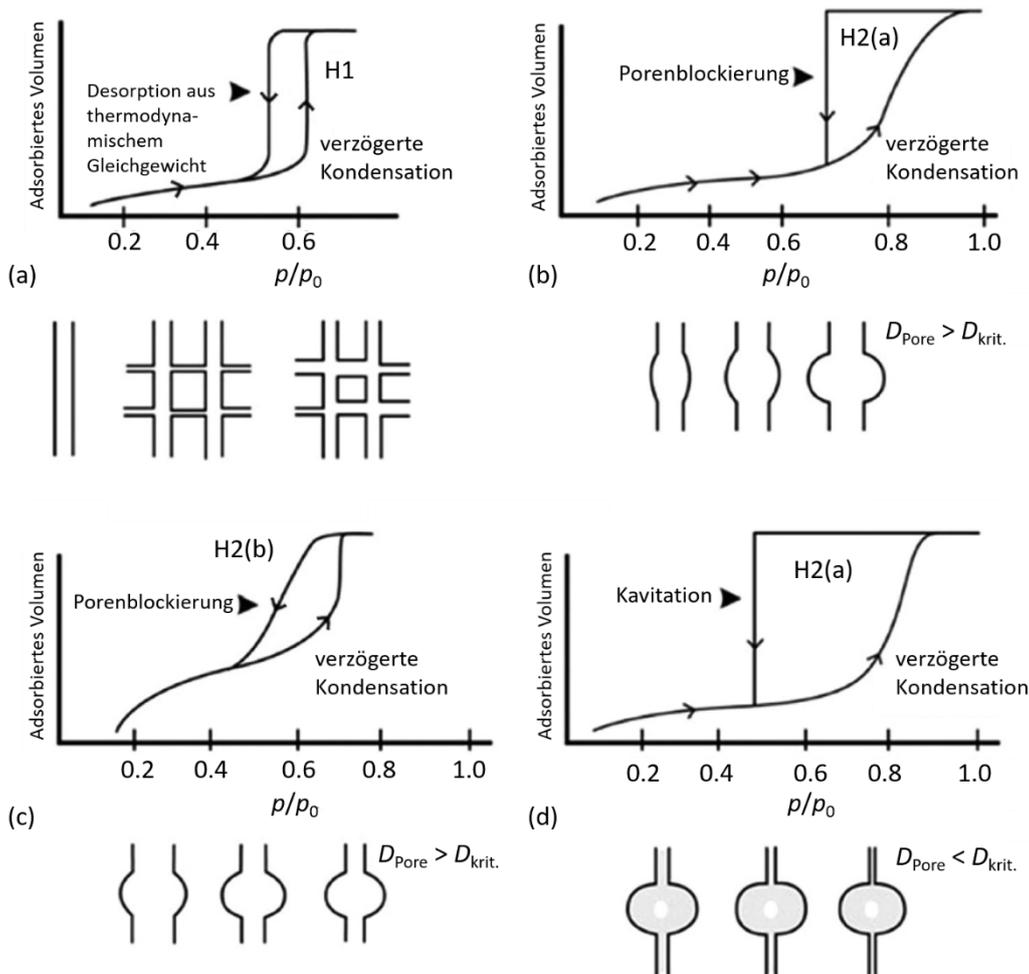


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Hysteresetypen H1, H2(a) und H2(b) in Korrelation mit den von der Porenstruktur abhängigen Sorptionsmechanismen. (a) Typ-H1-Hysterese, hervorgerufen durch verzögerte Adsorption, (b) Typ-H2(a)-Hysterese, hervorgerufen durch Porenblockierung in Materialien mit breiter Porengrößenverteilung, (c) Typ-H2(b)-Hysterese, hervorgerufen durch Porenblockierung in Materialien mit breiter Porenhalsgrößenverteilung und (d) Typ-H2(a)-Hysterese zur Veranschaulichung von Kavitation in Materialien mit sehr engen Porenhälsen. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an CYCHOSZ und THOMMES. ^[210] Lizenz: [CC BY-NC-ND 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Da der Relativdruck während der Ad- bzw. Desorption proportional zur Porengröße ist, werden kleinere Poren folglich bei geringeren Relativdrücken gefüllt bzw. entleert als größere Poren. Dieser direkte Zusammenhang führt im Fall von Porennetzwerken mit unterschied-

lichen Porengrößen und Flaschenhalssporen zur Beeinflussung des Flüssig-Gas-Übergangs und zum Auftreten von Hysterese während der Desorption. So können breite Poreninnenräume erst dann entleert werden, wenn der Relativdruck erreicht ist, bei dem die Entleerung der schmalen Poreneingänge stattfindet.^[3,177] Es sind dabei zwei Effekte bekannt, die sich von der einfachen druckabhängigen Verdampfung des Adsorbats unterscheiden, die in gleichmäßigen, unabhängigen Porensystemen auftritt: Porenblockierung und Kavitation.^[177,203,211–213] Besteht das Porensystem aus Flaschenhalssporen, die entweder eine breite Größenverteilung der Poreninnenräume oder der Flaschenhäse aufweisen, kann Porenblockierung in Form der auftretenden H2(a)- bzw. H2(b)-Hysterese stattfinden. In Flaschenhalssporen, bei denen der Durchmesser des schmalen Poreneingangs unterhalb einer kritischen Porengröße liegt, ist das Auftreten der H2(a)-Hysterese der Kavitation geschuldet. Welcher Desorptionsmechanismus dabei stattfindet, hängt also primär von dem kritischen Durchmesser des Poreneingangs ab. Dieser ist dabei abhängig vom verwendeten Adsorptiv und seiner Messtemperatur und liegt für Stickstoff (77 K) und Argon (87 K) bei etwa 5–7 nm.^[202,211,214] Der Effekt der Kavitation tritt verglichen mit dem der Porenblockierung meist bei einem niedrigeren Relativdruck ($0.41 \leq p/p_0 \leq 0.49$) auf. In Abbildung 3.6 sind schematisch die beiden Desorptionseffekte dargestellt, die bei Vorhandensein von Flaschenhalssporen Hysterese im Isothermenverlauf hervorrufen.^[210]

Im Fall eines durch Kavitation induzierten Mechanismus' kommt es während der Desorption aus Flaschenhalssporen zur spontanen Nukleation von Gasbläschen im Porenfluid des größeren Poreninnenraums. Mit abnehmendem Relativdruck wachsen diese Gasbläschen innerhalb des Porenfluids weiter heran, wobei das Porenfluid in einen metastabilen Zustand übergeht, welcher bis zu einem gewissen Relativdruck durch das Kondensat in den kleineren Flaschenhälsen stabilisiert werden kann. Sobald aber ein kritischer Relativdruck erreicht ist, geht das metastabile Porenfluid vollständig in den gasförmigen Aggregatzustand über und der breite Poreninnenraum wird schlagartig entleert, was sich in dem steilen Abfall des adsorbierten Volumens innerhalb der H2(a)-Hysterese zeigt (Abb. 3.6). Erst nach weiterem Herabsenken des Relativdruckes erfolgt die Entleerung des kleineren Flaschenhalses aus dem thermodynamischen Gleichgewicht heraus. Sobald der Porenhals einer Flaschenhalsspore unterhalb der kritischen Porengröße für das Auftreten von Kavitation liegt, spielt der tatsächliche Durchmesser des Porenhalses für den Relativdruck, bei dem die Entleerung des größeren Poreninnenraums stattfindet (im Folgenden als Kavitationsdruck betitelt, $0.41 \leq p/p_0 \leq 0.49$), keine

Rolle. Der Kavitationsdruck hängt im Wesentlichen nur von den thermophysikalischen Eigenschaften des Fluids (Art des Adsorptivs und Messtemperatur) im größeren Poreninnenraum der Flaschenhalspore ab. Anders als bei der Porenblockierung, kann die Flaschenhalsgröße im Fall von Kavitation also nicht direkt aus dem Hystereseschritt der Desorption entnommen werden, da dieser artifiziell ist und keine reale Porengröße im Bereich des Kavitationsdruckes widerspiegelt. Findet die Entleerung des Flaschenhalses hingegen unterhalb des Kavitationsdruckes ($p/p_0 \leq 0.41$) statt, so kann die Größe des Porenhalses aus der Porengrößenverteilung der Desorption entnommen werden.^[202]

Um herauszufinden, ob das Auftreten einer H2(a)-Hysterese durch Porenblockierung oder Kavitation induziert wurde, kann das zu untersuchende Adsorbens mit unterschiedlichen Adsorptiven analysiert werden. Sollte sich der Verdampfungsdruck des Poreninnenraums nicht durch Variation des Adsorptivs verändern, liegt ein durch Porenblockierung induzierter Desorptionsmechanismus des Adsorbens vor. In diesem Fall kann die tatsächliche Größe des Porenhalses aus der Porengrößenverteilung der Desorption und die Größe des Poreninnenraums der Flaschenhalspore unter Berücksichtigung der verzögerten Kondensation aus der Verteilung der Adsorption entnommen werden.^[3,177,203]

3.1.3 Hysterese-*scanning*-Messungen

Wie zuvor bereits erwähnt, treten oberhalb einer kritischen Porengröße, welche primär abhängig von dem gewählten Adsorptiv und seiner Messtemperatur ist, Hysteresen in Physisorptionsisothermen mesoporöser Materialien auf. Die kritische Porengröße für das Auftreten einer Hysterese kann mit sinkender Messtemperatur des Adsorptivs herabgesetzt werden. Daher ist es mit sinkender Messtemperatur umso wahrscheinlicher, dass auch kleinporige Materialien in ihren Physisorptionsisothermen Hysteresen ausbilden.^[206,215] Standardmäßig werden Physisorptionsisothermen bei der Siedetemperatur des jeweiligen Adsorptivs (Stickstoff bei 77 K, Argon bei 87 K) gemessen (s. Kapitel 3.1.6). Allerdings ermöglicht die Verwendung von flüssigen Stickstoff als Kühlmittel, Argon-Physisorptionen auf unkomplizierte Weise bei der Siedetemperatur von Stickstoff und damit bei niedrigeren Temperaturen als üblich durchzuführen. Durch Herabsenkung der Messtemperatur verschieben sich sowohl Kapillarkondensation als auch Porendesorption zu niedrigeren Relativdrücken, da Argon unterhalb seiner Siedetemperatur als unterkühlte Flüssigkeit (*supercooled liquid*) vorliegt und aufgrund der erhöhten Oberflächenspannung bereits bei niedrigeren

Drücken kondensiert. Auftretende Hysteresen erstrecken sich daher über einen weiteren Relativdruckbereich, erscheinen also breiter und ausgeprägter.^[206,216] Es wird angenommen, dass das Auftreten einer Hysterese in der Existenz eines metastabilen Gaszustandes bzw. eines metastabilen flüssigen Zustandes innerhalb der Pore begründet liegt. Mit steigender Mess-temperatur reduziert sich sukzessive die Breite der auftretenden Hysterese bis diese ab einer bestimmten Temperatur des Adsorptivs gänzlich aus der Physisorptionsisotherme verschwindet.^[217] Die Voraussetzung für sogenannte Hysterese-*scanning*-Messungen ist die Existenz einer ausgeprägten Hystereseschleife. Zur näheren Untersuchung von Hysteresen wird zunächst eine vollständige Adsorptions- und Desorptionsisotherme aufgezeichnet und im Anschluss daran die auftretende Hysterese entweder aus der Adsorption (*descending scanning curves*) oder der Desorption (*ascending scanning curves*) heraus gescannt. Dabei werden Ad- und Desorptionszweig nicht vollständig durchfahren, sondern bei bestimmten Relativdrücken innerhalb des oberen und unteren Schließpunktes (*upper bzw. lower closure point*) der Hysterese von Ad- zur Desorption gewechselt und umgekehrt. Mit Hilfe von Hysterese-*scanning*-Messungen können ergänzende Informationen bezüglich der Poren-geometrie und auftretender -konnektivitäten eines porösen Adsorbens erhalten werden. In Abbildung 3.7 sind schematisch die Hysterese-*scanning*-Messungen von Physisorptionsisothermen einheitlich zylindrischer Mesoporen (Abb. 3.7, (a)) und fehlgeordneter Porennetzwerke (Abb. 3.7, (b)) dargestellt. Dabei kann der *scanning*-Verlauf von Adsorptions- und Desorptionsmessungen zwischen *crossing*, *converging* und *returning* unterschieden werden.^[218,219]

Im Fall von Adsorbentien mit einer Porenstruktur aus voneinander vollständig unabhängigen Mesoporen mit einheitlich zylindrischer Porengeometrie liegt bei einer Hysterese-*scanning*-Messung tendenziell ein parallel zur Abszisse verlaufendes Überqueren (*crossing*) von Ad- und Desorption vor (Abb. 3.7, (a)).^[218,220–222] Für diese idealen Adsorbentien, zu denen klassische Materialien wie MCM-41 zählen, besitzt auch die von Everett entwickelte unabhängige Domänen-Theorie ihre Gültigkeit.^[223] Dieses Modell ist auch als unabhängiges Porenmodell bekannt, da Domänen in diesem Fall gleichbedeutend mit Poren sind. Das Sorptionsverhalten idealer Adsorbentien ist dabei ausschließlich von der Größe der einzelnen Poren abhängig und selbst bei Vorhandensein unterschiedlich großer Poren würden diese sich unabhängig voneinander füllen bzw. entleeren. Bei Porennetzwerken, in denen sich Poren unterschiedlicher Größe gegenseitig beeinflussen, ist der Desorptionsvorgang in dem Sinne besonders, dass

74

Adsorbat aus einer der größeren Pore nur durch das Passieren einer kleineren Pore oder durch einen kleineren Porenhalb entweichen kann, welche den Zugang zu der größeren Pore limitieren. Für diese netzwerkabhängigen Adsorbenzien, zu denen beispielsweise das ungeordnete Vycor-Glas zählt, wird meist ein Zusammenlaufen von Ad- und Desorption zum oberen oder unteren Schließpunkt der Hysterese (*converging*) beobachtet (Abb. 3.7, (b)).^[199,218,224–227] Wird ein Zurückkehren von Ad- bzw. Desorption zu dem tendenziell parallel zur Abszisse verlaufenden Bereich der Hysterese (vor dem jeweiligen Schließpunkt der Hysterese) vorgefunden, so wird von *returning* gesprochen (Abb. 3.7, (c)). In Abbildung 3.8 ist schematisch der Desorptionsvorgang innerhalb eines Porennetzwerkes mit unterschiedlichen Porengrößen gezeigt.

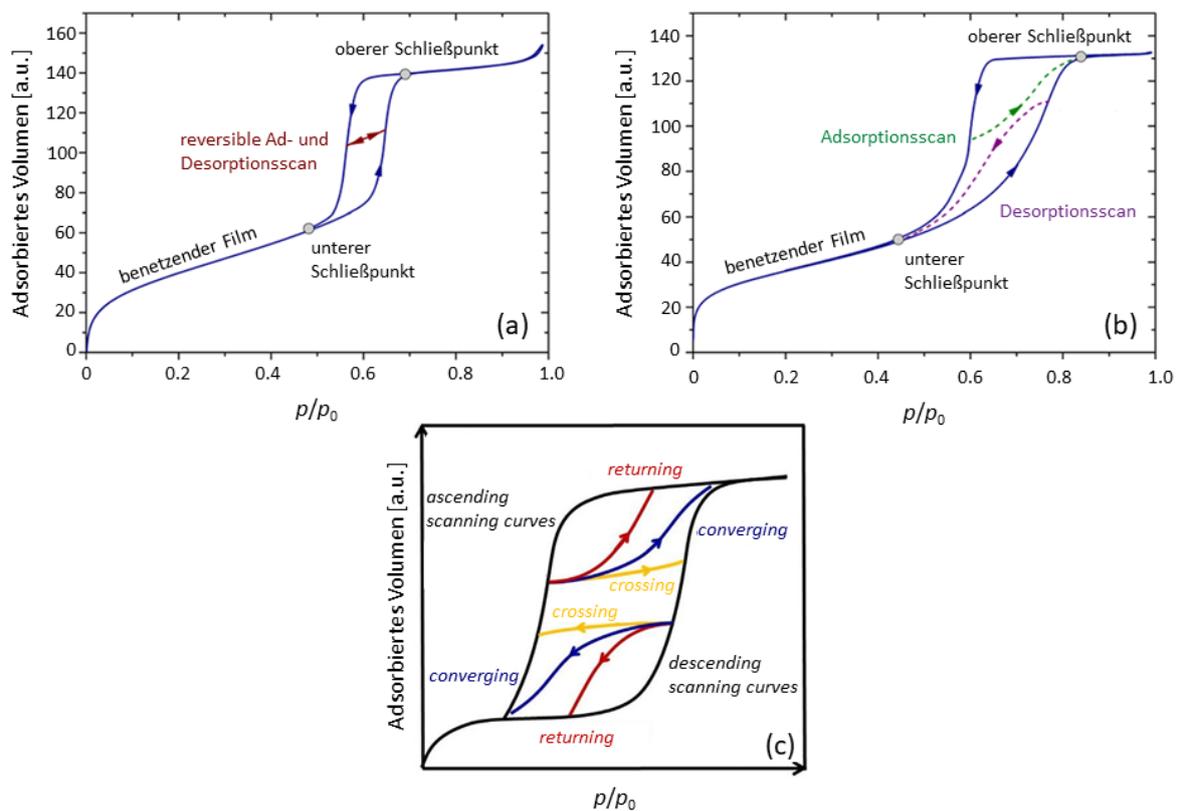


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Physisorptionsisothermen mit Hysterese-scanning-Messungen, welche bei mesoporösen Adsorbenzien mit einheitlich zylindrischer Porengeometrie (a) und fehlgeordneten Porennetzwerken (b) beobachtet werden können. Der *scanning*-Verlauf von Adsorptions- (*ascending scanning curves*) und Desorptionsmessungen (*descending scanning curves*) kann in *crossing*, *converging* und *returning* unterschieden werden (c). Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an SCHNEIDER *et al.*^[218] und ZENG *et al.*^[219] Lizenz: CC BY 4.0 sowie Copyright © 2015 Elsevier B.V.

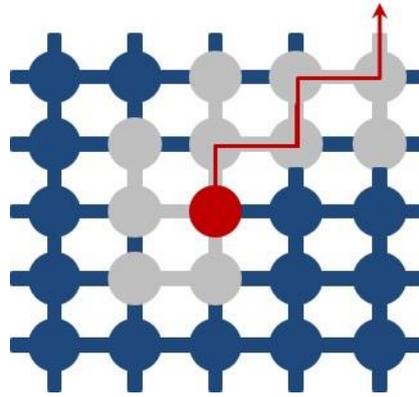


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Desorption aus der roten Pore innerhalb eines Porennetzwerkes, die nur durch das Passieren der kleineren Porenhälse benachbarter Poren erfolgen kann. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an CIMINO *et al.*^[199] Copyright © 2013 Elsevier B.V.

Entgegen den Erwartungen wurde bei einigen klassischen MCM-41- und SBA-15-Materialien kein *crossing*-, sondern ein *converging*-Verhalten in den Hysterese-*scanning*-Messungen beobachtet.^[198,199,221,228] Zumindest für MCM-41 sollte es sich der Theorie nach um eindimensionale Zylinderporen handeln, welche untereinander nicht verbunden sind und sich damit auch vollständig unabhängig voneinander verhalten sollten. Ein Erklärungsansatz für die unerwarteten Verläufe der *scanning*-Messungen dieser Adsorbentien stellen die sogenannte verfrühte Adsorption (*advanced adsorption*)^[228–230] und der Einzelporenblockierungseffekt (*single-pore blocking effect*) dar.^[221,222,228] Der Einzelporenblockierungseffekt berücksichtigt, wie der Name schon andeutet, im Gegensatz zur herkömmlichen Porenblockierung in Porennetzwerken (s. Kapitel 3.1.2) lediglich eine von anderen unabhängige Pore. Diese Pore besitzt allerdings entlang ihrer Längsachse keinen einheitlichen, idealen Porendurchmesser, sondern weist gewisse Unregelmäßigkeiten auf, sodass auch von einer „gewellten“ oder „wellenartigen“ Zylinderpore gesprochen werden kann. Eine wellenartige Zylinderpore besteht damit aus alternierenden Abschnitten von größeren Ausbuchtungen und kleineren Verjüngungen, die im Folgenden als Hohlräume und Porenhälse bezeichnet werden. Mit dieser wellenartigen Natur sind komplexe Kondensationsvorgänge innerhalb der Zylinderpore verbunden, die in Abbildung 3.9 schematisch anhand verschiedener Querschnitte gezeigt sind.

Als verfrühte Adsorption wird die spontane Flüssigkeitsfüllung (Kondensation) beschrieben, die eine wellenartige Zylinderpore als Folge des Aufbrechens einer vorrückenden Flüssigkeits-Gas-Grenzfläche aus einem benachbarten breiteren Hohlraum erleidet. Diese irreversible Flüssigkeitsfüllung tritt vor dem Erreichen der Grenzbedingung für einen Gas-Flüssigkeits-

Übergang in der isolierten, unverbundenen Zylinderpore auf; daher die Bezeichnung "verfrüht".

Gemäß der unabhängigen Domänen-Theorie nach Everett^[231] können innerhalb einer Zylinderpore mit wellenartigem Charakter des Porendurchmessers, wie sie in Abbildung 3.9 anhand eines Querschnittes entlang ihrer Längsachse gezeigt ist, zwei Hauptszenarien entstehen: Die erste betrifft die Füllung des zentralen Hohlraums mit Kondensat nach einer anfänglichen Kondensation an den beiden umgebenden Hälsen (Abb. 3.9 (a)); die zweite bezieht sich auf die Füllung eines verbleibenden benachbarten Porenhalses über einen vom Hohlraum vorrückenden Flüssigkeits-Gas-Meniskus (Abb. 3.9 (b)).

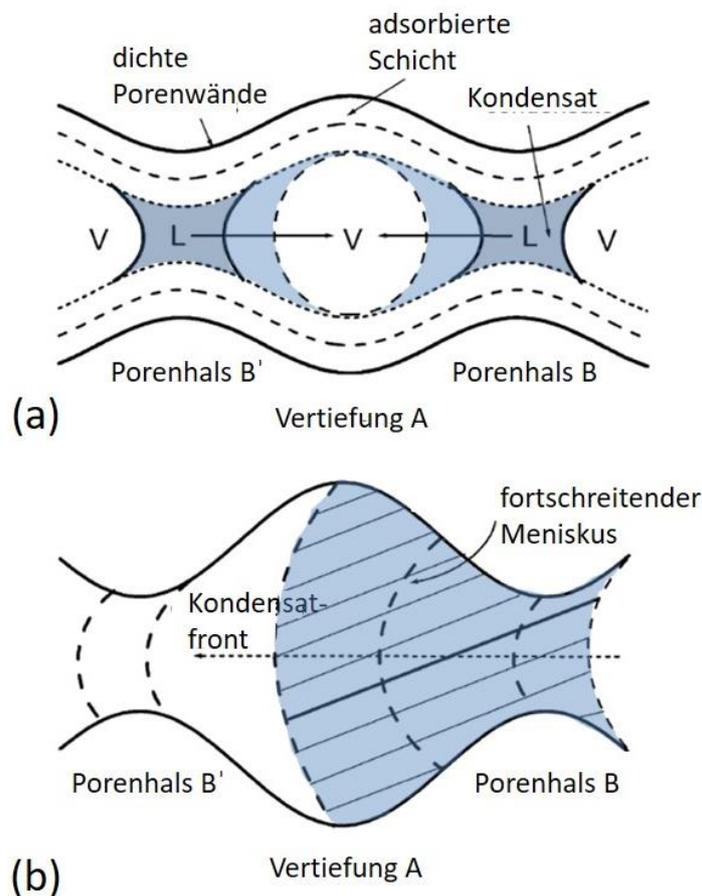


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der komplexen Kondensationsvorgänge in einer entlang ihrer Längsachse gewellten, zylindrischen Mesopore: (a) Die Flüssigkeits-Gas-Menisken (L-V-Meniskus (*liquid-vapor*)) erscheinen zunächst an den verjüngten Hälsen B und B', rücken dann in Richtung des Hohlraums A vor und füllen diesen anschließend vollständig mit Kondensat (blau). (b) Der L-V-Meniskus bildet sich zunächst am verjüngten Hals B und rückt dann in den Hohlraum A und die verjüngte Stelle B' vor (verfrühte Adsorption (*advanced adsorption*)). Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an ESPARZA *et al.*^[228] Copyright © 2004 Elsevier B.V.

Beim ersten Phänomen findet die Kondensation des Adsorbats zunächst an den verjüngten Porenhälsen (B und B', Abb. 3.9 (a)) statt, welche den Hohlraum (A, Abb. 3.9 (a)) beidseitig begrenzen. Dadurch resultieren um den Hohlraum herum Flüssigkeits-Gas-Menisken ((L-V-Meniskus (*liquid-vapor*), Abb. 3.9 (a)), die im Verlauf der Adsorption weiter in den Hohlraum vorrücken, ab einem bestimmten Relativdruck allerdings nicht mehr stabilisiert werden können und daher anschließend den größeren Hohlraum vollständig mit Kondensat füllen.

Das zweite Phänomen der verfrühten Adsorption tritt auf, wenn die Größen des zentralen Hohlraums und seiner begrenzenden Hälse bestimmte Verhältnisse erfüllen: Unter der Annahme, dass die verjüngten Hälse Zylinder mit den Radien r_B und $r_{B'}$ sind, der Hohlraum ein sphärischer Hohlraum mit dem Radius r_S ist, sowie $r_B \geq r_S/2$ und $r_{B'} \geq r_S/2$ gilt (Abb. 3.9, (b)), würde die Füllung des größeren Hohlraums erfolgen, sobald einer der beiden kleineren Hälse mit Kondensat gefüllt wird. Andernfalls ($r_B, r_{B'} \leq r_S/2$) würde die Kondensation des größeren Hohlraums bei einem höheren Relativdruck erfolgen. Unter diesen Umständen kann es zu folgendem Ablauf kommen: Zuerst findet die Kondensation am kleineren der beiden begrenzenden Hälse statt. Die sich dabei ausbildende Flüssig-Gas-Grenzfläche kann (sobald der Relativdruck einen kritischen Wert erreicht hat) direkt in den angrenzenden Hohlraum vordringen und diesen, als auch den nächsten Porenhals mit Kondensat füllen (Abb. 3.9, (b)).^[229-231] Die verfrühte Adsorption beschreibt also das Phänomen, dass innerhalb einer wellenförmigen Zylinderpore der größere Hohlraum und angrenzende Porenhälse bei einem niedrigeren Relativdruck mit Kondensat gefüllt werden, verglichen mit dem, der für die Kondensation dieser Porenelemente im isolierten Zustand erforderlich wäre.^[228,229] Wenn miteinander verbundene Poren vergleichbare Größen besitzen, kann der fortschreitende L-V-Meniskus eine Reihe von benachbarten Poren übertreten und sich so möglicherweise über das gesamte Netzwerk ausbreiten.

Die verfrühte Adsorption ist damit das Gegenteil der in Kapitel 3.1.2 vorgestellten verzögerten Porenkondensation, die die Füllung einer idealen Zylinderpore mit Kondensat beschreibt, nachdem die thermodynamische Metastabilitätsgrenze des an den Wänden des Hohlraums abgelagerten Adsorptionsfilms überschritten wurde. Es wurde festgestellt, dass in Adsorbentien mit Porennetzwerken, die aus einer Ansammlung von Hohlräumen und Porenhälsen bestehen, gleichzeitig die Phänomene der verfrühten Adsorption und der verzögerten Porenkondensation auftreten können.

In Korrelation mit dem Effekt der verfrühten Adsorption steht der der Einzelporenblockierung, der die komplexeren Verdampfungsmechanismen innerhalb einer wellenförmigen gegenüber einer idealen Zylinderpore mit einheitlichem Porendurchmesser beschreibt. Statt einem idealen Desorptionsmechanismus zu folgen, bei dem das Kondensat innerhalb einer Pore eines definierten Durchmessers bei einem bestimmten Relativdruck vollständig verdampft, erfolgt die Entleerung der Poreneinheiten in wellenförmigen Zylinderporen eher schrittweise. Größere Hohlräume bleiben während des frühen Verdampfungsprozesses mit Kondensat gefüllt (d. h. blockiert), da diese von engen, flüssigkeitsgefüllten Porenhälsen umgeben sind, die sich erst bei niedrigeren Relativdrücken entleeren. Damit werden die mit Kondensat gefüllten, größeren Porenhohlräume aufgrund des Porenblockierungseffekts später entleert, als sie es im isolierten Zustand werden würden. Während des Verdampfungsprozesses einer wellenartigen Zylinderpore treten verschiedene Effekte auf:

- 1.) Verschiebung der L-V-Menisken,
- 2.) Irreversible Flüssigkeits-Gas-Phasenübergänge,
- 3.) Porenblockierungseffekte größerer, mit Kondensat gefüllter Hohlräume.

Sobald der Relativdruck sukzessive gesenkt wird, werden die L-V-Menisken entlang der Länge des Zylinders von den größeren Hohlräumen zunächst zu den kleineren Porenhälsen verdrängt (die Richtung ist der der verfrühten Adsorption entgegengesetzt). Unterhalb eines kritischen Relativdruckes entleeren sich die Poreneinheiten anschließend durch irreversible Flüssigkeits-Gas-Übergänge. Dies führt dazu, dass die Hysterese-*scanning*-Messungen statt eines abrupten Verhaltens nach Überqueren von Ad- zu Desorption (oder umgekehrt) innerhalb der Hystereseschleife (*crossing*), eher einen schräg abfallenden Charakter aufweisen (*converging*).

Aufgrund der wellenartigen Natur der Zylinderporen entlang ihrer Längsachse ist die von Everett entwickelte unabhängige Domänen-Theorie^[223] für die Beschreibung der Kapillarkondensation und -verdampfung in dieser Art von Adsorbentien nicht vollständig anwendbar. Gewellte Zylinderporen, die in Abhängigkeit der Synthesebedingungen in einigen SBA-15- und MCM-41-Materialien vorhanden zu sein scheinen, können im Vergleich zu zylindrischen Poren mit einheitlichen Porendurchmesser im Voraus mit Kondensat gefüllt und mit Verzögerung geleert werden. Das Ausmaß beider Effekte, die zu einem *converging*-Verlauf der Hysterese-*scanning*-Messungen führen, hängt dabei vom Grad der wellenförmigen Querschnittsbeschaffenheit der Zylinderpore ab.^[228–230]

3.1.4 Bestimmung der Porengrößenverteilung

Um den mittleren Porendurchmesser und die Porengrößenverteilung aus der Physisorptionsisotherme zu erhalten, können verschiedene Methoden angewandt werden.^[232–234] Ältere Methoden, wie die BJH-Methode (Barrett, Joyner und Halenda)^[234] basieren dabei auf der modifizierten Variante der klassischen Kelvin-Gleichung,^[235] die für die Kapillarkondensation in zylindrischen Mesoporen einen Zusammenhang zwischen dem relativen Druck und dem Radius der kondensierten Fluidphase beschreibt:^[236,237]

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \frac{-2 \cdot \gamma \cdot V_{\text{mol}}}{R \cdot T \cdot (r_p - t_c)} \quad (\text{Gl. 3})$$

p	Dampfdruck des Adsorptivs [bar]
p_0	Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs [bar]
γ	Oberflächenspannung des Adsorbats [$\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$]
V_{mol}	molares Volumen des Adsorptivs [für N_2 : $34.7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
R	ideale Gaskonstante [$8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]
T	Temperatur [K]
r_p	Porenradius [m]
t_c	Dicke des adsorbierten Multilagenfilms vor der Porenkondensation [m]

Die modifizierte Kelvin-Gleichung drückt aus, dass sich die Porenkondensation bzw. Verdampfung des Adsorptivs mit zunehmendem Porendurchmesser des Adsorbens und steigender Messtemperatur zu höheren Relativdrücken verschiebt. Weiterhin wird in dieser Gleichung berücksichtigt, dass vor dem Einsetzen der Porenkondensation während der Adsorption bereits ein adsorbierter Multilagenfilm vorhanden ist. Für den umgekehrten Prozess der Desorption wird daher angenommen, dass eine fortschreitende Verringerung des relativen Druckes zunächst zu einer Verdampfung der kondensierten Fluidphase führt und somit eine Multilage des Adsorbats auf der Porenoberfläche verbleibt.^[202] Der tatsächliche Porendurchmesser setzt sich somit aus dem nach der Kelvin-Gleichung berechneten Anteil und dem der verbleibenden Multilage zusammen. Methoden, die darauf basieren, gehen

fälschlicherweise davon aus, dass die kondensierte, intraporöse Fluidphase die gleichen thermophysikalischen Eigenschaften wie das kondensierte Adsorptiv in seiner Volumenphase aufweist. Dabei verschiebt sich der kritische Punkt des Adsorbats innerhalb des Phasendiagramms (Abb. 3.10) bei abnehmender Porengröße des Adsorbens zu kleineren Druck- und Temperaturwerten, womit zum Beispiel das Auftreten einer Hysterese in Mesoporen oberhalb eines kritischen Porendurchmessers erklärt werden kann (s. Kapitel 3.1.2). Die Verschiebung des Phasendiagramms eines intraporösen Fluids in Abhängigkeit der Porengröße eines mesoporösen Adsorbens und den daraus resultierenden Typ-IV(a)- und Typ-IV(b)-Isothermen sind schematisch in Abbildung 3.10 gezeigt.^[202]

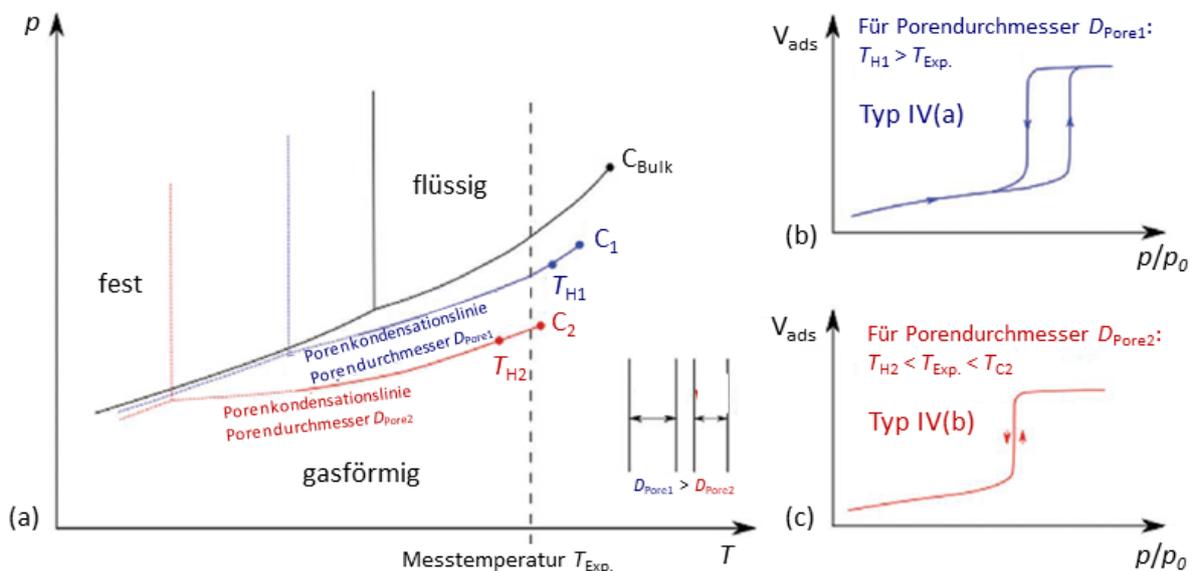


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Verschiebung des Phasendiagramms für ein innerhalb einer Pore mit einer Porengröße von D_{Pore1} und D_{Pore2} ($D_{\text{Pore1}} > D_{\text{Pore2}}$) eingeschlossenes Fluid und daraus resultierende Isothermentypen IV(a) und IV(b). (a) Temperatur-Druck-(T - p)-Diagramm für die Volumenflüssigkeit (C_{Bulk}) und jene Flüssigkeit, die in einer Pore mit der Größe D_{Pore1} (blau) und D_{Pore2} (rot) eingeschlossen ist. Die Porenkondensationslinien enden in den kritischen Porenpunkten C_1 und C_2 . In der Nähe des porenkritischen Punktes kann die hysteresekritische Temperatur (T_{H1} , T_{H2}) definiert werden, welche jene Temperatur beschreibt, unterhalb derer eine experimentelle Hysterese beobachtet werden kann. (b) Materialien mit einem Porendurchmesser D_{Pore1} zeigen eine Typ-IV(a)-Isotherme bei der Messtemperatur T_{Exp} . ($T_{\text{Exp}} < T_{H1}$). (c) Materialien mit kleinerem Porendurchmesser D_{Pore2} führen zu einer Typ-IV(b)-Isotherme ($T_{H2} < T_{\text{Exp}} < T_{C2}$). Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an SCHLUMBERGER *et al.*^[202] Copyright © 2021 The Authors. Advanced Materials Interfaces published by Wiley-VCH GmbH.

Der kritische Punkt des intraporösen Fluids (C_x) verschiebt sich zu niedrigeren Drücken und niedrigeren Temperaturen im Vergleich zum *Bulk*-Fluid (C_{Bulk}). In der Nähe des kritischen Punktes der Pore kann eine kritische Temperatur für das Auftreten der Hysterese (T_{Hx}) de-

finiert werden, die nur dann zu einer Typ-IV(a)-Isotherme führt, wenn die Messtemperatur unterhalb der hysteresekritischen Temperatur liegt. Im dargestellten Beispiel führt das Material mit den größeren Mesoporen der Größe D_{Pore1} zu einer Typ-IV(a)-Isotherme (Abb. 3.10, (b)), während für die kleineren Poren der Größe D_{Pore2} aufgrund der verschobenen hysteresekritischen Temperatur eine reversible Typ-IV(b)-Isotherme beobachtet werden kann (Abb. 3.10, (c)). Die Verschiebung der T_H korreliert also mit der Porenweite des Adsorbens in der Form, dass mit sinkender Porengröße eine Abnahme der T_H resultiert. Folglich ist unterhalb von T_H das Auftreten von Hysteresen nur in porösen Adsorbentien möglich, deren Durchmesser größer als die kritische Porengröße ($D_{\text{krit.}}$) ist (s. Kapitel 3.1.2). Klassische Methoden sind aufgrund der fehlenden Berücksichtigung veränderter thermophysikalischen Eigenschaften eines Porenfluids nicht in der Lage, die zugrundeliegenden Mechanismen für das Auftreten einer Porenkondensation und einer Hysterese genau zu beschreiben.

Weiterhin wird bei klassischen Methoden nicht berücksichtigt, dass die Oberflächenspannung des Adsorbats, γ , von der Krümmung der Porenoberfläche abhängt.^[238] Dies führt im Fall der BJH-Methode dazu, dass lediglich die Auswertung der Desorptionsisotherme mesoporöser Zylinderporen mit einem Durchmesser von über 7.5 nm zuverlässige Werte liefert. Die Porengrößenbestimmung von Mesoporen unterhalb dieser kritischen Größe führt unter Verwendung dieser Methode zur Unterschätzung der eigentlichen Porenweite, da die Krümmung innerhalb der Pore so stark zunimmt, dass die davon abhängige Oberflächenspannung des Adsorbats falsche Werte für die über die Kelvin-Gleichung berechneten Porenweiten liefert.^[176,188,189] Im unteren Mesoporenbereich würde das vereinfachte Modell daher zu erheblichen Abweichungen von den tatsächlichen Porengrößen führen. Bei klassischen Methoden muss daher beachtet werden, dass einige nur für bestimmte Porengeometrien und/oder definierte Größenbereiche zu verwenden sind und meist nur eine Auswertung aus der Desorption erlauben, da eine verzögerte Adsorption nicht berücksichtigt wird.^[177,202,203]

In diesem Zusammenhang ist die Anwendung fortschrittlicher, auf statistischer Mechanik basierender Methoden, wie der Dichtefunktionaltheorie (DFT), von Vorteil, da diese den Adsorptionsmechanismus über den gesamten Mikro- und Mesoporenbereich korrekt berücksichtigen. Anders als bei klassischen Methoden werden bei DFT-Methoden physikalische Adsorptionsvorgänge innerhalb des begrenzten Porenraums einzelner Poren und eines Porennetzwerkes hinsichtlich der vorliegenden Porengeometrie, -weite und Oberflächen-

funktionalität erfasst. Diese fortschrittlichen Methoden erfassen alle wesentlichen Details des zugrundeliegenden Mechanismus für die Mikroporenfüllung, die Porenkondensation in Mesoporen und das Auftreten einer Hysterese, wodurch eine genaue Bestimmung der Porengrößenverteilung im gesamten Mikro- und Mesoporenbereich realisierbar ist. Für eine Porengrößenanalyse nach der DFT wird die allgemeine integrale Gleichung der Adsorptionsisotherme (*Generalized Adsorption Isotherm Equation*) herangezogen:^[207,239]

$$N_{\text{exp}}\left(\frac{p}{p_0}\right) = \int_{W_{\text{min}}}^{W_{\text{max}}} N_{\text{theo}}\left(\frac{p}{p_0}, W\right) \cdot f(W) dW \quad (\text{Gl. 4})$$

$N_{\text{exp}}(p/p_0)$	experimentelle Sorptionsisotherme
W	Porenweite [m]
$N_{\text{theo}}(p/p_0, W)$	theoretische Sorptionsisothermen
$f(W)$	Funktion der Porengrößenverteilung

Dabei wird angenommen, dass die experimentelle Sorptionsisotherme $N_{\text{exp}}(p/p_0)$ eine Überlagerung von theoretischen Physisorptionsisothermen $N_{\text{theo}}(p/p_0, W)$ aus dem Porenweitenbereich von W_{min} bis W_{max} darstellt, wobei $f(W)$ die Funktion der Porengrößenverteilung ist. Die Gesamtheit der theoretischen Isothermen für ein gegebenes Adsorptiv-Adsorbens-Paar wird als Kernel bezeichnet und kann durch Integrieren von Dichteprofilen des Fluids in Modellporen gewonnen werden.^[236] Für diese Modellporen muss eine bestimmte Porengeometrie (schlitzförmig, zylindrisch oder sphärisch) vorgegeben werden, die zur tatsächlichen Porengeometrie des porösen Materials passen sollte. Als Ergebnis kann ein Satz von Kernen für einen Satz verschiedener Porengrößen für ein gegebenes Adsorptiv berechnet werden, mit deren Hilfe die experimentell bestimmte Isotherme mit den theoretischen Isothermen der Software verglichen und anschließend die Porengrößenverteilung bestimmt wird. Abbildung 3.11 veranschaulicht das Prinzip der Porengrößenanalyse mittels DFT.

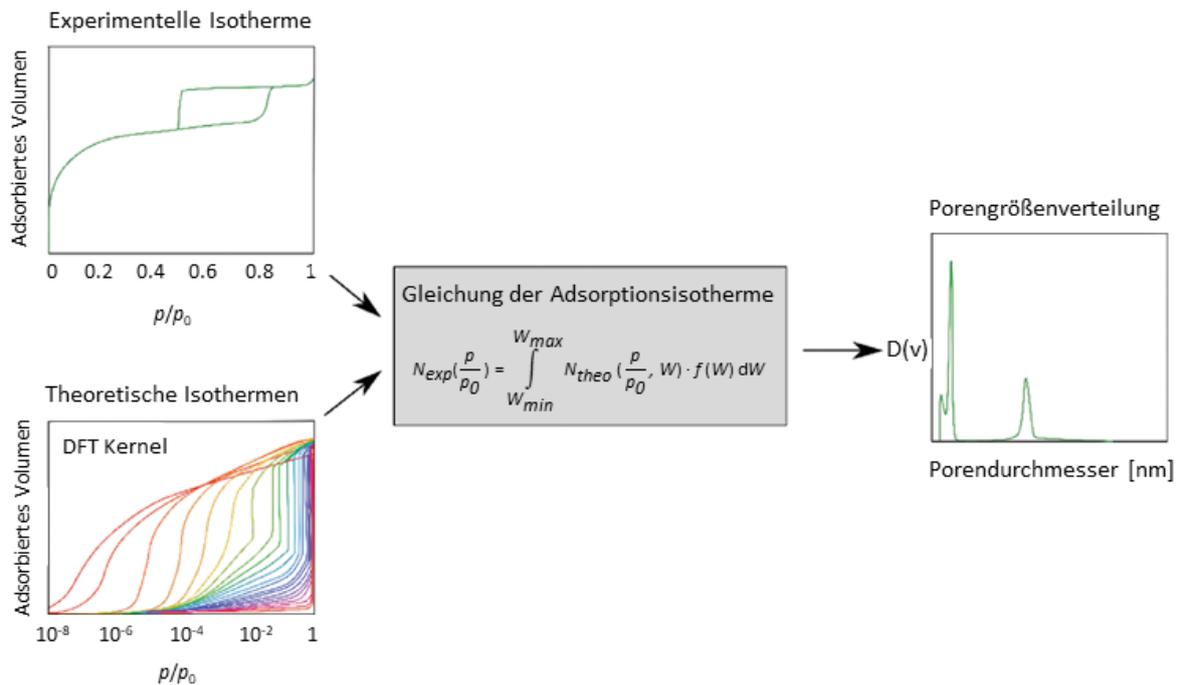


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Berechnung von Porengrößenverteilungen aus experimentellen Adsorptionsisothermen über die DFT-Methode. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an SCHLUMBERGER *et al.*^[202] Copyright © 2021 The Authors. Advanced Materials Interfaces published by Wiley-VCH GmbH.

Die Bestimmung der Porengrößenverteilung eines porösen Adsorbens kann entweder über *non-local* DFT- (NLDFT)^[240,241] oder *quenched solid* DFT-Methoden (QSDF) erfolgen.^[192,195,239] Dabei kann neben der Desorptions- auch unter Berücksichtigung einer verzögerten Kondensation die Adsorptionsisotherme des Adsorbens für die Auswertung der Porengrößenverteilung herangezogen werden. Im Gegensatz zur NLDFT-Methode, wo lediglich glatte und homogene Oberflächen für die Porenwand angenommen werden, berücksichtigen QSDF-Methoden chemische (Heteroatome) und geometrische Inhomogenitäten (Oberflächenrauigkeit) auf der Porenwandoberfläche, die häufig bei porösen Kohlenstoff-Materialien zu finden sind.^[192,239,242] Für die korrekte Auswertung der Porengrößen mit Hilfe der DFT-Methoden muss, wie zuvor bereits erwähnt, der Kernel unter Berücksichtigung der zu erwartenden Porengeometrie und -weite ausgewählt werden, da diese einen großen Einfluss auf den Verlauf der Isotherme besitzen. Gleiches gilt für die Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen, sodass die Beschaffenheit des zu analysierenden Materials (Silica, Zeolith, Kohlenstoff, etc.) bei der Auswertung mittels DFT berücksichtigt werden muss.^[177] Der Einfluss der Porengeometrie auf das Adsorptionspotential und die entsprechende Typ-I-Isotherme ist anhand eines mikroporösen Adsorbens schematisch in Abbildung 3.12 dargestellt. Unter der Annahme

einer bestimmten Porenweite w steigt der Relativdruck, bei dem die Mikroporenfüllung auftritt, von sphärischen über zylindrische zu schlitzförmigen Poren. Dieses Verhalten wird durch den Unterschied im Adsorptionspotential verursacht, das von der Schlitzpore zur sphärischen Pore aufgrund zunehmender Fluid-Porenwand-Wechselwirkungen steigt.^[202]

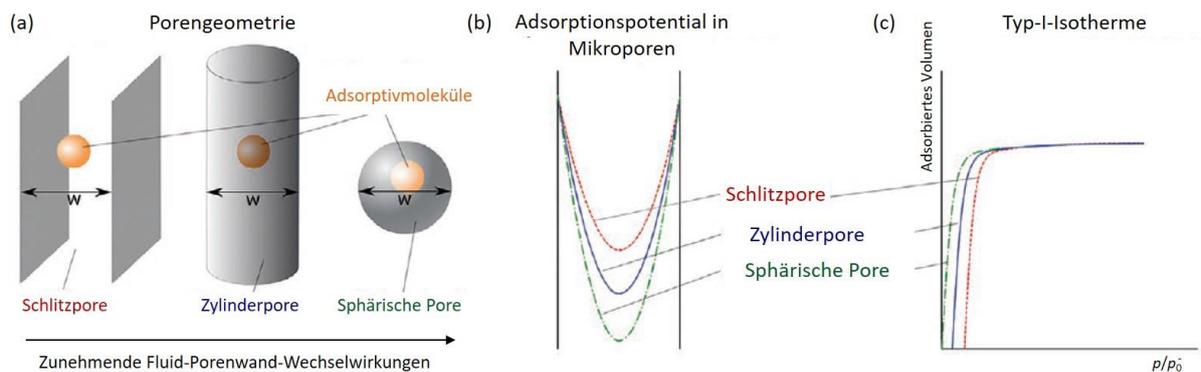


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des Einflusses der Porengeometrie auf das Adsorptionspotential eines Fluids, das in einer Mikropore eingeschlossen ist. Schematische Darstellung einer schlitzförmigen, zylindrischen und sphärischen Mikropore (a) und ihrer Adsorptionspotentiale (b). Resultierende Typ-I-Isotherme in Abhängigkeit der Porengeometrie (c). Mit zunehmenden Fluid-Wand-Wechselwirkungen kommt es zu einer Erhöhung des Adsorptionspotentials innerhalb der Mikropore und zu einer Verschiebung der Porenfüllung zu kleineren Relativdrücken. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an SCHLUMBERGER *et al.*^[202] Copyright © 2021 The Authors. Advanced Materials Interfaces published by Wiley-VCH GmbH.

3.1.5 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wird in der Literatur häufig bei der Adsorption von Gasen in mikroporösen Substanzen die Langmuir-Isotherme herangezogen. Dabei wird jedoch nur die Adsorption einer Monoschicht auf einer planaren Oberfläche ohne bevorzugte Adsorptionsplätze und ohne Wechselwirkungen zwischen einzelnen adsorbierten Teilchen berücksichtigt. Weitaus genauer ist hingegen die BET-Methode (Brunauer-Emmett-Teller)^[243] unter Berücksichtigung mehrerer, über van-der-Waals-Kräfte gebundener Adsorptionsschichten. Durch diese Methode kann, ausgehend von einer Monolage Gasmolekülen nach dem Langmuir-Modell, also die Adsorption weiterer Teilchen an bereits adsorbierte einbezogen werden. Für die weiteren Adsorbatschichten gelten dann die Gesetzmäßigkeiten des reinen, kondensierenden Stoffes. Außerdem ist die BET-Methode nicht auf planare Oberflächen limitiert und kann daher auch für Poren verwendet werden. Mit Hilfe dieser Methode kann die spezifische Oberfläche eines porösen Materials genauer bestimmt werden,

sofern die Adsorptionsisotherme bei einem Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.05-0.3$ einen linearen Anstieg besitzt. In einem höheren Relativdruckbereich haben die vereinfachenden Annahmen keine Gültigkeit mehr. Die BET-Methode beruht auf der folgenden linearisierten Gleichung:^[243]

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{V_{Ad} \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{V_{Mono} \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_{Mono} \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (\text{Gl. 5})$$

V_{Mono} Volumen der adsorbierten Stoffmenge einer Monoschicht [m^3]

V_{Ad} Volumen der adsorbierten Stoffmenge [m^3]

C Stoffspezifische Konstante ($C > 0$)

Wird der linke Ausdruck der Gleichung 5 gegen den Relativdruck aufgetragen, so ergibt sich in einem kleinen Relativdruckbereich ($p/p_0 = 0.05-0.3$) ein linearer Zusammenhang. Die Stoffkonstante C sowie das Volumen der adsorbierten Stoffmenge einer Monoschicht V_{Mono} können anschließend aus der Steigung ($m = (C-1)/(V_{mono} \cdot C)$) und dem Ordinatenabschnitt ($y = 1/(V_{mono} \cdot C)$) ermittelt werden. Die Stoffkonstante C gibt einen Hinweis auf die Größenordnung der attraktiven Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen und ist unter Voraussetzung einer vollständig ausgebildeten Monolage vor Beginn einer Multilagenadsorption $C \gg 1$. Die Bestimmung der Stoffkonstanten kann als Gütekriterium des linearen Fits angesehen werden, denn negative Werte für C lassen auf einen falschen Fit und ein fehlerhaft bestimmtes V_{mono} schließen. Mit Hilfe der Gleichung 6 kann dann die spezifische Oberfläche S_{BET} bestimmt werden.^[236]

$$S_{BET} = \frac{N_A \cdot V_{Mono} \cdot a_m}{m \cdot V_{mol}} \quad (\text{Gl. 6})$$

S_{BET} Spezifische Oberfläche [$\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$]

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

a_m Platzbedarf eines Adsorptivmoleküls [für N_2 : $1.62 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$]

V_{mol} molares Volumen des Adsorptivs [für N_2 : $34.7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]

m Masse der Probensubstanz [kg]

Die BET-Methode ist für die Oberflächenanalyse nicht- und mesoporöser Materialien des Isothermentyps II und IV(a) anwendbar, aber streng genommen nicht für mikroporöse Adsorbentien. Grund hierfür ist, dass die Definition einer Monolagenkapazität V_{Mono} dem physikalischen Vorgang der Mikroporenfüllung (Typ-I(a)/(b)-Isotherme) nicht gerecht werden kann. Daher spiegelt die spezifische Oberfläche, die durch Anwendung der BET-Methode aus Adsorptionsisothermen mikroporöser Materialien erhalten wird, eine Art „scheinbare“ (*apparent*) BET-Oberfläche wider.^[202] Ein Problem, das in direktem Zusammenhang mit der Diskussion über die Anwendbarkeit der BET-Methode zur Beurteilung der Oberfläche von mikroporösen Materialien steht, ist die Bestimmung des richtigen Relativdruckbereichs für die Anwendung der BET-Methode.^[176] Wird die BET-Gleichung in ihrem klassischen Relativdruckbereich ($p/p_0 = 0.05-0.3$) auf Adsorptionsdaten angewendet, die an mikroporösen Adsorbentien gewonnen wurden, wird sehr oft kein linearer Bereich gefunden, die Stoffkonstante C kann negativ sein und die erhaltene BET-Oberfläche hängt von den gewählten Datenpunkten ab. Daher wurden drei Kriterien formuliert, die für ein vertrauenswürdigeres Ergebnis erfüllt sein müssen, damit in Anwendung des BET-Modells ein physikalisch sinnvoller Relativdruckbereich analysiert werden kann:

- 1.) Der Wert der Stoffkonstante C muss positiv und sollte vorzugsweise nicht zu hoch sein (weniger als 300).
- 2.) Der BET-Bereich muss in einem Bereich liegen, in dem der Term $V_{Ad} \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)$ streng monoton mit dem Relativdruck steigt. Hierzu wird die logarithmische Auftragung von $V_{Ad} \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)$ gegen $\log(p/p_0)$ herangezogen, wobei sich der BET-Bereich dann vor dem Maximum der Funktion befinden muss.
- 3.) Der gewählte BET-Bereich sollte den Relativdruck berücksichtigen, welcher der Monolagenkapazität V_{Mono} entspricht ($y = 1/(V_{mono} \cdot C)$).^[236]

Da in Mikroporen nicht zwischen der Ausbildung von Monolagen und der Porenfüllung differenziert werden kann, neigt die BET-Methode dazu, Adsorbatmoleküle, die nicht an der Ausbildung der Monolage beteiligt sind, in V_{Mono} zu berücksichtigen. Die spezifische BET-Oberfläche wird für mikroporöse Materialien daher häufig überschätzt.^[244] Im gleichen Zusammenhang ist die BET-Methode auch für mesoporöse Materialien, die Isothermen des Typs IV(b) aufweisen, fehlerbehaftet. In Fall dieser Adsorbentien findet die Monolagen-Multilagenbildung an den Porenwänden in einem Relativdruckbereich sehr nahe der Porenkondensation

statt, was ebenfalls zu einer deutlichen Überschätzung der Monolagen-Kapazität und der damit verbundenen BET-Oberfläche führen kann.^[202]

Auch im Hinblick auf die Bestimmung der Oberflächen mittels der BET-Methode ist es von Interesse, die Wahl des Adsorptivs zu diskutieren. Stickstoff wird zwar als Standardadsorptiv angesehen, bringt jedoch aufgrund seiner zweiatomigen Natur und seines Quadrupolmoments einige Nachteile mit sich, die im Folgenden genauer diskutiert werden.

3.1.6 Verwendung unterschiedlicher Adsorptive

Aufgrund seiner hohen Verfügbarkeit und einfachen Handhabung gilt Stickstoff bei 77 K als Standardadsorptiv für die Oberflächen- und Porengrößenanalyse poröser Feststoffe. Allerdings ist auch bekannt, dass die Stickstoffadsorption in Hinblick auf eine quantitative Analyse der Mikroporosität, insbesondere im Bereich der Ultramikroporen, nicht zufriedenstellend ist. Aufgrund des Quadrupolmoments der Stickstoffmoleküle gehen diese spezifischen Wechselwirkungen mit polaren Oberflächen verschiedener Adsorbentien ein,^[245] was dazu führt, dass die Füllung der Ultramikroporen bereits bei sehr niedrigen Relativdrücken ($p/p_0 = 10^{-7}$) erfolgt. Um eine Adsorption von Ultramikroporen bei so niedrigen Relativdrücken messen zu können, sind aufgrund der gehemmten Diffusion und Adsorption von Stickstoff sehr lange Mess- bzw. Gleichgewichtszeiten erforderlich. Aufgrund kinetischer Restriktionen ist es weiterhin nicht möglich, kleinste Mikroporen ($D_{\text{Pore}} < 0.45 \text{ nm}$) mit Stickstoff zu füllen. Problematisch ist auch die Adsorption einzelner Stickstoffmoleküle in oder vor kleinen Poreneingängen, die dahinter liegende Poren vollständig blockieren können, sodass diese nicht mit Adsorptiv gefüllt werden können und damit auch nicht für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens berücksichtigt werden können.^[3,177,236] Eine weitere Problematik der Mikroporenanalyse mit Stickstoff stellt ein durch das Quadrupolmoment bedingter, orientierender Effekt der adsorbierten zweiatomigen Moleküle auf der Porenwandoberfläche dar: In Abhängigkeit der Polarität des Adsorbens unterscheiden sich die räumlichen Orientierungen des Stickstoffmoleküls insofern, als dass sie beim Adsorbieren einen unterschiedlichen Platzbedarf auf der Adsorbensoberfläche einnehmen. Für eine vertikale Orientierung des Stickstoffmoleküls wird eine Fläche von etwa 0.100 nm^2 benötigt, während für eine horizontale Orientierung, in der eine kompakte Schicht an Molekülen angenommen wird, eine Fläche von 0.135 nm^2 des Adsorbens in Anspruch genommen wird.^[246] Eine vertikale Orientierung des Moleküls kann gegenüber einer Horizontalen zu einer vermeintlich größeren Oberfläche des Adsorbens

führen, da mehr Gasteilchen in vertikaler Anordnung zur Ausbildung einer Monolage benötigt werden als in der liegenden Orientierung (Gl. 6). Der am häufigsten verwendete Wert von 0.162 nm^2 geht ebenfalls von einer horizontalen Orientierung und einer dichtesten Packung an adsorbierten Stickstoffmolekülen in einer Monolage aus, berücksichtigt allerdings noch zusätzlich eine Bewegung der Moleküle in Form von Rotation und Vibration, und wird meist als Querschnittsfläche betitelt (Tab. 3.1).^[3] In Abbildung 3.13 sind die verschiedenen räumlichen Orientierungen und der damit verbundene Platzbedarf des Stickstoffmoleküls auf der Oberfläche des Adsorbens schematisch gezeigt. Da eine direkte Abhängigkeit der Querschnittsfläche des adsorbierten Stickstoffmoleküls und seiner bevorzugten Orientierung auf der Adsorbensoberfläche besteht, ist eine Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit Stickstoff als Adsorptiv nur bedingt möglich (Gl. 6).^[246]

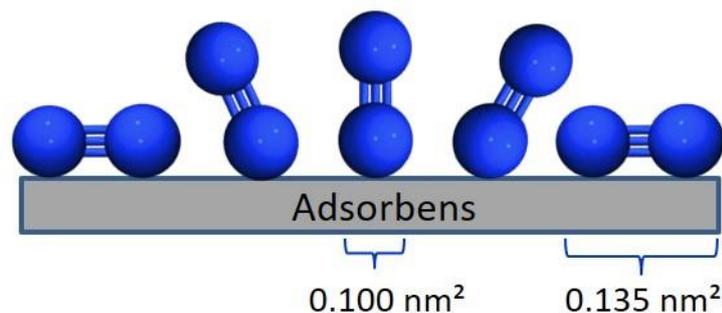


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der räumlichen Orientierungen des zweiatomigen Stickstoffmoleküls auf der Adsorbensoberfläche. Eine vertikale Orientierung des Stickstoffmoleküls nimmt eine Adsorbensfläche von 0.100 nm^2 ein, während eine horizontale Orientierung eine Fläche von 0.135 nm^2 benötigt.

Alternative Adsorptive insbesondere für die Analyse des Mikroporenbereichs sind Argon (Ar) und Kohlenstoffdioxid (CO_2). Im Vergleich zu Stickstoff und Kohlenstoffdioxid weist das einatomige Gas Argon aufgrund seiner chemischen Inertheit und des fehlenden Quadrupolmoments für die meisten Adsorbentien geringere Fluid-Porenwand-Wechselwirkungen auf. Dies hat zur Folge, dass Ultramikroporen mit Argon bei deutlich höheren Relativdrücken ($10^{-5} \leq p/p_0 \leq 10^{-3}$) im Vergleich zu Stickstoff ($10^{-7} \leq p/p_0 \leq 10^{-5}$) gefüllt werden, wodurch sich die Drucksensoren nicht am Rande ihrer Leistungsfähigkeit befinden und kleinere Unterschiede in der Mikroporengrößenverteilung besser abgebildet werden können.^[202] Beschleunigte Diffusions- und Gleichgewichtsprozesse führen im Vergleich zu Stickstoff als Adsorptiv weiterhin zu einer Herabsenkung der zur Aufnahme der

Physisorptionsisotherme benötigten Messzeit.^[176,237,247] Aufgrund der fehlenden spezifischen Wechselwirkungen mit Oberflächenfunktionalitäten der Porenwand ist die Korrelation zwischen Porengröße und Porenfülldruck für Argon im Vergleich zu Stickstoff oder CO₂ wesentlich einfacher. Da Argon als einatomiges Gas nur eine mögliche Orientierung auf der Adsorbensoberflächen annehmen kann, ist eine Bestimmung der spezifischen Oberfläche aufgrund seiner definierten Querschnittsfläche (Tab. 3.1) mit diesem Adsorptiv wesentlich genauer als mit Stickstoff. Die Adsorption von Argon bei 77 K wird insbesondere bei Hysteresescanning-Messungen (s. Kapitel 3.1.3) durchgeführt, ist allerdings nicht unbedingt die beste Wahl für die Charakterisierung der Porosität. Ein Grund hierfür ist, dass Argon bei 77 K etwa 6.5 K unterhalb der Tripelpunkttemperatur und damit als unterkühlte Flüssigkeit vorliegt.^[201,237,248] Trotz der genannten Vorteile, die die Argon-Adsorption bei 87 K bietet, erfolgt die Porenfüllung der Ultramikroporen immer noch bei relativ niedrigen Relativdrücken und aufgrund der eingeschränkten Diffusion bleibt es auch Argonmolekülen verwehrt, in die kleinsten Mikroporen ($D_{\text{Pore}} < 0.45 \text{ nm}$) einzudringen.^[3,177,236] Eine weitere Alternative zur Mikroporenanalyse stellt die Adsorption von Kohlenstoffdioxid bei 273 K dar. Trotz eines vergleichbaren kinetischen Durchmessers (Tab. 3.1) wie Stickstoff und Argon ist ein Füllen der kleinsten Mikroporen ($D_{\text{Pore}} < 0.45 \text{ nm}$) mit CO₂ möglich. Dies ist dadurch begründet, dass CO₂ bei 273 K einen relativ hohen Sättigungsdampfdruck von etwa 3.5 MPa aufweist, sodass die Füllung der Ultramikroporen bei moderaten Absolutdrücken ($0.1 \leq p \leq 100 \text{ kPa}$) ohne kinetische Restriktionen stattfindet.^[202] Im Vergleich dazu befindet sich der Sättigungsdampfdruck für Stickstoff (77 K) und Argon (87 K) in etwa bei Normaldruck (1.013 bar bzw. 101.3 kPa), weshalb der Relativdruck bei diesen Adsorptiven ungefähr dem Absolutdruck entspricht. Weiterhin wird die Diffusion von CO₂ aufgrund der vergleichsweise hohen Messtemperaturen zusätzlich beschleunigt, wodurch kürzere Gleichgewichts- und Messzeiten resultieren. Aufgrund des hohen Sättigungsdampfdruckes von CO₂ kann maximal ein Relativdruck von $p/p_0 = 0.03$ erreicht werden, was die maximal bestimmbare Porengröße auf etwa 1 nm limitiert.^[3,177,236] Während die CO₂-Adsorption häufig für die Mikroporenanalyse von Kohlenstoff-basierten Materialien verwendet wird, ist sie für die Analyse von Materialien mit polaren Oberflächen keine gute Wahl. CO₂ besitzt im Vergleich zu Stickstoff ein noch größeres Quadrupolmoment (CO₂: $13.4 \cdot 10^{-40} \text{ C} \cdot \text{m}^2$, N₂: $4.7 \cdot 10^{-40} \text{ C} \cdot \text{m}^2$)^[249] was dazu führt, dass CO₂ starke Interaktionen mit polaren Oberflächenfunktionalitäten des Adsorbens eingeht und dadurch keine Korrelation zwischen dem Porenfülldruck und ihrer Größe gezogen werden

kann.^[202] Dennoch kann die CO₂-Adsorption zur Bestimmung des Porenvolumens bzw. der Porosität verwendet werden. In Tabelle 3.1 sind die physikalischen Größen (Querschnittsfläche und kinetischer Durchmesser) der für diese Arbeit relevanten Adsorptive zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Übersicht physikalischer Größen der für diese Arbeit relevanten Adsorptive.^[3,250]

Adsorptiv (Messtemperatur)	Querschnitts- fläche [nm ²]	kinetischer Durchmesser [nm]
Stickstoff (77 K)	0.162	0.36
Argon (87 K)	0.142	0.34
Kohlenstoffdioxid (273 K)	0.210	0.33
Wasser (298 K)	0.125	0.27

3.1.7 Wasserdampf-Sorption

Neben den zuvor beschriebenen Adsorptiven kann ein poröses Material auch mit Hilfe von Wasserdampf näher untersucht werden. Allerdings erfolgt dabei keine direkte Bestimmung der Porengrößenverteilung o. Ä., sondern lediglich der Erhalt von ergänzenden Informationen zur durchgeführten Physisorption mit anderen Adsorptiven. Dies liegt hauptsächlich darin begründet, dass die Adsorption von Wasserdampf abhängig von der Oberflächenchemie des Adsorbens ist, wodurch sich konkurrierende Effekte von Oberflächenfunktionalität und Porenstruktur in der Isotherme zeigen. Hinzu kommt, dass es noch weiterer Aufklärung in Bezug auf den genauen Adsorptionsmechanismus von Wasser in Nanoporen bedarf.^[167] Allerdings kann im Gegensatz zu den Standardadsorptiven die oberflächenspezifische Sensitivität des Wassers für die Bestimmung der Hydrophilie eines Adsorbens genutzt werden. Unter der Sensitivität des Wassermoleküls für seine Umgebung versteht man, dass die Adsorption von Wasser an einer Oberfläche aufgrund des stark polaren Aufbaus des Moleküls sensitiv bezüglich der Polarität des Adsorbens ist. Dabei finden die Interaktionen zwischen den Wassermolekülen und der Adsorbensoberfläche über elektrische Dipole oder unter Voraussetzung gewisser Oberflächenfunktionalitäten (-OH, -NH, etc.) auch über Wasserstoffbrückenbindungen statt. So kann mit Hilfe der Wasserdampf-Sorption, die normalerweise bei Raumtemperatur (298 K)

durchgeführt wird, beispielsweise anhand der spezifischen BET-Oberfläche Rückschlüsse über die Hydrophilie des zu untersuchenden Adsorbens gezogen werden. Die aus der Wasser-Adsorptionsisotherme bestimmte spezifische BET-Oberfläche kann anschließend mit den Werten aus Physisorptionsmessungen desselben Adsorbens mit anderen Adsorptiven (N_2 (77 K) oder Ar (87 K)) verglichen werden. Ein Vergleich dieser Werte ist unabdingbar, denn Wasser adsorbiert im Gegensatz zu den weniger oberflächensensitiven Adsorptiven wie Stickstoff und Argon im Relativdruckbereich der BET-Methode nur an hydrophilen Oberflächen. Resultieren aus diesem Vergleich identische Werte für die spezifische BET-Oberfläche aus Wasser- und N_2 -/Ar-Physisorption, so handelt es sich um ein sehr hydrophiles Adsorbens. Kann aus der Wasser-Sorption im Gegensatz zur Standardphysisorption allerdings keine BET-Oberfläche bestimmt werden, liegt ein durchweg hydrophobes Adsorbens vor. Existieren in dem zu untersuchenden Adsorbens sowohl hydrophile als auch hydrophobe Bereiche, entspricht die aus der Wasser-Sorption berechnete BET-Oberfläche einem gewissen Prozentsatz des aus der N_2 -/Ar-Physisorption bestimmten Wertes.^[251,252] Der Hauptanwendungsbereich der Wasserdampf-Sorption liegt also in der Abschätzung der Hydrophilie des zu untersuchenden Adsorbens. Dabei können erste Rückschlüsse bereits aus der Form der Adsorptionsisotherme gezogen werden. Während Isothermen des Typs I(a)/(b), II, IV(a)/(b) und VI eher charakteristisch für hydrophile Adsorbentien sind, weisen Materialien mit hydrophoben Oberflächen einen Isothermenverlauf des Typs III und V auf (Abb. 3.2).^[253] In Abbildung 3.14 (a) ist der Einfluss der Oberflächenchemie des Adsorbens auf die Wasserdampf-Physisorptionsisotherme (298 K) exemplarisch anhand von zwei unterschiedlich funktionalisierten PMOs (Benzol- und Divinylbenzol-PMO) gezeigt.^[167] Trotz einer vergleichbaren Mesoporengröße von ca. 3.6 nm (Abb. 3.14 (a), Einschub) findet der Kapillarkondensationsschritt innerhalb der Isotherme des Divinylbenzol-PMO ($p/p_0 = 0.75$) verglichen mit dem des Benzol-PMO ($p/p_0 = 0.60$) bei deutlich höheren Relativdrücken statt. Die Ursache hierfür liegt in der größeren Hydrophobizität bzw. geringeren Hydrophilie des Divinylbenzol-PMO begründet.^[167] Abbildung 3.14 (b) verdeutlicht unterdessen den Vergleich zwischen der Stickstoff- (77 K) und den Wasserdampf-Physisorptionsisothermen (298 K) eines mesoporösen CMK-8-Kohlenstoffes.^[167] Aufgrund relativ schwacher Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen und der hydrophoben Kohlenstoffoberfläche verschiebt sich die Mikro- als auch die Mesoporenfüllung ($p/p_0 = 0.88$) im Vergleich zur Stickstoff-Adsorption ($p/p_0 = 0.45-0.6$) zu deutlich höheren Relativdrücken. Aus diesem Grund können die interpartikulären Zwischenräume, die

mit Stickstoff bei einem Relativdruck von über $p/p_0 > 0.8$ gefüllt werden, nicht vollständig mit Wasser benetzt werden (s. Kapitel 3.1.7.1).^[167]

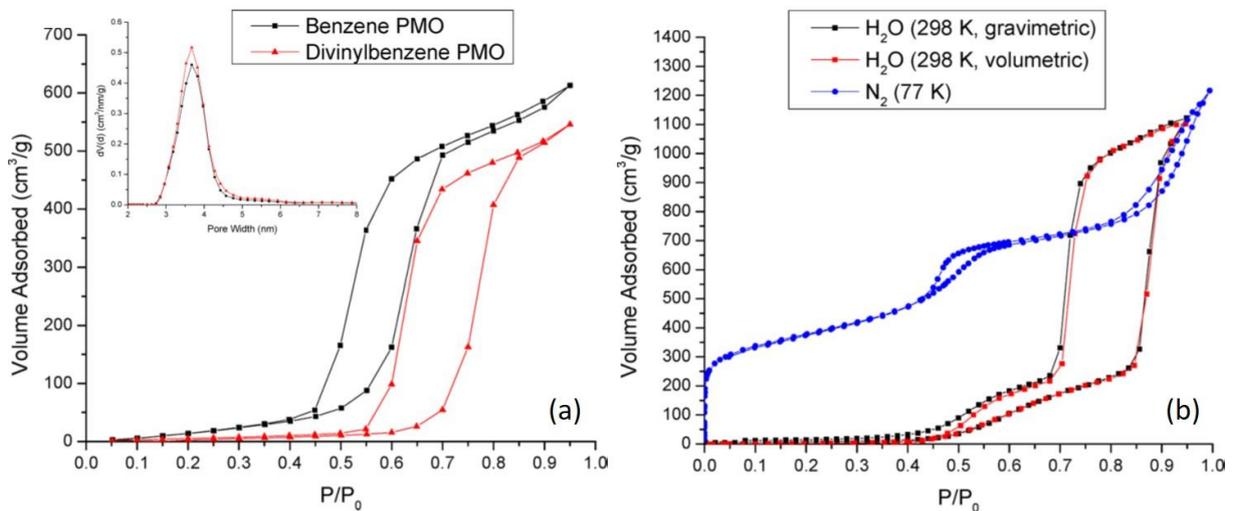


Abbildung 3.14: (a) Wasserdampf-Physorptionsisothermen (298 K) eines Benzol- und Divinylbenzol-PMO. Der Einschub zeigt die Porengrößenverteilungen (Ar, 87 K, NLDFT) der beiden PMO-Materialien. (b) Stickstoff- (77 K) und Wasserdampf-Physorptionsisothermen (298 K) eines CMK-8.^[167] Copyright © 2013, American Chemical Society.

3.1.7.1 Wasserdampf-Sorption an tendenziell hydrophoben Adsorbentien

Im Fall poröser Kohlenstoffe, die tendenziell den hydrophoben Adsorbentien zugeordnet werden können, weisen die Wasserdampf-Isothermen aufgrund unterschiedlicher Mechanismen von Adsorption und Desorption, häufig eine Hystereseschleife auf. Nach derzeitigem Forschungsstand verläuft die Adsorption von Wasserdampf in mikroporösen Kohlenstoffen über die Ausbildung sogenannter Wasser-Cluster.^[254–257] Diese können sich in Abhängigkeit der Beschaffenheit der Kohlenstoff-basierten Adsorbentoberfläche auf zwei verschiedene Weisen bilden: Kohlenstoffe mit eher polaren Oberflächenfunktionalitäten ermöglichen einzelnen Wassermolekülen eine bevorzugte Adsorption auf ihrer Adsorbentoberfläche, welche anschließend als Nukleationskeime für weitere Wassermoleküle und damit der Entstehung von metastabilen Wasser-Clustern dienen. Die Anlagerung weiterer Wassermoleküle an bereits adsorbierte Moleküle erfolgt dabei über Wasserstoffbrückenbindungen. Im Laufe der Adsorption wachsen diese Cluster sukzessive heran, bis eine kritische Größe der Cluster erreicht ist. Oberhalb dieser Größe können die gebildeten Cluster nicht weiter stabilisiert werden und die Pore wird aufgrund der Ausbildung eines flüssigkeits-ähnlichen Zustands

vollständig mit Wasser gefüllt.^[255,258] Im Fall graphitischer Kohlenstoff-Materialien, ohne nennenswerten Anteil funktioneller Gruppen, ist es aufgrund geringerer Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen und Porenwand wahrscheinlicher, dass einzelne Wassermoleküle bei niedrigem Relativdruck in die Pore hinein diffundieren (Abb. 3.15, (a)) und dort mit zunehmendem Relativdruck als Keime für die Adsorption weiterer Moleküle fungieren, ohne dabei fest an der Oberfläche zu adsorbieren (Abb. 3.15, (b)). Ab einer bestimmten Größe der Cluster steigen im Laufe der Adsorption die Fluid-Porenwand-Wechselwirkungen aufgrund veränderter Affinität durch die Cluster-Bildung (Abb. 3.15, (c)) und die Pore wird mit Wasser gefüllt (Abb. 3.15, (d)),^[256,257] während die Desorption über eine gleichmäßige Verdampfung der kondensierten Wassermoleküle verläuft (Abb. 3.15, rechts).^[254,256] In Abhängigkeit der Hydrophilie und der exakten Porengrößen von Kohlenstoffen kann sich die Füllung der Mikroporen mit Wassermolekülen über einen relativ weiten Relativdruckbereich ($0.4 \leq p/p_0 \leq 0.8$) erstrecken.^[167,255–257,259,260] Je größer die Poren und je geringer die Hydrophilie des Adsorbens, umso höhere Relativdrücke werden für das Füllen dieser Poren benötigt.^[256,259,260] In Abbildung 3.15 ist der für mikroporöse, graphitische Kohlenstoffe beschriebene Wasser-Cluster-Mechanismus in Abhängigkeit der fraktionellen Porenfüllung ϕ graphisch veranschaulicht.

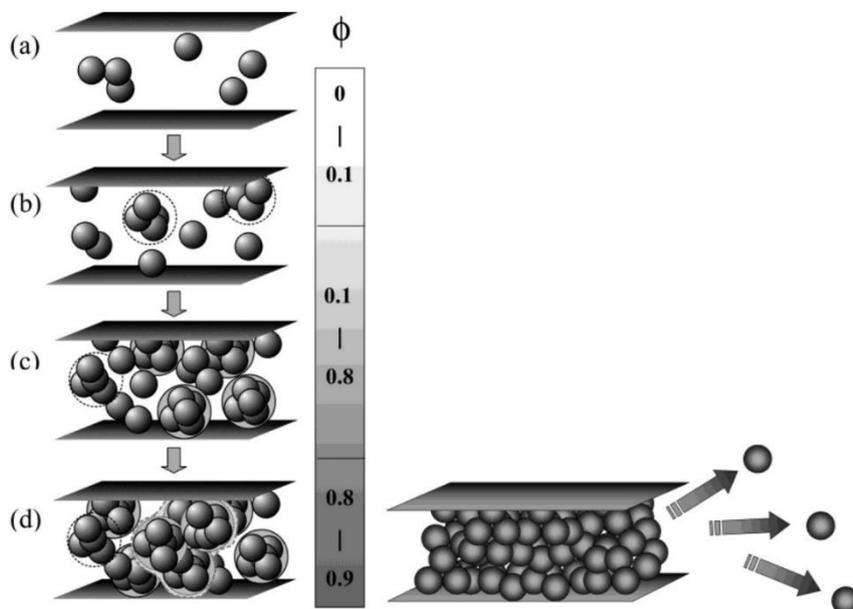


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung des Mechanismus' der Wasseradsorption (links) und -desorption (rechts) in mikroporösen, graphitischen Kohlenstoffen in Abhängigkeit der fraktionellen Porenfüllung ϕ . (a) Assoziation von Wassermolekülen, (b) Ausbildung der Wasser-Cluster, (c) Verstärkung der Fluid-Porenwand-Wechselwirkung, (d) Bildung hochgeordneter Strukturen. Beim Desorptionsmechanismus handelt es sich um einen kontinuierlichen Prozess. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an KIMURA *et al.*^[256] Copyright © 2004, American Chemical Society.

Verglichen mit mikroporösen Kohlenstoffen ist der Adsorptions- und Desorptionsmechanismus von Wasserdampf in mesoporösen Kohlenstoffen weniger untersucht. Allerdings gibt es erste Hinweise darauf, dass sich die Mechanismen, welche für die Füllung und Entleerung von Mikroporen angenommen werden, auch in Mesoporen abspielen.^[167,259] Aufgrund größerer Porenweiten werden Mesoporen im Gegensatz zu Mikroporen bei höheren Relativdrücken gefüllt (Abb. 3.14 (b)), wobei derselbe Zusammenhang zwischen Hydrophilie des Adsorbens und dem Relativdruck besteht. Für vergleichsweise hydrophile Kohlenstoffmaterialien mit kleinen Mesoporen setzt die Füllung mit Wasserdampf bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.8$ ein (Abb. 3.14 (b)).^[167,259] Anhand des vergleichsweise hohen Relativdruckes, bei dem die Füllung von Poren dieser Größe erfolgt, scheint der Spielraum für die Füllung größerer Mesoporen allerdings sehr gering. Berechnungen von HORIKAWA *et al.* zufolge, gibt es für die Füllung mesoporöser Kohlenstoffe mit Wasserdampf einen kritischen Porendurchmesser von etwa 4 nm. Oberhalb dieser Porengröße können aufgrund der zu geringen Fluid-Porenwand-Wechselwirkungen keine Mesoporen mehr mit Wassermolekülen gefüllt werden.^[259] Diese kritische Porengröße kann allerdings von der Beschaffenheit des Kohlenstoff-Materials noch geringfügig beeinflusst werden, da während der Wasserdampf-Sorption an einem CMK-3 die etwa 5 nm großen Mesoporen des Adsorbens bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.9$ gefüllt werden konnten.^[167]

3.1.7.2 Wasserdampf-Sorption an tendenziell hydrophilen Adsorbentien

Im Gegensatz zur Untersuchung hydrophober Materialien ist die Wasserdampf-Physisorption an hydrophilen Adsorbentien dahingehend besonders, dass eine Adsorption von Wasser die Adsorbentoberfläche chemisch verändern kann. Die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen und hydrophilen Oberflächen wurde bereits an mikro-^[261,262] als auch mesoporösen^[263–266] Silica-Materialien eingehend untersucht. Bei reinen Silica-Materialien (SiO_2) stellt die Calcination (Verbrennung des strukturdirigierenden Agens bei 550 °C) den letzten Syntheseschritt zur Erzeugung der Porosität dar. Nach dieser thermischen Behandlung besitzt das calcinierte Silica-Material aufgrund der nahezu vollständigen Kondensation der Silica-Spezies nur noch wenige Silanolgruppen auf der Porenwandoberfläche.^[267] Im Vergleich zu Silica-Materialien, die bei niedrigeren Temperaturen bzw. gar nicht calciniert, sondern extrahiert wurden, ist ein vollständig kondensiertes Silica-Material vergleichsweise hydrophob, was sich an einem höheren Relativdruck für die Kapillarkondensation von Wasser zeigt.

Wird dasselbe Adsorbens nach einer vollständigen Wasserdampf-Physisorption nochmals vermessen, so tritt die Kapillarkondensation von Wasser verglichen mit der ersten Messung bei einem niedrigeren Relativdruck auf. Ursache hierfür ist eine durch Wasser induzierte partielle Hydrolyse der kondensierten Siloxanbindungen zu Silanolgruppen, welche anhand der Oberfläche einer zylindrischen Silicapore schematisch in Abbildung 3.16 dargestellt ist.

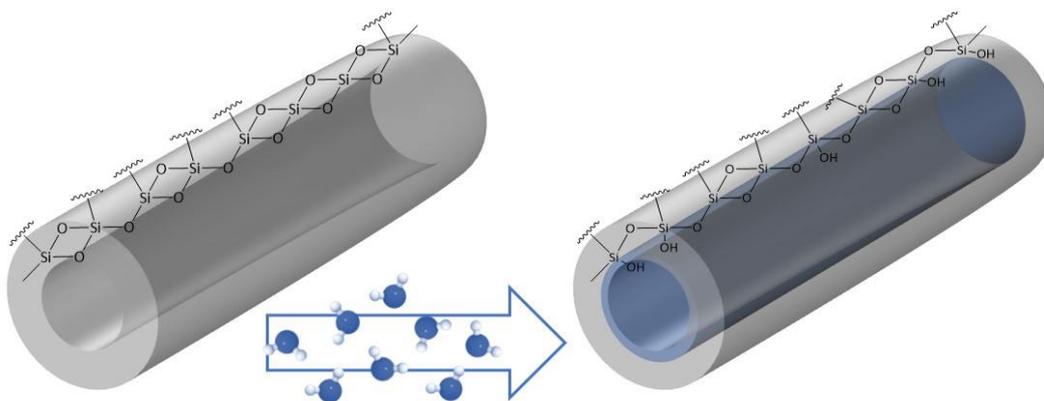


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung der partiellen Hydrolyse der kondensierten Silicaoberfläche einer zylindrischen Pore im Zuge der Wasserdampf-Adsorption. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an MIETNER.^[268]

Aufgrund der Fähigkeit, Wasserstoffbrückenbindungen mit anderen Wassermolekülen einzugehen, ist eine mit Silanolgruppen versehene Adsorbensoberfläche deutlich hydrophiler als vollständig kondensiertes Silica.^[253,264,267,269,270] Wird dasselbe Adsorbens ein drittes Mal einer Wasserdampf-Physisorption unterzogen, so konnte bislang keine weitere Änderung des Adsorptionszyklus beobachtet werden. Dies liegt möglicherweise darin begründet, dass im Zuge der Wasserdampf-Adsorption lediglich die innere Oberfläche des Adsorbens partiell hydrolysiert wird und sich kein extrapartikuläres Wasser um die Partikel des Silica-Materials herum befindet, sodass Folgereaktionen der Hydrolyse unterbunden werden und die Stabilität des Adsorbens weitestgehend erhalten bleibt. Bis auf die chemische Veränderung der Oberfläche konnten nach wiederholter Wasseradsorption keine Einbußen in Bezug auf die Porosität des Adsorbens beobachtet werden.^[270] Aufgrund der tendenziellen Hydrophilie der Silica-Materialien und der starken Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen entspricht die Wassersorptionsisotherme anorganischer Silica-Materialien dem Typ IV der IUPAC Klassifizierung. Im Gegensatz zu tendenziell hydrophoben Materialien läuft die Porenfüllung von Mesoporen eines hydrophilen Adsorbens über den in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Mechanismus der Porenkondensation ab.^[263–266]

3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) kann die Kristallstruktur eines Materials in Pulverform untersucht werden. Das Prinzip der PXRD beruht dabei auf der Beugung von Röntgenstrahlung an den Netzebenenscharen eines kristallinen Festkörpers.

In einem Kristallgitter können Netzebenen definiert werden, indem von einem beliebigen Gitterpunkt auf einer Ebene die Entfernung in ganzzahligen Vielfachen der Basisvektoren angegeben wird, durch welche der nächste Gitterpunkt auf derselben Ebene erreicht wird. Aufgrund der Translationssymmetrie des Gitters kann der Koordinatenursprung beliebig definiert werden. Damit kann eine Schar von unendlich vielen, parallelen Netzebenen mit regelmäßigem, periodischem Abstand beschrieben werden. Eine Netzebenenschar erfasst alle Gitterpunkte in einem Kristall.^[271,272]

Als elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von etwa 1 bis 1000 pm befindet sich die Wellenlänge der Röntgenstrahlung in demselben Größenbereich wie die Atomabstände in einem Kristallgitter. Wird ein kristallines Pulver mit Röntgenstrahlung bestrahlt, so kommt es zur Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit den Elektronen der Atome und die auftreffenden Strahlen werden von den Atomen im Kristall gestreut. Die Streuung findet dabei nicht an einem Atom alleine statt, sondern an allen Atomen einer Netzebenenschar. Die Überlagerung dieser einzelnen Streuwellen führt zur Beugung der Röntgenstrahlung und unter bestimmten Faktoren kann dabei eine konstruktive Interferenz auftreten.^[273,274] Gemäß der Bragg-Gleichung (Gl. 7) kommt es immer dann zur konstruktiven Interferenz, wenn der Gangunterschied zweier an benachbarten Netzebenen einer Netzebenenschar reflektierten Röntgenstrahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Mathematisch ausgedrückt lautet das Braggsche Gesetz:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (\text{Gl. 7})$$

n	natürliche Zahl (Beugungsordnung)
λ	Wellenlänge der Röntgenstrahlung [$\lambda_{\text{Cu-K}\alpha 1}$: $1.54 \cdot 10^{-10}$ m]
d	Netzebenenabstand [m]
θ	Winkel der einfallenden Röntgenstrahlung zur Netzebene [°]

In Abbildung 3.17 ist schematisch der Beugungsvorgang von Röntgenstrahlen an den Netzebenen eines kristallinen Festkörpers gezeigt. Dabei weisen die Netzebenen einen definierten Abstand d_{hkl} auf und der Einfallswinkel ist gleich dem Ausfallswinkel der Röntgenstrahlung. Gegenüber den an den oberen Netzebenen gebeugten Röntgenstrahlen müssen die an den tiefer liegenden Netzebenen gebeugten Strahlen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel einen längeren Weg von $2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$ zurücklegen. Bei einer definierten Wellenlänge der Röntgenstrahlung und unter gewissen Beugungswinkeln θ kann nur dann konstruktive Interferenz stattfinden, wenn dieser Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht.

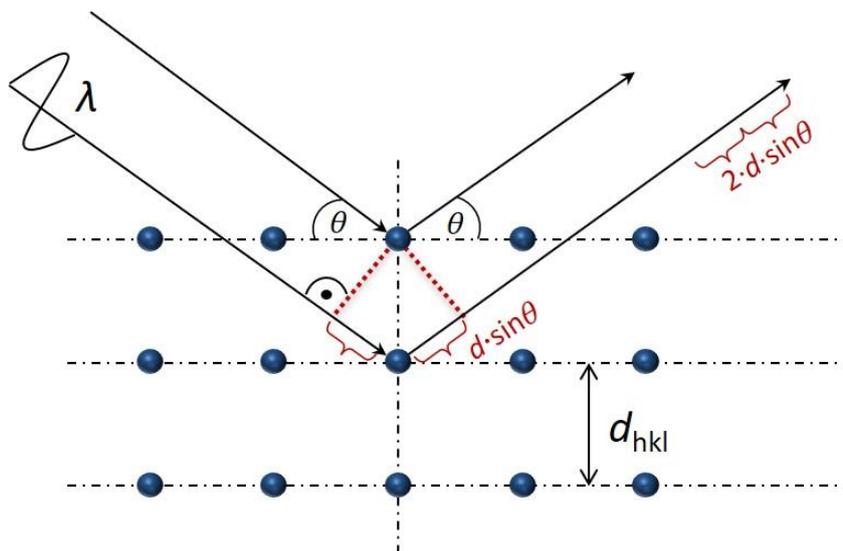


Abbildung 3.17: Schematische Darstellung der Beugung von Röntgenstrahlung am Kristallgitter unter Erfüllung der Bragg-Bedingung. Röntgenstrahlung, die in einem Einfallswinkel θ an der ersten Netzebene gebeugt wird, weist einen Phasenunterschied von $2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$ im Vergleich zur Röntgenstrahlung auf, welche an der zweiten Netzebene gebeugt wird.

Nur wenn diese Bedingungen der Bragg-Gleichung erfüllt sind, kann ein entsprechendes Beugungsmuster detektiert werden.^[275] Wird die Bragg-Gleichung hingegen nicht erfüllt, kommt es zur destruktiven Interferenz (Auslöschung) der gestreuten Röntgenstrahlung. Im Fall eines Pulvers wird als Resultat einer vollständigen Vermessung der Probe in jedem möglichen Einfallswinkel ein Röntgenpulverdiffraktogramm (*powder X-ray diffractogram*, PXRD) erhalten. Die Intensität und vor allem die Lage der im PXRD auftretenden Reflexe liefern Informationen über die Struktur der kristallinen Probe. Dabei sind die auftretenden Reflexe

umso ausgeprägter, je größer die einkristallinen Bereiche in der pulverförmigen Probe sind.^[273,274] Weiterhin kann jeder darin auftretende Reflex einer Schar von Netzebenen zugeordnet werden, die ihn hervorgerufen haben. Diese Netzebenenscharen werden mit hkl -Werten, den sogenannten Miller-Indizes, beschrieben, welche aus der Lage der jeweiligen Netzebene innerhalb der Elementarzelle nahe dem Koordinatenursprung ermittelt werden können. Die Achsen der Elementarzelle werden durch die Netzebene an den Achsenabschnitten $1/h$, $1/k$ und $1/l$ geschnitten. Jeder Reflex, der einer gewissen Netzebenenschar (hkl) zugehörig ist, wird ebenfalls mit hkl -Werten indiziert. In Abbildung 3.18 sind die Positionen einiger Netzebenen ((010), (100) und (110)) und der entsprechenden Netzebenenabständen d_{hkl} einer zweidimensionalen, hexagonalen Elementarzelle eines mesoporösen Materials, die durch die beiden Translationsvektoren a_1 und a_2 definiert ist, schematisch gezeigt.^[276]

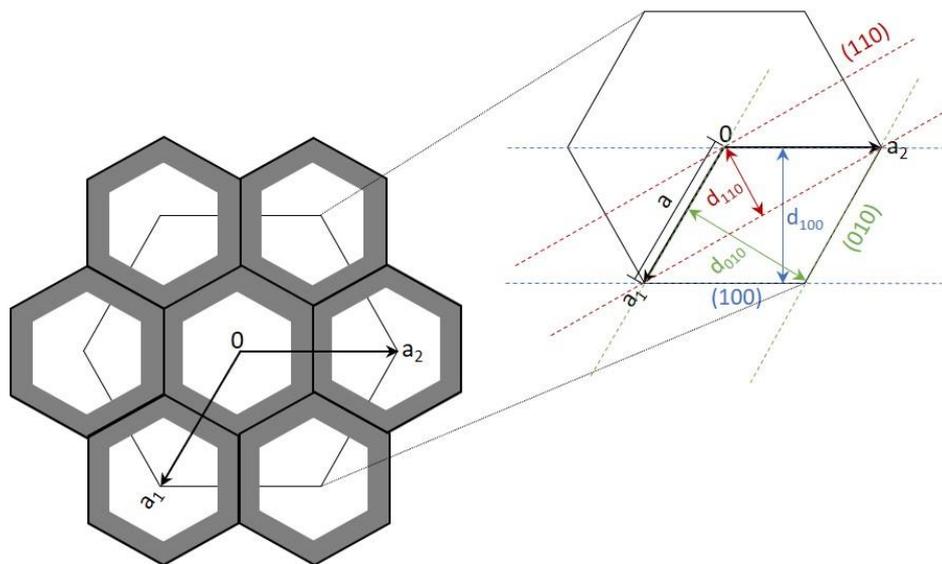


Abbildung 3.18: Schematische zweidimensionale Darstellung der (010)-, (100)- und (110)-Netzebenen sowie den entsprechenden Netzebenenabständen d_{hkl} innerhalb der hexagonalen Elementarzelle von einem mesoporösen Material, definiert durch die zwei Translationsvektoren a_1 und a_2 . Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an HUDSON *et al.*^[276]

In der Regel werden Beugungsmuster in einem Röntgenpulverdiffraktogramm von periodischen Änderungen der Elektronendichte senkrecht zu den Netzebenen eines Kristalls hervorgerufen. Wenn der Abstand zwischen den periodischen Elektronendichteschwankungen nicht zu groß ist, können mit Hilfe der PXRD auch kleine Meso- und Mikroporen in Bezug auf die Periodizität ihrer Porenanordnung charakterisiert werden (Abb. 3.18).^[277] Da

die Elektronendichte innerhalb einer Pore gleich null, in den Porenwänden hingegen größer null ist, werden im Fall periodisch-poröser Materialien mittels PXRD also Elektronendichtekontraste ermittelt. Aufgrund der periodischen Anordnung bzw. Änderung der Elektronendichte lassen sich die Wandabstände und die Porenabstände gleichsetzen und es treten in Abhängigkeit der Größe und Art dieser Periodizität unterschiedliche Reflexe im Kleinwinkelbereich des PXRDs von etwa $0.5\text{--}10^\circ 2\theta$ auf. Anhand der Anzahl und der Lage dieser Reflexe können Rückschlüsse über die geometrische Anordnung der Poren (hexagonal, kubisch, lamellar etc.) und über den Abstand der Poren (Gitterkonstante) innerhalb des Materials gezogen werden. Aufgrund des reziproken Zusammenhangs zwischen Netzebenenabstand d_{hkl} und Einfallswinkel θ , gehören Reflexe, die bei kleinen Winkellagen auftreten, zu Verbindungen mit großen Netzebenenabständen und *vice versa*.

3.3 Röntgenkleinwinkelstreuung

Während mit Hilfe der PXRD ausschließlich kristalline Strukturen im Größenbereich von einigen Nanometern analysiert werden können, ermöglicht die Röntgenkleinwinkelstreuung (*small-angle X-ray scattering* (SAXS)) neben der Untersuchung größerer kristalliner Strukturen auch die amorpher Materialien. Daher können mit Hilfe der SAXS neben kolloidalen Strukturen wie Polymeren, auch größere Biomoleküle charakterisiert werden. Um die Auflösung größerer Strukturen zu ermöglichen, findet die Messung in der SAXS bei kleineren Einfallswinkeln ($0.1\text{--}10^\circ 2\theta$) der Röntgenstrahlung statt, wofür wiederum spezielle *Set-ups* des Messverfahrens benötigt werden.^[278,279] Der in Kapitel 3.2 bereits erläuterte theoretische Hintergrund zur Streuung bzw. Beugung von Röntgenstrahlung an Netzebenenscharen geordneter Strukturen greift ebenfalls für die Röntgenkleinwinkelstreuung, sodass auch die Bragg-Gleichung (Gl. 7) ihre Gültigkeit behält. Allerdings wird für die Darstellung der Streukurven nicht wie in der Röntgenpulverdiffraktometrie üblich, die Streuintensität gegen den Streuwinkel 2θ aufgetragen, sondern meist die Auftragung der Streuintensität gegen den Streuvektor q gewählt. Dieser ist proportional zum Kehrwert des Netzebenenabstandes und kann mathematisch mit Hilfe der Gleichung 8^[278] beschrieben werden:

$$q = \frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin(\theta) \quad (\text{Gl. 8})$$

q Streuvektor [m^{-1}]

Aufgrund der kleinen Streuwinkel und der damit verbundenen höheren Auflösung größerer Strukturen kommt die SAXS häufig zur Charakterisierung poröser Materialien zum Einsatz. Aus den gemessenen Streukurven können anschließend Rückschlüsse über die Porengröße, -anordnung und -verteilung im Material gezogen werden. Streukurven können dabei sowohl von periodisch geordneten, als auch von ungeordneten Strukturen erhalten werden, wodurch Informationen zur Porosität auch aus scheinbar strukturlosen Daten gewonnen werden können. Dafür müssen die zu untersuchenden Materialien allerdings so beschaffen sein, dass auf Nanometer-Skala von einem Zweiphasensystem gesprochen werden kann. Ein solches System besteht dabei aus zwei Phasen konstanter, mittlerer Elektronendichte mit einem scharfen Dichteunterschied an der Grenzfläche beider Phasen. Dies bedeutet im Fall poröser Materialien, dass neben der sogenannten Materialphase der Dichte ρ_1 , eine aus Luft bzw. Vakuum bestehende Porenphase der Dichte ρ_2 vorliegt (Abb. 3.19). Die Intensität der Streukurve $I(q)$ steigt mit zunehmendem Dichteunterschied der beiden Phasen und ist damit direkt proportional zum Quadrat des Dichteunterschiedes beider Phasen (Gl. 9).

$$I(q) \propto (\bar{\rho}_1 - \bar{\rho}_2)^2 \quad (\text{Gl. 9})$$

$I(q)$	Streukurve
ρ_1	Dichte der Materialphase
ρ_2	Dichte der Porenphase (Luft bzw. Vakuum)

Da der Dichteunterschied zwischen Material und Pore (Luft/Vakuum mit $\rho_2 = 0$) sehr groß ist, zeigen poröse Materialien häufig ein sehr gutes Streuvermögen. Für große Streuvektoren weisen diese Materialien außerdem eine Abnahme der Streuintensität proportional zu q^{-4} auf.^[280] Gemäß dem Entdecker wird diese Gesetzmäßigkeit als Porod-Verhalten bzw. -Gesetz beschrieben.^[278,279] In Abbildung 3.19 ist eine schematische Darstellung eines Zweiphasensystems mit großem Dichteunterschied an den Grenzflächen beider Phasen gezeigt. Die unterschiedlichen Streudichten der Material- und der Porenphase führen entlang eines Querschnittes durch das Zweiphasensystems zu einem alternierenden Verlauf von großer und geringer Streudichte.

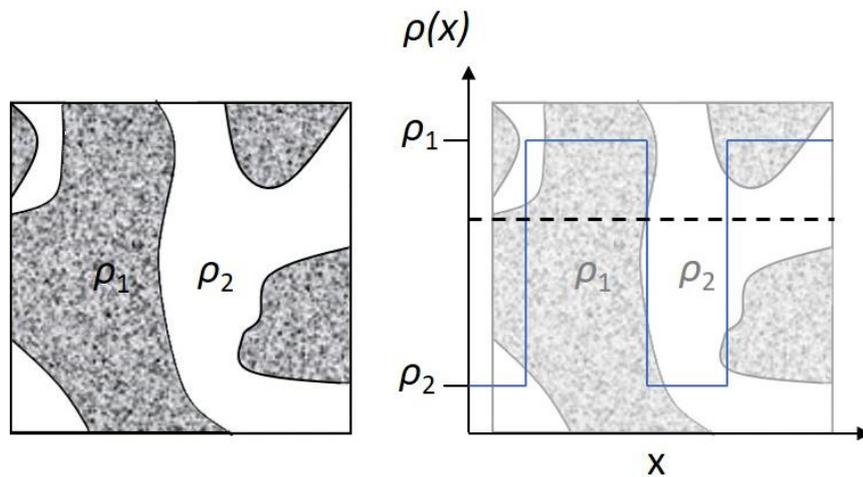


Abbildung 3.19: Schematische Darstellung eines Zweiphasensystems mit großem Dichteunterschied an den Grenzflächen sowie der Stredichte entlang eines Querschnittes (gestrichelte Linie) durch das Zweiphasensystem. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an SMARSLY *et al.*^[278] Copyright © 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Weiterhin lassen sich geordnete poröse Materialien mit Hilfe des Formfaktors $F(q)$ und des Gitterfaktors $Z(q)$ charakterisieren. Anders als bei der Röntgendiffraktometrie beschreibt der Formfaktor dabei nicht die Streukraft der Atome in Abhängigkeit ihrer Ordnungszahl (Atomformfaktor), sondern vielmehr die Streuung nanoskaliger Objekte, aus denen das Porensystem besteht und welche durch die tatsächliche Porenform (zylindrisch, sphärisch, etc.) gegeben ist. Der Gitterfaktor wiederum beschreibt die räumliche Anordnung der durch den Formfaktor beschriebenen Objekte. Durch eine regelmäßige Anordnung dieser Objekte in einem porösen Material resultieren Bragg-Reflexe, deren Intensität dem Produkt von Form- und Gitterfaktor entspricht (Faltungsfunktion). Für periodische geordnete Porenstrukturen mit einheitlicher Porenform und -größe resultiert der in Gleichung 10 mathematisch und in Abbildung 3.20 graphisch dargestellte Zusammenhang zwischen Form- und Gitterfaktor und Streuintensität.^[278] Die Intensität der Bragg-Reflexe ist dabei abhängig vom Formfaktor.

$$I(q) \propto (\bar{\rho}_1 - \bar{\rho}_2)^2 \cdot |F(q)|^2 \cdot |Z(q)|^2 \quad (\text{Gl. 10})$$

$F(q)$ Formfaktor

$Z(q)$ Gitterfaktor

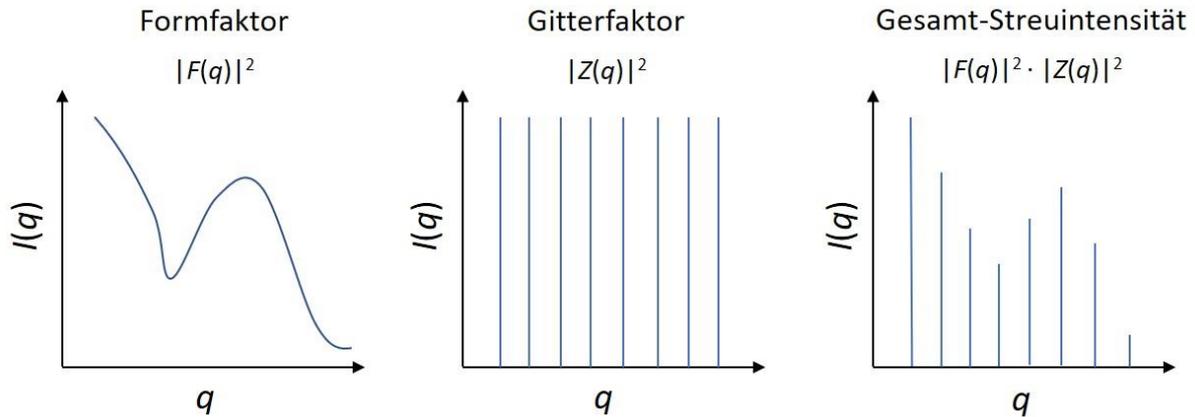


Abbildung 3.20: Schematische Darstellung des Beitrages von Form- und Gitterfaktor auf die Streuintensitätskurve eines periodisch-porösen Materials mit idealisierter, schmaler Veranschaulichung der Bragg-Reflexe. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an SMARSLY *et al.* [278] Copyright © 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Es ist bei der Auswertung der entsprechenden SAXS-Kurve allerdings zu berücksichtigen, dass in einem nicht-idealisierten, realen Material eher eine Porengrößenverteilung vorliegt, als eine konstante Porengröße. Unter der Voraussetzung, dass die Position der Poren im Material nicht mit ihrer Größe korrelieren, folgt für die Streuintensität der SAXS-Kurve das in Gleichung 11 dargestellte Verhältnis. Die $\langle \dots \rangle_N$ repräsentieren dabei die Mittelwerte der Formfaktoren $F(q)$ und $F(q)^2$ über eine Porenanzahl N .

$$I(q) \propto (\bar{\rho}_1 - \bar{\rho}_2)^2 \cdot \{ [\langle |F(q)|^2 \rangle_N \cdot |\langle F(q) \rangle_N|^2] + \langle F(q) \rangle_N^2 \cdot |Z(q)|^2 \} \quad (\text{Gl. 11})$$

Da die Formfaktoren diverser Partikel- und Porenformen bereits bekannt sind, [281] lässt sich zusammen mit einer geeigneten Software, [282,283] in der die Ausdrücke für $F(q)$ und $F(q)^2$ hinterlegt sind, eine Anpassung einer Modellkurve an die experimentell bestimmte Streukurve durchführen. Ausgehend von dieser Anpassung können anschließend Strukturparameter des porösen Materials wie der Porenabstand (Gitterkonstante) und der Porendurchmesser inklusive ihrer Varianz bestimmt werden. Über Berücksichtigung des Gitterfaktors können mit Hilfe einer geeigneten Modellfunktion auch Rückschlüsse auf Gitterstörungen im Material gezogen werden.

3.3.1 Kontrast-*Matching*

Wie in Kapitel 3.3 bereits erwähnt, werden bei der Röntgenkleinwinkelstreuung umso intensivere Streukurven erhalten, je schärfer der Dichteunterschied zweier Phasen in einem Zweiphasensystem ist. Neben einem idealen Zweiphasensystem, werden häufig auch nanoskalige Kompositmaterialien mittels SAXS untersucht, bei denen drei verschiedene Phasen zu berücksichtigen sind. Die Untersuchung von Drei- bzw. Mehrphasensystemen ist jedoch im Vergleich zu Zweiphasensystemen weniger genau, da keine eindeutige Differenzierung der einzelnen Streubeiträge jeder Phase erfolgen kann und damit strukturelle Parameter für die jeweiligen Phasen nur schwer zu bestimmen sind.^[284] Mit Hilfe eines Kontrast-*Matchings* können die Vorteile einer intrinsischen Kontrastanpassung ausgenutzt werden, um Mehrphasensysteme mittels SAXS einfacher zu untersuchen. Dabei kann der Dichteunterschied zwischen verschiedenen Materialphasen innerhalb eines Mehrphasensystems herabgesetzt werden. So wurden beispielsweise Schwefel-Kohlenstoff-Komposite in Bezug auf die räumliche Verteilung des Schwefels innerhalb der porösen Kohlenstoff-Matrix untersucht. Neben der Porenphase waren in diesem Mehrphasensystem also noch die Materialphasen der Kohlenstoff-Matrix und des intraporösen Schwefels zu berücksichtigen.^[285] Wird der Kontrast der beiden Materialkomponenten in Bezug auf die Porenphase (d. h. die Elektronendichten) verglichen, so beträgt die Streuintensität, die auf den Kontrast zwischen Kohlenstoff und Schwefel zurückzuführen ist, nur 1 % der Streuintensität, die durch den Kontrast beider Materialien in Bezug auf die Porenphase verursacht wird. Daher konnte das Schwefel-Kohlenstoff-Kompositmaterial immer noch als Zweiphasensystem behandelt werden.^[285] Auf Basis dieser Annahme konnte beispielsweise die Füllung des hexagonal geordneten Porensystems von CMK-3 mit Schwefel nachvollzogen werden. Nach vollständiger Imprägnierung des mesoporösen Porenraums verschwanden die charakteristischen Bragg-Reflexe von CMK-3 aus der Streukurve und die Gesamtstreuungsintensität nahm aufgrund des Kontrastverlustes zwischen der Kohlenstoff- und der Schwefelphase ab (Abb. 3.21, (a)).^[286] Das Konzept des Kontrast-*Matchings* wurde von PETZOLD *et al.* erweitert, um mit Hilfe der SAXS die graduelle Füllung der kubisch geordneten, mesoporösen Kohlenstoff-Matrix von CMK-8 mit Schwefel *via* Schmelzimpregnierung zu verfolgen. Dabei konnte während des gesamten Imprägnierungsprozesses die Annahme eines Zweiphasensystems aufrechterhalten werden. Dies ermöglichte eine umfassende Beurteilung des Imprägnierverhaltens von Schwefel in Bezug auf

die strukturellen Eigenschaften (Porengröße und -verteilung, sowie spezifische Oberfläche) der Wirtstruktur. Wie in Abbildung 3.21, (b) anhand der kontinuierlichen Abnahme der Streuintensität bei hohen Streuvektoren gezeigt ist, kam es bei niedrigen Schwefelbeladungen zu einer graduellen, homogenen Füllung der Mikroporen von CMK-8. Bei erhöhter Schwefelbeladung (bis zu 50 Gew.%) wurden die größeren Mesoporen der Wirtstruktur nur teilweise gefüllt, was durch die Intensitätsabnahme der auftretenden Bragg-Reflexe verdeutlicht wurde.^[285]

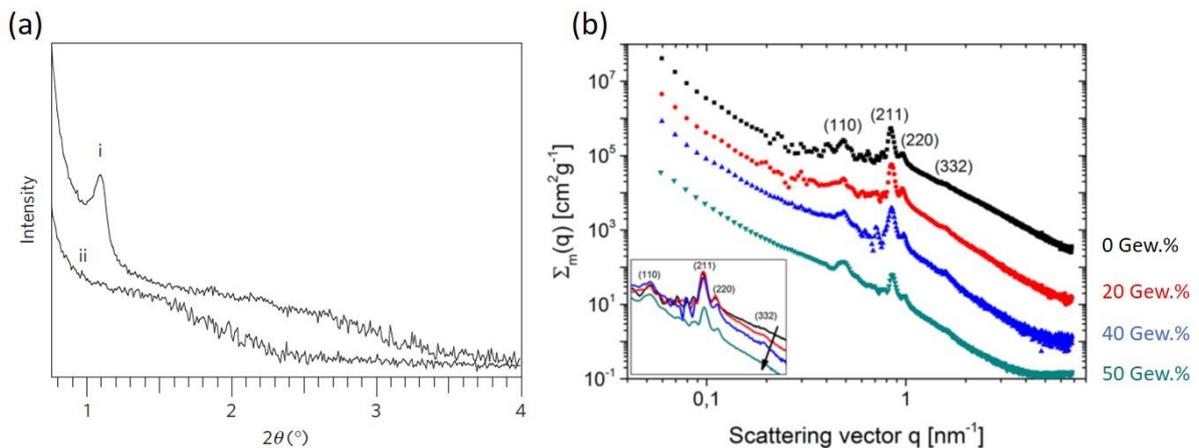


Abbildung 3.21: (a) Streukurve eines nicht imprägnierten CMK-3 (i) und eines Schwefel-Kohlenstoff-Kompositen (nach vollständiger Imprägnierung des CMK-3 mit Schwefel) (ii).^[286] (b) Streukurven von CMK-8 mit 0, 20, 40 und 50 Gew.% Schwefelbeladung. Die Streukurven sind auf die Füllichte normiert und zur Verdeutlichung um den Faktor 10 nach oben geschoben, mit Ausnahme der Streukurve, die sich auf einen Beladungsgrad von 50 Gew.% beziehen. Der Ausschnitt zeigt eine Vergrößerung der Bragg-Reflexe der nicht verschobenen Streukurven.^[285] Copyright © 2016, American Chemical Society.

Eine weitere Möglichkeit des Kontrast-*Matchings* besteht in der Verwendung von Kontrastmitteln, welche eine ähnliche Elektronen- bzw. Streudichte der zu kontrastierenden Materialphase aufweisen. Wird das Kontrastmittel im Fall poröser Materialien dazu genutzt, um die leeren Porenräume zu füllen, wird der Streuungsbeitrag der Porenphase maskiert und es resultiert im Fall eines Dreiphasensystems nach vollständigem Kontrast-*Matching* ein quasi-Zweiphasensystem. Im Fall eines idealen Zweiphasensystems mit nur einer Materialphase wird nach dem Kontrastabgleich ein quasi-Einphasensystem erhalten, was zum vollständigen Verlust der Streuintensität gemäß Gl. 9 führt. In Abbildung 3.22 ist eine schematische Darstellung eines Zweiphasensystems nach vollständigem Kontrast-*Matching* der Materialphase gezeigt. Die Füllung der Porenphase mit Kontrastmitteln ähnlicher Streudichte der Materialphase führt zu einer Aufhebung des Dichteunterschiedes beider Phasen, wodurch die Streu-

dichte entlang eines Querschnittes durch das quasi-Einphasensystem konstant verläuft. Durch die Kombination von SAXS mit variierender Beladung eines Kontrastmittels können im Vergleich zur reinen Röntgenkleinwinkelstreuung oder Physisorption zusätzliche Informationen gewonnen werden. Dazu gehören die Rauheit der Porenoberfläche, die Porenmorphologie (positive oder negative Krümmung) sowie die Porengröße.^[287]

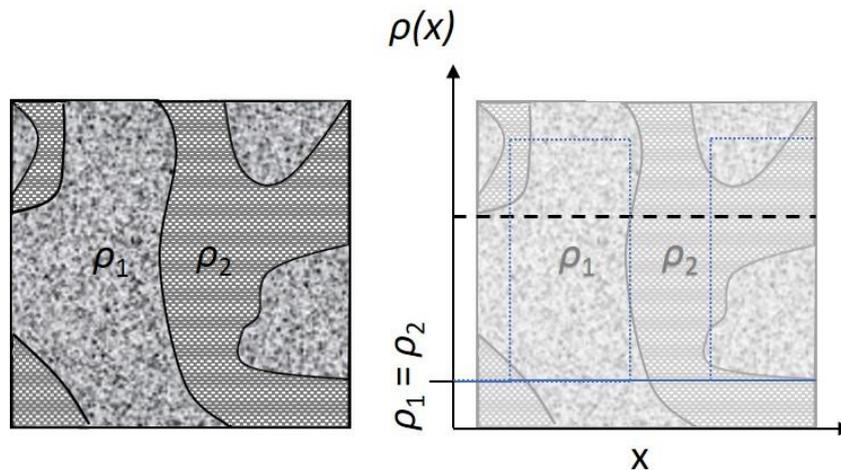


Abbildung 3.22: Schematische Darstellung eines Zweiphasensystems nach Kontrast-*Matching*. Nach Füllung der Porenphase der Dichte ρ_2 mit einem Kontrastmittel ähnlicher Streudichte ρ_1 der Materialphase liegt kein Dichteunterschied an den Grenzflächen beider Phasen mehr vor. Die Streudichte entlang eines Querschnittes (gestrichelte Linie) durch das quasi-Einphasensystem verläuft konstant. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an SMARSLY *et al.*^[278] Copyright © 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Bei SAXS-Messungen poröser Silica-Materialien werden üblicherweise mehrfach chlorierte oder bromierte Lösungsmittel mit ähnlicher Elektronendichte als Kontrastmittel verwendet. In Tabelle 3.2 sind die Elektronendichten, Siedepunkte und Dampfdrücke gängiger Kontrastmittel zum Kontrastabgleich poröser Silica-Materialien aufgeführt.^[287] Da der Dampfdruck dieser flüssigen Halogenkohlenwasserstoffe bei Raumtemperatur ausreichend hoch ist, kann deren Zugabe als Kontrastmittel zu einem porösen Material nicht nur über Lösungsmittel-imprägnierung (*incipient wetness*), sondern auch über Gasadsorption erfolgen. Auf diese Weise wurden bereits zahlreiche Silica-Materialien unterschiedlicher Porosität, wie mesoporöses geordnetes MCM-41^[288] und SBA-15,^[289–291] hierarchisch strukturiertes mikro- und mesoporöses KLE-IL-Silica^[292] oder ungeordnete, mesoporöse CPG-75 und CPG-350^[287] einem Kontrast-*Matching* unterzogen. Dabei konnte sich Dibrommethan (DBM) als Kontrastmittel besonders etablieren.

Tabelle 3.2: Elektronendichten, Siedepunkte und Dampfdrücke gängiger Kontrastmittel zum Kontrastabgleich poröser Silica-Materialien.^[287]

Substanz (Summenformel)	Elektronendichte [e ⁻ /Å ³]	Siedepunkt [°C]	Dampfdruck bei RT [hPa]
Siliciumdioxid (SiO ₂)	0.661	2230	-
Tribrommethan (CHBr ₃)	0.772	150	6.4
Dibrommethan (CH ₂ Br ₂)	0.669	97	46.2
Dibromchlormethan (CHBr ₂ Cl)	0.666	123-125	7.38
1,2-Dibromethan (C ₂ H ₄ Br ₂)	0.601	131	11.3
Bromchlormethan (CH ₂ BrCl)	0.556	69	147

In Abbildung 3.23 sind die *in situ*-Streukurven von MCM-41 und SBA-15 während der Adsorption von DBM bei verschiedenen Relativdrücken gezeigt. Mit zunehmendem Relativdruck steigt das adsorbierte Volumen von DBM an, was zu einer sukzessiven Abnahme der Streuintensität der auftretenden Bragg-Reflexe der hexagonal angeordneten Mesoporen beider Materialien führt. Die Streukurven liefern Informationen über die strukturellen Eigenschaften (Porengröße und -morphologie) der porösen Silica-Materialien als auch über den Adsorptionsmechanismus von DBM. Anhand der Intensitätsabnahme und des Verschwindens der Bragg-Reflexe bei hohen Relativdrücken wurde eine vollständige Kontrastanpassung der Porenphasen beider Materialien angenommen.

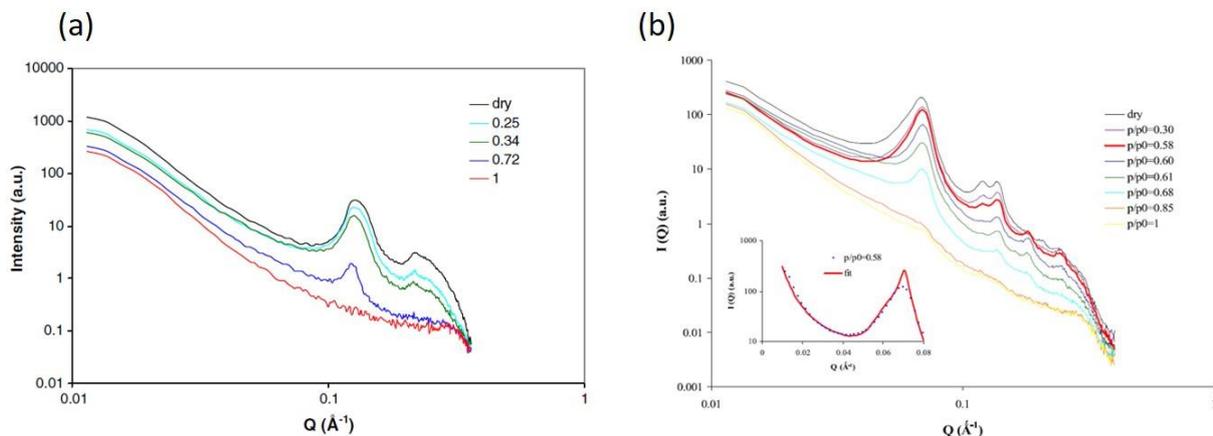


Abbildung 3.23: *In situ*-Streukurven von MCM-41^[288] (a) und SBA-15^[289] (b) während der Adsorption von DBM bei verschiedenen Relativdrücken ($p/p_0 = 0–1$). Der Ausschnitt in (b) zeigt die gefittete SAXS-Kurve bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0,49$. Copyright © 2014 Elsevier Inc. sowie Copyright © 2013, Springer Science Business Media New York.

3.4 Thermische Analyse

Unter die thermische Analyse (TA) fallen Messverfahren, bei denen die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Substanz in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen ist. Die wichtigsten Methoden der thermischen Analyse sind u. a. die Thermogravimetrie (TG), die Differenzthermoanalyse (DTA) und die dynamische Differenzkalorimetrie (DDK bzw. *differential scanning calorimetry* (DSC)). Die Kombination aus TG und DTA oder DSC fällt unter den Begriff der simultanen Thermoanalyse (STA).

Mit Hilfe der Thermogravimetrie können Rückschlüsse über die thermische Stabilität und über die chemische Zusammensetzung der Probe gezogen werden, indem die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit der Zeit und der Temperatur verfolgt wird.^[293] Dazu wird die Probe in einem temperierten Probenraum unter der Kontrolle eines Temperaturreglers erhitzt. Der Probenraum ist während der Messung mit einer definierten Gasatmosphäre gefüllt. Häufig verwendete Gase sind reines Argon, reiner Sauerstoff oder Gasgemische wie synthetische Luft (Ar:O₂, 80:20 %) und Formiergas aus Argon und Wasserstoff (Ar:H₂, 95:5 %). Die Massenänderung der Probe kann u. a. durch Zersetzung, Verdampfung oder chemische Reaktionen wie Oxidation oder Dehydrierung hervorgerufen werden und wird über eine Thermowaage registriert. Um die gasförmigen Substanzen und Zerfallsprodukte, die bei der thermischen Behandlung der Probe entstehen, zu identifizieren, wird häufig ein Massen- (MS) oder Infrarot(IR-)spektrometer an das System gekoppelt. Nach der Datenverarbeitung können die erhaltenen Massen- und Temperatur-Profile bezüglich der Massenänderung ausgewertet werden.^[294,295] In Abbildung 3.24 ist schematisch der Aufbau für thermogravimetrische Messungen gezeigt.

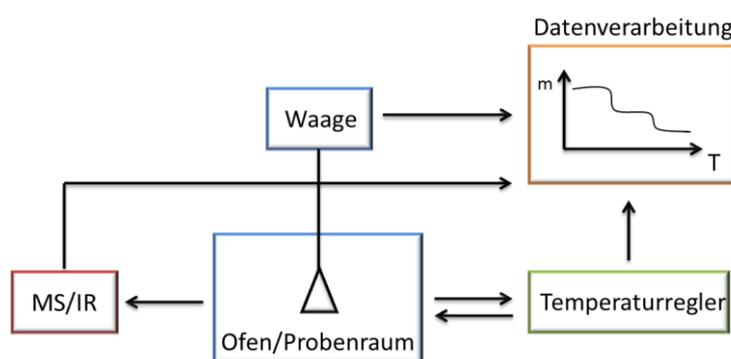


Abbildung 3.24: Schematischer Aufbau für thermogravimetrische Messungen.

Oft wird die TG in Kombination mit der DTA oder der DSC durchgeführt, wodurch zusätzlich Aussagen über die Thermodynamik (endo- oder exotherm) der Umwandlung getroffen werden können. Es lassen sich Prozesse untersuchen, die mit einer Enthalpieänderung verbunden sind, wie beispielsweise physikalische Phasenübergänge (Verdampfen/Kondensieren, Schmelzen/Gefrieren, Kristallisation und Glasübergänge) oder Umwandlungsprozesse (Zersetzung oder Bildung chemischer Substanzen). Sowohl bei der DTA als auch bei der DSC wird die Probe gegen eine Referenzsubstanz vermessen. Während der DTA befinden sich die Probe und die Referenz in derselben Probenkammer und es wird die Temperatur der Probe im Vergleich zur Temperatur der Referenz gemessen. Thermoelemente für den Proben- und Referenztiegel erzeugen abhängig von der Temperatur eine Spannung, welche als Messgröße fungiert. Die Differenz der Spannung entspricht dabei der Temperaturdifferenz beider Substanzen. Anders als bei der DTA wird während der DSC-Messung die Referenz mit Hilfe eines Heizelementes immer auf derselben Temperatur gehalten wie die Probensubstanz. Sobald eine Reaktion der Probe stattfindet, kommt es im Vergleich zur Referenz zur Temperaturänderung. Damit verändert sich der Wärmestrom zwischen Heizelement und der Probe um den Betrag der Reaktionswärme, wodurch Rückschlüsse über die Änderung der Enthalpie der Probe gezogen werden können.^[294,295]

3.4.1 Bestimmung des Phasenverhaltens von intraporösem Wasser mittels DSC

Die dynamische Differenzkalorimetrie ist eine Methode der Wahl, um das Phasenverhalten von (intraporösem) Wasser zu untersuchen. Dabei wird, wie in Kapitel 3.4 bereits beschrieben, der bei einer Phasenumwandlung auftretende Wärmestrom detektiert. Beim Schmelzen und Gefrieren von Wasser wird Energie in Form der Schmelzenthalpie (endotherm) und der Kristallisationsenthalpie (exotherm) frei. Um einen Schmelzpunkt in der DSC detektieren zu können, muss das Wasser notwendigerweise beim Gefriervorgang zuvor kristallisiert sein.

Das Phasenverhalten von intraporösem Wasser unterscheidet sich maßgeblich von dem der Volumenphase (*bulk*). Dabei hat insbesondere die Porengröße, aber auch die Oberflächenpolarität der Wirtstruktur Einfluss auf den Schmelz- und Gefrierpunkt sowie die Siede- und Kondensationstemperatur des intraporösen Wassers.^[268,296] Die Auswirkungen der räumlichen Begrenzung von Nanoporen auf die Lage der Phasengrenzen innerhalb des Phasendiagramms von Wasser ist in Abbildung 3.25 schematisch dargestellt.^[297] Im Vergleich zu Wasser in der Volumenphase verändert sich das Phasendiagramm des intraporösen Wassers

insofern, als dass die Phasengrenze zwischen fest und flüssig zu niedrigeren Temperaturen und der Phasenübergang von flüssig zu gasförmig zu niedrigeren Drücken verschoben ist. Die Verschiebung des Phasendiagramms von intraporösem Wasser ist dabei in erster Linie abhängig von der Größe der begrenzenden Pore.

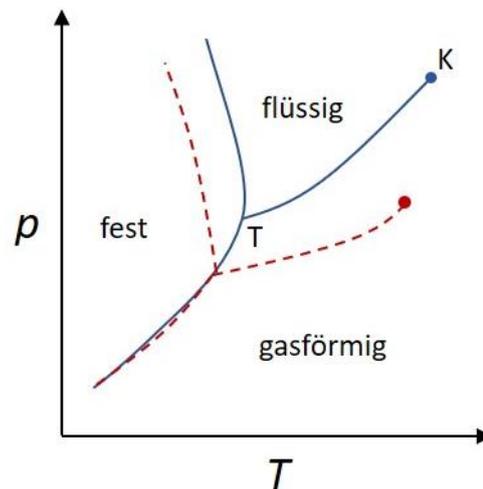


Abbildung 3.25: Schematische Darstellung des Phasendiagramms von Wasser in der Volumenphase (blau) im Vergleich zu Wasser in begrenzten Geometrien (gestrichelt rot). T = Tripelpunkt, K = kritischer Punkt. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an JÄHNERT.^[297]

Das Phasenverhalten von intraporösem Wasser in räumlicher Begrenzung von diversen porösen Materialien wurde bislang besonders an Silica-basierten Wirtstrukturen analysiert.^[298–305] Dabei wurde herausgefunden, dass der Schmelz- bzw. Gefrierpunkt des intraporösen Wassers im Vergleich zur Volumenphase bei deutlich niedrigeren Temperaturen liegt und mit geringer werdenden Porengröße der Wirtstruktur sinkt. Allerdings gibt es eine kritische Porengröße, unterhalb derer ein Phasenübergang von Gefrieren und Schmelzen nicht mehr beobachtet werden kann. Im Fall von porösen Silica-Materialien liegt diese kritische Porengröße bei etwa 3 nm.^[268,299] Eine Ursache für das Ausbleiben einer Kristallisation unterhalb einer kritischen Porengröße liegt unter anderem an einer nicht-gefrierbaren Wasserschicht, welche anhand Abbildung 3.26 schematisch in einer mit Wasser gefüllten, zylindrischen Nanopore bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes des intraporösen Wassers gezeigt ist. Es wird angenommen, dass das gefrierbare Wasser bei sehr tiefen Temperaturen innerhalb einer Nanopore unterhalb der kritischen Porengröße eher eine amorphe Eisphase oder einen glasähnlichen Zustand, als eine der kristallinen Phasen ausbildet.^[306,307]

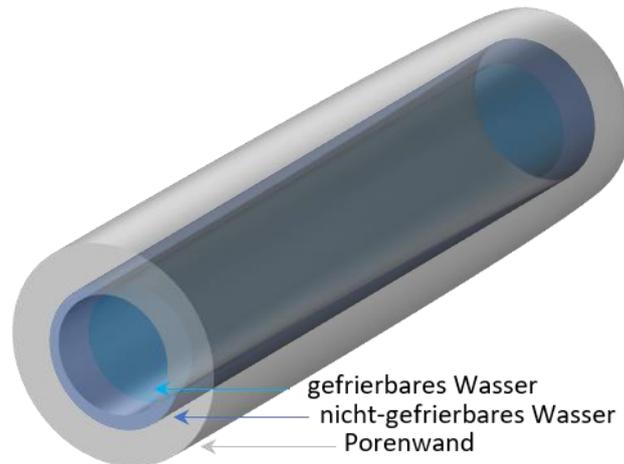


Abbildung 3.26: Schematische Darstellung der nicht- und gefrierbaren Wasserschicht innerhalb einer nanoskaligen Zylinderpore. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an MIETNER.^[268]

Während das Schmelzen von Wasser stets bei derselben Temperatur, also aus dem thermodynamischen Gleichgewicht heraus, stattfindet, ist der Gefriervorgang verzögert und tritt daher erst bei einer geringeren Temperatur auf, als es im thermodynamischen Gleichgewicht der Fall wäre. Unterhalb seines Gefrierpunktes kann Wasser als unterkühlte Flüssigkeit in einem metastabilen Zustand vorliegen, die nach einer gewissen Zeit oder unterhalb einer gewissen Temperatur spontan zu Eis kristallisiert. Das Gefrieren von Wasser zu Eis ist dabei abhängig von der Keimbildungsgeschwindigkeit kleinster Eiskristalle. Im Fall von intraporösem Wasser in mesoporösen Silica-Materialien wurde beobachtet, dass im Vergleich zur Volumenphase keine willkürliche Unterkühlung des Wassers auftritt. Die poröse Silica-Matrix könnte daher als Kristallisationskeim für das Gefrieren von Wasser dienen und die Verzögerung durch Erhöhung der Keimbildungsgeschwindigkeit minimieren.^[268]

Für die Bestimmung des Schmelz- bzw. Gefrierpunktes intraporösen Wassers wird in der Literatur häufig das Maximum der Schmelz- bzw. Gefrierkurve herangezogen.^[299,302] Da das Peakmaximum proportional zur eingestellten Heizrate ist, wäre es allerdings sinnvoller, auf eine von der Heizrate unabhängige Größe zurückzugreifen, nämlich der *onset*-Temperatur. Diese beschreibt den Beginn der Phasenumwandlung und tritt auch bei unterschiedlichen Heizraten bei derselben Temperatur auf. Die Bestimmung des Peakmaximums von intraporösem Wasser wird in der Literatur mit dem Auftreten einer Porengrößenverteilung der Wirtstruktur begründet.^[299] Diese führt dazu, dass die Phasenübergänge von Wasser in

Abhängigkeit des Porendurchmessers in der Porengrößenverteilung bei geringfügig unterschiedlichen Temperaturen stattfinden. Im Fall eines porösen Wirtmaterials mit einer eher breiten Porengrößenverteilung wäre die Bestimmung des Schmelz- bzw. Gefrierpunktes von Wasser über die *onset*-Temperatur fehlerbehaftet. Da das Peakmaximum aber zusätzlich von der verwendeten Heizrate beeinflusst wird, sollte bei porösen Matrices mit enger Porengrößenverteilung auf die *onset*-Temperatur zur Bestimmung der Phasenumwandlung inraporösen Wassers zurückgegriffen werden.

3.5 Elektronenmikroskopie

Unter Elektronenmikroskopie versteht sich der Überbegriff für bildgebende Verfahren, die im Gegensatz zu konventionellen Mikroskopen nicht auf Licht, sondern auf Elektronenstrahlen basieren. Durch magnetische Linsen wird der Elektronenstrahl in Elektronenmikroskopen fokussiert und auf die zu untersuchende Probe gelenkt. Die erzielbare Auflösung ist dabei in erster Linie abhängig von der gewählten Beschleunigungsspannung und ist in der Regel mehrere Größenordnungen höher im Vergleich zu konventionellen Lichtmikroskopen, wodurch auch kleinste Objekte im Nanometerbereich darzustellen sind.^[308]

In Abhängigkeit davon, ob für die Bildgebung rückgestreute oder durch die Probe hindurch gestrahlte Elektronen verwendet werden, wird zwischen Reflexion oder Transmission differenziert. Eine weitere Unterteilung der Elektronenmikroskope erfolgt dahingehend, ob die zu untersuchende Probe durch den Elektronenstrahl abgerastert wird oder ob Ruhebilder eines Probenausschnitts aufgenommen werden.^[308] In der vorliegenden Arbeit wurden raster- und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von porösen Silica- als auch Kohlenstoff-Materialien erstellt, um Aufschluss über die vorliegende Partikelmorphologie sowie über die Porenstruktur der porösen Materialien zu erhalten.

3.5.1 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird der von einer Elektronenquelle (Feldemissionskathode oder Glühkathode) erzeugte Elektronenstrahl (Primärstrahl) mit Hilfe von Magnetspulen und elektromagnetischen Linsen fokussiert und über die zu untersuchende Probe gerastert, wobei es zu charakteristischen Wechselwirkungen zwischen den beschleunigten Elektronen und der Probenoberfläche kommt. Damit der fokussierte

Elektronenstrahl nicht mit Molekülen oder Atomen aus der Luft wechselwirkt, findet die Messung im Hochvakuum statt. Nach dem Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probenoberfläche kommt es zu elastischen und unelastischen Streuprozessen. Meistens ist ein Elektron des Primärstrahls an einer Vielzahl dieser Prozesse involviert, bevor es die Probe wieder verlässt oder im Material absorbiert wird. Die emittierten Elektronen können in Sekundärelektronen, rückgestreute Elektronen und Auger-Elektronen unterteilt werden.^[309] Die detektierten Signale werden als Grauwertinformationen transferiert und aus den resultierenden Kontrasten wird mit Hilfe eines Computers anschließend ein Bild erzeugt. Durch Detektion der Sekundärelektronen, welche durch unelastische Stöße der eingestrahlten Elektronen mit der Probenoberfläche resultieren, können Rückschlüsse über die Topografie der Probe gezogen werden. Eine Detektion der durch elastische Wechselwirkungen rückgestreuten Elektronen liefert hingegen Informationen über die Verteilung verschiedener Materialien im Bild, da Elemente mit höherer Ordnungszahl ein größeres Streuvermögen besitzen.^[308]

Wie zuvor bereits kurz angedeutet, ist der Sekundärelektronenkontrast für die Topografie der zu untersuchenden Probe von zentraler Bedeutung. Die Quantität an Sekundärelektronen, welche durch unelastische Streuprozesse entstehen, ist dabei stark abhängig von dem Neigungsgrad der Probenoberfläche und von der Materialzusammensetzung der Probe. Je flacher der Winkel, desto größer ist die Anzahl der detektierten Elektronen, wodurch Detektor zugeneigte Flächen heller als Detektor abgeneigte Flächen erscheinen und sich eine Schattenbildung ergibt. In Kombination mit der großen Tiefenschärfe des Elektronenstrahls sind erwähnte Effekte die Voraussetzung für topographische Aufnahmen, aus denen Erkenntnisse über die Morphologie und Geometrie der Probenoberfläche gewonnen werden können.^[308]

Für rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen muss die zu untersuchende Probe vakuumstabil und elektrisch leitend sein, da es sonst zu Aufladungseffekten kommen kann. Positive Aufladungen der Probe können die Sekundärelektronen verlangsamen und führen zu einer Verdunklung der Probenoberfläche im aufgeladenen Bereich. Eine negative Aufladung der Probe kann dagegen eine erleichterte Emission der Sekundärelektronen hervorrufen und führt somit zu einem helleren Bild. Diese Aufladungseffekte können vermieden werden, indem Isolatoren mit leitenden Materialien, wie beispielsweise Graphit oder Gold beschichtet werden.^[308]

3.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist ein häufig angewandtes, bildgebendes Verfahren, bei dem durch eine Probe hindurch gestrahlte Elektronen detektiert werden. Unter Verwendung von deutlich höheren Beschleunigungsspannungen können kleinste Objekte mit einer Auflösung unterhalb eines Nanometers dargestellt werden, ausreichend, um in den Bereich der atomaren Struktur der Festkörper vorzudringen. Die Messungen finden auch bei der Transmissionselektronenmikroskopie im Hochvakuum statt, allerdings werden die Elektronen weitaus schneller beschleunigt. Anders als bei der Rasterelektronenmikroskopie kommt es daher nicht nur zu oberflächlichen Wechselwirkungen der Elektronen mit der zu untersuchenden Probe, sondern die beschleunigten Elektronen durchdringen die Probe vollständig. Durch Streuungs- und Beugungsprozesse der Elektronen resultieren auf diese Weise verschiedene Kontrastarten: Streuabsorptionskontrast, Beugungskontrast und Phasenkontrast.^[308,310]

Der Streuabsorptionskontrast basiert auf der Streuung von Elektronen an der Probe und ist proportional zur Dicke des zu untersuchenden Materials, wodurch dieser Kontrast auch als Dickenkontrast bekannt ist. Ein weiteres Phänomen des Streuabsorptionskontrastes wird als Materialkontrast bezeichnet. Liegen Bereiche mit Elementen unterschiedlicher Ordnungszahl im Material vor, so erscheinen Bereiche mit höherer Ordnungszahl aufgrund des erhöhten Streuvermögens schwererer Elemente im Transmissionselektronenmikroskop dunkler als Bereiche mit leichteren Elementen.^[308,311]

Der Beugungskontrast tritt bei kristallinen Proben auf, bei denen die Bragg-Gleichung (Gl. 7) erfüllt ist. Analog zur Röntgenstrahlung in der Röntgendiffraktometrie werden die Elektronen an den Netzebenen geordneter Strukturen gebeugt. Über den Beugungskontrast können Rückschlüsse über die periodischen Eigenschaften der Kristallstruktur gezogen werden, aber auch Kristallbaufehler, die zu einer lokalen Veränderung der Beugungseigenschaften führen, aufgedeckt werden.^[311] Bei der standardmäßig angewandten Hellfeldabbildung werden die gebeugten Elektronen allerdings durch die Kontrastblende absorbiert, sodass Bereiche, die vermögen Elektronen intensiv zu beugen, deutlich dunkler im Transmissionselektronenmikroskop erscheinen.

Der Phasenkontrast resultiert aus einer Phasenverschiebung, die der Elektronenstrahl beim Durchtritt durch die Probe erfährt. Aufgrund von Interferenz der phasenverschobenen Strahlung des Primärstrahls mit den ungebeugten Elektronenstrahlen erscheinen die entsprechenden Bereiche im Transmissionselektronenmikroskop dunkler bzw. heller. Eine entsprechende Ausrichtung der Blende ermöglicht eine Kontrolle über die Anzahl der Beugungsreflexe, welche für die Abbildung herangezogen werden sollen. Die Erfassung eines Beugungsreflexes neben dem Primärstrahl, führt zur Abbildung von Atom- und Netzebenenabständen. Werden mehrere Beugungsreflexe erfasst, können auf diese Weise Kristallgitter abgebildet werden.^[308,311]

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Mesoporöse Silica-Materialien und Standard-Charakterisierung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neben MCM-41- auch SBA-15- und KIT-6-Silica-Materialien mit unterschiedlichen Porengrößen über Hydrothermalsynthesen gemäß dem LCTM (s. Kapitel 1.4) dargestellt. Während der Porendurchmesser in den MCM-41-Silica-Phasen unter Verwendung von Alkyltrimethylammonium-Tensiden mit unterschiedlichen Kohlenwasserstoffkettenlängen variiert wurde, erfolgte eine gezielte Einstellung der Porengröße in den mit dem Triblock-Copolymer P123 templatisierten SBA-15- und KIT-6-Silica-Materialien durch Variation der Synthesetemperatur. Im Folgenden werden die verwendeten Alkyltrimethylammonium-Tenside gemäß ihrer Alkylkettenlänge mit C_{xx}TAB abgekürzt, wobei C_{xx} für die Anzahl der Kohlenstoffatome steht, während die Synthesetemperatur mit XX (in °C) in den Abkürzungen der SBA-15-XX und KIT-6-XX-Silica-Proben enthalten ist. Im Anschluss an die Synthese der jeweiligen Kompositmaterialien wurden die eingesetzten Endotemplate durch Calcination entfernt, um eine Charakterisierung der mesostrukturierten Poren zu ermöglichen. In den nachfolgenden Abschnitten werden repräsentative Röntgenpulverdiffraktogramme, Stickstoff-Physisorptionsisothermen sowie REM- und TEM-Aufnahmen der verschiedenen Silica-Materialien vorgestellt und diskutiert. Während die MCM-41-Phasen hauptsächlich als Referenzmaterialien fungierten, wurden sowohl die SBA-15- als auch die KIT-6-Materialien als Silica-Quelle für die pseudomorphe Transformation zu MCM-41 verwendet. Zum Vergleich zu den pseudomorph transformierten Produkten der beiden Ausgangssilica-Materialien wurden physikalische Mischungen aus SBA-15 bzw. KIT-6 und MCM-41 hergestellt und analog zu den reinen Silica-Phasen charakterisiert. Daraufhin wurden sowohl die reinen Silica-Materialien als auch die physikalischen Mischungen mit Wasser imprägniert, um das Phasenverhalten des intraporösen Wassers mittels Tieftemperatur-DSC-Messungen zu analysieren. Im Fokus der vorliegenden Arbeit stand die Aufklärung des Mechanismus' der pseudomorphen Transformation von SBA-15 und KIT-6 zu MCM-41, die durch Variation ausgewählter Synthese- und Strukturparameter (Synthesezeit, Tensidkonzentration, -kettenlänge und Mesoporendurchmesser im Ausgangssilica-Material) erfolgte. Anschließend wurden nicht, partiell und vollständig transformierte Materialien als Exo-

template für die Synthese nanoporöser Kohlenstoff-Materialien eingesetzt, um einerseits neuartige Kohlenstoffsysteme mit besonderer Porosität zu erhalten, und um andererseits den Transformationsmechanismus von SBA-15 und KIT-6 zusätzlich auf einem indirekten Weg zu untersuchen.

4.1.1 MCM-41-Referenzmaterialien

Es wurden insgesamt fünf MCM-41-Referenzmaterialien hergestellt, die sich durch den Einsatz von Alkyltrimethylammonium-Tensiden mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen in ihrer Porengröße unterscheiden. Unter Verwendung von C₁₆TAB als SDA wurden zwei unterschiedliche Synthesestrategien von MCM-41 verfolgt (s. Kapitel 7.2.1), um den Einfluss auf die porösen Eigenschaften des Produktes zu untersuchen. Die Materialien MCM-41-C₁₂ bis -C₁₈ wurden nach einer optimierten Synthese von BRIELER *et al.*^[312] hergestellt, in der ein Gemisch aus Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH) und NaOH als Base und Siliciumdioxid (*fumed silica*) als Silica-Quelle fungierte. Die hydrothermale Behandlung dieser Materialien fand bei einer Temperatur von 140 °C für 24 Stunden statt. Das Material MCM-41-C₁₆^{*} wurde stattdessen unter Verwendung von Ammoniak-Lösung als Base und TEOS als Silica-Präkursor über eine Hydrothermalsynthese bei 100 °C für 48 Stunden erhalten.^[313,314] In Abbildung 4.1 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme (PXRDs) dieser Materialien anhand von zwei verschiedenen Darstellungen gegenüber gestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde einerseits für die Ordinate eine logarithmische Skalierung gewählt, in der die einzelnen PXRDs um einen konstanten Beitrag entlang der Ordinate verschoben sind. Andererseits erfolgte zur besseren Veranschaulichung der Reflexlagenverschiebung im Zuge der Variation der Porengröße eine Normalisierung der Ordinate auf den jeweiligen (100)-Reflex der Materialien. Alle auftretenden Reflexe wurden mit den Millerschen Indizes indiziert.

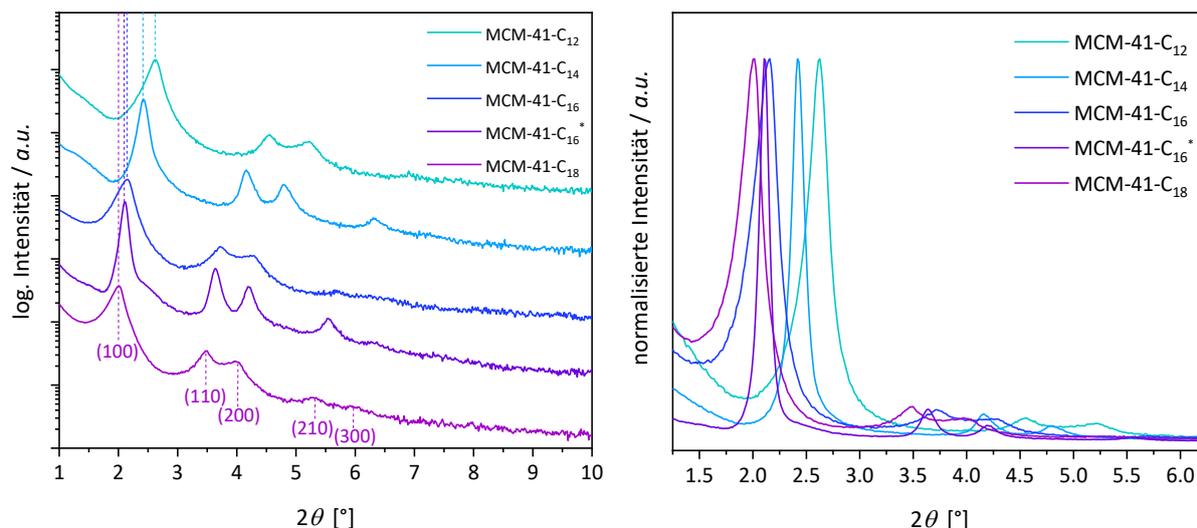


Abbildung 4.1: PXRDs der verschiedenen MCM-41-Silica-Materialien (MCM-41-C₁₂ bis MCM-41-C₁₈) in logarithmischer Darstellung der Ordinate (links) und in normalisierter Darstellung des (100)-Reflexes (rechts).

Für alle dargestellten MCM-41-Referenzmaterialien sind fünf Reflexe mit abnehmender Intensität zu erkennen, die als (100), (110), (200), (210) und (300) indiziert werden konnten. Das Auftreten dieser Reflexabfolge deutet auf eine 2D-hexagonale Anordnung von zylindrischen Mesoporen der Raumgruppe $p6mm$ hin, wie durch den Vergleich mit einem Referenzdiffraktogramm von MCM-41 (s. Kapitel 1.4.1) ersichtlich ist. Des Weiteren wurde eine Verschiebung der Reflexlage in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge des eingesetzten Tensids beobachtet, welche für den (100)-Reflex anhand von gestrichelten Linien in Abbildung 4.1 (links) dargestellt ist. Die Reflexlagenverschiebung ist anhand der normalisierten Auftragung des (100)-Reflexes (Abb. 4.1, rechts) und anhand der Auflistung der Reflexlagen in Tabelle 4.1 noch deutlicher zu erkennen. Mit zunehmender Alkylkettenlänge des Tensids verschiebt sich die Lage des intensiven (100)-Reflexes von $2.62^\circ 2\theta$ zu $2.01^\circ 2\theta$, was einer Änderung des Netzebenenabstandes d_{100} von 3.37 nm auf 4.40 nm entspricht. Die Zunahme des Netzebenenabstandes mit steigender Kohlenwasserstoffkettenlänge des SDA ist mit einer Vergrößerung der Porengröße im Material zu erklären. Bei dem Vergleich der beiden mit C₁₆TAB templatisierten Materialien (Abb. 4.1, links) fällt auf, dass nicht nur der (100)-Reflex, sondern auch die Reflexe höherer Ordnung beim MCM-41-C₁₆* intensiver und weniger überlagert sind. Das Auftreten dieser ausgeprägten Reflexabfolge deutet in erster Linie auf eine besonders gut ausgeprägte langreichweitige, hexagonale Porenanordnung im Material hin. In Tabelle 4.1 sind neben den Millerschen Indizes (hkl) auch die Reflexlagen und die berechneten

Netzebenenabstände (d -Werte) aller in den PXRDs auftretenden Reflexe der verschiedenen MCM-41-Referenzmaterialien aufgeführt.

Tabelle 4.1: Übersicht der Millerschen Indizes (hkl), Reflexlagen (Pos.) und d -Werte der Reflexe aus den PXRDs der verschiedenen MCM-41-Silica-Materialien. Die PXRDs wurden mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Röntgenstrahlung aufgezeichnet.

(hkl)	MCM-41-C ₁₂		MCM-41-C ₁₄		MCM-41-C ₁₆		MCM-41-C ₁₆ *		MCM-41-C ₁₈	
	Pos. [° 2 θ]	d -Wert [nm]	Pos. [° 2 θ]	d -Wert [nm]	Pos. [° 2 θ]	d -Wert [nm]	Pos. [° 2 θ]	d -Wert [nm]	Pos. [° 2 θ]	d -Wert [nm]
(100)	2.62	3.37	2.42	3.65	2.15	4.11	2.11	4.19	2.01	4.40
(110)	4.55	1.94	4.16	2.13	3.72	2.38	3.64	2.43	3.48	2.54
(200)	5.22	1.69	4.79	1.84	4.27	2.07	4.21	2.10	3.99	2.22
(210)	6.93	1.27	6.32	1.40	5.70	1.55	5.55	1.59	5.30	1.67
(300)	7.77	1.14	7.22	1.23	6.49	1.37	6.37	1.39	5.97	1.48

In Abbildung 4.2 sind die Stickstoff-Physisorptionsisothermen und die zugehörigen Porengrößenverteilungen der MCM-41-Silica-Materialien dargestellt. Auffällig ist, dass bei einigen Materialien im Relativdruckbereich von über $p/p_0 = 0.95$ eine spontane Zunahme des adsorbierten Volumens auftritt, welche auf eine unspezifische Kondensation des Adsorptivs in den interpartikulären Zwischenräumen der Pulverpackungen zurückgeführt werden kann. Die Pulverpackung kann von Material zu Material variieren, weshalb nicht alle dargestellten MCM-41-Silica-Phasen diese unspezifische Kondensation bei sehr hohen Relativdrücken aufweisen. Nichtsdestotrotz ist eindeutig zu erkennen, dass alle MCM-41-Materialien den typischen Verlauf einer Typ-IV-Isotherme für mesoporöse Adsorbentien aufweisen und dass der darin auftretende, charakteristische Kapillarkondensationsschritt mit zunehmender Alkylkettenlänge des verwendeten Tensids zu höheren Relativdrücken verschoben ist ($p/p_0 = 0.25$ für MCM-41-C₁₂, $p/p_0 = 0.40$ für MCM-41-C₁₈). Dies liegt ebenfalls in dem größeren Porendurchmesser bei der Verwendung von langkettigen Alkyltrimethylammonium-Tensiden begründet. Weiterhin ist ersichtlich, dass neben der Verschiebung des Kapillarkondensationsschrittes mit zunehmender Alkylkettenlänge auch ein immer weniger deckungsgleicher Verlauf der Adsorptions- und Desorptionszweige resultiert. Während die Materialien MCM-41-C₁₂ bis -C₁₄ den reversiblen Verlauf der Typ-IV(b)-Isotherme aufweisen, zeigen die etwas großporigeren Materialien MCM-41-C₁₆ bis -C₁₈ durch das Auftreten einer schmalen H1-

Hysterese den typischen Verlauf einer Typ-IV(a)-Isotherme. Im Fall von MCM-41-C₁₆ bis -C₁₈ liegt das Auftreten der Hysterese in der verzögerten Kondensation aufgrund der gehemmten Nukleation und der Ausbildung metastabiler Adsorptionsfilme (s. Kapitel 3.1.2) begründet und deutet darauf hin, dass diese Materialien Poren mit einem Durchmesser von über 4 nm besitzen. Diese Annahme kann durch die Porengrößenverteilungen der Materialien bestätigt werden (Abb. 4.2, rechts). Außerdem ist anhand der einheitlich schmalen Porengrößenverteilungen ersichtlich, dass gemäß den Erwartungen für alle Materialien eine monomodale Verteilung von Mesoporen vorliegt und dass eine um zwei Kohlenstoffatome längere Alkylkette des Tensids zu einem MCM-41-Referenzmaterial mit ca. 0.3 nm größeren Poren führt. Auf diese Weise wurden mesoporöse MCM-41-Referenzmaterialien mit Porengrößen zwischen 3.4 nm und 4.4 nm erhalten. Sowohl die Porengröße als auch die Tensid-basierte Porengrößenveränderung stehen in Übereinstimmung mit der bekannten Literatur.^[39,115]

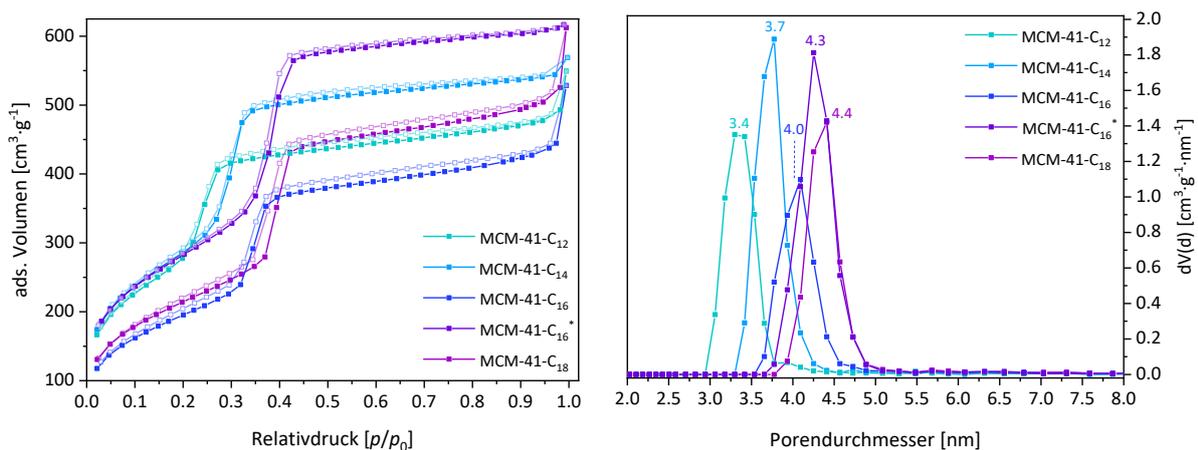


Abbildung 4.2: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) der verschiedenen MCM-41-Silica-Materialien (MCM-41-C₁₂ bis MCM-41-C₁₈).

Mit Hilfe des Netzebenenabstandes d_{100} aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm und dem Porendurchmesser D_{Pore} kann über geometrische Zusammenhänge (Abb. 4.3) die Porenwandstärke h_{hex} der Silica-Materialien bestimmt werden. Dazu muss zunächst die Gitterkonstante a_{100} für das 2D-hexagonale Porensystem (Gl. 12) berechnet werden.

$$a_{100} = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (\text{Gl. 12})$$

Der geometrische Zusammenhang zwischen der Gitterkonstanten, dem Netzebenenabstand, der Porenwandstärke und dem Porendurchmesser ist schematisch in Abbildung 4.3 beschrieben. Demnach entspricht die Gitterkonstante dem kürzesten Abstand zweier benachbarter Zylinderporen, entweder vom Zentrum oder von der Porenwand der einen Pore zum Zentrum bzw. zur Porenwandrand der anderen.

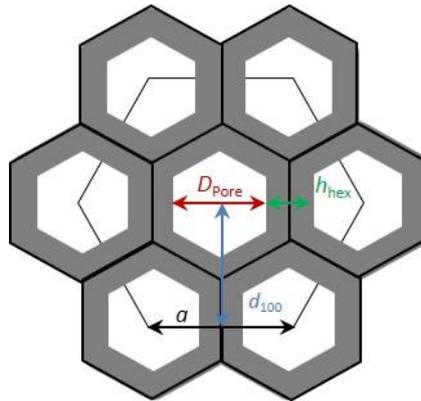


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des geometrischen Zusammenhangs zwischen der Gitterkonstante a_{100} , dem Netzebenenabstand d_{100} , der Porenwandstärke h_{hex} und dem Porendurchmesser D_{Pore} in einem hexagonalen Porensystem.

Da sowohl der Porendurchmesser D_{Pore} als auch die Gitterkonstante a_{100} der Silica-Materialien bekannt sind, kann nun die Wandstärke h_{hex} des hexagonalen Porensystem als Differenz der beiden Größen berechnet werden:

$$h_{\text{hex}} = a_{100} - D_{\text{Pore}} \quad (\text{Gl. 13})$$

Für die dargestellten MCM-41-Referenzmaterialien ergeben sich über diesen Zusammenhang Porenwandstärken zwischen 0.49 nm und 0.75 nm, die im Vergleich zu anderen literaturbekannten MCM-41-Silica-Phasen vergleichsweise gering sind.^[39,43,115,268,312,314] Die zugrundeliegende Ursache ist an dieser Stelle nicht abschließend geklärt, könnte aber neben gewissen Unterschieden in den Reaktionsbedingungen während der Synthese auch auf Variationen in der Porenwandstärkenbestimmung (z. B. direkte Ausmessung aus TEM-Bildern) zurückgeführt werden. In der folgenden Tabelle sind neben dem Netzebenenabstand, der berechneten Gitterkonstante und der Porenwandstärke auch der mittlere Porendurchmesser, die

spezifische BET-Oberfläche und das spezifische Porenvolumen der dargestellten MCM-41-Materialien zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD und N₂-Physisorption der verschiedenen MCM-41-Silica-Materialien.

Proben- bezeichnung	d_{100} [nm]	a_{100} [nm]	D_{Pore} [nm]	h_{hex} [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{Pore} [cm ³ ·g ⁻¹]
MCM-41-C ₁₂	3.37	3.89	3.4	0.49	1026	0.763
MCM-41-C ₁₄	3.65	4.21	3.7	0.51	1064	0.842
MCM-41-C ₁₆	4.11	4.75	4.0	0.75	718	0.688
MCM-41-C ₁₆ *	4.19	4.84	4.3	0.54	1026	0.959
MCM-41-C ₁₈	4.40	5.08	4.4	0.68	777	0.813

Beim Vergleich der Materialien MCM-41-C₁₂ bis -C₁₈ kann trotz zunehmender Porengröße innerhalb der Reihe kein einheitlicher Trend bezüglich der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens beobachtet werden. Unter der Annahme einer vergleichbaren Porosität wäre aufgrund des zunehmenden Porendurchmessers theoretisch eine Abnahme der spezifischen Oberfläche und eine Zunahme des Porenvolumens zu erwarten gewesen. Aus der Ermittlung der Porositätswerte geht hervor, dass die Materialien MCM-41-C₁₂ und -C₁₄ verbesserte Eigenschaften in Bezug auf ihre Porosität aufweisen als ihre etwas großporigeren Analoga MCM-41-C₁₆ und -C₁₈. Dieses bereits in anderen Arbeiten^[268] beobachtete Phänomen könnte in der optimierten Anpassung der Tensidkonzentration (cmc_2) innerhalb der Synthese von MCM-41-C₁₂ und -C₁₄ (s. Kapitel 7.2.1) begründet liegen.

Der Vergleich der beiden mit C₁₆TAB templatisierten Materialien macht deutlich, dass MCM-41-C₁₆* gegenüber MCM-41-C₁₆ nicht nur eine langreichweitigere Porenanordnung (Abb. 4.1), sondern auch deutlich verbesserte Porositätseigenschaften aufweist (Tab. 4.2). Der Porendurchmesser von MCM-41-C₁₆* ähnelt mit 4.3 nm allerdings eher dem MCM-41-C₁₈, was auf die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen während der Synthese zurückgeführt werden kann. Zwar finden beide Synthesemethoden im basischen Milieu mit quartären Ammonium-Tensiden statt, wodurch in beiden Fällen von elektrostatischen Wechselwirkungen der Kategorie S⁺I⁻ (Abb. 1.9, Pfad (a)) zwischen der Silica-Spezies und den Kopfgruppen der Tenside ausgegangen werden kann, allerdings wird bei der Synthesemethode von

BRIELER *et al.*^[312] statt dem klassischen Silica-Präkursor TEOS, pyrogenes Siliciumdioxid (*fumed silica*) verwendet. Dieses besteht aus amorphen, agglomerierten Siliciumdioxid-Partikeln und besitzt aufgrund der Hochtemperaturbehandlung während des Herstellungsprozesses kaum Oberflächenfunktionalitäten, worüber sich auch die Hydrophobizität dieses Materials erklären lässt. Aufgrund des bereits bestehenden, kondensierten Siliciumdioxid-Netzwerkes muss in der Synthese von MCM-41 ausgehend von dieser Silica-Quelle daher zunächst eine partielle Auflösung erfolgen, welche unter dem Einsatz von TEOS nicht notwendig ist. Neben der Wahl des Silica-Präkursors haben natürlich auch der pH-Wert der Reaktionslösung sowie die Dauer und Temperatur der hydrothermalen Behandlung Einfluss auf die Eigenschaften des Silica-Materials (s. Kapitel 1.2). Im genannten Beispiel scheint eine längere Hydrothermalsynthese (48 gegenüber 24 Stunden) bei etwas niedrigeren Temperaturen (100 statt 140 °C) und unter Abwesenheit von Natriumionen zu MCM-41-Materialien mit optimierten Porositätseigenschaften zu führen.

In Abbildung 4.4 und 4.5 sind REM- und TEM-Aufnahmen der beiden mit C₁₆TAB templatisierten MCM-41-Materialien in verschiedenen Auflösungen dargestellt. Aus den REM-Aufnahmen von MCM-41-C₁₆ geht zwar stellenweise eine hexagonale Partikelmorphologie hervor, allerdings sind die bis zu einigen Mikrometergroßen Partikel untereinander stark agglomeriert (Abb. 4.4, links). Dies liegt vermutlich, wie zuvor bereits erwähnt, in der Beschaffenheit der Silica-Quelle während der Synthese begründet. Das aus agglomerierten Partikeln bestehende *fumed silica* könnte durch bereits vorhandene Kondensationskeime eine unstrukturierte Partikelmorphologie begünstigen. In den TEM-Aufnahmen der Probe MCM-41-C₁₆ (Abb. 4.4, rechts) konnten trotz einheitlicher Porengröße des Materials (Abb. 4.2, rechts) nur wenige Bereiche mit hexagonaler Porenanordnung gefunden werden. Entgegen der Korrelation zwischen Kristallstruktur und äußerem Habitus besitzt die Probe MCM-41-C₁₆* keine hexagonale Partikelmorphologie, sondern besteht vielmehr aus agglomerierten Silica-Partikeln mit undefinierter Partikelform (Abb. 4.5, links). Für dieses Material konnte in den TEM-Aufnahmen allerdings ein höherer Ordnungsgrad der Mesoporen nachgewiesen werden (Abb. 4.5, rechts). Im Vergleich zu Physisorptionsmessungen oder gar Röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen können elektronenmikroskopische Aufnahmen allgemein zwar weniger repräsentative Ergebnisse für die gesamte Probe liefern, jedoch deuteten intensivere und weniger überlagerte Reflexe in dem Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe

MCM-41-C₁₆* (Abb. 4.1) bereits auf eine höhere Porenordnung im Vergleich zu den anderen MCM-41-Materialien der Reihe hin, was mit den TEM-Aufnahmen zusätzlich bestätigt wurde.

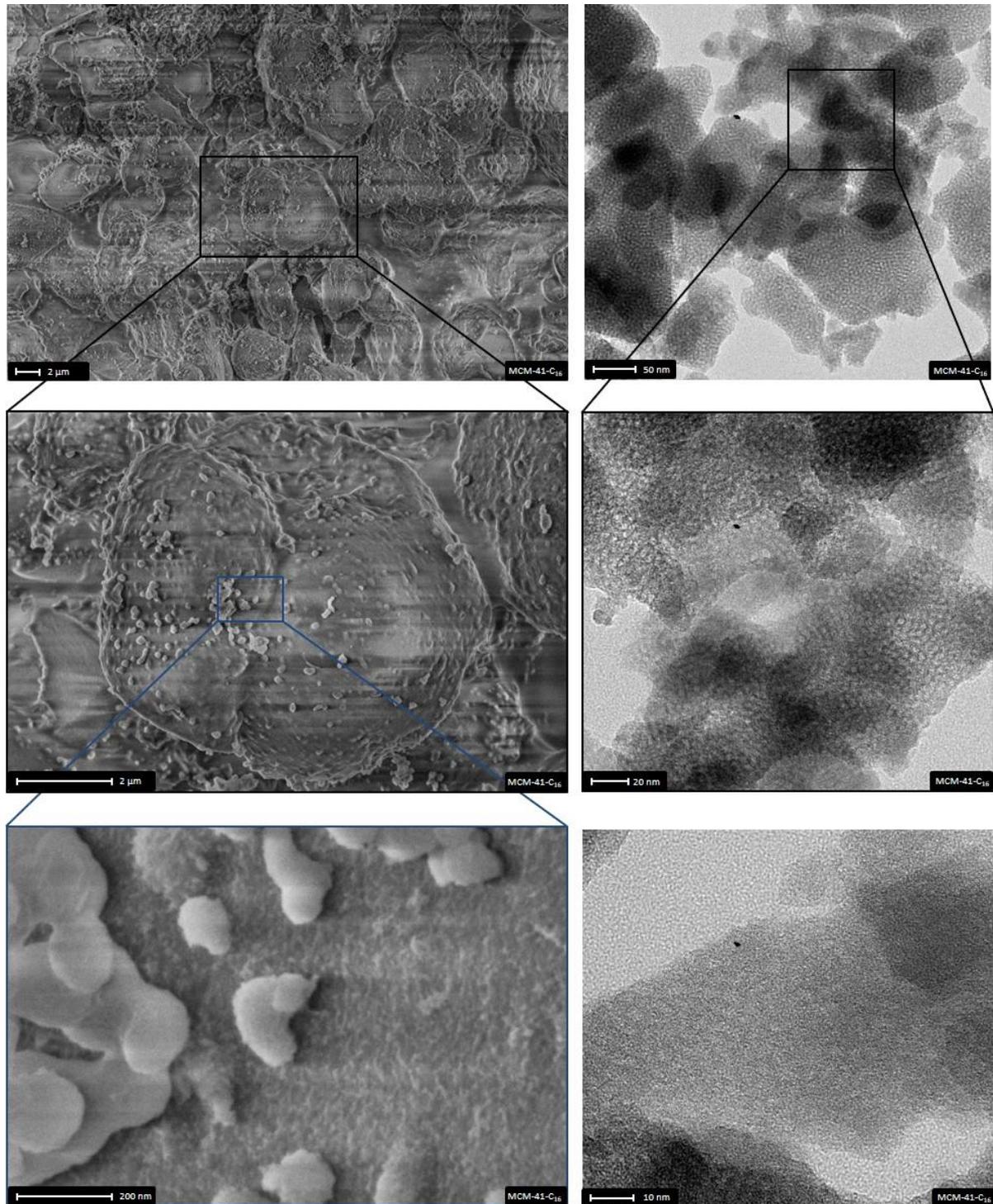


Abbildung 4.4: REM- (links) und TEM-Aufnahmen (rechts) mit verschiedenen Auflösungen von MCM-41-C₁₆. Die schwarz bzw. blau markierten Stellen zeigen denselben Ausschnitt der Aufnahme in höherer Auflösung. Maßstabbalken sind innerhalb der Bilder angegeben.

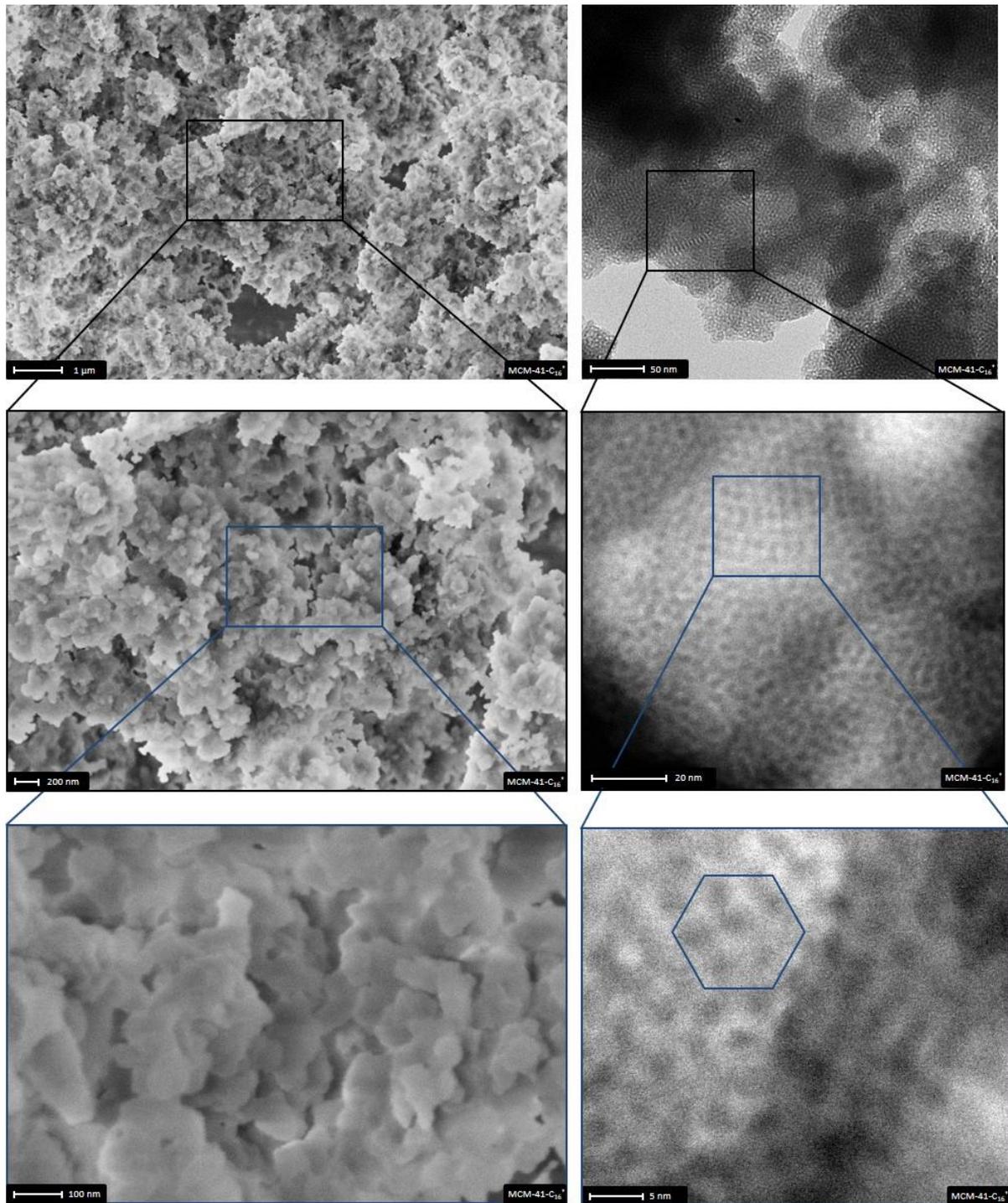


Abbildung 4.5: REM- (links) und TEM-Aufnahmen (rechts) mit verschiedenen Auflösungen von MCM-41-C16*. Die schwarz bzw. blau markierten Stellen zeigen denselben Ausschnitt der Aufnahme in höherer Auflösung. Maßstabbalken sind innerhalb der Bilder angegeben.

4.1.2 SBA-15-Silica

Als großporigere Analoga zu den bereits vorgestellten MCM-41-Referenzmaterialien wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit insgesamt vier verschiedene SBA-15-Silica-Materialien hergestellt, deren Porengrößen sich durch Variation der Synthesetemperatur unterscheiden. Um die Temperaturabhängigkeit der porösen Eigenschaften dieser Materialien näher zu untersuchen, wurde die Hydrothermalsynthese bei Temperaturen zwischen 80 °C und 140 °C durchgeführt (s. Kapitel 7.2.2). Die resultierenden SBA-15-Materialien wurden in Bezug auf ihre Porenstruktur und Partikelmorphologie anschließend mit Hilfe von PXRD, Stickstoff-Physisorption sowie von REM und TEM untersucht. In Abbildung 4.6 sind die PXRDs der verschiedenen SBA-15-Materialien anhand von zwei unterschiedlichen Darstellungen der Ordinate gezeigt, welche bereits bei den PXRDs der MCM-41-Silica-Phasen (Abb. 4.1) gewählt wurden. Es erfolgte ebenfalls eine Indizierung aller auftretenden Reflexe mit den Millerschen Indizes.

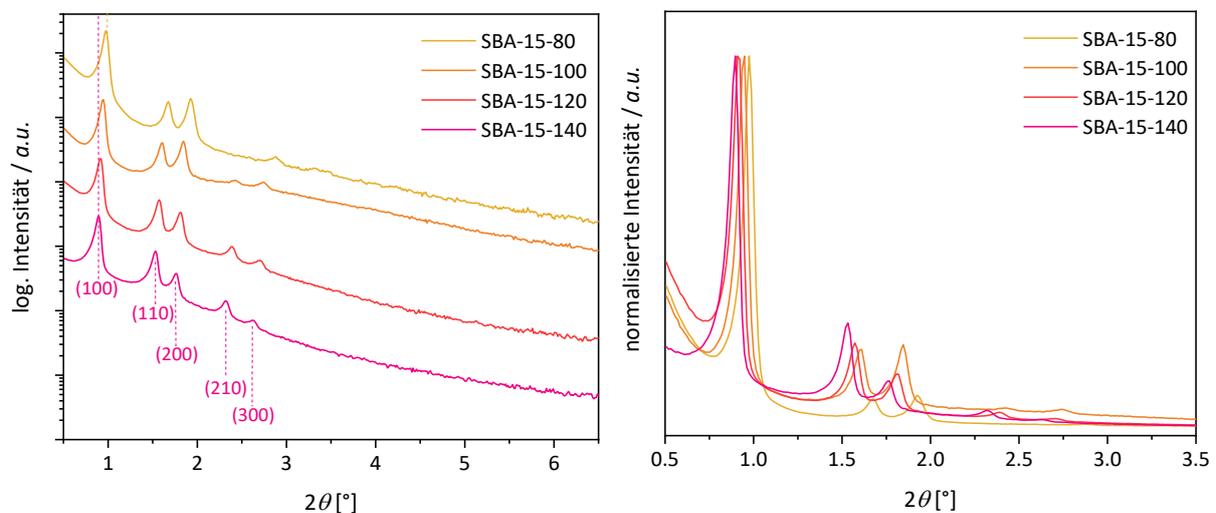


Abbildung 4.6: PXRDs der verschiedenen SBA-15-Silica-Materialien (SBA-15-80 bis SBA-15-140) in logarithmischer Darstellung der Ordinate (links) und in normalisierter Darstellung des (100)-Reflexes (rechts).

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der verschiedenen SBA-15-Silica-Phasen wiesen ebenfalls fünf indizierte Reflexe auf, allerdings nicht mit einheitlich abnehmender Intensität in Reihe ihrer Indizierung. Für die Materialien SBA-15-80 und -100 konnte beobachtet werden, dass die relative Intensität des (200)-Reflexes gegenüber dem (110)-Reflex geringfügig höher war (Tab. 4.3). Diese Intensitätsveränderung ist ein häufig auftretendes Phänomen bei SBA-15-126

Materialien, welche bei vergleichsweise niedrigen Synthesetemperaturen (35–80 °C) hergestellt wurden und steht in Korrelation mit einer dicken Porenwandstärke (relativ zur Elementarzellengröße) des Materials.^[9,48,161] Mit zunehmender Synthesetemperatur der SBA-15-Silica-Materialien variierten die relativen Intensitäten der (110)- und (200)-Reflexe, sodass eine einheitliche Intensitätsabnahme aller Reflexe mit steigenden 2θ -Werten resultierte. Diese Änderung der relativen Intensität innerhalb der Reflexabfolge wurde in der Literatur auch im Fall von MCM-41 diskutiert. Auffällig war, dass Proben mit dickeren Porenwänden tendenziell größere Intensitäten des (200)-Reflexes aufwiesen. Eine genaue Erklärung für dieses Phänomen wurde allerdings nicht genannt.^[315–317]

Das Auftreten der charakteristischen Abfolge der (100)-, (110)-, (200)-, (210)-, (300)-Reflexe deutete auch im Fall der SBA-15-Silica-Phasen darauf hin, dass ihre Porenwände symmetrisch in einer hexagonalen Anordnung und in der Raumgruppe $p6mm$ vorlagen. Im Vergleich zu den strukturverwandten MCM-41-Materialien sind die Reflexlagen der SBA-15-Silica-Phasen aufgrund der deutlich größeren Poren einheitlich zu kleineren 2θ -Werten verschoben. Des Weiteren wurde innerhalb der Materialklasse eine Verschiebung der Reflexlage in Abhängigkeit der Synthesetemperatur beobachtet, welche für den (100)-Reflex anhand von gestrichelten Linien in Abbildung 4.6 (links) dargestellt ist. Das Ausmaß der Reflexlagenverschiebung im Fall der SBA-15-Silica-Phasen ist verglichen mit ihren kleinporigen Verwandten deutlich geringer und daher anhand der normalisierten Auftragung des (100)-Reflexes (Abb. 4.6, rechts) sowie der Reflexlagenauflistung in Tabelle 4.3 eindeutiger zu erkennen. Mit zunehmender Synthesetemperatur verschiebt sich die Lage des intensiven (100)-Reflexes von $0.975^\circ 2\theta$ zu $0.894^\circ 2\theta$, was lediglich einer Änderung des Netzebenenabstandes d_{100} von 9.06 nm auf 9.89 nm entspricht. Anders als bei den MCM-41-Materialien kann die Zunahme des Netzebenenabstandes mit steigender Synthesetemperatur nicht allein mit einer Vergrößerung der Porengröße im Material erklärt werden, welche in diesem Fall auf der temperaturabhängigen Konformationsänderung der P123-Mizelle beruht (s. Kapitel 1.4.2). Der mögliche Grund könnte neben einer Zunahme des Porendurchmessers auch eine Veränderung der Porenwandstärke oder ebenfalls ein Zusammenspiel aus beiden Faktoren sein. Allerdings würde sich die Lage des Netzebenenabstandes nicht verändern, sofern die Porengröße auf Kosten der Porenwandstärke zunimmt oder *vice versa*. Das Röntgenpulverdiffraktogramm allein gab daher keinen Aufschluss über die Ursache der temperaturabhängigen Verschiebung des Netzebenenabstandes d_{100} ; vielmehr mussten die Silica-

Materialien in Bezug auf ihre Porengröße näher mit der Stickstoff-Physisorption analysiert werden.

Tabelle 4.3: Übersicht der Millerschen Indizes (hkl), Reflexlagen (Pos.), d -Werte und relative Intensitäten der Reflexe aus den PXRDs der verschiedenen SBA-15-Silica-Materialien. Die PXRDs wurden mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Röntgenstrahlung aufgezeichnet.

(hkl)	SBA-15-80			SBA-15-100			SBA-15-120			SBA-15-140		
	Pos. [° 2θ]	d - Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [° 2θ]	d - Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [° 2θ]	d - Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [° 2θ]	d - Wert [nm]	Rel. Int. [%]
(100)	0.975	9.06	100	0.943	9.37	100	0.915	9.65	100	0.894	9.89	100
(110)	1.67	5.28	8	1.60	5.51	21	1.57	5.62	23	1.53	5.78	25
(200)	1.93	4.58	9	1.84	4.79	23	1.81	4.88	15	1.76	5.01	11
(210)	2.89	3.07	2	2.43	3.64	6	2.39	3.70	4	2.32	3.81	4
(300)	3.31	2.67	1	2.74	3.22	5	2.70	3.27	3	2.62	3.37	2

In Abbildung 4.7 sind die Stickstoff-Physisorptionsisothermen und die daraus erhaltenen Porengrößenverteilungen der bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisierten SBA-15-Silica-Materialien dargestellt. Gemäß den Erwartungen wiesen alle SBA-15-Silica-Phasen unabhängig von ihrer Synthesetemperatur denselben Isothermentyp auf und zeigten im Relativdruckbereich zwischen $p/p_0 = 0.70$ und 0.81 einen ausgeprägten Kapillarkondensationsschritt, wodurch die Isothermen eindeutig dem Typ IV(a) nach IUPAC zugeordnet werden konnten. Der steile Anstieg des adsorbierten Volumens innerhalb eines kleinen Relativdruckbereichs der Adsorptionszweige deutete auf eine enge Porengrößenverteilung der Materialien hin. In allen Isothermen waren zudem breite Hysteresen mit einem parallelen Verlauf der Adsorptions- und Desorptionskurve zu beobachten, die nach IUPAC als H1-Hysteresen definiert werden. Das Auftreten dieses Hysteresetyps ist charakteristisch für mesoporöse Materialien mit einheitlichem Porensystem,^[177,202,203] in dem die Kapillarkondensation aufgrund der Ausbildung metastabiler Flüssigkeitsfilme gegenüber der aus dem thermodynamischen Gleichgewicht stattfindenden Desorption verzögert ist. Aus Abbildung 4.7 ist des Weiteren zu entnehmen, dass das Einsetzen der Kapillarkondensation eine Abhängigkeit von der Synthesetemperatur der SBA-15-Silica-Phasen aufweist. Mit zunehmender Temperatur

bei der Hydrothermalsynthese der SBA-15-Materialien verschiebt sich der Porenkondensationsschritt zu höheren Relativdrücken. Da der Relativdruck, bei dem die Kapillarkondensation einsetzt, in direkter Relation zu der Porengröße steht, ist ersichtlich, dass die Synthesetemperatur die Porengröße der Silica-Materialien bestimmt. Dies wird auch durch Auswertung der Isothermen mit der NLDFT-Methode aus der Adsorption deutlich (Abb. 4.7, rechts). Demnach weisen die SBA-15-Silica-Materialien mittlere Porendurchmesser von etwa 7 nm bis 10 nm auf, wobei eine Erhöhung der Synthesetemperatur um 20 °C in etwa einer Porenvergrößerung um 1 nm entspricht.

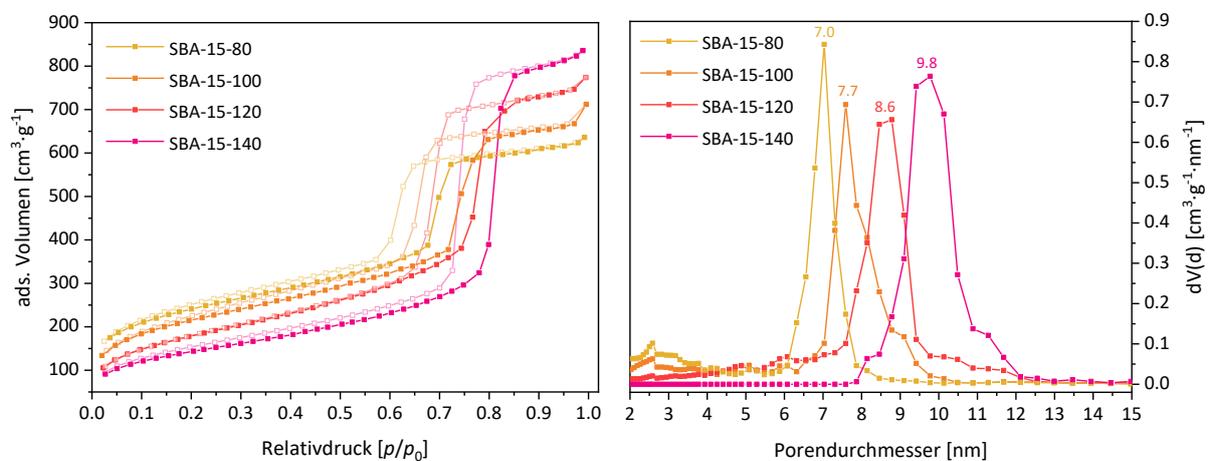


Abbildung 4.7: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) der verschiedenen SBA-15-Silica-Materialien (SBA-15-80 bis SBA-15-140).

Da die SBA-15-Silica-Phasen ebenfalls ein hexagonales Porensystem besitzen, konnte auch für diese Materialklasse gemäß den Gleichungen 12 und 13 sowohl die Gitterkonstante als auch die Porenwandstärke bestimmt werden. In der folgenden Tabelle sind neben dem Netzebenenabstand, der berechneten Gitterkonstante und der Porenwandstärke auch der mittlere Porendurchmesser, die spezifische BET-Oberfläche und das spezifische Porenvolumen der dargestellten SBA-15-Materialien in Abhängigkeit der gewählten Synthesetemperatur aufgeführt.

Tabelle 4.4: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD und N₂-Physisorption der verschiedenen SBA-15-Silica-Materialien in Abhängigkeit der gewählten Synthesetemperatur.

Proben- bezeichnung	d_{100} [nm]	a_{100} [nm]	D_{Pore} [nm]	h_{hex} [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{Pore} [cm ³ ·g ⁻¹]	V_{Mikro} [cm ³ ·g ⁻¹]
SBA-15-80	9.06	10.5	7.0	3.5	871	0.953	0.075
SBA-15-100	9.37	10.8	7.7	3.1	751	1.03	0.032
SBA-15-120	9.65	11.1	8.6	2.5	709	1.19	0.017
SBA-15-140	9.89	11.4	9.8	1.6	508	1.27	-

Mit zunehmender Synthesetemperatur der dargestellten SBA-15-Materialien resultierte neben einer Vergrößerung des Porendurchmessers eine Abnahme der Porenwandstärke von 3.5 nm (SBA-15-80) auf 1.6 nm (SBA-15-140). Die vergleichsweise geringe Expansion der Elementarzelle im Zuge der Synthesetemperaturerhöhung war also das Ergebnis einer Porenvergrößerung bei gleichzeitiger Verkleinerung der Porenwandstärke innerhalb des Materials. Im Vergleich zu den MCM-41-Materialien wiesen die SBA-15-Silica-Phasen allerdings immer noch deutlich dickere Porenwände auf, wodurch sich auch ihre verbesserte thermische und hydrothermale Stabilität erklärt lässt (s. Kapitel 4.3).^[40,94,190,265]

Weiterhin ist im Fall der SBA-15-Silica-Materialien eine Korrelation zwischen der Mesoporengröße, der spezifischen BET-Oberfläche und dem spezifischen Porenvolumen zu erkennen. Das Material SBA-15-80 weist mit dem kleinsten Mesoporendurchmesser von 7.0 nm auch das geringste Porenvolumen von 0.953 cm³·g⁻¹ auf. Mit der temperaturbedingten Porenvergrößerung war ein Anstieg des Porenvolumens (9.8 nm, 1.27 cm³·g⁻¹ bei SBA-15-140) verbunden. Der gegenläufige Trend war bei der spezifischen BET-Oberfläche der SBA-15-Silica-Proben zu beobachten. Bei vergleichsweise geringen Synthesetemperaturen von 80 °C konnten Materialien mit einer BET-Oberfläche von etwa 870 m²·g⁻¹ erhalten werden, während die SBA-15-Silica-Phasen bei höheren Temperaturen wie 140 °C nur noch eine BET-Oberfläche von etwa 500 m²·g⁻¹ aufwiesen. Die Reduzierung der spezifischen Oberfläche im Zuge der Synthesetemperaturerhöhung korrelierte vor allem mit dem Verlust der Mikroporosität im Material. Wie zuvor bereits in Kapitel 1.4.2 erwähnt, kommt es mit zunehmender Synthesetemperatur einerseits zu einer Vergrößerung der primären Mesoporen, andererseits nehmen die Porenwandstärke als auch die sekundäre Mikroporosität innerhalb der Porenwände zugunsten der Ausbildung von größeren Verbindungskanälen ab.^[44,318,319] Die Temperatur-

abhängigkeit der Größe und der Interkonnektivität der primären Mesoporen wurde für SBA-15 in Abbildung 1.13 schematisch zusammengefasst. Für alle dargestellten SBA-15-Silica-Materialien wurde das Mikroporenvolumen (V_{Mikro}) aus dem kumulativen Porenvolumen der Adsorptionsisotherme bis zu einer Porengröße von 2.0 nm bestimmt (s. Kapitel 7.1.1.1) und in Tabelle 4.4 aufgeführt. Das Mikroporenvolumen von SBA-15-80 war mit $0.075 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ vergleichsweise groß und nahm gemäß den Erwartungen mit zunehmender Synthesetemperatur innerhalb der Materialklasse ab. Während der prozentuale Mikroporenanteil im SBA-15-80 in etwa 8 % betrug, wies das Material SBA-15-140 gar keine sekundären Mikroporen mehr auf. Derselbe Trend war auch anhand der Stickstoff-Physisorptionsisothermen und den daraus erhaltenen Porengrößenverteilungen zu erkennen (Abb. 4.7). Bei einer niedrigen Synthesetemperatur des SBA-15 war das adsorbierte Volumen dieses Adsorbens verglichen mit den anderen Materialien bei geringen Relativdrücken höher, was auf einen größeren Mikroporenanteil zurückgeführt werden kann und sich innerhalb der Porengrößenverteilung durch das Vorhandensein von Mikroporen bzw. kleinen Mesoporen widerspiegelt.

In Abbildung 4.8 sind repräsentative REM- und TEM-Aufnahmen anhand von SBA-15-80 in verschiedenen Auflösungen dargestellt. Die Morphologie von SBA-15-80 ist in der Hinsicht besonders, dass das Material aus elongierten, agglomerierten und bis zu submikrometergroßen Partikeln besteht. Die einheitliche Ausbildung zylindrischer Porenkanäle entlang der Wachstumsrichtung der Partikel ist bereits in den REM-Aufnahmen zu erkennen. SBA-15-80 besitzt gemäß den Erwartungen hexagonal angeordnete Mesoporen, welche besonders gut in den TEM-Aufnahmen (Abb. 4.8, rechts) zu sehen sind. Neben der langreichweitigen Porenanordnung ist ebenfalls eine hexagonale Morphologie einzelner Partikel zu erkennen, was mit der Korrelation zwischen der Kristallstruktur und dem äußeren Habitus einhergeht. Neben der einheitlichen Mesoporengröße und dem hexagonalen Porensystem, welche mit Hilfe der elektronenmikroskopischen Aufnahmen zusätzlich bestätigt wurde, besitzt SBA-15-80 noch eine weitere Besonderheit in Bezug auf seine Porenstruktur. In Abbildung 4.9 sind mehrere REM-Aufnahmen mit hervorgehobenen Stellen gezeigt, in denen interessanterweise eine ausgeprägte Gewundenheit der zylindrischen Mesoporen insbesondere am Rand bzw. an Bruchkanten der Partikel zu beobachten ist. Einzelne Zylinderporen sind zwischen benachbarten Kanälen U-förmig miteinander verbunden und durchlaufen aufgrund ihrer Krümmung eine Kehrtwende zurück ins Partikelinnere, was zu Poren mit sowohl offenen als auch geschlosse-

nen Enden führen kann.^[320,321] Ob die U-förmigen Poren in den dargestellten SBA-15-Silica-Materialien von außen zugänglich sind oder nicht, kann an dieser Stelle noch nicht gesagt werden, da sich ihr Physisorptionsverhalten aufgrund derselben Porengröße nicht von dem der geraden Zylinderporen unterscheiden würden. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 4.2 erneut aufgegriffen und näher diskutiert.

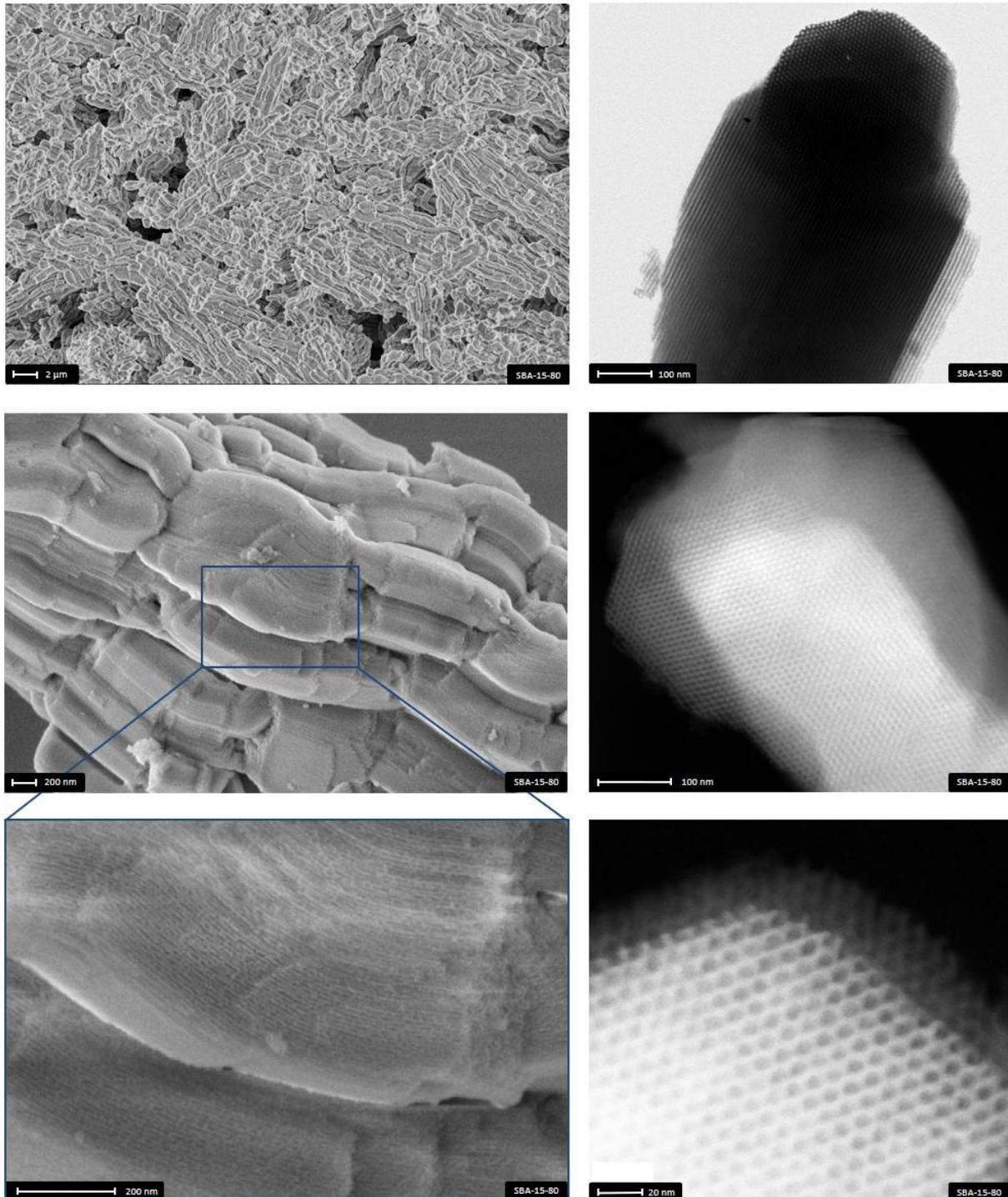


Abbildung 4.8: REM- (links) und TEM-Aufnahmen (rechts) mit verschiedenen Auflösungen von SBA-15-80. Die blau markierten Stellen zeigen denselben Ausschnitt der Aufnahme in höherer Auflösung.

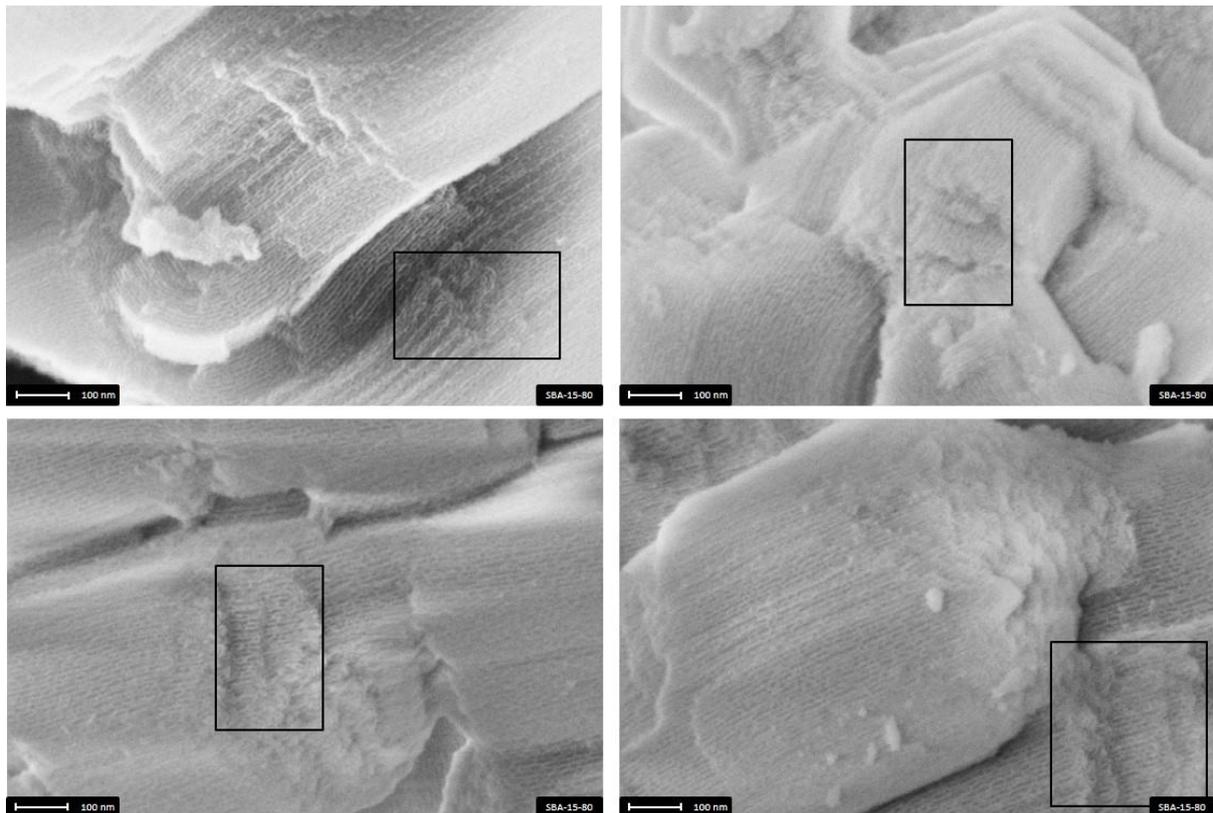


Abbildung 4.9: REM-Aufnahmen von SBA-15-80. Die schwarz markierten Stellen heben die stark gekrümmten Porenkanäle an Bruchkanten der elongierten Silica-Partikel hervor. Maßstabbalken sind innerhalb der Bilder angegeben.

4.1.3 KIT-6-Silica

Als 3D-kubisches Pendant zu den SBA-15-Materialien mit einer 2D-hexagonalen Porenstruktur wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit vier verschiedene KIT-6-Silica-Phasen hergestellt, die sich durch Variation der Synthesetemperatur ebenfalls in ihrer Porengröße unterscheiden. Um die Temperaturabhängigkeit der porösen Eigenschaften dieser Materialien näher zu untersuchen und diese mit den zuvor dargestellten SBA-15-Silica-Phasen zu vergleichen, wurde die Hydrothermalsynthese ebenfalls bei Temperaturen zwischen 80 °C und 140 °C durchgeführt (s. Kapitel 7.2.3). Es erfolgte anschließend eine Charakterisierung der KIT-6-Silica-Proben mittels PXRD, Stickstoff-Physisorption sowie REM und TEM in Bezug auf ihre Porenstruktur und Partikelmorphologie. In Abbildung 4.10 sind die PXRDs der verschiedenen KIT-6-Materialien anhand von zwei unterschiedlichen Darstellungen der Ordinate gezeigt, welche bereits bei den PXRDs von MCM-41- (Abb. 4.1) und SBA-15-Silica-Phasen (Abb. 4.6)

gewählt wurden. Allerdings erfolgte bei dieser Materialklasse eine normalisierte Darstellung der Ordinate auf den (211)-Reflex.

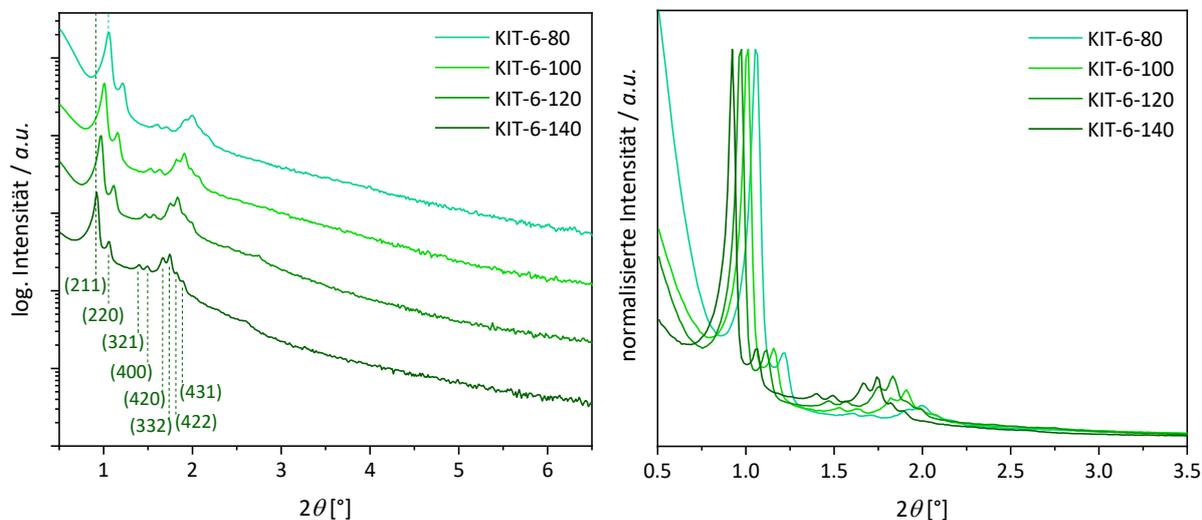


Abbildung 4.10: PXRDS der verschiedenen KIT-6-Silica-Materialien (KIT-6-80 bis KIT-6-140) in logarithmischer Darstellung der Ordinate (links) und in normalisierter Darstellung des (211)-Reflexes (rechts).

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der verschiedenen KIT-6-Materialien wiesen acht Reflexe auf, die als (211), (220), (321), (400), (420), (332), (422) und (431) indiziert werden konnten. Diese charakteristische Abfolge darauf hindeutete, dass die Porenwände dieser Materialien periodisch in einer kubischen Anordnung der Raumgruppe $la\bar{3}d$ vorlagen. Analog zu den SBA-15-Silica-Phasen wurde auch bei dieser Materialklasse eine Verschiebung der Reflexlagen in Abhängigkeit der Synthesetemperatur beobachtet, welche für den (211)-Reflex anhand von gestrichelten Linien in Abbildung 4.10 (links) dargestellt ist. Da das Ausmaß der Reflexlagenverschiebung wie auch bei den hexagonalen Pendanten vergleichsweise gering war, wurde zur besseren Veranschaulichung ebenfalls eine normalisierte Auftragung des (211)-Reflexes (Abb. 4.10, rechts) gewählt. Anhand dieser Darstellung und der Reflexlagenauflistung in Tabelle 4.5 ist eindeutig zu erkennen, dass sich die Lage des intensiven (211)-Reflexes mit zunehmender Synthesetemperatur von $1,06^\circ 2\theta$ zu $0,923^\circ 2\theta$ verschiebt, was zu einer geringen Vergrößerung des Netzebenenabstandes d_{211} von 8,35 nm auf 9,57 nm führt. Die Netzebenenabstände befanden sich damit innerhalb desselben Größenbereichs wie die der SBA-15-Materialien, was auf die Verwendung des gleichen Triblock-Copolymers während der Endotemplat-Synthese zurückzuführen ist.

Tabelle 4.5: Übersicht der Millerschen Indizes (hkl), Reflexlagen (Pos.), d -Werte und relative Intensitäten der Reflexe aus den PXRDs der verschiedenen KIT-6-Silica-Materialien. Die PXRDs wurden mit $\text{CuK}\alpha$ -Röntgenstrahlung aufgezeichnet.

(hkl)	KIT-6-80			KIT-6-100			KIT-6-120			KIT-6-140		
	Pos. [° 2θ]	d - Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [° 2θ]	d - Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [° 2θ]	d - Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [° 2θ]	d - Wert [nm]	Rel. Int. [%]
(211)	1.06	8.35	100	1.01	8.77	100	0.969	9.12	100	0.923	9.57	100
(220)	1.21	7.27	22	1.16	7.63	23	1.11	7.94	23	1.06	8.33	23
(321)	1.60	5.51	6	1.53	5.77	8	1.47	6.02	10	1.40	6.31	12
(400)	1.71	5.17	6	1.63	5.41	8	1.56	5.65	10	1.49	5.93	11
(420)	1.92	4.60	8	1.82	4.85	11	1.75	5.04	14	1.67	5.30	14
(332)	2.00	4.42	8	1.91	4.63	13	1.83	4.82	16	1.75	5.06	16
(422)	2.09	4.22	6	1.99	4.44	8	1.91	4.62	10	1.82	4.86	9
(431)	2.16	4.09	5	2.07	4.26	6	1.99	4.44	8	1.89	4.68	7

Analog zu den SBA-15-Silica-Phasen verschiebt sich die Lage des Netzebenenabstandes d_{211} mit zunehmender Synthesetemperatur der KIT-6-Materialien zu kleineren 2θ -Werten, was neben einer Erhöhung des Netzebenenabstandes auch in einer Vergrößerung der Gitterkonstanten resultiert. Allerdings besteht im kubischen Kristallsystem ein anderer geometrischer Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen:

$$a_{211} = \sqrt{6} \cdot d_{211} \quad (\text{Gl. 14})$$

Wie bereits bei SBA-15 demonstriert, gibt das Röntgenpulverdiffraktogramm allein keinen Aufschluss über die Ursache der temperaturabhängigen Expansion der Elementarzelle. Neben dem Porendurchmesser spielt die Porenwandstärke h_{kub} des Silica-Materials dabei eine entscheidende Rolle, die für das kubische Porensystem nach der folgenden Gleichung berechnet werden kann:

$$h_{\text{kub}} = \frac{a_{211}}{3.092} - \frac{D}{2} \quad (\text{Gl. 15})$$

Um die Porenwandstärke gemäß Gleichung 15 zu erhalten, wurde der Porendurchmesser der KIT-6-Materialien zuvor mit Hilfe der Stickstoff-Physisorption bestimmt. In Abbildung 4.11 sind die Stickstoff-Physisorptionsisothermen und die daraus erhaltenen Porengrößenverteilungen der bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisierten KIT-6-Silica-Materialien dargestellt.

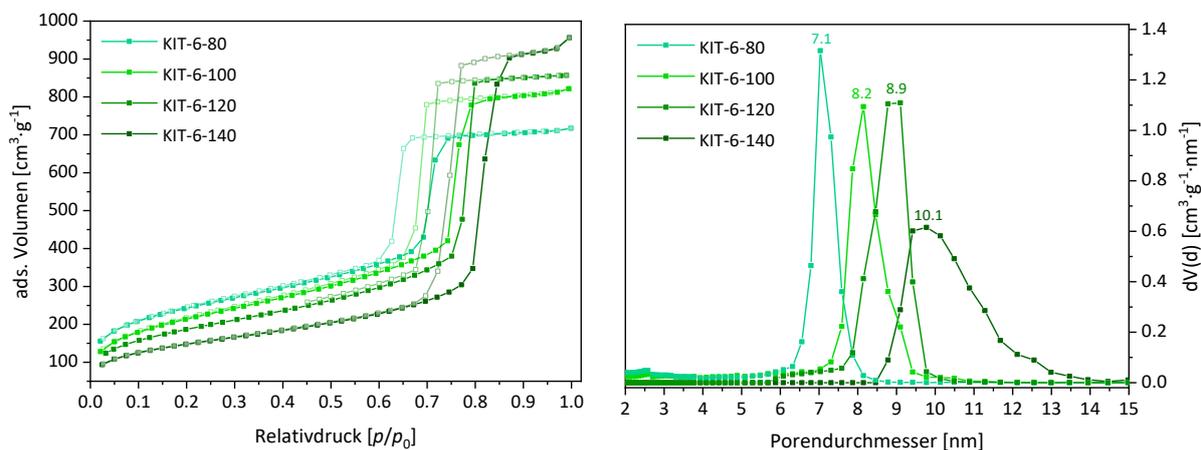


Abbildung 4.11: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) der verschiedenen KIT-6-Silica-Materialien (KIT-6-80 bis KIT-6-140).

Die Isothermen aller KIT-6-Silica-Phasen waren mit einer ausgeprägten H1-Hysterese einheitlich dem Typ IV(a) nach IUPAC zuzuordnen, was mit dem Physisorptionsverhalten der SBA-15-Silica-Materialien übereinstimmte. Auch für diese Materialklasse war eindeutig eine Temperaturabhängigkeit des auftretenden Kapillarkondensationsschrittes und der damit verbundenen Porengröße zu erkennen. Mit zunehmender Synthesetemperatur der Silica-Materialien resultierte eine Verschiebung der Kapillarkondensation zu höheren Relativdrücken ($p/p_0 = 0,71$ für KIT-6-80 und $p/p_0 = 0,82$ für KIT-6-140); der Porendurchmesser konnte gezielt zwischen 7 nm und 10 nm eingestellt werden. Demnach entsprach eine Erhöhung der Synthesetemperatur um 20 °C gleichermaßen einer Porenvergrößerung um etwa 1 nm. Allerdings war im Gegensatz zu SBA-15-140 bei KIT-6-140 trotz eines steilen Anstieg des adsorbierten Volumens während der Kapillarkondensation eine Verbreiterung der Porengrößenverteilung zu beobachten (Abb. 4.11, rechts), welche aufgrund des kubischen Porensystems des Adsorbens (geringere Krümmung der Porenkanäle im Vergleich zu SBA-15) vermutlich auf eine geringere Übereinstimmung des verwendeten DFT-Kernels (basierend auf ideal zylindrischer Porengeometrie) zurückzuführen ist. Des Weiteren waren die in den

Isothermen der KIT-6-Silica-Proben auftretenden Hystereseschleifen geringfügig schmalere als die der hexagonalen Pendanten. Dieses Phänomen wird häufig in der Literatur beobachtet und wird auf das stark vernetzte 3D-Porennetzwerk zurückgeführt, welches eine geringere Verzögerung der Porenkondensation durch Metastabilität des Adsorbatfilms bewirkt. Schmalere Hysteresen treten vor allem bei kubischen KIT-6-Materialien auf, die bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen ($< 80\text{ °C}$) synthetisiert wurden.^[197,200] In der folgenden Tabelle sind neben dem Netzebenenabstand, der berechneten Gitterkonstante und der Porenwandstärke auch der mittlere Porendurchmesser, die spezifische BET-Oberfläche und das spezifische Porenvolumen der dargestellten KIT-6-Silica-Materialien in Abhängigkeit der gewählten Synthesetemperatur zusammengefasst. Mit zunehmender Synthesetemperatur der dargestellten KIT-6-Materialien resultierte neben einer Vergrößerung des Porendurchmessers ebenfalls eine Abnahme der Porenwandstärke von 3.06 nm (KIT-6-80) auf 2.53 nm (KIT-6-140). Die vergleichsweise geringe Expansion der Elementarzelle im Zuge der Synthesetemperaturerhöhung war also auch im Fall der KIT-6-Materialien mit einer Porenvergrößerung bei gleichzeitiger Verkleinerung der Porenwandstärke begründet. Die resultierenden Porenwandstärken der KIT-6-Silica-Phasen liegen zwar in derselben Größenordnung wie die ihrer hexagonalen Pendanten, allerdings ist die Abnahme um etwa einen halben Nanometer mit zunehmender Synthesetemperatur von 80 °C auf 140 °C deutlich geringer.

Tabelle 4.6: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD und N_2 -Physisorption der verschiedenen KIT-6-Silica-Materialien in Abhängigkeit der gewählten Synthesetemperaturen.

Probenbezeichnung	d_{211} [nm]	a_{211} [nm]	D_{Pore} [nm]	h_{kub} [nm]	S_{BET} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	V_{Pore} [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	V_{Mikro} [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]
KIT-6-80	8.35	20.45	7.1	3.06	839	1.10	0.049
KIT-6-100	8.77	21.48	8.2	2.85	819	1.22	0.031
KIT-6-120	9.12	22.34	8.9	2.78	664	1.32	-
KIT-6-140	9.57	23.44	10.1	2.53	517	1.44	-

Weiterhin ergab sich für die dargestellten KIT-6-Silica-Proben als 3D-kubische Analoga der 2D-hexagonalen SBA-15-Silica-Phasen derselbe Zusammenhang zwischen der Mesoporengröße, der spezifischen BET-Oberfläche und dem spezifischen Porenvolumen (vgl. Tab. 4.4). Die Reduzierung der spezifischen Oberfläche im Zuge der Synthesetemperaturerhöhung konnte

auch im Fall der KIT-6-Silica-Phasen der Abnahme der Mikroporosität im Material zugeordnet werden. Die Mikroporenvolumina der KIT-6-Materialien sind in Tabelle 4.6 aufgeführt. Das Mikroporenvolumen von KIT-6-80 war mit $0.049 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ noch vergleichsweise hoch und nahm gemäß den Erwartungen mit zunehmender Synthesetemperatur innerhalb der Materialklasse rapide ab. Während der prozentuale Mikroporenanteil im KIT-6-80 in etwa 4 % betrug, waren in den Materialien KIT-6-120 und KIT-6-140 gar keine sekundären Mikroporen mehr vorhanden. Derselbe Trend war auch anhand der Stickstoff-Physisorptionsisothermen im niedrigen Relativdruckbereich ($p/p_0 = 0$ bis 0.1) und den daraus erhaltenen Porengrößenverteilungen zu erkennen (Abb. 4.11). Im Vergleich zu dem hexagonalen Pendant SBA-15-80 war das Mikroporenvolumen von KIT-6-80 deutlich geringer, was zu einem schnelleren Verlust der Mikroporosität im Zuge der Synthesetemperaturerhöhung innerhalb der kubischen Materialklasse führte. Die Ursache dafür könnte in der kubischen Geometrie der P123-Mizellen liegen und der dadurch veränderten Länge der hydrophilen PEO-Blöcke, die letztendlich die Mikroporen im Silica-Material hervorrufen.

In Abbildung 4.12 sind repräsentative REM- und TEM-Aufnahmen anhand von KIT-6-80 in verschiedenen Auflösungen dargestellt. Im Gegensatz zu SBA-15-80 ist die Partikelmorphologie von KIT-6-80 weniger charakteristisch und die Partikeloberfläche erscheint auf den ersten Blick relativ ungeordnet, was darauf zurückzuführen ist, dass die Oberfläche in den meisten Fällen nicht entlang kristallographisch wohldefinierter Ebenen endet, sondern eher gewellter Natur ist.^[322] In einigen Abschnitten sind jedoch deutlich regelmäßige Oberflächenstrukturen zu beobachten (Abb. 4.12, links unten), aus denen die Topologie des Porennetzwerkes in Form eines Gyroids, d. h. ein sich gegenseitig durchdringendes, biskontinuierliches Netzwerk hochgradig miteinander verbundener Porenkanäle,^[160] hervorgeht. Weiterhin bestätigen die TEM-Aufnahmen die Existenz großer Domänen mit langreichweitiger Porenanordnung, die sich anhand von intensiven Reflexen bereits im PXRD von KIT-6-80 (s. Abb. 4.10) zeigte. In Abhängigkeit der kristallographischen Blickrichtung (s. Abb. 1.12) ergeben sich für KIT-6-80 unterschiedliche Porenanordnungen.^[323] So resultiert entlang der Blickrichtung $[110]$ zum Beispiel eine hexagonale Bienenwabenstruktur (Abb. 4.12, rechts oben und Mitte), die der Porenanordnung von SBA-15-80 stark ähnelt. Aufgrund der ungleichmäßigen Oberflächenbeschaffenheit und der Domänenstruktur des Materials lassen sich aber auch Bereiche ohne langreichweitige Porenanordnung finden (Abb. 4.12, rechts unten).

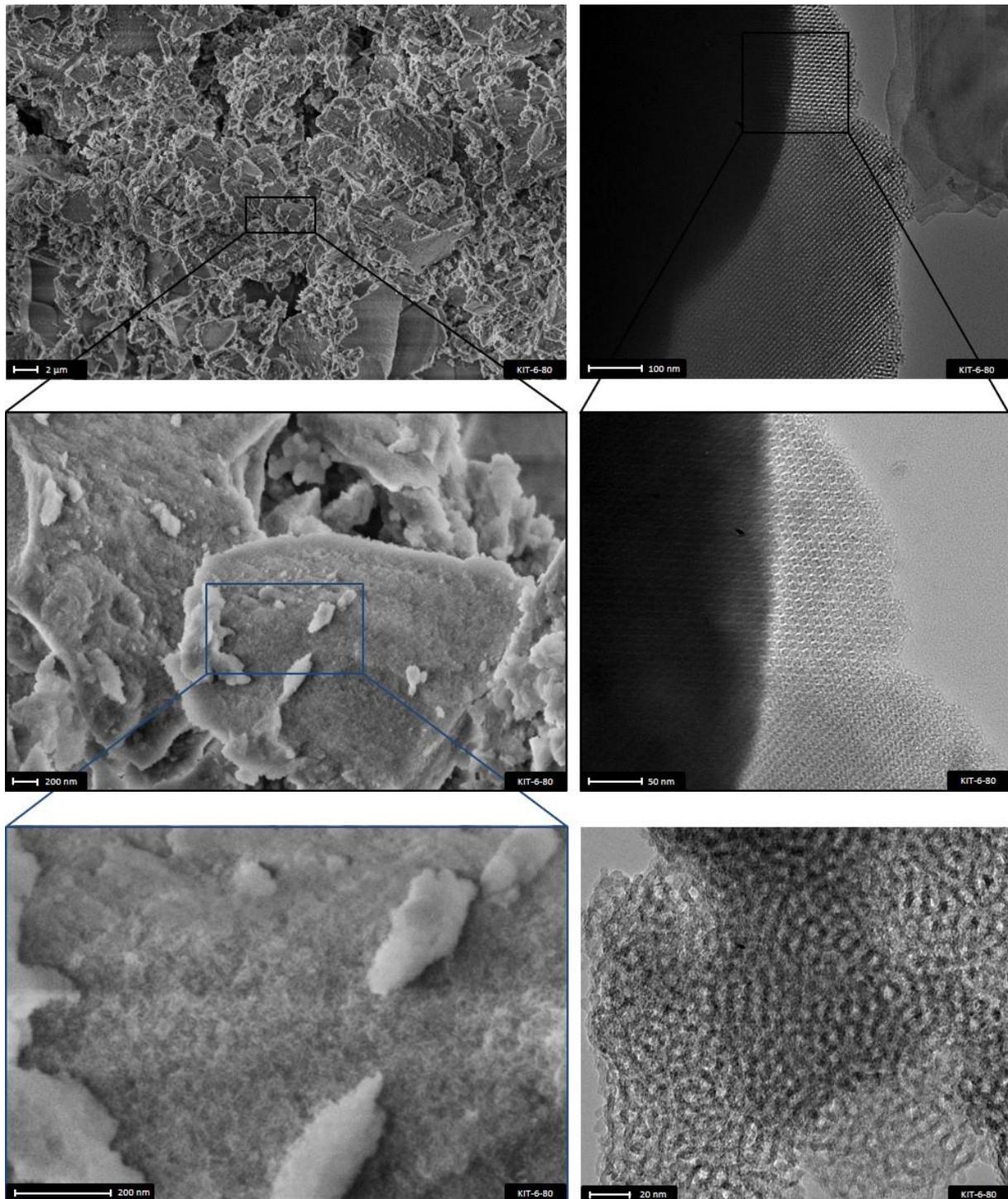


Abbildung 4.12: REM- (links) und TEM-Aufnahmen (rechts) mit verschiedenen Auflösungen von KIT-6-80. Die schwarz bzw. blau markierten Stellen zeigen denselben Ausschnitt der Aufnahme in höherer Auflösung.

Zusammenfassend resultierte für die KIT-6-Silica-Materialien dieselbe Temperaturabhängigkeit in Bezug auf die Porengrößen und die Interkonnektivität des Porensystems wie bei den zuvor dargestellten SBA-15-Phasen. Trotz eines geringeren Mikroporenanteils, was mit einem schnelleren Verlust der Mikroporosität im Zuge der Synthesetemperaturerhöhung verbunden

war, konnten 3D-kubische Analoga mit vergleichbaren spezifischen BET-Oberflächen und optimierten Porenvolumina erhalten werden.

4.1.4 Physikalische Mischungen der Silica-Materialien

Die Herstellung physikalischer Mischungen aus den verschiedenen Silica-Materialien diente in erster Linie dem Vergleich zu den pseudomorph transformierten Produkten aus SBA-15-80 und KIT-6-80 (s. Kapitel 4.4 und 4.5). Da jeweils eine pseudomorphe Transformation der beiden Ausgangssilica-Materialien zu MCM-41 erfolgen sollte, wurden SBA-15-80 und KIT-6-80 jeweils mit dem Referenzmaterial MCM-41-C₁₆* physikalisch gemischt. Dies erfolgte durch einfaches Zusammengeben und anschließendes Homogenisieren beider Silica-Materialien mit verschiedenen Gewichtsanteilen, sodass insgesamt jeweils 100 mg einer physikalischen Mischung resultierten. Auf diese Weise wurden jeweils neun Mischungen aus SBA-15-80 bzw. KIT-6-80 und MCM-41-C₁₆* hergestellt, welche im Folgenden die Abkürzungen SBA- bzw. KIT-X-MCM-Y tragen, wobei X und Y für die prozentualen Gewichtsanteile von SBA-15-80 bzw. KIT-6-80 und MCM-41-C₁₆* stehen. Für die anschließende Charakterisierung mittels Stickstoff-Physisorption und Röntgenpulverdiffraktometrie wurden stets die gesamten 100 mg der physikalischen Mischung analysiert, um die Gewichtsverhältnisse beider Materialien konstant zu erhalten.

4.1.4.1 Physikalische Mischungen aus MCM-41 und SBA-15

In Abbildung 4.13 sind die PXRDs der physikalischen Mischungen aus SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Materialien (SBA-10-MCM-90 bis SBA-90-MCM-10) anhand von zwei verschiedenen Darstellungen gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde einerseits ein Wasserfalldiagramm mit normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (100)-Reflex der SBA-15-Phase gewählt, in dem die einzelnen PXRDs versetzt entlang der z-Achse dargestellt sind. Andererseits erfolgte zur besseren Veranschaulichung der Intensitätsveränderung der Reflexe im Zuge des variierenden Gewichtsanteil der beiden Silica-Materialien innerhalb der physikalischen Mischungen eine Normalisierung der Ordinate auf den (100*)-Reflex der MCM-41-Phase. Da beide Silica-Materialien ein hexagonales Porensystem und folglich dieselbe Indizierung der Reflexe gemäß den Millerschen Indizes besitzen, wurden die Reflexe der MCM-41-Phase zur eindeutigeren Differenzierung zusätzlich mit einem Sternchen (*) versehen.

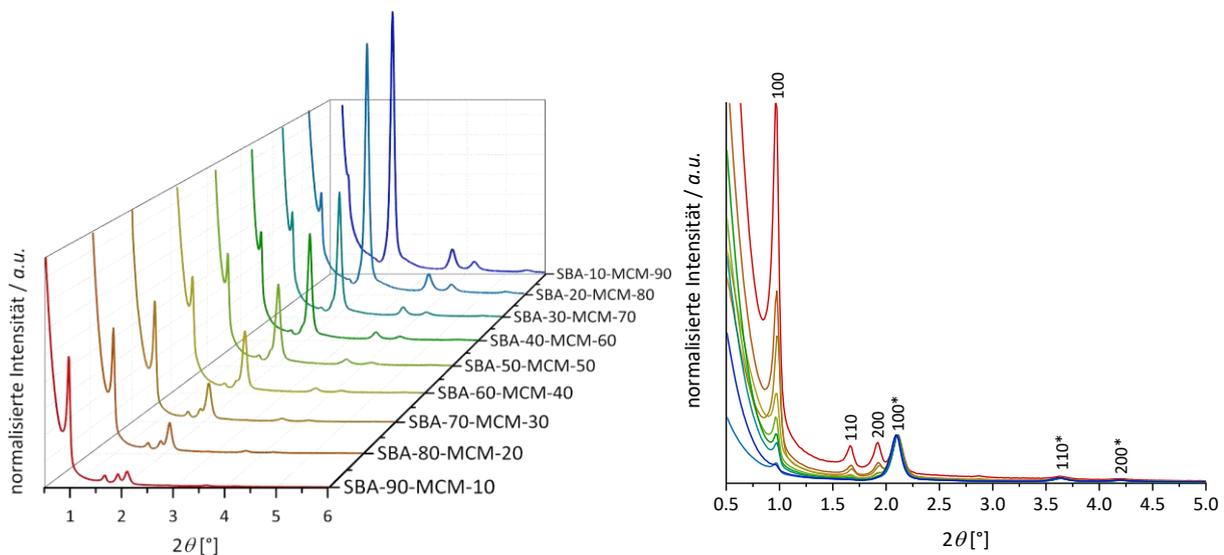


Abbildung 4.13: PXRDs der physikalischen Mischungen aus SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen (SBA-10-MCM-90 bis SBA-90-MCM-10) in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (100)-Reflex der SBA-15-Phase (links) und auf den (100*)-Reflex der MCM-41-Phase (rechts).

Gemäß den Erwartungen nahm mit steigendem Gewichtsanteil der SBA-15-Phase innerhalb der physikalischen Mischung die Intensität der zugehörigen Reflexe zu. Entsprechend konträr verhielt sich die Intensität der Reflexe der MCM-41-Phase. Die verhältnismäßig geringe Intensität des (100)-Reflexes der SBA-15-Phase innerhalb der SBA-10-MCM-90-Mischung könnte neben der Nähe zum Primärstrahlabfall auch durch vermeintliche Textureffekte im Zuge der Probenpräparation erklärt werden, die je nach Morphologie eine gewisse Vorzugsorientierung der Silica-Partikel bewirken.^[324] Während die Lage des (100*)-Reflexes der MCM-41-Phase innerhalb der verschiedenen physikalischen Mischungen nur minimal variierte ($\pm 0.02^\circ 2\theta$, s. Tab. 4.7), zeigte der (100)-Reflex der SBA-15-Phase eine etwas ausgeprägtere Verschiebung seiner entsprechenden Winkelposition ($\pm 0.1^\circ 2\theta$, s. Tab. 4.7). Die geringe Reflexlagenverschiebung unterliegt im Fall der MCM-41-Phase dem Fehler der röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchung, während die der SBA-15-Phase wahrscheinlich hauptsächlich der Nähe zum Primärstrahlabfall geschuldet ist.

In Abbildung 4.14 sind neben den Stickstoff-Physisorptionsisothermen auch die zugehörigen Porengrößenverteilungen der physikalischen Mischungen aus SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* dargestellt. Die Isothermen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

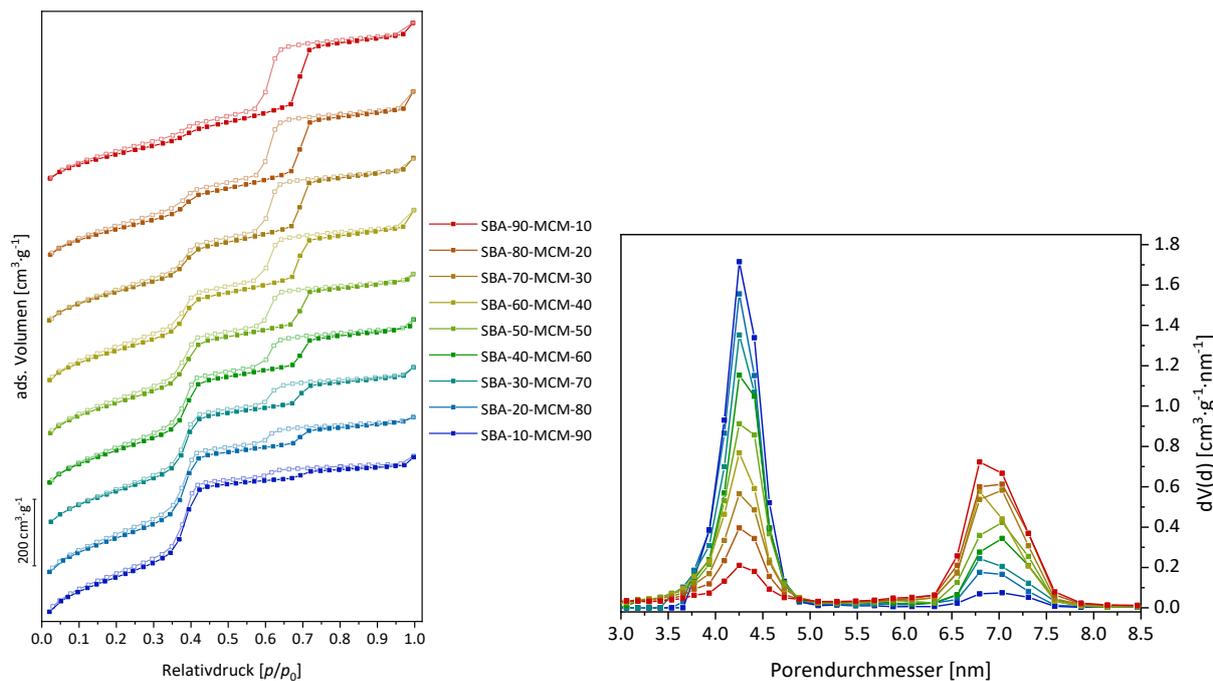


Abbildung 4.14: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) der physikalischen Mischungen aus SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen (SBA-10-MCM-90 bis SBA-90-MCM-10).

Die Stickstoff-Isothermen spiegeln eindeutig die verschiedenen Gewichtsverhältnisse beider Silica-Materialien innerhalb der physikalischen Mischung anhand von unterschiedlich ausgeprägten Kapillarkondensationsschritten bei verschiedenen Relativdrücken wider. Mit zunehmendem SBA-15-Anteil in der physikalischen Mischung steigt wie erwartet das adsorbierte Volumen bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.70$, während jenes bei niedrigeren Relativdrücken von $p/p_0 = 0.39$ aufgrund des abnehmenden MCM-41-Anteils kontinuierlich sinkt. An dieser Stelle ist es wichtig zu erwähnen, dass für keine der dargestellten physikalischen Mischungen Desorptionseffekte wie Porenblockierung oder Kavitation (s. Kapitel 3.1.2) innerhalb der Physisorptionsisotherme auftreten. Dies führt zu dem Schluss, dass sich beide Porensysteme unabhängig voneinander verhalten und gegenseitig in keiner Form blockieren. Aus den Porengrößenverteilungen der physikalischen Mischungen ist weiterhin ersichtlich, dass die Breite der jeweiligen MCM-41-Verteilung geringer ist als die der SBA-15-Verteilung; im Fall der SBA-15-Phase ergab sich aus der etwas breiteren Porengrößenverteilung eine geringe Abweichung des mittleren Porendurchmessers von ± 0.1 nm. In der folgenden Tabelle sind neben den Netzebenenabständen, den berechneten Gitterkonstanten und den Porenwandstärken auch die mittleren Porendurchmesser, die spezifische BET-Oberfläche und das

spezifische Porenvolumen der physikalischen Mischungen aus SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* in Abhängigkeit ihrer prozentualen Gewichtsverhältnisse zusammengefasst. Zum Vergleich sind die Porositätswerte der reinen Silica-Materialien von MCM-41-C₁₆* und SBA-15-80 mit aufgeführt.

Tabelle 4.7: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD und N₂-Physisorption von SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* sowie ihrer physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen (SBA-10-MCM-90 bis SBA-90-MCM-10).

Proben- bezeichnung	$d_{100,SBA} /$ $d_{100,MCM}$ [nm]	$a_{100,SBA} /$ $a_{100,MCM}$ [nm]	$D_{Pore,SBA} /$ $D_{Pore,MCM}$ [nm]	$h_{hex,SBA} /$ $h_{hex,MCM}$ [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	$V_{Pore} / V_{Pore,MCM}$ [cm ³ ·g ⁻¹]
MCM-41-C ₁₆ *	4.19	4.84	4.3	0.54	1026	0.959
SBA-10-MCM-90	9.22, 4.22	10.65, 4.87	7.0, 4.3	3.65, 0.57	998	0.927, 0.828 (89 %)
SBA-20-MCM-80	9.13, 4.20	10.54, 4.85	6.9, 4.3	3.64, 0.55	976	0.932, 0.753 (81 %)
SBA-30-MCM-70	9.10, 4.19	10.51, 4.84	6.9, 4.3	3.61, 0.54	933	0.923, 0.682 (74 %)
SBA-40-MCM-60	9.14, 4.20	10.55, 4.85	7.0, 4.3	3.55, 0.55	934	0.944, 0.635 (67 %)
SBA-50-MCM-50	9.14, 4.20	10.55, 4.85	7.0, 4.3	3.55, 0.55	911	0.939, 0.563 (60 %)
SBA-60-MCM-40	9.12, 4.19	10.53, 4.84	6.9, 4.3	3.63, 0.54	868	0.961, 0.479 (50 %)
SBA-70-MCM-30	9.02, 4.18	10.42, 4.83	7.0, 4.3	3.42, 0.53	832	0.933, 0.406 (44 %)
SBA-80-MCM-20	9.09, 4.19	10.50, 4.84	7.0, 4.3	3.50, 0.54	786	0.924, 0.323 (35 %)
SBA-90-MCM-10	9.13, 4.21	10.54, 4.86	6.9, 4.3	3.64, 0.56	742	0.892, 0.239 (27 %)
SBA-15-80	9.06	10.46	7.0	3.46	871	0.953

Aus Tabelle 4.7 ist ersichtlich, dass die Reflexlagenverschiebung der SBA-15-Phase neben der Nähe zum Primärstrahlabbau auch mit einer geringen Variation des Porendurchmessers und der Porenwandstärke (± 0.12 nm) verbunden war. Obwohl die physikalischen Mischungen aus derselben Charge des SBA-15- als auch des MCM-41-Materials erhalten wurden, besitzt SBA-15-80 im Vergleich zu MCM-41-C₁₆* eine geringe Inhomogenität der Porositätseigenschaften, welche mit einem deutlich größeren Syntheseansatz erklärt werden könnte (s. Kapitel 7.2). Weiterhin geht aus Tabelle 4.7 hervor, dass die spezifische BET-Oberfläche der physikalischen Mischungen mit zunehmendem MCM-41-Anteil steigt. Dies liegt in der etwa 150 m²·g⁻¹ höheren BET-Oberfläche des reinen MCM-41-Materials begründet. Aufgrund des vergleichbaren spezifischen Porenvolumens beider Silica-Materialien streuen die Werte der physikalischen Mischungen um einen Wert von 0.930 cm³·g⁻¹ und sind damit etwas geringer

als die der reinen Silica-Phasen, was durch einen größeren Fehler während der Physisorptionsmessung aufgrund der deutlich höheren Einwaage (100 mg statt 50 mg) begründet werden kann. Neben dem spezifischen Porenvolumen der gesamten physikalischen Mischung wurde zusätzlich das kumulative Porenvolumen der MCM-41-Phase bis zu einem Porendurchmesser von 5.5 nm bestimmt. Dieser Porendurchmesser wurde aufgrund des vorliegenden Minimums in der Porengrößenverteilung der physikalischen Mischungen als Grenze beider Porensysteme gewählt. Demnach nimmt das Porenvolumen der MCM-41-Phase mit sinkendem Anteil in den physikalischen Mischungen tendenziell ab, allerdings kommt es gleichzeitig auch zu einer Vergrößerung der Inkongruenz zwischen dem prozentualen Gewichtsanteil und dem Porenvolumen der MCM-41-Phase, welche bei steigendem SBA-15-Anteil in der physikalischen Mischung vermutlich der zuvor erwähnten Inhomogenität des SBA-15-Materials geschuldet ist.

4.1.4.2 Physikalische Mischungen aus MCM-41 und KIT-6

In Abbildung 4.15 sind die PXRDs der physikalischen Mischungen aus KIT-6-80 und MCM-41-C₁₆* mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Materialien (KIT-10-MCM-90 bis KIT-90-MCM-10) anhand von zwei verschiedenen Darstellungen gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde ebenfalls einerseits ein Wasserfalldiagramm mit normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (211)-Reflex der KIT-6-Phase gewählt, in dem die einzelnen PXRDs versetzt entlang der z-Achse dargestellt sind. Andererseits erfolgte zur besseren Veranschaulichung der Intensitätsveränderung der Reflexe im Zuge des variierenden Gewichtsanteil der beiden Silica-Materialien innerhalb der physikalischen Mischungen eine Normalisierung der Ordinate auf den (100*)-Reflex der MCM-41-Phase. Es erfolgte auch im Fall dieser physikalischen Mischungen eine Indizierung der Reflexe beider Silica-Phasen mit den Millerschen Indizes.

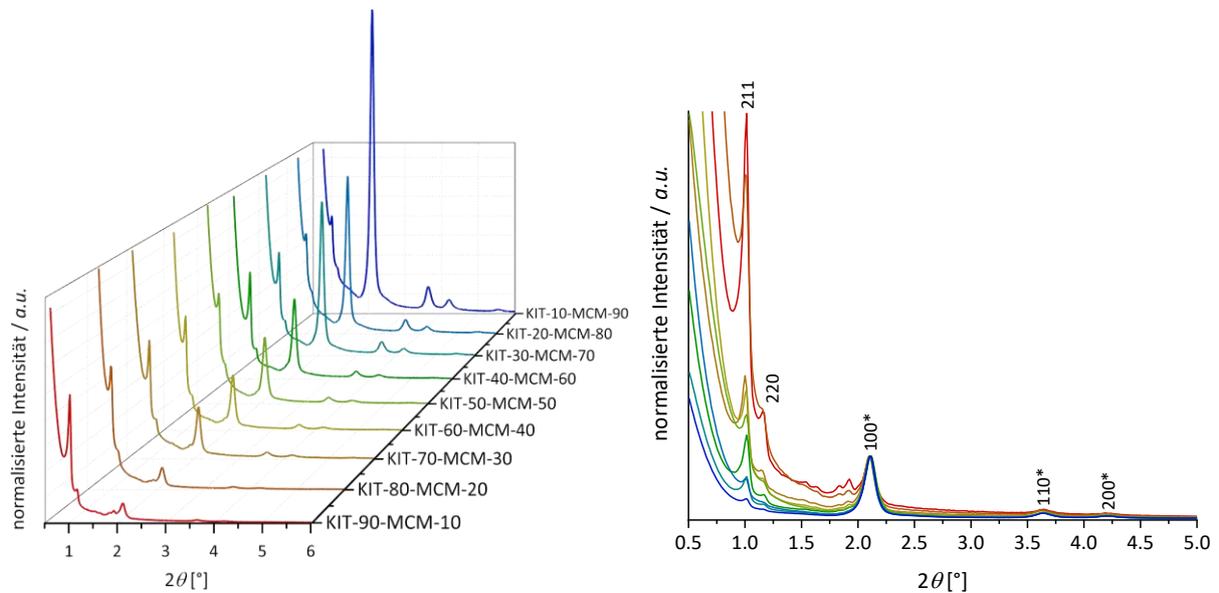


Abbildung 4.15: PXRDs der physikalischen Mischungen aus KIT-6-80 und MCM-41-C₁₆* mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen (KIT-10-MCM-90 bis KIT-90-MCM-10) in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (211)-Reflex der KIT-6-Phase (links) und auf den (100*)-Reflex der MCM-41-Phase (rechts).

Die physikalischen Mischungen aus KIT-6-80 und MCM-41-C₁₆* verhalten sich insofern analog zu den zuvor beschriebenen Pendanten (s. Kapitel 4.1.4.1), dass mit steigendem Gewichtsanteil der KIT-6-Phase innerhalb der physikalischen Mischung die Intensität der zugehörigen Reflexe tendenziell zunahm, während die Intensität der Reflexe der MCM-41-Phase entsprechend abnahm. Die geringe Variation in der sukzessiven Intensitätszunahme des (211)-Reflexes mit steigendem Gewichtsanteil der KIT-6-Phase könnte neben dem zuvor beschriebenen Textur-effekt während der Probenpräparation erneut mit der Nähe zum Primärstrahlabbau erklärt werden, dessen Ausmaß für die KIT-6- aufgrund der noch geringeren Winkelposition gegenüber der SBA-15-Phase vergrößert ist. Während die Lage des (100*)-Reflexes der MCM-41-Phase innerhalb der verschiedenen physikalischen Mischungen erneut nur minimal variierte ($\pm 0.02^\circ 2\theta$, s. Tab. 4.8), zeigte der (211)-Reflex der KIT-6- analog zur SBA-15-Phase, eine etwas ausgeprägtere Verschiebung seiner entsprechenden Winkelposition ($\pm 0.15^\circ 2\theta$, s. Tab. 4.8).

In Abbildung 4.16 sind neben den Stickstoff-Physisorptionsisothermen auch die zugehörigen Porengrößenverteilungen der physikalischen Mischungen aus KIT-6-80 und MCM-41-C₁₆* dargestellt. Die Isothermen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ebenfalls um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

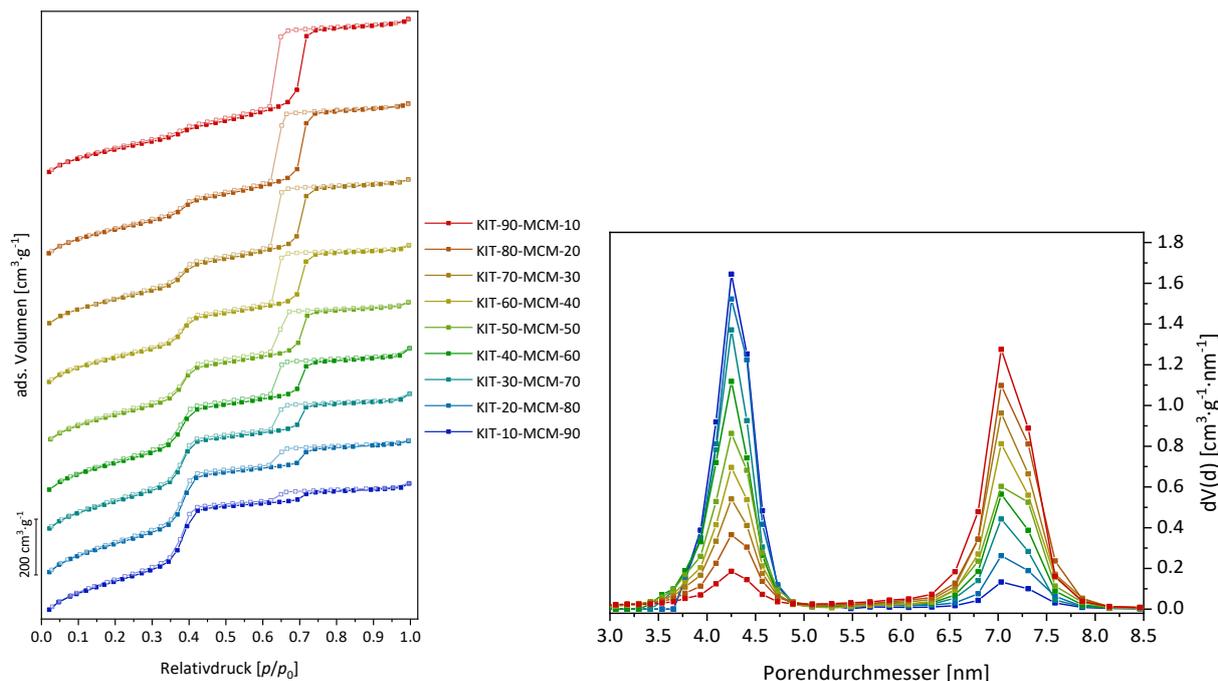


Abbildung 4.16: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) der physikalischen Mischungen aus KIT-6-80 und MCM-41- C_{16}^* mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen (KIT-10-MCM-90 bis KIT-90-MCM-10).

In Begleitung der Aspekte, dass die Stickstoff-Isothermen die verschiedenen Gewichtsverhältnisse beider Silica-Materialien innerhalb der physikalischen Mischung anhand von unterschiedlich ausgeprägten Kapillarkondensationsschritten ohne das Auftreten von Desorptionseffekten widerspiegeln, verhalten sich die physikalischen Mischungen aus KIT-6-80 und MCM-41- C_{16}^* analog zu den zuvor beschriebenen Pendanten (s. Kapitel 4.1.4.1) wie zwei unabhängige Porensysteme. Aus den zugehörigen Porengrößenverteilungen ist ersichtlich, dass im Gegensatz zu der SBA-15-Verteilung (Abb. 4.14, rechts) die Verteilung KIT-6-Phase nur geringfügig breiter ist als die der MCM-41-Phase. In der folgenden Tabelle sind neben den Netzebenenabständen, den berechneten Gitterkonstanten und den Porenwandstärken auch die mittleren Porendurchmesser, die spezifische BET-Oberfläche und das spezifische Porenvolumen der physikalischen Mischungen aus KIT-6-80 und MCM-41- C_{16}^* in Abhängigkeit ihrer prozentualen Gewichtsverhältnisse zusammengefasst.

Tabelle 4.8: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD und N₂-Physisorption von KIT-6-80 und MCM-41-C₁₆* sowie ihrer physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen (KIT-10-MCM-90 bis KIT-90-MCM-10).

Proben- bezeichnung	$d_{211,KIT} /$ $d_{100,MCM}$ [nm]	$a_{211,KIT} /$ $a_{100,MCM}$ [nm]	$D_{Pore,KIT} /$ $D_{Pore,MCM}$ [nm]	$h_{hex,KIT} /$ $h_{hex,MCM}$ [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	$V_{Pore} / V_{Pore,MCM}$ [cm ³ ·g ⁻¹]
MCM-41-C ₁₆ *	4.19	4.84	4.3	0.54	1026	0.959
KIT-10-MCM-90	8.34, 4.19	20.43, 4.84	7.1, 4.3	3.06, 0.54	978	0.912, 0.792 (87 %)
KIT-20-MCM-80	8.40, 4.20	20.57, 4.85	7.1, 4.3	3.10, 0.55	973	0.945, 0.738 (78 %)
KIT-30-MCM-70	8.33, 4.19	20.40, 4.84	7.1, 4.3	3.05, 0.54	943	0.949, 0.652 (69 %)
KIT-40-MCM-60	8.35, 4.18	20.45, 4.83	7.1, 4.3	3.06, 0.53	922	0.955, 0.575 (59 %)
KIT-50-MCM-50	8.31, 4.18	20.36, 4.83	7.1, 4.3	3.03, 0.53	886	0.969, 0.501 (52 %)
KIT-60-MCM-40	8.35, 4.19	20.45, 4.84	7.1, 4.3	3.06, 0.54	849	0.978, 0.414 (43 %)
KIT-70-MCM-30	8.43, 4.21	20.65, 4.86	7.1, 4.3	3.13, 0.56	842	1.00, 0.347 (35 %)
KIT-80-MCM-20	8.38, 4.20	20.52, 4.85	7.1, 4.3	3.09, 0.55	829	1.03, 0.274 (27 %)
KIT-90-MCM-10	8.35, 4.19	20.45, 4.84	7.1, 4.3	3.06, 0.54	797	1.03, 0.187 (18 %)
KIT-6-80	8.35	20.45	7.1	3.06	839	1.10

Aus Tabelle 4.8 geht einerseits hervor, dass die durch die Nähe zum Primärstrahlabfall verursachte Reflexlagenverschiebung der KIT-6-Phase zu einer scheinbaren Variation der Porenwandstärke (± 0.05 nm) führt, welche an dieser Stelle aber lediglich dem Fehler der röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchung zugrunde liegt. Andererseits ist ersichtlich, dass die spezifische BET-Oberfläche der physikalischen Mischungen mit zunehmendem MCM-41-Anteil steigt, was ebenfalls in der höheren BET-Oberfläche des reinen MCM-41-C₁₆* gegenüber KIT-6-80 begründet liegt. Aufgrund des größeren spezifischen Porenvolumens des KIT-6-Silica-Materials verhält sich das Porenvolumen der physikalischen Mischungen entsprechend konträr. An dieser Stelle wurde ebenfalls das kumulative Porenvolumen der MCM-41-Phase bis zu einem Porendurchmesser von 5.5 nm bestimmt und analog zu den physikalischen Mischungen aus SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* nimmt das Porenvolumen der MCM-41-Phase auch in diesem Fall mit sinkendem Anteil in den physikalischen Mischungen ab. Die zunehmende Inkongruenz zwischen dem prozentualen Gewichtsanteil und dem Porenvolumen der MCM-41-Phase mit sinkendem MCM-41-Anteil ist ebenfalls vorhanden, aber deutlich weniger ausgeprägt als bei den zuvor beschriebenen physikalischen Mischungen aus SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆*, was mit der geringeren Inhomogenität des KIT-6-80 Materials

erklärt werden kann. Trotz eines identisch großen Syntheseansatzes (s. Kapitel 7.2.3), scheint KIT-6-80 im Gegensatz zu SBA-15-80 weniger inhomogen in Bezug auf seine Porositätseigenschaften zu sein. Die zugrundeliegende Ursache ist an dieser Stelle nicht bekannt.

4.2 Schmelzpunktbestimmung von intraporösem Wasser

Dieses Kapitel beschreibt die Untersuchung des Phasenverhaltens von intraporösem Wasser, also Wasser in räumlich beschränkten Medien, mittels Tieftemperatur-DSC-Messungen.

Neben der Gasphysisorption ist es ebenfalls möglich, Informationen über die Porengröße poröser Materialien aus einer Schmelzpunktbestimmung von intraporösem Wasser über Tieftemperatur-DSC-Messungen zu erhalten. Wie zuvor bereits in Kapitel 3.4.1 beschrieben, besteht dabei ein direkter Zusammenhang zwischen der Phasenübergangstemperatur des intraporösen Wassers und der Größe der begrenzenden Pore. Dieses im Phasenverhalten von intraporösem Wasser auftretende Phänomen in räumlicher Beschränktheit diverser poröser Materialien wurde bislang besonders an Silica-basierten Wirtstrukturen analysiert.^[298–305] Da der Zugang zur Porosität aller dargestellten Silica-Materialien über Calcination der jeweiligen Kompositmaterialien erhalten wurde, wurden keine Unterschiede in der Oberflächenpolarität dieser Wirtstrukturen erwartet. Verglichen mit extrahierten Silica-Materialien sind die calcinierten Analoga aufgrund der geringeren Anzahl freier Silanolgruppen auf ihrer Oberfläche vergleichsweise hydrophob. Mit Hilfe von Tieftemperatur-DSC-Messungen an den mit Wasser imprägnierten Matrices sollte daher primär der Einfluss der Porengröße auf den Phasenübergang von intraporösem Wasser untersucht werden. Die porösen Silica-Materialien wurden dazu gemäß der Methode der *wet impregnation* mit Wasser beladen (s. Kapitel 7.1.5). Dies hatte zur Folge, dass neben intraporösem, auch interpartikuläres Wasser in der Volumenphase (*bulk*) vorhanden war. Für die Tieftemperatur-DSC-Messungen wurden alle mit Wasser beladenen Proben zunächst von Raumtemperatur auf -83 °C mit einer Kühlrate von $3\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ herabgekühlt, was zu Signalen von exothermen Vorgängen während der Kühlmessungen führte, anhand deren die jeweiligen Gefrierpunkte des intraporösen Wasser ermittelt wurden. Anschließend wurde die Temperatur während der Heizmessungen mit derselben Rate wieder auf Raumtemperatur erhöht, wodurch Signale von endothermen Prozessen resultierten, anhand derer die jeweiligen Schmelzpunkte bestimmt wurden. In Abbildung 4.17 sind die Tieftemperatur-DSC-Messungen von den verschiedenen, mit Wasser imprägnierten Silica-

Matrices dargestellt, welche zuvor in den Kapiteln 4.1.1–4.1.3 vorgestellt wurden. Die Phasenübergänge des interpartikulären Wassers in der Volumenphase sind aus Gründen der Übersichtlichkeit bei den Heizmessungen nicht gezeigt. Bei den zugehörigen Kühlmessungen der SBA-15- und KIT-6-Silica-Materialien ließ sich dies aufgrund der Nähe zum Phasenübergang des intraporösen Wassers allerdings nicht vermeiden.

Da vergleichsweise breite Phasenübergänge zu einer fehlerhaften Bestimmung der *onset*-Temperatur führen können (s. Kapitel 7.1.5), wurden zusätzlich die Peakmaxima der jeweiligen Übergänge bestimmt. Diese werden gegenüber der *onset*-Temperatur in der Literatur bevorzugt zur Bestimmung des Schmelz- bzw. Gefrierpunktes herangezogen und sind allerdings, wie zuvor bereits erwähnt, abhängig von der gewählten Heizrate. In Tabelle 4.9 sind die ermittelten Temperaturen der Gefrier- und Schmelzpunkte des intraporösen Wassers in den verschiedenen Silica-Materialien vergleichend mit Literaturwerten von Referenzmaterialien derselben Materialklasse gegenüber gestellt.^[268,299,301] Im Fall der KIT-6-Silica-Phasen sind nach derzeitigem Kenntnisstand keine Schmelz- bzw. Gefrierpunktbestimmungen über Tieftemperatur-DSC-Messungen bekannt. Gemäß den Erwartungen und in Übereinstimmung mit der Literatur^[298,299,327,328,300–305,325,326] waren innerhalb der jeweiligen Materialklasse sowohl die Gefrier- als auch die Schmelzpunkte des intraporösen Wassers mit abnehmender Porengröße der Wirtstruktur zu tieferen Temperaturen verschoben. Aufgrund der vergleichsweise starken Raumbeschränkung innerhalb der MCM-41-Silica-Phasen traten diese Phasenübergänge gegenüber denen innerhalb der großporigeren SBA-15- und KIT-6-Wirtstrukturen bei niedrigeren Temperaturen auf. Die auftretenden Peakmaxima für das Gefrieren und Schmelzen des intraporösen Wassers in den MCM-41-Silica-Proben lagen zwar in einem ähnlichen Temperaturbereich wie die der literaturbekannten Referenzmaterialien, waren allerdings nicht ganz deckungsgleich (Tab. 4.9).^[268,299,301] Der Grund für diese leichte Divergenz war neben geringfügig unterschiedlichen Porendurchmessern auch eine niedrigere Heiz- bzw. Kühlrate ($0.5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Trotz einer vergleichbaren Mesoporengröße fand das Gefrieren und Schmelzen des intraporösen Wassers in den KIT-6- gegenüber den SBA-15-Materialien bei etwas höheren Temperaturen statt. Weiterhin waren die Phasenübergänge innerhalb der Heizmessungen der KIT-6-Silica-Phasen gegenüber denen ihrer hexagonalen Pendanten deutlich verbreitert. Dies kann bei den großporigen Proben (KIT-6-140) vor allem auf die etwas breitere Porengrößenverteilung zurückgeführt werden (Abb. 4.11). Allerdings nahm innerhalb der Materialklasse von KIT-6 die Breite des Phasenübergangs mit abnehmender

Porengröße tendenziell zu, was möglicherweise neben der kubischen Porengeometrie auch mit der zunehmenden Krümmung der Porenkanäle erklärt werden kann.^[328]

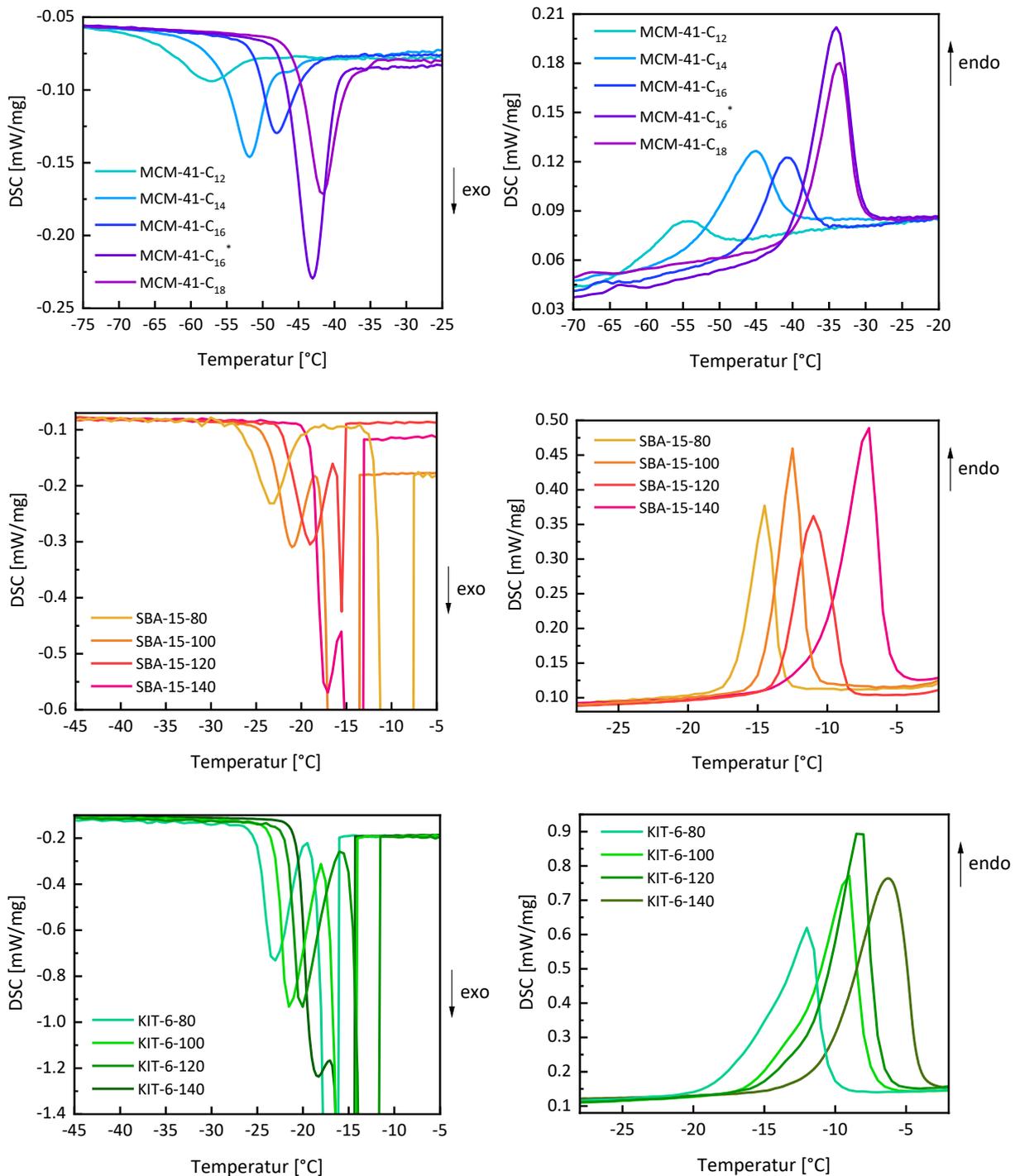


Abbildung 4.17: Tieftemperatur-DSC-Messungen der mit Wasser imprägnierten Silica-Materialien (MCM-41-C₁₂ bis MCM-41-C₁₈ oben, SBA-15-80 bis SBA-15-140 mittig, KIT-6-80 bis KIT-6-140 unten). Signale exothermer Prozesse entsprechen dem Gefrieren von Wasser während der Kühlmessung (links), Signale endothermer Prozesse dem Schmelzen von Wasser während der Heizmessung (rechts).

Tabelle 4.9: Übersicht über die Temperaturen der Gefrier- und Schmelzpunkte des intraporösen Wassers in den verschiedenen Silica-Materialien in Abhängigkeit des Porendurchmessers ($T_{g,max}$, $T_{s,max}$ = Gefrier- (g) und Schmelztemperatur (s) am Peakmaximum (max), $T_{g,onset}$, $T_{s,onset}$ = Gefrier- (g) und Schmelztemperatur (s) am *onset*). Literaturwerte für $T_{s,max,ref}$ und $D_{Pore,ref}$ von MCM-41- und SBA-15-Referenzmaterialien sind vergleichend aufgeführt (* symbolisiert eine verwendete Heizrate von $0.5 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$).^[268,299,301]

Probenbezeichnung	$D_{Pore, DFT}$ [nm]	$T_{g,onset}$ [°C]	$T_{g,max}$ [°C]	$T_{s,onset}$ [°C]	$T_{s,max}$ [°C]	$T_{s,max,ref}$ [°C]	$T_{g,max,ref}$ [°C]	$D_{Pore,ref}$ [nm]
MCM-41-C ₁₂	3.4	-51.9	-57.1	-63.8	-54.2	-57.6	-60.5	3.2
MCM-41-C ₁₄	3.7	-48.4	-51.8	-53.4	-45.0	-49.9	-53.1	3.6
MCM-41-C ₁₆	4.0	-43.0	-48.0	-46.5	-40.8	-39.9	-47.5	4.0
MCM-41-C ₁₆ *	4.3	-40.0	-43.1	-40.1	-34.0	-34.9	-43.1	4.3
MCM-41-C ₁₈	4.4	-38.0	-41.7	-38.9	-33.7	-33.5*	-39.9*	4.6
SBA-15-80	7.0	-20.0	-23.3	-16.6	-14.4	-17.2*	-23.3*	6.7
SBA-15-100	7.7	-18.8	-21.0	-14.8	-12.4	-15.7*	-24.4*	7.7
SBA-15-120	8.6	-15.8	-19.0	-13.7	-10.9	-14.2*	-19.8*	8.6
SBA-15-140	9.8	-13.1	-17.2	-11.3	-7.1	-13.3*	-18.5*	9.4
KIT-6-80	7.1	-19.9	-23.2	-18.2	-11.8	/	/	/
KIT-6-100	8.2	-17.7	-21.5	-15.1	-9.1	/	/	/
KIT-6-120	8.9	-16.0	-20.2	-13.7	-8.2	/	/	/
KIT-6-140	10.1	-15.1	-18.3	-11.9	-6.3	/	/	/

Wasser kann auch unterhalb seines Gefrierpunktes noch als unterkühlte Flüssigkeit in Form eines metastabilen Zustands vorliegen, welche unterhalb einer gewissen Temperatur oder nach einer gewissen Zeit spontan in eine kristalline Eisphase übergehen kann. Da die Temperatur während der Kühlmessung mit einer konstanten Rate erniedrigt wird, kann Wasser aufgrund dieser Unterkühlung bei niedrigeren Temperaturen gefrieren, als es im thermodynamischen Gleichgewicht kristallisieren würde. Dieses Phänomen tritt allerdings nur bei interpartikulärem Wasser in der Volumenphase auf und ist vor allem bei den Kühlmessungen der SBA-15- und KIT-6-Materialien ersichtlich (Abb. 4.17). Im Fall des intraporösen Wassers konnte keine willkürliche Unterkühlung beobachtet werden, da die ermittelte Gefriertemperatur selbst bei Wiederholungsmessungen einen konstanten Wert annahm. Dieses Verhalten ist kongruent zu vorherigen Arbeiten und basiert auf der Annahme, dass die Porenwände der Silica-Materialien als eine Art Kristallisationskeim fungieren und dadurch eine kinetische Verzögerung des Gefrierens unterbinden.^[268]

Obwohl die jeweilige Porengröße der begrenzenden Wirtstruktur bereits aus ihrer Stickstoff-Physisorptionsmessung bekannt ist, kann diese auch über die Schmelzpunktniedrigung des

intraporösen Wassers bestimmt werden. Da das Peakmaximum für die Volumenflüssigkeit eine gewisse Abhängigkeit von der Menge des interpartikulären Wassers zeigte, wurde für die Bestimmung der Schmelzpunkterniedrigung die *onset*-Temperatur gewählt, welche über alle untersuchten Proben hinweg mit einer Genauigkeit von ± 0.3 °C zu reproduzieren war (s. Tab. 4.10). Die Verschiebung der Phasenübergangstemperatur ergab sich daher als Differenz aus der *onset*-Temperatur des interpartikulären Wassers in der Volumenphase ($T_{\text{onset,bulk}}$) und dem Peakmaximum am Schmelzpunkt des intraporösen Wassers ($T_{\text{s,max}}$). Für die Berechnung der Porendurchmesser der verschiedenen Silica-Materialien aus den Heizmessungen wurde die modifizierte Gibbs-Thomson-Gleichung herangezogen:^[299,329,330]

$$\Delta T_{\text{tr}} = \frac{C_{\text{GT}}}{R-t} \quad \text{mit} \quad C_{\text{GT}} = \frac{2 \cdot T_0 \cdot \gamma_{\text{sl}} \cdot v_l}{\Delta h_b} \quad (\text{Gl. 16})$$

ΔT_{tr}	Verschiebung der Phasenübergangstemperatur ($T_{\text{onset,bulk}} - T_{\text{s,max}}$)
C_{GT}	Gibbs-Thomson Konstante [für Wasser: 52.4 ± 0.6 K·nm]
R	Porenradius [nm]
t	Dicke der nicht-gefrierbaren Wasserschicht [0.60 ± 0.01 nm]
T_0	Schmelztemperatur der Volumenflüssigkeit [für Wasser: 0 °C]
γ_{sl}	freie Oberflächenenergie (Grenzflächenspannung der Fest-Flüssig-Grenzfläche) [für Wasser: 31.7 ± 2.7 mJ·m ⁻²]
v_l	molares Volumen der Flüssigkeit [für Wasser: 18.02 cm ³ ·mol ⁻¹]
Δh_b	Schmelzenthalpie der Volumenflüssigkeit [für Wasser: 6.01 kJ·mol ⁻¹]

Aus der modifizierten Gibbs-Thomson-Gleichung ergibt sich ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen der Verschiebung der Phasenübergangstemperatur einer intraporösen Flüssigkeit und dem Radius der begrenzenden Pore. Die experimentell bestimmten Schmelz- und Gefrierpunkterniedrigungen und die daraus resultierenden Porengrößen der verschiedenen Wirtstrukturen ($D_{\text{Pore,DSC}}$) sind Tabelle 4.10 zu entnehmen.

Tabelle 4.10: Übersicht über die experimentell bestimmten Schmelz- ($\Delta T_{s,max}$) und Gefrierpunktniedrigungen ($\Delta T_{g,max}$) basierend auf den jeweiligen Peakmaxima von intraporösem Wasser sowie der onset-Temperatur des interpartikulären Wassers in der Volumenphase ($T_{onset,bulk}$). Der Porendurchmesser $D_{Pore, DSC}$ wurden nach der modifizierten Gibbs-Thomson-Gleichung (Gl. 16) anhand der Schmelzpunktniedrigung mit zwei definierten Dicken der nicht-gefrierbaren Wasserschicht (t) bestimmt.

Proben- bezeichnung	$D_{Pore, DFT}$ [nm]	$D_{Pore, DSC}$	$D_{Pore, DSC}$	$\Delta T_{g,max}$ [°C]	$\Delta T_{s,max}$ [°C]	$T_{onset,bulk}$ [°C]
		(Gl. 16, $t = 0.6$ nm) [nm]	(Gl. 16, $t = 0$ nm) [nm]			
MCM-41-C ₁₂	3.4	3.15	1.95	57.1	53.7	-0.5
MCM-41-C ₁₄	3.7	3.56	2.36	51.8	44.5	-0.5
MCM-41-C ₁₆	4.0	3.80	2.60	48.0	40.3	-0.5
MCM-41-C ₁₆ *	4.3	4.28	3.08	43.1	34.0	0.0
MCM-41-C ₁₈	4.4	4.36	3.16	41.7	33.2	-0.5
SBA-15-80	7.0	8.53	7.27	23.3	14.3	-0.1
SBA-15-100	7.7	9.79	8.52	21.0	12.2	-0.2
SBA-15-120	8.6	10.81	9.61	19.0	10.9	0
SBA-15-140	9.8	15.96	14.76	17.2	7.1	0
KIT-6-80	7.1	10.01	8.81	23.2	11.9	0.1
KIT-6-100	8.2	12.59	11.39	21.5	9.2	0.1
KIT-6-120	8.9	13.98	12.78	20.2	8.2	0
KIT-6-140	10.1	16.84	15.64	18.3	6.7	0.4

Unter der Annahme einer 0.6 nm dicken, nicht-gefrierbaren Wasserschicht ergab sich für die dargestellten MCM-41-Silica-Materialien eine relativ hohe Übereinstimmung zwischen den beiden aus verschiedenen Charakterisierungsmethoden ermittelten Porendurchmessern, wobei die Abweichung mit abnehmender Kohlenwasserstoffkette des verwendeten Tensids zunahm. Dies lag in der Verbreiterung des DSC-Signals und dem damit verbundenen, zunehmenden Fehler in der Bestimmung des Phasenübergangs mit abnehmender Mesoporengröße des Materials begründet. Die Porengrößenbestimmung aus der Phasenübergangstemperaturverschiebung führte zu einer maximalen Unterschätzung des Porendurchmesser von etwa 0.25 nm (MCM-41-C₁₂). Diese Abweichung entsprach dabei ungefähr der Standardabweichung des bei der Porengrößenbestimmung der MCM-41-Silica-Phasen verwendeten Gaussfits ($\sigma_{MCM-41}(D_{Pore,DFT}) \approx 0.18$ nm). Im Fall der SBA-15- und vor allem der KIT-6-Silica-Materialien konnte unter Berücksichtigung einer 0.6 nm dicken, nicht-gefrierbaren Wasserschicht mit zunehmender Porengröße der Wirtstruktur und damit konträr zu den MCM-41-Proben eine erhöhte Inkongruenz beider Methoden festgestellt werden. Diese könnte neben der zunehmenden Breite der Porengrößenverteilungen (Abb. 4.7 und 4.11) und der damit

verbundenen erhöhten Standardabweichung des über den Gaussfit bestimmten Porendurchmessers ($\sigma_{\text{SBA-15}}(D_{\text{Pore,DFT}}) \approx 0.42 \text{ nm}$, $\sigma_{\text{KIT-6}}(D_{\text{Pore,DFT}}) \approx 0.47 \text{ nm}$) auch mit der variierenden Dicke der nicht-gefrierbaren Wasserschicht innerhalb poröser Matrices erklärt werden, welche bis heute einer regen wissenschaftlichen Diskussion unterliegt.^[331–333] Es ist bekannt, dass nicht die gesamte Menge des intraporösen Wassers an der Phasenumwandlung beteiligt ist. Bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes bleibt trotz des Gefrierens des intraporösen Wassers im Zentrum der Pore eine porenwandnahe Schicht von Wassermolekülen im flüssigen Zustand zurück (Abb. 3.26), was u. a. zu einer Unterschätzung der Phasenübergangsenthalpien führt.^[303] Allein für zylindrische Mesoporen der MCM-41-Phase variieren die Werte für die nicht-gefrierbare Wasserschichtdicke in der Literatur zwischen 0.2 und 0.6 nm.^[299,301,334] In Abbildung 4.18 sind die experimentell bestimmten Schmelz- und Gefrierpunkterniedrigung (basierend auf den jeweiligen Peakmaxima) von intraporösem Wasser in Abhängigkeit des Porenradius der verschiedenen Silica-Materialien dargestellt. Für die Schmelzpunkterniedrigung ($\Delta T_{s,\text{max}}$) erfolgte dabei eine graphische Visualisierung der modifizierten Gibbs-Thomson-Gleichung (Gl. 16) mit zwei definierten Dicken der nicht-gefrierbaren Wasserschicht von $t = 0.6 \text{ nm}$ (schwarze Kurve) und $t = 0 \text{ nm}$ (rote Kurve) über einen Porenradienbereich von 1.5 nm bis 5.0 nm.

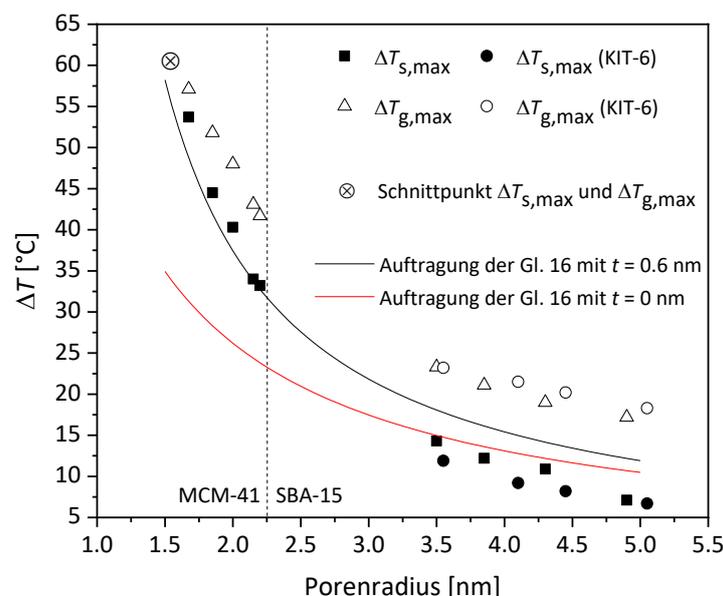


Abbildung 4.18: Experimentell bestimmte Schmelz- und Gefrierpunkterniedrigung von intraporösem Wasser in Abhängigkeit des Porenradius der verschiedenen Silica-Materialien. Die durchgezogenen Linien zeigen eine graphische Auftragung der modifizierten Gibbs-Thomson-Gleichung (Gl. 16) mit zwei definierten Dicken der nicht-gefrierbaren Wasserschicht von $t = 0.6 \text{ nm}$ (schwarz) und $t = 0 \text{ nm}$ (rot) über einen Porenradienbereich von 1.5 nm bis 5.0 nm.

Anhand dieser Auftragung sind gleich mehrere Aspekte ersichtlich: Einerseits nimmt die Übereinstimmung zwischen der eigenhändig bestimmten Schmelzpunkterniedrigung und der graphischen Auftragung der modifizierten Gibbs-Thomson-Gleichung unter Berücksichtigung einer nicht-gefrierbaren Wasserschicht mit zunehmendem Porenradius der Wirtstrukturen ab, während ein gegensätzlicher Trend unter Vernachlässigung einer nicht-gefrierbaren Wasserschicht beobachtet werden kann. Die nach der modifizierten Gibbs-Thomson-Gleichung (Gl. 16) berechneten Porendurchmesser der SBA-15- und KIT-6-Silica-Phasen werden demnach unter Berücksichtigung einer nicht-gefrierbaren Wasserschicht deutlich überschätzt (bis zu 67 %). Neben der Porengröße unterscheiden sich die Silica-Materialien auch in Hinsicht auf die Rauigkeit ihrer Porenwandoberfläche: Im Gegensatz zu MCM-41 besitzen SBA-15 und KIT-6, wie zuvor bereits in den Kapitel 1.4.2, 4.1.2 und 4.1.3 erwähnt, mikroporöse Porenwände. Die sekundäre Mikroporosität führt dabei nicht nur zu einer Erhöhung der Oberflächenrauigkeit, sondern möglicherweise auch zu einer geringeren Dicke der nicht-gefrierbaren Wasserschicht aufgrund der als Kristallisationskeim fungierenden Defekte innerhalb der Porenwand. Dadurch wird die zuvor genannte These einer variierenden Schichtdicke t innerhalb der unterschiedlichen Silica-Materialklassen untermauert. Andererseits kann aus der Auftragung in Abbildung 4.18 eine auftretende Hysterese zwischen den Gefrier- und Schmelzpunkterniedrigungen entnommen werden, dessen Breite sich mit sinkender Porengröße der begrenzenden Silica-Matrix soweit reduziert, dass sich bei einem Porenradius von etwa 1.5 nm beide Phasenübergangstemperaturverschiebungen überschneiden würden. Anhand dieses Schnittpunktes wurde von JÄHNERT *et al.*^[299] die kritische Porengröße für das Auftreten einer „echten“ Kristallisation von intraporösem Wasser bestimmt (s. Kapitel 3.4.1), die für die MCM-41-Silica-Phasen bei einem Porendurchmesser von etwa 3 nm lag und mit den vorliegenden Ergebnissen sehr gut übereinstimmt. Oberhalb dieses Schnittpunktes bzw. unterhalb der kritischen Porengröße wird angenommen, dass das gefrierbare Wasser innerhalb einer Nanopore bei sehr tiefen Temperaturen eher eine amorphe Eisphase oder einen glasähnlichen Zustand ausbildet, als eine der kristallinen Phasen.^[306,307] Dies führt dazu, dass unterhalb der kritischen Porengröße weder ein Gefrieren noch ein Schmelzen des intraporösen Wassers beobachtet werden kann.

Neben der Porengröße wurde auch der Einfluss der Porengeometrie der begrenzenden Wirtstruktur auf die Verschiebung der Phasenübergangstemperatur des intraporösen Wassers näher beleuchtet. Dieser Zusammenhang wurde von MORISHIGE *et al.*^[328] anhand einer Reihe

von Silica- (MCM-41, SBA-15, und KIT-6) und Kohlenstoff-basierten Materialien (CMK-3, CMK-8) mit unterschiedlicher Porenkrümmung untersucht. Um den Einfluss der Oberflächenspannung auf die Grenzflächenspannung der Fest-Flüssig-Grenzfläche γ_{sl} zu minimieren, wurden alle Silica-Materialien post-synthetisch mit einem Kohlenstofffilm beschichtet. So wiesen die beschichteten Silica-Materialien mit hexagonaler Porengeometrie (MCM-41, SBA-15) positive Werte für die Porenwandkrümmung auf, während ihre inversen Kohlenstoffreplikate (CMK-3) folglich eine negative Krümmung zeigten. Für die kubischen Analoga KIT-6 und den inversen CMK-8 resultierten Werte von etwa Null. Obwohl die Gibbs-Thomson-Gleichung bei einer negativen Krümmung der Fest-Flüssig-Grenzfläche γ_{sl} eine Schmelzpunkterhöhung vorhersagt, wurden bei allen Materialien eine Schmelzpunktsenkung beobachtet.^[328] Daraus schlossen die Autoren, dass die Krümmung der Fest-Flüssig-Grenzfläche das Phasenverhalten der intraporösen Flüssigkeit nicht nennenswert beeinflusst. Sie postulierten stattdessen, dass die Schmelzpunktniedrigung durch das Oberflächen-zu-Porenvolumen-Verhältnis gesteuert wird, obwohl der experimentelle Nachweis aufgrund der schwierigen Bestimmung dieses Verhältnisses aus den Stickstoff-Physisorptionsmessungen nicht überzeugend war.^[328] Die Ergebnisse von MORISHIGE *et al.* untermauerten daher nicht die Annahme, dass die Fest-Flüssig-Grenzfläche in Poren mit negativer Krümmung ebenfalls negative Werte aufweist. Eine mögliche Begründung für dieses konträre Verhalten sahen die Autoren darin, dass die Eiskristalle innerhalb der Poren nicht die vorgegebene Form der Porenstruktur annehmen müssen, sondern sich auch Kristalle mit positiver Oberflächenkrümmung ausbilden können, sodass das restliche Wasser im flüssigen Zustand koexistieren kann.^[328,335] Die Untersuchungen zum Phasenverhalten des intraporösen Wassers von MORISHIGE *et al.*^[328] basierten auf Tieftemperatur-XRD-Messungen und sind nur schwer mit den vorliegenden Ergebnissen aus den Tieftemperatur-DSC-Messungen zu vergleichen.

Ein verwandtes Phänomen in Bezug auf die Porengeometrie wurde in der Literatur für SBA-15 beobachtet.^[321,335] RIIKONEN *et al.* untersuchten das Phasenverhalten von intraporösem Wasser mit Tieftemperatur-DSC-Messungen und stellen dabei entgegen ihren Erwartungen zwei Signale für endotherme Vorgänge während der Heizmessungen fest (Abb. 4.19, (a)). Das Gefrieren des in den Poren von SBA-15 eingeschlossenen Wassers lieferte während der Kühlmessungen hingegen ein einzelnes Signal für ein exothermes Ereignis. Mit den zuvor durchgeführten Stickstoff-Physisorptionsmessungen, aus denen für die Wirtstruktur lediglich ein Kapillarkondensationsschritt und dementsprechend auch eine einheitliche Porengröße von

etwa 7.1 nm hervorging, konnte dieses Phänomen nicht erklärt werden. Von dieser Art Verhalten war zuvor noch nicht berichtet worden, aber es wurde von FINDENEGG *et al.*^[302] festgestellt, dass intraporöses Wasser in SBA-15 typischerweise eine schwache anomale Verbreiterung auf der Niedertemperaturseite des Schmelzpunktes aufweist, welche ebenfalls nicht durch die Porengrößenverteilung des Materials erklärt werden konnte. RIIKONEN *et al.* führten dieses Phänomen auf zwei verschiedene Porentypen in SBA-15 zurück: U-förmige und gerade Zylinderporen (Abb. 4.19, (b)). Die Tortuosität der U-Form verursachte laut den Autoren potentiell Defekte in der Kristallstruktur des intraporösen Eises, sodass das Schmelzen im gewundenen Teil der U-förmigen Poren gegenüber den geraden Abschnitten bei etwas niedrigeren Temperaturen einsetzte. Nachdem das Schmelzen des intraporösen Eises von der Tortuosität initiiert wird, verläuft es durch die geraden Abschnitte der Pore. Dies hat zur Folge, dass das Schmelzsignal bei niedrigerer Temperatur nicht nur aus dem gewundenen Teil, sondern aus allen Abschnitten dieses Porentyps stammt. Das Gefrieren des intraporösen Wassers wird hingegen vom Eis der Volumenphase außerhalb der Poren initiiert und findet in beiden Porentypen bei der gleichen Temperatur statt.^[321,335] Durch Bestimmung der Schmelzenthalpien wurde der Anteil der beiden Porentypen im SBA-15-Material ermittelt, welcher für die U-förmigen Poren bei etwa 65 % lag. REM-Aufnahmen der porösen Wirtstruktur (Abb. 4.19, (c)) unterstützten die Annahmen der verschiedenen Porentypen qualitativ. In Abbildung 4.19 sind neben den beiden Signalen der endothermen Vorgänge, die beim Schmelzen des intraporösen Wassers in SBA-15 auftreten, auch eine schematische Darstellung der U-förmigen und der geraden, mit Wasser gefüllten Zylinderporen sowie eine REM-Aufnahme von SBA-15 dargestellt.

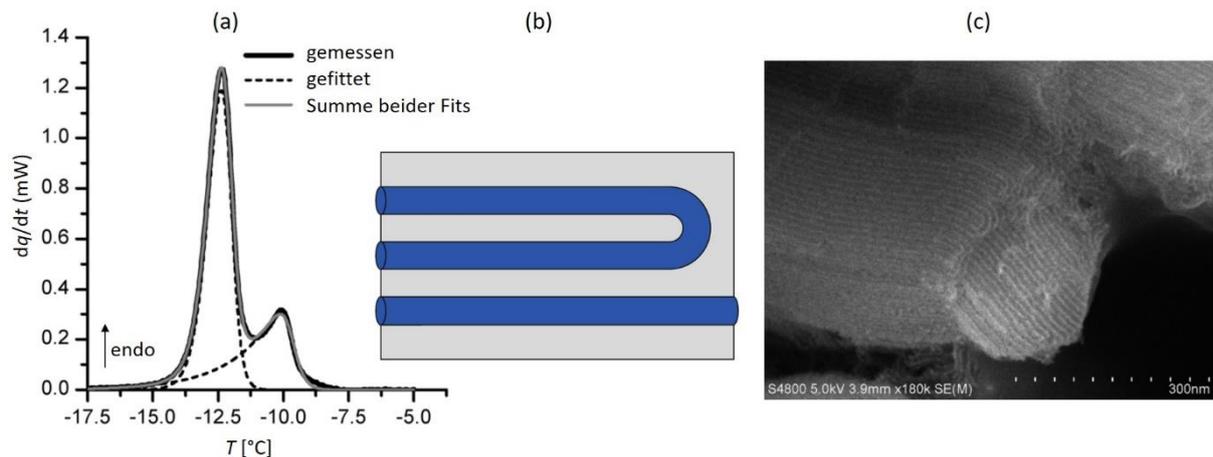


Abbildung 4.19: (a) Vergleich zwischen gemessenen und gefitteten Signalen endothermer Schmelzvorgänge des intraporösen Wassers in SBA-15 während der Heizmessung. (b) Schematische Darstellung einer U-förmigen und einer geraden, mit Wasser gefüllten Zylinderpore von SBA-15. (c) REM-Aufnahme von SBA-15 mit beiden Porentypen. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an RIIKONEN *et al.*^[321,327] Copyright © 2009, American Chemical Society sowie Copyright © 2010, Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary.

Da die Gewundenheit der Zylinderporen in SBA-15 bislang nur durch elektronenmikroskopische Aufnahmen nachgewiesen werden konnte,^[320] gelang es RIIKONEN *et al.* daher erstmals, auch die Quantität der U-förmigen Poren mit Hilfe von Tieftemperatur-DSC-Messungen zu bestimmen, deren Anteil mit 65 % überraschend hoch war.^[321,335] Wie zuvor bereits in Kapitel 4.1.2 erwähnt, besitzen auch die in dieser Arbeit dargestellten SBA-15-Silica-Phasen zwei verschiedene Porentypen. Die parallele Anwesenheit von geraden, als auch gewundenen Zylinderporen ging eindeutig aus REM-Aufnahmen (Abb. 4.9) hervor. Allerdings konnte anhand der Aufnahmen keine Aussage über die Zugänglichkeit der U-förmigen Poren getroffen werden. Da in den Heizmessungen der SBA-15-Materialien (Abb. 4.17) nur ein Signal für den endothermen Schmelzvorgang des intraporösen Wassers auftrat, kann gemäß den Ergebnissen von RIIKONEN *et al.*^[321,335] entweder von einer vollständigen Unzugänglichkeit der gewundenen Poren oder von der Existenz eines einheitlichen Porentyps ausgegangen werden. Unter der Annahme eines ähnlich hohen Anteils U-förmiger Poren, basierend auf einer vergleichbar durchgeführten Synthese und ähnlichen Porositätsparametern der Wirtstruktur (Porendurchmesser, spezifische Oberfläche und Porenvolumen), erscheint eine vollständige Verschlussheit dieses Porentyps eher unwahrscheinlich, da ansonsten deutlich geringere Porositätswerte für das SBA-15-Silica-Material resultieren würden (Tab. 4.4). Aus diesem Grund kann an dieser Stelle eher von der Existenz eines einheitlichen Porentyps innerhalb des SBA-15-Materials ausgegangen werden, wobei die Lage des Schmelzpeaks von 14.4 °C

(Tab. 4.9) eher auf die Anwesenheit U-förmiger Poren als auf die idealer Zylinderporen hindeutet. Eine partielle Unzugänglichkeit U-förmiger Poren kann an dieser Stelle aber nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Eine weitere Ursache für das Fehlen eines zweiten Signals eines endothermen Prozesses könnte eine höhere Heizrate (3 statt 1 °C·min⁻¹) sein, die zu einer Überlagerung beider Signale führen könnte. Eine unvollständige Imprägnierung der Poren kann an dieser Stelle aufgrund des verwendeten Überschusses an Wasser und des auftretenden Signals der interpartikulären Volumenflüssigkeit ausgeschlossen werden. Um diesen Sachverhalt abschließend zu klären, müssten die Tieftemperatur-DSC-Messungen am besten mit einer geringeren Heizrate und an mehreren SBA-15-Proben derselben Charge wiederholt werden, um eine vollständige Verschlossenheit der U-förmigen Poren mit hoher Wahrscheinlichkeit auszuschließen.

In Abbildung 4.20 sind die Schmelz- und Gefrierpunkte des intraporösen Wassers, die sowohl über die *onset*-Temperatur als auch über die Peakmaxima bestimmt wurden, in Abhängigkeit der Porengröße der verschiedenen Silica-Materialien zusammengefasst. Aus dieser Übersicht geht hervor, dass insbesondere die Phasenübergangstemperaturen der SBA-15- und KIT-6-Wirtstrukturen einen nahezu linearen Verlauf in Bezug auf die Größe der begrenzenden Pore aufweisen. Für diese Materialklassen resultierte mit abnehmender Porengröße eine Temperaturerniedrigung um einen ähnlich hohen Betrag. Die MCM-41-Materialien wiesen mit abnehmender Porengröße zwar ebenfalls eine Temperaturerniedrigung aller bestimmten Größen auf, allerdings entsprach diese weniger einem ideal linearen Verhalten. Dies lag hauptsächlich in der vergleichsweise ausgeprägten Signalverbreiterung des Phasenübergangs bei abnehmender Porengröße der Wirtstruktur begründet. Ein ganz ähnlicher Trend der über verschiedene Weisen bestimmen Schmelz- und Gefrierpunkte dieser Materialklasse konnte ebenfalls in vorherigen Arbeiten beobachtet werden.^[268] Abschließend kann festgehalten werden, dass eine Bestimmung der Phasenübergangstemperaturen und deren Verschiebungen von intraporösem Wasser in den verschiedenen Silica-Materialien mit Hilfe von Tieftemperatur-DSC-Messungen mit hinreichender Genauigkeit zu realisieren war, sofern die Größe der begrenzenden Pore innerhalb der porösen Wirtstruktur oberhalb von 3.2 nm lag. Die indirekte Ermittlung der Porendurchmesser erwies sich aufgrund der nicht definierten Dicke der nicht-gefrierbaren Wasserschicht besonders für die großporigen SBA-15- und KIT-6-Silica-Materialien als weniger trivial, obwohl die Werte für die MCM-41-Matrizes in einer sinnvollen Größenordnung lagen und stets eine antiproportionale Korrelation zwischen der

Verschiebung der Phasenübergangstemperatur und der Mesoporengröße zu erkennen war. Auf die Bestimmung der Phasenübergangsenthalpien wurde aufgrund der unbekanntnen Dicke der nicht-gefrierbaren Wasserschicht an dieser Stelle verzichtet. Bereits in vorherigen Arbeiten gestaltete sich eine exakte Berechnung auch wegen der vergleichsweise geringen Einwaage während der DSC-Messung als durchaus schwierig.^[268]

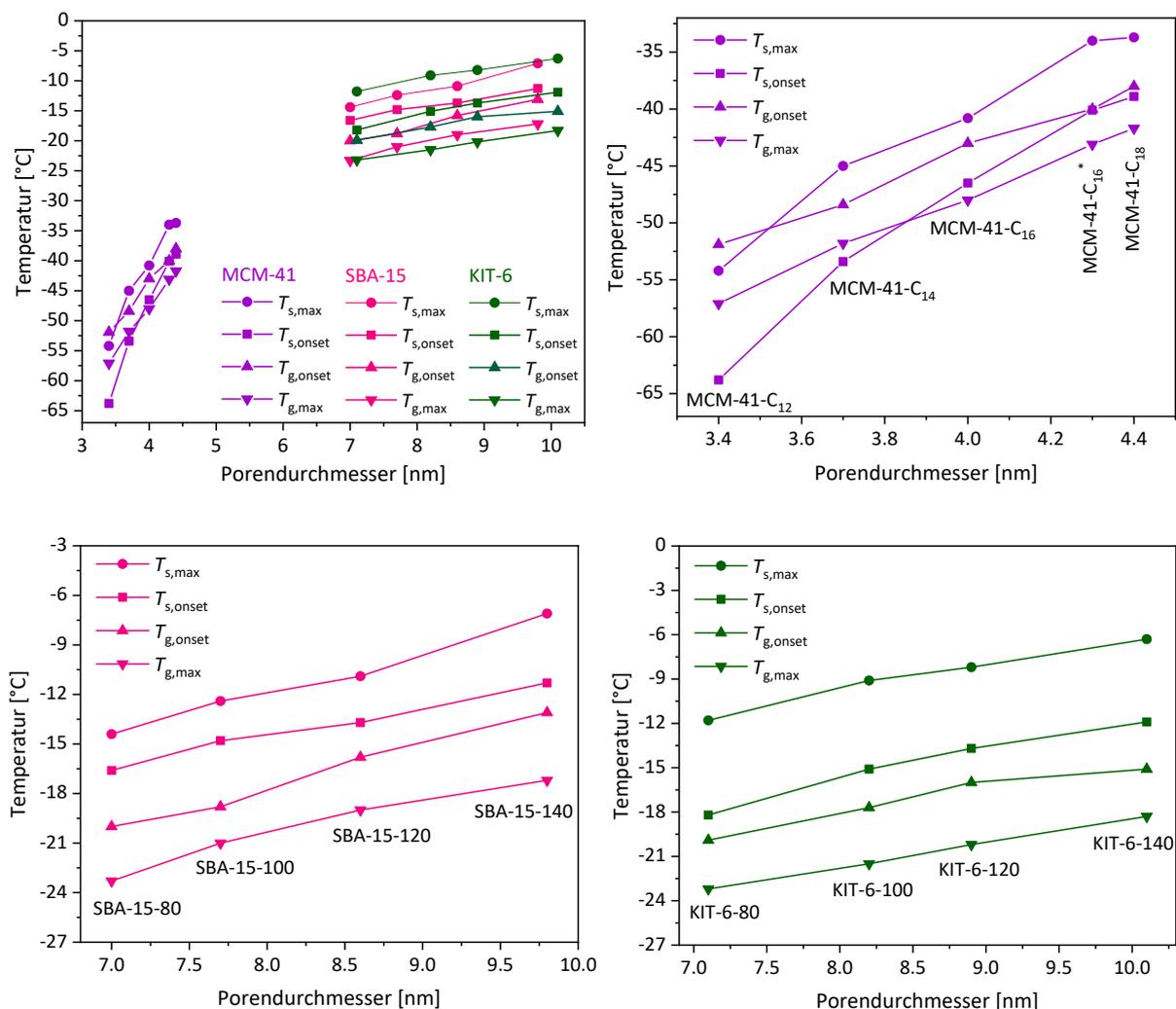


Abbildung 4.20: Temperaturen der Schmelz- und Gefrierpunkte des intraporösen Wassers gegen den Porendurchmesser der verschiedenen Silica-Materialien (Übersicht links oben, MCM-41-C₁₂ bis MCM-41-C₁₈ rechts oben, SBA-15-80 bis SBA-15-140 links unten, KIT-6-80 bis KIT-6-140 rechts unten, $T_{g,max}$, $T_{s,max}$ = Gefrier- (g) und Schmelztemperatur (s) am Peakmaximum (max), $T_{g,onset}$, $T_{s,onset}$ = Gefrier- (g) und Schmelztemperatur (s) am onset).

Neben den reinen Silica-Materialien wurde das Phasenverhalten von intraporösem Wasser auch in den physikalischen Mischungen aus SBA-15-80 bzw. KIT-6-80 und MCM-41-C₁₆* untersucht, welche im vorangegangenen Kapitel 4.1.4 vorgestellt wurden. Aufgrund der Parallelität der Resultate werden im Folgenden exemplarisch die Tieftemperatur-DSC-Messungen an den physikalischen Mischungen von SBA-15 und MCM-41 vorgestellt; die entsprechenden Messungen an den physikalischen Mischungen von KIT-6 und MCM-41 sind im Anhang (Kapitel 10.2.1) hinterlegt. Zur Bestimmung des Phasenverhaltens von intraporösem Wasser wurden jeweils 10 mg der physikalischen Mischungen hergestellt, analog zu den zuvor diskutierten Silica-Materialien mit Wasser imprägniert und anschließend mit derselben Heiz- bzw. Kühlrate vermessen. In Abbildung 4.21 sind die Tieftemperatur-DSC-Messungen von den verschiedenen, mit Wasser imprägnierten physikalischen Mischungen aus SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* in Abhängigkeit ihrer prozentualen Gewichtsverhältnisse dargestellt. Die Phasenübergänge des interpartikulären Wassers in der Volumenphase sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

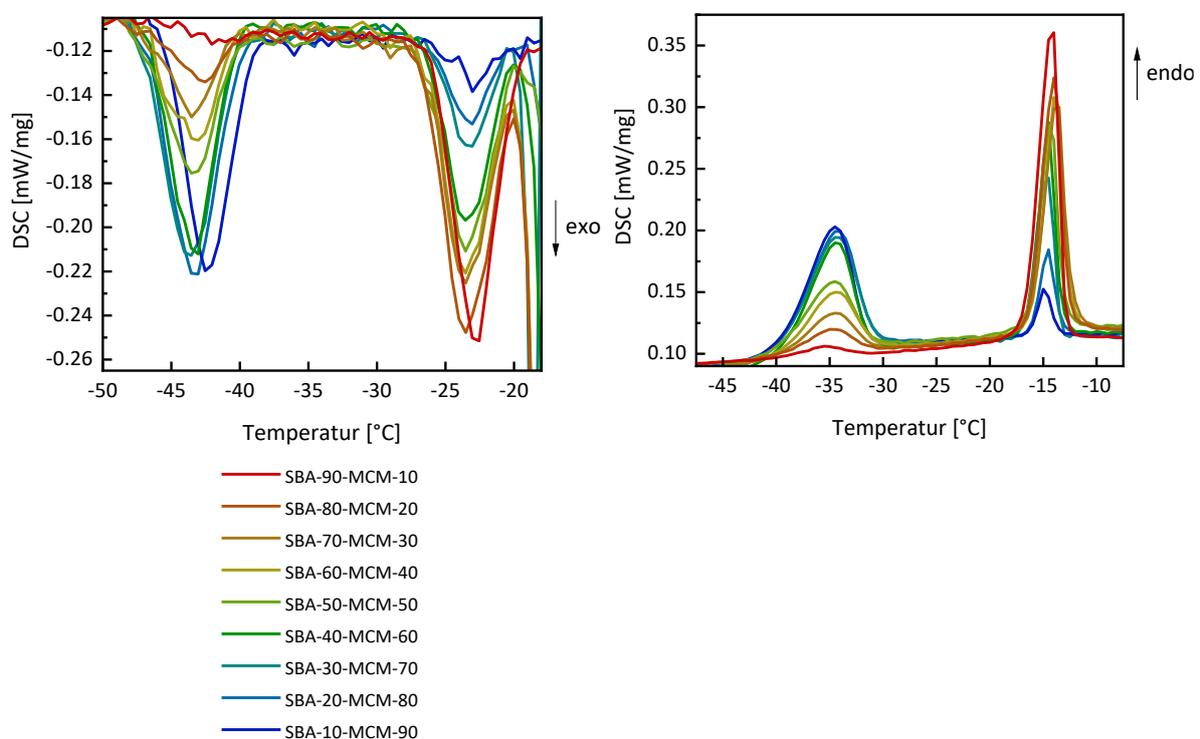


Abbildung 4.21: Tieftemperatur-DSC-Messungen der mit Wasser imprägnierten physikalischen Mischungen aus SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen (SBA-10-MCM-90 bis SBA-90-MCM-10). Signale exothermer Prozesse entsprechen dem Gefrieren von Wasser während der Kühlung (links), Signale endothermer Vorgänge dem Schmelzen von Wasser während der Heizmessung (rechts).

Aufgrund der Existenz zweier DSC-Signale bei unterschiedlichen Temperaturen, die dem Gefrieren bzw. dem Schmelzen des intraporösen Wassers in den verschiedenen Porensystemen innerhalb der physikalischen Mischungen zugeordnet werden können, kann zunächst eine vergleichbare Zugänglichkeit der Poren für Wasser wie für Stickstoff (vgl. Abb. 4.14) angenommen werden. Gemäß den Erwartungen sowie in Übereinstimmung mit den DSC-Messungen an MCM-41-C₁₆* und SBA-15-80 (Abb. 4.17, Tab. 4.9) waren innerhalb der physikalischen Mischungen sowohl die Gefrier- als auch die Schmelzpunkte des intraporösen Wassers aufgrund der ausgeprägteren Raumbeschränkung innerhalb der MCM-41-Poren gegenüber denen innerhalb der größeren SBA-15-Poren zu tieferen Temperaturen verschoben. Der Zusammenhang zwischen der Porengröße der Wirtstruktur und der Phasenübergangstemperatur des intraporösen Wassers wurde bereits ausführlich beschrieben und soll an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden. Es soll lediglich erwähnt werden, dass gemäß den Erwartungen einerseits sowohl die *onset*-Temperaturen als auch die Peakmaxima der Gefrier- sowie der Schmelzkurven beider Silica-Phasen der physikalischen Mischungen innerhalb desselben Temperaturbereichs wie die von SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* lagen (s. Tab. 10.1, Kapitel 10.2.1 im Anhang). Andererseits variierten die ermittelten Phasenübergangstemperaturen für die MCM-41-Phase innerhalb der physikalischen Mischungen geringfügig (± 0.7 °C), wobei die höchste Abweichung bei der Probe mit dem geringsten MCM-41-Anteil (SBA-90-MCM-10) vorlag. Dies war der abnehmenden Signalintensität, der damit verbundenen, zunehmenden Schwierigkeit die Parameter exakt zu bestimmen und dem zunehmenden Fehler der Messung aufgrund der vergleichsweise geringen Einwaage geschuldet. Im Vergleich dazu variierten die ermittelten Temperaturen für das Schmelzen des intraporösen Wassers innerhalb der SBA-15-Phase der physikalischen Mischungen nur halb so stark (± 0.3 °C), was trotz einer breiteren Porengrößenverteilung (Abb. 4.14, rechts) auf schmalere Schmelzkurven zurückzuführen ist. Für die *onset*-Temperaturen und Peakmaxima der jeweiligen Gefrierkurven war für beide Silica-Phasen eine leicht erhöhte Abweichung festzustellen (± 1.0 °C MCM-41-Phase, ± 0.5 °C SBA-15-Phase), was hauptsächlich bei den Proben mit dem höchsten SBA-15- (SBA-90-MCM-10) und dem höchsten MCM-41-Anteil (SBA-10-MCM-90) zu erkennen war. Da sowohl die ermittelte Gefriertemperatur der reinen Silica-Materialien bei Wiederholungsmessungen als auch die der physikalischen Mischungen mit anderen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen einen konstanten Wert annahm, lag diese leicht erhöhte Abweichung weniger darin begründet, dass das Gefrieren von Wasser im

Gegensatz zum Schmelzen kinetisch verzögert eintritt. Vielmehr scheinen die Gefrierkurven von SBA-90-MCM-10 und SBA-10-MCM-90 einem Messartefakt zu unterliegen.

In Tabelle 10.1 (s. Kapitel 10.2.1 im Anhang) sind neben den ermittelten Temperaturen der Gefrier- und Schmelzpunkte auch die Peakflächen unterhalb der Gefrier- bzw. Schmelzsignale des intraporösen Wassers in den verschiedenen physikalischen Mischungen vergleichend mit den Werten von SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* gegenüber gestellt. Mit steigendem SBA-15-Anteil innerhalb der physikalischen Mischung kann sowohl eine Intensitätszunahme des Gefrier- als auch des Schmelzsignals beobachtet werden, während sich die jeweiligen Signale des intraporösen Wassers innerhalb der MCM-41-Poren entsprechend konträr verhalten. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits bei den Stickstoff-Physisorptionsisothermen (Abb. 4.14, links) beschrieben und kann auf die verschiedenen Anteile der beiden Silica-Materialien am Gesamtporenvolumen der physikalischen Mischungen zurückgeführt werden. Aus dem Verhältnis beider Peakflächen wurde sowohl aus den Schmelz- als auch aus den Gefrierkurven der prozentuale MCM-41-Anteil in den physikalischen Mischungen bestimmt. Bis auf einzelne Ausnahmen (SBA-60-MCM-40) stimmten die auf diese Weise bestimmten, prozentualen MCM-41-Anteile in beiden DSC-Messungen gut überein. Analog zu den aus der Stickstoff-Physisorption ermittelten MCM-41-Anteilen (Tab. 4.7) kam es bei dieser Art der Bestimmung mit sinkendem prozentualen Gewichtsanteil der MCM-41-Phase ebenfalls zu einer zunehmenden Inkongruenz. Allerdings wurden die prozentualen Anteile mit sinkendem MCM-41-Anteil in den physikalischen Mischungen im Gegensatz zu denen aus der Stickstoff-Physisorption eher unterschätzt. Neben der bereits erwähnten Inhomogenität des SBA-15-80 Materials ist die Unterschätzung des MCM-41-Anteils vermutlich primär der geringen Einwaage im DSC-Set-up und der damit verbundenen, geringen Signalintensität geschuldet. Aufgrund des dadurch bedingten, vergleichsweise großen Fehlers sind die ermittelten, prozentualen MCM-41-Anteile in den physikalischen Mischungen aus den Stickstoff-Physisorptionsisothermen gegenüber denen aus den Tieftemperatur-DSC-Messungen vertrauenswürdiger.

4.3 Untersuchungen zur hydrothermalen Stabilität

Teile dieses Kapitels wurden 2021 in der Zeitschrift „*Microporous and Mesoporous Materials*“ unter dem Titel „From the outside to the inside: Elucidation of the mechanism of pseudomorphic transformation of SBA-15 into MCM-41 by following its time-resolved conversion“ veröffentlicht. Zu finden ist dieser Artikel unter der DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111442 und in der folgenden Literaturstelle.^[336]

Um das Reaktionsverhalten der Ausgangssilica-Materialien während der pseudomorphen Transformation besser nachvollziehen zu können, wurden im Vorwege Untersuchungen zur hydrothermalen Stabilität in verschiedenen Reaktionsmedien exemplarisch anhand von SBA-15-80 durchgeführt. Die Stabilität des Materials wurde sowohl in demineralisiertem (demin.) Wasser (H_2O), in wässriger C_{16}TAB -Lösung ($\text{C}_{16}\text{TAB}_{\text{aq.}}$, $0.343 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) als auch in Natronlauge (NaOH , $0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) mit einem pH-Wert von 12.9 bei einer Temperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und für unterschiedliche Zeiträume (10 Minuten bis 24 Stunden) untersucht. Um den Einfluss der Porenwandstärke auf die Stabilität des Silica-Materials zu ermitteln, wurde MCM-41-C_{16}^* analog zu SBA-15-80 hydrothermal in Natronlauge behandelt. Die hydrothermal behandelten Silica-Materialien sind in Abhängigkeit des Silica-Materials (SBA-, bzw. MCM-), des Reaktionsmedium (H_2O , $\text{C}_{16}\text{TAB}_{\text{aq.}}$, NaOH), der Temperatur ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) sowie des Zeitraums (10 min, 30 min, 60 min, 3 h, 24 h) mit entsprechenden Abkürzungen versehen.

In Abbildung 4.22 sind die PXRDs von SBA-15-80 und MCM-41-C_{16}^* sowie den bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ für verschiedene Zeiträume in demin. Wasser (SBA- H_2O -100-10 min bis SBA- H_2O -100-24 h), in wässriger C_{16}TAB -Lösung (SBA- $\text{C}_{16}\text{TAB}_{\text{aq.}}$ -100-10 min bis SBA- $\text{C}_{16}\text{TAB}_{\text{aq.}}$ -100-24 h) sowie in Natronlauge (SBA- NaOH -100-10 min bis SBA- NaOH -100-24 h, MCM- NaOH -100-10 min bis MCM- NaOH -100-24 h) behandelten Silica-Materialien dargestellt. Für die Darstellung der verschiedenen PXRDs wurde an dieser Stelle keine Normalisierung der Ordinate vorgenommen. Aus den PXRDs der bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ in demin. Wasser behandelten Silica-Materialien ist einerseits ersichtlich, dass die Intensität aller auftretenden Reflexe mit zunehmender Reaktionszeit abnimmt, was auf die sukzessive Degradierung der mesoskopischen Porenordnung des Ausgangsmaterials beruht. Andererseits kann bis zu einer Reaktionszeit von 60 Minuten eine Verschiebung der Reflexe zu höheren Winkelpositionen beobachtet werden, was mit einer Verkleinerung des Netzebenenabstandes bzw. der Gitterkonstanten einher geht (Tab. 4.11). Mit

zunehmender Reaktionszeit erfolgt dann wiederum eine leichte Verschiebung der Reflexe zu niedrigeren 2θ -Werten, was entsprechend mit einer geringen Vergrößerung des Netzebenenabstandes bzw. der Gitterkonstanten verbunden ist. Nach 24-stündiger hydrothormaler Behandlung in demin. Wasser weist das resultierende SBA-15-Material aber immer noch die charakteristische Reflexabfolge einer hexagonalen Porenanordnung auf, was für eine hohe Stabilität spricht und auf die relativ dicke Porenwandstärke des Materials zurückgeführt werden kann.^[40,94,190,265]

Ein ähnliches Verhalten in Bezug auf die Reflexlagenverschiebung ist in den PXRDs der bei 100 °C in wässriger C₁₆TAB-Lösung behandelten Silica-Materialien zu beobachten. Allerdings tritt in diesem Fall nur bis zu einer Reaktionszeit von 30 Minuten eine Verschiebung der Reflexe zu höheren Winkelpositionen auf, ehe sich die Lage der auftretenden Reflexe erneut zu niedrigeren 2θ -Werten verschiebt. Für die Reflexintensität ergibt sich bis zu einer Reaktionszeit von 60 Minuten eine kontinuierliche Abnahme, bevor diese mit steigender Reaktionszeit wieder zunimmt. Nach 24-stündiger hydrothormaler Behandlung in wässriger C₁₆TAB-Lösung verfügt das resultierende SBA-15-Material ebenfalls noch über die charakteristische Reflexabfolge einer hexagonalen Porenanordnung, allerdings ist das Ausmaß der anfänglichen Reflexlagenverschiebung zu niedrigeren Winkelpositionen noch ausgeprägter als in demin. Wasser ohne Vorhandensein eines Tensids (Tab. 4.11). An dieser Stelle ist es wichtig zu erwähnen, dass keine neuen Reflexe, die einer möglichen MCM-41-Phase zugeordnet werden können, innerhalb der PXRDs der in wässriger C₁₆TAB-Lösung behandelten Silica-Materialien auftreten. Dies spricht dafür, dass unter neutralen Reaktionsbedingungen keine post-synthetische mizellar-induzierte Porenbildung stattfindet, sondern möglicherweise eine gewisse Stabilisierung der ursprünglichen Porenstruktur in der Hinsicht stattfindet, dass einzelne Mizellen ins Poreninnere diffundieren und dort durch attraktive Wechselwirkungen zunächst die Porenwandauflösung verzögern.

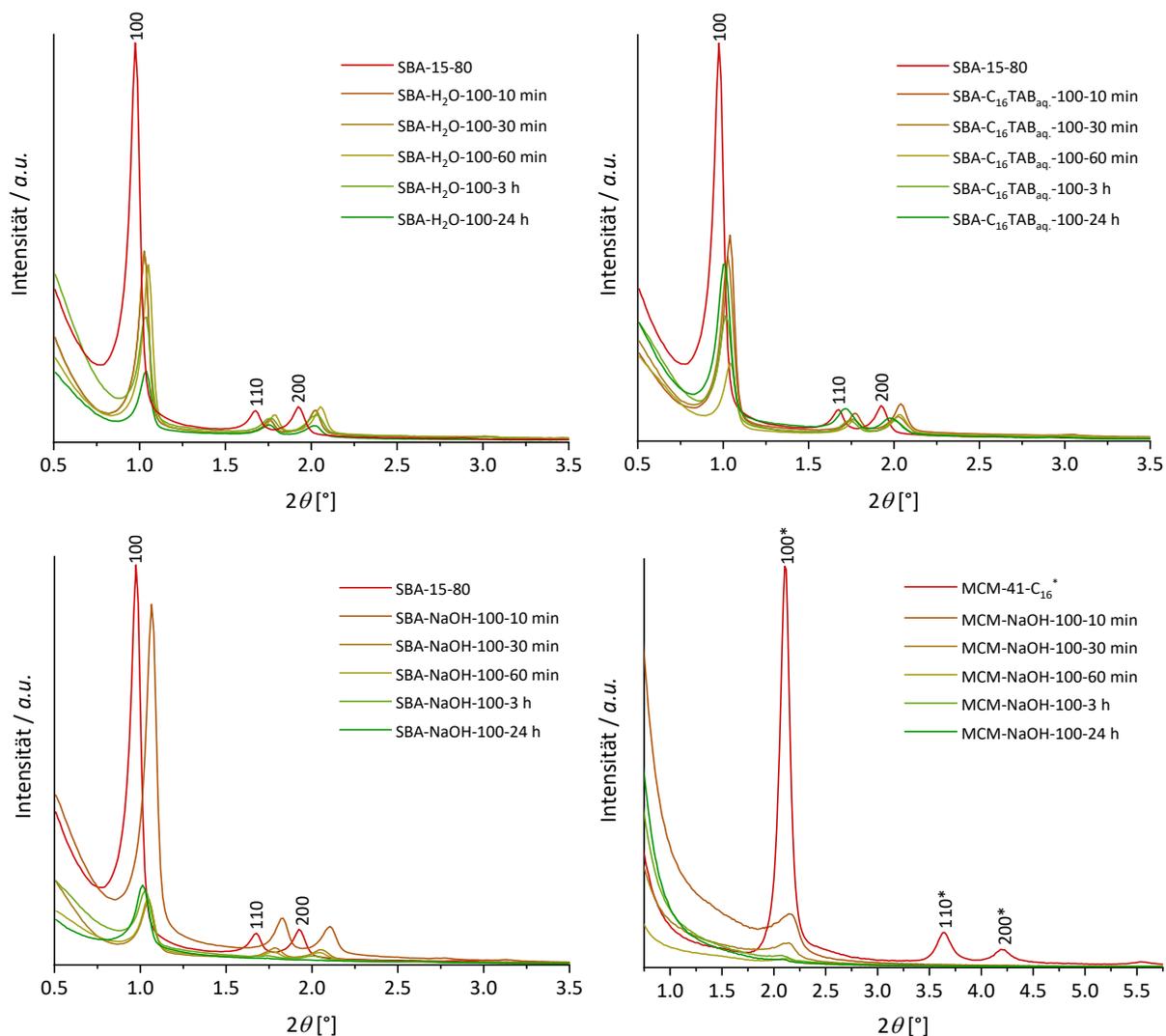


Abbildung 4.22: PXRDs von SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* sowie den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume in demin. Wasser (links oben, SBA-H₂O-100-10 min bis SBA-H₂O-100-24 h), in wässriger C₁₆TAB-Lösung (0.343 mol·L⁻¹) (rechts oben, SBA-C₁₆TAB_{aq.}-100-10 min bis SBA-C₁₆TAB_{aq.}-100-24 h) sowie in Natronlauge (0.08 mol·L⁻¹) (links unten, SBA-NaOH-100-10 min bis SBA-NaOH-100-24 h; rechts unten, MCM-NaOH-100-10 min bis MCM-NaOH-100-24 h) behandelten Silica-Materialien.

Die bei 100 °C in Natronlauge behandelten SBA-15-Materialien zeigen ein ähnliches Verhalten in Bezug auf die Reflexlagenverschiebung und die Intensitätsveränderung wie ihre in wässriger C₁₆TAB-Lösung behandelten Analoga. Lediglich das Ausmaß der Reflexlagenverschiebung zu höheren 2θ-Werten ist in diesem Reaktionsmedium bei kurzen Reaktionszeiten am größten, sodass nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten ein Material mit dem/der kleinsten Netzebenenabstand bzw. Gitterkonstanten resultiert (Tab. 4.11). Aber selbst nach 24-stündiger hydrothormaler Behandlung in Natronlauge verfügt das resultierende SBA-15-Material noch über die charakteristische Reflexabfolge einer hexagonalen Porenanordnung, was erneut die hohe Stabilität dieser Materialklasse demonstriert. Im Vergleich zu den SBA-15- weisen die

MCM-41-Silica-Materialien nach der hydrothermalen Behandlung in Natronlauge bereits nach kurzer Reaktionszeit nur noch einen breiten (100*)-Reflex auf, dessen Intensität allerdings mit zunehmender Dauer der hydrothermalen Behandlung kontinuierlich sinkt. Dieses Verhalten spricht für eine vollständige Zerstörung des bestehenden, hexagonalen Porensystems und liegt in den deutlich dünneren Porenwänden (Tab. 4.11) und der damit verbundenen, geringeren Stabilität dieser Materialklasse begründet.^[40,94,190,265]

Die in verschiedenen Reaktionsmedien hydrothermal behandelten Silica-Materialien wurden mit Hilfe der Stickstoff-Physisorption in Bezug auf ihre porösen Eigenschaften charakterisiert. In Abbildung 4.23 und 4.24 sind die Stickstoff-Physisorptionsisothermen und die zugehörigen Porengrößenverteilungen von SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* sowie den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume in demin. Wasser, in wässriger C₁₆TAB-Lösung sowie in Natronlauge behandelten Silica-Materialien dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Isothermen um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben.

Die Porengrößenverteilungen der bei 100 °C in demin. Wasser und in wässriger C₁₆TAB-Lösung behandelten SBA-15-Materialien zeigen nach kurzen Reaktionszeiten eine leichte Reduktion des ursprünglichen Mesoporendurchmesser; die zugrundeliegende Verschiebung des auftretenden Kapillarkondensationsschrittes innerhalb der zugehörigen Isothermen ist nur schwer zu erkennen. Erst nach längerer Reaktionszeit ist aus den Isothermen dieser Materialien eine deutlichere Veränderung ersichtlich: Nach 3-stündiger hydrothermalen Behandlung verschieben sich die Kapillarkondensationsschritte innerhalb der Isothermen der resultierenden Materialien zunächst zu etwas höheren Relativdrücken, bevor dieser Schritt im Fall von SBA-C₁₆TAB_{aq.}-100-24 h bei noch höheren Relativdrücken einsetzt und mit einer Vergrößerung des mittleren Porendurchmessers verbunden ist. Für SBA-H₂O-100-24 h ergibt sich nach 24-stündiger Behandlung in demin. Wasser eine Abflachung und Verbreiterung des Kapillarkondensationsschrittes über höhere Relativdrücke hinweg, was in einer Verbreiterung der Porengrößenverteilung hin zu größeren Mesoporen resultiert (Abb. 4.24, links oben). Die Porengrößenverteilungen von den in wässriger C₁₆TAB-Lösung behandelten SBA-15-Materialien zeigen tendenziell denselben Trend, allerdings ist das Ausmaß der Verbreiterung bei SBA-C₁₆TAB_{aq.}-100-24 h deutlich geringer als bei SBA-H₂O-100-24 h. Demnach scheint das Vorhandensein eines SDAs innerhalb der wässrigen Reaktionslösung zu einer gewissen

Stabilisierung des Materials während der hydrothermalen Behandlung zu führen, die zuvor bereits anhand des Auftretens intensiverer Reflexe der SBA-15-Phase erwähnt wurde.

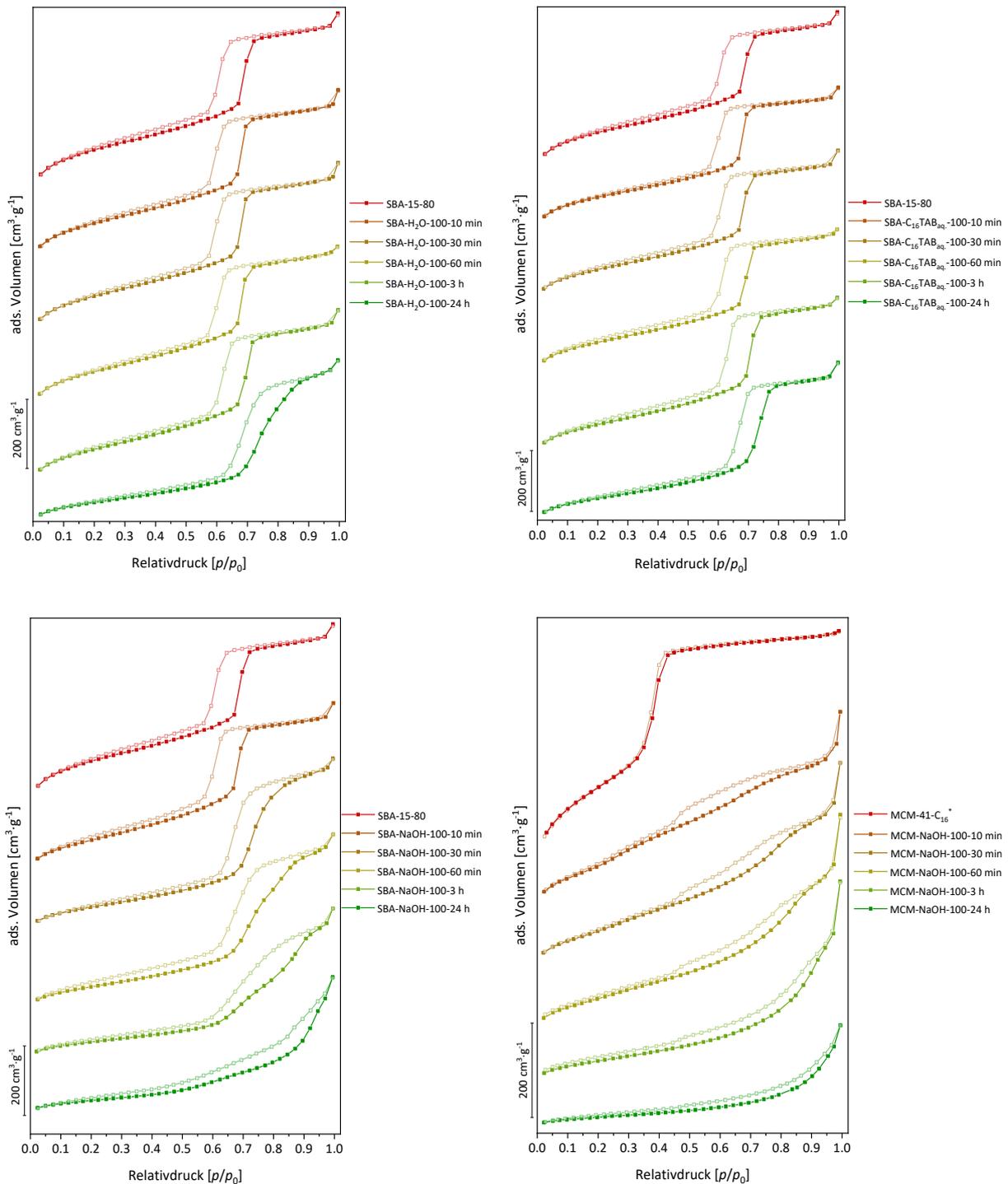


Abbildung 4.23: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) von SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* sowie den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume in demin. Wasser (links oben, SBA-H₂O-100-10 min bis SBA-H₂O-100-24 h), in wässriger C₁₆TAB-Lösung (0.343 mol·L⁻¹) (rechts oben, SBA-C₁₆TAB_{aq}-100-10 min bis SBA-C₁₆TAB_{aq}-100-24 h) sowie in Natronlauge (0.08 mol·L⁻¹) (links unten, SBA-NaOH-100-10 min bis SBA-NaOH-100-24 h; rechts unten, MCM-NaOH-100-10 min bis MCM-NaOH-100-24 h) behandelten Silica-Materialien.

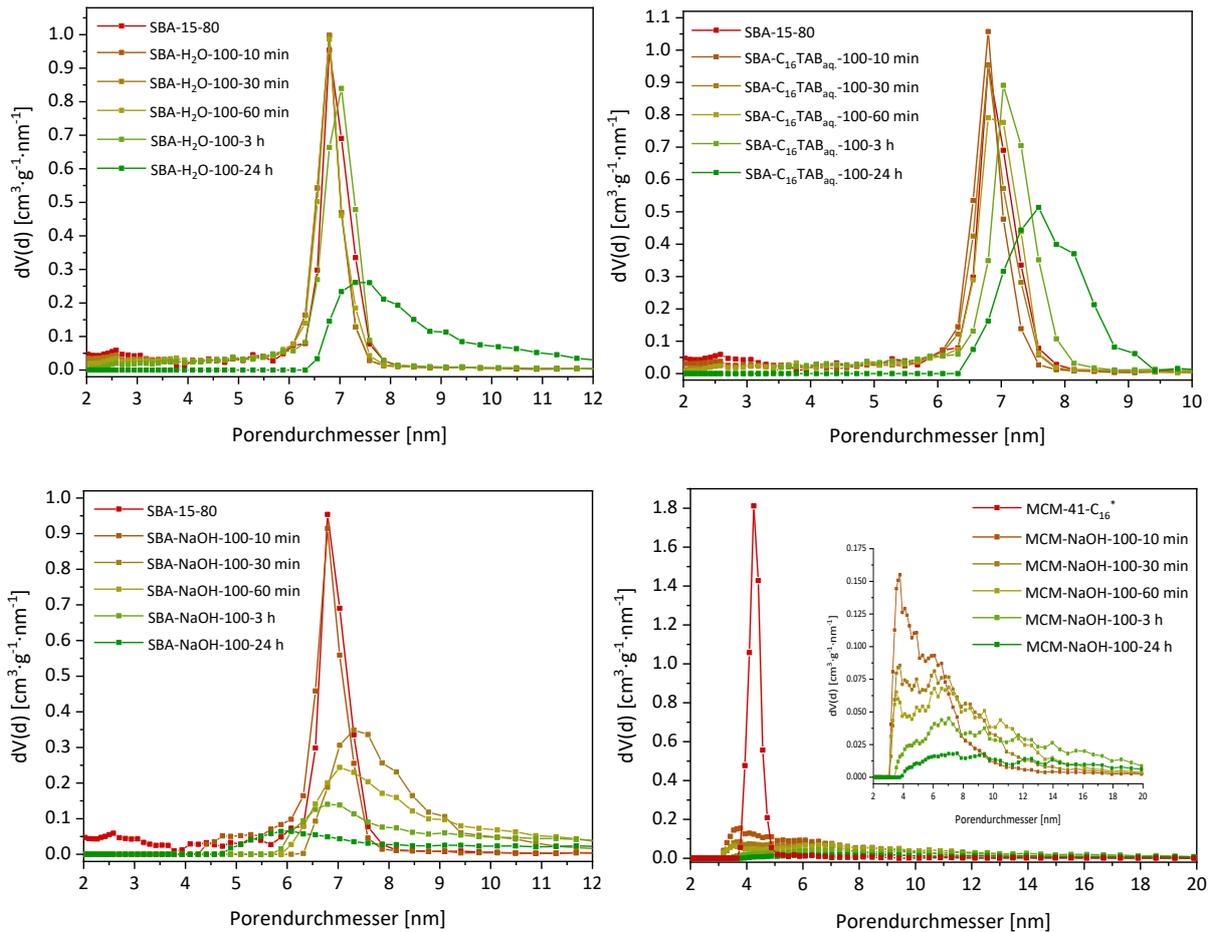


Abbildung 4.24: Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) von SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* sowie den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume in demin. Wasser (links oben, SBA-H₂O-100-10 min bis SBA-H₂O-100-24 h), in wässriger C₁₆TAB-Lösung (0.343 mol·L⁻¹) (rechts oben, SBA-C₁₆TAB_{aq.}-100-10 min bis SBA-C₁₆TAB_{aq.}-100-24 h) sowie in Natronlauge (0.08 mol·L⁻¹) (links unten, SBA-NaOH-100-10 min bis SBA-NaOH-100-24 h; rechts unten, MCM-NaOH-100-10 min bis MCM-NaOH-100-24 h) behandelten Silica-Materialien. Der Ausschnitt unten rechts zeigt eine Vergrößerung der Porengrößenverteilungen von MCM-NaOH-100-10 min bis MCM-NaOH-100-24 h.

Das Physisorptionsverhalten der in Natronlauge behandelten MCM-41-Materialien stimmt mit der in den zugehörigen PXRDs bereits ersichtlichen sukzessiven Destruktion des geordneten Porensystems in dem Sinne überein, als dass neben einer rapiden Abnahme der Porosität (spezifische BET-Oberfläche und Porenvolumen, Tab. 4.11) auch eine Vergrößerung des Porendurchmessers mit zunehmender Reaktionszeit auftritt. Damit zeigt diese Materialklasse ein typisches Reaktionsverhalten einer alkalisch induzierten Auflösung der Silica-Porenwände und der damit verbundenen Abnahme der Porosität, während bei den analog behandelten SBA-15-Materialien ein sehr interessantes Phänomen beobachtet werden konnte. Während das Vorhandensein der charakteristische Reflexabfolge der hexagonalen Porenanordnung im

PXRD von SBA-NaOH-100-24 h zumindest auf einen teilweisen Erhalt des bestehenden Porensystems und der damit verbundenen Stabilität dieser Materialklasse hindeutete, ging aus den Physisorptionsisothermen aufgrund der Abflachung und Verbreiterung des auftretenden Kapillarkondensationsschrittes und des gleichzeitig abnehmenden, adsorbierten Volumens eindeutig eine Zerstörung des Porensystems hervor, welche in dem Maße nicht aus den zugehörigen PXRDs ersichtlich war. Weiterhin unterscheidet sich das Reaktionsverhalten der SBA-15- im Vergleich zu dem der MCM-41-Materialien in der Hinsicht, dass es im Zuge der alkalischen, hydrothermalen Behandlung neben der Verbreiterung der Porengrößenverteilung auch zu einer scheinbaren Reduzierung des primären Mesoporendurchmessers kommt. Während bei allen anderen hydrothermal behandelten Materialien (inkl. der MCM-41-Reihe) eine kontinuierliche Abnahme der Porenwandstärke auftritt, kann bei den in Natronlauge behandelten SBA-15-Silica-Phasen nach einer anfänglichen Abnahme eher eine Zunahme der Porenwandstärke beobachtet werden. Aufgrund der relativ breiten Porengrößenverteilungen und des nicht eindeutig definierbaren, mittleren Porendurchmessers sind die berechneten Porenwandstärken dieser Materialien allerdings unter Vorbehalt zu behandeln. In der folgenden Tabelle sind neben den Netzebenenabständen, den berechneten Gitterkonstanten und den Porenwandstärken auch die mittleren Porendurchmesser, die spezifische BET-Oberfläche und das spezifische Poren- und Mikroporenvolumen von SBA-15-80, MCM-41-C₁₆* und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume in demin. Wasser, in wässriger C₁₆TAB-Lösung sowie in Natronlauge behandelten Silica-Materialien zusammengefasst.

Tabelle 4.11: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD und N₂-Physisorption von SBA-15-80, MCM-41-C₁₆* und den bei 100 °C für verschiedene Zeiten in Wasser, in wässriger C₁₆TAB-Lösung (0.343 mol·L⁻¹) sowie in Natronlauge (0.08 mol·L⁻¹) behandelten Silica-Materialien.

Probenbezeichnung	d_{100} [nm]	a_{100} [nm]	D_{Pore} [nm]	h_{hex} [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{Pore} [cm ³ ·g ⁻¹]	V_{Mikro} [cm ³ ·g ⁻¹]
SBA-15-80	8.96	10.35	6.9	3.45	781	0.894	0.063
SBA-H ₂ O-100-10 min	8.60	9.93	6.8	3.13	692	0.831	0.042
SBA-H ₂ O-100-30 min	8.60	9.93	6.8	3.13	680	0.825	0.030
SBA-H ₂ O-100-60 min	8.42	9.72	6.8	2.92	631	0.805	0.024
SBA-H ₂ O-100-3 h	8.56	9.88	7.0	2.88	577	0.822	0.008
SBA-H ₂ O-100-24 h	8.53	9.85	> 7.4	< 2.45	342	0.752	-
SBA-C ₁₆ TAB _{aq.} -100-10 min	8.51	9.83	6.8	3.03	629	0.789	0.036
SBA-C ₁₆ TAB _{aq.} -100-30 min	8.48	9.79	6.8	2.99	585	0.805	0.018
SBA-C ₁₆ TAB _{aq.} -100-60 min	8.61	9.94	7.0	2.94	573	0.785	0.008
SBA-C ₁₆ TAB _{aq.} -100-3 h	8.69	10.03	7.2	2.83	553	0.847	-
SBA-C ₁₆ TAB _{aq.} -100-24 h	8.78	10.14	7.6	2.54	418	0.819	-
SBA-NaOH-100-10 min	8.29	9.57	6.8	2.77	507	0.777	-
SBA-NaOH-100-30 min	8.44	9.75	> 7.4	< 2.35	377	0.782	-
SBA-NaOH-100-60 min	8.45	9.76	> 7.2	< 2.56	346	0.781	-
SBA-NaOH-100-3 h	8.59	9.92	> 6.9	< 3.02	261	0.662	-
SBA-NaOH-100-24 h	8.72	10.07	> 6.3	< 3.77	203	0.592	-
MCM-41-C ₁₆ *	4.19	4.84	4.3	0.54	1026	0.959	-
MCM-NaOH-100-10 min	4.10	4.73	> 3.7	< 1.03	537	0.602	-
MCM-NaOH-100-30 min	4.16	4.80	> 3.8	< 1.00	431	0.643	-
MCM-NaOH-100-60 min	4.16	4.80	> 4.0	< 0.80	386	0.667	-
MCM-NaOH-100-3 h	4.27	4.93	> 4.2	< 0.73	240	0.606	-
MCM-NaOH-100-24 h	4.34	5.01	> 4.4	< 0.61	105	0.308	-

Unabhängig vom Reaktionsmedium kann für alle hydrothermal behandelten Silica-Materialien neben einer sukzessiven Abnahme der spezifischen BET-Oberfläche auch eine Reduzierung des spezifischen Poren- und Mikroporenvolumens mit zunehmender Reaktionszeit beobachtet werden. Das Ausmaß der Verringerung dieser Porositätswerte ist dabei abhängig vom pH-Wert des vorliegenden Reaktionsmediums. So ist beispielsweise der Verlust der Mikroporosität und die damit verbundenen Abnahme der spezifischen Oberfläche vor allem bei den Materialien ersichtlich, die hydrothermal im alkalischen Reaktionsmilieu behandelt wurden. Anders als bislang in Literatur^[45,113] angenommen, kann der Verlust der Mikroporosität an dieser Stelle nicht mit einer Koaleszenz, also einem Zusammenschluss von kleinen Mikro- zu

größeren Mikro- bzw. kleinen Mesoporen begründet werden, da keines der Materialien neben der Abnahme des Mikroporenvolumens auch eine Verschiebung seiner Porengrößenverteilung zu entsprechend größeren Werten aufweist. Vielmehr ist anzunehmen, dass der Verlust der Mikroporosität das Resultat der partiellen Auflösung und der anschließenden Rekondensation der Silica-Porenwände ist, was zu einer vollständigen Blockierung der kleinen Poren führen kann. Während in demin. Wasser und in wässriger $C_{16}TAB$ -Lösung die Auflösung der bestehenden Silica-Porenwände und der damit verbundene Zusammenbruch des Porensystems selbst nach langer Reaktionszeit nur teilweise erfolgt, kann bei den in Natronlauge behandelten Silica-Materialien ein rapider Verlust der Porosität festgestellt werden, welcher aufgrund der dünneren Porenwände bei den MCM-41-Materialien wesentlich ausgeprägter ist.

Die zuvor bereits erwähnte, unabhängig vom Reaktionsmedium bei kurzen Reaktionszeiten auftretende, initiale Kontraktion der mesostrukturierten SBA-15-Phase, welche im Zuge der post-synthetischen hydrothermalen Behandlung in unterschiedlichem Ausmaß beobachtet werden kann, deutet auf eine thermisch induzierte Umlagerung der tetraedrischen SiO_4 -Bausteine hin. Diese Reorganisation der molekularen Einheiten kann zu einer Art Verdichtung bzw. Verfestigung der immer noch amorphen Porenwände führen, die sich in der beobachteten Schrumpfung der Gitterkonstanten widerspiegelt. Neben dieser Form der Reorganisation könnte die post-synthetische hydrothermale Behandlung auch für Kondensationsreaktionen von Silanolgruppen auf der Porenwandoberfläche verantwortlich sein, die ebenfalls zu einer Porenwandverdichtung führen könnten. Die Kondensation von Silanolen verläuft vor allem in neutralen Reaktionsmedien (Wasser, pH 7) bevorzugt gegenüber entsprechender Hydrolysereaktionen ab (s. Abb. 1.2 in Kapitel 1.2). Da aus den Stickstoff-Physisorptionsmessungen in diesem Zusammenhang eine anfängliche Porengrößenreduktion der wiederholt hydrothermal behandelten SBA-15-Materialien bekannt ist, resultiert gemäß Gleichung 13 eine entsprechende Reduzierung der Porenwandstärke innerhalb der Materialien. Mit zunehmender Reaktionszeit kommt es spätestens ab 3 Stunden anschließend zu einer leichten Expansion der Gitterkonstanten, was, bis auf die in Natronlauge behandelten SBA-15-Silica-Phasen, mit einer Vergrößerung der Porengröße in Verbindung gebracht werden kann. Das Ausmaß der Expansion ist nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden mit 0.13 nm (SBA- H_2O -100-24 h) bis maximal 0.35 nm (SBA- $C_{16}TAB_{aq}$ -100-24 h) eher gering und führte in keinem Reaktionsmedium zu der ursprünglichen Größe der Gitterkonstanten des Ausgangsilica-Materials

zurück. Die zugrundeliegende Ursache für diese nach anfänglicher Kontraktion auftretende Expansion der Gitterkonstanten ist an dieser Stelle allerdings nicht bekannt.

Ähnliche Beobachtungen wurden von GALARNEAU *et al.*^[265] im Zuge von Untersuchungen zur hydrothermalen Stabilität von SBA-15 mit verschiedenen Mesoporendurchmessern in demin. Wasser beschrieben. SBA-15-Materialien, die bei einer Synthesetemperatur von unter 110 °C hergestellt wurden (SBA-15-60, SBA-15-100), verloren im Zuge der post-synthetischen, hydrothermalen Behandlung in demin. Wasser sämtliche Mikroporen, was ebenfalls zu einer rapiden Abnahme der spezifischen Oberfläche führte. Nach einer anfänglichen Reduktion der Gitterkonstanten, erfolgte im Laufe der hydrothermalen Behandlung eine Zunahme dieser Größe, was neben der Vergrößerung des primären Mesoporendurchmessers ebenfalls mit einer Abnahme der Porenwandstärke verbunden war. Zudem konnte interessanterweise eine kontinuierliche Zunahme der Porenwanddichte⁶ beobachtet werden, welche die zuvor erwähnte These einer Porenwandverdichtung im Zuge der Reorganisation der SiO₄-Einheiten unterstützt. Nur SBA-15, welches bei 130 °C synthetisiert wurde (SBA-15-130) und dementsprechend von Beginn an keine Mikroporen aufwies, zeigte unter der Wasserbehandlung eine hohe Stabilität. Eine kombinierte Analyse aus Stickstoff-Physisorption, ¹²⁹Xe-NMR und PXRD ermöglichte das Nachvollziehen der zugrundeliegenden Auflösungs- und Rekondensationsprozesse der Silica-Materialien während der hydrothermalen Behandlung in demin. Wasser: Dabei zeigte sich eine direkte Abhängigkeit dieser Prozesse vom lokalen Krümmungsradius (r_k) der Porenwandoberfläche der verschiedenen SBA-15-Phasen. Bei SBA-15-60 und SBA-15-100 verlief die Auflösung jeweils bevorzugt an den Eingängen der Mikroporen mit einem positiven Krümmungsradius ($r_k > 1$) ab, während die Rekondensation der gelösten Silica-Spezies in den Porenbereichen mit negativem Krümmungsradius ($r_k < 1$) stattfand. Die Wasserbehandlung führte auf diese Weise zu einer Glättung der Porenwandoberfläche und dem damit verbundenen Verlust der Mikroporosität. In Abbildung 4.25 sind die Auflösungs- und Rekondensationsprozesse während der hydrothermalen Behandlung von SBA-15-60 in demin. Wasser bei 100 °C anhand eines länglichen Querschnittes des Materials schematisch dargestellt. Die Anwesenheit von Mikroporen mit einer lokalen positiven Krümmung auf der Porenwandoberfläche begünstigte selbst bei Raumtemperatur die Auflösung der Porenwände

⁶ Die Porenwanddichte der SBA-15-Materialien wurde von GALARNEAU *et al.* über ein geometrisches Modell aus den Beiträgen des Mikroporenvolumens und der Dichte von amorphem Silica (2.2 cm³·g⁻¹) berechnet.

und führte zu einer erhöhten Instabilität des entsprechenden SBA-15-Materials.^[265] Neben einer möglichen Blockierung der Mikroporosität könnte daher auch eine Glättung der Porenwandoberfläche im Zuge der Auflösungs- und Rekondensationsprozesse des Silica-Materials den beobachteten Verlust der Mikroporen erklären. Eine anfängliche Kontraktion der mesostrukturierten SBA-15-Phase wird von GALARNEAU *et al.*^[265] nicht näher diskutiert.

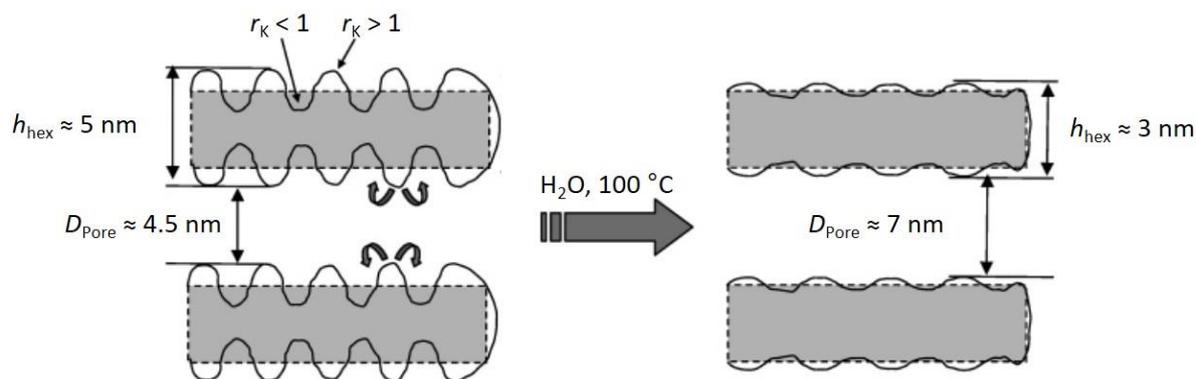


Abbildung 4.25: Schematische Darstellung der Auflösungs- und Rekondensationsprozesse während der hydrothermalen Behandlung von SBA-15-60 in demin. Wasser bei 100 °C, gezeigt anhand eines länglichen Querschnittes des Materials. Während die Auflösung der Silica-Porenwände dabei bevorzugt am Eingang der Mikroporen mit einem positiven Krümmungsradius ($r_k > 1$) erfolgt, findet die Rekondensation der gelösten Silica-Spezies in den Mikroporenbereich mit negativem Krümmungsradius statt ($r_k < 1$). Auf diese Weise resultiert nach der hydrothermalen Behandlung in demin. Wasser ein Material mit einem größeren Mesoporendurchmesser und einer geringeren Porenwandstärke. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an GALARNEAU *et al.*^[265] Copyright © 2007, American Chemical Society.

Während GALARNEAU *et al.*^[265] die hydrothermale Instabilität der verschiedenen SBA-15-Silica-Materialien mit dem Vorhandensein von mikroporösen Porenwänden in Verbindung brachten, demonstrierten ZHANG *et al.*^[337] einen konträren Zusammenhang zwischen Mikroporosität und Stabilität innerhalb dieser Materialklasse, indem SBA-15-Silica-Phasen mit unterschiedlichen Mesoporendurchmessern bei 600 °C hydrothermal mit Wasserdampf behandelt wurden. Dabei zeigte sich, dass SBA-15-Materialien, die bei einer Synthesetemperatur von unter 110 °C hergestellt wurden (SBA-15-70, SBA-15-100) und damit relativ dicke, mikroporöse Porenwände aufwiesen, gegenüber ihren großporigeren Analoga mit dünneren Porenwänden ohne Mikroporen über eine verbesserte hydrothermale Stabilität verfügten. Im Zuge der Wasserdampfbehandlung kam es neben dem Verlust der Mikroporosität zu einer Kontraktion der mesostrukturierten SBA-15-Phase: Die Abnahme der Gitterkonstanten und des Porendurchmessers war mit einer Erhöhung der Porenwandstärke verbunden. Eine kom-

biniierte Analyse aus Stickstoff-Physisorption, ^{29}Si -Festkörper-NMR, TEM und PXRD ermöglichte den Autoren das Nachvollziehen der zugrundeliegenden Auflösungs- und Rekondensationsprozesse der Silica-Materialien: Der Hochtemperaturwasserdampf kann an der Oberfläche der amorphen Porenwände zunächst eine Hydrolyse der Siloxane zu Silanole induzieren. Anschließend können die Silanolgruppen durch thermische Hochtemperaturbehandlung weiter vernetzt werden und zu Siloxanen kondensieren, wobei die Kondensation gegenüber der Hydrolyse bevorzugt abläuft. Diese Reaktionen finden vorzugsweise an der Oberfläche von Mikroporen statt, wo sich zahlreiche Silanolgruppen in direkter Nachbarschaft befinden. Kondensationsreaktionen, welche infolge der Behandlung mit Wasserdampf bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ an benachbarten Silanolgruppen innerhalb der mikroporösen Porenwandstruktur von SBA-15-70 auftreten, sind schematisch anhand eines seitlichen Querschnittes des Materials in Abbildung 4.26 dargestellt. Laut den Autoren^[337] führten die durch Hochtemperaturwasserdampf induzierten Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen an den amorphen Silica-Porenwänden in einem sogenannten Rekombinationsprozess zur Neuausbildung von Siloxanen. Dadurch wurde der Polymerisationsgrad der Si-O-Si-Bindungen innerhalb der Silica-Porenwände stark erhöht, was in einer Verdichtung und Vergrößerung der Porenwand resultierte. Die Strukturzerstörung der sekundären Mikro- und Mesoporesität als auch die Kontraktion der primären, mesostrukturierten SBA-15-Phase wird auf den Rekombinationseffekt des Dampfes bei hoher Temperatur zurückgeführt, also auf die kontinuierliche Hydrolyse der Siloxan-Bindungen. Da diese Rekombination hauptsächlich an den mikroporösen Porenwänden stattfand, konnte die Porenwandstruktur und die langreichweitige Ordnung der Mesostruktur auch nach der hydrothermalen Behandlung erhalten werden. Bei den mesostrukturierten Materialien mit einem geringeren Mikroporenanteil und dünneren Porenwänden führte der Rekombinationsprozess zu einer direkten Zerstörung der Porenwände und zu einer Instabilität des Materials.^[337]

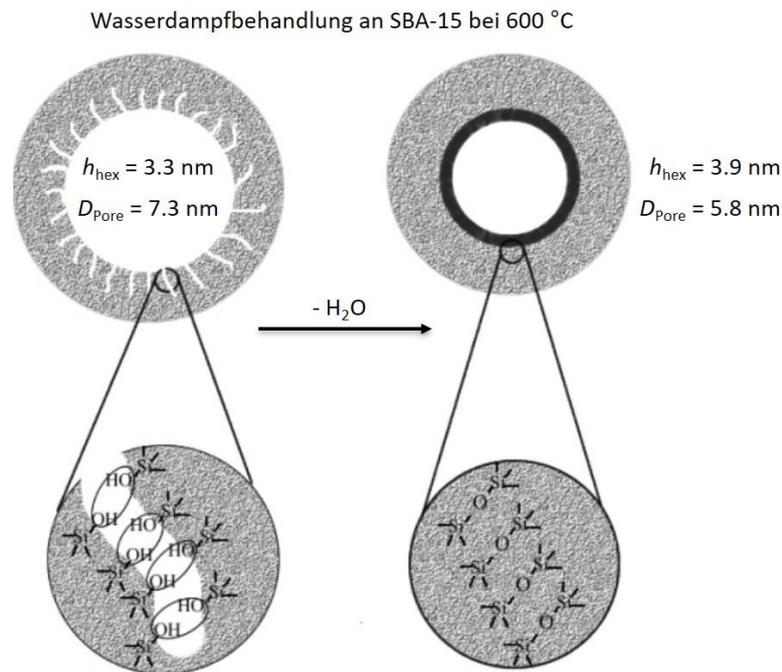


Abbildung 4.26: Schematische Darstellung der Kondensationsreaktion benachbarter Silanolgruppen innerhalb der mikroporösen Porenwandstruktur, gezeigt anhand eines seitlichen Querschnittes von SBA-15-70 infolge der Behandlung mit Wasserdampf bei 600 °C. Die durch Wasserdampf induzierte Kondensation führt neben dem Verlust der Mikroporosität zu einer Reduktion des Mesoporendurchmessers sowie einer Vergrößerung und Verdichtung der Porenwand. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an ZHANG *et al.*^[337] Copyright © 2005, American Chemical Society.

ZHANG *et al.*^[337] erwähnten weiterhin, dass sich die Wirkung von Hochtemperaturwasserdampf auf die Rekombinationsprozesse der Silica-Porenwände von der von kochendem Wasser unterscheidet, was eine Erklärung für die unterschiedlichen Beobachtungen und Rückschlüsse von ZHANG *et al.*^[337] und GALARNEAU *et al.*^[265] im Zuge der Untersuchungen zur hydrothermalen Stabilität der SBA-15-Silica-Materialien liefern würde. Für die zuvor diskutierten Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit wäre auf Basis der literaturbekannten Phänomene also denkbar, dass bevorzugt an der Mikroporenoberfläche stattfindende Hydrolyse- und Kondensationsprozesse der Silica-Porenwände zusammen mit einer thermisch induzierten Reorganisation der tetraedrischen SiO₄-Bausteine zunächst zu einer Porenwandverdichtung führen, die sich neben dem sukzessiven Verlust der Mikroporosität in einer Kontraktion der mesostrukturierten SBA-15-Phase, also in der Schrumpfung der Gitterkonstanten (Porendurchmesser und -wandstärke) widerspiegelt (Abb. 4.23 und 4.24). Mit zunehmender Reaktionszeit erfolgt anschließend eine Expansion der Gitterkonstanten, was, bis auf die in Natronlauge behandelten SBA-15-Silica-Materialien, mit einer Vergrößerung des primären Mesoporen-

durchmessers und der Degradierung der mesoskopischen Porenanordnung in Verbindung gebracht werden kann. Die zugrundeliegende Ursache für diese Expansion bleibt, wie zuvor bereits erwähnt, allerdings unbekannt.

Für die im alkalischen Milieu behandelten SBA-15-Silica-Materialien konnten trotz nachweislichem Zusammenbruch des Porensystems (Abb. 4.23 und 4.24) noch Reflexe in den PXRDs gefunden werden, die auf eine Elektronendichteverteilung eines hexagonalen Gitters hindeuten (Abb. 4.22). Eine denkbare Erklärung für dieses Phänomen wäre eine kontinuierliche Auflösung der Porenwände in der Form, dass nur noch dünne Eckpunkte der ursprünglichen Porenwände ohne bestehendes Porensystem vorhanden sind. Der beschriebene, alkalisch induzierte Auflösungsprozess der ursprünglichen Porenwände im SBA-15-Silica-Material ist in Abbildung 4.27 visualisiert. Da nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden im Vergleich zum Ausgangssilica-Material SBA-15-80 für SBA-NaOH-100-24 h jedoch eine Reduktion der Gitterkonstanten um etwa 0.3 nm resultierte (Tab. 4.11), kann eine kontinuierliche Auflösung der Porenwände ausgeschlossen werden. Auf diese Weise wären mit Hilfe der Physisorption zwar keine definierten Porengrößen mehr nachzuweisen, allerdings würde sich der Gitterabstand dieses Materials gegenüber dem von SBA-15-80 nicht ändern, sofern eine genaue Bestimmung des Netzebenenabstandes aus dem Diffraktogramm überhaupt möglich wäre.

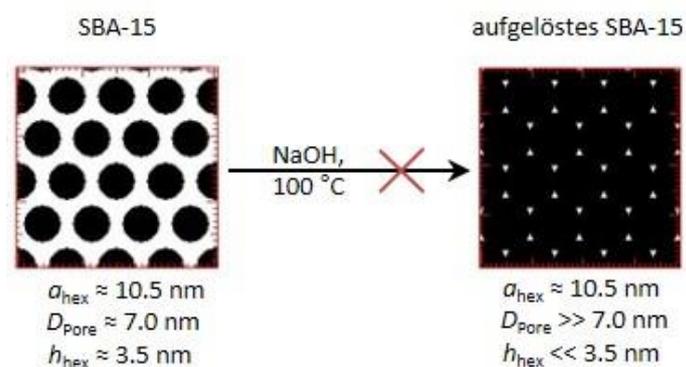


Abbildung 4.27: Schematische Darstellung eines alkalisch induzierten, kontinuierlichen Auflösungsprozesses der ursprünglichen Porenwände im SBA-15-Silica-Material, welcher aufgrund einer beobachteten Reduktion der Gitterkonstanten nicht stattfindet (angedeutet durch den durchkreuzten Reaktionspfeil).

Eine weitere Ursache für das Vorhandensein der charakteristischen Reflexabfolge einer hexagonalen Porenanordnung könnte auch in einer unzugänglichen Porosität liegen, die bereits im Ausgangssilica-Material in Form von verschlossenen Porenkanälen vorhanden war. Wie zuvor bereits in den Kapiteln 4.1.2 und 4.2 erwähnt, besitzt SBA-15 U-förmige Zylinderporen, deren Unzugänglichkeit auch mit Hilfe von Tieftemperatur-DSC-Messungen nicht in Gänze ausgeschlossen werden konnte. Unzugängliche Poren mit ursprünglicher Porengröße, die aber erst im Zuge der hydrothermalen Behandlung unter alkalischen Bedingungen durch partielle Auflösung der Porenwand zugänglich werden, könnten die Verschiebung der Porengrößenverteilung zu kleineren Porengrößen erklären (Abb. 4.24), während gleichzeitig die Porenwandauflösung zugänglicher Poren zu einer sukzessiven Verbreiterung der Verteilung hin zu größeren Durchmessern führt.

Neben dieser Art der unzugänglichen Porosität könnten aber auch ursprünglich zugängliche Porenkanäle im Zuge des Einströmens der alkalischen Reaktionslösung und der dadurch induzierten Auflösungs- und Rekondensationsprozesse der Porenwände eine Art der vollständigen Blockierung erfahren. Bei einem pH-Wert von 12.9 befinden sich Auflösung und Rekondensation von Silica im kinetischen Gleichgewicht (s. Kapitel 1.2, Abb. 1.2) und könnten innerhalb des ursprünglichen Porensystems zu einer gewissen Undulation (Variation des Porendurchmessers entlang der Längsachse der Pore) führen. Die Annahme undulierter Mesoporen als Folge ungerichteter Auflösungs- und Rekondensationsprozesse im Poreninneren würde neben dem Verlust der Mikroporosität auch die Reduzierung des primären Porendurchmessers der in Natronlauge behandelten SBA-15-Materialien erklären. Mit zunehmender Reaktionszeit steigt neben dem Ausmaß der Undulation auch die Wahrscheinlichkeit einer vollständigen Blockierung der ursprünglich zugänglichen Porenkanäle, sodass diese nicht mehr mittels Gasphysorption, sondern nur noch mit Hilfe von PXRD nachzuweisen sind. Eine Kombination genannter Phänomene, die das Auftreten von Reflexen der ursprünglichen Porenanordnung trotz nachweislichem Zusammenbruch der Porosität erklären, wäre an dieser Stelle auch möglich.

4.4 Pseudomorphe Transformation von SBA-15

Teile dieses Kapitels und der folgenden Unterkapitel wurden 2021 in der Zeitschrift „*Microporous and Mesoporous Materials*“ unter dem Titel „From the outside to the inside: Elucidation of the mechanism of pseudomorphic transformation of SBA-15 into MCM-41 by following its time-resolved conversion“ veröffentlicht. Zu finden ist dieser Artikel unter der DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111442 und in der folgenden Literaturstelle.^[336]

Die Prinzipien des zugrundeliegenden Mechanismus' der pseudomorphen Transformation hinsichtlich der gleichzeitigen Auflösung der ursprünglichen Silica-Porenwände und der Templat-gesteuerten Rekondensation innerhalb einer alkalischen Tensidlösung sind inzwischen bekannt (s. Kapitel 1.5). Weiterhin wurde festgestellt, dass die textuellen Eigenschaften des Ausgangssilica-Materials (Porendurchmesser, spezifische Oberfläche und Porenvolumen sowie Porenwanddicke) die an der Transformation beteiligten Prozesse, wie die Diffusion der beteiligten Transformationslösung durch den Partikel, das Gleichgewicht zwischen Porenwandauflösung, Transport von gelöster Silica-Spezies und Umstrukturierung in eine mesostrukturierte Phase bestimmen und somit entscheidend für eine erfolgreiche Synthese eines hierarchischen Porensystems mit hohem MTS-Anteil sind. Allerdings ist die Natur der Triebkraft des pseudomorphen Transformationsprozesses immer noch umstritten.^[57,338] Da hohe Reaktionstemperaturen und lange Reaktionszeiten für eine vollständige Umwandlung eines Silica-Materials erforderlich sind, handelt es sich bei der pseudomorphen Transformation wahrscheinlich um einen thermodynamisch kontrollierten Prozess, bei dem sowohl die partielle Auflösung des Ausgangssilica-Materials in der alkalischen Transformationslösung als auch die durch attraktive Wechselwirkungen gesteuerte Selbstorganisation der gelösten Silica-Spezies und der Tensidmoleküle zu einer mesostrukturierten Komposit-Phase, einen negativen Enthalpiebeitrag liefern. Weiterhin konnte das detaillierte Wissen über die Lokalität der neu generierten mesostrukturierten Silica-Phase und über die damit verbundene Volumenentwicklung der Ausgangssilica-Partikel bislang nur für einzelne Materialklassen, wie kommerziell erhältliche Silica-Gele (LiChrospher® Si 60, s. Kapitel 1.5.1) sowie meso- bzw. makroporöse Gläser (CPGs, s. Kapitel 1.5.2), gewonnen werden.

Im Gegensatz zu den zuvor erwähnten amorphen Silica-Gelen und porösen Gläsern ist der detaillierte Mechanismus für die pseudomorphe Transformation von periodisch meso-

porösem Silica in MCM-41 noch nicht vollständig verstanden und unterliegt vor allem im Fall von SBA-15 (s. Kapitel 1.5.3) bis heute einer regen kontroversen Diskussion. Interessant ist, dass der Transformationsmechanismus von SBA-15 bisher recht unterschiedlich interpretiert wurde, obwohl die Transformation von BRÜHWILER und JANUS *et al.* synthetisch ähnlich durchgeführt wurde (Transformationsgrad über Silica-zu-NaOH-Verhältnis gesteuert) und obwohl sehr ähnliche Phänomene bei der partiellen Umwandlung von SBA-15 beobachtet wurden: (I) Schrumpfen des ursprünglichen Mesoporendurchmessers, (II) Verdampfung von Adsorbat aus partiell blockierten Poren durch Kavitation, (III) verbleibende Reflexe von SBA-15 bei scheinbar vollständiger Transformation zu MCM-41.

Im Folgenden soll dargelegt werden, dass eine zeitaufgelöste Transformation die Aufklärung des Transformationsmechanismus von periodisch mesoporösem SBA-15 als auch von seinem kubischen Analogon KIT-6 in MCM-41 ermöglicht. Detaillierte Untersuchungen der Morphologie und der strukturellen Eigenschaften sowohl von partiell als auch vollständig transformierten Materialien, unterstützt durch Gasphysorption, PXRD und Elektronenmikroskopie (REM und TEM) sollten neue Erkenntnisse über den Transformationsprozess liefern. Neben Variation der eingesetzten C₁₆TAB-Konzentration sollten im Zuge der zeitaufgelösten Transformation auch die Alkylkettenlänge des SDA zwischen C₁₂ und C₁₈ und der Porendurchmesser des Ausgangssilica-Materials zwischen 7 nm und 10 nm variiert werden, um deren Einfluss auf den Transformationsprodukte und ggf. den -prozess näher zu beleuchten. Die prototypische Syntheseabfolge der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten pseudomorphen Transformation ist in Abbildung 4.28 dargestellt.

Nach Ansetzen und Äquilibrieren der alkalischen Tensidlösung erfolgte dessen Zugabe zum jeweiligen Ausgangssilica-Material und unverzüglich darauf die zeitaufgelöste, hydrothermale Behandlung des Transformationsansatzes. Nach der Transformation wurde das Präzipitat zunächst durch Filtration isoliert, einem Reinigungsprozess unterzogen und abschließend bei 550 °C calciniert, um das Tensid aus den Poren zu entfernen. Nach der Calcination erfolgte die Charakterisierung des pseudomorphen Transformationsprodukts (PT), welches im Folgenden nach der Art und Synthesetemperatur (im Fall von MCM-41 nach der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkettenlänge des SDA) des Ausgangssilica-Materials (SBA-15 (S-80 bis S-140), KIT-6 (K-80 bis K-140) oder MCM-41 (M-16)), der Alkylkettenlänge des SDA (12 bis 18) und dem Transformationsgrad benannt ist. So ist PT-S-80-16-32 beispielsweise das Trans-

formationsprodukt von SBA-15-80, welches in Gegenwart von $C_{16}TAB$ zu MCM-41 transformiert wurde und einen Transformationsgrad von 32 % aufweist. Gegebenenfalls befindet sich am Ende der Probenbezeichnung noch ein Sternchen (*), welches im Fall von $C_{16}TAB$ auf eine geringere Tensidkonzentration ($0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ statt $0.343 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in der verwendeten Transformationslösung hinweist.

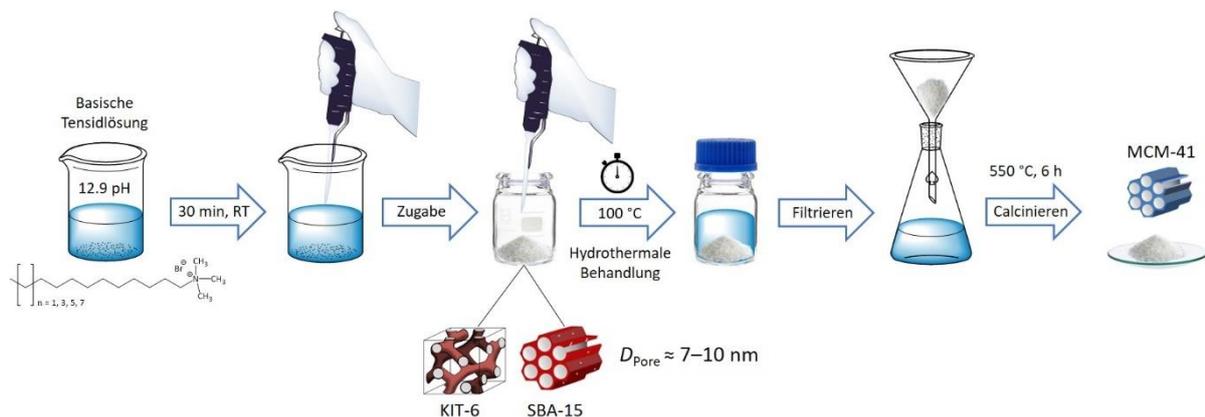


Abbildung 4.28: Schematische Darstellung der prototypischen Syntheseabfolge während der pseudomorphen Transformation. Neben der Art des SDA wurde auch die SDA-Konzentration in der basischen Reaktionslösung (pH-Wert 12.9) variiert, bevor diese 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde. Anschließend erfolgte die Zugabe der alkalischen Tensidlösung zum Ausgangssilica-Material (KIT-6 bzw. SBA-15), bevor der Reaktionsansatz unter Variation der Syntheszeit bei 100 °C hydrothermal behandelt wurde. Nach Filtration und anschließender Calcination wurde das transformierte Material erhalten.

4.4.1 Variation der Tensidkonzentration

Ausgehend von SBA-15-80 als Ausgangssilica-Material und seiner zeitaufgelösten pseudomorphen Transformation, bei der unter Verwendung einer Transformationslösung mit definierter $C_{16}TAB$ -Konzentration ($0.343 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) und konstantem pH-Wert von 12.9 ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH) sowie einer Synthesetemperatur von 100 °C zunächst kleine Intervalle von 10 Minuten bis 90 Minuten gewählt wurden, konnte eine Reihe partiell transformierter Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden (PT-S-80-16-32 bis PT-S-80-16-75, s. Tab. 4.12) erhalten werden. Anschließend wurden die Zeitintervalle während der pseudomorphen Transformation von SBA-15-80 von 3 Stunden auf 7 Tage erhöht, um Materialien mit noch höherem Transformationsgrad (PT-S-80-16-89 bis PT-S-80-16-95, s. Tab. 4.12) darzustellen. An dieser Stelle sei bereits erwähnt, dass der Transformationsgrad der Materialien bis zu einer Dauer von 24 Stunden (PT-S-80-16-97) kontinuierlich steigt (Tab. 4.12, Abb. 4.29),

bevor nach 7-tägiger Transformation eine geringe Abnahme dieser Größe zu beobachten war (PT-S-80-16-95). Auf den ersten Blick mag es widersprüchlich erscheinen, dass für die Probe mit der längsten Transformationsdauer (PT-S-80-16-95) ein geringerer Transformationsgrad ermittelt wurde als für die Probe PT-S-80-16-97, jedoch kann dies auf die rauen Reaktionsbedingungen während der langen hydrothermalen Behandlung und die damit verbundenen, kontinuierlich stattfindenden Auflösungs- und Rekondensationsprozesse des Silica-Materials zurückgeführt werden; dabei ist auch zu beachten, wie der nominelle Transformationsgrad ermittelt wurde (s. Kapitel 7.1.1.1). Um diese Hypothese zu untermauern, wurde ein Vergleichsexperiment mit klassischem MCM-41 (MCM-41-C₁₆^{*}) durchgeführt, in dem das Material denselben Transformationsbedingungen ausgesetzt wurde wie SBA-15-80. Das Vergleichsexperiment wird zu einem späteren Abschnitt dieses Kapitels noch näher diskutiert. Weiterhin ist zu erwähnen, dass die zeitaufgelöste Transformation von SBA-15 bei kurzen Reaktionszeiten (10 Minuten) mit einer maximalen Standardabweichung von 12 Prozentpunkten in Bezug auf den Transformationsgrad zu reproduzieren ist. Mit zunehmender Reaktionsdauer von 10 Minuten bis 7 Tagen sinkt die Standardabweichung des Transformationsgrades sukzessive auf 3 Prozentpunkte, was auf den abnehmenden Einfluss von Temperaturschwankungen während der Aufheizphase zurückzuführen ist.

Um den Transformationsprozess im Detail aufzuklären, wurden die Transformationsprodukte mit verschiedenen Methoden charakterisiert und mit nicht-transformiertem SBA-15-80, MCM-41-C₁₆^{*} und einer physikalischen 50:50-Mischung beider Silica-Phasen (SBA-50-MCM-50) in Bezug auf ihre Morphologie und Porenstruktur verglichen. Die aus der Stickstoff-Physisorption und PXRD gewonnenen textuellen Eigenschaften der verschiedenen Silica-Materialien vor und nach der (partiellen) Transformation sind in Tabelle 4.12 zusammengefasst. Zusätzlich ist in Abbildung 4.29 die zeitliche Entwicklung einiger ausgewählter Porositätsparameter von SBA-15-80 im Zuge der pseudomorphen Transformation dargestellt. Die Ergebnisse und die daraus resultierenden Trends werden im Folgenden anhand der einzelnen Charakterisierungsmethoden näher erläutert und anschließend zu einem ganzheitlichem Bild zusammengesetzt (s. Kapitel 4.4.4).

Tabelle 4.12: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD und N₂-Physisorption von SBA-15-80, MCM-41-C₁₆^{*}, SBA-50-MCM-50 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.343 mol·L⁻¹ C₁₆TAB) transformierten Materialien (PT-S-80-16-32 bis PT-S-80-16-95).

Probenbezeichnung	Transformationszeit	d_{100}/d_{100}^* [nm]	a_{100}/a_{100}^* [nm]	D_{SBA}/D_{MCM} [nm]	h_{SBA}/h_{MCM} [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{Pore} [cm ³ ·g ⁻¹]	V_{Mikro} [cm ³ ·g ⁻¹]
SBA-15-80	/	9.05 / -	10.45 / -	7.1 / -	3.35 / -	800	0.958	0.058
PT-S-80-16-32	10 min	8.77 / -	10.13 / -	7.0 / 3.8–4.9	3.13 / -	721	0.855	0.024
PT-S-80-16-43	20 min	8.59 / -	9.92 / -	6.9 / 4.2	3.02 / -	698	0.798	-
PT-S-80-16-56	40 min	8.55 / -	9.87 / -	6.8 / 4.2	3.07 / -	755	0.826	-
PT-S-80-16-69	60 min	8.50 / -	9.81 / -	6.8 / 4.2	3.01 / -	789	0.833	-
PT-S-80-16-75	90 min	8.48 / -	9.79 / -	6.7 / 4.2	3.09 / -	836	0.855	-
PT-S-80-16-89	3 h	8.44 / -	9.74 / -	6.7 / 4.2	3.04 / -	923	0.899	-
PT-S-80-16-94	6 h	- / -	- / -	- / 4.2	- / -	946	0.928	-
PT-S-80-16-97	24 h	- / -	- / -	- / 4.3	- / -	1031	0.986	-
PT-S-80-16-95	7 d	- / -	- / -	- / 4.3	- / -	1047	1.00	-
MCM-41-C ₁₆ [*]	/	- / 4.19	- / 4.84	- / 4.3	- / 0.54	1026	0.959	-
SBA-50-MCM-50	/	9.05 / 4.19	10.45 / 4.84	7.1 / 4.3	3.35 / 0.54	907	0.970	0.009

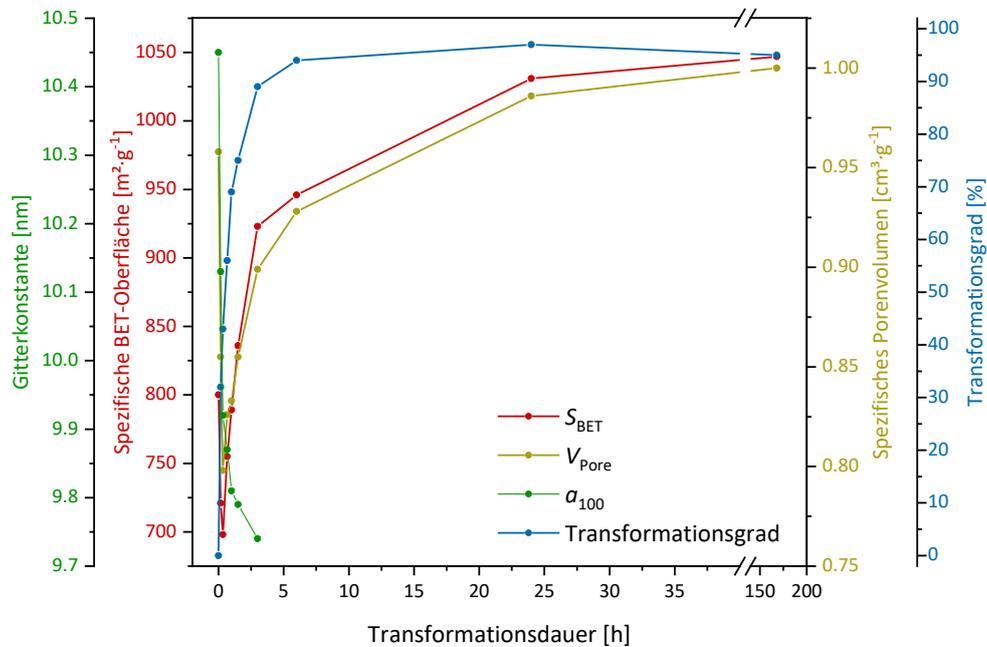


Abbildung 4.29: Zeitliche Entwicklung ausgewählter Porositätsparameter (spezifische BET-Oberfläche, spezifisches Porenvolumen, Gitterkonstante und Transformationsgrad) von SBA-15-80 im Zuge der pseudomorphen Transformation in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.343 mol·L⁻¹ C₁₆TAB).

Untersuchung mittels Gasphysorption

Die Stickstoff-Physorptionsisothermen und dazugehörige Porengrößenverteilungen von SBA-15-80 und den pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden sind in Abbildung 4.30 dargestellt. Erwartungsgemäß besitzt SBA-15-80 eine IUPAC Typ-IV(a)-Isotherme mit einer ausgeprägten H1-Hysterese im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.60\text{--}0.72$. Das Maximum der schmalen Porengrößenverteilung von SBA-15-80 ist um die primären Mesoporen mit einem Durchmesser von 7.1 nm zentriert und zeigt zusätzlich einen geringen Anteil sekundärer, wandinterner Mesoporen zwischen 2.0 nm und 3.6 nm (Abb. 4.30, rechts). Das aus dem kumulativen Porenvolumen ermittelte Mikroporenvolumen des Ausgangssilica-Materials beträgt $0.058\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Weiterhin besitzt SBA-15-80 eine spezifische BET-Oberfläche von $800\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, ein spezifisches Porenvolumen von $0.958\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ und Porenwände mit einer Dicke von 3.35 nm (Tab. 4.12). Die textuellen Parameter liegen damit in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden, literaturbekannten Werten von SBA-15.^[44,48,339]

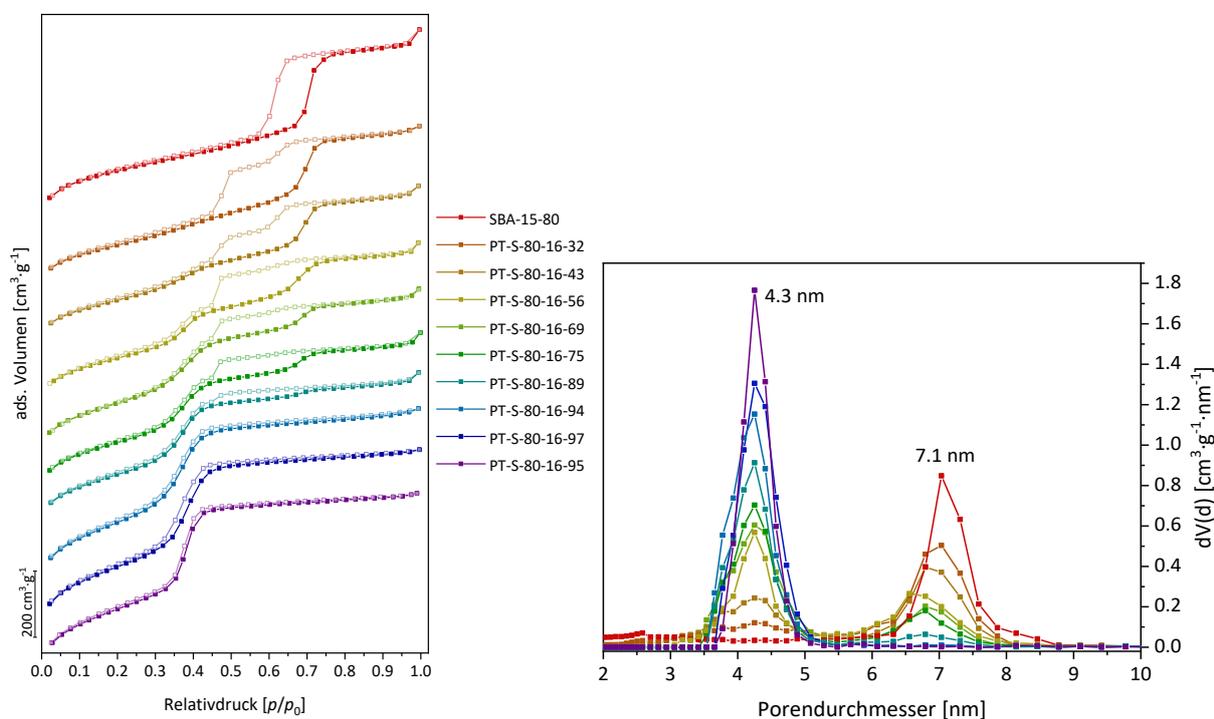


Abbildung 4.30: Stickstoff-Physorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von SBA-15-80 den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0.08\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$, $0.343\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ C}_{16}\text{TAB}$) transformierten Materialien (PT-S-80-16-32 bis PT-S-80-16-95).

Für alle partiell transformierten Materialien tritt innerhalb der Stickstoff-Adsorptionsisotherme ein zweiter Porenkondensationsschritt bei niedrigeren Relativdrücken auf, was auf das erfolgreiche Einbringen kleinerer Mesoporen in das bestehende Porensystem hindeutet. Während die Kapillarkondensation des Adsorptivs in den primären Mesoporen von SBA-15 bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.70$ stattfindet, kann der Schritt bei einem niedrigeren Relativdruck von $p/p_0 = 0.39$ der Kapillarkondensation des Adsorptivs innerhalb der kleineren MCM-41-Mesoporen zugeordnet werden. Mit fortschreitender Transformation sinkt die Höhe des Kapillarkondensationsschrittes innerhalb der Adsorptionsisotherme bei hohen Relativdrücken und damit entsprechend die Menge des adsorbieren Volumens, was bedeutet, dass der Anteil an primären Mesoporen von SBA-15 aufgrund der allmählichen Auflösung der ursprünglichen Porenwände sukzessive abnimmt. Entsprechend konträr verhält sich das adsorbierte Volumen im niedrigeren Relativdruckbereich der Adsorptionsisotherme, sodass die damit verbundene Menge an neu generierten Mesoporen von MCM-41 im Laufe der Transformation kontinuierlich zunimmt (PT-S-80-16-43 bis PT-S-80-16-89, Abb. 4.30, links). Eine präzise Einstellung des Transformationsgrades führt zu Silica-Materialien, die innerhalb ihrer Adsorptionsisotherme zwei unterschiedliche Kapillarkondensationsschritte zeigen, was einer bimodalen Mesoporengrößenverteilung entspricht. Die Bimodalität dieser Verteilungen deutet in erster Linie nur darauf hin, dass partiell transformierte Materialien sowohl die ursprünglichen Mesoporen von SBA-15 als auch die Mesoporen der neu generierten MCM-41-Domänen enthalten (PT-S-80-16-43 bis PT-S-80-16-89, Abb. 4.30, rechts). Ob und inwiefern diese beiden Porensysteme miteinander verbunden sind, wird in späteren Abschnitten dieses Kapitels anhand der prägnanten Hystereseschleifen noch näher diskutiert.

Für Proben mit einem noch höheren Transformationsgrad (PT-S-80-16-94 bis PT-S-80-16-95, Abb. 4.30, links) tritt innerhalb der Stickstoff-Physisorptionsisothermen nur noch ein Kapillarkondensationsschritt im niedrigeren Relativdruckbereich auf. Nach einer Transformationsdauer von 24 Stunden zeigt die Isotherme der Probe PT-S-80-16-97 eine schmale H1-Hysterese im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.37-0.39$, dessen Breite mit zunehmendem Transformationsgrad der Materialien leicht abnimmt. Die entsprechenden Porengrößenverteilungen (Abb. 4.30, rechts) spiegeln den zunehmenden Anteil an MCM-41-Poren innerhalb der transformierten Materialien wider. Gleichzeitig ist im Zuge der fortlaufenden Transformation eine Verschmälerung der Porengrößenverteilung zu erkennen, die sich auch in der zunehmenden Steigung des Kapillarkondensationsschrittes wiederfindet (Abb. 4.30, links).

Nach 7-tägiger pseudomorpher Transformation besitzt das resultierende Produkt PT-S-80-16-95 eine IUPAC Typ-IV(a)-Isotherme mit einer sehr engen Hystereseschleife innerhalb des Relativdruckbereichs von $p/p_0 = 0.38-0.39$. Da das Maximum der Porengrößenverteilung von PT-S-80-16-95 bei Mesoporen mit einer Größe von 4.3 nm lokalisiert ist, steht das Auftreten der schmalen Hysterese, die neben der Art des Adsorptivs und seiner Messtemperatur auch vom kritischen Porendurchmesser des Adsorbens abhängt (s. Kapitel 3.1.2 und 3.1.3), in Übereinstimmung mit den literaturbekannten Phänomenen.^[206] Der Ursprung der etwas breiteren Hysterese in der Isotherme der Probe PT-S-80-16-97 bleibt ungeklärt, da PT-S-80-16-97 Mesoporen derselben Größe wie PT-S-80-16-95 aufweist (Abb. 4.30, Tab. 4.12) und demnach eine entsprechend schmale Hystereseschleife besitzen müsste. Alle Materialien dieser Probenreihe wurden unter denselben Bedingungen vermessen (s. Kapitel 7.1.1.1), sodass die etwas breitere Hysterese im Fall von PT-S-80-16-97 auch nicht mit Messartefakten, wie z. B. einer unzureichenden Äquilibrierungszeit, erklärt werden kann. In Bezug auf die porösen Eigenschaften (Porengröße, spezifische Oberfläche und Porenvolumen) ist PT-S-80-16-95 einem klassischen MCM-41-Material (MCM-41-C₁₆^{*}, Tab. 4.12), welches auf herkömmliche Weise durch Hydrolyse und Kondensation von TEOS hergestellt wurde (s. Kapitel 7.2.1), sehr ähnlich.

Wird die Entwicklung der porösen Eigenschaften der verschiedenen Silica-Materialien (Tab. 4.12, Abb. 4.29) genauer betrachtet, so zeigt sich, dass die BET-Oberfläche der transformierten Proben zu Beginn der Transformation leicht abnimmt, was auf den Verlust der Mikroporosität innerhalb des Ausgangsmaterials zurückzuführen ist und bereits bei den Stabilitätsuntersuchungen von SBA-15-80 in Natronlauge beobachtet wurde (s. Kapitel 4.3). Während PT-S-80-16-32 über ein geringes verbleibendes Mikroporenvolumen von $0.024 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ verfügt, weisen alle anderen transformierten Produkte mit höheren Transformationsgraden überhaupt keinen Mikroporenanteil mehr auf. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits an anderer Stelle berichtet^[96,113] und wurden auf den Effekt des Zusammenwachsens benachbarter Mikroporen (Koaleszenz) zurückgeführt, der aufgrund des hohen pH-Wertes der Transformationslösung und der damit verbundenen Auflösung der Silica-Porenwände verursacht wird. Eine solche Porenkoaleszenz sollte sich jedoch nicht nur durch eine Abnahme des Mikroporenvolumens bemerkbar machen, sondern auch durch die entsprechende Verschiebung der Porengrößenverteilung zu größeren Werten. Da dies nie beobachtet wurde, auch nicht im Rahmen der vorliegenden Arbeit, erscheint diese Hypothese

unbegründet. Vielmehr wird angenommen, dass der Verlust der Mikroporosität die Folge einer partiellen Auflösung und anschließender Rekondensation der Silica-Porenwände ist, was zu einer vollständigen Blockierung der Mikroporen führt. Eine weitere, denkbare Erklärung für den sinkenden Mikroporenanteil im Zuge der Transformation ist eine Glättung der Porenwandoberfläche durch bevorzugtes Auflösen des Silica an den mikroporösen Porenwände mit positivem Krümmungsradius, welche an anderer Stelle während hydrothermalen Wasserbehandlungen von SBA-15 beobachtet wurde.^[265] Neben dem Verlust der Mikroporosität kann die anfängliche Abnahme des spezifischen Porenvolumens der transformierten Materialien (Tab. 4.12, Abb. 4.29) mit der partiellen Auflösung der primären Porenwände von SBA-15-80 in Verbindung gebracht werden. Mit fortlaufender Transformation steigen beide Porositätswerte dann kontinuierlich bis zu einem Maximum von $1047 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und $1.00 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ an (PT-S-80-16-95, Tab. 4.12, Abb. 4.29).

Unter genauer Betrachtung der vorhandenen Porengrößen ist ersichtlich, dass der Durchmesser der primären Mesoporen von SBA-15-80 im Anfangsstadium des Transformationsprozesses leicht von 7.1 auf 6.7 nm schrumpft, bis diese Porengröße in späteren Stadien abrupt aus der entsprechenden Porengrößenverteilung verschwindet, während sich der Porendurchmesser der neu erzeugten Mesoporen mit durchschnittlich 4.3 nm kaum verändert (Abb. 4.30, rechts). Interessanterweise wurde dieses Phänomen auch von anderen ForscherInnen beobachtet und wurde entweder auf den wiederholten Calcinationsprozess nach der pseudomorphen Transformation zurückgeführt,^[113] oder überhaupt nicht näher diskutiert.^[45] Die Schrumpfung der primären Mesoporen von SBA-15-80 kann vielmehr mit ungerichteten Auflösungs- und Rekondensationsprozessen der ursprünglichen Silica-Porenwände erklärt werden: Das Resultat sind demnach Mesoporen, die entlang ihrer Porenlängsachse modulierte Porendurchmesser aufweisen, was im Mittel zu einer leichten Verringerung der ursprünglichen Porengröße führt. Eine geeignete Technik zur Bestätigung der wellenförmigen Mesoporen sind Hysterese-*scanning*-Messungen (s. Kapitel 3.1.3). Aufgrund dessen, dass an den Hysteresen der (partiell) transformierten Silica-Proben in erster Linie die auftretenden Desorptionseffekte näher untersucht werden sollten, richtet sich der Fokus im Folgenden primär auf die *descending-scanning*-Messungen, also auf das Scannen der Desorption. Die *ascending-scanning*-Messungen von den (partiell) transformierten Proben sind im Fall von Argon als Adsorptiv ebenfalls gezeigt, dienen aufgrund eines sehr ähnlichen Verhaltens aber in erster Linie dem Vergleich und werden daher nicht ausführlich diskutiert.

Üblicherweise wird für die Aufnahme von *scanning*-Messungen Argon als Adsorptiv bei einer Messtemperatur von 77 K verwendet, da Argon unterhalb seiner Siedetemperatur als unterkühlte Flüssigkeit vorliegt und aufgrund der erhöhten Oberflächenspannung bereits bei niedrigeren Relativdrücken kondensiert (s. Kapitel 3.1.3). Dies führt dazu, dass die Breite der auftretenden Hysterese, vor allem im niedrigeren Relativdruckbereich ($p/p_0 = 0.3\text{--}0.4$), deutlich vergrößert werden kann (s. Abb. 4.32 und Abb. 4.33) und Hysterese-*scanning*-Messungen damit überhaupt erst realisiert werden können. Die breiten Hystereseschleifen innerhalb der Stickstoff-Physisorptionsisothermen der partiell transformierten Proben mit geringen Transformationsgraden (PT-S-80-16-32 und PT-S-80-16-43) erlaubte neben der Nutzung von Argon bei 77 K (s. Abb. 4.32) jedoch auch die Durchführung von *descending-scanning*-Messungen mit Stickstoff als Adsorptiv bei 77 K (s. Kapitel 7.1.1.1). Stickstoff-Physisorptionsisothermen und *descending-scanning*-Messungen von PT-S-80-16-32 und PT-S-80-16-43 sind in Abbildung 4.31 dargestellt, während in Abbildung 4.32 die Argon-Physisorptionsisothermen, *descending*- und *ascending-scanning*-Messungen bei 77 K von den partiell transformierten Proben zum Vergleich gezeigt sind.

Interessanterweise lassen sich die *descending-scanning*-Messungen von PT-S-80-16-32 und PT-S-80-16-43 sowohl mit Stickstoff (Abb. 4.31) als auch mit Argon als Adsorptiv (Abb. 4.32) weder auf ein klassisches *crossing*- noch auf ein *converging*-Verhalten zurückführen (s. Kapitel 3.1.3), da die Kurven im höheren Relativdruckbereich zwar eine Tendenz zur Konvergenz aufweisen, aber im Bereich des charakteristischen Kurvenabfalls ($p/p_0 = 0.47$) direkt auf die Desorptionsgrenzkurve zurücklaufen. Während bei unabhängigen Porensystemen mit einheitlicher Porengröße in der Regel ein *crossing* auftritt (im Idealfall bleibt das adsorbierte Volumen während des Hystereseverlaufs konstant), wird in Porenetzwerken, in denen sich Poren unterschiedlicher Größe gegenseitig beeinflussen, meist ein *converging* beobachtet (im Idealfall nähert sich das adsorbierte Volumen dem oberen oder unteren Schließpunkt der Hysterese).^[199,221] Neben der konventionellen Porenblockierung innerhalb von Porenetzwerken (s. Kapitel 3.1.2) sind ähnliche Phänomene in unabhängigen Porensystemen bekannt, die zu einem unerwarteten *converging*-Verlauf der Hysterese-*scanning*-Kurven führen. Ein bekanntes Beispiel dafür ist der Einzelporenblockierungseffekt (s. Kapitel 3.1.3), der in zylindrischen Poren mit einer Variation (Undulation) des Porendurchmessers entlang ihrer Längsachse auftritt.^[222]

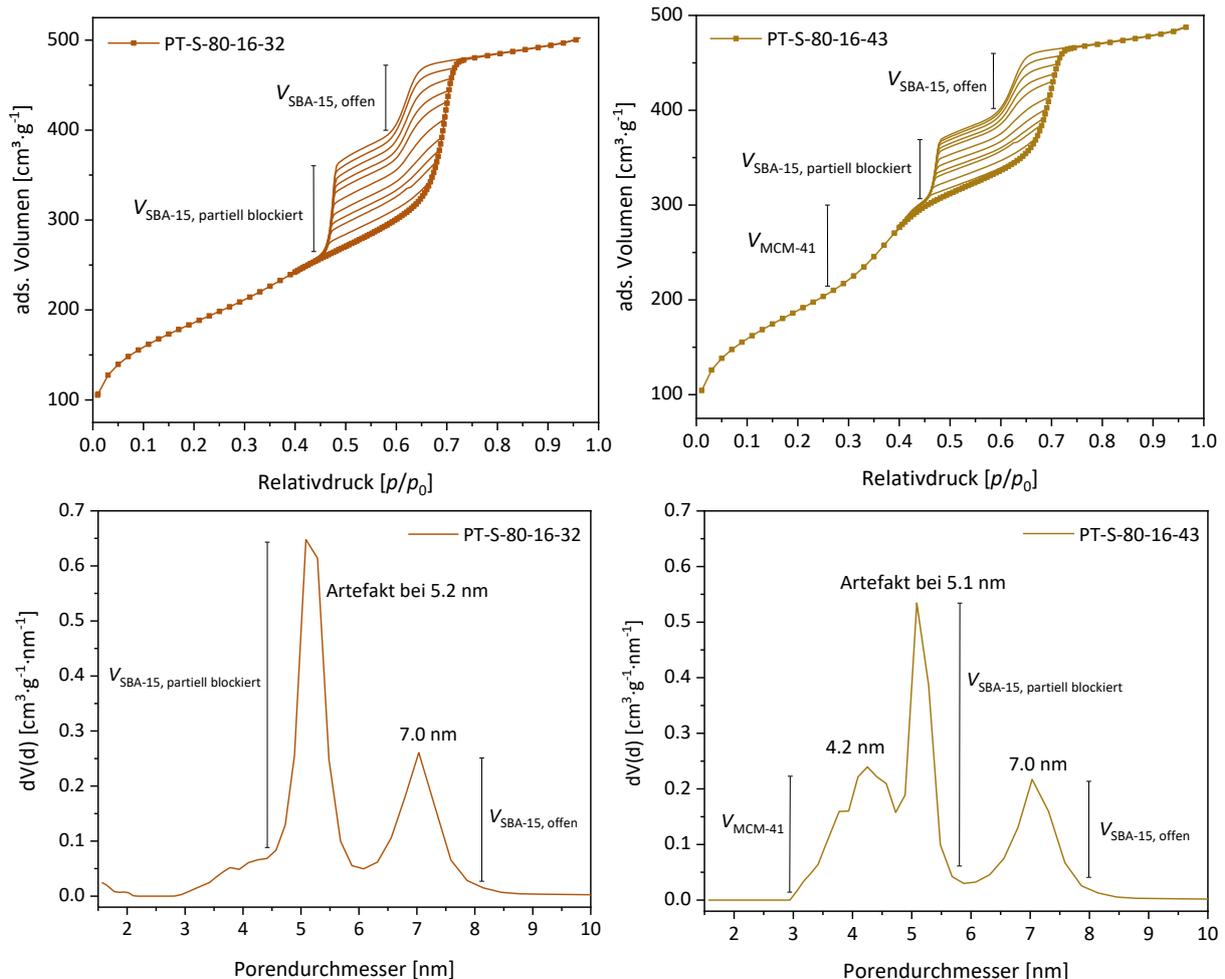


Abbildung 4.31: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) und *descending-scanning*-Messungen von den partiell transformierten Materialien PT-S-80-16-32 (links oben) und PT-S-80-16-43 (rechts oben). Entsprechende Porengrößenverteilungen, erhalten aus dem ersten Desorptionszweig von PT-S-80-16-32 (links unten) und PT-S-80-16-43 (rechts unten). Die Anteile des adsorbierten Volumens, die aus verschiedenen Porentypen resultieren, sind angegeben durch $V_{\text{MCM-41}}$, $V_{\text{SBA-15, partiell blockiert}}$ und $V_{\text{SBA-15, offen}}$.

Der Verdampfungsprozess des Adsorbats innerhalb solch wellenförmiger Zylinderporen, welche auch in verschiedenen SBA-15-Materialien nachgewiesen wurden,^[221,228] ist im Vergleich zur Entleerung von Poren mit gleichmäßigem Durchmesser aufgrund der intrinsischen Blockierung größerer Ausbuchtungen/Hohlräume durch kleinere Verjüngungen/Porenhäse verzögert (s. Abb. 3.9). Das Ausmaß des Einzelporenblockierungseffekts, hängt dabei primär vom Grad der Querschnittswelligkeit der zylindrischen Pore ab. Das Auftreten einer leichten Konvergenz innerhalb der *descending-scanning*-Messungen von PT-S-80-16-32 und PT-S-80-16-43 steht daher in Übereinstimmung mit der Annahme von wellenförmigen Poren. Das wenig ausgeprägte *converging*-Verhalten innerhalb der *descending-scanning*-Messungen

deutet auf Mesoporen mit einem eher geringen Grad der Undulation hin, was gut zu der geringen Verkleinerung der primären Mesoporengröße von etwa 0.4 nm passt (s. Tab. 4.12).

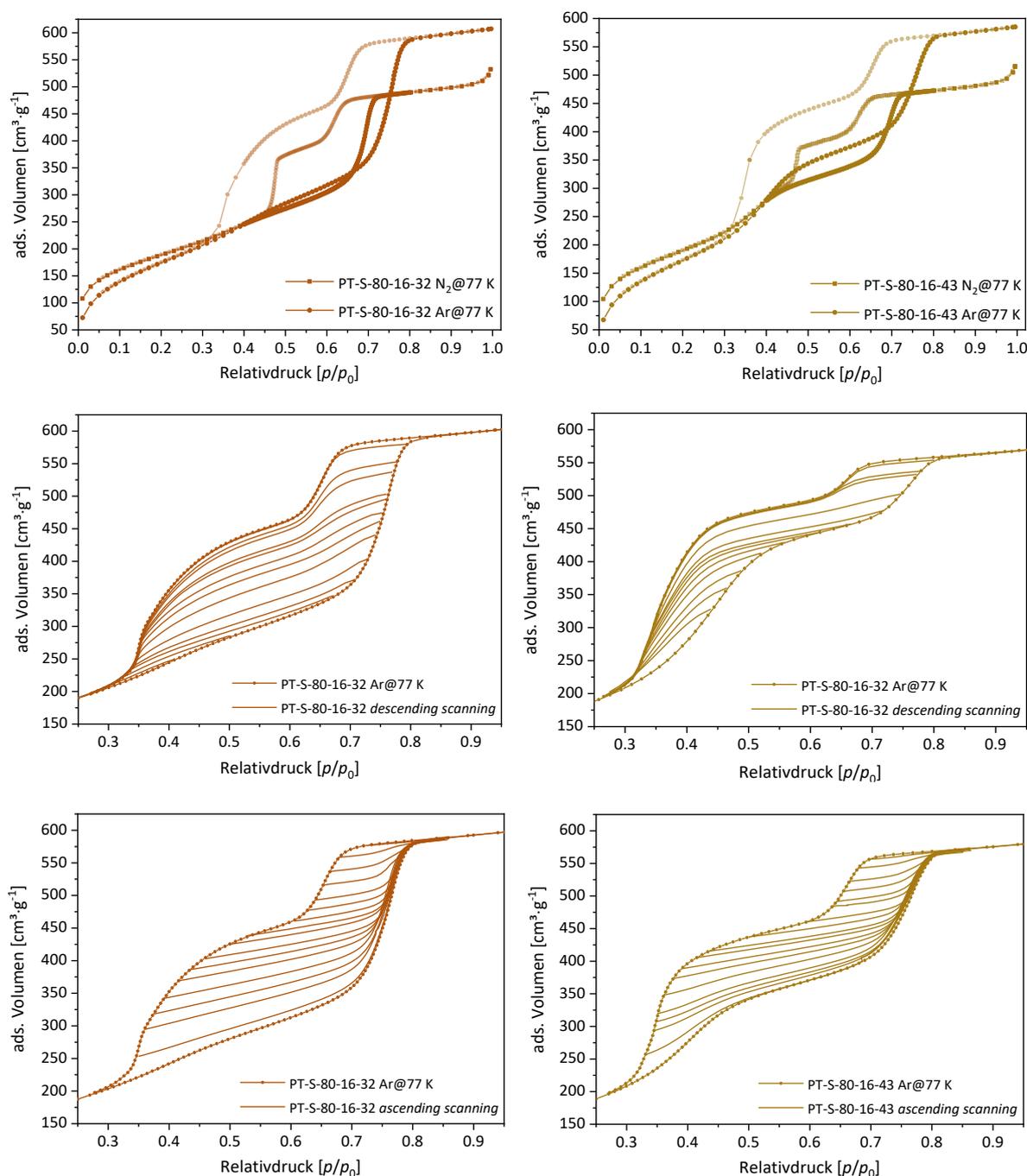


Abbildung 4.32: Argon- und Stickstoff-Physisorptionsisotherme (77 K) von PT-S-80-16-32 (links oben) und PT-S-80-16-43 (rechts oben). *Descending-scanning*-Messungen (Ar@77 K) von PT-S-80-16-32 (links mitte) und PT-S-80-16-43 (rechts mitte) sowie *ascending-scanning*-Messungen (Ar@77 K) von PT-S-80-16-32 (links unten) und PT-S-80-16-43 (rechts unten).

Wichtig an dieser Stelle zu erwähnen ist, dass die *Hysteresescanning*-Messungen vom Ausgangssilica-Material SBA-15-80 aufgrund des geordneten Porensystems erwartungsgemäß

ein *crossing*-Verhalten zeigen (Abb. 4.33, rechts), sodass die Anwesenheit undulierter Mesoporen in der Silica-Quelle ausgeschlossen werden kann und im direkten Zusammenhang mit der pseudomorphen Transformation, genauer gesagt der alkalischen Transformationslösung und den dadurch initiierten Auflösungs- und Rekondensationsprozessen steht.

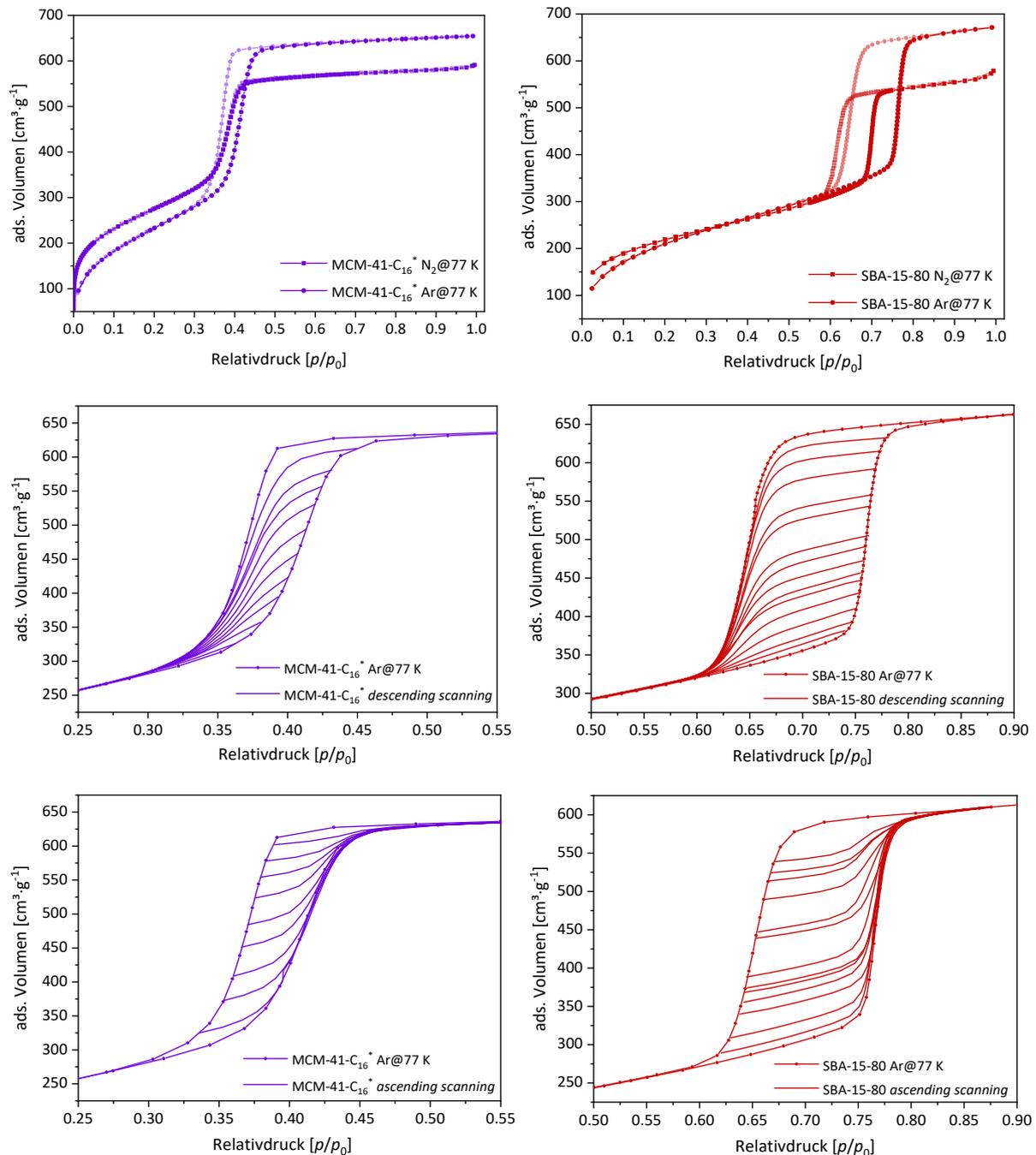


Abbildung 4.33: Argon- und Stickstoff-Physisorptionsisotherme (77 K) von MCM-41-C₁₆* (links oben) und SBA-15-80 (rechts oben). *Descending-scanning*-Messungen (Ar@77 K) von MCM-41-C₁₆* (links mitte) und SBA-15-80 (rechts mitte) sowie *ascending-scanning*-Messungen (Ar@77 K) von MCM-41-C₁₆* (links unten) und SBA-15-80 (rechts unten).

In Verbindung mit der ungerichteten Rekondensation von gelöstem Silica innerhalb der ursprünglichen SBA-15-Poren zu Beginn der Transformation wurde eine charakteristische H5-Hystereseschleife innerhalb der Isotherme von partiell transformierten Proben beobachtet, die am besten an PT-S-80-16-32 und PT-S-80-16-43 zu erkennen ist (Abb. 4.31). Das Auftreten einer H5-Hysterese kann auf eine partielle Blockierung der primären Mesoporen von SBA-15 zurückgeführt werden. Im Fall von PT-S-80-16-32 deutet der zweistufige Desorptionszweig auf die Koexistenz von Gleichgewichtsverdampfung und Porenblockierungs- bzw. Kavitationseffekten hin, die sich aus einer Struktur ergeben, die sowohl zugängliche als auch teilweise blockierte zylindrische Mesoporen von SBA-15 enthält.^[3,208] Während der Desorption entleeren sich zunächst die offenen SBA-15-Poren, während partiell blockierte Poren so lange mit Adsorbat gefüllt bleiben, bis sie sich bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.47$ schlagartig entleeren, was zu einem abrupten Abfall des adsorbierten Volumens, einem Schließen der Hystereseschleife und zu einem Artefakt in der entsprechenden Porengrößenverteilung führt (Abb. 4.31). Im weiteren Verlauf der Transformation ist die Entwicklung eines dritten Schrittes innerhalb des Desorptionszweiges bei niedrigeren Relativdrücken zu beobachten (PT-S-80-16-43, Abb. 4.31), der durch die Gleichgewichtsverdampfung von Adsorbat aus den neu generierten Mesoporen von MCM-41 verursacht wird. Der prozentuale Anteil des kumulativen Porenvolumens der verschiedenen Porentypen innerhalb der partiell transformierten Materialien, der über die jeweiligen Porengrößenverteilungen aus der Desorption bestimmt wurde, ist in Tabelle 4.13 zusammengefasst.

Erwartungsgemäß nimmt sowohl der prozentuale Anteil offener als auch der partiell blockierter SBA-15-Poren mit zunehmendem Transformationsgrad der Proben ab, während der prozentuale Anteil neu gebildeter MCM-41-Poren kontinuierlich steigt. Interessanterweise folgt der prozentuale Anteil der partiell blockierten SBA-15-Poren nicht konsequent dem Trend der zugänglichen Poren. Das Verhältnis von offenen zu partiell blockierten Poren nimmt im Laufe der Transformation ab, was hauptsächlich mit der fortschreitenden Bildung kleinerer Domänen von MCM-41 und deren zunehmendem Blockierungseffekt zusammenhängt. Unter Berücksichtigung beider Phänomene (Undulation und partielle Blockierung der SBA-15-Poren) ergeben die Stickstoff-Isothermen der partiell transformierten Materialien (PT-S-80-16-32 und PT-S-80-16-43, Abb. 4.31) eine für Mischporensysteme typische Isothermenform.^[209]

Tabelle 4.13: Die aus dem Desorptionszweig der jeweiligen Stickstoff-Isotherme ermittelten Porendurchmesser und prozentualen Anteile der verschiedenen Porentypen, die in den partiell transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden (PT-S-80-16-32 bis PT-S-80-16-89) nachgewiesen wurden. Die Werte für SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* sind zum Vergleich mit aufgeführt.

Proben- bezeichnung	$D_{\text{Pore, Ads.}}$ [nm]	$D_{\text{Pore, Des.}}$ [nm]	$V_{\text{MCM-41}}^{\text{a}}$ [%]	$V_{\text{SBA-15, partiell blockiert}}^{\text{b}}$ [%]	$V_{\text{SBA-15, offen}}^{\text{c}}$ [%]
SBA-15-80	7.1	7.0	0	0	100
PT-S-80-16-32	7.0, 3.8–4.9	7.0, 5.2 ^d	14	55	31
PT-S-80-16-43	6.9, 4.2	7.0, 5.1 ^d , 4.2	37	36	27
PT-S-80-16-56	6.8, 4.2	5.1 ^d , 4.2	46	42	12
PT-S-80-16-69	6.8, 4.2	5.1 ^d , 4.3	66	27	7
PT-S-80-16-75	6.7, 4.2	5.1 ^d , 4.3	67	28	5
PT-S-80-16-89	6.7, 4.2	5.1 ^d , 4.2	84	14	2
MCM-41-C ₁₆ *	4.3	4.3	100	0	0

^a $V_{\text{MCM-41}}$ ist der prozentuale Anteil des kumulativen Porenvolumens, erzeugt durch MCM-41-Poren mit einem Durchmesser von bis zu 4.7 nm.

^b $V_{\text{SBA-15, partiell blockiert}}$ ist der prozentuale Anteil des kumulativen Porenvolumens, erzeugt durch partiell blockierte SBA-15-Poren mit einem Durchmesser zwischen 4.7 nm und 6.1 nm.

^c $V_{\text{SBA-15, offen}}$ ist der prozentuale Anteil des kumulativen Porenvolumens, erzeugt durch vollständig zugängliche SBA-15-Poren mit einem Durchmesser zwischen 6.1 nm und 10.1 nm.

^d Ein durch Kavitation verursachtes Artefakt (keine reale Porengröße) innerhalb der Porengrößenverteilung.

Werden die Stickstoff-Isothermen der partiell transformierten Materialien PT-S-80-16-32 bis PT-S-80-16-75 (Abb. 4.30, links) betrachtet, so zeigt sich eine Änderung der Hysteresenform von H5 zu H2(a), was zu einer Desorptionsisotherme mit drei ausgeprägten Schritten führt, die am besten für die partiell transformierte Probe PT-S-80-16-56 zu erkennen ist. In Abbildung 4.34 sind neben den Stickstoff-Isothermen und den aus dem Ad- und dem Desorptionszweig bestimmten Porengrößenverteilungen von PT-S-80-16-56 und SBA-50-MCM-50 auch die Argon-Isotherme von PT-S-80-16-56 und die entsprechenden Porengrößenverteilungen dargestellt. Der erste Schritt innerhalb des Desorptionszweiges der Stickstoff-Isotherme von PT-S-80-16-56 bei höherem Relativdruck ($p/p_0 = 0.65$) ähnelt dem Schritt innerhalb der H1-Hysterese des Ausgangssilica-Materials SBA-15-80 und entspricht daher der Verdampfung von Adsorbat aus den zugänglichen Mesoporen von SBA-15 (Schritt 1, Porentyp 1 in Abb. 4.35). Entsprechend der geringen Abnahme des adsorbierten Volumens während der Desorption ist der Anteil dieses Porentyps in PT-S-80-16-56 eher gering (s. Tab. 4.13).

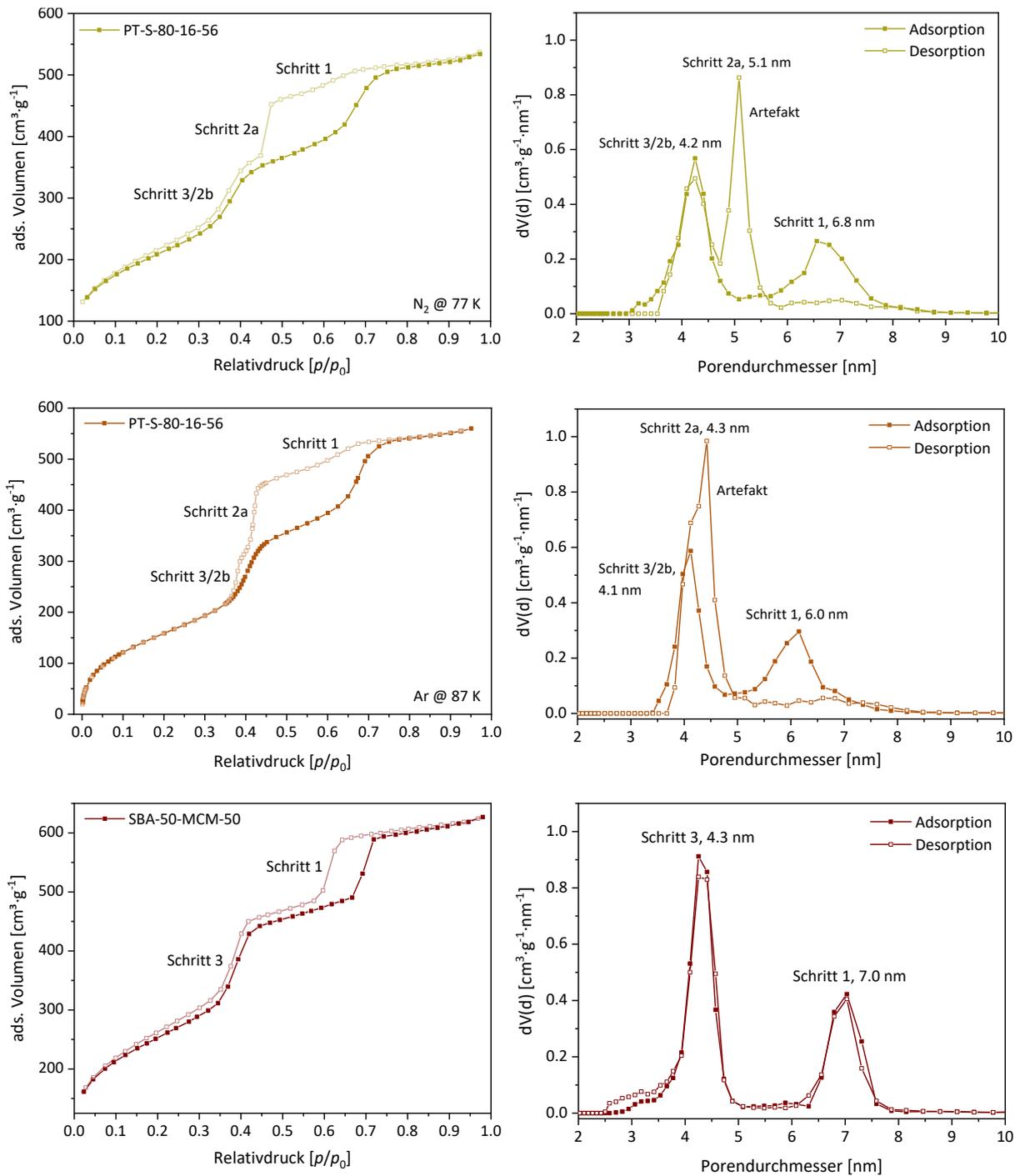


Abbildung 4.34: Oben: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (*N₂ at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFE adsorption branch and equilibrium model)*) (rechts) von PT-S-80-16-56. Mitte: Argon-Physisorptionsisothermen (87 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (*Ar at 87 K on zeolites/silica (cylindr. pore, NLDFE adsorption branch and equilibrium model)*) (rechts) von PT-S-80-16-56. Unten: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (*N₂ at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFE adsorption branch and equilibrium model)*) (rechts) von SBA-50-MCM-50.

Der zweite Schritt, der bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.46$ liegt, ist wesentlich steiler und wird wahrscheinlich durch Kavitation verursacht, was zu einem Artefakt bei 5.1 nm innerhalb der entsprechenden Porengrößenverteilung führt (Abb. 4.34, rechts oben) und die partielle Blockierung großer SBA-15-Poren offenbart (Schritt 2a, Porentyp 2-I, 2-II und 2-III in Abb. 4.35). Die relativ starke Abnahme des adsorbierten Volumens während der Desorption deutet darauf hin, dass die meisten SBA-15-Poren im Material als partiell blockierte Poren vorliegen (s. Tab. 4.13). Neben der Porenblockierung ist Kavitation einer der Gründe für eine verzögerte Desorption in Porenetzwerken und verantwortlich für das Auftreten von H2(a)- und H5-Hysteresen. Um zu belegen, dass der steile Abfall innerhalb des Desorptionszweiges der Isotherme von PT-S-80-16-56 durch Kavitation verursacht wird, wurde die Probe zusätzlich mittels Argon-Physisorption bei 87 K analysiert (Abb. 4.34, Mitte links). Ein Vergleich der aus den Desorptionsisothermen beider Adsorptive erhaltenen Porengrößenverteilungen zeigt (Abb. 4.34, rechts oben und rechts Mitte), dass die Lage der Porengröße abhängig vom verwendeten Adsorptiv ist, was auf eine Porenverdampfung durch Kavitation hinweist und damit eindeutig belegt, dass die Porengröße von 5.1 nm in der Porengrößenverteilung ein Artefakt widerspiegelt. Im Fall einer Porenblockierung wäre die resultierende Porengröße unabhängig vom verwendeten Adsorptiv, sodass der Durchmesser der blockierenden Pore (reale Porengröße) direkt aus der Porengrößenverteilung bestimmt werden kann, was jedoch bei den hier dargestellten, partiell transformierten Materialien eindeutig nicht der Fall war.

Wie zuvor bereits erwähnt, kann der dritte Schritt innerhalb des Desorptionszweiges bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.37$ auf die Gleichgewichtsverdampfung des Adsorbats aus den MCM-41-Poren (Schritt 2b, Abb. 4.34) zurückgeführt werden, die den Zugang zu den SBA-15-Poren auf zwei verschiedene Arten einschränken können: Dabei kann sowohl die Bildung von MCM-41-Domänen mit nicht-paralleler räumlicher Orientierung (Porentyp 2-II, Abb. 4.35) als auch das Vorhandensein von Domänen mit co-paralleler räumlicher Orientierung (Porentyp 2-III, Abb. 4.35), in denen kleinere MCM-41-Poren zusammen mit größeren SBA-15-Poren Flaschenhalsporen bilden, zu einer partiellen Blockierung des ursprünglichen SBA-15-Porensystems führen. Beide Varianten würden eine Verdampfung des Adsorbats aus partiell blockierten SBA-15-Poren durch Kavitation hervorrufen. Darüber hinaus ist es sehr wahrscheinlich, dass in diesem Stadium der Transformation bereits unabhängige Mesoporen von MCM-41 existieren. Da deren Gleichgewichtsverdampfung (Schritt 3, Porentyp 3 in Abb. 4.35) aber innerhalb des gleichen Relativdruckbereichs wie die der blockierenden

Poren stattfindet, können aus den Isothermen allein keine eindeutigen Schlüsse gezogen werden. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der inkongruente Verlauf des Ad- und Desorptionszweiges bis zu einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.25$ (unterhalb von Schritt 3) wahrscheinlich das Resultat einer zu kurzen Äquilibrationszeit während der Stickstoff-Physisorptionsmessungen ist (s. Abb. 4.34, links oben und unten). Eine längere Äquilibrationszeit führt im Fall der Argon-Physisorption nämlich bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.35$ zu einem Schließen der Hystereseschleife. Eine schematische Darstellung, die die Verdampfung des Adsorbats aus den verschiedenen Porentypen illustriert, die in partiell transformierten Proben von SBA-15 vorhanden sind, ist in Abbildung 4.35 zu sehen.

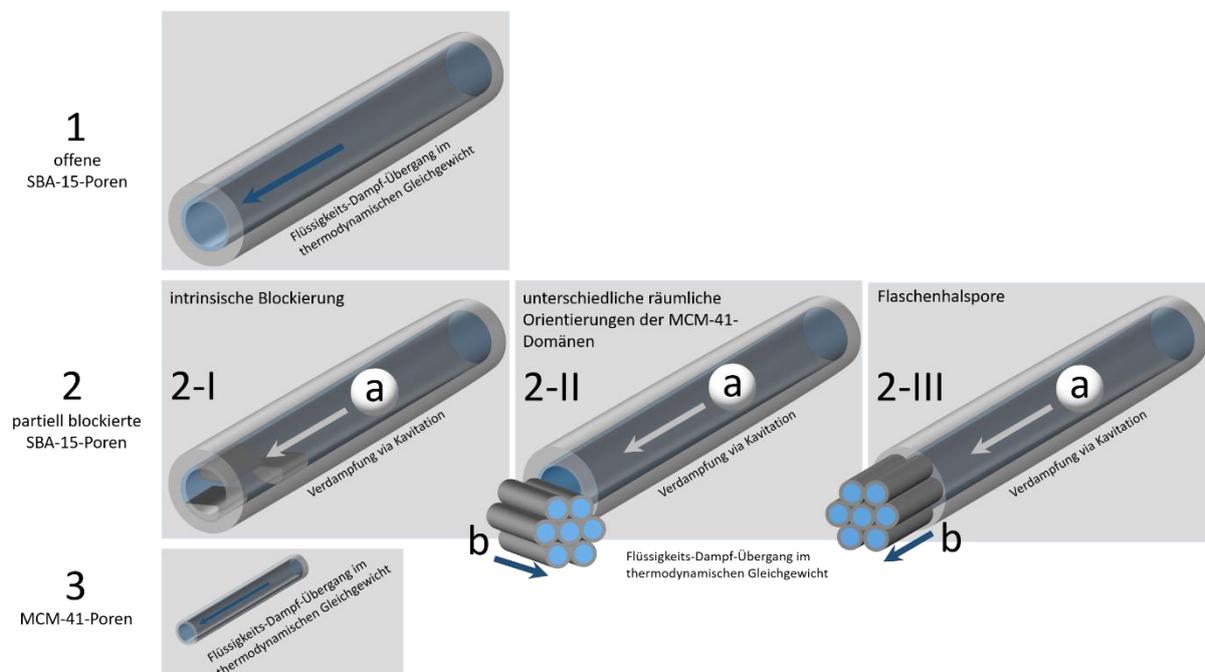


Abbildung 4.35: Schematische Darstellung der Verdampfung von Adsorbat aus verschiedenen Porentypen, die durch partielle pseudomorphe Transformation von SBA-15 in MCM-41 erhalten wurden. Porentyp 1: vollständig zugängliche, zylindrische Mesopore von SBA-15. Porentyp 2-I bis 2-III: partiell blockierte SBA-15-Pore entweder durch zufällig rekondensiertes Silica (intrinsische Blockierung (2-I)) oder Domänen/Poren von MCM-41 (nicht-parallele räumliche Orientierung (2-II) oder Flaschenhalsporen (2-III)). Porentyp 3: zylindrische Mesopore von MCM-41. Jeder Porentyp spiegelt einen Schritt innerhalb der Desorptionsisotherme eines partiell transformierten Materials wider (Abb. 4.34, links oben). Die Undulation der zylindrischen Mesoporen von SBA-15 wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Pfeile symbolisieren die Verdampfungsrichtung des Adsorbats aus den verschiedenen Porentypen (blau: Flüssigkeits-Dampf-Übergang im thermodynamischen Gleichgewicht, weiß: Verdampfung eines Kavitationsmechanismus').

Werden zudem die Hysterese-*scanning*-Messungen der partiell transformierten Materialien PT-S-80-16-56 bis PT-S-80-16-75 (Abb. 4.36 und Abb. 4.37) betrachtet, deren Porensystem sowohl aus der größtenteils eingeschränkten Porosität von SBA-15 als auch die der neu entstandenen MCM-41-Domänen besteht, so zeigt sich je nach Porentyp ein unterschiedliches *scanning*-Verhalten: Während die Hysterese-*scanning*-Kurven im oberen Relativdruckbereich (partiell blockierte SBA-15-Poren) eher ein *crossing* aufweisen, zeigt sich im unteren Bereich (MCM-41-Poren) ein unerwartetes *converging*-Verhalten. Im Vergleich zu den Hysterese-*scanning*-Messungen von PT-S-80-16-32 und PT-S-80-16-43 (Abb. 4.31 und Abb. 4.32) war für die der partiell transformierten Materialien PT-S-80-16-56 bis PT-S-80-16-75 mit höherem Transformationsgrad aufgrund des nur noch sehr geringen Anteils zugänglicher, undulierter SBA-15-Poren (s. Tab. 4.13) im oberen Relativdruckbereich kein konvergierendes Verhalten mehr zu beobachten, sondern ein Überqueren der Kurven (Abb. 4.36 und Abb. 4.37). Das Auftreten von *crossing-scanning*-Kurven innerhalb der H₂(a)-Hysterese von PT-S-80-16-56 bis PT-S-80-16-75 kann auf eine Verdampfung von Adsorbat durch Kavitation aus den partiell blockierten SBA-15-Poren zurückgeführt werden, deren Zugang in den Stadien der Transformation weniger intrinsisch, sondern hauptsächlich durch die neu entstandenen MCM-41-Domänen eingeschränkt wird.^[202,209] Das im niedrigeren Relativdruckbereich beobachtete, aber unerwartete *converging*-Verhalten der *scanning*-Kurven von PT-S-80-16-56 bis PT-S-80-16-75 (Abb. 4.36 und Abb. 4.37) steht in Verbindung mit der Verdampfung des Adsorbats aus den kleineren MCM-41-Poren, von denen aufgrund ihres unabhängigen und einheitlichen Porensystems eigentlich ein *crossing*-Verhalten zu erwarten wäre. An dieser Stelle ist es wichtig zu erwähnen, dass die Hysterese-*scanning*-Messungen von klassischem MCM-41 (MCM-41-C₁₆^{*}, Abb. 4.33, links) ebenfalls ein unerwartetes Zusammenlaufen der Kurven zum unteren bzw. oberen Schließpunkt der Hysterese aufweisen. Dieses Phänomen wurde bereits in vorherigen Arbeiten beobachtet und wird auf den Einzelporenblockierungseffekt undulierter MCM-41-Poren zurückgeführt.^[268] Im Vergleich zu dem klassischen MCM-41-Material zeigten die Hysterese-*scanning*-Messungen von der transformierten Probe PT-S-80-16-94 (Abb. 4.37, rechts) ein noch ausgeprägteres *converging*-Verhalten, welches in der Form normalerweise bei ungeordneten Porensystemen wie dem von Vycor-Glass beobachtet und durch Porenblockierung unterschiedlich großer Poren hervorgerufen wird.^[199,218,224–227]

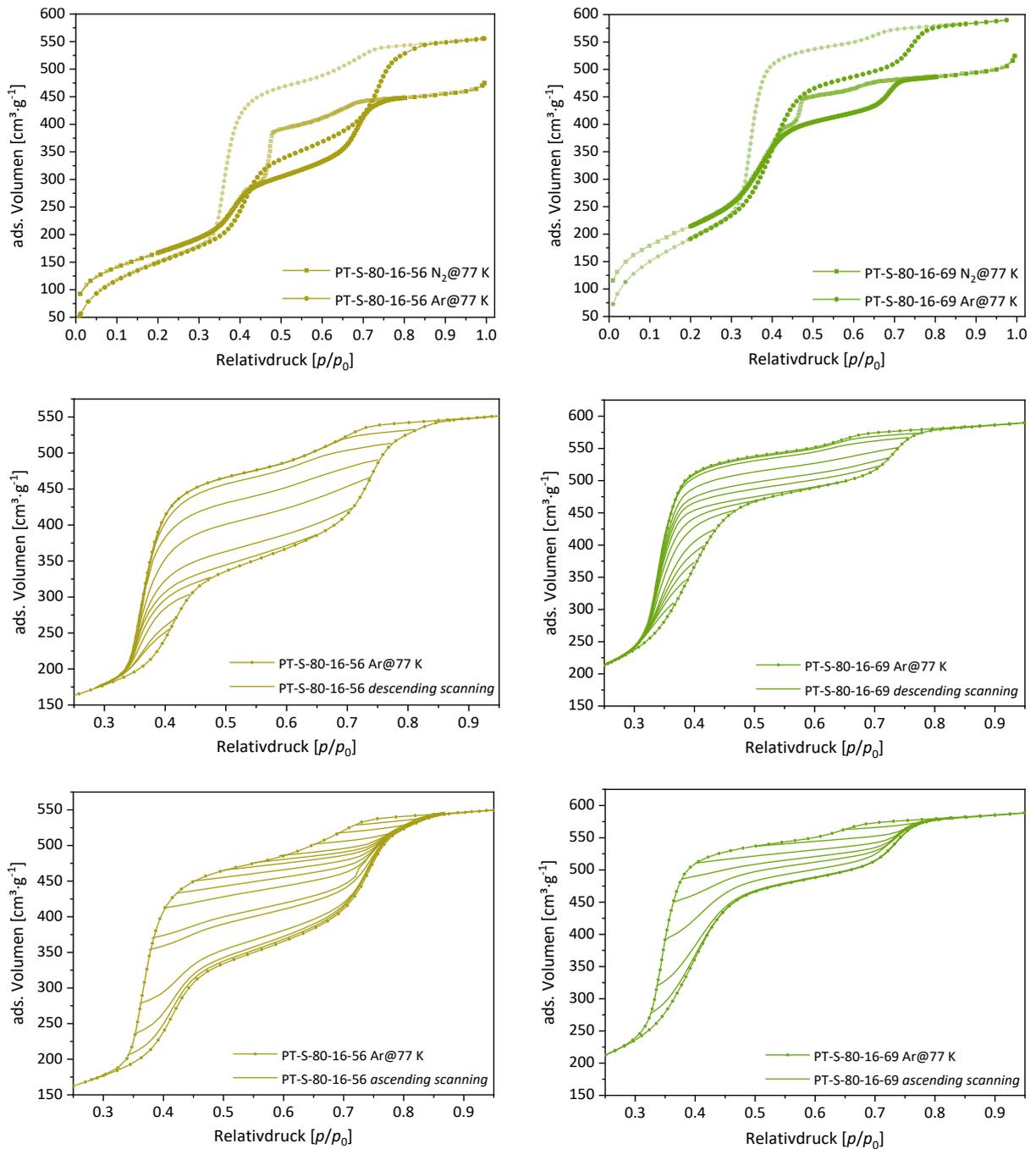


Abbildung 4.36: Argon- und Stickstoff-Physisorptionsisotherme (77 K) von PT-S-80-16-56 (links oben) und PT-S-80-16-69 (rechts oben). *Descending-scanning*-Messungen (Ar@77 K) von PT-S-80-16-56 (links mitte) und PT-S-80-16-69 (rechts mitte) sowie *ascending-scanning*-Messungen (Ar@77 K) von PT-S-80-16-56 (links unten) und PT-S-80-16-69 (rechts unten).

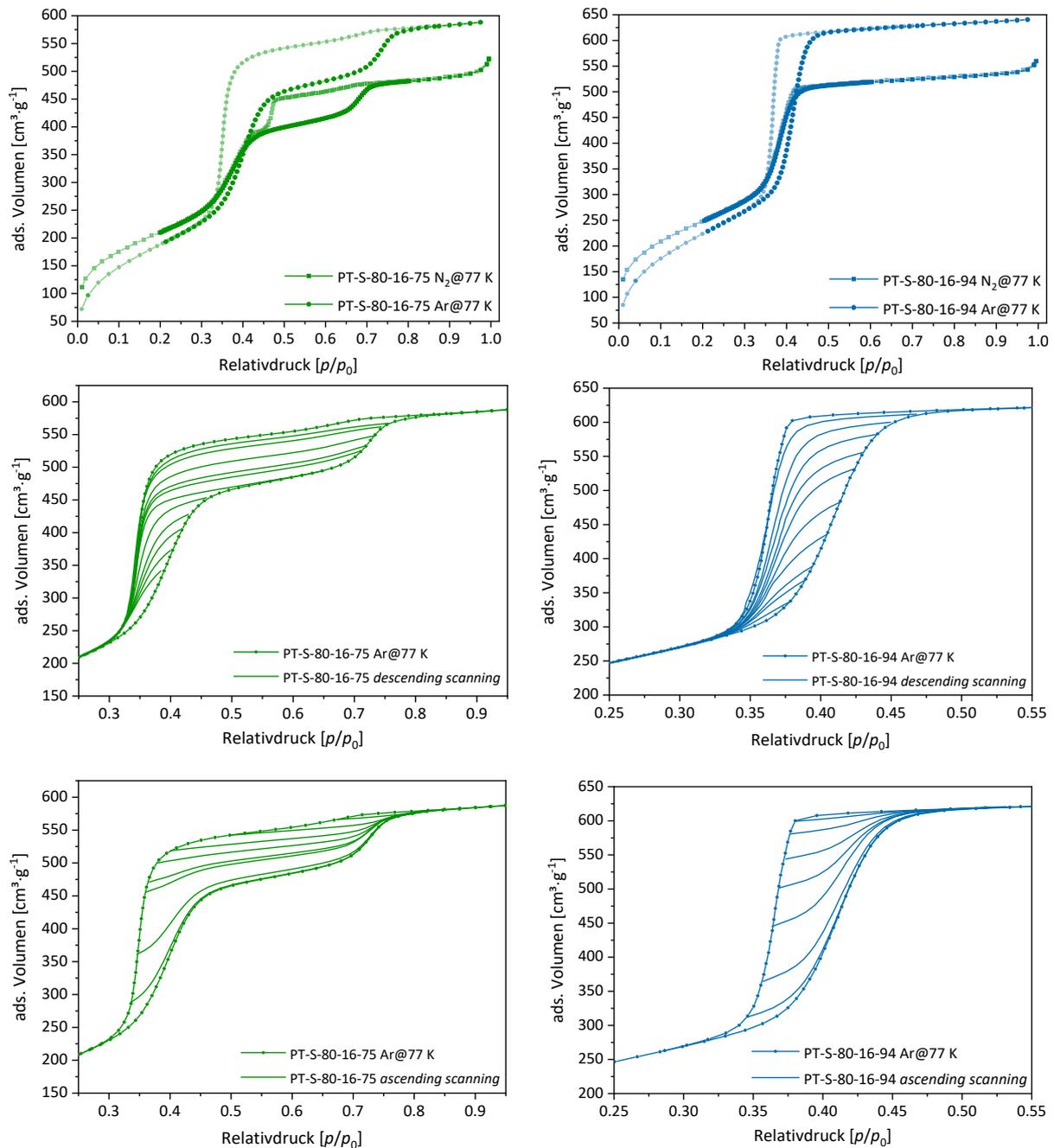


Abbildung 4.37: Argon- und Stickstoff-Physisorptionsisotherme (77 K) von PT-S-80-16-75 (links oben) und PT-S-80-16-94 (rechts oben). *Descending-scanning*-Messungen (Ar@77 K) von PT-S-80-16-75 (links mitte) und PT-S-80-16-94 (rechts mitte) sowie *ascending-scanning*-Messungen (Ar@77 K) von PT-S-80-16-75 (links unten) und PT-S-80-16-94 (rechts unten).

Im Fall von PT-S-80-16-94 kann der unerwartete Verlauf der *scanning*-Messungen neben unterschiedlich großen Poren mit einheitlichem Durchmesser (Porenblockierung) auch durch undulierte Mesoporen (Einzelporenblockierungseffekt) hervorgerufen worden sein. Beide Varianten würden die etwas breitere Porengrößenverteilung des Materials (Abb. 4.30, rechts) erklären. Aufgrund der in der Argon-Isotherme auftretenden H2(a)-Hysterese kann das uner-

wartete *converging*-Verhalten innerhalb der Hysterese-*scanning*-Messungen von PT-S-80-16-94 (Abb. 4.37, rechts) auf eine Verdampfung von Adsorbat entsprechend einer Porenblockierung zurückgeführt werden, welche möglicherweise durch die verschiedenen räumlichen Orientierungen der MCM-41-Domänen untereinander verursacht wird. Die Anwesenheit von undulierten MCM-41-Poren als Resultat der ständig stattfindenden Auflösungs- und Rekondensationsprozesse von Silica in der alkalischen Transformationslösung kann anhand der Hysterese-*scanning*-Messungen allerdings nicht ausgeschlossen werden.

Kombiniert man alle Ergebnisse aus den Physisorptionsmessungen, lässt sich ein erstes Bild über den Verlauf der pseudomorphen Transformation skizzieren: Entgegen früherer Annahme von ZUCCHETTO *et al.* und JANUS *et al.*, in denen die Verdampfung von Adsorbat aus partiell blockierten SBA-15-Poren durch Kavitation ausschließlich auf die Bildung von Flaschenhalsporen zurückgeführt wird, konnte in der vorliegenden Arbeit demonstriert werden, dass das Auftreten von Kavitation durch zwei unterschiedliche Phänomene verursacht wird. Zu Beginn der Transformation ist die partielle Blockierung der großen Mesoporen von SBA-15 hauptsächlich auf die Auflösung der bestehenden Porenwände und die ungerichtete Rekondensation innerhalb der ursprünglichen Mesoporen zurückzuführen (intrinsische Blockierung), was anhand des ausgeprägten Verlaufs der H5-Hysterese innerhalb der jeweiligen Isotherme zu erkennen ist (Abb. 4.31). Mit zunehmendem Transformationsgrad der Materialien nimmt der Einfluss von MCM-41 bei der Blockierung der SBA-15-Poren zu und es kommt zu einem Übergang von einer H5- zu einer H2(a)-Hysterese innerhalb der Isothermen (Abb. 4.34, links oben). Es ist weiterhin vernünftig anzunehmen, dass die neu generierten MCM-41-Domänen in beliebiger Orientierung entstehen. Die meisten dieser Domänen werden eine inkongruente Orientierung in Bezug auf das bestehende Porensystem von SBA-15 besitzen, was einen partiellen mechanischen Verschluss impliziert, solange nicht der gesamte Querschnitt der ehemaligen SBA-15-Poren mit „inkongruenten“ MCM-41-Domänen besetzt ist (Porentyp 2-II, Abb. 4.35). Ein kleinerer Anteil könnte jedoch eine co-parallele Orientierung aufweisen, was zur Bildung von Flaschenhalsporen führt, bei denen die SBA-15-Poren den Flaschen und die MCM-41-Poren den Hälsen entsprechen (Porentyp 2-III, Abb. 4.35). Aufgrund der charakteristischen Form der H5-Hysterese und der Tatsache, dass die Verdampfung von partiell blockierten SBA-15-Poren durch Kavitation bereits in Materialien mit geringen Transformationsgraden bzw. geringen Anteilen an MCM-41-Poren (PT-S-80-16-32) auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass nur ein kleiner Teil des ursprünglichen Porensystems durch

kleinere MCM-41-Poren in Form von Flaschenhalsporen blockiert ist. Aufgrund des Auftretens von zwei ausgeprägten und voneinander differenzierbaren Kapillarkondensationsschritten innerhalb der Adsorptionsisothermen der partiell transformierten Materialien (PT-S-80-16-32 bis PT-S-80-16-75, Abb. 4.30, links), ähnlich denen einer physikalischen 50:50-Mischung aus SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* (SBA-50-MCM-50, Abb. 4.34, unten links), wird angenommen, dass sich beide Porensysteme unabhängig voneinander verhalten (mit Ausnahme des kleinen Anteils an Flaschenhalsporen, der nicht vollständig ausgeschlossen werden kann). Daher führen ungerichtete Auflösungs- und Rekondensationsprozesse innerhalb der zylindrischen Mesoporen von SBA-15 in Kombination mit der Bildung von kleineren MCM-41-Poren an der äußeren Partikeloberfläche zu Kern-Schale-artigen Materialien mit wellenförmigen Mesoporen von SBA-15 im Partikelkern, deren Zugang partiell durch neu erzeugte kleinere MCM-41-Poren mit unterschiedlichen räumlichen Orientierungen beschränkt wird. Die Bildung von MCM-41-Porendomänen auf der äußeren Partikeloberfläche führt zu einer Grenzschicht aus partiell blockierten Mesoporen, deren Anteil mit fortschreitender Transformation sukzessive abnimmt (Tab. 4.13). Die Schicht aus neu gebildeten MCM-41-Domänen wächst im Laufe der Transformation kontinuierlich zum Zentrum der Partikel hin und bewirkt eine zunehmende Verlangsamung der Transformationsrate (Tab. 4.12, Abb. 4.29).

Elektronenmikroskopische Untersuchung

Um die Annahme Kern-Schale-artiger Strukturen nach partieller Transformation zu untermauern, wurden ausgewählte Silica-Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden zusätzlich elektronenmikroskopisch analysiert. Eine Übersicht elektronenmikroskopischer Aufnahmen, einschließlich REM- und TEM-Aufnahmen von SBA-15-80 vor, nach partieller (PT-S-80-16-56) und vollständiger Transformation (PT-S-80-16-96*), ist in Abbildung 4.38 dargestellt. Die vollständig transformierte Probe PT-S-80-16-96* wird in den nachfolgenden Abschnitten dieses Kapitels noch näher diskutiert, wird an dieser Stelle aber bereits für den Vergleich der Porenstruktur herangezogen. Zur Gegenüberstellung sind ebenfalls die Aufnahmen von klassischem MCM-41-C₁₆* gezeigt, welches auf konventionellem Weg hergestellt wurde. In Übereinstimmung mit dem Konzept der pseudomorphen Transformation bleibt die ursprüngliche Partikelmorphologie von SBA-15 nach der Transformation unverändert, was noch deutlicher aus dem Vergleich mit der Partikelmorphologie von klassischem MCM-41-C₁₆* hervorgeht. Selbst nach 7-tägiger Transformation (PT-S-80-16-96*,

Abb. 4.38, Spalte 3 oben) bleibt die Partikelform der länglichen, agglomerierten submikrometergroßen Partikel erhalten, während die Porenstruktur von SBA-15 eine Umstrukturierung zu MCM-41 erfährt. Dies war besonders an der äußeren Partikeloberfläche der vollständig transformierten Probe (PT-S-80-16-96*, Abb. 4.38, Spalte 3 Mitte) zu erkennen, die aus kleinen, ungeordneteren Domänen bestand.

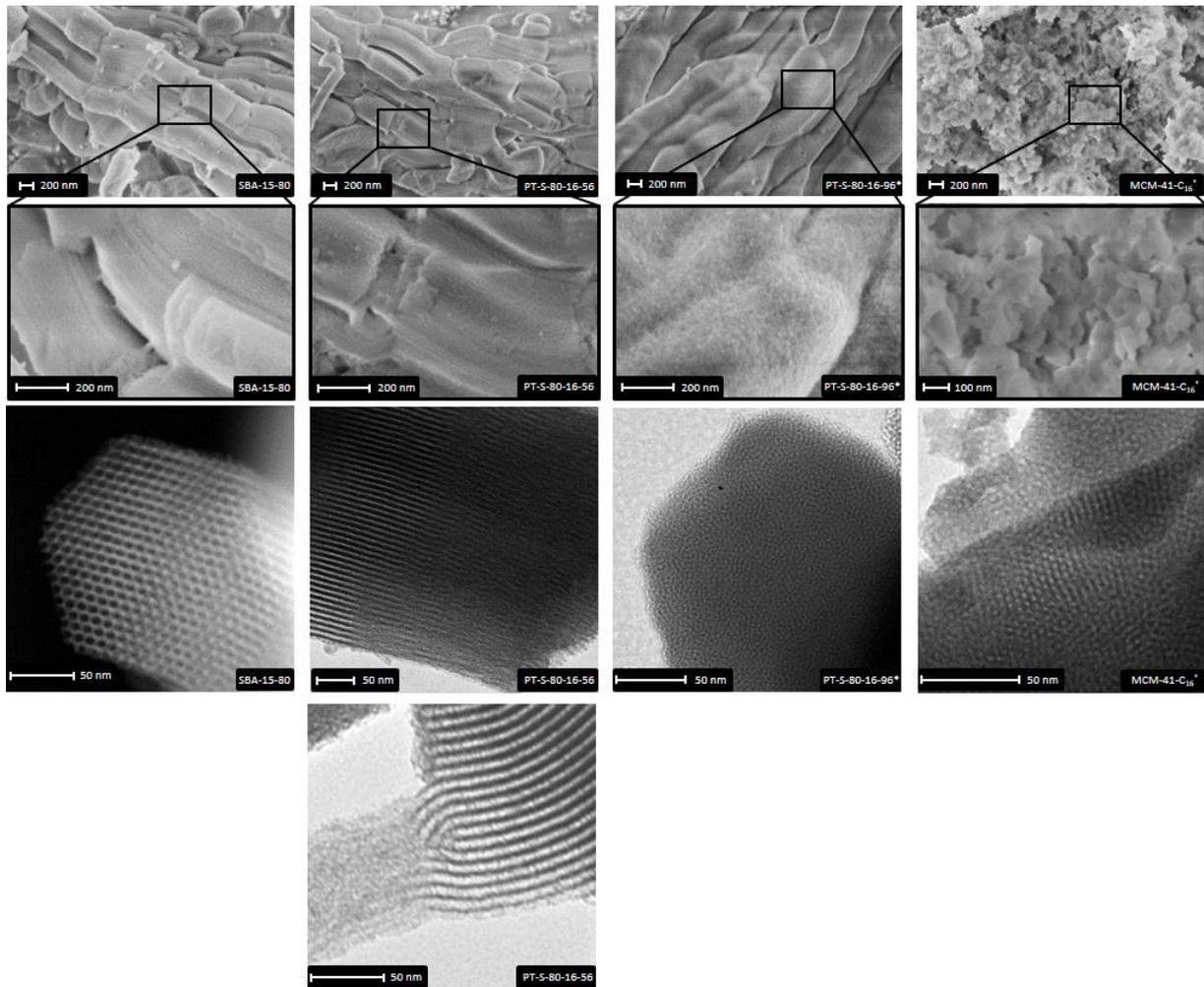


Abbildung 4.38: Übersicht von REM- (obere und mittlere Zeile) und TEM-Aufnahmen (untere Zeilen) mit verschiedenen Auflösungen von SBA-15-80 (Spalte 1), PT-S-80-16-56 (Spalte 2), PT-S-80-16-96* (Spalte 3) und MCM-41-C₁₆* (Spalte 4). Die schwarz markierten Bereiche sind vergrößert unterhalb der jeweiligen REM-Aufnahmen dargestellt. Maßstabbalken sind innerhalb der Bilder angegeben.

Die TEM-Aufnahmen zeigen mit fortschreitender Transformation die Umwandlung der periodisch hexagonal angeordneten, zylindrischen Mesoporen von SBA-15 in kleinere Mesoporen mit einem weniger langreichweitigen Bereich der Porenanordnung im Vergleich zu klassischen MCM-41-C₁₆*. Im Falle eines partiell transformierten Materials (PT-S-80-16-56,

Abb. 4.38, Spalte 2 unten) ist deutlich zu erkennen, dass die Transformation entlang der äußeren Oberfläche der länglichen Partikel von SBA-15 verläuft. Außerdem können am Rand der partiell transformierten Partikel ursprüngliche Mesoporen beobachtet werden, die teilweise durch kleine Domänen mit geringerer Porenanordnung blockiert sind. Interessant ist außerdem, dass die zuvor beschriebenen U-förmigen Poren von SBA-15 auch im Fall der partiell transformierten Probe (PT-S-80-16-56, Abb. 4.38, Spalte 2 unten) noch vorhanden und zumindest in dem Stadium der Transformation scheinbar noch unberührt von der alkalischen Transformationslösung sind. Zusammenfassend stehen die Ergebnisse der Elektronenmikroskopie daher in guter Übereinstimmung mit den aus der Stickstoff-Physisorption gewonnenen Annahmen über den Transformationsprozess von SBA-15 zu MCM-41.

Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung

Der Transformationsprozess von SBA-15 zu MCM-41 wurde zusätzlich röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht. Die PXRDs von SBA-15-80 und den pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden sind in Abbildung 4.39 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde einerseits ein Wasserfalldiagramm mit normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (200)-Reflex der SBA-15-Phase gewählt, in dem die einzelnen PXRDs versetzt entlang der z-Achse dargestellt sind. Andererseits erfolgte zur besseren Veranschaulichung der Intensitätsveränderung der Reflexe im Zuge des Transformationsgrades der Silica-Materialien eine Normalisierung der Ordinate auf den (100)-Reflex der SBA-15-Phase. Die daraus erhaltenen Gitterkonstanten und Porenwandstärken der großen Mesoporendomänen (a_{100}/h_{SBA}) sind in Tabelle 4.12 zusammengefasst. Aufgrund der Breite der Reflexe der MCM-41-Phase war es im Fall dieser Transformationsprodukte nicht möglich, die Gitterkonstanten und Porenwandstärken der kleinen Mesoporendomänen (a_{100^*}/h_{MCM}) zu bestimmen.

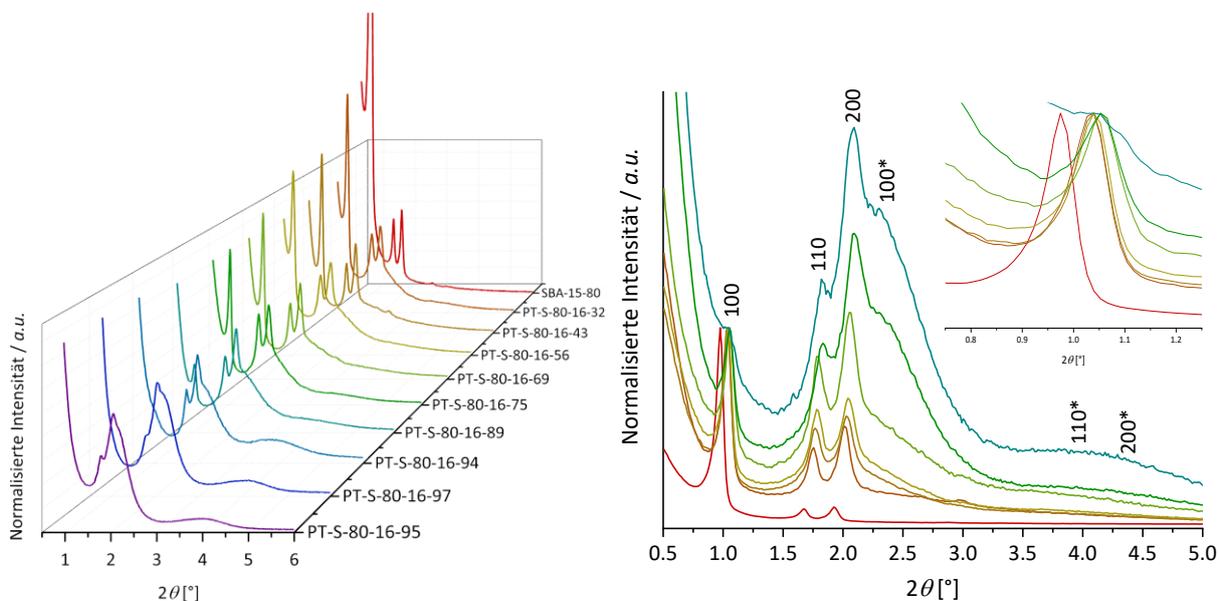


Abbildung 4.39: PXRDs von SBA-15-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0.343 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_{16}\text{TAB}$) transformierten Materialien (PT-S-80-16-32 bis PT-S-80-16-95) in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (200)-Reflex (links) und auf den (100)-Reflex (rechts) der SBA-15-Phase. Der Einschub zeigt die Verschiebung des (100)-Reflexes mit zunehmendem Transformationsgrad der Materialien. Die Reflexe, die der MCM-41-Phase zugeordnet sind, sind mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet.

Aus dem PXRD von SBA-15-80 kann anhand der fünf auftretenden Reflexe, die als (100), (110), (200), (210), und (300) indiziert werden können, zunächst die langreichweitige, hexagonale Anordnung der Mesoporen im Ausgangssilica-Material bestätigt werden. Im Laufe der Transformation nimmt die Intensität des (100)-Reflexes, der die mesoskopische Ordnung von SBA-15 widerspiegelt, sukzessive ab. Dieses Phänomen wurde auch von anderen ForscherInnen^[45] beobachtet und wurde auf die Degradierung der mesoskopischen Porenanordnung des Ausgangssilica-Materials bezogen. Weiterhin wurde eine Verschiebung der SBA-15-Reflexe zu höheren 2θ -Werten beobachtet, was besonders anhand des (100)-Reflexes zu erkennen ist (s. Abb. 4.39, Einschub rechts), und was einer Reduktion der entsprechenden Gitterkonstanten von 10.45 auf 9.74 nm entspricht (s. Tab. 4.12, Abb. 4.29). Über ein ähnliches Ausmaß der Kontraktion des bestehenden Porensystems wurde auch von anderen AutorInnen berichtet.^[45,113] Die bei einer wiederholten hydrothermalen Behandlung auftretende Schrumpfung von mesostrukturierten Silica-Phasen ist ein bekanntes Phänomen, was bereits bei den Stabilitätsuntersuchungen dieser Materialklasse in verschiedenen Reaktionsmedien festgestellt wurde und wird daher nicht spezifisch vom/von der Transformationsprozess/-lösung verursacht. Wie zuvor in Kapitel 4.3 bereits erwähnt, kann die Kontraktion der

Gitterkonstanten auf die Kondensation von Silanolgruppen auf der Porenwandoberfläche sowie auf eine Reorganisation der tetraedrischen SiO_4 -Baueinheiten zurückgeführt werden, die durch die zugeführte thermische Energie induziert wird. Diese Kondensationsreaktionen führen in Kombination mit der Reorganisation der SiO_4 -Baueinheiten schließlich zu einer Art Verdichtung/Verfestigung der immer noch amorphen Porenwände. Die Porenwandstärke der (partiell) transformierten Materialien nimmt in den frühen Stadien der Transformation ab, bevor die Werte um einen Mittelwert von 3.05 nm streuen (s. Tab. 4.12). Gleichzeitig wird im Laufe der Transformation die Entwicklung weiterer Reflexe beobachtet, die mit den Domänen von MCM-41 in Verbindung gebracht werden können (Abb. 4.39, rechts). Die PXRDs von PT-S-80-16-97 und PT-S-80-16-95 zeigen Reflexe, die sowohl der hexagonalen Phase von SBA-15 ((100), (110) und (200)) als auch der neu entstandenen MCM-41-Domänen ((100*), (110*) und (200*)) zugeordnet werden können. Aufgrund der Überlagerung der (200)- und (100*)-Reflexe war allerdings keine eindeutige Bestimmung der Gitterkonstanten der MCM-41-Phase möglich (s. Tab. 4.12).

Unter Berücksichtigung der entsprechenden Porengrößenverteilung der Probe PT-S-80-16-95 wird deutlich, dass die der hexagonalen SBA-15-Phase zugeordneten Reflexe im PXRD noch vorhanden sind, obwohl die Auswertung der Stickstoff-Isothermen keinen Hinweis mehr auf die Existenz der ursprünglichen Mesoporen gibt (Abb. 4.30, rechts), was auf das Vorhandensein eines nicht-transformierten, für Stickstoff unzugänglichen Kerns von SBA-15 schließen lässt. Das Auftreten von „Restreflexen“ von SBA-15 bei einer Probe, die scheinbar vollständig in MCM-41 umgewandelt ist, wurde auch von anderen AutorInnen beobachtet, aber bislang ganz anders interpretiert.^[45,113] ZUCCHETTO *et al.* kamen zu dem Schluss, dass einige der primären Mesoporen von SBA-15 innerhalb des Partikelkerns tatsächlich in kleinere MCM-41-Mesoporen transformiert wurden, allerdings unter Beibehalt der ursprünglichen Porenabstände.^[45] Der Erhalt der ursprünglichen Periodizität unter Verkleinerung der Mesoporengröße würde notwendigerweise in einer signifikanten Vergrößerung der Porenwandstärke resultieren, was aber in der Arbeit von ZUCCHETTO *et al.* nicht explizit erwähnt wurde. In der neuen Studie von JANUS *et al.* lautete die Hypothese jedoch genau, dass während des pseudo-morphen Transformationsprozesses ein Material entsteht, das den typischen Porendurchmesser von MCM-41 aufweist, dessen Porenwandstärke jedoch achtmal größer ist als die einer konventionell synthetisierten MCM-41-Phase.^[113] Die AutorInnen schlossen daraus, dass jede ursprüngliche Mesopore von SBA-15 durch eine homogene Insertion einzelner

zylindrischer Stabmizellen aus Tensidmolekülen in eine kleinere MCM-41-Pore umgewandelt wurde. Eine solche Insertion von Stabmizellen in jede einzelne Mesopore von SBA-15 würde jedoch eine Auflösung der hexagonalen Anordnung der lyotropen flüssigkristallinen Phase des SDA voraussetzen, die für die Bildung der MCM-41-Phase entscheidend ist. Ein solches Szenario ist nicht sehr wahrscheinlich und auch nicht notwendig für die Erklärung der verbleibenden großen Porenabstände in den nahezu vollständig transformierten Proben. Sie lassen sich vielmehr durch die Annahme erklären, dass es im inneren Kern der transformierten Partikel Bereiche gibt, die noch aus dem Ausgangssilica-Material bestehen, aber für die Gas-sorption nicht mehr zugänglich sind. In diesem Zusammenhang sei nochmals darauf hingewiesen, dass der nominelle Transformationsgrad allein über die Physisorption bestimmt wird, indem das kumulative Porenvolumen, das von den MCM-41-Poren (bis zu einem Porendurchmesser von 5.5 nm) resultiert, durch das kumulative Porenvolumen der gesamten Probe (bis zu einem Porendurchmesser von 10.1 nm) geteilt wird. Das Vorhandensein eines solch unzugänglichen SBA-15-Kerns ist wiederum nur das Ergebnis der kontinuierlich zum inneren Kern hinwachsenden MCM-41-Schicht, die den Zugang zu diesem Kern immer unwahrscheinlicher macht, weil die neu gebildeten MCM-41-Domänen völlig zufällige Orientierungen haben und einen zunehmenden Blockierungseffekt ausüben. Dies steht auch in sehr guter Übereinstimmung mit der Tatsache, dass die Transformationsgeschwindigkeit stetig abnimmt (s. Tab. 4.12, Abb. 4.29). Einen weiteren, wenn auch geringfügigen Beitrag zum Auftreten der mit einer SBA-15-Phase assoziierten Reflexen könnten auch miteinander verbundene Mesoporen liefern, die ins Innere der Partikel zurückgerollt sind (U-förmige Poren) und die bei der Physisorption von Anfang an für jegliche Adsorption unzugänglich waren. Das Vorhandensein von U-förmigen Poren wurde bereits in den vorhergehenden Kapiteln diskutiert und mit REM-Aufnahmen vom Ausgangssilica-Material belegt (s. Abb. 4.9 und 4.38).

Um eine vollständige Transformation von SBA-15-80 in MCM-41 zu erzielen, wurde die Tensidkonzentration der alkalischen Transformationslösung von $0.343 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ auf $0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ reduziert. An dieser Stelle sei erwähnt, dass es nicht zwingend erforderlich ist, die Tensidkonzentration in der alkalischen Lösung zu verringern, um den Transformationsgrad der transformierten Materialien zu erhöhen. Allerdings würde sich die benötigte Transformationsdauer bei einer hohen Tensidkonzentration deutlich erhöhen, sodass eine vollständige Transformation von SBA-15 zu MCM-41 nicht innerhalb von 7 Tagen zu erreichen wäre. Aus diesem Grund wurde die Tensidkonzentration unter Beibehalt der Zeitintervalle reduziert. Die

Beschleunigung des Transformationsprozesses unter Verwendung einer niedrigeren Tensidkonzentration liegt vermutlich in verstärkten attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Kopfgruppen der Tensidmoleküle und der Silica-Oberfläche bzw. in weniger präferierten Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Teilen der Tensidmoleküle untereinander (z. B. van-der-Waals-Kräfte) begründet. Beide Tensidkonzentrationen, die in der Transformationslösung verwendet wurden, lagen jedoch oberhalb der ersten kritischen Mizellenkonzentration (cmc_1) von $C_{16}TAB$.^[28] Die PXRDs von SBA-15-80 und den unter Verwendung einer niedrigeren Tensidkonzentration pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden sind in Abbildung 4.40 dargestellt. Die daraus erhaltenen Gitterkonstanten und Porenwandstärken sowohl der großen (a_{100}/h_{SBA}) als auch der kleinen Mesoporendomänen (a_{100^*}/h_{MCM}) sind in Tabelle 4.14 zusammengefasst.

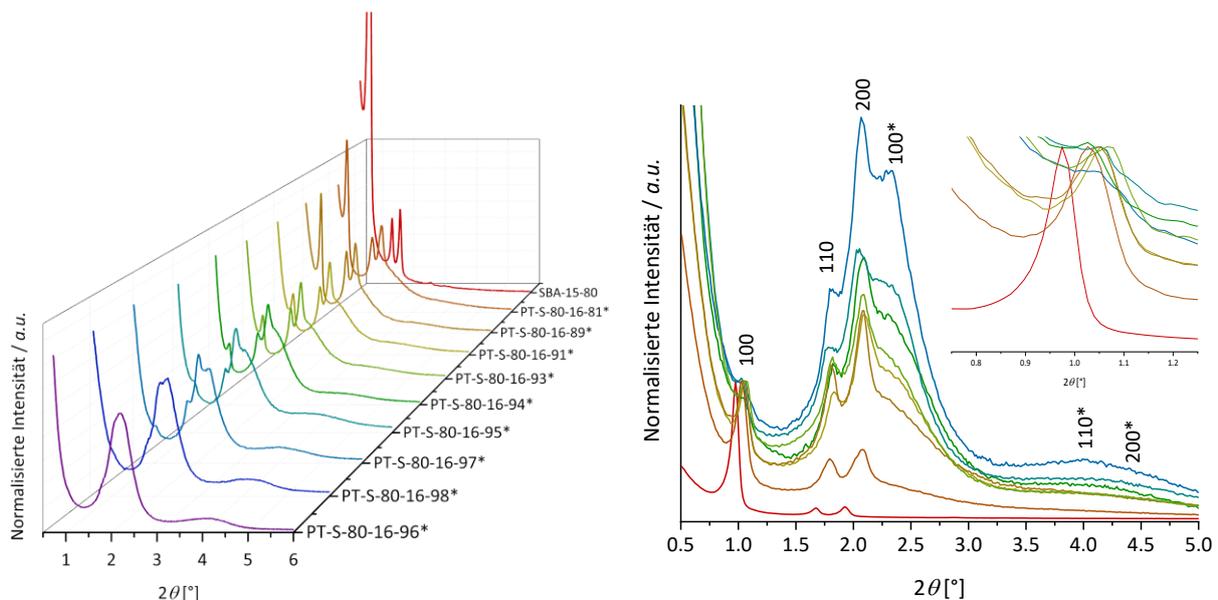


Abbildung 4.40: PXRDs von SBA-15-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0,08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0,103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_{16}TAB$) transformierten Materialien (PT-S-80-16-81* bis PT-S-80-16-96*) in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (200)-Reflex (links) und auf den (100)-Reflex (rechts) der SBA-15-Phase. Der Einschub zeigt die Verschiebung des (100)-Reflexes mit zunehmendem Transformationsgrad der Materialien. Die Reflexe, die der MCM-41-Phase zugeordnet sind, sind mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet.

Bis zu einer Transformationsdauer von 6 Stunden (PT-S-80-16-97*) ergeben sich für die partiell transformierten Materialien unter Verwendung einer geringeren Tensidkonzentration dieselben Trends bezüglich der Intensität und der Verschiebung des (100)-Reflexes der SBA-15-Phase. Das PXRD von PT-S-80-16-97* enthält Reflexe, die eindeutig der hexagonalen

Phasen von SBA-15 ((100), (110) und (200)) und der neu entstandenen MCM-41-Domänen ((100*), (110*) und (200*)) zugeordnet werden können, obwohl mittels Stickstoff-Physisorption innerhalb dieser Probe keine ursprünglichen Mesoporen mehr nachzuweisen waren (Abb. 4.41). Mit zunehmender Transformationsdauer nimmt die Intensität der „Restreflexe“ der SBA-15-Phase kontinuierlich ab. Wie bereits erwähnt, ist die Zunahme der Schicht aus neu entstandenen MCM-41-Domänen mit einer Verlangsamung der Transformation verbunden, sodass eine Verringerung der Menge an unzugänglichen SBA-15-Porendomänen erst nach 7-tägiger Transformation beobachtet wurde, was durch das Verschwinden der Reflexe mit ursprünglicher Periodizität belegt wurde (Abb. 4.40, links).

Tabelle 4.14: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD und N₂-Physisorption von SBA-15-80, MCM-41-C₁₆* und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₆TAB) transformierten Materialien (PT-S-80-16-81* bis PT-S-80-16-96*).

Probenbezeichnung	Transformationszeit	d_{100}/d_{100^*} [nm]	a_{100}/a_{100^*} [nm]	D_{SBA}/D_{MCM} [nm]	h_{SBA}/h_{MCM} [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{Pore} [cm ³ ·g ⁻¹]	V_{Mikro} [cm ³ ·g ⁻¹]
SBA-15-80	/	9.05 / -	10.45 / -	7.1 / -	3.35 / -	800	0.958	0.058
PT-S-80-16-81*	10 min	8.60 / -	9.93 / -	7.0 / 3.3–4.2	2.93 / -	912	0.773	-
PT-S-80-16-89*	20 min	8.48 / -	9.79 / -	- / 4.0	- / -	988	0.788	-
PT-S-80-16-91*	40 min	8.44 / -	9.74 / -	- / 4.0	- / -	991	0.813	-
PT-S-80-16-93*	60 min	8.43 / -	9.73 / -	- / 4.0	- / -	1047	0.847	-
PT-S-80-16-94*	90 min	8.40 / -	9.70 / -	- / 4.2	- / -	1057	0.863	-
PT-S-80-16-95*	3 h	- / -	- / -	- / 4.2	- / -	1050	0.951	-
PT-S-80-16-97*	6 h	- / 3.79	- / 4.38	- / 4.2	- / 0.18	1048	0.983	-
PT-S-80-16-98*	24 h	- / 3.90	- / 4.50	- / 4.3	- / 0.20	1065	0.991	-
PT-S-80-16-96*	7 d	- / 4.03	- / 4.65	- / 4.3	- / 0.35	1081	1.05	-
MCM-41-C ₁₆ *	/	- / 4.19	- / 4.84	- / 4.3	- / 0.54	1026	0.959	-
PT-M-16-16-97*	7 d	- / 4.16	- / 4.80	- / 4.2	- / 0.60	959	0.920	-

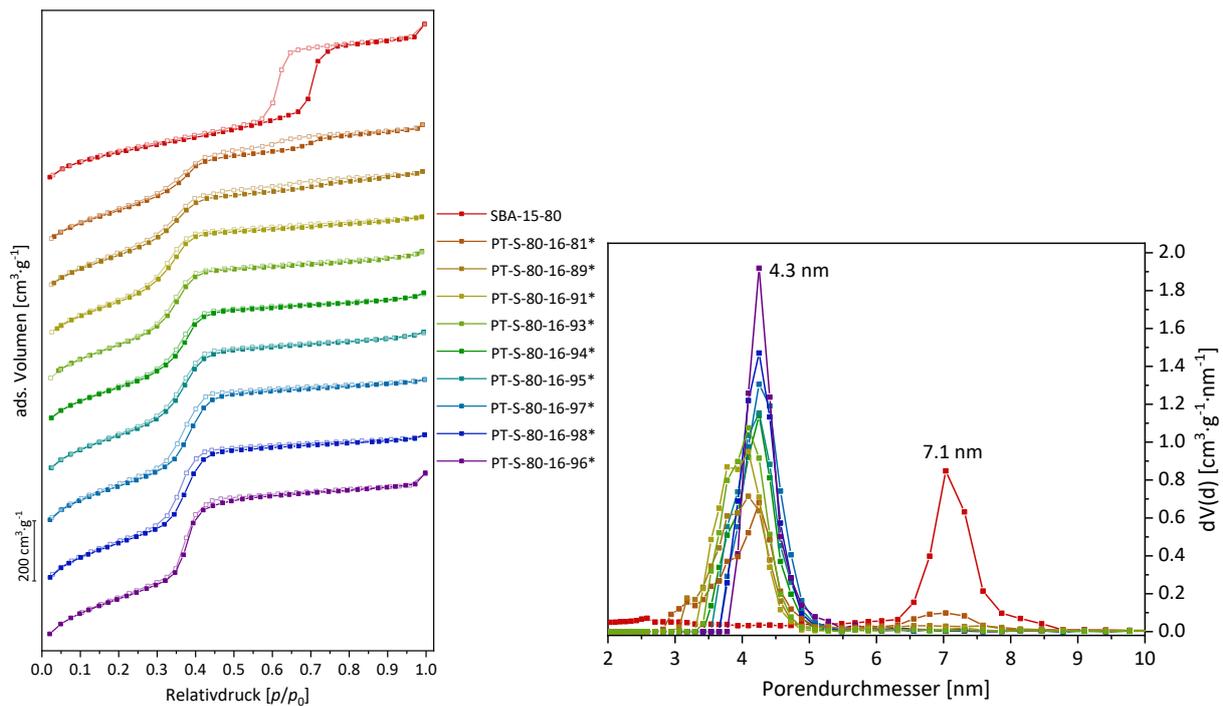


Abbildung 4.41: Stickstoff-Physorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von SBA-15-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH, $0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ C₁₆TAB) transformierten Materialien (PT-S-80-16-81* bis PT-S-80-16-96*).

Die breiten Reflexe der MCM-41-Phase, die nach der vollständigen Transformation erhalten wurden, bestätigen die Annahme, dass viele und sehr kleine Domänen mit einer Vielzahl von räumlichen Orientierungen und mit einem geringeren Ordnungsgrad entstanden sind. Die leichte Degradierung und die weniger ausgeprägte Ordnung der neu gebildeten Phase können ebenfalls auf die rauen Bedingungen während der langen hydrothermalen Behandlung zurückgeführt werden. Um diese These zu untermauern, wurde ein Vergleichsexperiment durchgeführt, bei dem klassisches MCM-41 gewissermaßen pseudomorph in sich selbst transformiert wurde (PT-M-16-16-97*, Abb. 4.42). Dabei wurde MCM-41-C₁₆* unter den gleichen synthetischen Bedingungen behandelt, welche bei der pseudomorphen Transformation von SBA-15-80 zu PT-S-80-16-96* (vollständige Transformation in MCM-41) gewählt wurden. Die PXRDs der ursprünglichen und der „vollständig transformierten“ Probe sind in Abbildung 4.42 dargestellt und belegen die zuvor getätigten Aussagen.

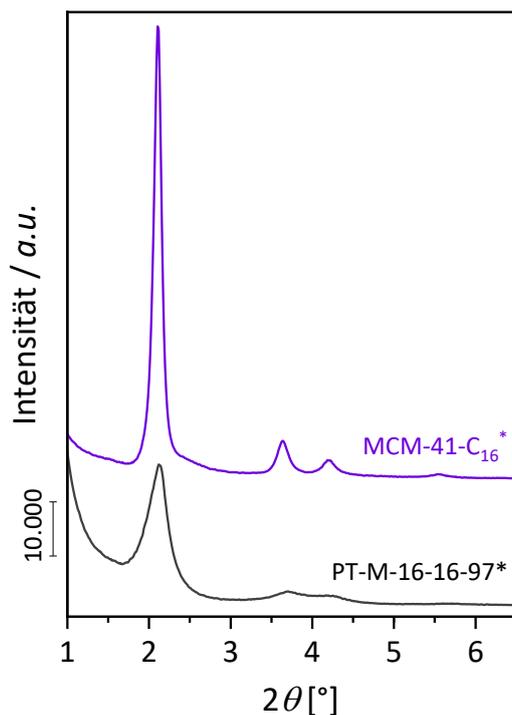


Abbildung 4.42: PXRDs von MCM-41-C₁₆* vor und nach 7-tägiger pseudomorpher Transformation bei 100 °C (PT-M-16-16-97*). Die Diffraktogramme sind aus Gründen der Übersichtlichkeit um einen konstanten Beitrag entlang der Ordinate verschoben.

Somit wurde nach vollständiger pseudomorpher Transformation von SBA-15 unter Verwendung von C₁₆TAB als SDA ein MCM-41-ähnliches Material erhalten, das eine geringere Porenwandstärke und eine geringere Ordnung der Mesoporen im Vergleich zu einer konventionell synthetisierten MCM-41-Phase aufweist (s. Tab. 4.14). Die Diskrepanz bezüglich der Porenwandstärke wurde auch von ZUCCHETTO *et al.* beobachtet und scheint ein intrinsisches Merkmal der Silica-Materialien zu sein, die durch pseudomorphe Transformation hergestellt werden, bedingt durch die Unterschiede in den Synthesebedingungen (z. B. Art der Silica-Quelle, Alkalinität, Tensidkonzentration) im Vergleich zur klassischen Synthese von MCM-41. Weder ZUCCHETTO *et al.* noch JANUS *et al.* haben den Transformationsgrad der partiell transformierten Materialien weiter erhöht, um eine vollständige Transformation von SBA-15 in MCM-41 zu erreichen, da keine Diffraktogramme erhalten wurden, die ausschließlich Reflexe zeigen, die der hexagonalen Phase von MCM-41 zugeordnet werden konnten. In der vorliegenden Arbeit wurde daher zum ersten Mal eine vollständige Transformation von SBA-15 in MCM-41 durch zeitaufgelöste pseudomorphe Transformation erzielt.

Untersuchung mittels Wasserdampf-Physisorption

Im Vergleich zu den Standard-Adsorptiven wie Stickstoff oder Argon besitzt Wasser einen geringeren kinetischen Durchmesser und damit eine erhöhte Zugänglichkeit für kleinere Poren bzw. Poreneingänge (s. Tab. 3.1). Um eine Zugänglichkeit der blockierten SBA-15-Poren für ein kleineres Adsorptiv in Gänze auszuschließen und um die Annahme eines unzugänglichen Kerns aus SBA-15-Domänen zusätzlich zu untermauern, wurden einige ausgewählte Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden zunächst mittels Wasserdampf-Physisorption analysiert. Es wurden Proben untersucht, von denen angenommen wurde, entweder über offene (SBA-15-80, PT-S-80-16-81*) oder über unzugängliche SBA-15-Poren (PT-S-80-16-91*, PT-S-80-16-97* und PT-S-80-16-98*) zu verfügen. Die resultierenden Wasserdampf-Physisorptionsisothermen der verschiedenen Materialien sind in Abbildung 4.43 dargestellt.

Die Adsorptionsisothermen von SBA-15 und den partiell transformierten Materialien besitzen eine niedrige Affinitätscharakteristik von Wasserdampf zur Silica-Oberfläche, was anhand eines relativ flachen und linearen Anstiegs des adsorbierten Volumens bis zum Einsetzen der Porenkondensation ersichtlich ist. Weiterhin ist die Porenkondensation von Wasserdampf in diesen Materialien mit einer ausgeprägten Hysterese verbunden, was einerseits auf die Existenz metastabiler Bereiche des gas- und flüssigartigen Zustands des Adsorptivs in den Poren hinweist (verzögerte Kapillarkondensation). Andererseits können Siloxan-Bindungen im Silica-Material im Zuge der Wasserdampf-Physisorption zu Silanolen hydroxyliert werden, wodurch das Adsorptiv über Wasserstoffbrückenbindungen stärker an die Adsorbensoberfläche gebunden wird und sich die Entleerung der Poren während der Desorption hin zu niedrigeren Drücken verschiebt, was ebenfalls die Breite der auftretenden Hysterese erklären kann. Im Fall von SBA-15-80 setzt die Kapillarkondensation innerhalb der Wasserdampf-Isotherme erst bei sehr hohen Relativdrücken ($p/p_0 = 0.91$) ein und findet aufgrund des großen Mesoporendurchmessers von 7.1 nm und der vergleichsweise hydrophoben Oberfläche, welches das Material nach der Calcination aufweist, nicht vollständig statt. Die unvollständige Porenkondensation zeigt sich neben dem geringen adsorbierten Volumen auch anhand des fehlenden Plateaus der Isotherme bei hohen Relativdrücken. Für ein SBA-15-Material mit einem Porendurchmesser von 5.9 nm (SBA-15-60, Abb. 4.43, rechts) entspricht die Wasserdampf-Isotherme für eine Adsorption eines polaren Adsorptivs an ein hydrophobes Adsorbens erwartungsgemäß dem Typ V nach IUPAC (s. Kapitel 3.1.1), was bestätigt, dass die unvoll-

ständig stattfindende Kapillarkondensation innerhalb der Isotherme von SBA-15-80 größeren Mesoporen geschuldet ist, die mit Wasser als Adsorptiv unter diesen Messbedingungen nicht vollständig gefüllt werden können.

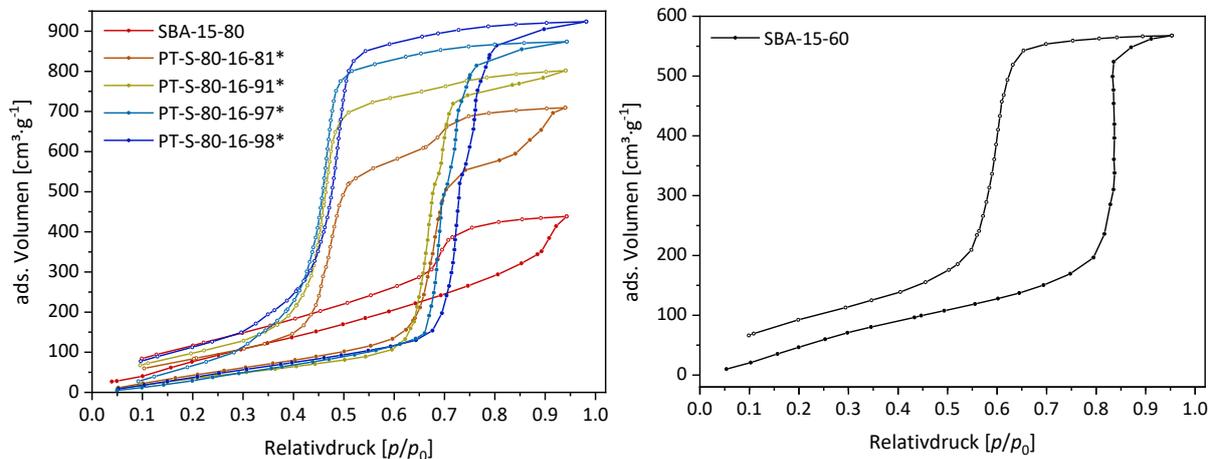


Abbildung 4.43: Wasserdampf-Physisorptionsisothermen (298 K) von SBA-15-80 und einigen partiell transformierten Materialien mit unterschiedlichem Transformationsgrad (links) und von SBA-15-60 (rechts).

Für die partiell transformierten Materialien werden unter Verwendung von Wasserdampf als Adsorptiv ebenfalls Typ-V-Isothermen mit mindestens einem prägnanten Kapillarkondensationsschritt erhalten. Die in den Wasserdampf-Isothermen auftretenden H1-Hysteresen sind im Vergleich zu den der Stickstoff-Isothermen (Abb. 4.41) deutlich verbreitert, was darin begründet liegt, dass einerseits die Kapillarkondensation von Wasserdampf aufgrund konkurrierender Fluid-Wand- und Fluid-Fluid-Wechselwirkungen erst bei deutlich höheren Relativdrücken einsetzt und andererseits die Porenverdampfung entsprechend umgekehrt bei deutlich niedrigeren Relativdrücken erfolgt. Mit Ausnahme der Probe PT-S-80-16-81* deuten die Isothermen der verschiedenen Adsorbenzien unabhängig vom gewählten Adsorptiv auf schmale, monomodale Porengrößenverteilungen hin. Die Bimodalität der partiell transformierten Probe PT-S-80-16-81* kann anhand der bei unterschiedlichen Relativdrücken stattfindenden Kapillarkondensationen ebenfalls aus der Wasserdampf-Isotherme entnommen werden. Mit zunehmendem Transformationsgrad der partiell transformierten Materialien verschiebt sich der Kapillarkondensationsschritt leicht zu höheren Relativdrücken. Dadurch, dass alle Materialien nach ihrer Synthese bzw. der pseudomorphen Transformation calciniert wurden, werden keine signifikanten Unterschiede in der Oberflächenpolarität der verschiede-

nen Adsorbenzien erwartet, sodass die leichte Verschiebung der Kapillarkondensation auf einen geringfügig zunehmenden Mesoporendurchmesser des Materials zurückgeführt werden kann (Abb. 4.41, Tab. 4.14). Weiterhin geht aus den Wasserdampf-Physisorptionsmessungen hervor, dass das adsorbierte Volumen an Wasser mit zunehmendem Transformationsgrad der Silica-Materialien steigt. Dieser Trend ist ebenfalls kongruent zu den zuvor vorgestellten Ergebnissen aus der Stickstoff-Physisorption (Abb. 4.41, Tab. 4.14). Trotz eines geringeren kinetischen Durchmessers des Adsorptivs ergibt sich aus den Wasserdampf-Physisorptionsmessungen dieselbe Zugänglichkeit der SBA-15-Poren wie aus der Stickstoff-Physisorption, sodass an dieser Stelle immer noch die Annahme eines unzugänglichen Kerns aus SBA-15-Domänen getroffen werden kann, der für das Auftreten von den „Restreflexen“ verantwortlich ist. Allerdings sollte im Fall von porösen Silica-Materialien immer beachtet werden, dass sich die Adsorbensoberfläche im Zuge der Wasserdampf-Physisorption chemisch verändern kann und dadurch durchaus für Wasser unzugängliche Bereiche resultieren können.

Differenzkalorimetrische Untersuchung

Ergänzend zu den Gasphysorptionsmessungen wurden Tieftemperatur-DSC-Messungen an den verschiedenen mit Wasser imprägnierten Materialien durchgeführt, um erneut eine Zugänglichkeit der SBA-15-Domänen im Inneren der nahezu vollständig transformierten Silica-Partikel auszuschließen. In Abbildung 4.44 sind die Gefrier- und Schmelzkurven der mit Wasser imprägnierten Materialien SBA-15-80, PT-S-80-16-81*, PT-S-80-16-91*, PT-S-80-16-97* und PT-S-80-16-98* gezeigt. Die zugehörigen Phasenübergangstemperaturen, welche sowohl über die *onset*-Temperatur als auch über das Peakmaximum der Kurven bestimmt wurden, sind zusammen mit den jeweiligen Peakflächen der Tabelle 4.15 zu entnehmen.

Mit Ausnahme der Probe PT-S-80-16-81* ist für alle Silica-Materialien sowohl in den Gefrier- als auch den Schmelzkurven erwartungsgemäß nur ein Signal für den Phasenübergang von intraporösem Wasser zu erkennen. Das partiell transformierte Material PT-S-80-16-81* weist in den Tieftemperatur-DSC-Messungen hingegen zwei Signale auf, die dem Phasenübergang von Wasser innerhalb der ursprünglichen SBA-15- als auch innerhalb der neu entstandenen MCM-41-Poren entsprechen. Die breite Porengrößenverteilung dieses Materials (Abb. 4.41) führt zu einer Signalverbreiterung in den entsprechenden DSC-Kurven, was in Kombination mit der schwachen Signalintensität in einer vergleichsweisen ungenauen Bestimmung der

onset-Temperatur resultiert. Nichtsdestotrotz liegen die Phasenübergänge innerhalb eines ähnlichen Temperaturbereichs wie die der nicht-transformierten SBA-15- und MCM-41-Probe. Mit zunehmendem Transformationsgrad der Silica-Materialien ergibt sich aufgrund eines einheitlicheren, aber kleineren Porendurchmessers zunächst eine Verschiebung der Signale zu niedrigeren Temperaturen (PT-S-80-16-91*, Abb. 4.44, Tab. 4.15), bevor die Phasenübergänge mit zunehmendem Mesoporendurchmesser der Materialien mit noch höherem Transformationsgrad (PT-S-80-16-97* und PT-S-80-16-98*, Abb. 4.44, Tab. 4.15) bei geringfügig höheren Temperaturen auftreten. Somit ergibt sich für die pseudomorph transformierten Materialien ebenfalls ein direkter Zusammenhang zwischen der Größe der begrenzenden Pore und der Phasenübergangstemperatur des intraporösen Wassers, der zuvor in dem Kapitel 4.2 ausführlich für die Standard-Silica-Materialien diskutiert wurde. Aufgrund der Tatsache, dass bei den nahezu vollständig transformierten Silica-Materialien nur ein Phasenübergang für Wasser innerhalb der neu entstandenen MCM-41-Poren auftritt, entspricht die aus den Tieftemperatur-DSC-Messungen ermittelte Zu- bzw. Unzugänglichkeit der SBA-15-Domänen der aus der Gasphysorption.

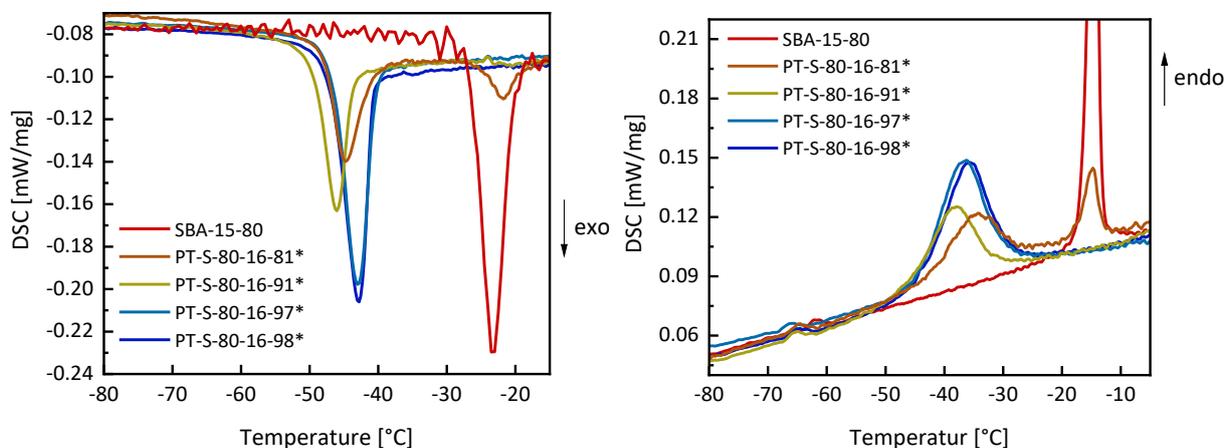


Abbildung 4.44: Tieftemperatur-DSC-Messungen der mit Wasser imprägnierten Materialien SBA-15-80 und den partiell transformierten Proben PT-S-80-16-81*, PT-S-80-16-91*, PT-S-80-16-97* und PT-S-80-16-98*. Signale exothermer Prozesse entsprechen dem Gefrieren von Wasser während der Kühlmessung (links), Signale endothermer Vorgänge dem Schmelzen von Wasser während der Heizmessung (rechts).

Tabelle 4.15: Übersicht über die Temperaturen der Gefrier- und Schmelzpunkte sowie die Peakflächen unterhalb der Gefrier- bzw. Schmelzsignale des intraporösen Wassers in den Materialien SBA-15-80, MCM-41-C₁₆* und einigen partiell transformierten Proben mit unterschiedlichem Transformationsgrad, $T_{g,max}$, $T_{s,max}$ = Gefrier- (g) und Schmelztemperatur (s) am Peakmaximum, $T_{g,onset}$, $T_{s,onset}$ = Gefrier- (g) und Schmelztemperatur (s) am *onset*, $A_{g,Peak}$, $A_{s,Peak}$ = Peakfläche unterhalb des Gefrier- und Schmelzsignals).

Proben- bezeichnung	D_{Pore} [nm]	$T_{g,onset}$ [°C]	$T_{g,max}$ [°C]	$A_{g,Peak}$ [J·g ⁻¹]	$T_{s,onset}$ [°C]	$T_{s,max}$ [°C]	$A_{s,Peak}$ [J·g ⁻¹]
SBA-15-80	7.1	-19.8	-23.0	10.2	-16.3	-14.1	10.8
PT-S-80-16-81*	7.0	-19.2	-21.7	1.03	-17.4	-14.8	1.60
	3.3–4.2	-41.0	-44.7	4.75	-42.3	-33.8	4.59
PT-S-80-16-91*	4.0	-43.7	-46.1	5.47	-46.5	-38.2	6.39
PT-S-80-16-97*	4.2	-40.6	-43.0	8.96	-44.7	-36.7	10.2
PT-S-80-16-98*	4.3	-40.1	-42.9	9.00	-44.7	-35.4	10.6
MCM-41-C ₁₆ *	4.3	-40.0	-43.1	13.3	-40.1	-34.0	13.0

Untersuchung mittels Röntgenkleinwinkelstreuung

Um die Annahme eines unzugänglichen Kerns aus SBA-15-Domänen zusätzlich zu belegen, der für das Auftreten von Reflexen mit ursprünglicher Periodizität bei scheinbar vollständiger Transformation verantwortlich ist, wurden die ausgewählten Proben mit verschiedenen Volumina an Dibrommethan als Kontrastmittel imprägniert (s. Kapitel 7.1.3.2) und mittels eines Kontrast-*Matchings* in der SAXS analysiert. Unter der Annahme einer Schale aus MCM-41-Domänen auf der Partikeloberfläche, die den Zugang zu dem Kern aus undulierten SBA-15-Poren bei nahezu vollständiger Transformation der Materialien komplett blockieren, sollen durch das Kontrast-*Matching* selektiv die Reflexe der MCM-41-Phase kontrastiert werden. Auf diese Weise würden bei den nahezu vollständig transformierten Materialien, die sowohl die Reflexe der SBA-15- als auch der MCM-41-Phase aufweisen (PT-S-80-16-97* und PT-S-80-16-98*), die „Restreflexe“ von SBA-15 nach der Imprägnierung mit dem Kontrastmittel im Diffraktogramm erhalten bleiben und somit die Existenz eines unzugänglichen Kerns ursprünglicher Mesoporen belegen. Da der Dampfdruck von Dibrommethan bei Raumtemperatur ausreichend hoch ist, erfolgt die Zugabe des Kontrastmittels zu einem porösen Material üblicherweise über Gasadsorption (s. Kapitel 3.3.1). Mit zunehmendem Relativdruck werden die Poren kontinuierlich mit dem Kontrastmittel als Adsorptiv gefüllt und die Reflexe der *in situ* aufgenommenen Streukurven werden allmählich kontrastiert, was zu einer sukzessiven Abnahme der Streuintensität führt. In der vorliegenden Arbeit bestand nicht die

Möglichkeit, das Kontrastmittel durch Gasadsorption zum porösen Material hinzuzugeben, sodass eine Lösungsmittelimprägnierung der ausgewählten Proben erfolgte. Dazu wurde zunächst die Methode der *incipient wetness* (IW) herangezogen und das auf das spezifische Porenvolumen begrenzte Lösungsmittelvolumen anschließend sukzessive erhöht (IW-25 bis IW-150), um einen vollständigen Kontrastabgleich zu erzielen (s. Kapitel 7.1.3.2). Zum Vergleich wurden zunächst die nicht-transformierten Proben SBA-15-80, MCM-41-C₁₆* und eine 10:90-Mischung beider Porensysteme SBA-10-MCM-90 einem Kontrast-*Matching* unterzogen. In Abbildung 4.45 sind neben den experimentell bestimmten und den gefitteten SAXS-Kurven auch die im Zuge des *Kontrast-Matchings* (IW bis IW-150) aufgenommenen Streukurven von SBA-15-80, MCM-41-C₁₆* und SBA-10-MCM-90 gezeigt.

Aus dem Vergleich der experimentell bestimmten und den gefitteten Streukurven der nicht-transformierten Materialien (Abb. 4.45, links) ergibt sich in Bezug auf die Reflexlage und -intensität für alle Proben eine hohe Übereinstimmung beider Kurven. Aus den gefitteten SAXS-Kurven wurde neben der Gitterkonstanten und dem Porendurchmesser auch die Domänengröße ($D_{\text{Domäne}}$) von SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* bestimmt. Die Gitterkonstanten der Materialien stimmen mit denen aus der PXRD nahezu überein, während die Porengröße im Fall von SBA-15 im Vergleich zu der aus der Stickstoff-Physisorption etwas überschätzt bzw. im Fall von MCM-41 leicht unterschätzt wird. Aus den gefitteten Streukurven ergibt sich für SBA-15 mit 38 nm eine deutlich größere Domänengröße als für das kleinporigere MCM-41-Material mit 25 nm. Das gefittete Diffraktogramm der physikalischen 10:90-Mischung stimmt gut mit der experimentell bestimmten Streukurve überein. Die beiden (100)-Reflexe besitzen trotz eines 10 %igen Gewichtsanteils der SBA-15-Phase nahezu dieselbe Intensität in der Streukurve der physikalischen Mischung, was auf die langreichweitigere Porenordnung von SBA-15 zurückzuführen ist.

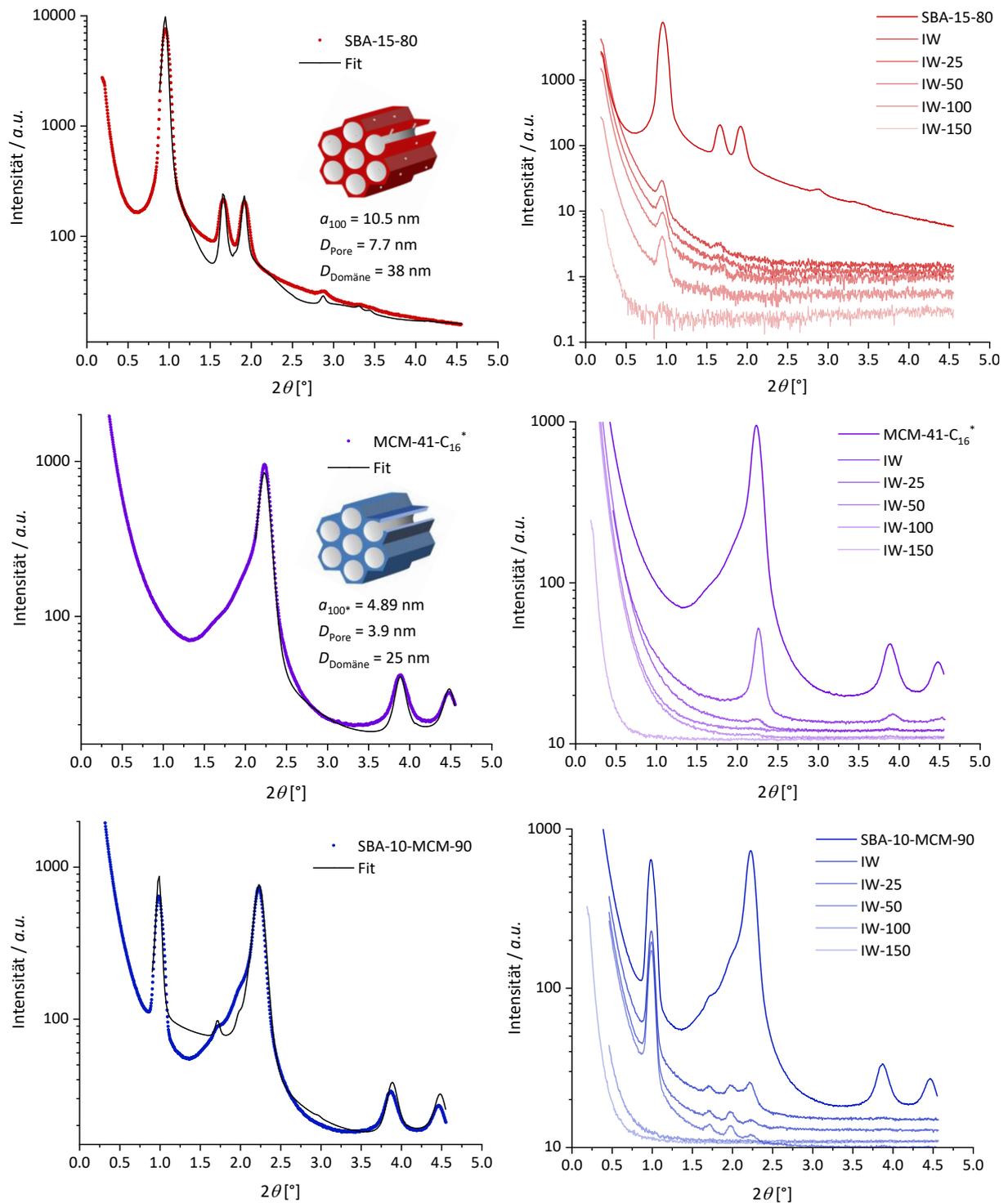


Abbildung 4.45: Links: Experimentell bestimmte (farbig) und gefittete SAXS-Kurven (schwarz) von SBA-15-80 (oben), MCM-41-C₁₆^{*} (Mitte) und einer 10:90-Mischung beider Porensysteme SBA-10-MCM-90 (unten). Rechts: SAXS-Kurven von SBA-15-80 (oben), MCM-41-C₁₆^{*} (Mitte) sowie SBA-10-MCM-90 (unten) vor und nach Imprägnierung mit verschiedenen Volumina an Dibrommethan (IW bis IW-150).

Aus dem Kontrast-*Matching* der nicht-transformierten Materialien (Abb. 4.45, rechts) geht hervor, dass die Streuintensität der Silica-Phasen mit zunehmendem Volumen an Dibrom-

methan unterschiedlich stark abnimmt. So tritt der (100)-Reflex der SBA-15-Phase bei IW-100 noch mit sehr geringer Intensität in der zugehörigen Streukurve auf, während der entsprechende (100*)-Reflex der MCM-41-Phase bereits bei IW-50 vollständig kontrastiert wurde. In den Streukurven der physikalischen Mischung beider Silica-Materialien wird dieses Phänomen besonders deutlich. Insgesamt erfolgte der vollständige Kontrastabgleich der MCM-41-Phase gegenüber dem der SBA-15-Phase bereits bei geringeren Volumina an Dibrommethan, was verschiedene Ursachen haben kann: Einerseits besitzt das MCM-41- im Vergleich zum SBA-15-Silica-Material eine deutlich geringere Porengröße, sodass sich das Lösungsmittel während der Imprägnierung aufgrund der stärkeren Kapillarkräfte bevorzugt in den kleinen Poren befindet. Andererseits besteht das SBA-15- (Abb. 4.8) im Vergleich zum MCM-41-Silica-Material (Abb. 4.5) aus deutlich größeren Partikeln, in denen eine geringere Zugänglichkeit der Mesoporen besteht als in den kleineren Partikeln der MCM-41-Phase. Diese Aspekte würden den geringen Verlust der Streuintensität der SBA-15-Phase vor allem innerhalb der physikalischen Mischung erklären. Zudem besitzt SBA-15 U-förmige Poren (s. Kapitel 4.1.2 und 4.2), dessen Zu- bzw. Unzugänglichkeit im Material bislang noch nicht abschließend geklärt ist, die einen Beitrag zum geringeren Verlust der Streuintensität der SBA-15- gegenüber dem der MCM-41-Phase liefern können. Die deutlich größere Porenwandstärke der SBA-15-Phase (3.35 nm (PXR), 2.80 nm (SAXS)) könnte außerdem den geringen Verlust der Streuintensität erklären, da für einen vollständigen Kontrastabgleich im Vergleich zur MCM-41-Phase mit einer geringeren Porenwandstärke ((0.54 nm (PXR), 0.99 nm (SAXS)) ein höheres Volumen an Kontrastmittel benötigt wird.

In Abbildung 4.46 sind die Streukurven von den partiell transformierten Proben PT-S-80-16-81*, PT-S-80-16-91*, PT-S-80-16-97* und PT-S-80-16-98* vor und nach dem Kontrast-*Matching* mit unterschiedlichen Volumina an Dibrommethan gezeigt. An dieser Stelle sei zunächst darauf hingewiesen, dass die SAXS-Kurven sich von den PXR der ausgewählten Proben (Abb. 4.40) insofern unterscheiden, als dass die jeweiligen (100)-Reflexe der SBA-15-Phase innerhalb der SAXS-Kurven intensiver sind. Dies zeigt sich vor allem bei den Proben PT-S-80-16-97* und PT-S-80-16-98*, in deren PXR die (100)-Reflexe nur mit sehr geringer Intensität vorliegen. Im Gegensatz zur PXR können mögliche Textureffekte bei der Probenpräparation in der SAXS ausgeschlossen werden, da die Proben in Transmission vermessen wurden.

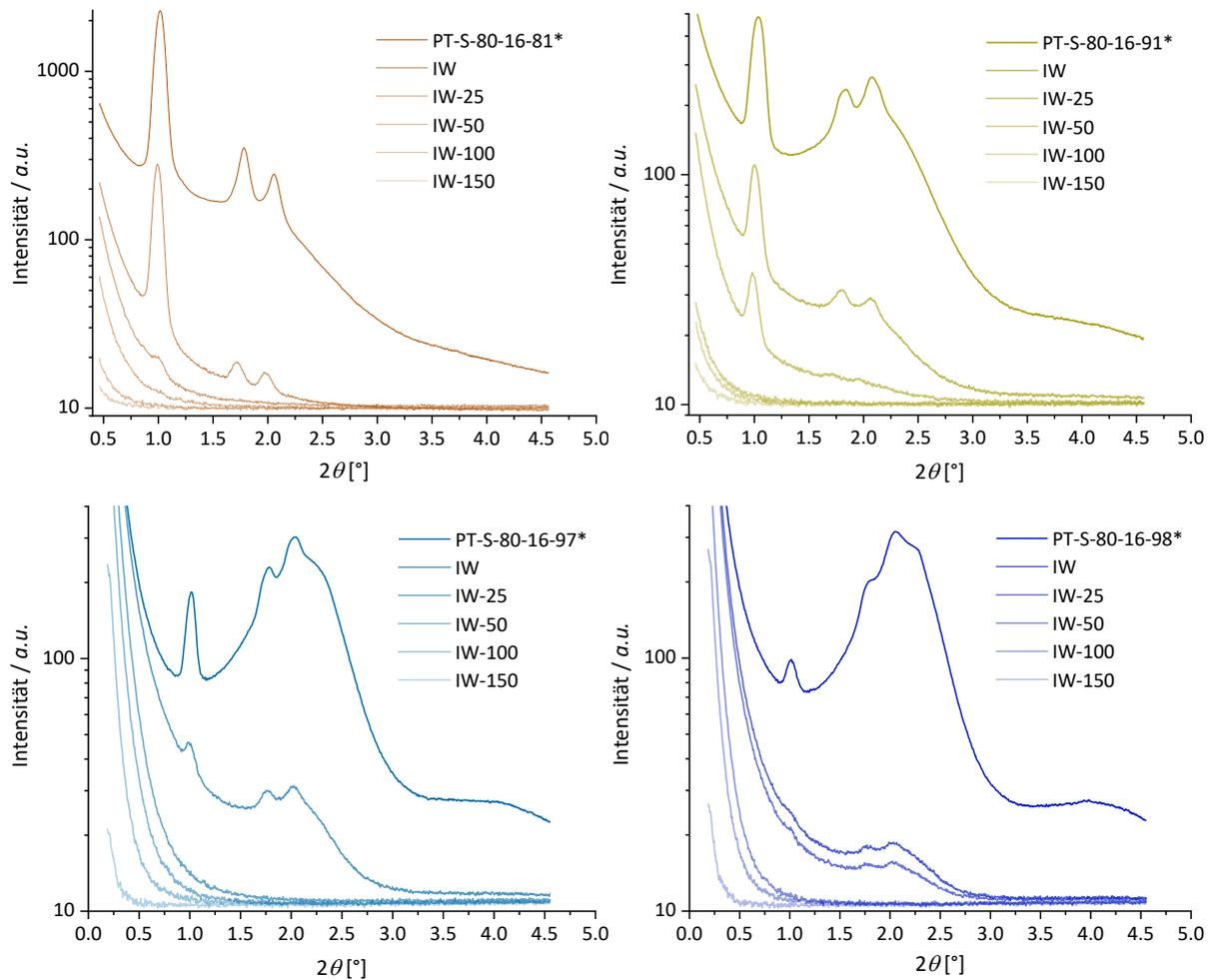


Abbildung 4.46: SAXS-Kurven von PT-S-80-16-81* (links oben), PT-S-80-16-91* (rechts oben), PT-S-80-16-97* (links unten) sowie PT-S-80-16-98* (rechts unten) vor und nach Imprägnierung mit verschiedenen Volumina an Dibrommethan (IW bis IW-150).

Für die Probe PT-S-80-16-81*, bei der die Zugänglichkeit der ursprünglichen SBA-15-Poren mittels Stickstoff-Physisorption nachweislich belegt ist (Abb. 4.41), wurde ein vollständiger Kontrastabgleich der SBA-15-Phase bei IW-50 erreicht. Die Reflexe der SBA-15-Phase waren im Vergleich zu dem nicht-transformierten Ausgangssilica-Material (Abb. 4.45, rechts oben) damit unter Verwendung eines geringeren Kontrastmittelvolumens bereits vollständig kontrastiert, was auf die zunehmende Degradierung der mesoskopischen Ordnung im Zuge der pseudomorphen Transformation zurückzuführen ist. Im Fall des partiell transformierten Materials PT-S-80-16-91*, bei dem nur noch die neu entstandene Porosität der MCM-41-Phase mittels Stickstoff-Physisorption detektiert wurde (Abb. 4.41) und demnach die Schale aus MCM-41-Domänen gerade so die gesamte Partikeloberfläche bedeckt, wurde ebenfalls ein vollständiger Kontrastabgleich bei IW-50 erzielt. Allerdings wurde bei dieser Probe bei

IW-50 keine Transmission der Strahlung mehr gemessen, was anhand der geringen Anfangsintensität der Streukurve zu erkennen ist (Abb. 4.46, rechts oben) und was auf eine unzureichend homogene Verteilung des Kontrastmittels im Zuge der gewählten Imprägnierungsmethode hindeutet. Die Methode der *incipient wetness* bringt aufgrund des geringen verwendeten Lösungsmittelvolumens vor allem bei kleinen Probenmengen nämlich den Nachteil einer inhomogenen Verteilung mit sich. An den Streukurven der Probe PT-S-80-16-91* mit geringeren Volumina an Dibrommethan (IW und IW-25, Abb. 4.46, rechts oben) ist jedoch ersichtlich, dass die breiten Reflexe der ungeordneten MCM-41-Phase gegenüber denen der SBA-15-Phase mit zunehmendem Kontrastmittelvolumen schneller an Intensität verlieren, sodass zumindest bei IW-25 ein Verbleiben der SBA-15-Reflexe in der entsprechenden Streukurve beobachtet werden kann. Mit zunehmendem Transformationsgrad der ausgewählten Materialien sank die Intensität der Streukurven, vor allem die der SBA-15-Phase, sodass die Reflexe der Silica-Phase zum Teil bereits bei IW-25 vollständig kontrastiert wurden (PT-S-80-16-97*, Abb. 4.46, links unten) und der Verlauf des Kontrast-*Matchings* aus den Streukurven nur schwierig nachzuvollziehen war. Für das Material PT-S-80-16-98* ergibt sich jedoch derselbe Trend, der bereits bei der Probe PT-S-80-16-91* beobachtet werden konnte: Im Zuge des Kontrast-*Matchings* werden die Reflexe der MCM-41-Phase nahezu vollständig kontrastiert, während die der SBA-15-Phase zumindest bis zum Transmissionsverlust in den entsprechenden Streukurven bestehen bleiben (IW-25, Abb. 4.46, rechts unten). Diese Tatsache unterstützt die zuvor genannte Hypothese eines unzugänglichen Kerns aus SBA-15-Poren im Inneren der transformierten Silica-Partikel. Allerdings sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass ein ähnliches Verhalten bereits beim Kontrast-*Matching* der physikalischen 10:90-Mischung beider Silica-Phasen beobachtet wurde (SBA-10-MCM-90, Abb. 4.45, rechts unten), sodass dieses Phänomen neben der bevorzugten Imprägnierung kleinerer Poren aufgrund stärkerer Kapillarkräfte, auch auf unterschiedliche Partikelgrößen und/oder Porenwandstärken zurückgeführt werden kann. Um einen unzugänglichen Kern aus SBA-15 eindeutig nachweisen zu können, sollte die Imprägnierungsmethode insofern variiert werden, dass die Zugabe des Kontrastmittels im optimalen Fall über Gasadsorption erfolgt, um einerseits ein gleichmäßiges Füllen der Poren und ein graduelles Kontrastieren der verschiedenen Silica-Phasen zu ermöglichen und um andererseits einen Kontrastmittelüberschuss auszuschließen, der zu einer Füllung interpartikulärer Zwischenräume und zum Transmissionsverlust führen kann. Es ist außerdem interessant zu erwähnen, dass sich das

Intensitätsverhältnis der (100)-Reflexe der nahezu vollständig transformierten Proben mit zunehmendem Transformationsgrad zugunsten der MCM-41-Phase verschiebt. Unter Berücksichtigung des Intensitätsverhältnisses der (100)-Reflexe beider Silica-Phasen innerhalb der physikalischen 10:90-Mischung ergibt sich aus den Streukurven für die Materialien PT-S-80-16-97* und PT-S-80-16-98* ein prozentualer SBA-15-Anteil von 7.5 % und 3.5 %, der dem Anteil eines unzugänglichen Kerns entsprechen könnte.

4.4.2 Variation der Alkylkettenlänge des SDA

Zur Darstellung hierarchisch strukturierter Silica-Materialien mit unterschiedlichen Mesoporendurchmessern, kann einerseits die Alkylkettenlänge des SDA und andererseits die Porengröße der Silica-Quelle in der pseudomorphen Transformation variiert werden. Beide Varianten, beginnend mit der Variation der Alkylkettenlänge des SDA werden im Folgenden diskutiert.

Um zunächst den Einfluss des SDA auf den Transformationsprozess näher zu betrachten und um Silica-Materialien mit hierarchischer Struktur aus unterschiedlichen Porengrößen zu erhalten, wurden neben dem zuvor eingesetzten C₁₆TAB die Tenside C₁₂TAB, C₁₄TAB und C₁₈TAB in der pseudomorphen Transformation von SBA-15 als SDA eingesetzt. Bis auf die Anpassung der Tensidkonzentration ans jeweilige SDA wurde weder an der Syntheseabfolge (s. Abb. 4.28) noch an den gewählten Zeitintervallen oder am Ausgangs-Silicamaterial etwas verändert. Die Auswirkung der Variation der Alkylkettenlänge des SDA auf die Transformationsprodukte bzw. den -prozess wird im Folgenden exemplarisch anhand der mit C₁₂TAB transformierten Silica-Materialien diskutiert. Die entsprechenden Produkte aus der pseudomorphen Transformation von SBA-15-80 mit C₁₄TAB und C₁₈TAB sind im Anhang (s. Kapitel 10.2.2) hinterlegt. Alle Transformationsprodukte wurden in Bezug auf ihre Porenstruktur eingehend mittels Stickstoff-Physisorption und PXRD charakterisiert und jeweils mit dem entsprechenden MCM-41-Material (MCM-41-C₁₂, MCM-41-C₁₄ oder MCM-41-C₁₈) verglichen. Die aus den beiden Charakterisierungsmethoden gewonnenen textuellen Eigenschaften der diversen Silica-Materialien vor und nach der (partiellen) Transformation mit C₁₂TAB sind in Tabelle 4.16 zusammengefasst. Zusätzlich ist in Abbildung 4.47 die zeitliche Entwicklung einiger ausgewählter Porositätsparameter von SBA-15-80 im Zuge der pseudomorphen Transformation dargestellt.

Tabelle 4.16: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD und N₂-Physisorption von SBA-15-80, MCM-41-C₁₂ und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.350 mol·L⁻¹ C₁₂TAB) transformierten Materialien (PT-S-80-12-26 bis PT-S-80-12-96).

Probenbezeichnung	Transformationszeit	d_{100}/d_{100}^* [nm]	a_{100}/a_{100}^* [nm]	D_{SBA}/D_{MCM} [nm]	h_{SBA}/h_{MCM} [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{Pore} [cm ³ ·g ⁻¹]	V_{Mikro} [cm ³ ·g ⁻¹]
SBA-15-80	/	9.05 / -	10.45 / -	7.1 / -	3.35 / -	800	0.958	0.058
PT-S-80-12-26	10 min	8.49 / -	9.80 / -	6.9 / -	2.90 / -	764	0.892	0.020
PT-S-80-12-43	20 min	8.48 / -	9.79 / -	6.8 / 3.5	2.99 / -	909	0.883	-
PT-S-80-12-55	40 min	8.44 / -	9.75 / -	6.8 / 3.4	2.95 / -	1014	0.872	-
PT-S-80-12-56	60 min	8.41 / -	9.71 / -	6.7 / 3.4	3.01 / -	1059	0.867	-
PT-S-80-12-69	90 min	8.37 / 3.56	9.66 / 4.11	6.7 / 3.4	2.96 / 0.71	1102	0.845	-
PT-S-80-12-81	3 h	- / 3.57	- / 4.12	6.7 / 3.5	- / 0.62	1129	0.818	-
PT-S-80-12-92	6 h	- / 3.53	- / 4.08	- / 3.4	- / 0.68	1131	0.780	-
PT-S-80-12-97	24 h	- / 3.53	- / 4.08	- / 3.5	- / 0.58	1157	0.778	-
PT-S-80-12-96	7 d	- / 3.53	- / 4.08	- / 3.5	- / 0.58	1187	0.824	-
MCM-41-C ₁₂	/	- / 3.37	- / 3.89	- / 3.4	- / 0.49	1026	0.763	-

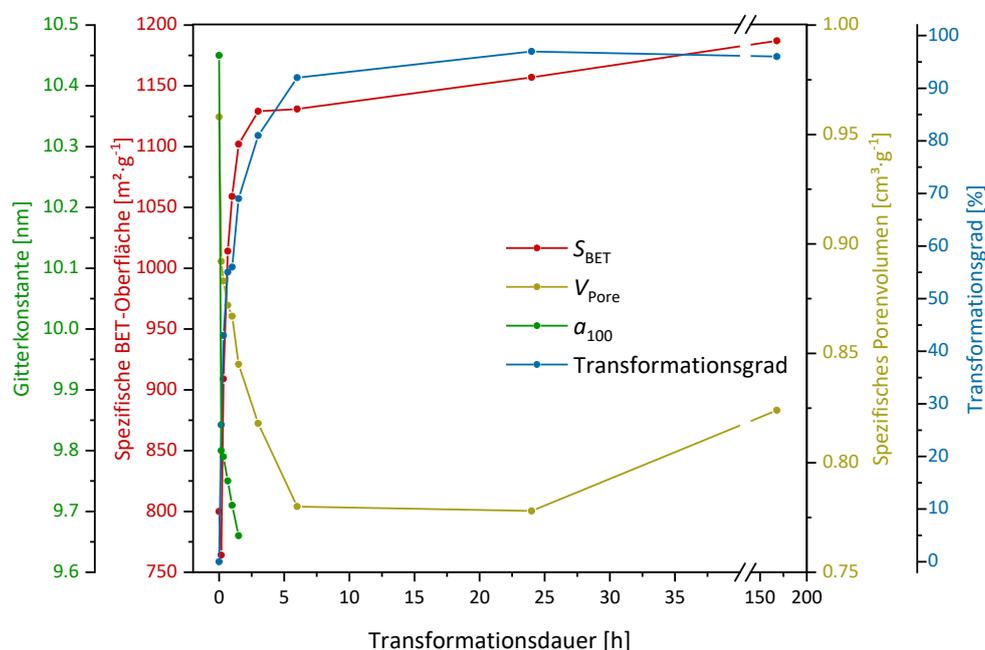


Abbildung 4.47: Zeitliche Entwicklung ausgewählter Porositätsparameter (spezifische BET-Oberfläche, spezifisches Porenvolumen, Gitterkonstante und Transformationsgrad) von SBA-15-80 im Zuge der pseudomorphen Transformation in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.350 mol·L⁻¹ C₁₂TAB).

Unter Verwendung einer Transformationslösung mit definierter C_{12} TAB-Konzentration ($0.350 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) und konstantem pH-Wert von 12.9 ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH) sowie einer Synthesetemperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ konnten, ausgehend von SBA-15-80 als Ausgangsilica-Material, durch zeitaufgelöste pseudomorphe Transformation (10 Minuten bis 24 Stunden) eine Reihe partiell transformierter Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden (PT-S-80-12-26 bis PT-S-80-12-97, s. Tab. 4.16) erhalten werden. Eine vollständige Transformation von SBA-15-80 in MCM-41 wurde erneut durch Verlängerung der Transformationsdauer auf 7 Tage erreicht (PT-S-80-12-96, s. Tab. 4.16); in diesem Fall allerdings ohne Herabsenkung der gewählten Tensidkonzentration. Analog zu den zuvor diskutierten Produkten aus der Transformation von SBA-15-80 mit C_{16} TAB (PT-S-80-16-32 bis PT-S-80-16-95, s. Tab. 4.12) wurde nach 7-tägiger Transformation ebenfalls eine geringe Abnahme des Transformationsgrades beobachtet (PT-S-80-12-96). Anhand eines Vergleichsexperiments mit klassischem MCM-41 konnte zuvor bereits belegt werden (s. Tab 4.14, Abb. 4.42, Kapitel 4.4.1), dass die geringe Abnahme dieser Größe auf die rauen Reaktionsbedingungen während der langen hydrothermalen Behandlung und die damit verbundenen, kontinuierlich stattfindenden Auflösungs- und Rekondensationsprozesse des Silica-Materials zurückgeführt werden kann.

Untersuchung mittels Gasphysisorption

In Abbildung 4.48 sind die Stickstoff-Physisorptionsisothermen und die dazugehörige Porengrößenverteilungen von SBA-15-80 und den unter Verwendung von C_{12} TAB pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden dargestellt. Für alle partiell transformierten Materialien ergeben sich bis auf folgende Ausnahmen dieselben Trends innerhalb der Stickstoff-Adsorptionsisothermen, wie für die zuvor diskutierten Produkte aus der Transformation von SBA-15-80 mit C_{16} TAB (Abb. 4.30):

- 1.) Der zweite Kapillarkondensationsschritt, der im Laufe der Transformation neben dem der ursprünglichen Mesoporen ($p/p_0 = 0.70$) innerhalb der Stickstoff-Adsorptionsisotherme auftritt, erfolgt aufgrund kleinerer MCM-41-Poren bei niedrigeren Relativdrücken ($p/p_0 = 0.27$ (C_{12} TAB) im Vergleich zu $p/p_0 = 0.39$ (C_{16} TAB)).
- 2.) Die Isotherme der Probe PT-S-80-12-96 entspricht der IUPAC Typ-IV(b)-Isotherme und weist im Gegensatz zu dem Pendant PT-S-80-16-95 nach einer Transformationsdauer von 7 Tagen demnach keine H1-Hysterese auf. Da die Porengrößenverteilung von PT-S-80-12-96 um Mesoporen mit einem Durchmesser von 3.5 nm zentriert ist, steht das

Auftreten einer reversiblen Isotherme bzw. das Fehlen einer Hystereseschleife in Übereinstimmung mit den literaturbekannten Phänomenen.^[206]

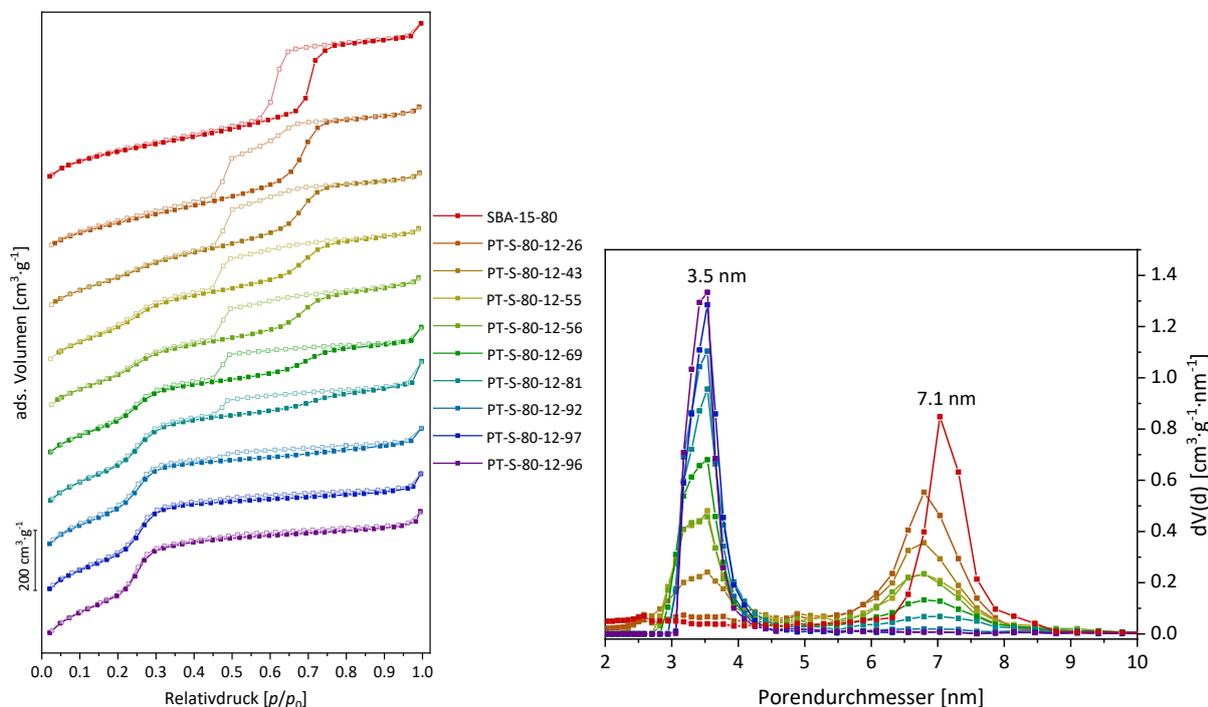


Abbildung 4.48: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von SBA-15-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0.350 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_{12}\text{TAB}$) transformierten Materialien (PT-S-80-12-26 bis PT-S-80-12-96).

Wird die Entwicklung der porösen Eigenschaften der verschiedenen Silica-Materialien (s. Tab. 4.16, Abb. 4.47) näher beleuchtet, so zeigen sich bis auf die Abweichung, dass das spezifische Porenvolumen der verschiedenen Transformationsprodukte bis zu einer Dauer von 24 Stunden eine sukzessive Reduktion erfährt, analog zu den Transformationsprodukten von SBA-15-80 mit C_{16}TAB (s. Tab. 4.12, Abb. 4.29) dieselben Zusammenhänge. Neben dem Verlust der Mikroporosität kann die Abnahme des spezifischen Porenvolumens der transformierten Materialien mit der kontinuierlichen Umstrukturierung der primären Porosität von SBA-15-80 in eine kleinporigere Struktur von MCM-41 in Verbindung gebracht werden. Werden die porösen Eigenschaften (Porengröße, spezifische Oberfläche und Porenvolumen) aller vollständig transformierten Produkte von SBA-15-80 unter Verwendung der verschiedenen SDAs mit den entsprechenden, konventionell synthetisierten MCM-41-Materialien (PT-S-80-12-96 mit MCM-41- C_{12} , Tab. 4.16; PT-S-80-14-96 mit MCM-41- C_{14} , Tab. 10.3; PT-S-80-16-96* mit

MCM-41-C₁₆^{*}, Tab. 4.14; PT-S-80-18-94 mit MCM-41-C₁₈, Tab. 10.4), verglichen, so übertreffen die Porositätswerte der Transformationsprodukte die der klassischen Pendants. Weiterhin ist ersichtlich, dass das spezifische Porenvolumen der vollständig transformierten Materialien mit zunehmender Alkylkettenlänge des SDA erwartungsgemäß steigt, was auf die Entstehung von größeren Mesoporen der MCM-41-Phase zurückzuführen ist. Für die spezifische BET-Oberfläche der transformierten Materialien wurde in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge des SDA allerdings kein entsprechender Trend beobachtet. Ein Zusammenhang zwischen der Mesoporengröße und der spezifischen BET-Oberfläche ergab sich allerdings auch nicht für die MCM-41-Referenzmaterialien (s. Tab. 4.2, Kapitel 4.1.1).

In Abbildung 4.49 sind die normalisierten Stickstoff-Adsorptionszweige und die zugehörigen Porengrößenverteilungen von SBA-15-80 sowie den vollständig transformierten Materialien PT-S-80-12-96, PT-S-80-14-96, PT-S-80-16-96^{*} und PT-S-80-18-94 dargestellt. Werden die Physisorptionsisothermen aller Transformationsprodukte von SBA-15-80 unter Verwendung der verschiedenen SDAs verglichen, so ist ersichtlich, dass sich der Kapillarkondensationschritt des Adsorptivs in den jeweiligen MCM-41-Poren mit abnehmender Alkylkettenlänge des SDA erwartungsgemäß zu niedrigeren Relativdrücken verschiebt, was auf die Entstehung kleinerer Mesoporen zurückzuführen ist. Entsprechend konträr verhält sich das Auftreten bzw. die Breite der Hystereseschleife, die erst ab der für Stickstoff geltenden kritischen Porengröße von etwa 4 nm (s. Kapitel 3.1.2), also für die Transformationsprodukte von SBA-15-80 mit C₁₆TAB (Abb. 4.30) und C₁₈TAB (Abb. 10.4) auftritt. Aus den einheitlich schmalen Porengrößenverteilungen der verschiedenen Transformationsprodukte geht hervor (s. Abb. 4.49, rechts), dass für alle Materialien nach 7-tägiger Transformation eine monomodale Verteilung von Mesoporen vorliegt und dass analog zu den MCM-41-Referenzmaterialien (s. Kapitel 4.1.1) eine um zwei Kohlenstoffatomen längere Alkylkette des Tensids zu Materialien mit ca. 0.3 nm größeren Poren führt. Durch pseudomorphe Transformation wurden somit mesoporöse Materialien mit Porengrößen zwischen 3.5 nm und 4.5 nm erhalten. Die Tensidbasierte Porengrößenveränderung steht dabei in Übereinstimmung mit der bekannten Literatur.^[39,115] Im Vergleich zu den klassischen MCM-41-Materialien (s. Tab. 4.2, Kapitel 4.1.1) verfügen die transformierten Analoga über geringfügig größere Mesoporendurchmesser, was auf die Unterschiede in den Synthesebedingungen (z. B. Art der Silica-Quelle, Alkalinität, Tensidkonzentration, Synthesedauer) zurückgeführt werden kann.

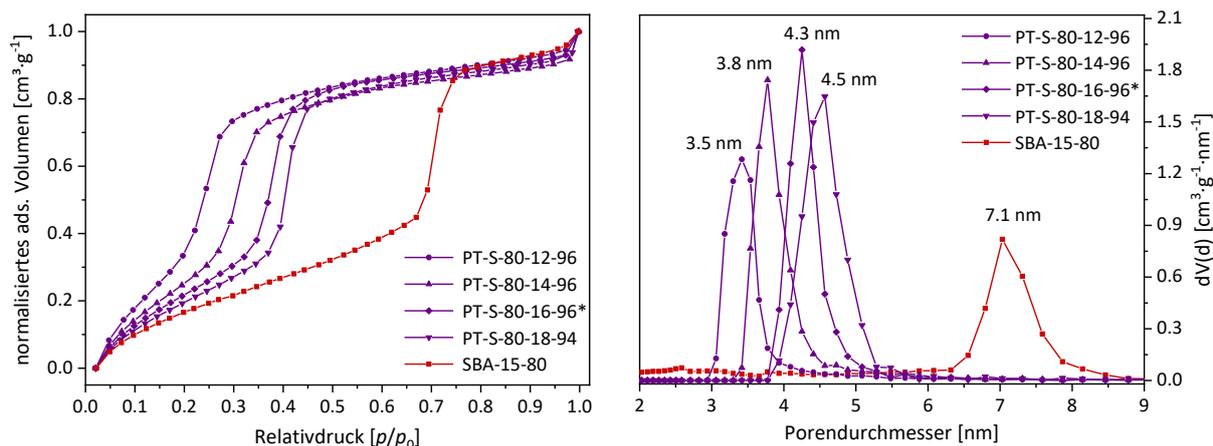


Abbildung 4.49: Normalisierte Stickstoff-Adsorptionszweige (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von SBA-15-80 sowie den vollständig transformierten Materialien PT-S-80-12-96, PT-S-80-14-96, PT-S-80-16-96* und PT-S-80-18-94.

Unter genauer Betrachtung der vorhandenen Porengrößen der mit C_{12} TAB pseudomorph transformierten Materialien ist ersichtlich (Tab. 4.16), dass der mittlere Durchmesser der primären Mesoporen von SBA-15-80 im Anfangsstadium des Transformationsprozesses leicht von 7.1 auf 6.7 nm schrumpft, bis diese Porengröße in späteren Stadien aus der entsprechenden Porengrößenverteilung verschwindet. Der Porendurchmesser der neu erzeugten Mesoporen verändert sich mit durchschnittlich 3.5 nm hingegen kaum (Abb. 4.48, rechts). Interessanterweise wurde nicht nur die Schrumpfung der primären Mesoporen an sich, sondern auch dessen Ausmaß bereits bei der Transformation von SBA-15-80 mit C_{16} TAB beobachtet (s. Tab. 4.12), was die zuvor aufgestellte Hypothese unterstützt, dass ungerichtete Auflösungs- und Rekondensationsprozesse der ursprünglichen Silica-Porenwände dafür verantwortlich sind und nicht das SDA. Die Existenz von Mesoporen, die als Resultat dieser Prozesse entlang ihrer Porenlängsachse modulierte Porendurchmesser aufweisen und somit im Mittel zu einer leichten Verringerung der ursprünglichen Porengröße führen, konnten zuvor mit Hysterese-scanning-Messungen anhand eines unerwarteten *converging*-Verlaufs im hohen Relativdruckbereich der *descending-scanning*-Kurven partiell mit C_{16} TAB transformierter Proben nachgewiesen werden (s. Abb. 4.31). Die unerwartete Konvergenz der Messungen wurde auf den Einzelporenblockierungseffekt innerhalb der wellenförmigen Poren (s. Kapitel 3.1.3) zurückgeführt. Da das Ausmaß des Einzelporenblockierungseffekts primär vom Grad der Querschnittswelligkeit der zylindrischen Pore abhängt, deutet die identische Verkleinerung der primären Mesoporengröße von etwa 0.4 nm auch im Fall der Trans-

formationsprodukte von SBA-15-80 unter Verwendung von $C_{12}TAB$ auf die Existenz von Mesoporen mit einem eher geringen Grad der Undulation hin.

In Verbindung mit der ungerichteten Rekondensation von gelöstem Silica innerhalb der ursprünglichen SBA-15-Poren zu Beginn der Transformation wurde unter Verwendung von $C_{12}TAB$ als SDA ebenfalls eine charakteristische H5-Hystereseschleife innerhalb der Isotherme von partiell transformierten Proben beobachtet, die am besten an PT-S-80-12-26 und PT-S-80-12-43 zu erkennen ist (Abb. 4.48, links). Das Auftreten der H5-Hysterese kann auch in diesem Fall auf eine partielle Blockierung der primären Mesoporen von SBA-15 zurückgeführt werden. Der zweistufige Desorptionszweig innerhalb der Isothermen von PT-S-80-12-26 und PT-S-80-12-43 resultiert daher aus der Koexistenz von Gleichgewichtsverdampfung und Kavitation, die sich aus einer Struktur ergeben, die sowohl zugängliche als auch teilweise blockierte zylindrische Mesoporen von SBA-15 enthält.^[3,208] Interessant ist, dass die Entleerung der partiell blockierten SBA-15-Poren der mit $C_{12}TAB$ transformierten Materialien auch schlagartig bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.47$ einsetzt, was zu einem abrupten Abfall des adsorbierten Volumens und einem Schließen der Hystereseschleife führt (Abb. 4.48, links). Das bedeutet, dass dieser prägnante Desorptionsschritt unabhängig von der neu erzeugten Mesoporengröße ist, also keinem Entleerungsmechanismus entsprechend einer Porenblockierung folgt.

Werden die Stickstoff-Isothermen der partiell transformierten Materialien PT-S-80-12-26 bis PT-S-80-12-81 (Abb. 4.48, links) betrachtet, so zeigt sich erneut eine Änderung der Hysteresenform von H5 zu H2(a), was zu einer Desorptionsisotherme mit drei ausgeprägten Schritten führt, die am besten für die partiell transformierte Probe PT-S-80-12-56 zu erkennen ist. Jeder Schritt innerhalb des Desorptionszweiges der Stickstoff-Isotherme von PT-S-80-12-55 kann der Verdampfung von Adsorbat aus einem Porentyp zugeordnet werden (s. Abb. 4.35): Gleichgewichtsverdampfung aus zugänglichen ($p/p_0 = 0.65$) und Verdampfung aus partiell blockierten ($p/p_0 = 0.47$) SBA-15-Poren durch Kavitation sowie die Gleichgewichtsverdampfung des Adsorbats aus den kleineren MCM-41-Poren ($p/p_0 = 0.26$). Aufgrund der charakteristischen Form der H5-Hysterese und der Tatsache, dass die Verdampfung von partiell blockierten SBA-15-Poren durch Kavitation bereits in Materialien mit geringen Transformationsgraden bzw. geringen Anteilen an MCM-41-Poren (PT-S-80-12-26) auftritt, kann erneut davon ausgegangen werden, dass nur ein kleiner Teil des ursprünglichen Porensystems

durch kleinere MCM-41-Poren in Form von Flaschenhalsporen blockiert ist. Das Auftreten von zwei ausgeprägten und voneinander differenzierbaren Kapillarkondensationsschritten ($p/p_0 = 0.70$ für SBA-15- und $p/p_0 = 0.27$ für MCM-41-Poren) innerhalb der Adsorptionsisothermen der partiell transformierten Materialien unterstützt die Annahme, dass sich beide Porensysteme unabhängig voneinander verhalten (mit Ausnahme des kleinen Anteils an Flaschenhalsporen, der nicht vollständig ausgeschlossen werden kann).

Aus den Ergebnissen der Physisorptionsmessungen an den Transformationsprodukten von SBA-15-80 mit C₁₂TAB ergeben sich eindeutig dieselben Trends wie für die zuvor diskutierten Pendants unter Verwendung von C₁₆TAB als SDA. Somit konnte in der vorliegenden Arbeit durch Variation der Alkylkettenlänge des Tensids demonstriert werden, dass die aufgestellten Hypothesen über die partielle Blockierung der primären Mesoporen von SBA-15 und dem damit verbundenen Auftreten von Kavitation durch zwei unterschiedliche, aber unabhängig vom eingesetzten SDA auftretende Phänomene verursacht wird: Intrinsische Blockierung, ausgelöst durch die alkalisch induzierte Auflösung der bestehenden Porenwände und die ungerichtete Rekondensation innerhalb der ursprünglichen Mesoporen sowie der mit fortlaufender Transformation zunehmende Blockierungseffekt von MCM-41-Domänen mit diversen räumlichen Orientierungen auf der Partikeloberfläche. Die unabhängig vom eingesetzten Tensid auftretende Verlangsamung der Transformationsrate (Abb. 4.29 und 4.47) unterstützt die Hypothese von sich auf der äußeren Partikeloberfläche ausbildenden MCM-41-Domänen, die im Laufe der Transformation kontinuierlich zum Zentrum der Partikel hinwächst und zu einer Grenzschicht aus partiell blockierten Mesoporen führt. Die zuvor getroffene Annahme über Kern-Schale-artiger Materialien mit wellenförmigen Mesoporen von SBA-15 im Partikelkern und neu erzeugten MCM-41-Poren mit unterschiedlichen räumlichen Orientierungen auf der Partikeloberfläche konnte durch Verwendung von unterschiedlichen Tensiden zusätzlich untermauert werden. Weiterhin kann der von JANUS *et al.*^[113] postulierte Transformationsmechanismus von SBA-15, der die Transformation jeder ursprünglichen Mesopore in eine kleinere MCM-41-Pore durch die homogene Insertion einzelner zylindrischer Stabmizellen aus Tensidmolekülen innerhalb der primären Mesoporen annimmt, ausgeschlossen werden, da unter der Annahme eines kontinuierlich stattfindenden Rekondensationsprozesses ausgehend von der primären Porenwand in Richtung der Mizellenoberfläche die damit verbundene Schrumpfung der ursprünglichen Mesopore eine direkte Abhängigkeit von der Größe des eingesetzten Tensids zeigen würde. In der vorliegenden Arbeit konnte jedoch durch

Variation der Alkylkettenlänge des Tensids und einer präzisen, zeitaufgelösten Einstellung des Transformationsgrades der jeweiligen Produkte belegt werden, dass die zu Beginn der Transformation stattfindende Reduktion der primären SBA-15-Porengröße lediglich von 7.1 nm auf 6.7 nm erfolgt und dabei noch unabhängig vom eingesetzten SDA ist.

Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung

Die PXRDs von SBA-15-80 und den pseudomorph transformierten Materialien unter Verwendung von C₁₂TAB als SDA mit unterschiedlichen Transformationsgraden sind in Abbildung 4.50 dargestellt. Die daraus erhaltenen Gitterkonstanten und Porenwandstärken sowohl der großen (a_{100}/h_{SBA}) als auch der kleinen Mesoporendomänen (a_{100^*}/h_{MCM}) sind in Tabelle 4.16 zusammengefasst. Aufgrund der Breite der Reflexe der MCM-41-Phase war es nicht für alle Transformationsprodukte dieser Reihe möglich, die Gitterkonstanten und Porenwandstärken der kleinen Mesoporendomänen (a_{100^*}/h_{MCM}) zu bestimmen. In Bezug auf die Intensität und Lage der SBA-15-Reflexe ergeben sich für alle partiell transformierten Materialien dieselben Trends wie für die zuvor diskutierten Produkte aus der Transformation von SBA-15-80 mit C₁₆TAB (Abb. 4.39 und 4.40). Da sowohl die Verschiebung der SBA-15-Reflexe an sich als auch ihr Ausmaß unabhängig vom eingesetzten Tensid auftritt (s. Abb. 4.50, Tab. 4.16; Abb. 10.3, Tab. 10.3; Abb. 4.40, Tab. 4.14 und Abb. 10.5, Tab. 10.4), kann die zuvor getätigte Annahme über die nicht spezifisch vom/von der Transformationsprozess/-lösung verursachte Kontraktion der Gitterkonstanten im Zuge von Kondensationsreaktionen von sich auf der Porenwandoberfläche befindlichen Silanolgruppen sowie einer thermisch induzierten Reorganisation der tetraedrischen SiO₄-Baueinheiten untermauert werden.

Im Laufe der Transformation wird erwartungsgemäß die Entwicklung weiterer Reflexe beobachtet, die erneut den Domänen von MCM-41 zugeschrieben werden können (Abb. 4.50, rechts). Die PXRDs von PT-S-80-12-92 und PT-S-80-12-97 zeigen Reflexe der hexagonalen Phase von SBA-15 ((100), (110) und (200)) als auch der der neu entstandenen MCM-41-Domänen ((100*), (110*) und (200*)) mit entsprechend kleinerer Gitterkonstanten. Die Reflexe der durch C₁₂TAB templatisierten MCM-41-Phase sind im Gegensatz zu denen der anderen Phasen (MCM-41-C₁₄ bis MCM-41-C₁₈) aufgrund der kleineren Mesoporengröße zu höheren Winkeln verschoben, sodass eine eindeutigere Differenzierung der verschiedenen Silica-Phasen aufgrund der geringeren Überlagerung der (200)- und (100*)-Reflexe erfolgen kann. Die geringe Intensität des (100)-Reflexes ermöglichte allerdings für die Proben PT-S-80-

12-92 und PT-S-80-12-97 (s. Tab. 4.16) keine eindeutige Bestimmung der Gitterkonstanten der SBA-15-Phase mehr.

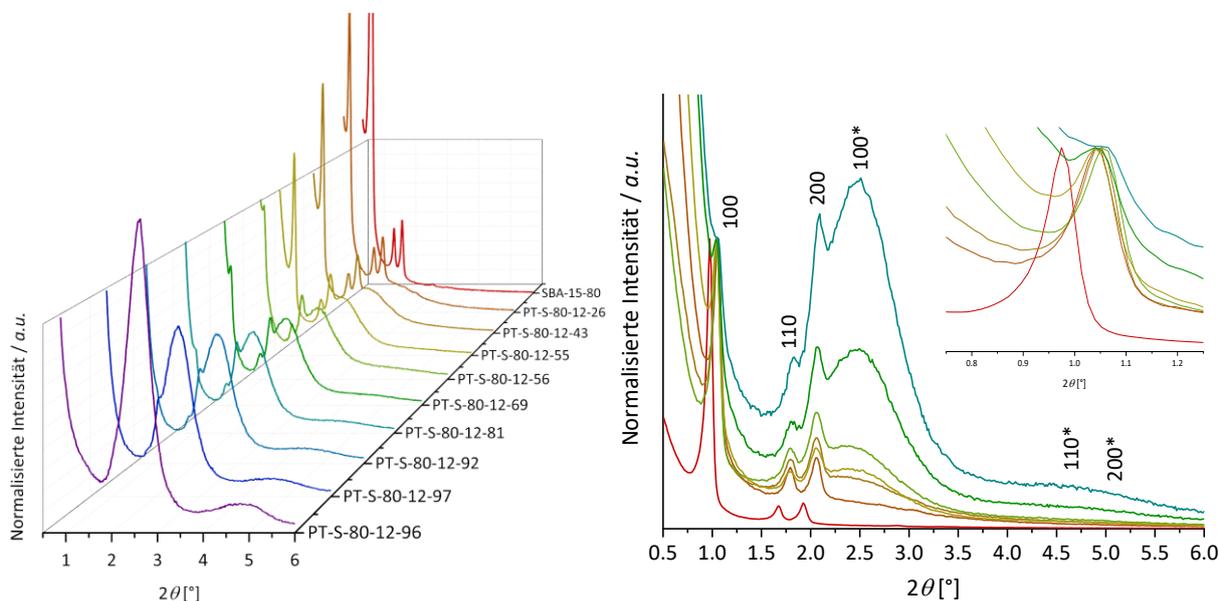


Abbildung 4.50: PXRDs von SBA-15-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0.350 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_{12}\text{TAB}$) transformierten Materialien (PT-S-80-12-26 bis PT-S-80-12-96) in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (200)-Reflex (links) und auf den (100)-Reflex (rechts) der SBA-15-Phase. Der Einschub zeigt die Verschiebung des (100)-Reflexes mit zunehmendem Transformationsgrad der Materialien. Die Reflexe, die der MCM-41-Phase zugeordnet sind, sind mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet.

Wird die entsprechende Porengrößenverteilung der Probe PT-S-80-12-92 berücksichtigt, wird abermals deutlich, dass die mit der hexagonalen SBA-15-Phase assoziierten Reflexe im PXRD noch vorhanden sind, obwohl im Porensystem keine Mesoporen ursprünglicher Größe mehr nachzuweisen sind (Abb. 4.48, rechts). Wie zuvor bereits erwähnt, deuten die „Restreflexe“ der SBA-15-Phase auf die Existenz von nicht-transformierten, für Stickstoff unzugänglichen Bereichen im Inneren des Partikels hin. Die Annahme eines unzugänglichen SBA-15-Kerns als Resultat der kontinuierlich zum inneren Kern hinwachsenden MCM-41-Schicht, die den Zugang zu diesem Kern aufgrund der diversen räumlichen Orientierungen der Domänen und ihres zunehmenden Blockierungseffekts immer unwahrscheinlicher macht, steht in guter Übereinstimmung mit der Tatsache, dass die Transformationsgeschwindigkeit unabhängig von der Alkylkettenlänge des verwendeten Tensids abnimmt. Analog zu den zuvor diskutierten Produkten aus der Transformation von SBA-15-80 mit C_{16}TAB konnte mit zunehmender Transformationsdauer eine kontinuierliche Abnahme der Intensität der „Restreflexe“ der SBA-15-

Phase beobachtet werden. Eine Verringerung der Menge an unzugänglichen SBA-15-Poren-domänen resultierte aufgrund der wachsenden Grenzschicht und der damit verbundenen Reduktion der Transformationsrate (s. Abb. 4.47) erneut erst nach 7-tägiger Transformation, was durch das Verschwinden der Reflexe mit ursprünglicher Periodizität bewiesen wurde (Abb. 4.48, links). Die breiten Reflexe der MCM-41-Phase, die nach der vollständigen Transformation als Resultat der rauen Reaktionsbedingungen während der langen hydrothermalen Behandlung erhalten wurden, spiegeln die kleine Domänengröße und die Vielzahl ihrer räumlichen Orientierungen wider.

Werden die PXRDs aller vollständig transformierten Produkte von SBA-15-80 unter Verwendung der verschiedenen SDAs (PT-S-80-12-96, PT-S-80-14-96, PT-S-80-16-96* und PT-S-80-18-94) untereinander verglichen (Abb. 4.51), so ist eindeutig zu erkennen, dass sich die Reflexlagen der MCM-41-Phase mit zunehmender Alkylkettenlänge des SDA erwartungsgemäß zu kleineren 2θ -Werten verschieben, was auf eine größere Gitterkonstante im Zuge der Entstehung größerer Mesoporen zurückzuführen ist.

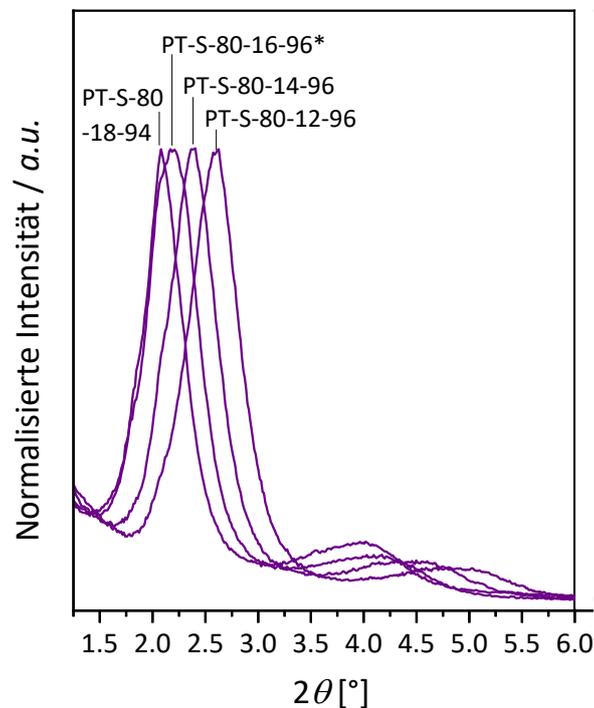


Abbildung 4.51: PXRDs von den vollständig transformierten Materialien PT-S-80-12-96, PT-S-80-14-96, PT-S-80-16-96* und PT-S-80-18-94 in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (100*)-Reflex der MCM-41-Phase.

Unter Berücksichtigung des derzeitigen Kenntnisstandes konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch zeitaufgelöste pseudomorphe Transformationen und unter Verwendung von SDAs mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen erstmals vollständige Umstrukturierungen von SBA-15 in MCM-41-ähnliche Materialien mit diversen Mesoporendurchmessern erzielt werden. Das Resultat waren Materialien, die aufgrund der Unterschiede in den Synthesebedingungen klassischer MCM-41-Silica-Phasen, zwar unterschiedliche Porenwandstärken und eine geringere Ordnung der Mesoporen aufwiesen, aber über eine deutlich optimierte Porosität verfügten. Diese Ergebnisse unterstreichen abermals das Potential der pseudomorphen Transformation.

4.4.3 Variation des Mesoporendurchmessers von SBA-15

Um den Einfluss der Silica-Quelle auf den Transformationsprozess näher zu betrachten und um Silica-Materialien mit hierarchischer Struktur aus unterschiedlichen Porengrößen zu erhalten, wurden neben dem zuvor eingesetzten SBA-15-80 die Materialien SBA-15-100, SBA-15-120 und SBA-15-140 als Ausgangssilica in der pseudomorphen Transformation unter Verwendung von C_{16} TAB als SDA eingesetzt. Die Auswirkung der Variation des Mesoporendurchmessers und der daraus resultierenden, unterschiedlichen Porenwandstärken im Ausgangssilica-Material auf die Transformationsprodukte bzw. den -prozess wird im Folgenden exemplarisch anhand der Materialien diskutiert, die durch Transformation von SBA-15-140 erhalten wurden. Die entsprechenden Produkte aus der pseudomorphen Transformation von SBA-15-100 und SBA-15-120 mit C_{16} TAB sind im Anhang (s. Kapitel 10.2.3) hinterlegt. Alle Transformationsprodukte wurden in Bezug auf ihre Porenstruktur eingehend mittels Stickstoff-Physisorption und PXRD charakterisiert und mit MCM-41- C_{16} * als klassisches MCM-41-Material verglichen. Die aus den beiden Charakterisierungsmethoden gewonnenen textuellen Eigenschaften der verschiedenen Silica-Materialien vor und nach der (partiellen) Transformation von SBA-15-140 sind in Tabelle 4.17 zusammengefasst. Zusätzlich ist in Abbildung 4.52 die zeitliche Entwicklung einiger ausgewählter Porositätsparameter von SBA-15-140 im Zuge der pseudomorphen Transformation dargestellt.

Tabelle 4.17: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD und N₂-Physisorption von SBA-15-140, MCM-41-C₁₆* und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₆TAB) transformierten Materialien (PT-S-140-16-0* bis PT-S-140-16-96*).

Probenbezeichnung	Transformationszeit	d_{100}/d_{100}^* [nm]	a_{100}/a_{100}^* [nm]	D_{SBA}/D_{MCM} [nm]	h_{SBA}/h_{MCM} [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{Pore} [cm ³ ·g ⁻¹]	V_{Mikro} [cm ³ ·g ⁻¹]
SBA-15-140	/	9.89 / -	11.4 / -	9.8 / -	1.60 / -	508	1.27	-
PT-S-140-16-0*	10 min	9.42 / -	10.9 / -	9.5 / -	1.40 / -	583	1.31	-
PT-S-140-16-29*	20 min	9.26 / -	10.7 / -	6.8–9.6 / 4.3	- / -	768	1.19	-
PT-S-140-16-48*	40 min	9.22 / -	10.6 / -	6.8–9.6 / 4.2	- / -	841	1.17	-
PT-S-140-16-61*	60 min	9.22 / -	10.6 / -	6.8–9.6 / 4.3	- / -	889	1.12	-
PT-S-140-16-67*	90 min	9.19 / -	10.6 / -	6.8–9.6 / 4.2	- / -	892	1.12	-
PT-S-140-16-82*	3 h	9.39 / -	10.8 / -	- / 4.3	- / -	983	1.09	-
PT-S-140-16-94*	6 h	- / 4.14	- / 4.78	- / 4.3	- / 0.48	1006	0.971	-
PT-S-140-16-98*	24 h	- / 4.10	- / 4.73	- / 4.2	- / 0.53	1085	1.04	-
PT-S-140-16-96*	7 d	- / 4.02	- / 4.64	- / 4.2	- / 0.44	1106	1.13	-
MCM-41-C ₁₆ *	/	- / 4.19	- / 4.84	- / 4.3	- / 0.54	1026	0.959	-

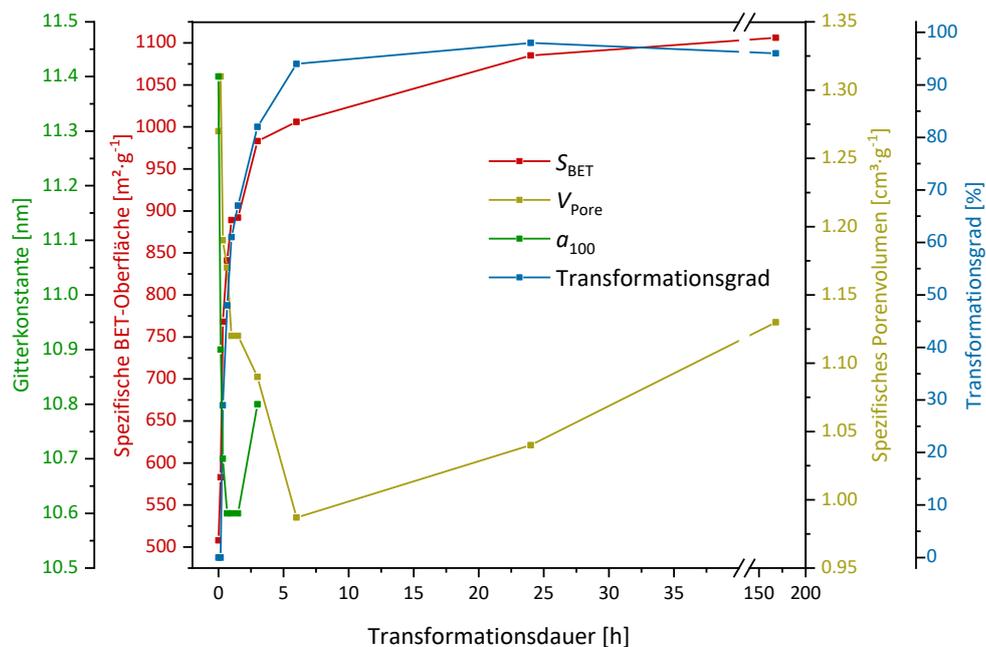


Abbildung 4.52: Zeitliche Entwicklung ausgewählter Porositätsparameter (spezifische BET-Oberfläche, spezifisches Porenvolumen, Gitterkonstante und Transformationsgrad) von SBA-15-140 im Zuge der pseudomorphen Transformation in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₆TAB).

Ausgehend von SBA-15-140 als Ausgangssilica-Material und seiner zeitaufgelösten pseudomorphen Transformation, bei der unter Verwendung einer Transformationslösung mit definierter $C_{16}TAB$ -Konzentration ($0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) und konstantem pH-Wert von 12.9 ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH) sowie einer Synthesetemperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ zunächst kleine Intervalle von 10 Minuten bis 90 Minuten gewählt wurden, konnte erneut eine Reihe partiell transformierter Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden (PT-S-140-16-0* bis PT-S-140-16-67*, s. Tab. 4.17) erhalten werden. Anschließend wurden die Zeitintervalle während der pseudomorphen Transformation von SBA-15-140 von 3 Stunden auf 7 Tage erhöht, um Materialien mit noch höherem Transformationsgrad (PT-S-140-16-82* bis PT-S-140-16-96*, s. Tab. 4.17) darzustellen. Da die nach 7-tägiger Transformation resultierende geringe Abnahme des Transformationsgrades unabhängig vom eingesetzten Tensid oder der Silica-Quelle auftritt, kann die leichte Reduktion dieser Größe erneut auf die rauen Reaktionsbedingungen während der langen hydrothermalen Behandlung und die damit verbundenen, kontinuierlich stattfindenden Auflösungs- und Rekondensationsprozesse des Silica-Materials zurückgeführt werden.

Untersuchung mittels Gasphysisorption

Die Stickstoff-Physisorptionsisothermen und die dazugehörigen Porengrößenverteilungen von SBA-15-140 und den pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden sind in Abbildung 4.53 dargestellt. SBA-15-140 weist erwartungsgemäß eine IUPAC Typ-IV(a)-Isotherme mit einer ausgeprägten H1-Hysterese im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.74\text{--}0.81$ auf. Das Maximum der schmalen Porengrößenverteilung von SBA-15-140 ist um die primären Mesoporen mit einem Durchmesser von 9.8 nm zentriert und zeigt im Vergleich zu SBA-15-80 einen deutlich geringeren Anteil sekundärer, wandinterner Mesoporen zwischen 2.0 und 3.6 nm (Abb. 4.53, rechts). Weiterhin besitzt das Ausgangssilica-Material SBA-15-140 aufgrund der fehlenden Mikroporosität lediglich eine spezifische BET-Oberfläche von $508 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; bedingt durch seine relativ großen primären Mesoporen jedoch ein spezifisches Porenvolumen von $1.27 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ und eine geringe Porenwandstärke von 1.60 nm (Tab. 4.17). Damit stimmen die textuellen Parameter gut mit den entsprechenden, literaturbekannten Werten von SBA-15 überein.^[44,48,339]

Für alle partiell transformierten Materialien ergeben sich bis auf folgende Ausnahme dieselben Trends innerhalb der Stickstoff-Adsorptionsisothermen, wie für die zuvor diskutierten

Produkte aus der Transformation von SBA-15-80 mit $C_{16}TAB$ (Abb. 4.30): Eine präzise Einstellung des Transformationsgrades von SBA-15-140 war über Variation der Synthesedauer zwar möglich, führte aufgrund der vergleichsweise breiten Porengrößenverteilung der ursprünglichen Mesoporen in den Transformationsprodukten aber nicht zur Darstellung von Silica-Materialien mit einer klassischen bimodalen Porengrößenverteilung (PT-S-140-16-29* bis PT-S-140-16-82*, Abb. 4.53, rechts).

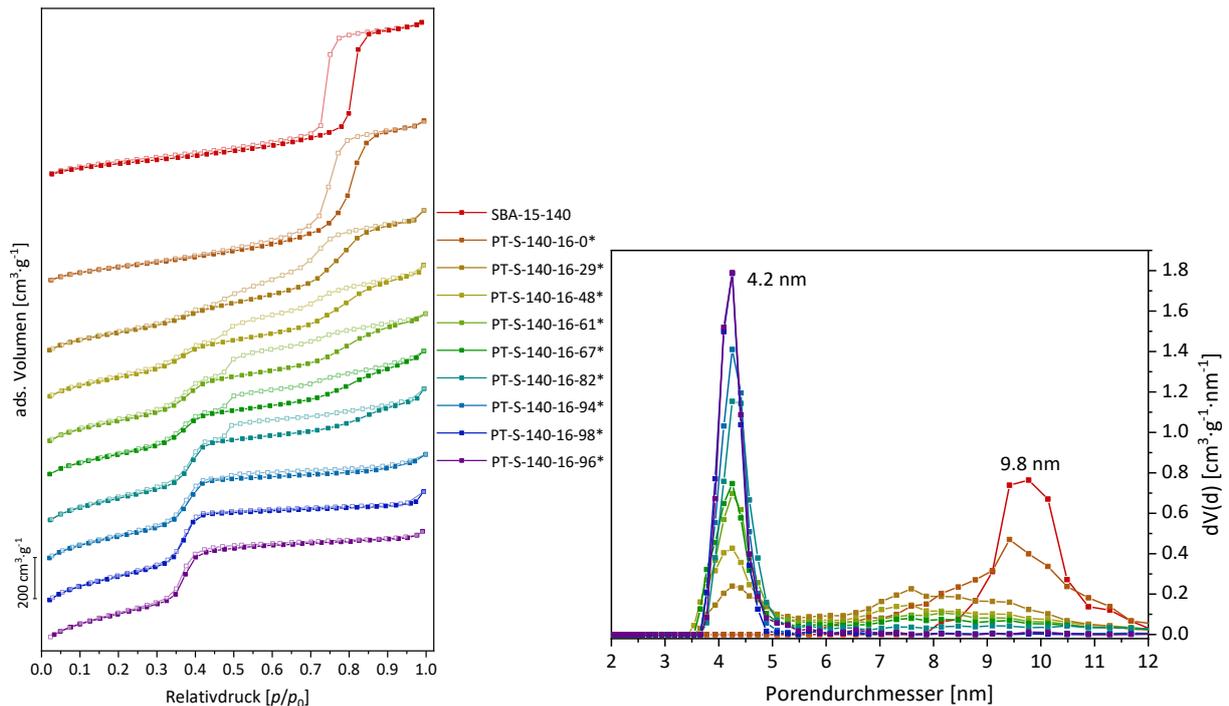


Abbildung 4.53: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von SBA-15-140 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0,08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0,103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} C_{16}TAB$) transformierten Materialien (PT-S-140-16-0* bis PT-S-140-16-96*).

Wird die Entwicklung der porösen Eigenschaften der verschiedenen Transformationsprodukte von SBA-15-140 (Tab. 4.17, Abb. 4.52) genauer betrachtet, so offenbart sich, dass ihre BET-Oberfläche im Gegensatz zu den entsprechenden Transformationsprodukten von SBA-15-80 (Tab. 4.12, Abb. 4.29) zu Beginn der Transformation nicht sinkt, sondern stattdessen sukzessive ansteigt. Dieser Trend kann neben der bereits im Ausgangsilica-Material SBA-15-140 fehlenden Mikroporosität auch auf die kontinuierliche Insertion von kleineren MCM-41-Poren mit höherer Oberfläche zurückgeführt werden. Während die spezifische BET-Oberfläche mit zunehmendem Transformationsgrad der Materialien stetig zunimmt, erfährt das spezifische Porenvolumen der verschiedenen Transformationsprodukte bis zu

einer Dauer von 6 Stunden eine sukzessive Reduktion (Tab. 4.17, Abb. 4.52). Die Abnahme des spezifischen Porenvolumens der transformierten Materialien kann mit der kontinuierlichen Auflösung der ursprünglichen Porenwände von SBA-15-140 und deren Rekondensation/Umsstrukturierung in eine kleinporigere Struktur von MCM-41 in Verbindung gebracht werden. Werden alle Transformationsprodukte, die ausgehend von den verschiedenen SBA-15-Silica-Quellen jeweils nach einer Transformationsdauer von 7 Tagen erhalten wurden, in Bezug auf ihre porösen Eigenschaften (Porengröße, spezifische Oberfläche und Porenvolumen) verglichen (s. Tab. 4.14, 10.5, 10.6 und 4.17), so ist keine direkte Verknüpfung mit der Silica-Quelle mehr möglich. Alle transformierten Materialien weisen unabhängig vom eingesetzten Ausgangssilica-Material Porositätsparameter ähnlich eines konventionell hergestellten MCM-41-Materials (MCM-41-C₁₆^{*}) auf oder übertreffen die Werte des klassischen Pendants sogar.

Unter genauer Betrachtung der vorhandenen Porengrößen der pseudomorph transformierten Materialien von SBA-15-140 ist ersichtlich, dass der mittlere Durchmesser der primären Mesoporen im Anfangsstadium des Transformationsprozesses erheblich schrumpft (Tab. 4.17), während sich der Porendurchmesser der neu erzeugten Mesoporen mit durchschnittlich 4.3 nm kaum verändert (Abb. 4.53, rechts). Das genaue Ausmaß der Schrumpfung ist aufgrund der relativ breiten Porengrößenverteilungen der Transformationsprodukte von SBA-15-140 allerdings nur schwer abzuschätzen (Tab. 4.17, Abb. 4.53, rechts). Im Vergleich zu den entsprechenden Transformationsprodukten von SBA-15-80 (s. Tab. 4.12), SBA-15-100 (s. Tab. 10.5) und SBA-15-120 (s. Tab. 10.6) fällt jedoch auf, dass sich der Porendurchmesser von SBA-15-80 im Zuge der pseudomorphen Transformation lediglich um etwa 0.4 nm reduziert, während die ursprünglichen Mesoporen von SBA-15-100 um etwa 0.7 nm und die von SBA-15-120 sogar um ca. 1.3 nm schrumpfen, bevor diese Porengrößen in späteren Stadien der Transformation dann aus der jeweiligen Porengrößenverteilung verschwinden. Interessant an diesem Phänomen ist, dass nicht das jeweilige SDA (s. Kapitel 4.4.2), sondern primär die strukturelle Beschaffenheit des Ausgangssilica-Materials (Porendurchmesser und Porenwandstärke) den Schrumpfungsprozess der primären Mesoporen beeinflusst. Unter der zuvor aufgestellten Hypothese, dass ungerichtete Auflösungs- und Rekondensationsprozesse der ursprünglichen Silica-Porenwände Mesoporen hervorrufen, die entlang ihrer Längsachse modulierte Porendurchmesser aufweisen und somit im Mittel zu einer Verringerung der ursprünglichen Porengröße führen, muss der Grad der Undulation dieser Poren für jedes

Ausgangssilica-Material folglich unterschiedlich groß sein. Die zunehmende Reduktion der primären Porengröße der Transformationsprodukte mit steigendem Mesoporendurchmesser bzw. sinkender Porenwandstärke der Silica-Quellen deutet auf die Existenz von Mesoporen mit einem zunehmenden Grad der Undulation hin. Die unterschiedliche Querschnittswelligkeit der zylindrischen Mesoporen vor und nach der partiellen Transformation ist schematisch anhand von SBA-15-80 und SBA-15-120 in Abbildung 4.54 gezeigt. Auf Basis der zuvor getätigten Annahme, führen ungerichtete Auflösungs- und Rekondensationsprozesse innerhalb eines SBA-15-Porensystems mit relativ kleinen primären Mesoporen und dicken Porenwänden (SBA-15-80, Abb. 4.54) eher zu einem geringen Grad der Undulation, während innerhalb der großporigen Analoga mit dünnen Porenwänden dieselben Prozesse einen vergleichsweise hohen Grad der Undulation und eine entsprechend große Reduktion des mittleren Porendurchmessers bewirken. Aufgrund der geringeren Porenwandstärke kommt es bei den großporigen SBA-15-Materialien im Zuge dieser Prozesse vermutlich zu einer vollständigen Auflösung einiger bestehender Porenwände (in Abb. 4.54 angedeutet anhand der leicht verkürzten Porenkanäle), um den vergleichsweise hohen Grad der Undulation zu erzielen.

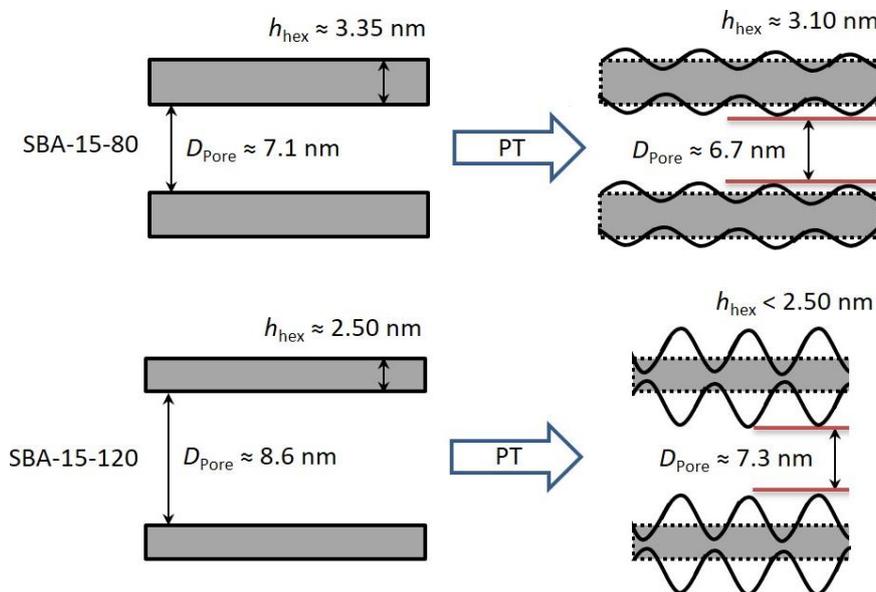


Abbildung 4.54: Schematische Darstellung der Porenstruktur von SBA-15-80 und SBA-15-120, gezeigt anhand der länglichen Querschnitte der Materialien vor und nach der partiellen pseudomorphen Transformation (PT). Ungerichtete Auflösungs- und Rekondensationsprozesse der Silica-Porenwände führen zu einer Variation des Porendurchmessers entlang der Längsachse der Pore (Undulation). Der Grad der Undulation hängt dabei primär von der strukturellen Beschaffenheit des Ausgangssilica-Materials ab: Je größer der Durchmesser der primären Mesoporen bzw. je kleiner die Porenwandstärke des Materials, desto höher ist der Grad der Undulation und das damit verbundene Ausmaß der Schrumpfung des mittleren Porendurchmessers.

Zu Beginn der Transformation wurde ausgehend von SBA-15-140 als Silica-Quelle erneut die Entwicklung einer H5-Hystereseschleife innerhalb der Isotherme von partiell transformierten Proben beobachtet, die in Verbindung mit der ungerichteten Rekondensation von gelöstem Silica innerhalb der ursprünglichen SBA-15-Poren steht. Im Vergleich zu den entsprechenden Transformationsprodukten von SBA-15-80 (PT-S-80-16-32 und PT-S-80-16-43, Abb. 4.31) ist die auftretende Hysterese, die am besten an den Produkten PT-S-140-16-29* und PT-S-140-16-48* zu erkennen ist (Abb. 4.53, links), allerdings deutlich weniger ausgeprägt. Das geringere adsorbierte Volumen bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.48$ spricht trotz eines vergleichbaren Transformationsgrad der verschiedenen Produkte, ausgehend von SBA-15-140 als Silica-Quelle, für einen geringeren Anteil blockierter SBA-15-Poren in den partiell transformierten Materialien. Der prozentuale Anteil des kumulativen Porenvolumens der verschiedenen Porentypen innerhalb der partiell transformierten Materialien, der über die jeweiligen Porengrößenverteilungen aus der Desorption bestimmt wurde, ist in Tabelle 4.18 zusammengefasst.

Tabelle 4.18: Die aus dem Desorptionszweig der jeweiligen Stickstoff-Isotherme ermittelten Porendurchmesser und prozentualen Anteile der verschiedenen Porentypen, die in den partiell transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden (PT-S-140-16-0* bis PT-S-140-16-94*) nachgewiesen wurden. Die Werte für SBA-15-140 und MCM-41-C₁₆* sind zum Vergleich mit aufgeführt.

Probenbezeichnung	$D_{\text{Pore, Ads.}}$ [nm]	$D_{\text{Pore, Des.}}$ [nm]	$V_{\text{MCM-41}}^{\text{a}}$ [%]	$V_{\text{SBA-15, partiell blockiert}}^{\text{b}}$ [%]	$V_{\text{SBA-15, offen}}^{\text{c}}$ [%]
SBA-15-140	9.8	10.0	0	0	100
PT-S-140-16-0*	9.5	10.4	3	5	92
PT-S-140-16-29*	6.8–9.6, 4.3	6.5–10.5, 4.4	19	24	57
PT-S-140-16-48*	6.8–9.6, 4.2	7.9–10.5, 5.1 ^d , 4.3	34	31	35
PT-S-140-16-61*	6.8–9.6, 4.3	7.9–10.5, 5.2 ^d , 4.3	40	37	23
PT-S-140-16-67*	6.8–9.6, 4.2	7.9–10.5, 5.2 ^d , 4.3	44	35	21
PT-S-140-16-82*	4.3	5.2 ^d , 4.3	58	32	10
PT-S-140-16-94*	4.3	5.2 ^d , 4.3	87	10	3
MCM-41-C ₁₆ *	4.3	4.3	100	0	0

^a $V_{\text{MCM-41}}$ ist der prozentuale Anteil des kumulativen Porenvolumens, erzeugt durch MCM-41-Poren mit einem Durchmesser von bis zu 4.7 nm.

^b $V_{\text{SBA-15, partiell blockiert}}$ ist der prozentuale Anteil des kumulativen Porenvolumens, erzeugt durch partiell blockierte SBA-15-Poren mit einem Durchmesser zwischen 4.7 nm und 6.1 nm.

^c $V_{\text{SBA-15, offen}}$ ist der prozentuale Anteil des kumulativen Porenvolumens, erzeugt durch vollständig zugängliche SBA-15-Poren mit einem Durchmesser zwischen 6.1 nm und 13.9 nm.

^d Ein durch Kavitation verursachtes Artefakt (keine reale Porengröße) innerhalb der Porengrößenverteilung.

Erwartungsgemäß und in Übereinstimmung mit den Transformationsprodukten von SBA-15-80 (PT-S-80-16-32 bis PT-S-80-16-89, Tab. 4.13) nimmt der prozentuale Anteil offener SBA-15-Poren mit steigendem Transformationsgrad der Proben ab, der prozentuale Anteil neu gebildeter MCM-41-Poren hingegen kontinuierlich zu. Interessanterweise folgt der prozentuale Anteil der partiell blockierten SBA-15-Poren nicht konsequent dem Trend der zugänglichen Poren, da dieser Anteil im Vergleich zu den entsprechenden Materialien aus SBA-15-80 nicht kontinuierlich sinkt, sondern bis zu einem Transformationsgrad von 61 % (PT-S-140-16-61*, Tab. 4.18) zunächst steigt. Eine Abnahme des prozentualen Anteils partiell blockierter SBA-15-Poren tritt hingegen erst für Materialien mit einem Transformationsgrad von mindestens 67 % auf (PT-S-140-16-67* bis PT-S-140-16-94*, Tab. 4.18). Der geringe prozentuale Anteil partiell blockierter SBA-15-Poren, der bei Materialien mit vergleichsweise geringen Transformationsgraden auftritt, deutet auf weniger intrinsisch blockierte SBA-15-Poren hin, die im Zuge ungerichteter Auflösungs- und Rekondensationsprozesse der Silica-Porenwände durch das Einströmen der alkalischen Transformationslösung entstehen. Eine mögliche Ursache für das geringe Ausmaß der intrinsischen Blockierung bei den Transformationsprodukten von SBA-15-140 ist die strukturelle Beschaffenheit des Ausgangsilica-Materials. Da der kritische Porendurchmesser ($D_{\text{krit.}}$) für das Auftreten einer Verdampfung von Stickstoff aus partiell blockierten Poren durch Kavitation bei etwa 6 nm liegt (s. Kapitel 3.1.2),^[202,211,214] müssen die Poreneingänge von SBA-15-80 (7.1 nm) mindestens um 1 nm reduziert werden. Im Fall von SBA-15-140 ist hingegen eine entsprechend größere Reduktion von etwa 4 nm nötig, sodass für eine intrinsische Blockierung deutlich mehr Silica-Material nahe der Poreneingänge rekondensieren muss. Gleichzeitig werden die dünnen Porenwände von SBA-15-140 (1.60 nm) durch das Einströmen der alkalischen Transformationslösung stellenweise komplett aufgelöst (s. Abb. 4.54), sodass ein Teil der ursprünglichen Mesoporen für eine intrinsische Blockierung nicht mehr zur Verfügung stehen. Die zuvor erwähnte, kontinuierliche Abnahme des spezifischen Porenvolumens der transformierten Silica-Materialien, ausgehend von SBA-15-140 als Silica-Quelle (s. Tab. 4.17, Abb. 4.52), untermauert die Annahme einer bevorzugten Auflösung der dünnen Porenwände und der damit verbundenen Degradierung des Materials. Analog zu den Transformationsprodukten von SBA-15-80 (PT-S-80-16-32 bis PT-S-80-16-49, Tab. 4.13) nimmt das Verhältnis von offenen zu partiell blockierten Poren im Laufe der Transformation ab, was sich primär aus der fortschreitenden Entstehung kleinerer Domänen von MCM-41 und deren zunehmendem Blockierungseffekt ergibt.

Werden die Stickstoff-Physisorptionsisothermen aller Transformationsprodukte verglichen, die ausgehend von den verschiedenen SBA-15-Silica-Quellen jeweils nach einer Transformationsdauer von 20 Minuten erhalten wurden (Abb. 4.55), so ist ersichtlich, dass die Isothermenform der transformierten Materialien in Abhängigkeit der eingesetzten Silica-Quelle stark variiert. In Abbildung 4.55 sind die normalisierten Stickstoff-Physisorptionsisothermen und die zugehörigen Porengrößenverteilungen von den für 20 Minuten in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_{16}\text{TAB}$) transformierten Materialien PT-S-80-16-89*, PT-S-100-16-65*, PT-S-120-16-51* und PT-S-140-16-29* dargestellt. Die textuellen Eigenschaften der genannten Silica-Materialien sind in Tabelle 4.19 zusammengefasst.

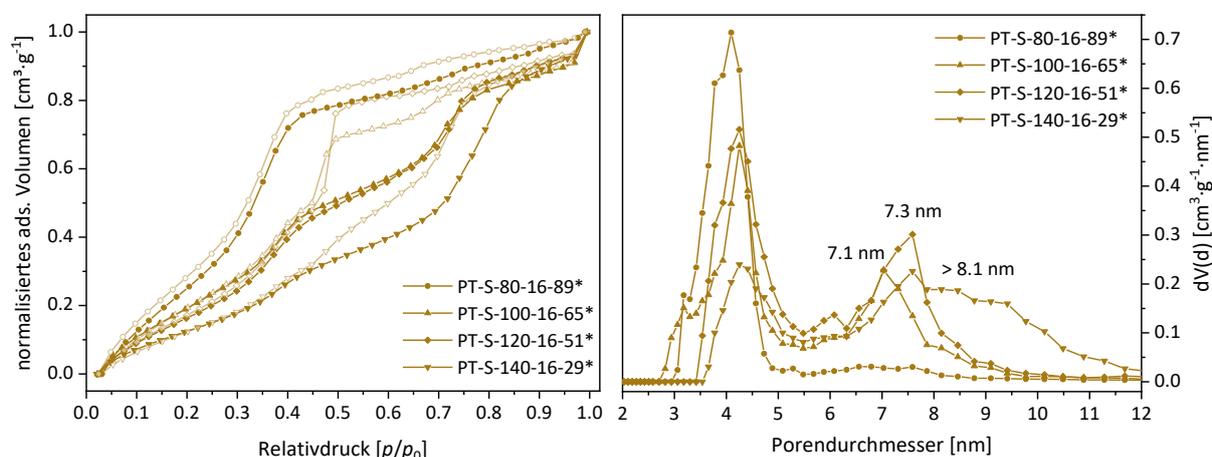


Abbildung 4.55: Normalisierte Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von den für 20 Minuten in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_{16}\text{TAB}$) transformierten Materialien PT-S-80-16-89*, PT-S-100-16-65*, PT-S-120-16-51* und PT-S-140-16-29*.

Tabelle 4.19: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD und N_2 -Physisorption von den für 20 Minuten in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_{16}\text{TAB}$) transformierten Materialien PT-S-80-16-89*, PT-S-100-16-65*, PT-S-120-16-51* und PT-S-140-16-29*.

Probenbezeichnung	Transformationszeit	d_{100}/d_{100}^* [nm]	a_{100}/a_{100}^* [nm]	$D_{\text{SBA}}/D_{\text{MCM}}$ [nm]	$h_{\text{SBA}}/h_{\text{MCM}}$ [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{Pore} [cm ³ ·g ⁻¹]	V_{Mikro} [cm ³ ·g ⁻¹]
PT-S-80-16-89*	20 min	8.48 / -	9.79 / -	- / 4.0	- / -	988	0.788	-
PT-S-100-16-65*	20 min	9.13 / -	10.5 / -	6.3–7.6 / 3.1–4.2	- / -	992	0.976	-
PT-S-120-16-51*	20 min	9.31 / -	10.8 / -	7.3 / 4.3	3.5 / -	1026	1.20	-
PT-S-140-16-29*	20 min	9.26 / -	10.7 / -	6.8–9.6 / 4.3	- / -	768	1.19	-

Interessanterweise scheint nicht nur das Ausmaß der Undulation der primären Mesoporen, sondern auch die Transformationsrate (Abb. 4.56) von der strukturellen Beschaffenheit des Ausgangssilica-Materials abzuhängen. So resultieren nach einer Transformationsdauer von 20 Minuten für die entsprechenden Materialien in Abhängigkeit ihrer Silica-Quelle nämlich unterschiedliche Transformationsgrade und dementsprechend auch verschiedene Isothermentypen. Während das Transformationsprodukt von SBA-15-80 (PT-S-80-16-89*) bereits eine IUPAC Typ-IV(a)-Isotherme mit H1-Hysterese aufweist, resultieren für die entsprechenden Materialien von SBA-15-100 (PT-S-100-16-65*) und SBA-15-120 (PT-S-120-16-51*) aufgrund eines geringeren Transformationsgrades Isothermen mit ausgeprägten H2(a)-Hysterese. Das Produkt aus der pseudomorphen Transformation von SBA-15-140 (PT-S-140-16-29*) besitzt hingegen, wie zuvor bereits beschrieben, eine wenig ausgeprägte H5-Hysterese innerhalb seiner Stickstoff-Physisorptionsisotherme. In Abbildung 4.56 sind die unterschiedlichen Transformationsraten der eingesetzten SBA-15-Silica-Quellen anhand einer graphischen Auftragung des Transformationsgrades gegen die Transformationsdauer dargestellt. Zwar weisen alle Silica-Quellen einen asymptotischen Verlauf ihrer Transformationsrate auf, jedoch unterscheiden sich die Kurven vor allem im Bereich bis zu einer Transformationsdauer von 6 Stunden deutlich in ihren Steigungen. Mit zunehmender Mesoporengröße im Ausgangssilica-Material reduziert sich die Transformationsrate, was möglicherweise auf die abnehmende lokale Silicatkonzentration (abnehmende Porenwandstärke) und die längeren Diffusionswege der aufgelösten Silica-Spezies zurückgeführt werden kann. Ein großes Porenvolumen der Silica-Quelle scheint die Transformation jedenfalls nicht zu beschleunigen, obwohl die Zugänglichkeit der Poren für die Transformationslösung bzw. dessen Verteilung im Porensystem gegenüber Ausgangssilica-Materialien mit kleinen Porenvolumina verbessert wäre. Eine weitere Ursache für die Verlangsamung der Transformation mit zunehmender Mesoporengröße könnte in der abnehmenden wandinternen Mikro- und Mesoporosität der Silica-Quellen begründet liegen, die die Zugänglichkeit der Porenwände in ihrer Tiefe/Dicke verbessern und damit eine anfängliche Diffusion der Transformationslösung durch das bestehende Porensystem begünstigen würden.

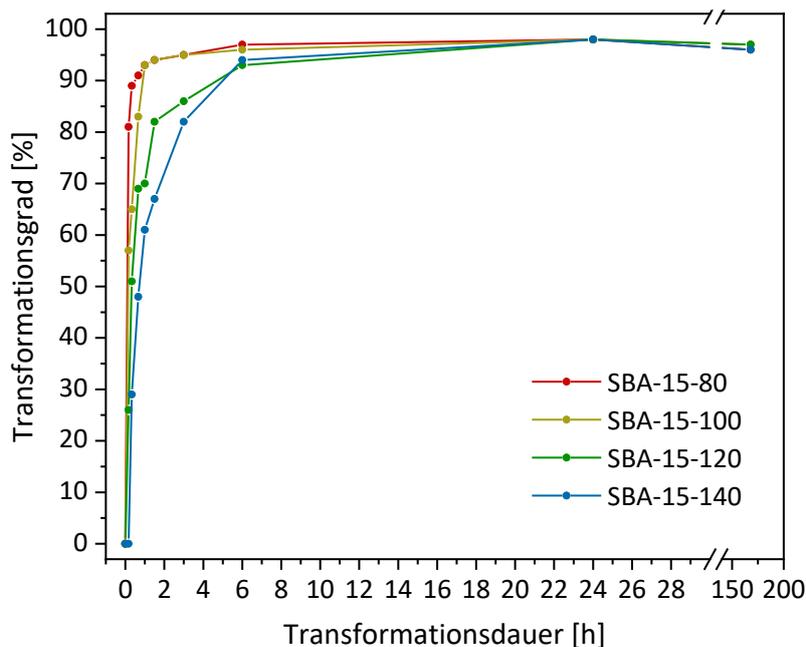


Abbildung 4.56: Graphische Auftragung der Transformationsrate (Transformationsgrad gegen die -dauer) der verschiedenen SBA-15-Silica-Quellen (SBA-15-80 bis SBA-15-140).

Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung

Die PXRDs von SBA-15-140 und den pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden sind in Abbildung 4.57 dargestellt. Die daraus erhaltenen Gitterkonstanten und Porenwandstärken sowohl der großen (a_{100}/h_{SBA}) als auch der kleinen Mesoporendomänen (a_{100^*}/h_{MCM}) sind in Tabelle 4.17 zusammengefasst. Aufgrund der Breite der Reflexe der MCM-41-Phase war es nicht für alle Transformationsprodukte dieser Reihe möglich, die Gitterkonstanten und Porenwandstärken der kleinen Mesoporendomänen (a_{100^*}/h_{MCM}) zu bestimmen. In Bezug auf die Intensität der SBA-15-Reflexe ergibt sich für alle partiell transformierten Materialien derselbe Trend wie für die zuvor diskutierten Produkte aus der Transformation von SBA-15-80 mit $C_{16}TAB$ (Abb. 4.40). Allerdings kommt es anders als bei den Transformationsprodukten der kleinporigeren SBA-15-Materialien (s. Abb. 4.40, Tab. 4.14; Abb. 10.7, Tab. 10.5; Abb. 10.9, Tab. 10.6) im Fall der entsprechenden Materialien von SBA-15-140 nach anfänglicher Kontraktion zu einer erneuten Expansion des Systems, was sich anhand der Verschiebung der SBA-15-Reflexe zu niedrigeren Winkeln offenbart (PT-S-140-16-82*, Abb. 4.57, Einschub rechts), und was einer Vergrößerung der entsprechenden Gitterkonstanten von 10.6 nm auf 10.8 nm entspricht (s. Tab. 4.17, Abb. 4.52). Das Ausmaß der Expansion führte mit 0.2 nm nicht zu der ursprünglichen Größe der Gitterkonstanten des

Ausgangssilica-Materials zurück. Ein ähnliches Phänomen, ebenfalls begleitet von einer Vergrößerung der Porengröße, wurde bereits während der Untersuchungen zur hydrothermalen Stabilität von SBA-15-80 (s. Kapitel 4.3) beobachtet; die zugrundeliegende Ursache für diese nach anfänglicher Kontraktion auftretende Expansion der Gitterkonstanten bleibt auch an dieser Stelle weiterhin ungeklärt.

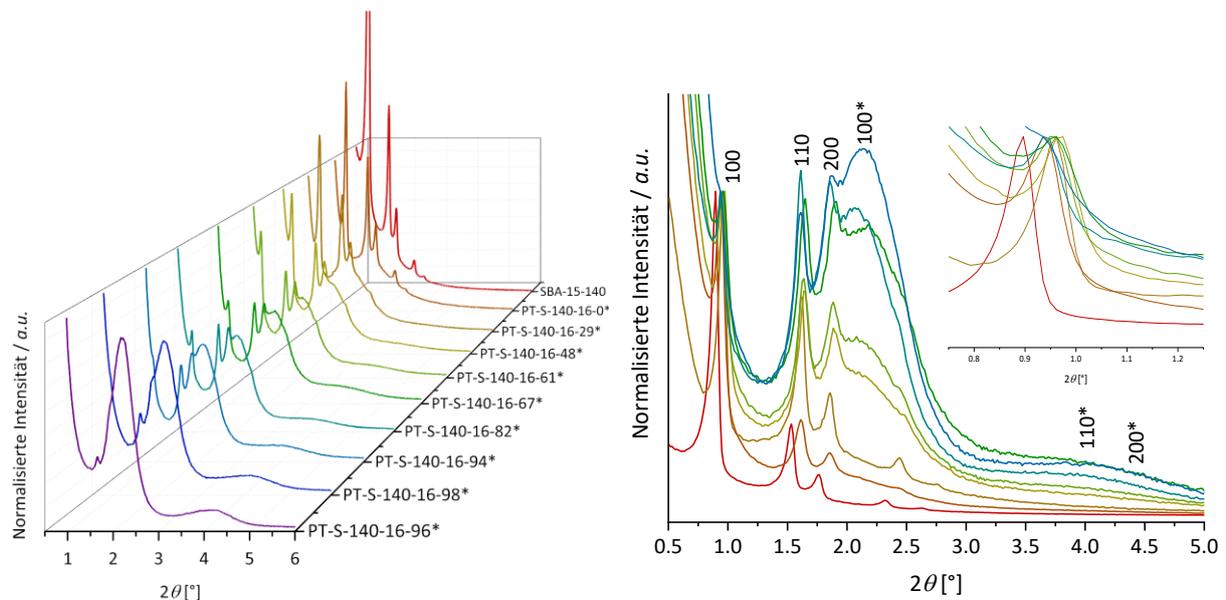


Abbildung 4.57: PXRDs von SBA-15-140 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_{16}\text{TAB}$) transformierten Materialien (PT-S-140-16-0* bis PT-S-140-16-96*) in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (200)-Reflex (links) und auf den (100)-Reflex (rechts) der SBA-15-Phase. Der Einschub zeigt die Verschiebung des (100)-Reflexes mit zunehmendem Transformationsgrad der Materialien. Die Reflexe, die der MCM-41-Phase zugeordnet sind, sind mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet.

Die Reflexe der SBA-15-140-Phase sind gegenüber den anderen SBA-15-Phasen (SBA-15-80 bis SBA-15-120) aufgrund der größeren Mesoporengröße zu kleineren Winkeln verschoben, sodass eine eindeutigere Differenzierung zwischen der SBA-15- und der MCM-41-Phase erfolgen kann, da sich der (200)- und der (100*)-Reflex der verschiedenen Silica-Phasen weniger überlagern. Die geringe Intensität des (100)-Reflexes ermöglichte allerdings für die Proben PT-S-140-16-94* bis PT-S-140-16-96* (s. Tab. 4.17) keine eindeutige Bestimmung der Gitterkonstanten der SBA-15-Phase mehr. Im Gegensatz zu dem entsprechenden Transformationsprodukt von SBA-15-80 (PT-S-80-16-96*, s. Abb. 4.40, links) konnte nach einer Dauer von 7 Tagen allerdings keine vollständige Transformation von SBA-15-140 zu MCM-41 erzielt werden, was anhand der auftretenden „Restreflexe“ der SBA-15-Phase im PXRD der

Probe PT-S-140-16-96* zu erkennen ist. Grund hierfür ist die deutlich reduzierte Transformationsgeschwindigkeit von großporigen SBA-15-Materialien (Abb. 4.56), die bereits aus dem Vergleich der Physisorptionsmessungen der partiell transformierten Materialien nach einer Reaktionsdauer von 20 Minuten hervorging (Abb. 4.55). Werden die PXRDs aller Transformationsprodukte, die ausgehend von den verschiedenen SBA-15-Silica-Quellen jeweils nach einer Transformationsdauer von 7 Tagen erhalten wurden (PT-S-80-16-96*, Abb. 4.40; PT-S-100-16-97*, Abb. 10.7; PT-S-120-16-97*, Abb. 10.9 und PT-S-140-16-96*, Abb. 4.57), verglichen, so fällt auf, dass die Intensität der „Restreflexe“ der SBA-15-Phase mit abnehmendem primären Mesoporendurchmesser des Ausgangssilica-Materials sinkt. So resultierten aus SBA-15-80 (PT-S-80-16-96*) und SBA-15-100 (PT-S-100-16-97*) vollständig transformierte Produkte, während aus SBA-15-120 (PT-S-120-16-97*) und SBA-15-140 (PT-S-140-16-96*) aufgrund der geringeren Transformationsrate Produkte mit einer kleinen Menge an unzugänglichen SBA-15-Porendomänen erhalten wurden. Um eine vollständige Transformation der großporigeren SBA-15- in MCM-41-ähnliche Materialien zu realisieren, muss die Transformationsdauer unter den gewählten Synthesebedingungen noch weiter verlängert werden. Erwartungsgemäß unterscheiden sich die Reflexlagen der MCM-41-Phase in den PXRDs der verschiedenen Transformationsprodukte aufgrund der Verwendung des gleichen SDA (C₁₆TAB) kaum, sodass unabhängig von der eingesetzten Silica-Quelle MCM-41-Materialien mit kleinerer Domänengröße und geringerem Ordnungsgrad im Vergleich zu den klassischen MCM-41-Analoga hergestellt werden können.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten unter Berücksichtigung der aktuellen Literatur durch zeitaufgelöste pseudomorphe Transformationen und unter Verwendung von SBA-15-Phasen mit unterschiedlichen primären Porengrößen als Silica-Quelle erstmals partiell transformierte Materialien mit unterschiedlichen Mesoporendurchmessern erzielt werden. Interessant ist, dass der Modus der pseudomorphen Transformation offenbar stark von den Eigenschaften des Ausgangssilica-Materials abhängt, aber zumindest für SBA-15 konnte ein mit dem Modell der homogenen Verteilung kompatibler Modus ausgeschlossen werden. Mit zunehmender Porengröße bzw. abnehmender Porenwandstärke der Silica-Quelle resultierte neben einer erhöhten Querschnittswelligkeit und einer geringeren intrinsischen Blockierung der zylindrischen Mesoporen auch eine Reduktion der Transformationsrate.

4.4.4 Zwischenfazit zum Mechanismus der pseudomorphen Transformation von SBA-15

Die Zusammenführung aller Ergebnisse, die mit unterschiedlichen und sich ergänzenden Methoden gewonnen wurden, lässt es zu, ein gesamtheitliches und detailliertes Bild des pseudomorphen Transformationsprozess von SBA-15-Materialien in MCM-41-ähnliche Strukturen zu skizzieren. Im Anfangsstadium der Transformation werden durch das Einströmen der alkalischen Tensidlösung in das bestehende Porensystem von SBA-15 (Abb. 4.59, (a)) ungerichtete Auflösungs- und Rekondensationsprozesse der ursprünglichen Porenwände initiiert. Dies führt zu einer Variation (Undulation) des Porendurchmessers entlang der Längsachse der zylindrischen Mesoporen und einer damit verbundenen Schrumpfung der ursprünglichen mittleren Porengröße (Abb. 4.59, (b)). Der Grad der Undulation unterscheidet sich für die verschiedenen Silica-Quellen und steigt mit zunehmendem Mesoporendurchmesser des Ausgangssilica-Materials (Abb. 4.54). Aufgrund der räumlichen Begrenzung der SBA-15-Poren kann sich kein lyotroper Flüssigkristall innerhalb des bestehenden Porensystems (auch nicht im Fall der großporigen SBA-15-Silica) bilden, weshalb zunächst keine MCM-41-Phase im Inneren des Partikels entsteht. Die ungerichtete Rekondensation von gelöstem Silica innerhalb der Poren führt zu einer partiellen Blockierung der ursprünglichen Mesoporen (intrinsische Blockierung), was zum Auftreten einer H5-Hysterese innerhalb der Stickstoff-Isothermen der partiell transformierten Materialien führt (s. Abb. 4.58, links, PT-S-80-16-32 und PT-S-80-16-43). Das Ausmaß der intrinsischen Blockierung ist ebenfalls abhängig vom Mesoporendurchmesser der eingesetzten Silica-Quelle: Je größer die primäre Porengröße der Silica-Quelle, desto geringer ist das Ausmaß einer intrinsischen Blockierung. Gleichzeitig beginnt die eigentliche Transformation an einem Ort, an dem die Bildung einer LC-Phase stattfinden kann, nämlich außerhalb des Partikels, genauer gesagt an der äußeren Partikeloberfläche. Dort bilden sich kleine MCM-41-Domänen mit unterschiedlichen räumlichen Orientierungen, die den Zugang zu den wellenförmigen Mesoporen im Partikelkern teilweise einschränken (Abb. 4.59, (b)). Die Blockierung der SBA-15-Mesoporen durch neu gebildete MCM-41-Domänen nimmt mit zunehmendem Transformationsgrad zu, was mit einem Übergang der H5- zu einer H2(a)-Hysterese innerhalb der Stickstoff-Isothermen partiell transformierter Materialien verbunden ist (s. Abb. 4.58, links, PT-S-80-16-32 bis PT-S-80-16-75).

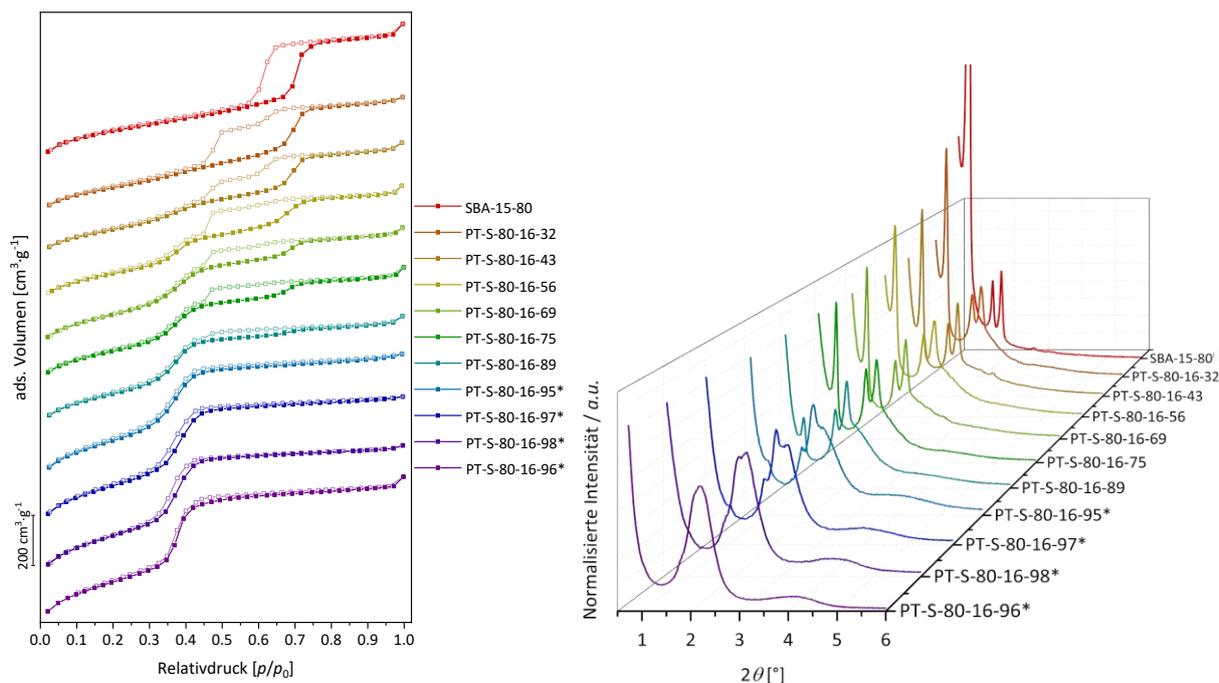


Abbildung 4.58: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) und PXRDs (rechts) von SBA-15-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume transformierten Materialien (PT-S-80-16-32 bis PT-S-80-16-96*) in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (200)-Reflex der SBA-15-Phase.

Die resultierenden Kern-Schale-(nicht-transformiert/transformiert)-Strukturen zeigen interessante Hysteresephänomene, die durch einen Kavitationsmechanismus während der Verdampfung von Adsorbat aus partiell blockierten SBA-15-Poren verursacht werden. Abgesehen von der nicht ausschließbaren Existenz eines kleinen Anteils an Flaschenhalssporen an der Grenzfläche beider Porensysteme, verhalten sich das ursprünglich großporige und das neu erzeugte, kleinporige Porensystem der MCM-41-Domänen nahezu unabhängig voneinander, was an den zwei unterschiedlichen Kapillarkondensationsschritten innerhalb der Adsorptionsisothermen der partiell transformierten Materialien zu erkennen ist (s. Abb. 4.58, links).

Da die Grenzschicht mit fortschreitender Transformation zum Zentrum der Partikel hinwächst, kommt es zu einem Einschluss der SBA-15-Mesoporen im Inneren der Partikel (Abb. 4.59, (c)). Porendomänen mit unterschiedlichen räumlichen Orientierungen verhindern den Zugang zu den SBA-15-Poren vollständig und die Auswertung der Stickstoff-Isothermen täuscht eine vollständige Transformation vor, da keine größeren Mesoporen mehr nachweisbar sind. Reflexe, die mit den charakteristischen Porenabständen von SBA-15 assoziiert sind, zeigen jedoch deutlich, dass in diesem Stadium der Transformation noch SBA-15-Domänen existieren (Abb. 4.58, rechts, PT-S-80-16-97* und PT-S-80-16-98*). Mit zunehmender Dicke der Schicht

aus neu entstandenen MCM-41-Domänen verlangsamt sich die Transformationsrate (Abb. 4.59). Diese unterscheidet sich für die verschiedenen Silica-Quellen in der Form, dass mit zunehmender Porengröße bzw. abnehmender Porenwandstärke des Ausgangsmaterials eine Reduktion der Transformationsrate resultiert (aufgrund einer abnehmenden lokalen Silicatkonzentration und zunehmender Diffusionswege der gelösten Silica-Spezies, Abb. 4.56). Eine vollständige Transformation wird daher nur für die kleinporigen SBA-15-Phasen und erst nach einer Reaktionsdauer von 7 Tagen unter Verwendung einer geringeren Tensidkonzentration ($0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ statt $0.343 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) erreicht, was durch PXRD und Physisorptionsmessungen nachgewiesen wurde (s. Abb. 4.58). Infolge der rauen Reaktionsbedingungen während der langen Transformationsdauer wird schließlich ein Material mit der ursprünglichen Partikelmorphologie von SBA-15 und typischen MCM-41-Eigenschaften, aber mit etwas geringerer langreichweitiger Porenanordnung erhalten (Abb. 4.59, (d)). Die Variation der Alkylkettenlänge des SDA ermöglichte unter präziser Einstellung des Transformationsgrad die Darstellung hierarchisch strukturierter Materialien mit unterschiedlichen Mesoporendurchmessern. Dabei konnte belegt werden, dass das verwendete SDA, bis auf die Einstellung der Porengröße der MCM-41-Phase, keinen Einfluss auf den Mechanismus der pseudomorphen Transformation ausübt. Der gesamte, zeitliche Transformationsprozess ist in Abbildung 4.59 noch einmal schematisch zusammengefasst, indem zwei verschiedene Querschnittsansichten der Partikel wiedergegeben werden.

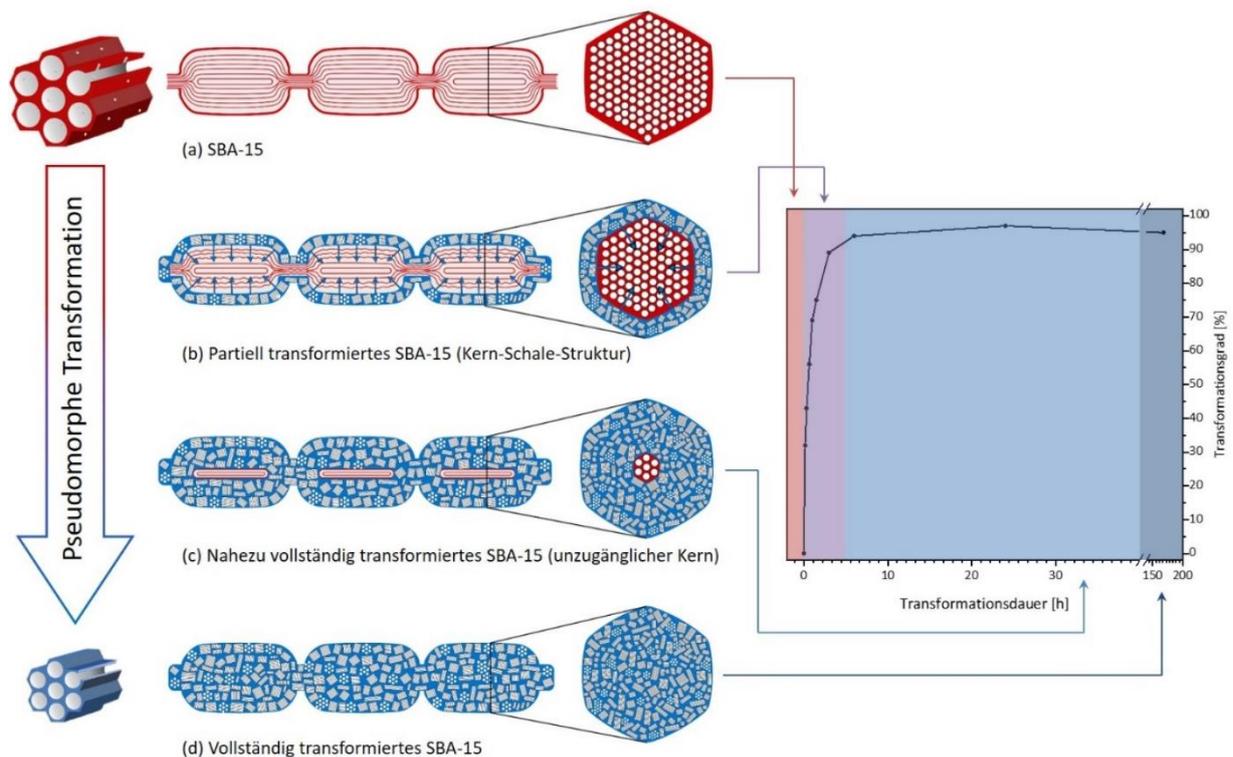


Abbildung 4.59: Schematische Darstellung der durch (partielle) pseudomorphe Transformation von SBA-15 in MCM-41 erhaltenen Porenstrukturdomänen. Links: Querschnitt entlang der Längsachse der Partikel, Mitte: Querschnitt entlang der Querachse der Partikel. (a) Ursprüngliche, nicht-transformierte SBA-15-Phase, (b) partiell transformiertes Material mit Kern-Schale-Porenstruktur aus undulierten Mesoporen von SBA-15 (Kern) und MCM-41-Domänen mit diversen räumlichen Orientierungen auf der äußeren Partikeloberfläche (Schale), (c) nahezu vollständig transformiertes Material mit einem unzugänglichen Kern der verbleibenden SBA-15-Domäne, (d) vollständig transformiertes Material. Rechts: Graphische Auftragung der Transformationsrate (Transformationsgrad gegen -dauer) am Beispiel der pseudomorphen Transformation von SBA-15-80 mit C₁₆TAB (Tab. 4.12) mit Zuordnung der verschiedenen Porenstrukturdomänen.

4.5 Pseudomorphe Transformation von KIT-6

Um hierarchisch strukturierte Silica-Materialien mit unterschiedlichen Porengeometrien und Mesoporendurchmessern darzustellen, wurde neben SBA-15 auch sein kubisches Pendant KIT-6 als Silica-Quelle im pseudomorphen Transformationsprozess eingesetzt. Die Porenstruktur der (partiell) transformierten Materialien wurde dabei ebenfalls gezielt durch Variation der Alkylkettenlänge des SDA und der Porengröße der Silica-Quelle im Zuge einer zeitaufgelösten pseudomorphen Transformation eingestellt. Da in der Literatur bislang keine Ergebnisse zur pseudomorphen Transformation von KIT-6 bekannt sind, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals der Transformationsprozess von KIT-6-Silica-Materialien untersucht.

4.5.1 Variation der Tensidkonzentration

Um den Einfluss der Porengeometrie des Ausgangssilica-Materials auf den Transformationsprozess näher zu beleuchten und um Silica-Materialien mit hierarchischer Struktur aus unterschiedlichen Porengrößen und /-geometrien zu erhalten, wurde analog zu der Transformation von SBA-15 zunächst ein KIT-6-Material, ausgestattet mit den kleinsten Poren innerhalb seiner Materialklasse (KIT-6-80), als Silica-Quelle mit C₁₆TAB als SDA umgesetzt. Alle Transformationsprodukte wurden in Bezug auf ihre Porenstruktur mittels Stickstoff-Physisorption und PXRD charakterisiert und mit den entsprechenden MCM-41-Materialien verglichen. Die aus den beiden Charakterisierungsmethoden gewonnenen textuellen Eigenschaften der verschiedenen Silica-Materialien vor und nach der (partiellen) Transformation sind in Tabelle 4.20 zusammengefasst. Zusätzlich ist in Abbildung 4.60 die zeitliche Entwicklung einiger ausgewählter Porositätsparameter von KIT-6-80 im Zuge der pseudomorphen Transformation dargestellt.

Unter Verwendung einer Transformationslösung mit definierter C₁₆TAB-Konzentration (0.343 mol·L⁻¹) und konstantem pH-Wert von 12.9 (0.08 mol·L⁻¹ NaOH) sowie einer Synthesetemperatur von 100 °C konnten, ausgehend von KIT-6-80 als Ausgangssilica-Material, durch zeitaufgelöste pseudomorphe Transformation (10 Minuten bis 24 Stunden) eine Reihe partiell transformierter Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden (PT-K-80-16-29 bis PT-K-80-16-98, s. Tab. 4.20) erhalten werden. Eine vollständige Transformation von KIT-6-80 in MCM-41 wurde durch Verlängerung der Transformationsdauer auf 7 Tage erzielt (PT-K-80-16-96, s. Tab. 4.20). Analog zu den zuvor diskutierten Transformationsprodukten von SBA-15 stieg der Transformationsgrad der transformierten Materialien von KIT-6-80 bis zu einer Dauer von 24 Stunden (PT-K-80-16-98) kontinuierlich, bevor nach 7-tägiger Transformation eine geringe Abnahme dieser Größe zu beobachten war (PT-K-80-16-96). Dieses inzwischen sehr bekannte Phänomen tritt unabhängig vom eingesetzten SDA und der Silica-Quelle auf und ist das Resultat rauer Reaktionsbedingungen während der langen hydrothermalen Behandlung und der damit verbundenen, kontinuierlich stattfindenden Auflösungs- und Rekondensationsprozesse des Silica-Materials.

Tabelle 4.20: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD und N₂-Physisorption von KIT-6-80, MCM-41-C₁₆* und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.343 mol·L⁻¹ C₁₆TAB) transformierten Materialien (PT-K-80-16-29 bis PT-K-80-16-96).

Probenbezeichnung	Transformationszeit	d_{211}/d_{100}^* [nm]	a_{211}/a_{100}^* [nm]	D_{KIT}/D_{MCM} [nm]	h_{KIT}/h_{MCM} [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{Pore} [cm ³ ·g ⁻¹]	V_{Mikro} [cm ³ ·g ⁻¹]
KIT-6-80	/	8.51 / -	20.85 / -	6.8 / -	3.34 / -	820	1.05	0.039
PT-K-80-16-29	10 min	7.97 / -	19.52 / -	6.6 / 3.2-4.6	3.01 / -	651	0.690	-
PT-K-80-16-35	20 min	7.96 / -	19.50 / -	6.6 / 3.2-4.6	3.00 / -	639	0.686	-
PT-K-80-16-55	40 min	8.02 / -	19.64 / -	6.6 / 4.0	3.05 / -	751	0.708	-
PT-K-80-16-71	60 min	8.19 / -	20.06 / -	6.8 / 4.0	3.09 / -	810	0.715	-
PT-K-80-16-73	90 min	8.17 / -	20.01 / -	6.9 / 4.0	3.02 / -	816	0.719	-
PT-K-80-16-81	3 h	8.15 / -	19.96 / -	6.9 / 4.0	3.00 / -	848	0.729	-
PT-K-80-16-84	6 h	- / -	- / -	6.9 / 4.0	- / -	864	0.749	-
PT-K-80-16-98	24 h	- / 4.24	- / 4.90	- / 4.1	- / 0.80	922	0.771	-
PT-K-80-16-96	7 d	- / 4.25	- / 4.91	- / 4.2	- / 0.71	969	0.895	-
MCM-41-C ₁₆ *	/	- / 4.19	- / 4.84	- / 4.3	- / 0.54	1026	0.959	-

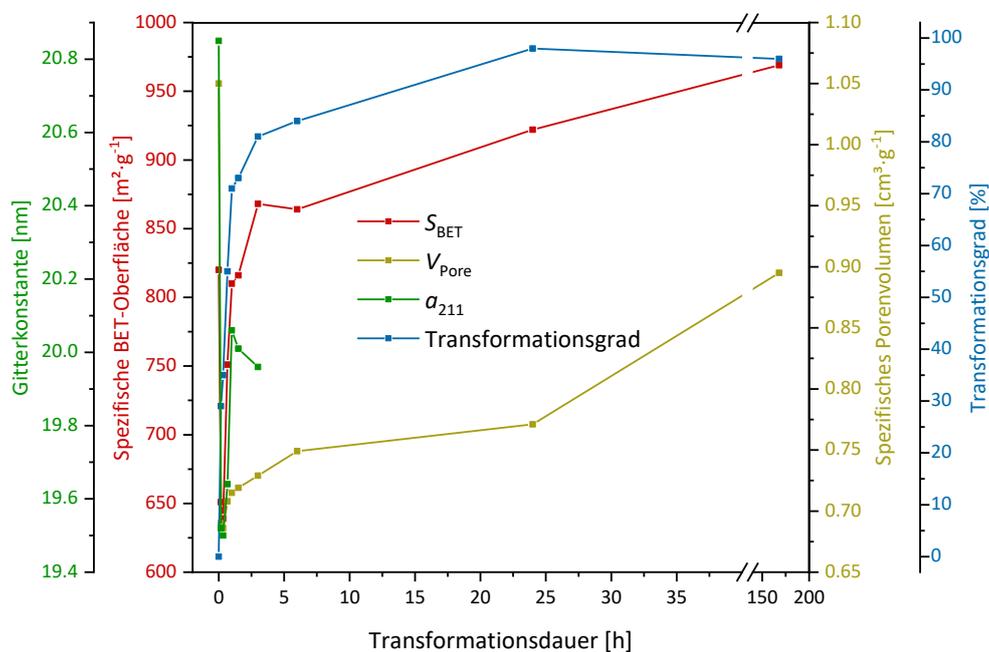


Abbildung 4.60: Zeitliche Entwicklung ausgewählter Porositätsparameter (spezifische BET-Oberfläche, spezifisches Porenvolumen, Gitterkonstante und Transformationsgrad) von KIT-6-80 im Zuge der pseudomorphen Transformation in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.343 mol·L⁻¹ C₁₆TAB).

Untersuchung mittels Gasphysorption

Die Stickstoff-Physorptionisothermen und dazugehörige Porengrößenverteilungen von KIT-6-80 und den pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden sind in Abbildung 4.61 dargestellt. KIT-6-80 weist erwartungsgemäß eine IUPAC Typ-IV(a)-Isotherme mit einer ausgeprägten H1-Hysterese im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.63\text{--}0.68$ auf. Allerdings ist die in der Isotherme von KIT-6-80 auftretende Hystereseschleife geringfügig schmaler als die des hexagonalen Pendants ($p/p_0 = 0.60\text{--}0.72$). Dieses Phänomen wird vor allem bei KIT-6-Materialien beobachtet, die bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen synthetisiert wurden ($< 80\text{ °C}$) und wird auf das stark vernetzte 3D-Porennetzwerk zurückgeführt, welches eine geringere Verzögerung der Porenkondensation durch Metastabilität des Adsorbatfilms bewirkt.^[197,200] Die schmale Porengrößenverteilung von KIT-6-80 offenbart neben den primären Mesoporen mit einem Durchmesser von 6.8 nm die Anwesenheit von sekundären, wandinternen Mesoporen zwischen 2.0 und 3.6 nm (Abb. 4.61, rechts). Das aus dem kumulativen Porenvolumen ermittelte Mikroporenvolumen der Silica-Quelle beträgt $0.039\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Weiterhin besitzt KIT-6-80 eine spezifische BET-Oberfläche von $820\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, ein spezifisches Porenvolumen von $1.05\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ und Porenwände mit einer Dicke von 3.34 nm (Tab. 4.20). Die textuellen Parameter von KIT-6-80 sind vergleichbar mit denen des hexagonalen Pendants (SBA-15-80, Tab. 4.12) und liegen in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden, literaturbekannten Werten von KIT-6.^[197,198,200]

Für alle partiell transformierten Materialien ergeben sich bis auf die folgende Ausnahme dieselben Trends innerhalb der Stickstoff-Adsorptionisothermen, wie für die zuvor diskutierten Produkte aus der Transformation von SBA-15-80 mit C_{16}TAB (Abb. 4.30): Im Gegensatz zu den entsprechenden Transformationsprodukten von SBA-15-80 (PT-S-80-16-94 bis PT-S-80-16-95, Abb. 4.30) zeigt die Isotherme der Probe PT-K-80-16-96 erst nach 7-tägiger Transformation von KIT-6-80 eine sehr schmale H1-Hysterese im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.36\text{--}0.37$. Da die Porengrößenverteilung von PT-K-80-16-96 um Mesoporen mit einem Durchmesser von 4.2 nm zentriert ist, steht das Auftreten der schmalen Hysterese in Übereinstimmung mit den literaturbekannten Phänomenen (s. Kapitel 3.1.2 und 3.1.3).^[206]

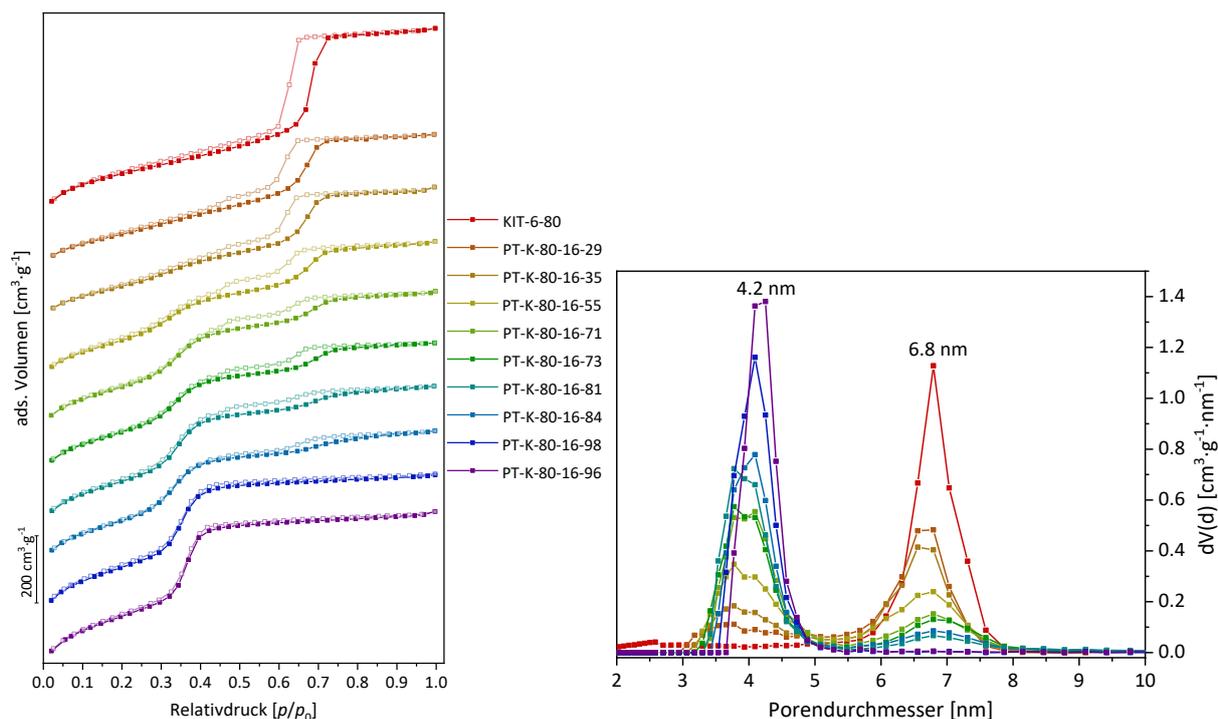


Abbildung 4.61: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von KIT-6-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH, $0.343 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ C₁₆TAB) transformierten Materialien (PT-K-80-16-29 bis PT-K-80-16-96).

Im Vergleich zu den entsprechenden Transformationsprodukten von SBA-15-80 (PT-S-80-16-32 bis PT-S-80-16-95, Tab. 4.12) erfolgte der Verlust der Mikroporosität im Fall von KIT-6-80 bereits bei einer kurzen Transformationsdauer von 10 Minuten (PT-K-80-16-29, Tab. 4.20), sodass alle transformierten Produkte ausgehend von KIT-6-80 überhaupt keinen Mikroporenanteil mehr aufweisen. Das Reduktionsausmaß der spezifischen BET-Oberfläche zu Beginn der Transformation ist für KIT-6-80 außerdem deutlich größer als für sein hexagonales Pendant SBA-15-80, was aufgrund der vergleichbaren Porositätswerte beider Silica-Quellen nicht allein auf den instantanen Verlust der Mikroporen zurückgeführt werden kann. Ein ähnlicher Trend ergibt sich für das spezifische Porenvolumen der transformierten Materialien (Abb. 4.60). Aufgrund seines 3D-vernetzten Porensystems aus biskontinuierlichen Mesoporen (Gyroid-Struktur, s. Kapitel 1.4.2 und 4.1.3) verfügt KIT-6 im Gegensatz zu seinem hexagonalen Analogon SBA-15 mit 2D-Porenkanälen über eine erhöhte Zugänglichkeit der gesamten Porenstruktur. Diese Zugänglichkeit erlaubt es der Transformationslösung, vollständig in das bestehende Porensystem einzudringen und dort homogenen Auflösungs- und Rekondensationsprozesse der Silica-Porenwände zu initiieren. Die rapide Abnahme der Porositätsparameter

der partiell transformierten Materialien ist also die Folge einer erhöhten Diffusion^[340] der Transformationslösung durch das 3D-Porennetzwerk. Mit fortlaufender Transformation steigt dann sowohl die spezifische BET-Oberfläche als auch das spezifische Porenvolumen der transformierten Materialien kontinuierlich bis zu einem Maximum von $969 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bzw. $0.895 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ an (PT-K-80-16-96, Tab. 4.20, Abb. 4.60). Die Porositätsparameter der Probe PT-K-80-16-96 sind verglichen mit einem konventionell synthetisierten MCM-41-Material (MCM-41-C₁₆^{*}, Tab. 4.20) zwar ähnlich, aber dennoch etwas geringer. Gleiches gilt für den Vergleich mit dem Transformationsprodukt von SBA-15-80, welches ebenfalls nach 7-tägiger Transformation erhalten wurde (PT-S-80-16-95, Tab. 4.12).

Unter genauer Betrachtung der vorhandenen Porengrößen ist ersichtlich, dass der Durchmesser der primären Mesoporen von KIT-6-80 im Anfangsstadium des Transformationsprozesses zunächst leicht von 6.8 auf 6.6 nm schrumpft. Nach der anfänglichen Reduktion tritt ab einer Transformationsdauer von 60 Minuten (PT-K-80-16-71, Tab. 4.20) dann wiederum eine leichte Vergrößerung der ursprünglichen Poren auf, während sich die Porengröße der neu erzeugten Mesoporen langsam von 4.0 nm auf 4.2 nm entwickelt (Abb. 4.61, rechts). Im Gegensatz zu den entsprechenden Transformationsprodukten von SBA-15-80 (PT-S-80-16-32 bis PT-S-80-16-95, Tab. 4.12) findet ausgehend von KIT-6-80 also keine kontinuierliche Reduktion des ursprünglichen Mesoporendurchmessers statt, bevor die Porengröße gänzlich aus der Porengrößenverteilung der Materialien mit höheren Transformationsgraden verschwindet. Die anfängliche Schrumpfung der primären Mesoporen wurde im Fall von SBA-15-80 mit ungerichteten Auflösungs- und Rekondensationsprozessen der ursprünglichen Silica-Porenwände erklärt. Das Resultat dieser Prozesse sind Mesoporen mit modulierten Porendurchmessern, deren Existenz mit Hilfe Hysterese-*scanning*-Messungen nachgewiesen wurde (Abb. 4.31) und im Mittel zu einer leichten Verringerung der ursprünglichen Porengröße führten. Die Annahme undulierter Poren im Zuge ungerichteter Auflösungs- und Rekondensationsprozesse, die durch das Einströmen der alkalischen Transformationslösung in das bestehende Porensystem initiiert werden, kann auch für KIT-6-Silica-Phasen mit einer kubischen Porengeometrie angenommen werden. In Abbildung 4.62 ist die Porenstruktur von KIT-6-80 vor und nach der partiellen Transformation schematisch anhand eines seitlichen Querschnittes des Materials gezeigt. Aufgrund der Tatsache, dass der mittlere Porendurchmesser zu Beginn der Transformation nur leicht von 6.8 nm auf 6.6 nm schrumpft, ist der Grad der

Undulation, also die wellenförmige Querschnittsbeschaffenheit der biskontinuierlichen Mesoporen vergleichsweise gering.

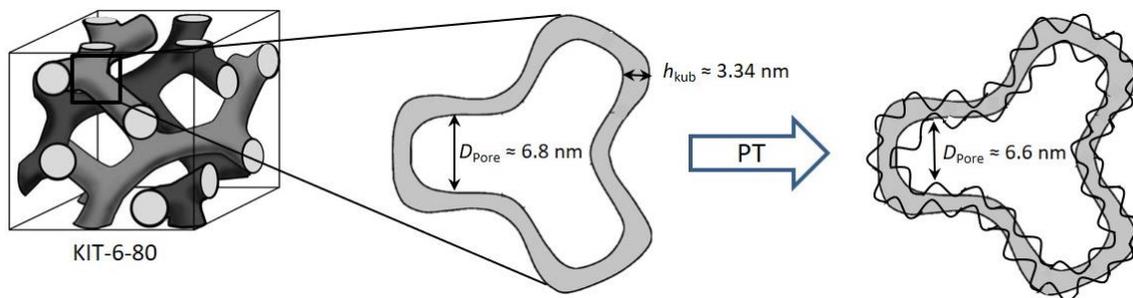


Abbildung 4.62: Schematische Darstellung der Porenstruktur von KIT-6-80, gezeigt anhand eines seitlichen Querschnittes des Silica-Materials vor und nach der partiellen pseudomorphen Transformation (PT). Ungerichtete Auflösungs- und Rekondensationsprozesse der Silica-Porenwände führen zu einer Variation des Porendurchmessers entlang der Längsachse der vernetzten Poren (Undulation). In Abhängigkeit der wellenförmigen Querschnittsbeschaffenheit (Grad der Undulation) resultiert eine Reduktion der ursprünglichen Porengröße.

Die geringe Vergrößerung der KIT-6-Poren, die anschließend mit fortschreitender Transformation auftritt (PT-K-80-16-71 bis PT-K-80-16-84, Abb. 4.61, rechts), ist vermutlich das Resultat einer bevorzugten Porenwandauflösung, bedingt durch die erhöhte Diffusion der alkalischen Transformationslösung durch das 3D-Porensystem. Die verbesserte Zugänglichkeit der ursprünglichen Mesoporen ist wahrscheinlich auch der Grund, weshalb das Auftreten einer charakteristischen H5-Hysterese innerhalb der Isotherme von partiell transformierten Proben zu Beginn der Transformation zunächst ausbleibt (PT-K-80-16-29 und PT-K-80-16-35, Abb. 4.61, links) und erst für Materialien beobachtet wird, die nach einer Transformationsdauer von 40 Minuten erhalten werden (PT-K-80-16-55 bis PT-K-80-16-84, Abb. 4.61, links). Analog zu den Transformationsprodukten von SBA-15-80 (PT-S-80-16-32 bis PT-S-80-16-95, Abb. 4.30) kann das Auftreten einer H5-Hysterese auf eine partielle Blockierung der primären Mesoporen von KIT-6 zurückgeführt werden. Der dreistufige Desorptionszweig im Fall von z. B. PT-K-80-16-55 deutet auf die Koexistenz von Gleichgewichtsverdampfung und Kavitationseffekten hin, die sich aus einer Struktur ergeben, die neben offenen MCM-41-Poren auch zugängliche und teilweise blockierte biskontinuierliche Mesoporen von KIT-6 enthält. Der erste Schritt innerhalb des Desorptionszweiges der Stickstoff-Isotherme von PT-K-80-16-55 bei höherem Relativdruck ($p/p_0 = 0.62$) ähnelt dem Schritt innerhalb der H1-Hysterese des Ausgangssilica-Materials KIT-6-80 und entspricht daher der Verdampfung von Adsorbat

aus den zugänglichen Mesoporen von KIT-6 (Schritt 1, Porentyp *KIT-6, offen*). Der zweite Schritt, der bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.46$ liegt, ist etwas steiler und wird wahrscheinlich durch Kavitation verursacht, was zu einem Artefakt bei 5.0 nm innerhalb der entsprechenden Porengrößenverteilung führt (Tab. 4.21) und die partielle Blockierung großer KIT-6-Poren offenbart (Schritt 2, Porentyp *KIT-6, partiell blockiert*). Die geringe Abnahme des adsorbierten Volumens während der Desorption deutet darauf hin, dass nur wenige KIT-6-Poren im Material als partiell blockierte Poren vorliegen (Tab. 4.21). Der dritte Schritt innerhalb des Desorptionszweiges bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.33$ kann schließlich auf die Gleichgewichtsverdampfung des Adsorbats aus den MCM-41-Poren (Schritt 3, Porentyp *MCM-41*) zurückgeführt werden, die neben zufällig in den Poreneingängen kondensiertem Silica (intrinsische Blockierung) ebenfalls den Zugang zu den KIT-6-Poren einschränken können. Der prozentuale Anteil des kumulativen Porenvolumens der verschiedenen Porentypen innerhalb der partiell transformierten Materialien, der über die jeweiligen Porengrößenverteilungen aus der Desorption bestimmt wurde, ist in Tabelle 4.21 zusammengefasst.

Tabelle 4.21: Die aus dem Desorptionszweig der jeweiligen Stickstoff-Isotherme ermittelten Porendurchmesser und prozentualen Anteile der verschiedenen Porentypen, die in den partiell transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden (PT-K-80-16-29 bis PT-K-80-16-84) nachgewiesen wurden. Die Werte für KIT-6-80 und MCM-41-C₁₆^{*} sind zum Vergleich mit aufgeführt.

Probenbezeichnung	$D_{\text{Pore, Ads.}}$ [nm]	$D_{\text{Pore, Des.}}$ [nm]	$V_{\text{MCM-41}}^{\text{a}}$ [%]	$V_{\text{KIT-6, partiell blockiert}}^{\text{b}}$ [%]	$V_{\text{KIT-6, offen}}^{\text{c}}$ [%]
KIT-6-80	6.8	7.2	0	0	100
PT-K-80-16-29	6.6, 3.2–4.6	7.0, 4.9 ^d , 3.1–4.3	26	17	57
PT-K-80-16-35	6.6, 3.2–4.6	7.0, 5.0 ^d , 3.8	29	17	54
PT-K-80-16-55	6.6, 4.0	7.1, 5.0 ^d , 3.9	51	19	30
PT-K-80-16-71	6.8, 4.0	7.3, 5.0 ^d , 4.0	67	14	19
PT-K-80-16-73	6.9, 4.0	7.5, 5.0 ^d , 4.0	71	11	18
PT-K-80-16-81	6.9, 4.0	7.5, 5.1 ^d , 4.0	78	11	11
PT-K-80-16-84	6.9, 4.0	7.6, 5.1 ^d , 4.0	83	7	10
MCM-41-C ₁₆ [*]	4.3	4.3	100	0	0

^a $V_{\text{MCM-41}}$ ist der prozentuale Anteil des kumulativen Porenvolumens, erzeugt durch MCM-41-Poren mit einem Durchmesser von bis zu 4.7 nm.

^b $V_{\text{KIT-6, partiell blockiert}}$ ist der prozentuale Anteil des kumulativen Porenvolumens, erzeugt durch partiell blockierte KIT-6-Poren mit einem Durchmesser zwischen 4.7 nm und 6.1 nm.

^c $V_{\text{KIT-6, offen}}$ ist der prozentuale Anteil des kumulativen Porenvolumens, erzeugt durch vollständig zugängliche KIT-6-Poren mit einem Durchmesser zwischen 6.1 nm und 10.1 nm.

^d Ein durch Kavitation verursachtes Artefakt (keine reale Porengröße) innerhalb der Porengrößenverteilung.

Interessanterweise ist der prozentuale Anteil der partiell blockierten KIT-6-Poren im Vergleich zu den hexagonalen Pendants (PT-S-80-16-32 bis PT-S-80-16-89, Tab. 4.13) wesentlich geringer und nimmt im Laufe der Transformation nur geringfügig ab, was den weniger ausgeprägten Desorptionsschritt (Porenverdampfung durch Kavitation) innerhalb der Isotherme der partiell transformierten Materialien bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.46$ erklärt (PT-K-80-16-55 bis PT-K-80-16-84, Abb. 4.61, links). Weiterhin nimmt im Laufe der Transformation das Verhältnis von offenen zu partiell blockierten Poren ab, was hauptsächlich mit der kontinuierlichen Entstehung kleinerer Domänen von MCM-41 und deren zunehmendem Blockierungseffekt zusammenhängt. Allerdings liegen im Gegensatz zu den Transformationsprodukten von SBA-15-80 unabhängig vom Transformationsgrad der partiell transformierten Materialien von KIT-6-80 prozentual mehr offene als partiell blockierte KIT-6-Poren vor. Dadurch, dass das Auftreten einer H5-Hysterese im Zusammenhang mit der Bildung der MCM-41-Domänen steht, kann eine intrinsische Blockierung der ursprünglichen Mesoporen von KIT-6 weitestgehend ausgeschlossen werden. Im Vergleich zum 2D-Porensystem von SBA-15 sorgt das 3D-Porennetzwerk von KIT-6 aufgrund seiner erhöhten Zugänglichkeit für einen geringeren Blockierungsgrad der ursprünglichen Mesoporen.

Weiterhin ist es vernünftig anzunehmen, dass die Bildung der MCM-41-Domänen analog zu der pseudomorphen Transformation von SBA-15 in verschiedenen räumlichen Orientierungen erfolgt (s. Abb. 4.35 und 4.59). Allerdings ist eine co-parallele Orientierung, in der kleinere MCM-41-Poren zusammen mit größeren KIT-6-Poren Flaschenhalsporen bilden, aufgrund der unterschiedlichen Porengeometrie beider Systeme noch wesentlich unwahrscheinlicher als für SBA-15, sodass allenfalls von einer quasi-co-parallelen Orientierung gesprochen werden kann. Sowohl die nicht-parallele als auch die quasi-co-parallele Orientierung der MCM-41-Domänen würden jedoch zu einer partiellen Blockierung des ursprünglichen KIT-6-Porensystems führen und damit eine Verdampfung des Adsorbats durch Kavitation hervorrufen.

Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung

Die PXRDs von KIT-6-80 und den pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden sind in Abbildung 4.63 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde ein Wasserfalldiagramm mit normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (220)-Reflex der KIT-6-Phase gewählt, in dem die einzelnen PXRDs versetzt entlang der z-Achse dargestellt sind. Andererseits erfolgte zur besseren Veranschaulichung der

Intensitätsveränderung der Reflexe im Zuge des Transformationsgrades der Silica-Materialien eine Normalisierung der Ordinate auf den (211)-Reflex der KIT-6-Phase. Die daraus erhaltenen Gitterkonstanten und Porenwandstärken sowohl der großen (a_{211}/h_{KIT}) als auch der kleinen Mesoporendomänen (a_{100^*}/h_{MCM}) sind in Tabelle 4.20 zusammengefasst. Aufgrund der Breite der Reflexe der MCM-41-Phase sowie der Überlagerung mit den Reflexen höherer Ordnung der KIT-6-Phase war es nicht für alle Transformationsprodukte dieser Reihe möglich, die Gitterkonstanten und Porenwandstärken der kleinen Mesoporendomänen (a_{100^*}/h_{MCM}) zu bestimmen. Aus dem PXRD von KIT-6-80 kann anhand der acht auftretenden Reflexe, die als (211), (220), (321), (400), (420), (332), (422) und (431) indiziert werden können, zunächst die langreichweitige, kubische Anordnung der Mesoporen im Ausgangssilica-Material bestätigt werden. Im Laufe der Transformation nimmt die Intensität des (211)-Reflexes, der die mesoskopische Ordnung von KIT-6 widerspiegelt, sukzessive ab. Weiterhin wurde zu Beginn der Transformation eine Verschiebung der KIT-6-Reflexe zu höheren 2θ -Werten beobachtet, was besonders anhand des (211)-Reflexes zu erkennen ist (s. Abb. 4.63, Einschub rechts), und was einer Reduktion der entsprechenden Gitterkonstanten von 21.85 nm auf 19.50 nm entspricht (s. Tab. 4.20, Abb. 4.60). Bezogen auf absolute Werte ist das Ausmaß der Kontraktion des bestehenden Porensystems im Fall von KIT-6-80 mit 1.35 nm nahezu doppelt so groß wie die des hexagonalen Pendantes (0.71 nm, SBA-15-80, Tab. 4.12). Allerdings trifft dieser Zusammenhang aufgrund unterschiedlicher Elementarzellen (EZ) der beiden Silica-Phasen (SBA-15: primitive EZ, KIT-6: innenzentrierte EZ) bereits auf die Gitterkonstanten der Ausgangssilica-Materialien zu, sodass das prozentuale Kontraktionsausmaß von 6.5 % für KIT-6-80 mit dem von SBA-15-80 (6.8 %) nahezu übereinstimmt. Diese Tatsache unterstützt die zuvor aufgestellte Hypothese, dass die bei einer wiederholten hydrothermalen Behandlung auftretende Schrumpfung von mesostrukturierten Silica-Phasen ein unabhängig vom/von der Transformationsprozess/-lösung verursachtes Phänomen ist. Wie zuvor bereits in Kapitel 4.3 erwähnt, kann die Kontraktion der Gitterkonstanten auf die Kondensation von Silanolgruppen auf der Porenwandoberfläche sowie auf eine Reorganisation der tetraedrischen SiO_4 -Baueinheiten zurückgeführt werden, die durch die zugeführte thermische Energie induziert wird. Diese Kondensationsreaktionen führen in Kombination mit der Reorganisation der SiO_4 -Baueinheiten schließlich zu einer Art Verdichtung/Verfestigung der immer noch amorphen Porenwände.

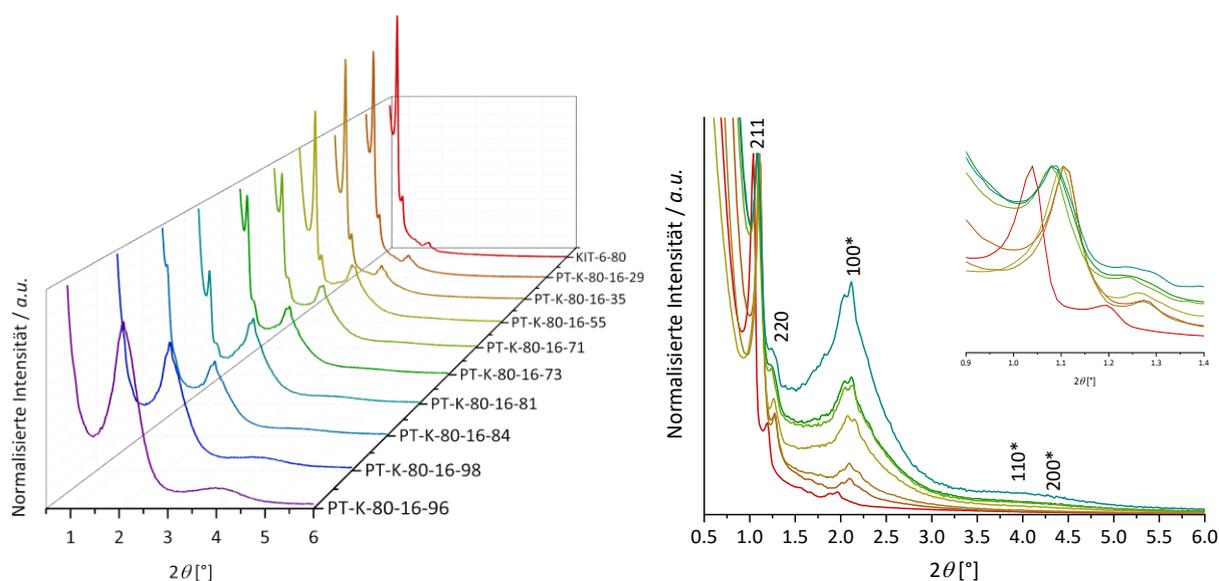


Abbildung 4.63: PXRDs von KIT-6-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$, $0.343 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{C}_{16}\text{TAB}$) transformierten Materialien (PT-K-80-16-29 bis PT-K-80-16-96) in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (220)-Reflex (links) und auf den (211)-Reflex (rechts) der KIT-6-Phase. Der Einschub zeigt die Verschiebung des (211)-Reflexes mit zunehmendem Transformationsgrad der Materialien. Die Reflexe, die der MCM-41-Phase zugeordnet sind, sind mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet.

Im Gegensatz zu den Transformationsprodukten von SBA-15-80 (PT-S-80-16-32 bis PT-S-80-16-95, Abb. 4.39, rechts, Tab. 4.12) kommt es im Fall der entsprechenden Materialien von KIT-6-80 allerdings nach anfänglicher Kontraktion zu einer erneuten Expansion des Systems, was anhand der Verschiebung der KIT-6-Reflexe zu niedrigeren 2θ -Werten ersichtlich ist (PT-K-80-16-71 bis PT-K-80-16-81, Abb. 4.63, Einschub rechts), und was einer Vergrößerung der entsprechenden Gitterkonstanten von 19.50 nm auf 20.06 nm entspricht (s. Tab. 4.20, Abb. 4.60). Das Ausmaß der Expansion ist mit 0.56 nm vergleichsweise groß, führte jedoch nicht zu der ursprünglichen Größe der Gitterkonstanten des Ausgangssilica-Materials zurück. Ein ähnliches Phänomen, ebenfalls begleitet von einer Vergrößerung der Porengröße, wurde bereits während der pseudomorphen Transformation von SBA-15-140 beobachtet (s. Kapitel 4.4.3); die zugrundeliegende Ursache für diese nach anfänglicher Kontraktion auftretende Expansion der Gitterkonstanten bleibt auch an dieser Stelle weiterhin unaufgeklärt. Auffällig ist jedoch, dass dieses Phänomen im Zuge der Transformation hauptsächlich bei großporigen Materialien und Systemen mit erhöhter Zugänglichkeit auftritt.

Im weiteren Verlauf der Transformation wird die Entwicklung weiterer Reflexe beobachtet, die mit den Domänen von MCM-41 in Verbindung gebracht werden können (Abb. 4.63). Die

PXRDs von PT-K-80-16-81 und PT-K-80-16-84 zeigen Reflexe, die mit der kubischen Phase von KIT-6 ((211), (220), (321), (400), (420), (332), (422) und (431)) und mit der hexagonalen Phase der neu entstandenen MCM-41-Domänen ((100*), (110*) und (200*)) assoziiert werden können. Aufgrund der Überlagerung der (420)-, (332)-, (422)-, (431)-Reflexe mit dem (100*)-Reflex war allerdings keine eindeutige Bestimmung der Gitterkonstanten der MCM-41-Phase möglich (s. Tab. 4.20). Unter Berücksichtigung der entsprechenden Porengrößenverteilung der transformierten Materialien von KIT-6-80 wird deutlich, dass die der kubischen KIT-6-Phase zugeordneten Reflexe nur solange in den PXRDs (Abb. 4.63, links) vorhanden sind, bis die Auswertung der Stickstoff-Isothermen keinen Hinweis mehr auf die Existenz der ursprünglichen Mesoporen gibt (Abb. 4.61, rechts). Dementsprechend weisen die Proben PT-K-80-16-98 und PT-K-80-16-96 lediglich die etwas breiteren (100*)-, (110*)- und (200*)-Reflexe der hexagonalen MCM-41-Phase auf. Das Fehlen sogenannter „Restreflexe“ in den PXRDs der transformierten Proben von KIT-6-80 ist ein wesentlicher Unterschied gegenüber den Transformationsprodukten von SBA-15-80 (PT-S-80-16-94 bis PT-S-80-16-95, Abb. 4.39, links, Tab. 4.12), die auf das Vorhandensein eines nicht-transformierten, für Stickstoff unzugänglichen Kerns von SBA-15 schließen ließen. Die für SBA-15 getroffene Annahme kann aufgrund der fehlenden Reflexe mit ursprünglichem Porenabstand nicht für den Transformationsprozess von KIT-6-80 übernommen werden. Die erhöhte Zugänglichkeit des 3D-Porensystems verhindert daher sehr wahrscheinlich die Entstehung eines unzugänglichen KIT-6-Kerns als mögliches Resultat der kontinuierlich zum inneren Kern hinwachsenden MCM-41-Schicht. Aufgrund der breiten Reflexe der MCM-41-Phase kann allerdings erneut davon ausgegangen werden, dass viele und sehr kleine Domänen mit einer Vielzahl von räumlichen Orientierungen und mit einem geringeren Ordnungsgrad entstanden sind, die im Laufe der Transformation einen zunehmenden Blockierungseffekt auf die ursprüngliche Porosität ausüben. Dies steht auch in sehr guter Übereinstimmung mit der Tatsache, dass die Transformationsgeschwindigkeit stetig abnimmt (Abb. 4.60). Die leichte Degradierung und die weniger ausgeprägte Ordnung der neu gebildeten Phase können ebenfalls auf die rauen Bedingungen während der langen hydrothermalen Behandlung zurückgeführt werden (vgl. PT-M-16-16-97*, Abb. 4.42). Somit wurde nach vollständiger pseudomorpher Transformation von KIT-6 unter Verwendung von C₁₆TAB als SDA ein MCM-41-ähnliches Material erhalten, das eine größere Porenwandstärke und eine geringere Porenanordnung der Mesoporen im

Vergleich zu einem klassischen MCM-41, das über den konventionellen Weg hergestellt wurde, aufweist (s. Tab. 4.20).

Um zu überprüfen, ob analog zu SBA-15 ebenfalls eine Beschleunigung des Transformationsprozesses für KIT-6 möglich ist, wurde unter Beibehalt der Zeitintervalle die Tensidkonzentration der alkalischen Transformationslösung von $0.343 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ auf $0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ reduziert. Die PXRDs von KIT-6-80 und den unter Verwendung einer niedrigeren Tensidkonzentration pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden sind in Abbildung 4.64 dargestellt. Die daraus erhaltenen Gitterkonstanten und Porenwandstärken, sowohl der großen (a_{211}/h_{KIT}) als auch der kleinen Mesoporendomänen (a_{100^*}/h_{MCM}), sind in Tabelle 4.22 zusammengefasst. Unter Betrachtung der PXRDs ergeben sich für die unter Verwendung einer geringeren Tensidkonzentration partiell transformierten Materialien zunächst dieselben Trends bezüglich der Verschiebung der Reflexe der KIT-6-Phase wie für die Materialien, bei deren Transformation eine höhere C_{16}TAB -Konzentration eingesetzt wurde. Im Vergleich zu den Transformationsansätzen mit höherer Tensidkonzentration (Abb. 4.63) erfolgte die Intensitätsabnahme des (211)-Reflexes im Laufe der Transformation unter Verwendung einer niedrigeren Tensidkonzentration jedoch deutlich schneller. Die Ursache für diese abrupte Intensitätsabnahme wird ersichtlich, wenn die entsprechenden Physisorptionsisothermen der transformierten Materialien von KIT-6-80 berücksichtigt werden (Abb. 4.65, links). Unter Verwendung einer niedrigeren Tensidkonzentration kommt es ab einer kurzen Transformationsdauer von 20 Minuten zu einer schnellen Auflösung der bestehenden Porenwände, erkennbar anhand der sukzessiven Abnahme und Verschiebung des Kapillarkondensationsschrittes hin zu größeren Relativdrücken. Die zugehörigen Porengrößenverteilungen (Abb. 4.65, rechts) spiegeln die rapide Degradation des primären Porensystems von KIT-6 unter Verwendung einer niedrigeren Tensidkonzentration wider, welche die abrupte Intensitätsabnahme des (211)-Reflexes innerhalb der entsprechenden PXRDs erklärt. Interessant ist, dass das Auftreten der der kubischen KIT-6-Phase zugeordneten Reflexe weiterhin nur solange in den PXRDs der transformierten Materialien (Abb. 4.64, links) mit der Anwesenheit ursprünglicher Mesoporen korreliert (Abb. 4.65, links). Dementsprechend weisen auch die Proben PT-K-80-16-99* und PT-K-80-16-97* lediglich die etwas breiteren (100*)-, (110*)- und (200*)-Reflexe der hexagonalen MCM-41-Phase auf. Diese Tatsache unterstützt die zuvor aufgestellte Hypothese, dass sich aufgrund der erhöhten

Zugänglichkeit des 3D-Porensystems kein unzugänglicher Kern aus ursprünglichen KIT-6-Poren bildet.

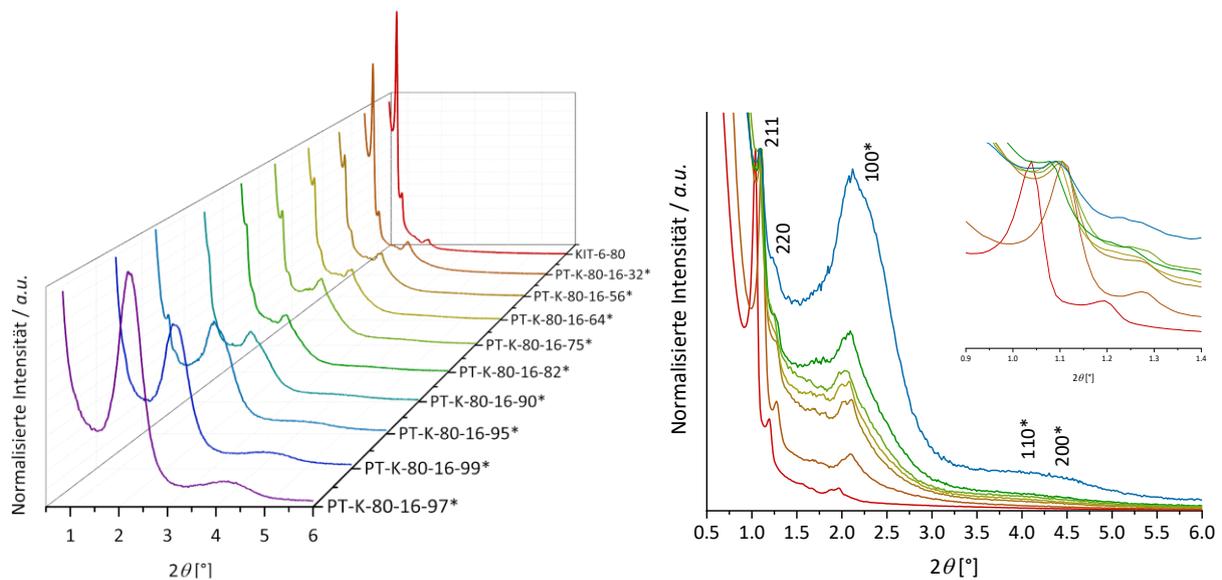


Abbildung 4.64: PXRDs von KIT-6-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_{16}\text{TAB}$) transformierten Materialien (PT-K-80-16-32* bis PT-K-80-16-97*) in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (220)-Reflex (links) und auf den (211)-Reflex (rechts) der KIT-6-Phase. Der Einschub zeigt die Verschiebung des (211)-Reflexes mit zunehmendem Transformationsgrad der Materialien. Die Reflexe, die der MCM-41-Phase zugeordnet sind, sind mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet.

Tabelle 4.22: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD und N_2 -Physisorption von KIT-6-80, MCM-41- C_{16}^* und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_{16}\text{TAB}$) transformierten Materialien (PT-K-80-16-32* bis PT-K-80-16-97*).

Probenbezeichnung	Transformationszeit	d_{211}/d_{100^*} [nm]	a_{211}/a_{100^*} [nm]	$D_{\text{KIT}}/D_{\text{MCM}}$ [nm]	$h_{\text{KIT}}/h_{\text{MCM}}$ [nm]	S_{BET} [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$]	V_{Pore} [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$]	V_{Mikro} [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$]
KIT-6-80	/	8.51 / -	20.85 / -	6.8 / -	3.34 / -	820	1.05	0.039
PT-K-80-16-32*	10 min	7.98 / -	19.55 / -	6.7 / 3.4–4.5	2.97 / -	627	0.714	-
PT-K-80-16-56*	20 min	8.02 / -	19.64 / -	> 6.5 / 3.9	< 3.10 / -	696	0.746	-
PT-K-80-16-64*	40 min	8.06 / -	19.74 / -	> 6.5 / 4.0	< 3.13 / -	699	0.767	-
PT-K-80-16-75*	60 min	8.11 / -	19.87 / -	- / 3.9	- / -	712	0.773	-
PT-K-80-16-82*	90 min	8.23 / -	20.16 / -	- / 4.0	- / -	723	0.780	-
PT-K-80-16-90*	3 h	- / -	- / -	- / 4.0	- / -	749	0.792	-
PT-K-80-16-95*	6 h	8.20 / -	20.09 / -	- / 4.0	- / -	838	0.800	-
PT-K-80-16-99*	24 h	- / 4.01	- / 4.63	- / 4.0	- / 0.63	938	0.813	-
PT-K-80-16-97*	7 d	- / 3.98	- / 4.60	- / 4.0	- / 0.60	991	0.849	-
MCM-41- C_{16}^*	/	- / 4.19	- / 4.84	- / 4.3	- / 0.54	1026	0.959	-

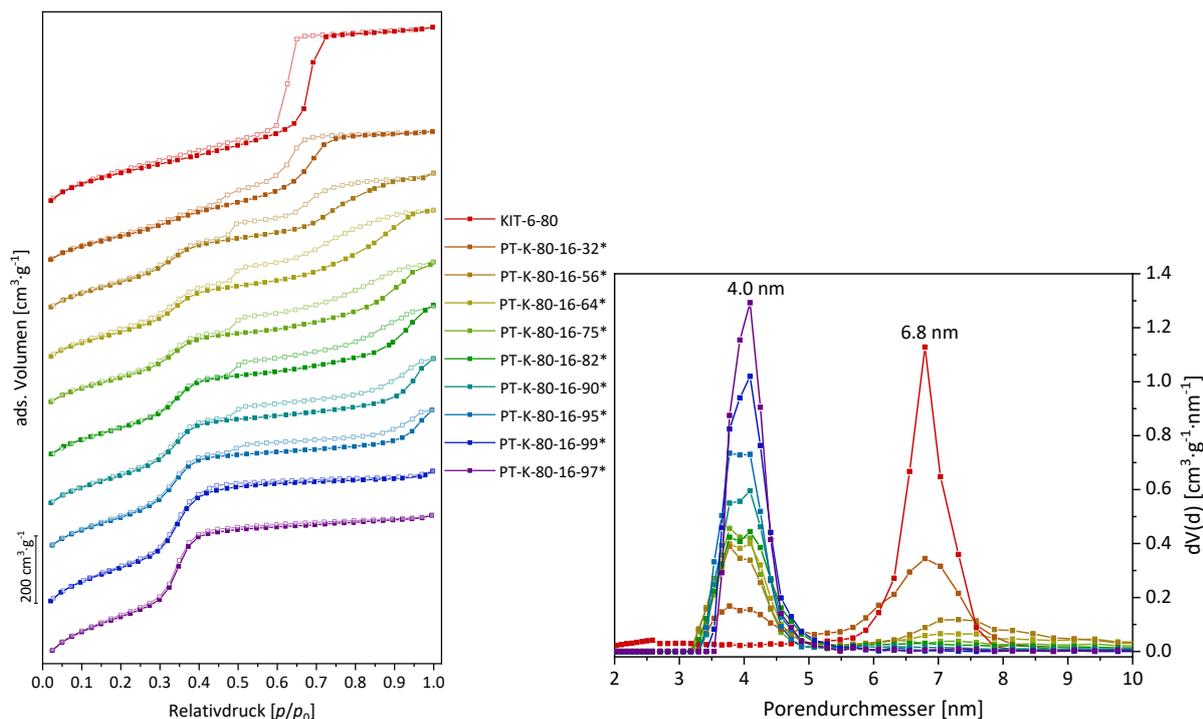


Abbildung 4.65: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von KIT-6-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH, $0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ C₁₆TAB) transformierten Materialien (PT-K-80-16-32* bis PT-K-80-16-97*).

Im Gegensatz zu den Transformationsprodukten von SBA-15-80 (PT-S-80-16-81* bis PT-S-80-16-96*, Tab. 4.14) bewirkt eine Reduzierung der C₁₆TAB-Konzentration innerhalb der verwendeten Transformationslösung also keine Beschleunigung des Transformationsprozesses von KIT-6-Silica-Phasen, da die Materialien unabhängig von der gewählten Tensidkonzentration ähnliche Transformationsgrade aufweisen. Aufgrund der rapiden Degradation des bestehenden Porensystems können unter Verwendung der gewählten Reaktionsparameter und mit Ausnahme von PT-K-80-16-32* (Abb. 4.65, rechts) allerdings keine bimodalen Transformationsprodukte erhalten werden. Bis auf eine geringfügig kleinere Mesoporengröße der MCM-41-Domänen und einer damit verbundenen leicht höheren spezifischen BET-Oberfläche bzw. einem kleineren Porenvolumen unterscheiden sich die Proben PT-K-80-16-96 (Tab. 4.20) und PT-K-80-16-97* (Tab. 4.22), die jeweils nach einer Transformationsdauer von 7 Tagen erhalten wurde, kaum. Im Fall von KIT-6 scheint eine höhere Tensidkonzentration innerhalb der Transformationslösung zu einer Stabilisierung/Aufrechterhaltung des ursprünglichen Porensystems zu führen. Gegenüber dem 2D-Porensystem von SBA-15 kann das 3D-Porensystem von KIT-6 aufgrund der erhöhten Zugänglichkeit einzelne Tensidmoleküle leichter dazu

bewegen, ins Poreninnere zu diffundieren und dort durch attraktive Wechselwirkungen zunächst die Porenwandauflösung zu verzögern. Kombiniert man die bisherigen Ergebnisse zur pseudomorphen Transformation von KIT-6, so ist ersichtlich, dass die Porengeometrie des Ausgangssilica-Materials einen entscheidenden Einfluss auf die Porenstruktur der transformierten Materialien ausübt.

4.5.2 Variation der Alkylkettenlänge des SDA

Um zunächst den Einfluss des SDA auf den Transformationsprozess näher zu beleuchten und um Silica-Materialien mit hierarchischer Struktur aus unterschiedlichen Porengeometrien und -größen zu erhalten, wurden neben dem zuvor eingesetzten C_{16} TAB die Tenside C_{12} TAB, C_{14} TAB und C_{18} TAB in der pseudomorphen Transformation von KIT-6 als SDA eingesetzt. Bis auf die Anpassung der Tensidkonzentration an das jeweilige SDA wurde weder an der Syntheseabfolge (s. Abb. 4.28) noch an den gewählten Zeitintervallen etwas verändert. Die Auswirkung der Variation der Alkylkettenlänge des SDA auf die Transformationsprodukte bzw. den -prozess wird im Folgenden exemplarisch anhand der mit C_{12} TAB transformierten Silica-Materialien diskutiert. Die entsprechenden Produkte aus der pseudomorphen Transformation von KIT-6-80 mit C_{14} TAB und C_{18} TAB sind im Anhang (s. Kapitel 10.2.4) hinterlegt. Alle Transformationsprodukte wurden in Bezug auf ihre Porenstruktur eingehend mittels Stickstoff-Physisorption und PXRD charakterisiert und jeweils mit dem entsprechenden MCM-41-Material (MCM-41- C_{12} , MCM-41- C_{14} oder MCM-41- C_{18}) verglichen. Die aus den beiden Charakterisierungsmethoden gewonnenen textuellen Eigenschaften der verschiedenen Silica-Materialien vor und nach der (partiellen) Transformation mit C_{12} TAB sind in Tabelle 4.23 zusammengefasst. Zusätzlich ist in Abbildung 4.66 die zeitliche Entwicklung einiger ausgewählter Porositätsparameter von KIT-6-80 im Zuge der pseudomorphen Transformation dargestellt.

Ausgehend von KIT-6-80 als Ausgangssilica-Material und seiner zeitaufgelösten pseudomorphen Transformation, bei der unter Verwendung einer Transformationslösung mit definierter C_{12} TAB-Konzentration ($0.350 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) und konstantem pH-Wert von 12.9 ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH) sowie einer Synthesetemperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ zunächst Zeitintervalle von 10 Minuten bis 24 Stunden gewählt wurden, konnte eine Reihe partiell transformierter Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden (PT-K-80-12-15 bis PT-K-80-12-96, s. Tab. 4.23) erhalten werden. Anschließend wurde die Dauer der pseudomorphen Trans-

formation von KIT-6-80 auf 7 Tage erhöht, um eine vollständige Transformation in MCM-41 zu erzielen (PT-K-80-12-95, s. Tab. 4.23). In diesem Fall war es dabei nicht notwendig, die gewählte Tensidkonzentration herabzusetzen.

Tabelle 4.23: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD und N₂-Physisorption von KIT-6-80, MCM-41-C₁₂ und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.350 mol·L⁻¹ C₁₂TAB) transformierten Materialien (PT-K-80-12-15 bis PT-K-80-12-95).

Probenbezeichnung	Transformationszeit	d_{211} / d_{100}^* [nm]	a_{211} / a_{100}^* [nm]	D_{KIT} / D_{MCM} [nm]	h_{KIT} / h_{MCM} [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{Pore} [cm ³ ·g ⁻¹]	V_{Mikro} [cm ³ ·g ⁻¹]
KIT-6-80	/	8.45 / -	20.70 / -	7.0 / -	3.19 / -	802	0.998	0.028
PT-K-80-12-15	10 min	8.17 / -	20.01 / -	6.7 / -	3.12 / -	654	0.824	-
PT-K-80-12-30	20 min	8.10 / -	19.84 / -	6.6 / 2.6–3.5	3.11 / -	756	0.782	-
PT-K-80-12-35	40 min	8.06 / -	19.74 / -	6.7 / 3.1	3.04 / -	816	0.761	-
PT-K-80-12-40	60 min	8.19 / -	20.06 / -	6.8 / 3.1	3.09 / -	902	0.751	-
PT-K-80-12-54	90 min	8.10 / -	19.84 / -	7.0 / 3.2	2.92 / -	1051	0.720	-
PT-K-80-12-65	3 h	8.07 / -	19.77 / -	7.2 / 3.2	2.79 / -	1110	0.744	-
PT-K-80-12-69	6 h	- / 3.52	- / 4.06	7.2 / 3.2	- / 0.86	1143	0.759	-
PT-K-80-12-96	24 h	- / 3.53	- / 4.08	- / 3.2	- / 0.88	1154	0.766	-
PT-K-80-12-95	7 d	- / 3.52	- / 4.06	- / 3.4	- / 0.66	1274	0.767	-
MCM-41-C ₁₂	/	- / 3.37	- / 3.89	- / 3.4	- / 0.49	1026	0.763	-

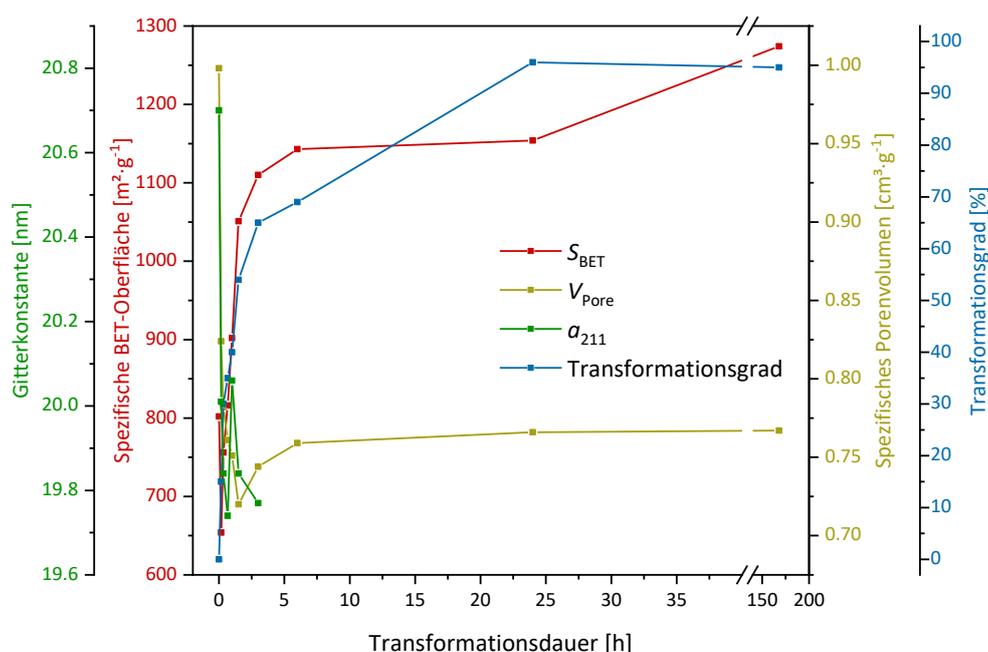


Abbildung 4.66: Zeitliche Entwicklung ausgewählter Porositätsparameter (spezifische BET-Oberfläche, spezifisches Porenvolumen, Gitterkonstante und Transformationsgrad) von KIT-6-80 im Zuge der pseudomorphen Transformation in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.350 mol·L⁻¹ C₁₂TAB).

Untersuchung mittels Gasphysorption

In Abbildung 4.67 sind die Stickstoff-Physorptionsisothermen und die dazugehörige Porengrößenverteilungen von KIT-6-80 und den unter Verwendung von $C_{12}TAB$ pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden dargestellt.

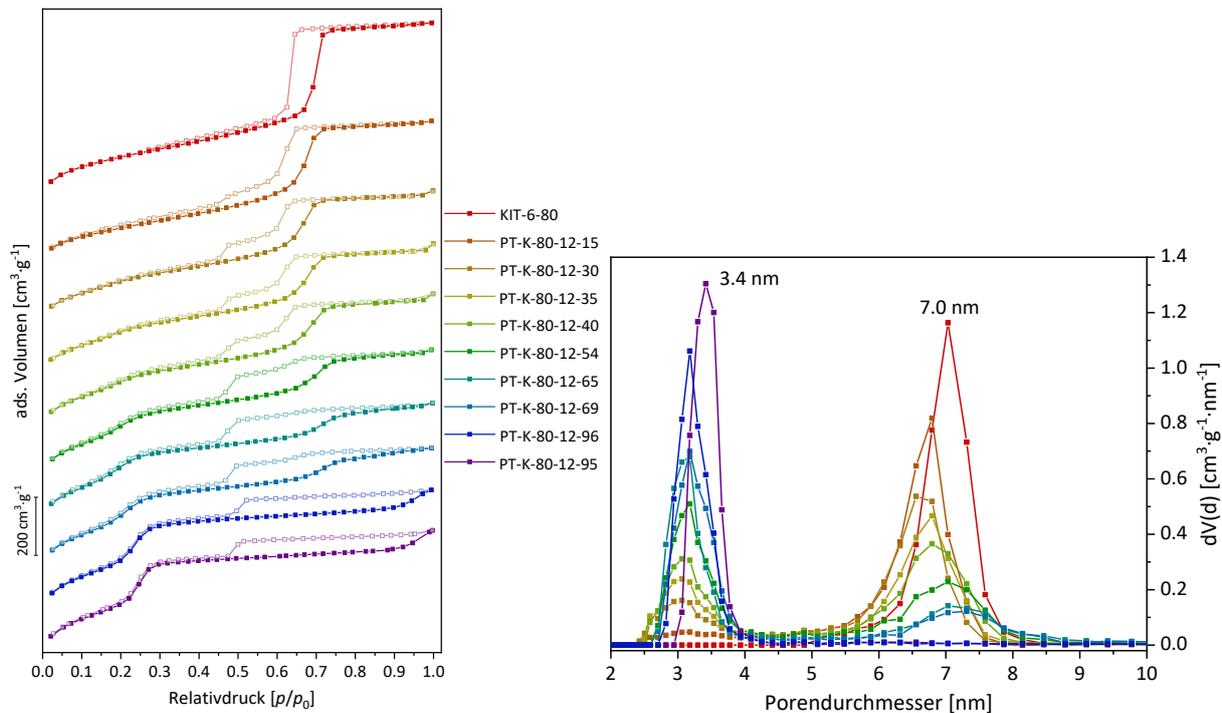


Abbildung 4.67: Stickstoff-Physorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von KIT-6-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0.350 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_{12}\text{TAB}$) transformierten Materialien (PT-K-80-12-15 bis PT-K-80-12-95).

Für alle partiell transformierten Materialien ergeben sich bis auf folgende Ausnahmen dieselben Trends innerhalb der Stickstoff-Adsorptionsisothermen, wie für die zuvor diskutierten Produkte aus der Transformation von KIT-6-80 mit $C_{16}TAB$ (Abb. 4.61):

- 1.) Der zweite Kapillarkondensationsschritt, der im Laufe der Transformation neben dem der ursprünglichen Mesoporen ($p/p_0 = 0.70$) innerhalb der Stickstoff-Adsorptionsisotherme auftritt, erfolgt aufgrund kleinerer MCM-41-Poren bei niedrigeren Relativedrücken ($p/p_0 = 0.25$ ($C_{12}TAB$) im Vergleich zu $p/p_0 = 0.37$ ($C_{16}TAB$)).
- 2.) Die Isotherme der Probe PT-K-80-12-95 entspricht bis zu einem Relativedruckbereich von $p/p_0 = 0.40$ der IUPAC Typ-IV(b)-Isotherme und weist im Gegensatz zu PT-K-80-12-96 nach einer Transformationsdauer von 7 Tagen demnach keine H1-Hysterese auf. Im

oberen Relativdruckbereich besitzt die Isotherme der Probe PT-K-80-12-95 jedoch eine ausgeprägte H2(a)-Hysterese, die bislang bei keinem vergleichbaren Transformationsprodukt auftrat. Die spontane Zunahme des adsorbierten Volumens im Relativdruckbereich über $p/p_0 = 0.95$ spricht für eine unspezifische Kondensation des Adsorptivs in interpartikulären Zwischenräumen und erinnert bis auf das Auftreten der breiten H2(a)-Hysterese an den Isothermenverlauf der zuvor diskutierten MCM-41-Referenzmaterialien (s. Abb. 4.2). Im Fall der Probe PT-K-80-12-95 deutet die H2(a)-Hysterese auf eine Blockierung größerer Porenräume hin, die sich schlagartig durch Kavitation bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.49$ entleeren. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass selbst bei klassischen MCM-41-Materialien das Auftreten einer H2(a)-Hysterese kein seltenes Phänomen ist. Vor allem kleinporige Vertreter (3.5–4.2 nm) dieser Materialklasse spiegeln die Entleerung interpartikulärer Zwischenräume durch Kavitation anhand einer breiten H2(a)-Hysterese in den Isothermenverläufen wider.^[206]

Mit der Ausnahme, dass das spezifische Porenvolumen der verschiedenen Transformationsprodukte von KIT-6-80 mit C₁₂TAB bis zu einer Dauer von 90 Minuten eine sukzessive Reduktion erfährt (Abb. 4.66), zeigen sich unter Betrachtung der Porositätsparameter analog zu den Transformationsprodukten von KIT-6-80 mit C₁₆TAB (s. Tab. 4.20, Abb. 4.60) dieselben Zusammenhänge. Neben dem Verlust der Mikroporosität kann die Abnahme des spezifischen Porenvolumens der transformierten Materialien mit der kontinuierlichen Umstrukturierung der primären Porosität von KIT-6-80 in eine kleinporigere Struktur von MCM-41 in Verbindung gebracht werden.

Werden alle vollständig transformierten Produkte von KIT-6-80 unter Verwendung der verschiedenen SDAs in Bezug auf ihre porösen Eigenschaften (Porengröße, spezifische Oberfläche und Porenvolumen) mit den entsprechenden klassischen MCM-41-Materialien verglichen (PT-K-80-12-95 mit MCM-41-C₁₂, Tab. 4.23; PT-K-80-14-96 mit MCM-41-C₁₄, Tab. 10.7; PT-K-80-16-97* mit MCM-41-C₁₆^{*}, Tab. 4.22; PT-K-80-18-95 mit MCM-41-C₁₈, Tab. 10.8), so übertreffen die Porositätswerte der Transformationsprodukte mit Ausnahme von PT-K-80-16-97* die der klassischen Pendanten. In Abbildung 4.68 sind die normalisierten Stickstoff-Adsorptionszweige und die zugehörigen Porengrößenverteilungen von KIT-6-80 sowie den vollständig transformierten Materialien PT-K-80-12-95, PT-K-80-14-96, PT-K-80-16-97* und

PT-K-80-18-95 dargestellt. Aus dem Vergleich der Physisorptionsisothermen aller Transformationsprodukte von KIT-6-80 unter Verwendung der verschiedenen SDAs ergibt sich, dass sich der Kapillarkondensationsschritt des Adsorptivs in den jeweiligen MCM-41-Poren mit abnehmender Alkylkettenlänge des SDA erwartungsgemäß zu niedrigeren Relativdrücken verschiebt, was auf die Entstehung kleinerer Mesoporen zurückzuführen ist. Entsprechend konträr verhält sich das Auftreten bzw. die Breite der H1-Hystereseschleife, die erst ab der für Stickstoff geltenden kritischen Porengröße von etwa 4 nm (s. Kapitel 3.1.2), also für die Transformationsprodukte von KIT-6-80 mit C₁₆TAB (Abb. 4.61) und KIT-6-80 mit C₁₈TAB (Abb. 10.12) auftritt. Aus den einheitlich schmalen Porengrößenverteilungen der verschiedenen Transformationsprodukte geht hervor (s. Abb. 4.68, rechts), dass für alle Materialien nach 7-tägiger Transformation eine monomodale Verteilung von Mesoporen vorliegt. Durch pseudomorphe Transformation von KIT-6 wurden somit mesoporöse Materialien mit Porengrößen zwischen 3.4 nm und 4.4 nm erhalten.

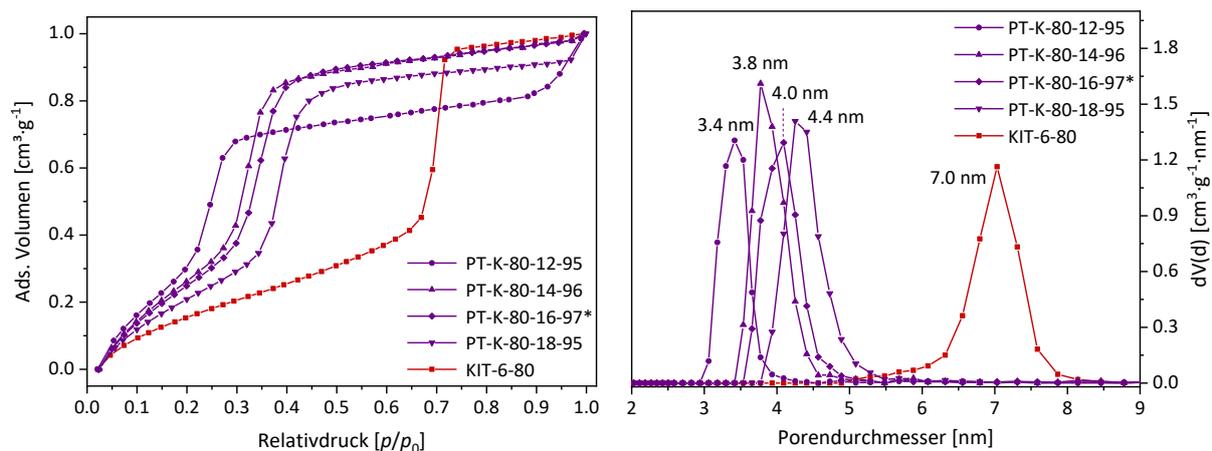


Abbildung 4.68: Normalisierte Stickstoff-Adsorptionszweige (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von KIT-6-80 sowie den vollständig transformierten Materialien PT-K-80-12-95, PT-K-80-14-96, PT-K-80-16-97* und PT-K-80-18-95.

Unter genauer Betrachtung der vorhandenen Porengrößen der mit C₁₂TAB pseudomorph transformierten Materialien (Tab. 4.23), ergeben sich dieselben Trends wie für die zuvor diskutierten Produkte aus der Transformation von KIT-6-80 mit C₁₆TAB (Abb. 4.61). Die Tatsache, dass sowohl die anfängliche Schrumpfung der primären Mesoporen an sich, dessen Ausmaß und die danach auftretende Porenexpansion bereits bei der Transformation von KIT-6-80 mit C₁₆TAB beobachtet wurde, unterstützt die Annahme, dass ungerichtete

Auflösungs- und Rekondensationsprozesse der ursprünglichen Silica-Porenwände von der alkalischen Transformationslösung initiiert werden und unabhängig vom eingesetzten SDA erfolgen.

Im Gegensatz zu den Transformationsprodukten von KIT-6-80 mit C₁₆TAB (Abb. 4.61) kommt es bei den Isothermen der mit C₁₂TAB transformierten Materialien (Abb. 4.67) bereits nach kurzen Transformationszeiten (20 Minuten, PT-K-80-12-30) zur Ausbildung einer prägnanten H5-Hysterese, die ab einer Transformationsdauer von 24 Stunden dann in die zuvor erwähnte H2(a)-Hysterese übergeht. Dabei setzt die schlagartige Entleerung der partiell blockierten KIT-6-Poren der mit C₁₂TAB transformierten Materialien (PT-K-80-12-30 bis PT-K-80-12-69) ebenfalls bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.46\text{--}0.47$ ein, was zu einem abrupten Abfall des adsorbierten Volumens und einem Schließen der Hystereseschleife führt (Abb. 4.67, links). Das bedeutet, dass dieser prägnante Desorptionsschritt unabhängig von der neu erzeugten Mesoporengröße ist, also keinem Entleerungsmechanismus entsprechend einer Porenblockierung folgt. Das Blockierungsmaß der ursprünglichen Mesoporen von KIT-6 ist unter Verwendung eines SDA mit kürzerer Tensidkettenlänge jedoch wesentlich ausgeprägter, was neben der geringeren Porengröße der MCM-41-Phase auch dadurch begründet ist, dass die ursprüngliche Porosität unter den gewählten Reaktionsbedingungen länger erhalten bleibt (vgl. Transformationsgrad nach 6 Stunden (PT-K-80-12-69 und PT-K-80-16-84)). Interessant ist jedoch, dass sich der steile Desorptionsschritt mit zunehmendem Transformationsgrad von 69 % (PT-K-80-12-69) auf 95 % (PT-K-80-12-95), also beim Übergang der H5- ($p/p_0 = 0.46\text{--}0.47$) zur H2(a)-Hysterese ($p/p_0 = 0.48\text{--}0.49$), geringfügig zu höheren Relativdrücken verschiebt. Da dieses Phänomen nicht bei den mit C₁₂TAB transformierten SBA-15-Materialien (Abb. 4.48) beobachtet werden konnte, lässt sich die leichte Verschiebung des Desorptionsschrittes vermutlich auf zwei unterschiedliche, aber durch Kavitation verursachte Desorptionseffekte zurückführen: Einerseits auf die Entleerung partiell blockierter KIT-6-Poren ($p/p_0 = 0.46\text{--}0.47$) und andererseits auf die Entleerung interpartikulärer Zwischenräume ($p/p_0 = 0.48\text{--}0.49$).

Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung

Die PXRDs von KIT-6-80 und den pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden sind in Abbildung 4.69 dargestellt. Die daraus erhaltenen Gitterkonstanten und Porenwandstärken sowohl der großen (a_{211}/h_{KIT}) als auch der kleinen Mesoporendomänen (a_{100^*}/h_{MCM}) sind in Tabelle 4.23 zusammengefasst. Aufgrund der Breite

der Reflexe der MCM-41-Phase auf der einen und der Überlagerung mit den Reflexen höherer Ordnung der KIT-6-Phase auf der anderen Seite, war es nicht für alle Transformationsprodukte dieser Reihe möglich, die Gitterkonstanten und Porenwandstärken der kleinen Mesoporendomänen (a_{100^*}/h_{MCM}) zu bestimmen.

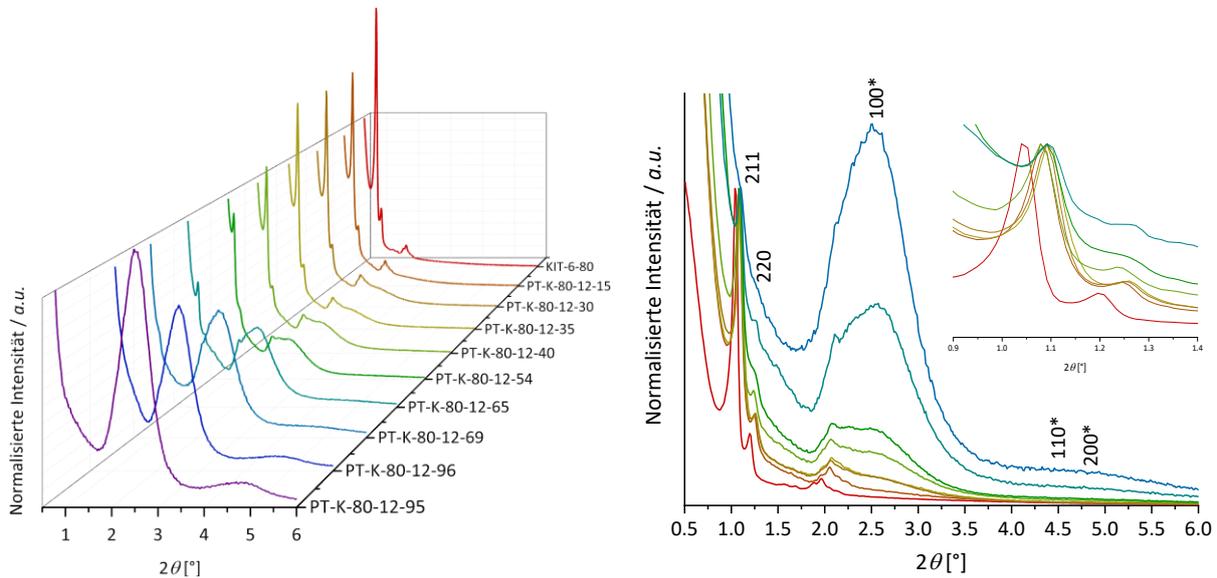


Abbildung 4.69: PXRDs von KIT-6-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0.350 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_{12}\text{TAB}$) transformierten Materialien (PT-K-80-12-15 bis PT-K-80-12-95) in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (220)-Reflex (links) und auf den (211)-Reflex (rechts) der KIT-6-Phase. Der Einschub zeigt die Verschiebung des (211)-Reflexes mit zunehmendem Transformationsgrad der Materialien. Die Reflexe, die der MCM-41-Phase zugeordnet sind, sind mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet.

Für alle partiell transformierten Materialien resultiert in Bezug auf die Intensität der KIT-6-Reflexe derselbe Trend wie für die zuvor diskutierten Produkte aus der Transformation von KIT-6-80 mit C_{16}TAB (Abb. 4.63). Weiterhin ist bis zu einer Transformationsdauer von 40 Minuten ebenfalls eine anfängliche Kontraktion der Gitterkonstanten der transformierten Materialien (PT-K-80-12-15 bis PT-K-80-12-35) anhand einer Verschiebung der KIT-6-Reflexe hin zu größeren 2θ -Werten zu erkennen. Da das Ausmaß der Kontraktion für die Transformationsprodukte von KIT-6-80 mit C_{12}TAB (0.96 nm, Tab. 4.23), C_{14}TAB (0.96 nm, Tab. 10.7) und C_{18}TAB (1.03 nm, Tab. 10.8) nahezu identisch ist, kann die etwas ausgeprägtere Schrumpfung des Systems im Fall der Transformationsprodukte von KIT-6-80 mit C_{16}TAB (1.35 nm, Tab. 4.20) auf geringe Unterschiede in den Porositätsparametern des Ausgangsilica-Materials KIT-6-80 (andere Materialcharge) zurückgeführt werden. Die Tatsache, dass

bis auf die Transformationsprodukte von KIT-6-80 mit C₁₆TAB die Reduktion der Gitterkonstanten an sich als auch ihr Ausmaß unabhängig vom eingesetzten Tensid auftritt, trifft die zuvor getätigte Annahme über die im Zuge von Kondensationsreaktionen von sich auf der Porenwandoberfläche befindlichen Silanolgruppen sowie einer thermisch induzierten Reorganisation der tetraedrischen SiO₄-Baueinheiten verursachte Kontraktion der Gitterkonstanten auch auf die pseudomorphe Transformation von KIT-6 zu.

Analog zu den Transformationsprodukten von KIT-6-80 mit C₁₆TAB (Abb. 4.63) kommt es im Fall der entsprechenden Materialien von KIT-6-80 mit C₁₂TAB nach anfänglicher Kontraktion ebenfalls zu einer erneuten Expansion des Systems, was anhand der Verschiebung der KIT-6-Reflexe zu niedrigeren 2 θ -Werten ersichtlich ist (Abb. 4.69, Einschub rechts) und was einer Vergrößerung der entsprechenden Gitterkonstanten von 19.74 nm auf 20.06 nm entspricht (s. Tab. 4.23, Abb. 4.66). Das Ausmaß der Expansion von 0.32 nm ist verglichen mit den Transformationsprodukten von KIT-6-80 und C₁₆TAB (0.56 nm) zwar etwas geringer, lag für die anderen Transformationsprodukte von KIT-6-80 mit C₁₄TAB (s. Tab. 10.7) und C₁₈TAB (s. Tab. 10.8) jedoch im gleichen Größenbereich. Angesichts dessen, dass die Expansion der Gitterkonstanten an sich als auch ihr Ausmaß unabhängig vom eingesetzten Tensid auftritt (mit Ausnahme von den mit C₁₆TAB transformierten Materialien), kann zumindest das SDA als zugrundeliegende Ursache für dieses Phänomen ausgeschlossen werden.

Im weiteren Verlauf der Transformation wird analog zu den Transformationsprodukten von KIT-6-80 mit C₁₆TAB (Abb. 4.63) die Entwicklung weiterer Reflexe beobachtet, die mit den Domänen von MCM-41 assoziiert werden können (Abb. 4.69). Unter Berücksichtigung der entsprechenden Porengrößenverteilung der transformierten Materialien von KIT-6-80 wird deutlich, dass die der kubischen KIT-6-Phase zugeordneten Reflexe nur solange in den PXRDs (Abb. 4.69, links) vorhanden sind, bis die Auswertung der Stickstoff-Isothermen keinen Hinweis mehr auf die Existenz der ursprünglichen Mesoporen gibt (Abb. 4.67, rechts). Dementsprechend weisen die Proben PT-K-80-12-96 und PT-K-80-12-95 lediglich die etwas breiteren (100*)-, (110*)- und (200*)-Reflexe der hexagonalen MCM-41-Phase auf. Die zuvor erwähnte, spontane Zunahme des adsorbierten Volumens im Relativdruckbereich über $p/p_0 = 0.95$ kann aufgrund der fehlenden Reflexe mit ursprünglichem Porenabstand in den PXRDs der Proben PT-K-80-12-96 und PT-K-80-12-95 keiner ursprünglichen Porosität von KIT-6 zugeordnet werden, sondern ist als intrinsisches Merkmal der pseudomorphen Trans-

formation von KIT-6 unter Verwendung von C_{12} TAB als SDA wahrscheinlich der Bildung und Blockierung von interpartikulären Zwischenräumen geschuldet.

Werden die PXRDs aller vollständig transformierten Produkte von KIT-6-80 unter Verwendung der verschiedenen SDAs (PT-K-80-12-95, PT-K-80-14-96, PT-K-80-16-97* und PT-K-80-18-95) untereinander verglichen (Abb. 4.70), so ist ersichtlich, dass sich die Reflexlagen der MCM-41-Phase mit zunehmender Alkylkettenlänge des SDA erwartungsgemäß zu kleineren 2θ -Werten verschieben, was auf eine größere Gitterkonstante im Zuge der Entstehung größerer Mesoporen zurückzuführen ist. Weiterhin sind die Reflexe der verschiedenen MCM-41-Phase für alle Transformationsprodukte etwas verbreitert, weshalb erneut davon ausgegangen werden kann, dass viele und sehr kleine MCM-41-Domänen mit einer Vielzahl von räumlichen Orientierungen und mit einem geringeren Ordnungsgrad entstanden sind. Die leichte Degradierung und die weniger ausgeprägte Ordnung der neu gebildeten Phasen können ebenfalls auf die rauen Bedingungen während der langen hydrothermalen Behandlung zurückgeführt werden (vgl. PT-M-16-16-97*, Abb. 4.42).

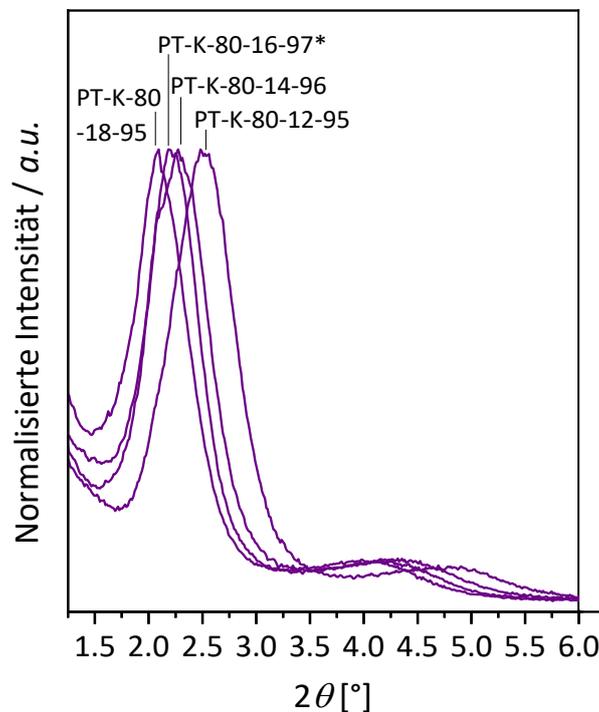


Abbildung 4.70: PXRDs von den vollständig transformierten Materialien PT-K-80-12-95, PT-K-80-14-96, PT-K-80-16-97* und PT-K-80-18-95 in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (100*)-Reflex der MCM-41-Phase.

In der vorliegenden Arbeit konnte durch Variation der Alkylkettenlänge des Tensids und einer präzisen Einstellung des Transformationsgrades der jeweiligen Produkte durch zeitaufgelöste Transformation von KIT-6 belegt werden, dass sowohl die anfängliche Reduktion als auch die später einsetzende Vergrößerung der primären KIT-6-Porengröße unabhängig vom verwendeten SDA erfolgt. Die unabhängig vom eingesetzten Tensid auftretende Verlangsamung der Transformationsrate unterstützt weiterhin die Hypothese von sich auf der äußeren Partikeloberfläche ausbildenden MCM-41-Domänen, die im Laufe der Transformation kontinuierlich zum Zentrum der Partikel hinwächst und zu einer Grenzschicht aus partiell blockierten Mesoporen führt. Aufgrund der erhöhten Zugänglichkeit der primären Mesoporen durch das 3D-Porennetzwerk erfolgt die Blockierung der ursprünglichen Porosität weniger intrinsisch, sondern hauptsächlich durch MCM-41-Domänen mit diversen räumlichen Orientierungen auf der Partikeloberfläche.

Unter Berücksichtigung des derzeitigen Kenntnisstandes konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch zeitaufgelöste pseudomorphe Transformationen und unter Verwendung von SDAs mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen erstmals sowohl partielle als auch vollständige Transformationen von KIT-6 in MCM-41-ähnliche Materialien mit unterschiedlichen Mesoporendurchmessern erzielt werden.

4.5.3 Variation des Mesoporendurchmessers von KIT-6

Um den Einfluss der Silica-Quelle auf den Transformationsprozess näher zu betrachten und um Silica-Materialien mit hierarchischer Struktur aus unterschiedlichen Porengrößen zu erhalten, wurden neben dem zuvor eingesetzten KIT-6-80 die Materialien KIT-6-100, KIT-6-120 und KIT-6-140 als Ausgangssilica in der pseudomorphen Transformation unter Verwendung von C₁₆TAB als SDA eingesetzt. Die Auswirkung der Variation des Mesoporendurchmessers und der daraus resultierenden unterschiedlichen Porenwandstärken im Ausgangssilica-Material auf die Transformationsprodukte bzw. den -prozess wird im Folgenden exemplarisch anhand der transformierten Materialien von KIT-6-140 diskutiert. Die entsprechenden Produkte aus der pseudomorphen Transformation von KIT-6-100 und KIT-6-120 mit C₁₆TAB sind im Anhang (s. Kapitel 10.2.5) hinterlegt. Alle Transformationsprodukte wurden in Bezug auf ihre Porenstruktur eingehend mittels Stickstoff-Physisorption und PXRD charakterisiert und mit MCM-41-C₁₆* als klassisches MCM-41-Material verglichen. Die aus den beiden Charakterisierungsmethoden gewonnenen textuellen Eigenschaften der verschiedenen

Silica-Materialien vor und nach der (partiellen) Transformation von KIT-6-140 sind in Tabelle 4.24 zusammengefasst. Zusätzlich ist in Abbildung 4.71 die zeitliche Entwicklung einiger ausgewählter Porositätsparameter von KIT-6-140 im Zuge der pseudomorphen Transformation dargestellt.

Tabelle 4.24: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD und N₂-Physisorption von KIT-6-140, MCM-41-C₁₆* und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₆TAB) transformierten Materialien (PT-K-140-16-1* bis PT-K-140-16-95*).

Probenbezeichnung	Transformationszeit	d_{211}/d_{100}^* [nm]	a_{211}/a_{100}^* [nm]	D_{KIT}/D_{MCM} [nm]	h_{KIT}/h_{MCM} [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{Pore} [cm ³ ·g ⁻¹]	V_{Mikro} [cm ³ ·g ⁻¹]
KIT-6-140	/	9.57 / -	23.44 / -	10.1 / -	2.53 / -	517	1.44	-
PT-K-140-16-1*	10 min	9.06 / -	22.19 / -	8.1–12.9 / -	3.13–0.73 / -	580	1.40	-
PT-K-140-16-15*	20 min	8.94 / -	21.90 / -	8.1–12.9 / 4.2	3.03–0.63 / -	646	1.25	-
PT-K-140-16-35*	40 min	9.01 / -	22.07 / -	8.1–12.9 / 4.1	3.09–0.69 / -	748	1.21	-
PT-K-140-16-48*	60 min	9.03 / -	22.12 / -	8.1–12.9 / 4.0	3.10–0.70 / -	804	1.16	-
PT-K-140-16-53*	90 min	9.02 / -	22.09 / -	8.1–12.9 / 4.0	3.10–0.70 / -	822	1.11	-
PT-K-140-16-78*	3 h	- / -	- / -	- / 4.0	- / -	881	0.943	-
PT-K-140-16-86*	6 h	- / -	- / -	- / 4.0	- / -	928	0.931	-
PT-K-140-16-96*	24 h	- / 4.15	- / 4.79	- / 4.2	- / 0.59	1023	0.981	-
PT-K-140-16-95*	7 d	- / 4.09	- / 4.72	- / 4.2	- / 0.52	1033	0.964	-
MCM-41-C ₁₆ *	/	- / 4.19	- / 4.84	- / 4.3	- / 0.54	1026	0.959	-

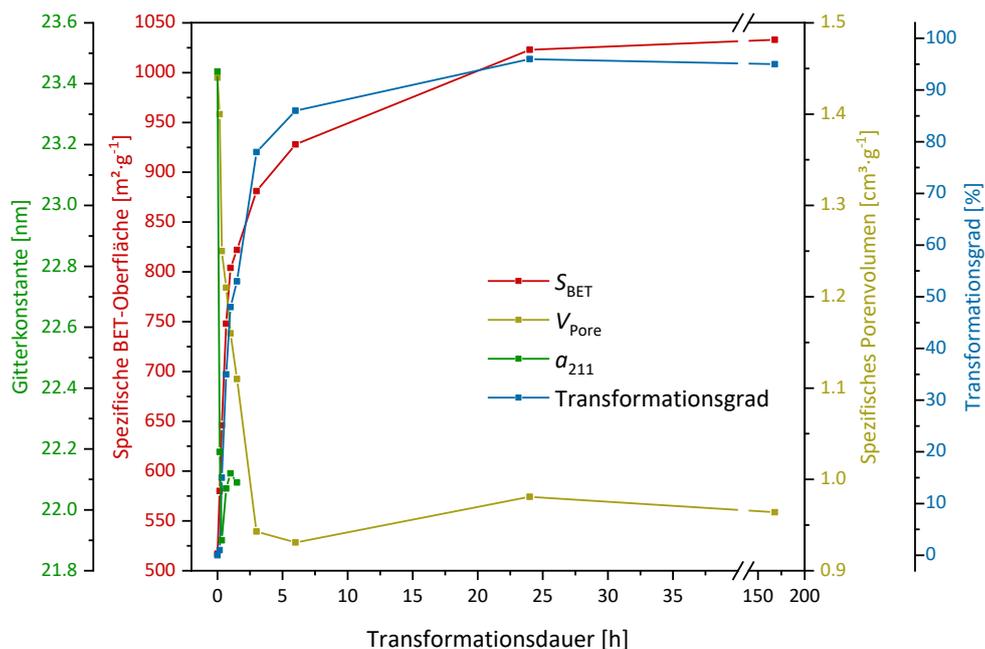


Abbildung 4.71: Zeitliche Entwicklung ausgewählter Porositätsparameter (spezifische BET-Oberfläche, spezifisches Porenvolumen, Gitterkonstante und Transformationsgrad) von KIT-6-140 im Zuge der pseudomorphen Transformation in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_{16}\text{TAB}$).

Untersuchung mittels Gasphysorption

Die Stickstoff-Physorptionisothermen und die dazugehörigen Porengrößenverteilungen von KIT-6-140 und den pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden sind in Abbildung 4.72 dargestellt. KIT-6-140 besitzt erwartungsgemäß eine IUPAC Typ-IV(a)-Isotherme mit einer ausgeprägten H1-Hysterese im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.75\text{--}0.82$. Das Maximum der schmalen Porengrößenverteilung von KIT-6-140 ist um die primären Mesoporen mit einem Durchmesser von 10.1 nm zentriert und zeigt im Vergleich zu KIT-6-80 einen deutlich geringeren Anteil sekundärer, wandinterner Mesoporen zwischen 2.0 und 3.6 nm (Abb. 4.72, rechts). Weiterhin besitzt das Ausgangssilica-Material KIT-6-140 aufgrund der fehlenden Mikroporosität lediglich eine spezifische BET-Oberfläche von $517 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; bedingt durch seine relativ großen primären Mesoporen jedoch ein spezifisches Porenvolumen von $1.44 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ und eine sehr geringe Porenwandstärke von 1.44 nm (Tab. 4.24). Damit gleichen die textuellen Parameter von KIT-6-140 nahezu denen von SBA-15-140 (s. Tab. 4.17), sodass neben dem Einfluss der Porengröße des Ausgangssilica-Materials auch der der Porengeometrie untersucht werden kann.

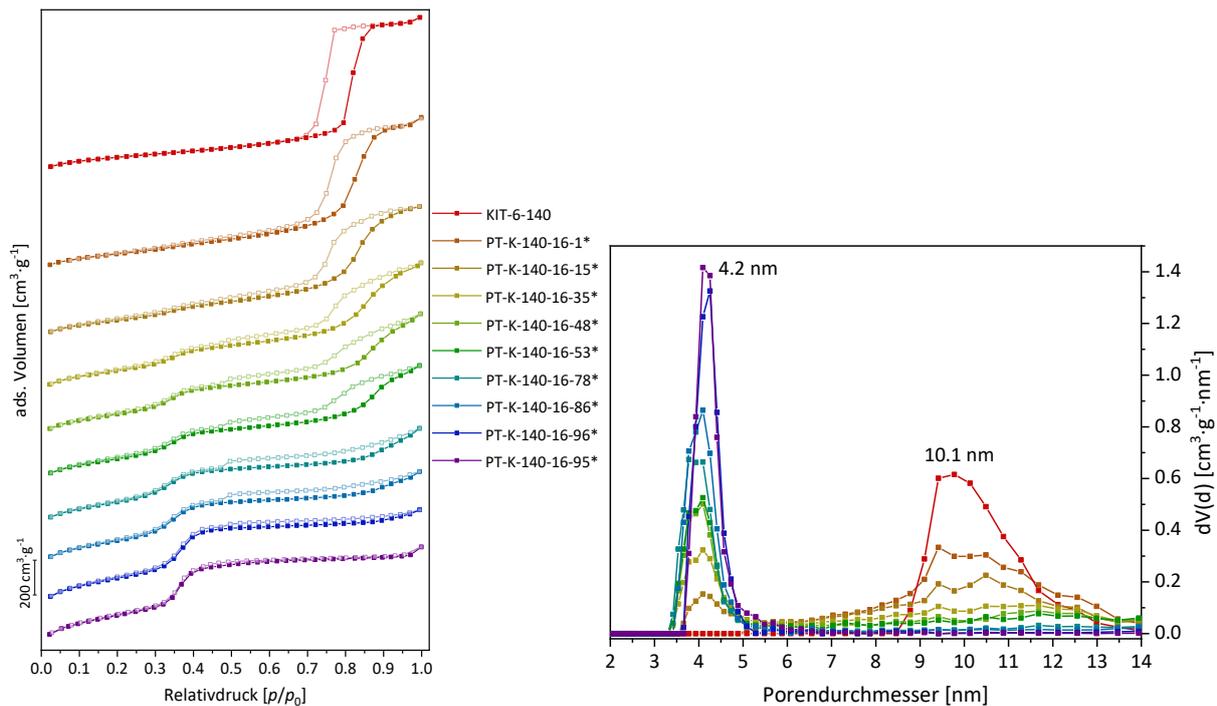


Abbildung 4.72: Stickstoff-Physorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von KIT-6-140 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH, $0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ C_{16} TAB) transformierten Materialien (PT-K-140-16-1* bis PT-K-140-16-95*).

Für alle partiell transformierten Materialien ergeben sich bis auf folgende Ausnahme dieselben Trends innerhalb der Stickstoff-Adsorptionsisothermen, wie für die zuvor diskutierten Produkte aus der Transformation von KIT-6-80 mit C_{16} TAB (Abb. 4.65): Eine präzise Einstellung des Transformationsgrades von KIT-6-140 war über Variation der Synthesedauer zwar möglich, führte aufgrund der vergleichsweise breiten Porengrößenverteilung der ursprünglichen Mesoporen in den Transformationsprodukten aber nicht zur Darstellung von Silica-Materialien mit einer klassischen bimodalen Porengrößenverteilung (PT-K-140-16-15* bis PT-K-140-16-53*, Abb. 4.72, rechts).

Aufgrund der fehlenden Mikroporosität im Ausgangssilica-Material und der kontinuierlichen Insertion von kleineren MCM-41-Poren zeigt sich unter Betrachtung der Porositätsparameter analog zu den Transformationsprodukten von SBA-15-140 und C_{16} TAB (s. Tab. 4.17) eine kontinuierliche Zunahme der BET-Oberfläche (Abb. 4.71). Das spezifische Porenvolumen der verschiedenen Transformationsprodukte erfährt infolge der kontinuierlichen Auflösung der ursprünglichen Porenwände von KIT-6-140 und deren Rekondensation/Umstrukturierung in eine kleinporigere Struktur von MCM-41 bis zu einer Dauer von 6 Stunden entsprechend eine

sukzessive Reduktion (Abb. 4.71). Werden alle Transformationsprodukte, die ausgehend von den verschiedenen KIT-6-Silica-Quellen jeweils nach einer Transformationsdauer von 7 Tagen erhalten wurden, in Bezug auf ihre porösen Eigenschaften (Porengröße, spezifische Oberfläche und Porenvolumen) verglichen (s. Tab. 4.22, 10.9, 10.10 und 4.24), so ist keine direkte Verbindung mit der Silica-Quelle mehr erkenntlich. Alle transformierten Materialien weisen unabhängig vom eingesetzten Ausgangssilica-Material Porositätsparameter ähnlich eines konventionell synthetisierten MCM-41-Materials (MCM-41-C₁₆^{*}) auf oder übertreffen die Werte des klassischen Pendantes sogar.

Aus genauer Betrachtung der vorhandenen Porengrößen der pseudomorph transformierten Materialien von KIT-6-140 wird deutlich, dass sich die Porengrößenverteilung im Anfangsstadium des Transformationsprozesses stark verbreitert, sich der mittlere Durchmesser der primären Mesoporen aber nicht einheitlich zu kleineren Porengrößen verschiebt, wie es bei den entsprechenden Produkten von SBA-15-140 und C₁₆TAB (s. Abb. 4.53) der Fall war. Im Vergleich zu den Transformationsprodukten von KIT-6-80 (s. Tab. 4.22), KIT-6-100 (s. Tab. 10.9) und KIT-6-120 (s. Tab. 10.10) fällt jedoch auf, dass der primäre Porendurchmesser im Zuge der pseudomorphen Transformation mit zunehmender Ursprungsporengröße stärker schrumpft. Während sich die Größe der ursprünglichen Mesoporen von KIT-6-80 um etwa 0.2 nm reduziert, schrumpfen jene von KIT-6-100 um ca. 1.0 nm und jene von KIT-6-120 sogar um 1.3 nm, bevor diese Porengrößen in späteren Stadien der Transformation dann aus der jeweiligen Porengrößenverteilung verschwinden. Interessant an diesem Phänomen ist, dass nicht das jeweilige SDA (s. Kapitel 4.5.2), sondern primär die strukturelle Beschaffenheit des Ausgangssilica-Materials (Porendurchmesser und Porenwandstärke) den Schrumpfungsprozess der primären Mesoporen bestimmt. Unter der zuvor aufgestellten Hypothese, dass ungerichtete Auflösungs- und Rekondensationsprozesse der ursprünglichen Silica-Porenwände undulierte Mesoporen hervorrufen, muss folglich der Grad der Undulation dieser Poren für jedes Ausgangssilica-Material unterschiedlich groß sein. Die zunehmende Reduktion der primären Porengröße der Transformationsprodukte mit steigendem Mesoporendurchmesser bzw. sinkender Porenwandstärke der Silica-Quellen deutet auf die Existenz von Mesoporen mit einem zunehmenden Grad der Undulation hin (s. Abb. 4.54, Kapitel 4.4.3). Aufgrund der sehr geringen Porenwandstärke von KIT-6-140 kommt es bei diesem Material allmählich zu einer vollständigen Auflösung der bestehenden Porenwände, was neben dem zunehmend abflachenden Kapillarkondensationsschritt auch anhand der zunehmend

abflachenden Hysterese im Desorptionszweig bei höheren Relativdrücken innerhalb der Isothermen zu erkennen ist (Abb. 4.72, links).

Die Vergrößerung der KIT-6-Poren ist vermutlich das Resultat einer bevorzugten Porenwandauflösung, bedingt durch die erhöhte Diffusion der alkalischen Transformationslösung durch das 3D-Porensystem. Die verbesserte Zugänglichkeit der ursprünglichen Mesoporen ist wahrscheinlich auch der Grund, weshalb das Auftreten einer charakteristischen H5-Hysterese innerhalb der Isotherme von partiell transformierten Proben zu Beginn der Transformation zunächst ausbleibt (PT-K-140-16-1* bis PT-K-140-16-35*, Abb. 4.72, links) und erst für Materialien beobachtet wird, die nach einer Transformationsdauer von 60 Minuten erhalten werden (PT-K-140-16-48* bis PT-K-140-16-86*). Analog zu den Transformationsprodukten von KIT-6-80 (PT-K-80-16-32* bis PT-SK-80-16-97*, Abb. 4.65) kann das Auftreten einer H5-Hysterese auf eine partielle Blockierung der primären Mesoporen von KIT-6 zurückgeführt werden. Der geringe prozentuale Anteil partiell blockierter KIT-6-Poren, der bei Materialien mit vergleichsweise geringen Transformationsgraden auftritt, deutet auf weniger intrinsisch blockierte KIT-6-Poren hin, die im Zuge ungerichteter Auflösungs- und Rekondensationsprozesse der Silica-Porenwände durch das Einströmen der alkalischen Transformationslösung entstehen. Eine mögliche Ursache für das geringe Ausmaß der intrinsischen Blockierung bei den Transformationsprodukten von KIT-6-140 ist die strukturelle Beschaffenheit des Ausgangsilica-Materials. Gleichzeitig werden die dünnen Porenwände von KIT-6-140 (1.44 nm, s. Tab. 4.24) durch das Einströmen der alkalischen Transformationslösung stellenweise komplett aufgelöst, sodass ein Teil der ursprünglichen Mesoporen für eine intrinsische Blockierung nicht mehr zur Verfügung stehen. Die zuvor erwähnte, kontinuierliche Abnahme des spezifischen Porenvolumens der transformierten Silica-Materialien ausgehend von KIT-6-140 als Silica-Quelle (s. Tab. 4.24) untermauert die Annahme einer bevorzugten Auflösung der dünnen Porenwände und der damit verbundenen Degradierung des Materials. Dadurch, dass das Auftreten einer H5-Hysterese im Zusammenhang mit der Bildung der MCM-41-Domänen steht, kann eine intrinsische Blockierung der ursprünglichen Mesoporen von KIT-6 weitestgehend ausgeschlossen werden. Im Vergleich zum 2D-Porensystem von SBA-15 sorgt das 3D-Porennetzwerk von KIT-6 aufgrund seiner erhöhten Zugänglichkeit für einen geringeren Blockierungsgrad der ursprünglichen Mesoporen.

Obwohl die Zugänglichkeit der Poren für die Transformationslösung bzw. dessen Verteilung im Porensystem gegenüber Ausgangssilica-Materialien mit kleinen Porenvolumina verbessert wäre, scheint ein großes Porenvolumen der Silica-Quelle die Transformation nicht zu beschleunigen, da sich die Transformationsrate mit zunehmender Mesoporengröße im Ausgangssilica-Material reduziert (Abb. 4.73, links). Dieser Trend wurde bereits bei den verschiedenen SBA-15-Silica-Quellen beobachtet (Abb. 4.56, Kapitel 4.4.3) und liegt vermutlich ebenfalls in der abnehmenden Porenwandstärke, der damit verbundenen sinkenden lokalen Silicatkonzentration sowie in längeren Diffusionswegen der aufgelösten Silica-Spezies begründet. Neben der abnehmenden Porenwandstärke könnte die Verlangsamung der Transformation mit zunehmender Mesoporengröße der Silica-Quelle aber auch mit dem abnehmenden Anteil wandinterner Mikro- und Mesoporen erklärt werden, die die Zugänglichkeit der Porenwände in ihrer Tiefe/Dicke verbessern und damit eine anfängliche Diffusion der Transformationslösung durch das bestehende Porensystem begünstigen würden. In Abbildung 4.73 sind die unterschiedlichen Transformationsraten der eingesetzten KIT-6-Silica-Quellen sowohl allein (links) als auch im Vergleich mit den entsprechenden SBA-15-Ausgangssilica-Materialien (rechts) dargestellt.

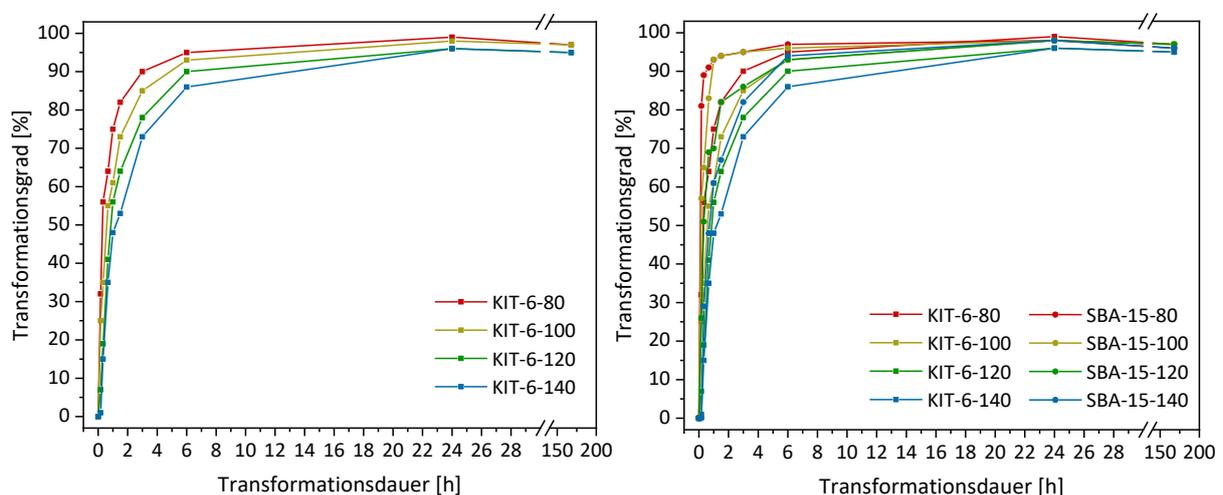


Abbildung 4.73: Graphische Auftragung der Transformationsrate (Transformationsgrad gegen die -dauer) der verschiedenen KIT-6-Silica-Quellen (KIT-6-80 bis KIT-6-140) (links). Graphischer Vergleich der Transformationsraten der verschiedenen SBA-15- und KIT-6-Silica-Quellen (rechts).

Unabhängig von der Mesoporengröße/Porenwandstärke besitzen alle Silica-Quellen zwar den bekannten, asymptotischen Verlauf ihrer Transformationsrate, jedoch unterscheiden sich die

Kurven in Abhängigkeit der Mesoporengröße/Porenwandstärke deutlich in ihren Steigungen, was vor allem aus dem Bereich bis zu einer Transformationsdauer von 6 Stunden hervorgeht. Besonders interessant daran ist, dass alle KIT-6-Silica-Quellen im direkten Vergleich mit ihren hexagonalen Pendanten eine geringere Transformationsrate aufweisen, obwohl die Diffusion der Transformationslösung aufgrund der Dreidimensionalität des Porennetzwerkes für KIT-6 gegenüber SBA-15 erhöht sein müsste. Da die KIT-6- gegenüber den SBA-15-Silica-Materialien weder einheitlich über deutlich kleinere Porenwandstärken, noch über deutlich geringere Mikrovolumina verfügen, können Unterschiede in den Porositätsparametern zumindest nicht die Ursache für die geringere Transformationsrate sein. Vielmehr sollte an dieser Stelle berücksichtigt werden, dass die Transformationsrate in erster Linie vom Transformationsgrad der Silica-Materialien abhängt, dieser jedoch ausschließlich über Physisorptionsmessungen bestimmt wird (s. Kapitel 7.1.1.1) und im Fall der großporigen SBA-15-Materialien (SBA-15-120 und -140, Kapitel 4.4.3) bereits bekannt ist, dass nach der maximalen Reaktionszeit von 7 Tagen keine vollständige Transformation zu MCM-41 erzielt werden kann („Restreflexe“ der SBA-15-Phase in den PXRDs der scheinbar vollständig transformierten Proben), sodass davon auszugehen ist, dass die Transformationsrate von SBA-15-Materialien im Allgemeinen geringer ist als die der kubischen Analoga.

Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung

Die PXRDs von KIT-6-140 und den pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden sind in Abbildung 4.74 dargestellt. Die daraus erhaltenen Gitterkonstanten und Porenwandstärken sowohl der großen (a_{211}/h_{KIT}) als auch der kleinen Mesoporendomänen (a_{100^*}/h_{MCM}) sind in Tabelle 4.24 zusammengefasst. Aufgrund der Breite der Reflexe der MCM-41-Phase sowie der Überlagerung mit den Reflexen höherer Ordnung der KIT-6-Phase war es nicht für alle Transformationsprodukte dieser Reihe möglich, die Gitterkonstanten und Porenwandstärken der kleinen Mesoporendomänen (a_{100^*}/h_{MCM}) zu bestimmen. In Bezug auf die Intensität der KIT-6-Reflexe ergeben sich für alle partiell transformierten Materialien dieselben Trends wie für die zuvor diskutierten Produkte aus der Transformation von KIT-6-80 mit C₁₆TAB (Abb. 4.64). Ab einer kurzen Transformationsdauer von 20 Minuten kommt es zu einer schnellen Auflösung der bestehenden Porenwände, erkennbar anhand der sukzessiven Abnahme und Verschiebung des Kapillarkondensations-schrittes hin zu größeren Relativdrücken. Die zugehörigen Porengrößenverteilungen

(Abb. 4.72, rechts) spiegeln die rapide Degradation des primären Porensystems von KIT-6 wider, welche die abrupte Intensitätsabnahme des (211)-Reflexes innerhalb der entsprechenden PXRDs erklärt. Anhand einer Verschiebung der KIT-6-Reflexe hin zu größeren 2θ -Werten ist gleichzeitig zu erkennen, dass analog zu den zuvor diskutierten Produkte aus der Transformation von KIT-6-80 mit $C_{16}TAB$ (Tab. 4.22) eine anfängliche Kontraktion der Gitterkonstanten der transformierten Materialien (PT-K-140-16-1* bis PT-K-140-16-15*) stattfindet. Da sowohl die Verschiebung der KIT-6-Reflexe an sich als auch ihr Ausmaß unabhängig von der eingesetzten Silica-Quelle auftritt (s. Abb. 4.64, Tab. 4.22; Abb. 10.15, Tab. 10.9; Abb. 10.17, Tab. 10.10 und Abb. 4.74, Tab. 4.24), kann die zuvor getätigte Annahme über die nicht spezifisch vom/von der Transformationsprozess/-lösung verursachte Kondensation von sich auf der Porenwandoberfläche befindlichen Silanolgruppen in Kombination mit der Kontraktion der Gitterkonstanten im Zuge einer thermisch induzierten Reorganisation der tetraedrischen SiO_4 -Baueinheiten weiter untermauert werden. Gleiches gilt für die anschließend eintretende Expansion der Gitterkonstanten, die anhand einer Verschiebung der KIT-6-Reflexe hin zu niedrigeren 2θ -Werten zu erkennen ist. Allerdings ist das Ausmaß der Expansion für die Transformationsprodukte von KIT-6-140 verglichen mit den entsprechenden Produkten der anderen KIT-6-Materialien deutlich geringer. Der Grund hierfür könnte in der sukzessiven Auflösung des bestehenden Porensystems liegen.

Interessant ist, dass trotz der beobachteten Abnahme der Transformationsgeschwindigkeit mit zunehmendem Mesoporendurchmesser der KIT-6-Silica-Quelle (Abb. 4.73) die der kubischen KIT-6-Phase zugeordneten Reflexe weiterhin nur solange in den PXRDs der transformierten Materialien (Abb. 4.74, links) auftreten, bis das Porensystem keine ursprünglichen Mesoporen mehr aufweist (Abb. 4.72, links). Im Gegensatz zu dem entsprechenden Transformationsprodukt von SBA-15-140 (PT-S-140-16-96*, s. Abb. 4.57) weist die Probe PT-K-140-16-95* nur die etwas breiteren (100*)-, (110*)- und (200*)-Reflexe der hexagonalen MCM-41-Phase auf, sodass nach einer Dauer von 7 Tagen eine vollständige Transformation von KIT-6-140 zu MCM-41 erzielt werden konnte, die für SBA-15-140 nicht zu realisieren war. Diese Ergebnisse unterstützen die zuvor aufgestellte Hypothese, dass sich aufgrund der erhöhten Zugänglichkeit des 3D-Porensystems kein unzugänglicher Kern aus ursprünglichen KIT-6-Poren bildet.

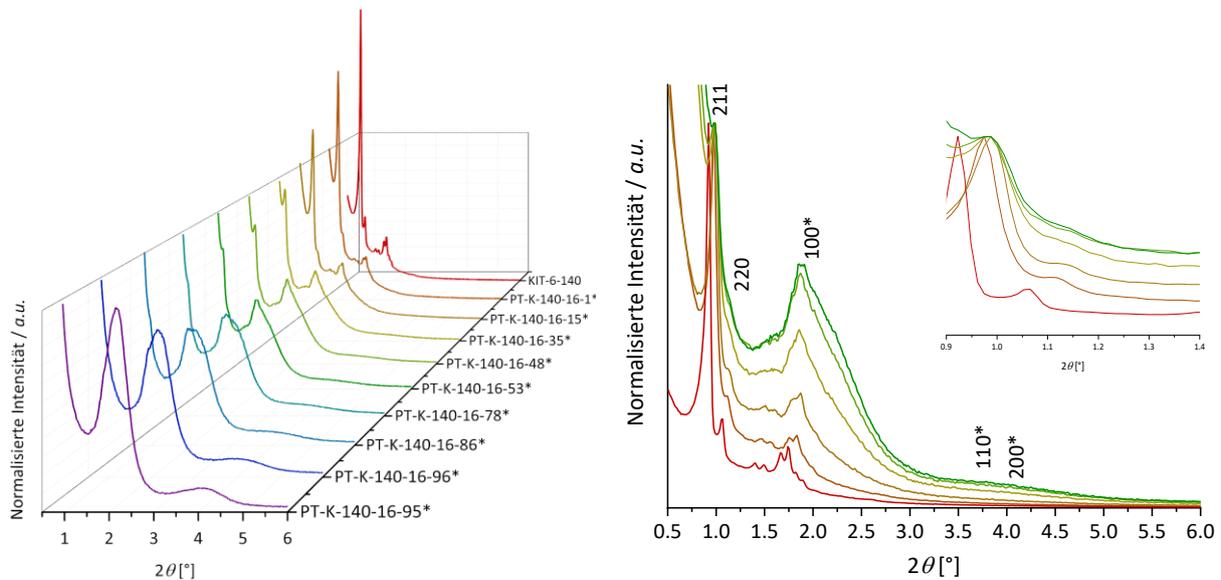


Abbildung 4.74: PXRDs von KIT-6-140 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume transformierten Materialien (PT-K-140-16-1* bis PT-K-140-16-95*) in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (220)-Reflex (links) und auf den (211)-Reflex (rechts) der KIT-6-Phase. Der Einschub zeigt die Verschiebung des (211)-Reflexes mit zunehmendem Transformationsgrad der Materialien. Die Reflexe, die der MCM-41-Phase zugeordnet sind, sind mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet.

Unter Berücksichtigung der aktuellen Literatur konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch zeitaufgelöste pseudomorphe Transformationen und unter Verwendung von KIT-6-Phasen mit unterschiedlichen primären Porengrößen als Silica-Quelle erstmals partiell transformierte Materialien mit unterschiedlichen Mesoporendurchmessern erzielt werden. Interessant ist, dass der Modus der pseudomorphen Transformation offenbar stark von den Eigenschaften des Ausgangssilica-Materials abhängt: Mit zunehmender Porengröße bzw. abnehmender Porenwandstärke der Silica-Quelle resultierte neben einer erhöhten Querschnittswelligkeit und einer geringeren intrinsischen Blockierung der biskontinuierlichen Mesoporen auch eine Reduktion der Transformationsrate.

4.5.4 Zwischenfazit zum Mechanismus der pseudomorphen Transformation von KIT-6

Die Zusammenführung aller Ergebnisse, die auf Basis von Physisorptionsmessungen und röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen gewonnen wurden, erlaubt eine gesamtliche und detaillierte Darstellung des pseudomorphen Transformationsprozesses von KIT-6-Materialien in MCM-41-ähnliche Strukturen. Aufgrund der Parallelität der Ergebnisse in Bezug auf den Mechanismus, werden im Folgenden nur die Aspekte ausgeführt, die vom zuvor vorgestellten Transformationsprozess von SBA-15 (s. Kapitel 4.4.4) abweichen. Dabei ist vor allem die erhöhte Zugänglichkeit der primären Mesoporen, die sich aus dem 3D-Porennetzwerk von KIT-6 ergibt, ein entscheidender Faktor, der zu Unterschieden im Transformationsprozess führt.

Die Dreidimensionalität der Gyroid-Struktur erlaubt der alkalischen Transformationslösung im Anfangsstadium der Transformation vollständig und gleichmäßig in das bestehende Porensystem von KIT-6 einzudringen und dort ungerichtete Auflösungs- und Rekondensationsprozesse zu initiieren. Dies führt auch im Fall der KIT-6-Silica-Materialien zu einer Variation (Undulation) des Porendurchmessers entlang der Längsachse der vernetzten Mesoporen und einer damit verbundenen Schrumpfung der ursprünglichen mittleren Porengröße. Der Grad der Undulation unterscheidet sich für die verschiedenen Silica-Quellen und steigt tendenziell mit zunehmendem Mesoporendurchmesser des Ausgangsilica-Materials, wobei für den großporigsten Vertreter dieser Materialklasse (KIT-6-140) aufgrund der vollständigen Auflösung der sehr dünnen Porenwände, keine ursprüngliche Porosität erhalten werden kann.

Die erhöhte Zugänglichkeit des 3D-Porensystems ist weiterhin dafür verantwortlich, dass nur wenige der ursprünglichen Mesoporen im Zuge der ungerichteten Rekondensation von gelöstem Silica intrinsisch blockiert werden, was anhand einer ausbleibenden H5-Hysterese zu Beginn der Transformation erkenntlich wird. Mit zunehmender Mesoporengröße der Silica-Quelle reduziert sich der ohnehin schon geringe Anteil an intrinsisch blockierten Poren aufgrund der vollständigen Auflösung der bestehenden dünnen Porenwände. Der Anteil partiell blockierter KIT-6-Poren steigt erst mit der fortlaufenden Bildung von kleinen MCM-41-Domänen mit unterschiedlichen räumlichen Orientierungen auf der äußeren Partikeloberfläche, die den Zugang zu den wellenförmigen Mesoporen im Partikelkern zunehmend einschränken. Die Blockierung der KIT-6-Mesoporen durch neu gebildete MCM-41-Domänen

nimmt mit zunehmendem Transformationsgrad zwar zu, ist verglichen mit den partiell transformierten Produkten von SBA-15 aufgrund der erhöhten Zugänglichkeit des ursprünglichen Porensystems aber deutlich geringer. Die resultierenden Strukturen zeigen interessante Hysteresephänomene, die ebenfalls durch einen Kavitationsmechanismus während der Verdampfung von Adsorbat aus partiell blockierten KIT-6-Poren verursacht werden.

Im Gegensatz zu den Transformationsprodukten von SBA-15 (ausgenommen SBA-15-140) kommt es bei allen partiell transformierten Materialien ausgehend von KIT-6 nach anfänglicher Kontraktion der Gitterkonstante (Kondensation von sich an der Porenwandoberfläche befindlichen Silanolgruppen sowie thermisch induzierte Reorganisation der tetraedrischen SiO_4 -Einheiten, die zu einer Verdichtung des Materials führen), zu einer erneuten Expansion des Systems. Die Ursache für die unabhängig vom eingesetzten Tensid und von der verwendeten KIT-6-Silica-Quelle auftretende Vergrößerung der Gitterkonstanten ist derzeit unbekannt.

Obwohl die Schicht aus MCM-41-Domänen mit fortschreitender Transformation zum Zentrum der Partikel hinwächst, kommt es aufgrund der erhöhten Zugänglichkeit des 3D-Porennetzwerkes zu keinem Einschluss der KIT-6-Mesoporen im Inneren der Partikel, was anhand fehlender „Restreflexe“ mit ursprünglicher Periodizität ersichtlich ist. Mit zunehmender Dicke der Schicht aus neu entstandenen MCM-41-Domänen verlangsamt sich die Transformationsrate. Diese unterscheidet sich für die verschiedenen Silica-Quellen in der Form, dass mit zunehmender Porengröße bzw. abnehmender Porenwandstärke des Ausgangsmaterials eine Verlangsamung der Transformation resultiert. Eine vollständige Transformation kann trotz niedriger Transformationsrate selbst für die großporigen KIT-6-Phasen nach einer Reaktionsdauer von 7 Tagen erreicht werden, was einen wesentlichen Unterschied zu den entsprechenden SBA-15-Phasen darstellt.

Die verbesserte Zugänglichkeit der primären Mesoporen hat allerdings auch den Nachteil, dass aufgrund der Auflösung der bestehenden Porenwände die ursprüngliche Porosität nur zeitweise unter Verwendung einer hohen Tensidkonzentration erhalten werden kann. Zur Darstellung von Materialien mit bimodaler Verteilung aus KIT-6- und MCM-41-Poren sollte

daher eine ausreichend hohe Tensidkonzentration während der pseudomorphen Transformation verwendet werden.

4.6 Nanoporöse Kohlenstoffe

Im Folgenden soll dargelegt werden, dass inverse Kohlenstoffreplikate aus nicht-, partiell und vollständig transformierten Silica-Materialien nützliche Werkzeuge für eine indirekte Aufklärung des Transformationsmechanismus' von periodisch mesoporösem SBA-15 als auch von seinem kubischen Analogon KIT-6 in MCM-41 sein können. Um nanoporöse Kohlenstoffsysteme mit neuartiger Porenstruktur über das Exotemplat-Verfahren (s. Kapitel 1.7) zu erhalten, sollten ausgewählte transformierte Silica-Phasen mit unterschiedlichem Transformationsgrad als Exotemplate fungieren. Auf diese Weise sollten sich die Silica-Template sowohl in ihrer Porengrößenverteilung als auch in ihrer Porengeometrie unterscheiden, was sich später in der Struktur der inversen Kohlenstoffreplikate widerspiegeln sollte. Die resultierenden Kohlenstoff-Materialien wurden in Bezug auf ihre Morphologie und strukturellen Eigenschaften sowie in Hinblick auf eine potentielle Abhängigkeit ihrer porösen Eigenschaften von dem Transformationsgrad der Silica-Template eingehend mittels Stickstoff- und Kohlenstoffdioxid-Physisorption, PXRD und Elektronenmikroskopie (REM und TEM) untersucht. Als Vergleichsproben sollten neben den literaturbekannten Klassikern, wie CMK-3 und CMK-8 (s. Kapitel 1.7), auch physikalische Mischungen aus den nicht-transformierten Standardsilica-Materialien hergestellt und einer Kohlenstoffreplikation unterzogen werden. Abschließend sollten die Kohlenstoffreplikate von nicht-, partiell und vollständig transformierten Materialien Rückschlüsse über den Transformationsprozess der verwendeten Silica-Template liefern, um somit die Aufklärung über den zugrundeliegenden Mechanismus zu komplettieren.

Die prototypische Syntheseabfolge der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Kohlenstoffreplikation ist in Abbildung 1.23 (s. Kapitel 1.7) dargestellt. Nach schrittweiser Imprägnierung des porösen Exotemplates mit einer wässrigen Saccharoselösung (unter Zusatz von Schwefelsäure als Katalysator) wurde das resultierende Kompositmaterial thermisch bei 900 °C unter Ausschluss von Luftsauerstoff behandelt, um den Kohlenstoff-Präkursor innerhalb der Poren des Exotemplates zu carbonisieren. Anschließend wurde das eingesetzte

Silica-Templat mittels Flusssäure entfernt und es erfolgte die Charakterisierung des inversen Kohlenstoffreplikats.

4.6.1 Kohlenstoffreplikate mesoporöser Silica-Materialien

Zur Darstellung der literaturbekannten Kohlenstoff-Klassiker CMK-3 und CMK-8 wurden SBA-15- und KIT-6-Silica-Materialien als Silica-Template gewählt, die bei einer Synthesetemperatur von 80 °C hergestellt wurden und dementsprechend innerhalb ihrer Materialklasse den kleinsten Porendurchmesser aufweisen (SBA-15-80, s. Kapitel 4.1.2 und KIT-6-80, s. Kapitel 4.1.3). Das MCM-41-Silica-Material MCM-41-C₁₆^{*}, welches unter Verwendung von Ammoniak-Lösung als Base und TEOS als Silica-Präkursor hergestellt wurde (s. Kapitel 4.1.1), wurde ebenfalls als Exotemplat für eine Kohlenstoffreplikation verwendet. Die nanoporösen Kohlenstoffe (C für *carbon*) aus SBA-15-80, KIT-6-80 und MCM-41-C₁₆^{*} werden im Folgenden mit C-SBA-15-80 (entspricht CMK-3), C-KIT-6-80 (entspricht CMK-8) und C-MCM-41-16 abgekürzt. Während diese inversen Kohlenstoffe hauptsächlich als Referenzmaterialien fungierten, wurden die Replikate aus partiell und vollständig transformierten SBA-15- und KIT-6-Materialien für eine indirekte Aufklärung des pseudomorphen Transformationsmechanismus¹ der beiden Materialklassen herangezogen. Zum Vergleich zu den Kohlenstoffreplikaten aus den pseudomorph transformierten Produkten wurden physikalische Mischungen aus SBA-15-80 bzw. KIT-6-80 und MCM-41-C₁₆^{*} mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen der Silica-Phasen einer Kohlenstoffreplikation unterzogen und analog zu den Kohlenstoffen aus den Standard-silica-Materialien charakterisiert. Die Kohlenstoffreplikate der physikalischen Mischungen tragen die Abkürzungen C-SBA- bzw. C-KIT-X-MCM-Y, wobei X und Y für die prozentualen Gewichtsanteile von SBA-15-80 bzw. KIT-6-80 und MCM-41-C₁₆^{*} stehen. Im Folgenden werden zunächst die Kohlenstoffreplikate von SBA-15-80, MCM-41-C₁₆^{*} und ihrer physikalischen Mischungen vorgestellt und diskutiert.

4.6.1.1 Kohlenstoffreplikate aus SBA-15, MCM-41 und den physikalischen Mischungen

Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung

In Abbildung 4.75 sind die PXRDs von C-SBA-15-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen (C-SBA-25-MCM-75 bis C-SBA-75-MCM-25) dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde ein Wasserfalldiagramm mit nicht-normalisierter Darstellung der Ordinate gewählt, in dem die einzelnen PXRDs versetzt entlang der z-Achse dargestellt sind. Die PXRDs der verwendeten Exotemplate (SBA-15-80, MCM-41-C₁₆* und ihrer physikalischen Mischungen) sind zusammen mit der tabellarischen Auflistung der Reflexlagen und Netzebenenabstände in Kapitel 10.2.6 im Anhang hinterlegt. Für C-SBA-15-80 sind drei Reflexe im PXRD zu erkennen, die als (100), (110) und (200) indiziert und damit eindeutig der Raumgruppe *p6mm* zugeordnet werden können. Dadurch ergibt sich für C-SBA-15-80 eine hexagonale 2D-Anordnung von Kohlenstoffzylindern, die aus einer erfolgreichen Replikation des verwendeten SBA-15-Templates resultiert und der Phase eines klassischen CMK-3-Kohlenstoffes entspricht.^[151,152] Analog zum Silica-Templat (SBA-15-80, s. Kapitel 4.1.2) nimmt die Intensität der auftretenden Reflexe nicht in der Reihe ihrer Indizierung ab, da die relative Intensität des (200)-Reflexes gegenüber dem (110)-Reflex geringfügig höher ist (s. Abb. 4.75, rechts). Allerdings besitzt C-SBA-15-80 im Vergleich zum eingesetzten Silica-Templat eine kurzreichweitigere Porenanordnung, was anhand der geringeren Intensität der (100)-, (110)- und (200)-Reflexe (s. Abb. 4.75, rechts) zu erkennen ist. Aus dem Vergleich von C-SBA-15-80 und seinem Exotemplat geht weiterhin hervor, dass die Reflexlagen der CMK-3- gegenüber der SBA-15-Phase zu höheren Winkeln verschoben sind, was bedeutet, dass das Kohlenstoffmaterial eine geringere Gitterkonstante als das eingesetzte Exotemplat aufweist (s. Tab. 4.25). Der Unterschied in den Größen der Gitterkonstanten von etwa 10 % ist ein literaturbekanntes Phänomen, welches mit der strukturellen Schrumpfung des Komposit-Materials während des Carbonisierungsprozesses (s. Kapitel 1.6.2) erklärt wird.^[113,151,152] Bei Temperaturen von bis zu 900 °C erfahren die Silanolgruppen im calcinierten Silica-Templat weitere Kondensationsreaktionen, was unter Wasserabgabe zu einer Art Verdichtung der Porenwände und damit zu einer Kontraktion des Systems führt. Die Schrumpfung des Kohlenstoffgerüsts basiert in erster Linie auf der Entfernung von Heteroatomen. Im Zuge der Carbonisierung wird häufig ein

gewisser Abstand zwischen der Silica-Porenwand und dem Kohlenstoffgerüst in dem gebildeten Kompositmaterial beobachtet,^[113,151,152] der zwar keinen zusätzlichen Einfluss auf die Größe der Gitterkonstante des Systems ausübt, aber dazu führt, dass die Porengröße im Kohlenstoffreplikate größer ist als die entsprechende Porenwandstärke im Silica-Templat (s. Abb. 4.76, Mitte).

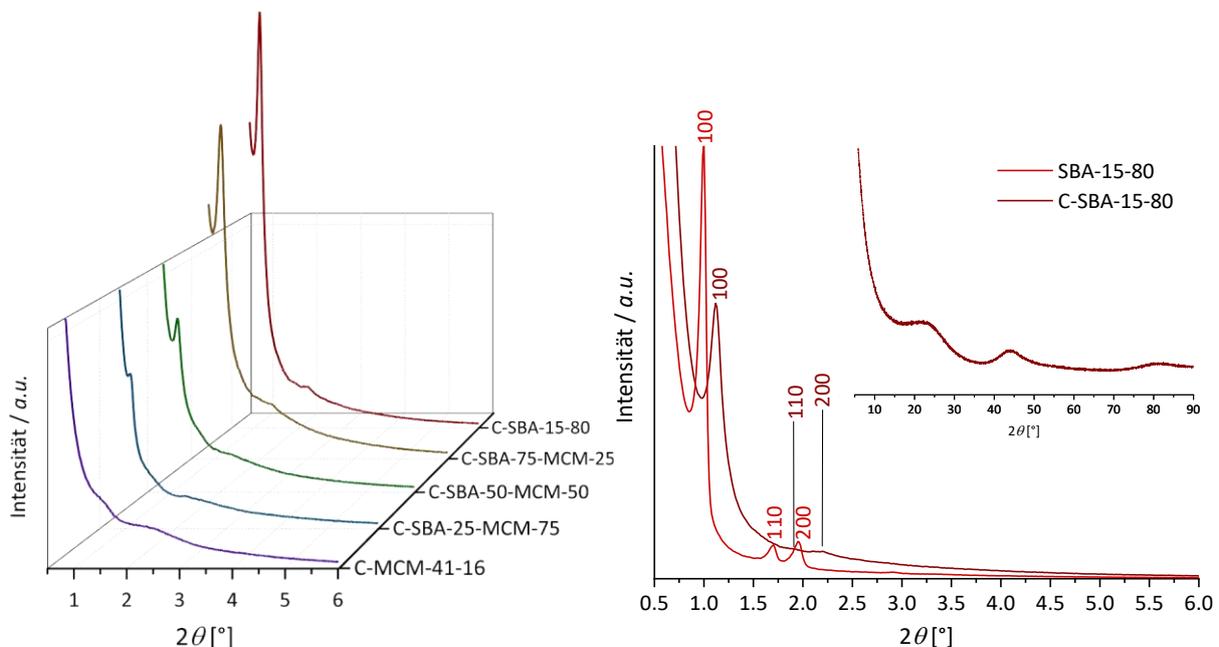


Abbildung 4.75: PXRDs von C-SBA-15-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen (C-SBA-25-MCM-75 bis C-SBA-75-MCM-25) in nicht-normalisierter Darstellung der Ordinate (links). PXRDs von SBA-15-80 und C-SBA-15-80 in nicht-normalisierter Darstellung der Ordinate (rechts). Der Einschub zeigt das PXRD von C-SBA-15-80 im Weitwinkelbereich (5-90° 2θ).

Aufgrund einer Carbonisierungstemperatur von 900 °C weist das PXRD von C-SBA-15-80 im Weitwinkelbereich (Abb. 4.75, Einschub rechts) keine eindeutigen Reflexe auf, die auf das Vorhandensein einer Graphitphase innerhalb der Kohlenstoffzylinder hindeuten könnten, sondern lediglich Halos⁷ im Bereich von 20–30, 40–50 und 80–90° 2θ . Diese sind das Resultat von uneinheitlichen Abständen zwischen den Kohlenstoffschichten sowie von uneinheitlichen Bindungswinkeln in den einzelnen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, welche aufgrund unterschiedlicher Abstände der Kohlenstoffatome innerhalb einer Schicht zu derartigen

⁷ Im Bereich der Diffraktometrie bezeichnet der Begriff Halo das Auftreten einer Kurve innerhalb eines bestimmten Winkelbereichs, die durch eine Überlagerung von vielen breiten und überlappenden Reflexen hervorgerufen wird.

Reflexverbreiterungen führen. Eine post-synthetische Graphitisierung bei Temperaturen von über 2000 °C würde die Ausbildung einer graphitischen Phase innerhalb der Kohlenstoffzylinder bewirken, die in Abhängigkeit der Periodizität wiederum zu scharfen Reflexen in den Winkelbereichen der Halos führen würde. Eine thermische Behandlung bei derart hohen Temperaturen ist jedoch meist mit einer Abnahme der Porosität und einem Verlust der periodischen Porenanordnung verbunden.^[145]

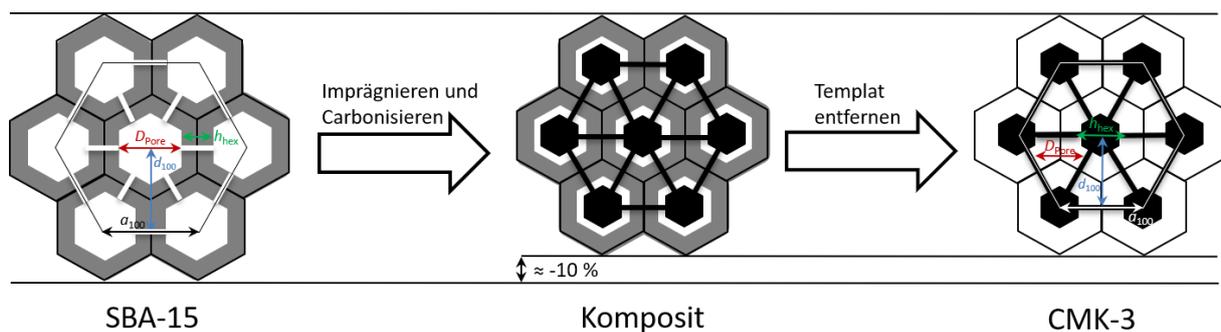


Abbildung 4.76: Schematische Darstellung des geometrischen Zusammenhangs zwischen der Gitterkonstante a_{100} , dem Netzebenenabstand d_{100} , der Porenwandstärke h_{hex} und dem Porendurchmesser D_{Pore} in dem hexagonalen Porensystem von SBA-15 (links) und in dem von CMK-3 (rechts). Die Porengröße und -wandstärke des Kohlenstoffes werden bestimmt durch die Porenwandstärke und -größe des Silica-Templates. Aufgrund der strukturellen Schrumpfung des Komposit-Materials (Mitte) während des Carbonisierungsprozesses besitzt das Kohlenstoffreplikat im Vergleich zum Silica-Templat eine kleinere Gitterkonstante. Der Abstand zwischen der Silica-Porenwand und der Kohlenstoffzylinder führt zu einer Vergrößerung des Porendurchmessers im Kohlenstoffreplikat.

Werden die PXRDs der Kohlenstoffreplikate der physikalischen Mischungen aus SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* betrachtet, so zeigt sich erwartungsgemäß, dass die Intensität der Reflexe, die der CMK-3-Phase zugeordnet werden können, mit abnehmendem SBA-15- bzw. CMK-3-Anteil innerhalb der physikalischen Mischungen kontinuierlich sinkt. Die Kohlenstoffreplikation von MCM-41-C₁₆* müsste aufgrund der fehlenden Interkonnektivität der primären Mesoporen zu einem ungeordneten Material führen, welches aus isolierten Kohlenstofffasern besteht (s. Abb. 1.24). Allerdings kann im PXRD von C-MCM-41-16 ein sehr breiter und relativ wenig intensiver Reflex bei einem Winkel von $2.5^\circ 2\theta$ beobachtet werden, der dem mittleren Abstand zweier Kohlenstofffasern entsprechen könnte.

Untersuchung mittels Gasphysorption

In Abbildung 4.77 sind die Stickstoff-Physisorptionsisothermen von C-SBA-15-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde neben der normalen Auftragung (Abb. 4.77, rechts) ebenfalls eine Darstellung gewählt, in der die Isothermen um einen konstanten Betrag entlang der Ordinate verschoben sind (Abb. 4.77, links).

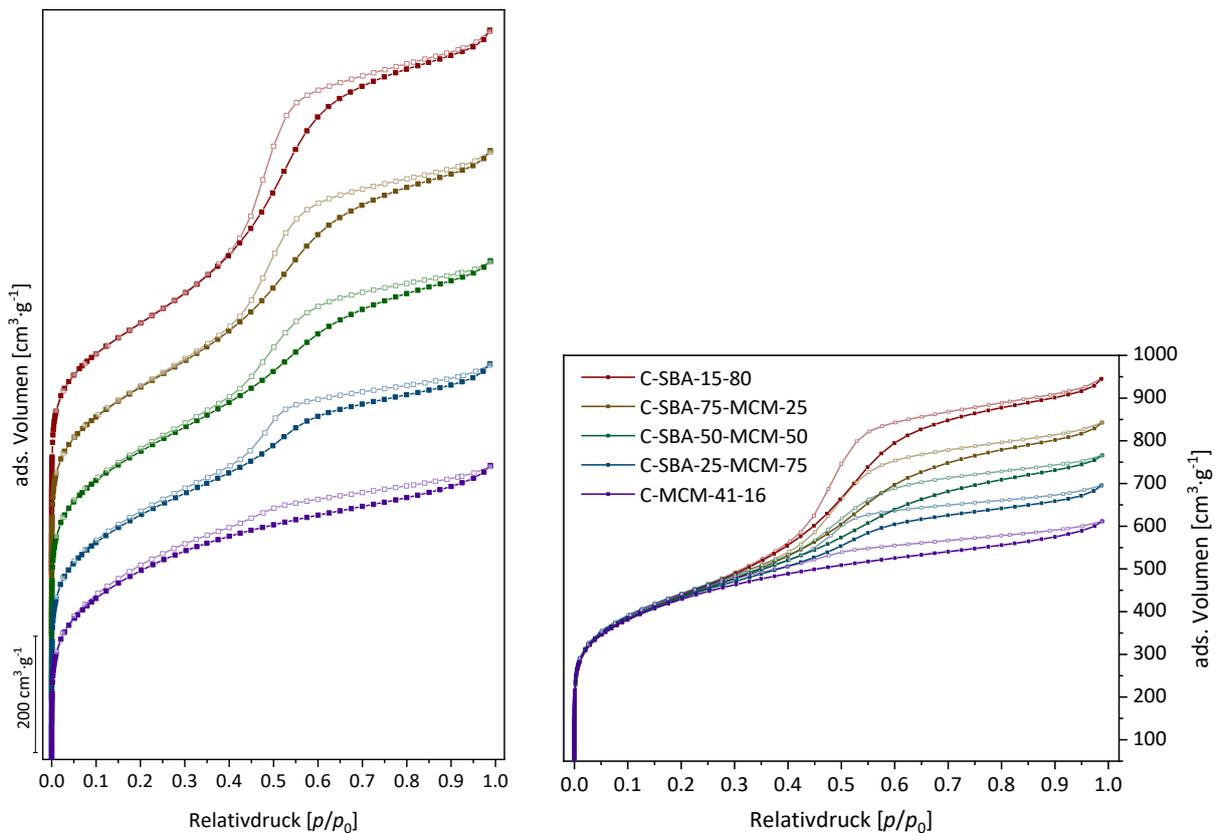


Abbildung 4.77: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) von C-SBA-15-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen (C-SBA-25-MCM-75 bis C-SBA-75-MCM-25) versetzt um einen konstanten Betrag von $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (links) und $0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (rechts) entlang der Ordinate.

Bei der Stickstoff-Isotherme von C-SBA-15-80 handelt es sich für ein mesoporöses Adsorbens entsprechend um eine Typ-IV(a)-Isotherme. Die hohe Stickstoffaufnahme im unteren Relativdruckbereich (etwa $390 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bei $p/p_0 = 0.01-0.1$, Abb. 4.77, rechts) und der ausgeprägte Wendepunkt deuten zusammen auf das Vorhandensein eines hohen Mikroporenanteils hin (s. Tab. 4.25). Im Vergleich zum SBA-15-Silica-Material (Abb. 10.19, Kapitel 10.2.6 im Anhang)

tritt die Kapillarkondensation in der Isotherme von C-SBA-15-80 bei geringeren Relativdrücken auf ($p/p_0 = 0.55$ statt 0.69), was dafür spricht, dass das Kohlenstoffreplikate kleinere Mesoporen als das verwendete Exotemplat aufweist. Aufgrund des nicht-parallelen Verlaufes von Adsorptions- und Desorptionszweig und der im Vergleich zur Desorption etwas flacher verlaufenden Adsorption entspricht die im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.50$ – 0.55 auftretende Hystereseschleife weder dem Ideal einer Typ-H1- noch einer H2(b)-Hysterese. Andererseits verläuft der Desorptionsschritt zu flach, um eindeutig die Kriterien einer H2(a)-Hysterese zu erfüllen, sodass die auftretende Hysterese keinem klassischen Prototyp nach IUPAC (s. Kapitel 3.1.1) zugeordnet werden kann. C-SBA-15-80 besitzt eine spezifische BET-Oberfläche von $1508 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ein spezifisches Porenvolumen von $1.44 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und einen Mikroporenanteil von 18 %, was einem Mikroporenvolumen von $0.259 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ entspricht (s. Tab. 4.25). Damit liegen die Porositätsparameter von C-SBA-15-80 in Übereinstimmung mit den typischen Werten klassischer CMK-3-Kohlenstoffe.^[151,152]

Werden die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der Kohlenstoffreplikate der physikalischen Mischungen aus SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* betrachtet, so zeigt sich erwartungsgemäß, dass das adsorbierte Volumen innerhalb des Kapillarkondensationsschrittes ($p/p_0 = 0.55$) kontinuierlich mit abnehmendem SBA-15- bzw. CMK-3-Anteil innerhalb der physikalischen Mischungen sinkt. Gleichzeitig steigt mit zunehmendem MCM-41-Anteil innerhalb der physikalischen Mischungen das adsorbierte Volumen im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.01$ – 0.1 , was auf einen steigenden Mikroporenanteil hindeutet. Die Kohlenstoffreplikation von MCM-41-C₁₆* führte zu einem Material mit einer Isotherme, die weder dem klassischen Typ I(b) noch Typ IV entspricht, sondern eher einer Mischform der beiden Isothermentypen. Der mikro-mesoporöse Charakter von C-MCM-41-16 ist anhand des steilen Anstiegs des adsorbierten Volumens bis zu einem Relativdruck von etwa $p/p_0 = 0.3$ erkennbar. Die auftretende H4-Hysterese ist charakteristisch für Adsorbentien mit etwas größeren, schlitzförmigen Mikroporen und einer breiteren Porengrößenverteilung.^[3,177] Im Gegensatz zu den anderen prototypischen Hysteresen gehen H4-Hysteresen bei hohen Relativdrücken nicht in ein Plateau über und schließen erst bei einem Relativdruck, welcher fast dem Sättigungsdampfdruck des verwendeten Adsorptivs entspricht. Der steile Abfall des adsorbierten Volumens bei Relativdrücken zwischen $p/p_0 = 0.4$ – 0.5 führt in der Regel zu einem Schließen der Hystereseschleife und wird bei H4-Hysteresen mit dem Desorptionseffekt der Kavitation in Verbindung gebracht.^[208,209] Allerdings sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der

inkongruente Verlauf des Ad- und Desorptionszweiges unterhalb eines Relativdruckes von $p/p_0 = 0.46$ wahrscheinlich das Resultat einer zu kurzen Äquilibrationszeit während der Stickstoff-Physisorptionsmessungen ist (s. Abb. 4.77, links), sodass die H4-Hysterese von C-MCM-41-16 erst bei deutlich niedrigeren Relativdrücken ($p/p_0 = 0.1$) schließt. Für C-MCM-41-16 resultiert mit 46 % (entspricht $0.429 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) der höchste Mikroporenanteil unter den Kohlenstoffreplikaten dieser Reihe. Aufgrund der überwiegenden Mikroporosität ist das spezifische Porenvolumen von C-MCM-41-16 mit $0.928 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ deutlich geringer als das von C-SBA-15-80, während die spezifische BET-Oberfläche mit $1544 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ innerhalb desselben Größenbereichs liegt (s. Tab. 4.25).

Im Folgenden werden die Porengrößenverteilungen der verschiedenen Kohlenstoffreplikate, die durch Auswertung der Stickstoff-Isothermen mit verschiedenen DFT-Kernen erhalten wurden, verglichen und diskutiert. In Abbildung 4.78 sind die Porengrößenverteilungen von C-SBA-15-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen dargestellt. In Abbildung 4.79 und 4.80 sind die graphischen Auftragungen der experimentell bestimmten und der mit verschiedenen DFT-Kernen angepassten (theoretischen) Stickstoff-Physisorptionsisotherme exemplarisch anhand von C-SBA-15-80 und C-MCM-41-16 gezeigt. Tabelle 10.13 in Kapitel 10.2.6 im Anhang gibt eine Übersicht der prozentualen Anpassungsfehler der theoretischen von der experimentellen Isotherme wieder, die sich auf das adsorbierte Volumen über den gesamten Relativdruckbereich der Isotherme beziehen. Je niedriger der prozentuale Anpassungsfehler, desto höher ist die Übereinstimmung der theoretischen mit der experimentell bestimmten Isotherme. Eine nähere Beschreibung der verwendeten DFT-Kernel findet sich in Kapitel 7.1.1.2.

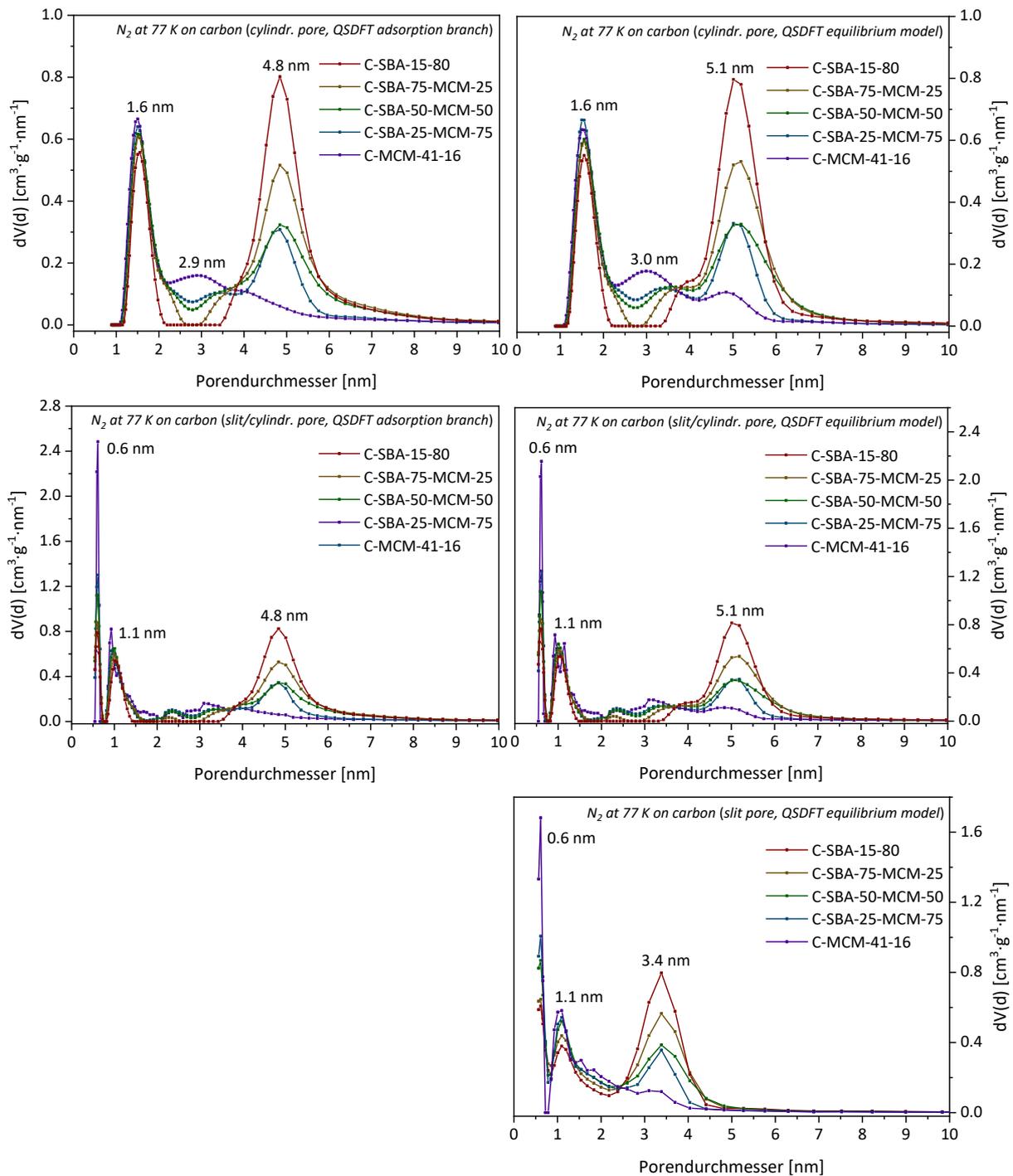


Abbildung 4.78: Porengrößenverteilungen aus den Stickstoff-Physisorptionsisothermen (N_2 at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT adsorption branch) links oben, (cylindr. pore, QSDFT equilibrium model) rechts oben, (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch) links Mitte, (slit/cylindr. pore, QSDFT equilibrium model) rechts Mitte, (slit pore, QSDFT equilibrium model) rechts unten) von C-SBA-15-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen (C-SBA-25-MCM-75 bis C-SBA-75-MCM-25).

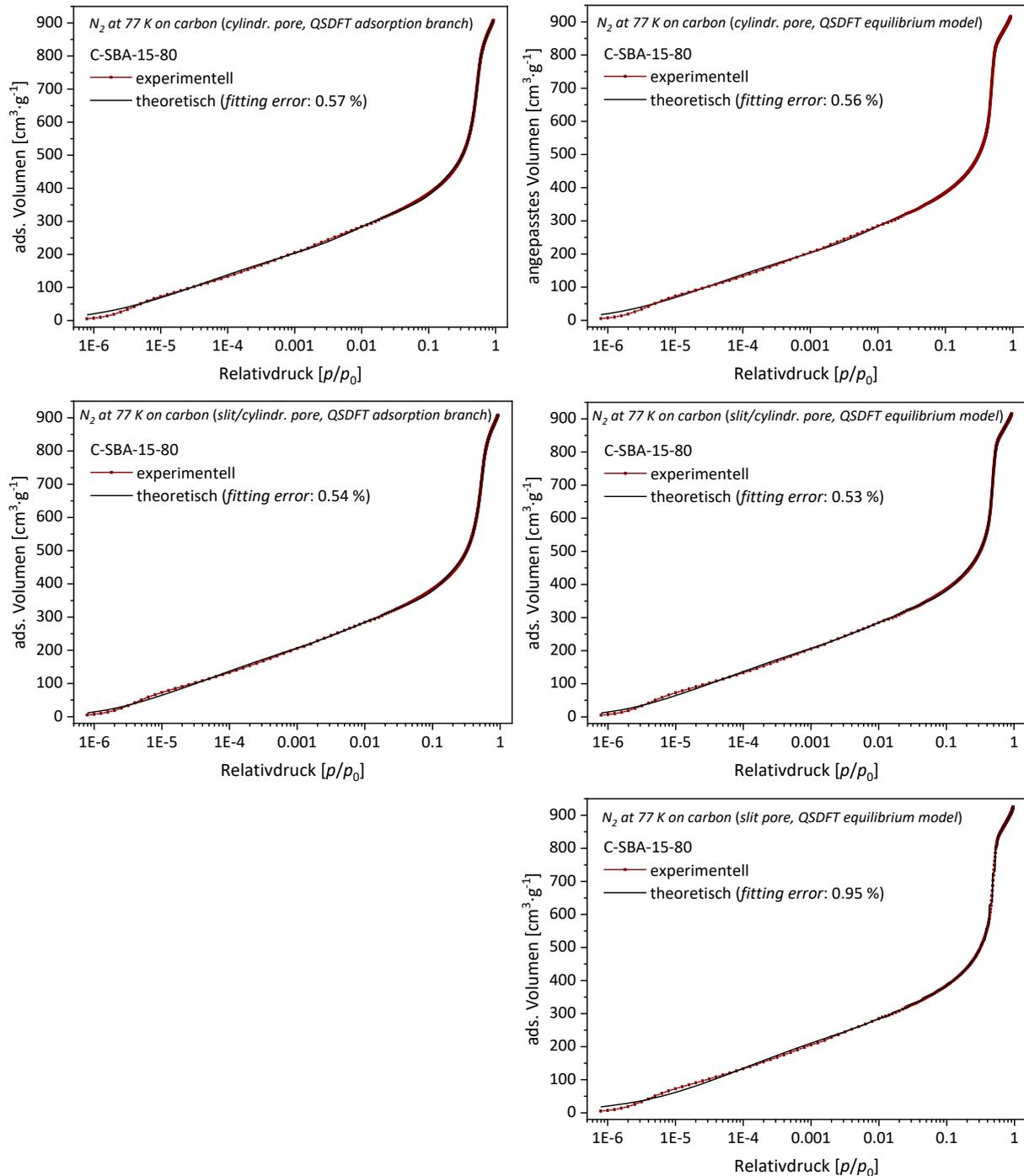


Abbildung 4.79: Graphische Auftragung der experimentellen (rot) und der mit verschiedenen DFT-Kernen angepassten, theoretischen (schwarz) Stickstoff-Physisorptionsisotherme (N_2 at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT adsorption branch) links oben, (cylindr. pore, QSDFT equilibrium model) rechts oben, (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch) links Mitte, (slit/cylindr. pore, QSDFT equilibrium model) rechts Mitte, (slit pore, QSDFT equilibrium model) rechts unten) von C-SBA-15-80.

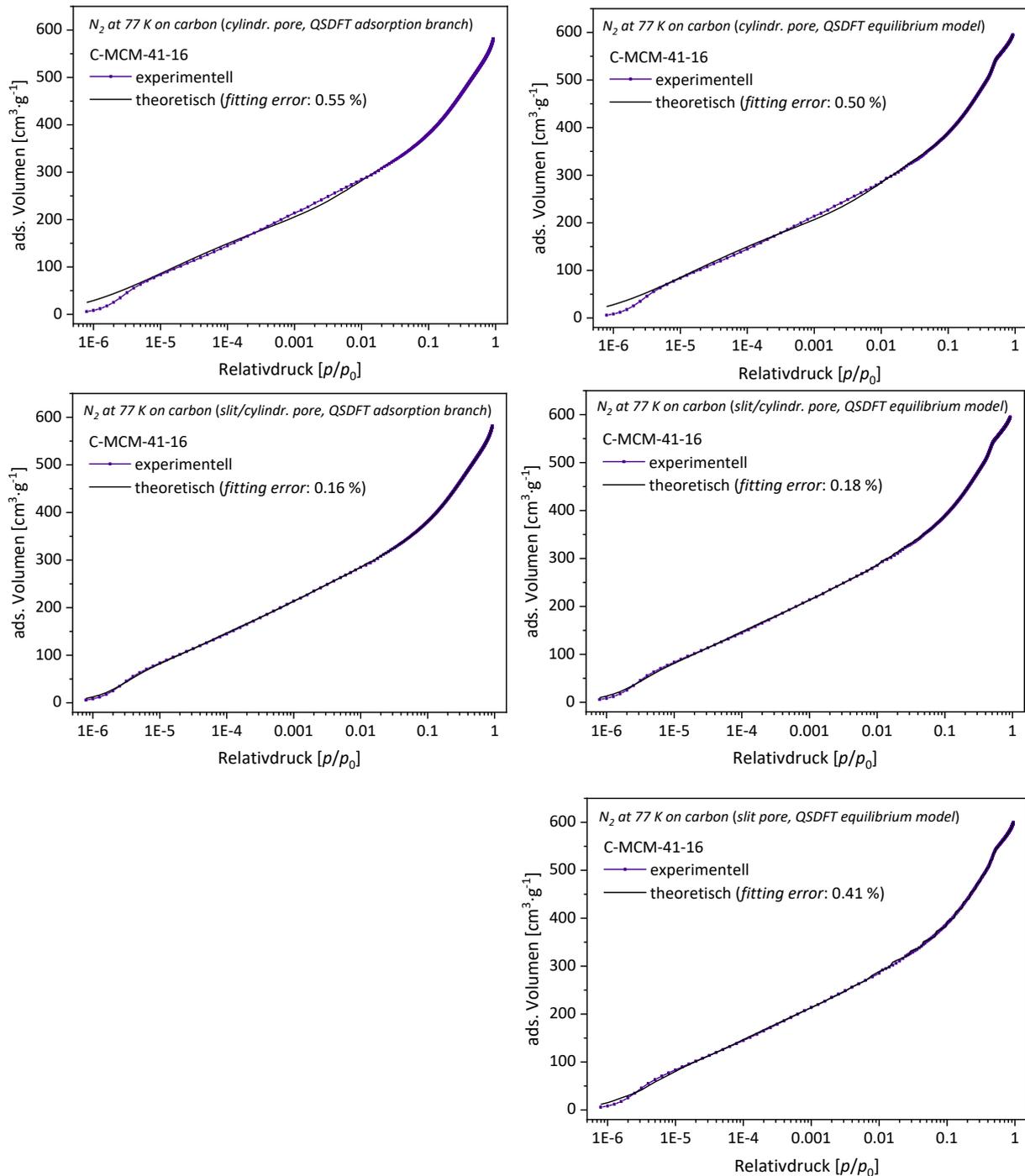


Abbildung 4.80: Graphische Auftragung der experimentellen (violett) und der mit verschiedenen DFT-Kernen angepassten, theoretischen (schwarz) Stickstoff-Physisorptionsisotherme (N_2 at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT adsorption branch) links oben, (cylindr. pore, QSDFT equilibrium model) rechts oben, (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch) links Mitte, (slit/cylindr. pore, QSDFT equilibrium model) rechts Mitte, (slit pore, QSDFT equilibrium model) rechts unten) von C-MCM-41-16.

Neben der Oberflächenchemie übt die Porengeometrie eines porösen Adsorbens einen entscheidenden Einfluss auf das Adsorptionspotential eines Porenfluids und demnach auf den Relativdruck der Porenfüllung aus. Mit zunehmenden Fluid-Wand-Wechselwirkungen kommt es zu einer Erhöhung des Adsorptionspotentials innerhalb der Pore und zu einer Verschiebung der Porenfüllung zu kleineren Relativdrücken (s. Abb. 3.12). Für eine vertrauenswürdige Porengrößenbestimmung ist es daher entscheidend, den DFT-Kernel (sofern möglich) nach der erwarteten Porengeometrie des porösen Materials zu wählen. Für CMK-3 (C-SBA-15-80) als inverses Kohlenstoffreplikate von SBA-15 werden neben Mesoporen mit zylindrischer Porengeometrie (ehemalige Porenwände des Silica-Templates) auch Mikroporen erwartet. Im Gegensatz zu den Mesoporen sind die Mikroporen nicht das Resultat einer Templatisierung, sondern entstehen im Zuge des Carbonisierungsprozesses der Kohlenstoff-Vorstufe. Daher wird für die Mikroporen eher eine schlitzförmige Porengeometrie angenommen. Aufgrund der fehlenden Interkonnektivität der primären Mesoporen von MCM-41 resultiert der mikro-mesoporöse Charakter von C-MCM-41-16 in erster Linie aus der Carbonisierung des Kohlenstoff-Präkursors, sodass für dieses Kohlenstoffreplikate eher mit einer schlitzförmigen Porengeometrie zu rechnen wäre. Auf Basis dieser Annahmen wurden die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der verschiedenen Kohlenstoffreplikate mit Hilfe von fünf verschiedenen DFT-Kernen ausgewertet (s. Abb. 4.78). Die ausgewählten DFT-Kernel, die für die Porengrößenbestimmung der verschiedenen Kohlenstoffreplikate herangezogen wurden, basieren alle auf der QSDFT-Methode^[192,195,239] (s. Kapitel 3.1.4) und unterscheiden sich primär in der Porengeometrie des Adsorbens (zylindrisch, schlitzförmig oder eine Kombination aus beidem). Neben dem Desorptionszweig wurde unter Berücksichtigung einer verzögerten Kondensation auch der Adsorptionszweig des Adsorbens ausgewertet, um mögliche Desorptionseffekte als Artefakte in der Porengrößenverteilung zu identifizieren. An dieser Stelle sei bereits darauf hingewiesen, dass es unter der Annahme einer reinen Schlitzporengeometrie lediglich möglich ist, die Desorptionsisotherme auszuwerten, da für die Adsorption kein entsprechender Kernel zur Verfügung steht.

Im Fall von C-SBA-15-80 spricht der prägnante Kapillarkondensationsschritt in Kombination mit der engen Hystereseschleife innerhalb der Stickstoff-Isotherme (s. Abb. 4.77, links) für die Existenz von Mesoporen mit einheitlicher Größe. Unter Verwendung eines QSDFT-Kernels mit zylindrischer Porengeometrie (*N₂ at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)*) resultiert für C-SBA-15-80 durch Auswertung des Adsorptionsastes eine bimodale Verteilung,

zentriert um Poren mit einer Größe von 1.6 und 4.8 nm (Abb. 4.78, links oben). Werden die Porengrößenverteilungen der Kohlenstoffreplikate der physikalischen Mischungen aus SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* betrachtet, so zeigt sich erwartungsgemäß und in Übereinstimmung mit den Trends aus den zugehörigen Isothermen (s. Abb. 4.77, links), dass der Mesoporenanteil kontinuierlich mit abnehmendem SBA-15- bzw. CMK-3-Anteil innerhalb der physikalischen Mischungen sinkt. Gleichzeitig steigt mit zunehmendem MCM-41-Anteil innerhalb der physikalischen Mischungen nicht nur der Mikroporenanteil in den resultierenden Kohlenstoffreplikaten, sondern auch der Anteil kleinerer Mesoporen im Porengrößenbereich von 2.5–3.5 nm. Die Herkunft der kleinen Mesoporen, die offenkundig durch die Kohlenstoffreplikation von MCM-41 entstehen, ist unklar, da im Silica-Templat einerseits keine interkonnektierenden Mesoporen vorliegen, die zu einem stabilen 3D-Kohlenstoffgerüst führen würden. Selbst unter der Annahme einer Interkonnektivität sowie unter Berücksichtigung eines gewissen Abstandes zwischen den Kohlenstoffzylindern und der Silica-Porenwand im Zuge der Carbonisierung ist andererseits die Porenwandstärke des Silica-Templates mit ca. 0.5 nm zu klein ist, um Poren dieser Größe im Kohlenstoffreplikate hervorzurufen. Die kleinen Mesoporen im Kohlenstoff könnten aber aus koaleszierenden Domänengrenzen im MCM-41-Silica-Material resultieren, in denen Kontaktflächen zwischen den Domänen vereinzelt zu dickeren Porenwänden (ca. 2 nm) führen. Dadurch liegen im resultierenden Kohlenstoffreplikate neben Mikroporen (Carbonisierung) dann stellenweise auch mesoporöse Bereiche vor (koaleszierende Domänengrenzen). Im Vergleich zum Mesoporenanteil variiert der Mikroporenanteil innerhalb der Kohlenstoffreplikate wesentlich geringer, was in der Hinsicht realistisch erscheint, als dass die Mikroporen nicht das Resultat einer Templatisierung, sondern einer Carbonisierung sind und damit neben der gewählten Carbonisierungstemperatur primär vom Kohlenstoff-Präkursor abhängen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass alle Kohlenstoffreplikate dieser Reihe zwar auf Saccharose als Kohlenstoff-Präkursor basieren, sich aber aufgrund unterschiedlicher Porenvolumina der Silica-Templates im Zuge der Imprägnierung verschiedene Saccharosemengen ergeben (s. Kapitel 7.5.1), was sich in dem variierenden Mikroporenanteil der Kohlenstoffreplikate widerspiegelt.

Durch Auswertung des Desorptionsastes resultiert für C-SBA-15-80 unter Verwendung desselben QSDFT-Kernels (*N₂ at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT equilibrium model)*) ebenfalls eine bimodale Verteilung, die um Poren mit einer Größe von 1.6 und 5.1 nm zentriert ist (Abb. 4.78, rechts oben). Aus dem Vergleich mit der Porengrößenverteilung aus

der Adsorption ergibt sich, dass sich die Porengröße der primären Mesoporen von C-SBA-15-80 durch Auswertung der Desorption um etwa 0.3 nm hin zu größeren Werten verschiebt, während die Mikroporengröße für beide DFT-Kernel einen konstanten Wert von 1.6 nm annimmt. Dies sind zwei literaturbekannte Phänomene, welche einerseits auf den relativ großen Fehler des verwendeten QSDFT-Kernels im niedrigen Relativdruckbereich^[212] (unveränderte Mikroporengröße, s. Abb. 4.79, rechts oben) und andererseits auf den Effekt der verfrühten Adsorption in Porennetzwerken^[341] (Porengröße, bestimmt aus Desorptionszweig größer als aus Adsorptionszweig) zurückgeführt werden können. Interessanterweise wird ein verfrühtes Adsorptionsverhalten am häufigsten bei KIT-6- und großporigen SBA-15-Silica-Materialien beobachtet, bei denen die wandinternen Mesoporen einen spürbaren Einfluss auf den Kapillarkondensationsprozess ausüben.^[186,200] Im Fall von C-SBA-15-80 könnte die Konnektivität der Poren in dem offenen Porennetzwerk während des Kapillarkondensationsprozesses zur Reduktion von Bereichen führen, in denen metastabiles Porenfluid vorhanden ist, was letztendlich zur Kondensation bei etwas niedrigeren Relativdrücken führt, also zu einer verfrühten Kondensation. Interessanterweise resultieren für C-MCM-41-16 aus der Porengrößenverteilung des Desorptionsastes Mesoporen mit einem Durchmesser von etwa 4.8 nm, die nicht in der entsprechenden Verteilung des Adsorptionsastes auftreten. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass es sich bei dieser Porengröße im Fall von C-MCM-41-16 um ein durch Kavitation verursachtes Artefakt handelt. Da durch Auswertung der Desorption ebenfalls ein Anteil kleinerer Mesoporen im Porengrößenbereich von 2.5–3.5 nm resultiert, scheint diese Porengröße hingegen nicht artifiziell zu sein. Diese Tatsache unterstützt die zuvor aufgestellte Hypothese von mesoporösen Bereichen als Folge vereinzelter, koaleszierender Domänengrenzen im Silica-Templat.

Die prozentualen Anpassungsfehler der Porengrößenverteilungen unter Verwendung des QSDFT-Kernels auf Basis einer Zylinderporengeometrie sind mit 0.42 bis 0.57 % für die Kohlenstoffreplikate dieser Reihe allgemein betrachtet zwar niedrig, unter Berücksichtigung der verschiedenen Auswertungsmethoden jedoch vergleichsweise hoch (s. Tab. 10.13, Kapitel 10.2.6 im Anhang). Dies liegt vor allem darin begründet, dass die theoretischen Isothermen im unteren Relativdruckbereich ($p/p_0 < 0.1$) große Abweichungen von den experimentell bestimmten Isothermen aufweisen (s. Abb. 4.79 und 4.80, oben). Dies führt dazu, dass eine Mikroporenanalyse unter Verwendung dieses QSDFT-Kernels nur mit vergleichsweise großem Anpassungsfehler möglich ist und daher wenig vertrauenswürdig erscheint.

Unter Verwendung eines QSDFT-Kernels mit schlitzförmiger Porengeometrie (*N₂ at 77 K on carbon (slit pore, QSDFT equilibrium model)*) resultiert für alle Kohlenstoffreplikate dieser Reihe durch Auswertung des Desorptionssastes eine multimodale Verteilung, zentriert um Poren mit einer Größe von etwa 0.6, 1.1 und 3.4 nm (Abb. 4.79, rechts unten). Aus dem Vergleich mit der entsprechenden Verteilung auf Basis einer Zylinderporengeometrie (Abb. 4.79, rechts oben) ergibt sich, dass sich die Porengröße der primären Mesoporen der Kohlenstoffe durch Annahme schlitzförmiger Poren um etwa 1.7 nm hin zu kleineren Werten verschiebt. Dies liegt vermutlich darin begründet, dass im verwendeten QSDFT-Kernel die Fluid-Wand-Wechselwirkungen für Schlitzporen im Vergleich zu Zylinderporen deutlich überschätzt werden, was zunächst zur Überschätzung des Adsorptionspotentials und letztendlich zu der beobachteten Unterschätzung der resultierenden Porengröße führt. Die Anpassungsfehler der Porengrößenverteilungen unter Verwendung des QSDFT-Kernels auf Basis einer Schlitzporengeometrie sind mit 0.41 bis 0.95 % relativ hoch (s. Tab. 10.13, Kapitel 10.2.6 im Anhang), was darin begründet liegt, dass die theoretische Isotherme nicht nur im unteren Relativdruckbereich ($p/p_0 < 0.1$), sondern im Fall von C-SBA-15-80 vor allem auch im Bereich der Porenverdampfung große Abweichungen von der experimentell bestimmten Isotherme aufweist (s. Abb. 4.79, rechts unten). Nur für die Probe C-MCM-41-16 resultiert durch Verwendung des QSDFT-Kernels auf Basis einer Schlitzporengeometrie ein niedrigerer Anpassungsfehler im Vergleich zur Zylinderporengeometrie, was deutlich aus der graphischen Auftragung der theoretischen und experimentell bestimmten Isotherme hervor geht (s. Abb. 4.80, rechts unten). Allerdings kann für dieses Material die Anwesenheit kleiner Mesoporen im Porengrößenbereich von 2.5–3.5 nm unter Verwendung dieses QSDFT-Kernels nicht mehr verzeichnet werden (Abb. 4.78, Mitte unten).

Eine Alternative zur Mikroporenanalyse stellt der QSDFT-Kernel auf Grundlage einer schlitzförmigen und zylindrischen Porengeometrie dar. Dieser Kernel passt den niedrigen Relativdruckbereich der Isotherme ($p/p_0 < 0.2$, Füllung der Mikroporen) mit einer Schlitzporengeometrie an, während für den Relativdruckbereich von $p/p_0 > 0.2$ (Füllung der Mesoporen) eine zylindrische Porengeometrie angenommen wird. Die Porengrößenverteilungen der verschiedenen Kohlenstoffreplikate stimmen daher sowohl aus der Adsorption (*N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)*) als auch aus der Desorption (*N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT equilibrium model)*) ab einer Porengröße von etwa 2.5 nm vollständig mit den entsprechenden Verteilungen unter Verwendung des QSDFT-Kernels mit

einer Zylinderporengeometrie überein (s. Abb. 4.78, Mitte). Für den Mikroporenbereich ergibt sich unter Annahme einer schlitzförmigen Porengeometrie eine bimodale Verteilung, zentriert um Poren mit einer Größe von ca. 0.6 und 1.1 nm. Diese Porengrößenbestimmung ist insofern realistischer, als dass für den Mikroporenbereich einerseits keine monomodale Verteilung resultiert und andererseits unterschiedliche Mikroporenanteile (vor allem der Ultramikroporen) der verschiedenen Kohlenstoffreplikate erhalten werden. Aus der graphischen Auftragung der experimentell bestimmten und der theoretischen Isotherme (s. Abb. 4.79 und 4.80, Mitte) geht eine hohe Übereinstimmung der beiden Isothermen hervor. Der untere Relativdruckbereich der Isotherme kann unter Annahme einer Schlitzporengeometrie der Mikroporen besser angepasst werden, als unter der Annahme zylindrischer Mikroporen, was sich in deutlich reduzierten Anpassungsfehlern widerspiegelt (s. Tab. 10.13, Kapitel 10.2.6 im Anhang). Innerhalb der Reihe der Kohlenstoffreplikate sinkt der Anpassungsfehler der Porengrößenverteilung mit zunehmendem MCM-41-Anteil und nimmt aufgrund des zunehmenden mikroporösen Charakters ein Minimum für C-MCM-41-16 an. Allerdings sollte an dieser Stelle nochmals erwähnt werden, dass sich eine exakte Bestimmung der Mikroporengrößen mit Stickstoff als Adsorptiv aufgrund der kinetischen Restriktionen beim Füllvorgang der kleinen Poren generell als schwierig erweist (s. Kapitel 3.1.6). Interessanterweise resultiert für die Probe C-MCM-41-16 unter Verwendung einer gemischten Porengeometrie ein geringerer Anpassungsfehler als unter Verwendung einer Schlitzporengeometrie (s. Tab. 10.13, Kapitel 10.2.6 im Anhang). Die Ursache dafür ist unbekannt, da selbst unter der Annahme, dass die kleinen Mesoporen im Porengrößenbereich von 2.5–3.5 nm das Resultat von vereinzelt, koaleszierenden Domänengrenzen im Silica-Templat sind, eine zylindrische Porengeometrie nicht den Erwartungen entspräche.

Eine weitere Alternative zur Mikroporenanalyse stellt die Adsorption von Kohlenstoffdioxid bei 273 K dar. Obwohl Kohlenstoffdioxid im Vergleich zu Stickstoff einen ähnlich großen kinetischen Durchmesser besitzt (s. Tab. 3.1), ist aufgrund des relativ hohen Sättigungsdampfdruckes von Kohlenstoffdioxid ein Füllen der kleinsten Mikroporen ($D_{\text{Pore}} < 0.45 \text{ nm}$) bei moderaten Absolutdrücken ohne kinetische Restriktionen möglich.^[202] Der hohe Sättigungsdampfdruck ist allerdings auch der Grund, weshalb während der Kohlenstoffdioxid-Physisorption maximal ein Relativdruck von $p/p_0 = 0.03$ erreicht werden kann, was die maximal bestimmbare Porengröße auf etwa 1 nm limitiert.^[3,177,236] Weiterhin darf nicht außer Acht gelassen werden, dass Kohlenstoffdioxid im Vergleich zu Stickstoff ein noch größeres

Quadrupolmoment besitzt, was dazu führt, dass Kohlenstoffdioxid starke Interaktionen mit polaren Oberflächenfunktionalitäten des Adsorbens eingeht und dadurch keine Korrelation zwischen dem Porenfülldruck und der Porengröße gezogen werden kann.^[202] Aus diesem Grund wird die Kohlenstoffdioxidadsorption meist nur zur Bestimmung des Porenvolumens bzw. der Porosität herangezogen. In Abbildung 4.81 sind die Kohlenstoffdioxid-Physisorptionsisothermen und die dazugehörigen Porengrößenverteilungen von C-SBA-15-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen dargestellt.

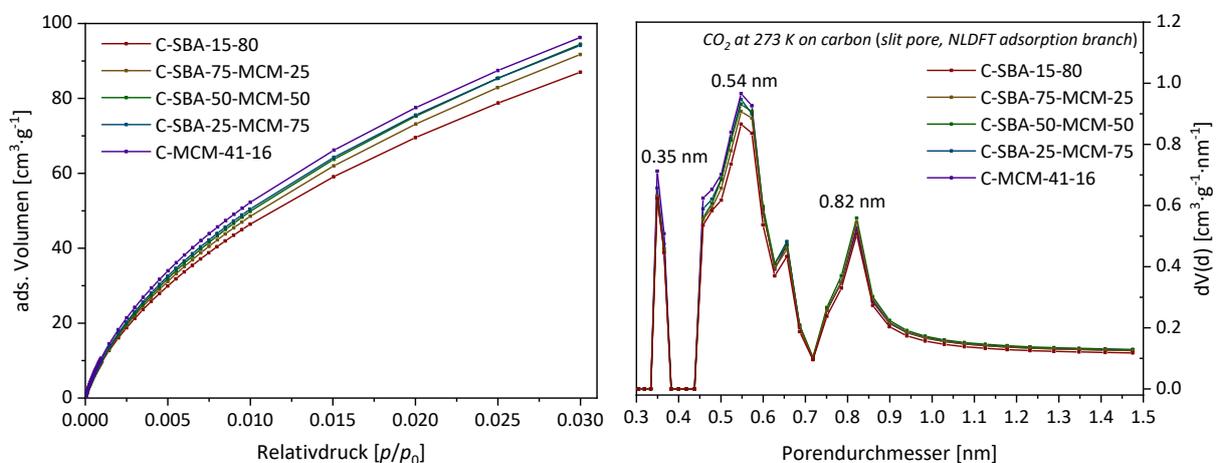


Abbildung 4.81: Kohlenstoffdioxid-Physisorptionsisothermen (273 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (CO_2 at 273 K on carbon (slit pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von C-SBA-15-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen (C-SBA-25-MCM-75 bis C-SBA-75-MCM-25).

Der Isothermenverlauf und die Porengrößenverteilungen sind für alle Kohlenstoffreplikate dieser Reihe sehr ähnlich. Gleiches gilt für das Mikroporenvolumen (s. Tab. 4.25), wobei an dieser Stelle zu erwähnen ist, dass generell keine Poren größer als 1,5 nm erfasst werden können (s. Abb. 4.81, rechts). Dies erklärt auch, weshalb die spezifischen Porenvolumina der verschiedenen Kohlenstoffreplikate aus der Kohlenstoffdioxid-Physisorptionsmessung recht ähnlich sind, während die Mikroporenvolumina aus der Stickstoff-Physisorptionsmessung deutlicher voneinander abweichen (s. Tab. 4.25). Mit Ausnahme von C-SBA-15-80 ergeben sich für alle Kohlenstoffreplikate dieser Reihe aus der Stickstoff-Physisorptionsmessung höhere Mikroporenvolumina als aus der entsprechenden Messung mit Kohlenstoffdioxid als Adsorptiv. Der Grund hierfür ist, dass die Kohlenstoffreplikate mit steigendem MCM-41-Anteil

innerhalb der physikalischen Mischungen einen zunehmenden Anteil an Mikroporen aufweisen, die größer als 1.5 nm sind, wie den Porengrößenverteilungen in Abbildung 4.78 entnommen werden kann. Weiterhin nimmt mit steigendem MCM-41-Anteil innerhalb der physikalischen Mischungen der gesamte Mikroporenanteil der Kohlenstoffreplikate zu, was sich in einem höheren adsorbierten Volumen der asymptotisch verlaufenden Kohlenstoffdioxid-Isothermen (Abb. 4.81, links) widerspiegelt (s. Tab. 4.25). Für C-SBA-15-80 ist das Mikroporenvolumen aus der Kohlenstoffdioxid-Messung hingegen höher als jenes aus der Messung mit Stickstoff als Adsorptiv, was dafür spricht, dass eine nennenswerte Menge an Poren vorliegen muss, die für Stickstoff eine gewisse Unzugänglichkeit aufweisen ($D_{\text{Pore}} < 0.45 \text{ nm}$).

Unter Verwendung eines NLDFT-Kernels mit schlitzförmiger Porengeometrie (*CO₂ at 273 K on carbon (slit pore, NLDFT adsorption branch)*) resultiert für alle Kohlenstoffreplikate dieser Reihe durch Auswertung der Kohlenstoffdioxid-Isotherme eine multimodale Verteilung, zentriert um Poren mit einer Größe von etwa 0.35, 0.54 und 0.82 nm (Abb. 4.81, rechts). Auffällig an diesen Porengrößenverteilungen ist jedoch, dass sie nicht nur aufgrund des fehlenden Gaußkurvencharakters insgesamt artifiziell erscheinen, sondern bei etwa 0.4 und 0.7 nm auch jeweils ein Minimum aufweisen. Dies ist ein Phänomen, welches bei Kohlenstoffen unterschiedlichster Natur auftritt,^[139,342] aber im Gegensatz zu der Porengrößenbestimmung aus der Stickstoff-Physisorptionsmessung^[239] nicht damit begründet werden kann, dass im verwendeten NLDFT-Kernel bei bestimmten Relativdrücken die Ausbildung von Multilagenn berücksichtigt wird, was zu artifiziellen Stufen in der theoretischen Isotherme führt. Finden sich diese Stufen in der experimentell bestimmten Stickstoff-Isotherme nicht wieder, resultieren entsprechende Minima in der Porengrößenverteilung.^[192,343] Diese Annahme kann für die Porengrößenbestimmung von porösen Kohlenstoffen aus der Kohlenstoffdioxid-Physisorptionsmessung allerdings nicht getroffen werden, da bei Relativdrücken unterhalb von $p/p_0 < 0.03$ in der Langmuir-Isotherme keine Multilagennbildung berücksichtigt wird. Nichtsdestotrotz zeigt die Mikroporenanalyse mit Kohlenstoffdioxid, dass alle Kohlenstoffreplikate einen nennenswerten Anteil an Ultra- und Supermikroporen mit einer ähnlichen Verteilung aufweisen. Die Ähnlichkeit der multimodalen Porengrößenverteilung dieser kleinen Poren ist darauf zurückzuführen, dass die Mikroporen das Resultat des Carbonisierungsprozesses sind und neben der gewählten Carbonisierungstemperatur primär vom Kohlenstoff-Präkursor abhängen. Da alle Kohlenstoffreplikate auf Saccharose

basieren und unter denselben Reaktionsbedingungen carbonisiert wurden, entspricht eine vergleichbare Mikroporengrößenverteilungen demnach den Erwartungen.

Um die aufgeführten Nachteile der einzelnen Adsorptionsmessungen zu eliminieren, ist es möglich, eine duale Isothermenanalyse von unterschiedlichen Adsorptiven durchzuführen. Mit dieser von JAGIELLO *et al.* entwickelten Methode werden zwei verschiedene DFT-Kernel gleichzeitig an zwei unabhängig voneinander gemessenen Physisorptionsisothermen angepasst, die sich in dem verwendeten Adsorptiv, der Temperatur und in ihrem Relativdruckbereich unterscheiden, um eine kombinierte Porengrößenverteilung als gemeinsame Lösung für beide in der Analyse verwendeten experimentellen Isothermen zu erhalten.^[344,345] Das bedeutet, dass die Isothermen der verschiedenen Adsorptive nicht unabhängig voneinander bis zu einem bestimmten Relativdruckbereich ausgewertet und die daraus erhaltenen Porengrößenverteilungen dann zusammengefügt werden, sondern dass eine gemeinsame Porengrößenverteilung durch Berücksichtigung eines bestimmten Übergangsbereichs aus beiden Isothermen erhalten wird. Da bei der Anpassung ein vollständiger Satz experimenteller Punkte aus den Stickstoff- und Kohlenstoffdioxid-Isothermen verwendet wird, ist diese Methode statistisch stärker und robuster als Methoden, die auf der separaten Anpassung der einzelnen Isothermen und der Überlagerung der berechneten Porengrößenverteilungen basieren.^[344] In Abbildung 4.82 sind die kombinierten Porengrößenverteilungen aus den Kohlenstoffdioxid- und Stickstoff-Physisorptionsisothermen von C-SBA-15-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen dargestellt. Die graphischen Auftragungen der experimentellen und der mit verschiedenen Kombinationen von DFT-Kernen angepassten (theoretischen) Kohlenstoffdioxid- und Stickstoff-Physisorptionsisotherme von C-SBA-15-80 und C-MCM-41-16 sind den Abbildungen 4.83 und 4.84 zu entnehmen.

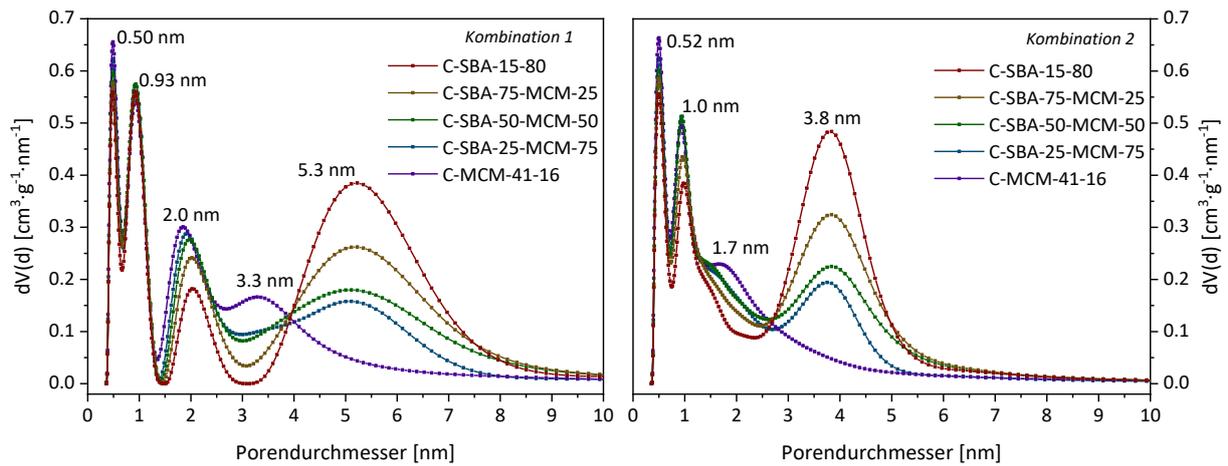


Abbildung 4.82: Kombinierte Porengrößenverteilungen aus den Kohlenstoffdioxid- und Stickstoff-Physisorptionsisothermen (Kombination 1: *carbon-CO₂-273, 2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)* mit *carbon-N₂-77, 2D-cylinder-HS (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)* links, Kombination 2: *carbon-CO₂-273, 2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)* mit *carbon-N₂-77, 2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)* rechts) von C-SBA-15-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen (C-SBA-25-MCM-75 bis C-SBA-75-MCM-25).

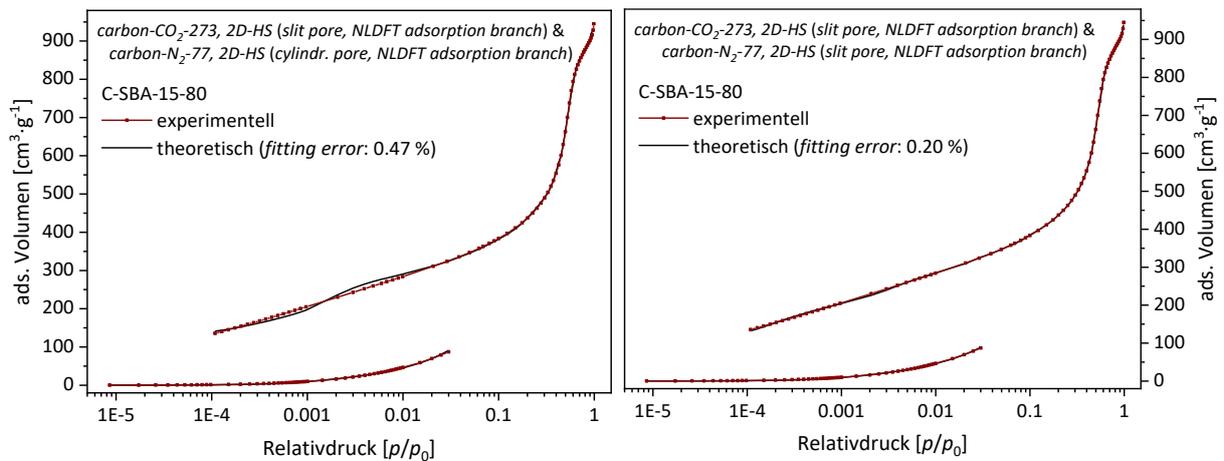


Abbildung 4.83: Graphische Auftragung der experimentellen (rot) und der mit verschiedenen DFT-Kernen angepassten, theoretischen (schwarz) Kohlenstoffdioxid- und Stickstoff-Physisorptionsisotherme (Kombination 1: *carbon-CO₂-273, 2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)* mit *carbon-N₂-77, 2D-cylinder-HS (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)* links, Kombination 2: *carbon-CO₂-273, 2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)* mit *carbon-N₂-77, 2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)* rechts) von C-SBA-15-80.

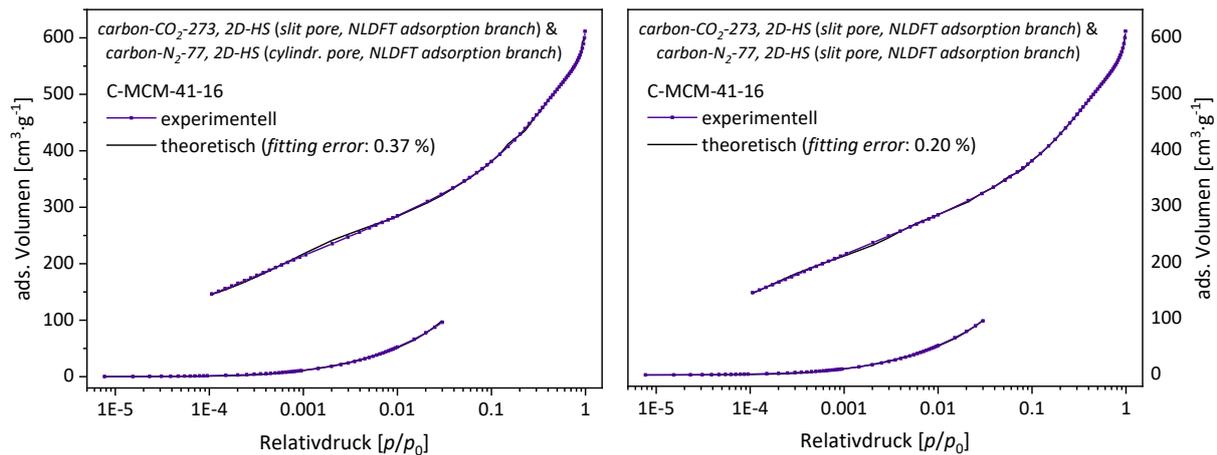


Abbildung 4.84: Graphische Auftragung der experimentell bestimmten (violett) und der mit verschiedenen DFT-Kernen angepassten, theoretischen (schwarz) Kohlenstoffdioxid- und Stickstoff-Physisorptionsisotherme (Kombination 1: *carbon-CO₂-273, 2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)* mit *carbon-N₂-77, 2D-cylinder-HS (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)* links, Kombination 2: *carbon-CO₂-273, 2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)* mit *carbon-N₂-77, 2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)* rechts) von C-MCM-41-16.

Für die duale Isothermenanalyse wurde zur Auswertung der Kohlenstoffdioxid-Isotherme ein NLDFT-Kern auf Basis einer Schlitzporengeometrie (*carbon-CO₂-273, 2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)*) herangezogen, während zur Auswertung der Stickstoff-Isotherme zwei NLDFT-Kern mit unterschiedlicher Porengeometrie zur Verfügung standen: einerseits ein NLDFT-Kern unter Annahme einer zylindrischen Porengeometrie (*carbon-N₂-77, 2D-cylinder-HS (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)*) und andererseits ein NLDFT-Kern auf Basis einer Schlitzporengeometrie (*carbon-N₂-77, 2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)*). An dieser Stelle ist es wichtig zu erwähnen, dass im Gegensatz zur QSDFT-Methode, die NLDFT-Methode^[240,241] normalerweise nur glatte und homogene Adsorbensoberflächen ohne chemische (Heteroatome) und geometrische Inhomogenitäten (Oberflächenrauigkeit) auf der Porenwandoberfläche berücksichtigt.^[192,239,242] Dies führt dazu, dass Porengrößenverteilungen poröser Adsorbentien auf Kohlenstoffbasis, die über NLDFT-Methoden gewonnen werden, häufig einen höheren Anpassungsfehler als die entsprechenden Verteilungen aus QSDFT-Methoden aufweisen.^[167,203,212,239,346] Bei den zur dualen Isothermenanalyse verwendeten NLDFT-Kernen handelt es sich jedoch um optimierte Modelle, in denen neben einer heterogenen Adsorbensoberfläche auch geometrische Ungleichmäßigkeiten berücksichtigt werden, was anhand der Abkürzung 2D-HS (*two-dimensional heterogeneous surface*) gekennzeichnet ist.^[344–347] Diese verbesserten Modelle sollen laut der Autoren frei von den üblichen Artefakten sein (S-förmige Abweichung in der Isothermenanpassung bei einem Relativdruck

von $p/p_0 = 0.001\text{--}0.002$, was zu einem scharfen Minimum bei einer Porengröße von etwa 1.5 nm führt), die bei der Porengrößenbestimmung auftreten, wenn das Standard-NLDFT-Modell verwendet wird, das von Kohlenstoffporen mit flachen und energetisch einheitlichen graphitischen Wänden ausgeht.^[344,347] Allerdings ist zu erwähnen, dass diese Modelle in erster Linie für mikroporöse Aktivkohlen entwickelt wurden, die vollständig reversible Typ-I-Isothermen ohne Hystereseschleifen aufweisen. Daher ist fraglich, inwieweit Effekte wie die der verzögerten bzw. verfrühten Adsorption bei der Analyse von mesoporösen Adsorbentien berücksichtigt werden.

Durch duale Isothermenanalyse, in der die Stickstoff-Adsorptionsisotherme mit dem NLDFT-Kernel auf Basis einer Zylinderporengeometrie angepasst wird, resultiert für die Kohlenstoffreplikate dieser Reihe eine multimodale Verteilung, zentriert um Mikroporen mit einer Größe von ca. 0.50, 0.93 und 2.0 nm sowie Mesoporen mit einem mittleren Durchmesser von 3.3 nm (C-MCM-41-16) bzw. 5.3 nm (C-SBA-15-80) (Abb. 4.82, links). Auffällig an dieser dualen Isothermenanalyse ist, dass die Verteilungen der Kohlenstoffe mit hohem CMK-3-Anteil im Mesoporengrößenbereich vergleichsweise breit sind. Die Ursache dafür ist unklar, da im Fall von C-SBA-15-80 die theoretische und experimentelle Isotherme im Bereich der Kapillarkondensation ($p/p_0 > 0.1$) gut übereinstimmen (s. Abb. 4.83, links). Im unteren Relativdruckbereich ($p/p_0 = 0.001\text{--}0.002$) ist jedoch ersichtlich, dass eine unerwartete S-förmige Abweichung in der Isothermenanpassung auftritt, die in der Porengrößenverteilung von C-SBA-15-80 ein auffälliges Minimum bei 1.5 nm hinterlässt. Für C-MCM-41-16 ergibt sich in diesem Relativdruckbereich hingegen keine S-förmige Abweichung in der Isothermenanpassung (s. Abb. 4.84, links), was sich in der Porengrößenverteilung des Materials in Form eines weniger ausgeprägten Minimums widerspiegelt (s. Abb. 4.82, links) und dadurch begründet werden kann, dass das optimierte Modell besser für mikroporöse als für mesoporöse Adsorbentien geeignet ist. Aus dem Vergleich mit der Auswertung der Stickstoff-Adsorptionsisotherme auf Basis einer gemischten Porengeometrie (Abb. 4.78, links Mitte) ergibt sich neben der breiteren Mesoporenverteilung aus der dualen Isothermenanalyse auch eine Porengröße von etwa 2.0 nm, die bislang in keiner Porengrößenverteilung so prägnant auftrat. Die Herkunft dieser Porengröße ist unbekannt, resultiert aber vermutlich aus der gleichzeitigen Anpassung der Stickstoff- und Kohlenstoffdioxid-Isotherme. Die Anpassungsfehler der dualen Isothermenanalyse liegen für die Kohlenstoffreplikate dieser Reihe zwischen 0.31 und 0.47 % (s. Tab. 10.13, Kapitel 10.2.6 im Anhang). Der Fehler ergibt sich hauptsächlich

aus der S-förmigen Abweichung in der Anpassung der Stickstoff-Isotherme, was zusammen mit der sehr breiten Mesoporenverteilung davon abrät, diese Form der Auswertung bei den Kohlenstoffreplikaten dieser Reihe zu verwenden.

Wird zur Auswertung der Stickstoff-Adsorptionsisotherme in der dualen Isothermenanalyse stattdessen ein NLDFT-Kernel auf Basis einer Schlitzporengeometrie herangezogen, so resultiert für die Kohlenstoffreplikate dieser Reihe über den gesamten Porengrößenbereich betrachtet ebenfalls eine multimodale Verteilung, allerdings mit einer deutlich schmaleren Verteilung im Mesoporengrößenbereich. Der mittlere Durchmesser der Mesoporen beträgt in diesem Fall etwa 3.8 nm, was vergleichbar mit der Auswertung der Stickstoff-Desorptionsisotherme auf Basis einer schlitzförmigen Porengeometrie ist (Abb. 4.78, Mitte unten). Der Mikroporenbereich entspricht in etwa dem der vorherigen dualen Isothermenanalyse, lediglich das Verhältnis von Super- zu Ultramikroporen ist geringfügig anders. Im Vergleich zur einzelnen Auswertung der Kohlenstoffdioxid-Isotherme (s. Abb. 4.81, rechts) erscheint die Verteilung im Mikroporenbereich jedoch weniger artifiziell. Interessanterweise ergeben sich für diese Art der dualen Isothermenanalyse die niedrigsten Anpassungsfehler aller Auswertungsmethoden (s. Tab. 10.13, Kapitel 10.2.6 im Anhang), obwohl für die primären Mesoporen von CMK-3 entgegen den Erwartungen eine Schlitzporengeometrie angenommen wird. Die niedrigen Anpassungsfehler ergeben sich aber in erster Linie daraus, dass die aus den Stickstoff-Niederdruckdaten abgeleiteten Informationen über die Porengrößenverteilung der Kohlenstoffe durch die aus den Kohlenstoffdioxid-Daten gewonnenen Informationen ersetzt werden können und in diesem Fall keine S-förmige Abweichung in der Anpassung der Stickstoff-Isotherme resultiert. Trotz der relativ geringen Anpassungsfehler dieser dualen Isothermenanalyse, die sich aus der hohen Übereinstimmung der theoretischen und der experimentellen Isothermen ergeben, wird diese Auswertungsmethode nicht für die Kohlenstoffreplikate dieser Reihe herangezogen, da die Annahme einer Schlitzporengeometrie erneut zu einer Unterschätzung der mittleren Porengröße führt. Weiterhin kann nicht sichergestellt werden, dass in dem gewählten NLDFT-Kernel zur Anpassung der Stickstoff-Adsorptionsisotherme typische Effekte berücksichtigt werden, die den Füllvorgang von mesoporösen Adsorbentien verzögern oder initiieren können. Ohne Zweifel kann der Mikroporenbereich mit dieser Methode deutlich besser angepasst werden, als durch Auswertung der einzelnen Kohlenstoffdioxid- bzw. Stickstoff-Isotherme. Da die Mikroporen aber nicht das Resultat einer Templatisierung sind, treten sie im Vergleich zu den Mesoporen

für die vorliegende Arbeit weniger in den Fokus, vor allem in Hinblick auf die Kohlenstoffreplikate der pseudomorph transformierten Silica-Materialien (s. Kapitel 4.6.2), bei denen eine potentielle Abhängigkeit ihrer porösen Eigenschaften von dem Transformationsgrad der Silica-Template zu erwarten ist. Aus diesen Gründen wird für die Kohlenstoffreplikate dieser Reihe die Auswertung über die Stickstoff-Adsorptionsisotherme auf Basis einer gemischten Porengeometrie herangezogen (s. Abb. 4.78, links Mitte). In Tabelle 4.25 sind die aus der Kohlenstoffdioxid- und Stickstoff-Physisorption sowie aus der Röntgenpulverdiffraktometrie gewonnenen textuellen Eigenschaften von SBA-15-80, MCM-41-C₁₆^{*}, den physikalischen Mischungen beider Silica-Phasen sowie ihrer entsprechenden Kohlenstoffreplikate zusammengefasst.

Durch Kohlenstoffreplikation von SBA-15-80 resultiert ein CMK-3-Kohlenstoff (C-SBA-15-80) mit einer Porengröße von 4.8 nm und einer Porenwandstärke von 4.34 nm. Aufgrund der zuvor beschriebenen strukturellen Schrumpfung während des Carbonisierungsprozesses ergibt sich für C-SBA-15-80 im Vergleich zur Porengröße eingesetzten Silica-Templates einerseits ein deutlich reduzierter Durchmesser der Kohlenstoffzylinder. Andererseits resultiert die im Vergleich zur Porenwandstärke des Silica-Templates größere Porengröße des Kohlenstoffreplikats aus einem gewissen Abstand zwischen der Silica-Porenwand und den Kohlenstoffzylindern im Zuge der Carbonisierung (s. Abb. 4.76). C-MCM-41-16 besitzt als Kohlenstoffreplikat von MCM-41-C₁₆^{*} aufgrund der fehlenden Interkonnektivität der Mesoporen im Silica-Templat überwiegend einen mikroporösen Charakter. Unerwarteterweise finden sich aber auch Mesoporen im Größenbereich zwischen 2.5 und 3.5 nm in der Porengrößenverteilung dieses Materials wieder, dessen Herkunft möglicherweise koaleszierende Domänengrenzen im Silica-Templat sind.

Tabelle 4.25: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD, CO₂- und N₂-Physisorption von MCM-41-C₁₆^{*}, SBA-15-80, den physikalischen Mischungen beider Silica-Phasen (SBA-25-MCM-75 bis SBA-75-MCM-25) und ihren entsprechenden Kohlenstoffreplikaten. Die Porendurchmesser der Silica-Materialien wurden durch Auswertung der Adsorptionsisotherme mit dem NLDFT-Kernel N₂ at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch) erhalten, die der Kohlenstoff-Materialien durch Auswertung der Adsorptionsisotherme mit dem DFT-Kernel N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch).

Probenbezeichnung	d_{100}^* / d_{100} [nm]	a_{100}^* / a_{100} [nm]	D_{pore} [nm]	h_{hex}^* / h_{hex} [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{pore}^a [cm ³ ·g ⁻¹]	$V_{\text{N}_2, \text{Mikro}}^b$ [cm ³ ·g ⁻¹]	$V_{\text{CO}_2, \text{Mikro}}^c$ [cm ³ ·g ⁻¹]
SBA-15-80	- / 8.88	- / 10.3	7.0	- / 3.3	797	0.927	0.045	-
SBA-75-MCM-25	4.13 / 8.82	4.77 / 10.2	4.3, 7.0	0.47 / 3.2	850	0.934	0.034	-
SBA-50-MCM-50	4.12 / 8.80	4.76 / 10.2	4.3, 7.0	0.47 / 3.2	921	0.973	0.019	-
SBA-25-MCM-75	4.12 / 8.74	4.76 / 10.1	4.3, 7.0	0.46 / 3.1	990	0.983	-	-
MCM-41-C ₁₆ [*]	4.19 / -	4.84 / -	4.3	0.54 / -	1026	0.959	-	-
C-SBA-15-80	- / 7.90	- / 9.12	0.6, 1.1, 4.8	- / 4.34	1508	1.44	0.259	0.295
C-SBA-75-MCM-25	- / 7.81	- / 9.02	0.6, 1.1, 4.8	- / 4.22	1624	1.34	0.332	0.312
C-SBA-50-MCM-50	- / 7.90	- / 9.12	0.6, 1.1, 4.8	- / 4.32	1643	1.23	0.360	0.317
C-SBA-25-MCM-75	- / 8.00	- / 9.24	0.6, 1.1, 4.8	- / 4.44	1557	1.06	0.368	0.322
C-MCM-41-16	- / -	- / -	0.6, 1.1, 2.5–3.5	- / -	1544	0.928	0.429	0.323

^a V_{pore} ist das kumulative Volumen aller Poren (N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)).

^b $V_{\text{N}_2, \text{Mikro}}$ ist das kumulative Volumen der Poren bis zu 2.0 nm (N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)).

^c $V_{\text{CO}_2, \text{Mikro}}$ ist das kumulative Volumen aller Poren (bis 1.5 nm, CO₂ at 273 K on carbon (slit pore, NLDFT adsorption branch)).

Elektronenmikroskopische Untersuchung

In Abbildung 4.85 und 4.86 sind repräsentative REM- und TEM-Aufnahmen von C-SBA-15-80 und C-MCM-41-16 in verschiedenen Auflösungen dargestellt. Die Morphologie von C-SBA-15-80 ist in der Hinsicht besonders, dass die elongierten, agglomerierten und bis zu sub-mikrometergroßen Partikel nach der Kohlenstoffreplikation von SBA-15-80 erhalten werden konnten (Abb. 4.85, links). Die Ausbildung einheitlich zylindrischer Porenkanäle entlang der Wachstumsrichtung der Partikel ist in den TEM-Aufnahmen von C-SBA-15-80 zu erkennen

(Abb. 4.85, rechts). Weiterhin besitzt C-SBA-15-80 gemäß den Erwartungen hexagonal angeordnete Mesoporen, welche aufgrund der partiellen Überlagerung einzelner Kohlenstoffschichten und der geringeren Langreichweite im Vergleich zu SBA-15-80 (vgl. Abb. 4.8) relativ schwer aus den TEM-Aufnahmen hervorgehen. Die Korrelation zwischen der Kristallstruktur und dem äußeren Habitus ergibt sich aus einer hexagonalen Morphologie einzelner Kohlenstoff-Partikel. Im Fall von C-MCM-41-16 resultiert nach der Kohlenstoffreplikation von MCM-41-C₁₆* keine einheitliche Partikelmorphologie (Abb. 4.86, links); vielmehr besteht das Kohlenstoffreplikat aus agglomerierten Partikeln mit undefinierter Partikelform. Dies liegt vermutlich in der Beschaffenheit des Silica-Templates begründet (s. Abb. 4.5). In den TEM-Aufnahmen von C-MCM-41-16 (Abb. 4.86, rechts) sind einzelne Kohlenstoff-Fasern zu erkennen, die über kurze Distanzen (< 50 nm) interessanterweise eine gewisse, jedoch unerwartete Ordnung aufweisen, die möglicherweise den breiten Reflex bei einem Winkel von $2.5^\circ 2\theta$ im PXRD von C-MCM-41-16 hervorrufen. Die Ursache für diese kurzreichweitige Ordnung der einzelnen Kohlenstoff-Fasern ist unbekannt, könnte aber das Resultat von einzelnen Irregularitäten in den Porenwänden des Silica-Templates sein, die im Kohlenstoffreplikat für einen lokalen Zusammenhalt der einzelnen Fasern sorgen. Aus der TEM-Aufnahme mit höherer Auflösung (Abb. 4.86, rechts unten) ist ersichtlich, dass die Poren zwischen den einzelnen Kohlenstoff-Fasern in etwa die Größe von 1 nm besitzen. Unter der Annahme einer Gitterkonstante mit einer Größe von etwa 4.2 nm, die sich aus der Lage des breiten Reflexes im PXRD von C-MCM-41-16 bei einem Winkel von $2.5^\circ 2\theta$ ergibt, würde für die einzelnen Kohlenstoffzylinder ein Durchmesser von ca. 3.2 nm resultieren. Sowohl das Ausmaß der strukturellen Schrumpfung (12 %) als auch das Verhältnis von Durchmesser der Kohlenstoffzylinder und Porengröße des Silica-Templates würde mit den zuvor bestimmten Relationen im CMK-3-Kohlenstoff übereinstimmen (s. Tab. 4.25). Allerdings ist diese Berechnung aufgrund der Breite und der geringen Intensität des Reflexes im PXRD von C-MCM-41-16 mit äußerster Vorsicht zu behandeln und eher als grobe Näherung zu interpretieren. Nichtsdestotrotz stehen die Ergebnisse der Elektronenmikroskopie in guter Übereinstimmung mit den aus der Gasphysorption gewonnenen Annahmen über die Porenstruktur von C-SBA-15-80 und C-MCM-41-16. Es kann eine erfolgreiche Kohlenstoffreplikation der jeweiligen Silica-Template angenommen werden.

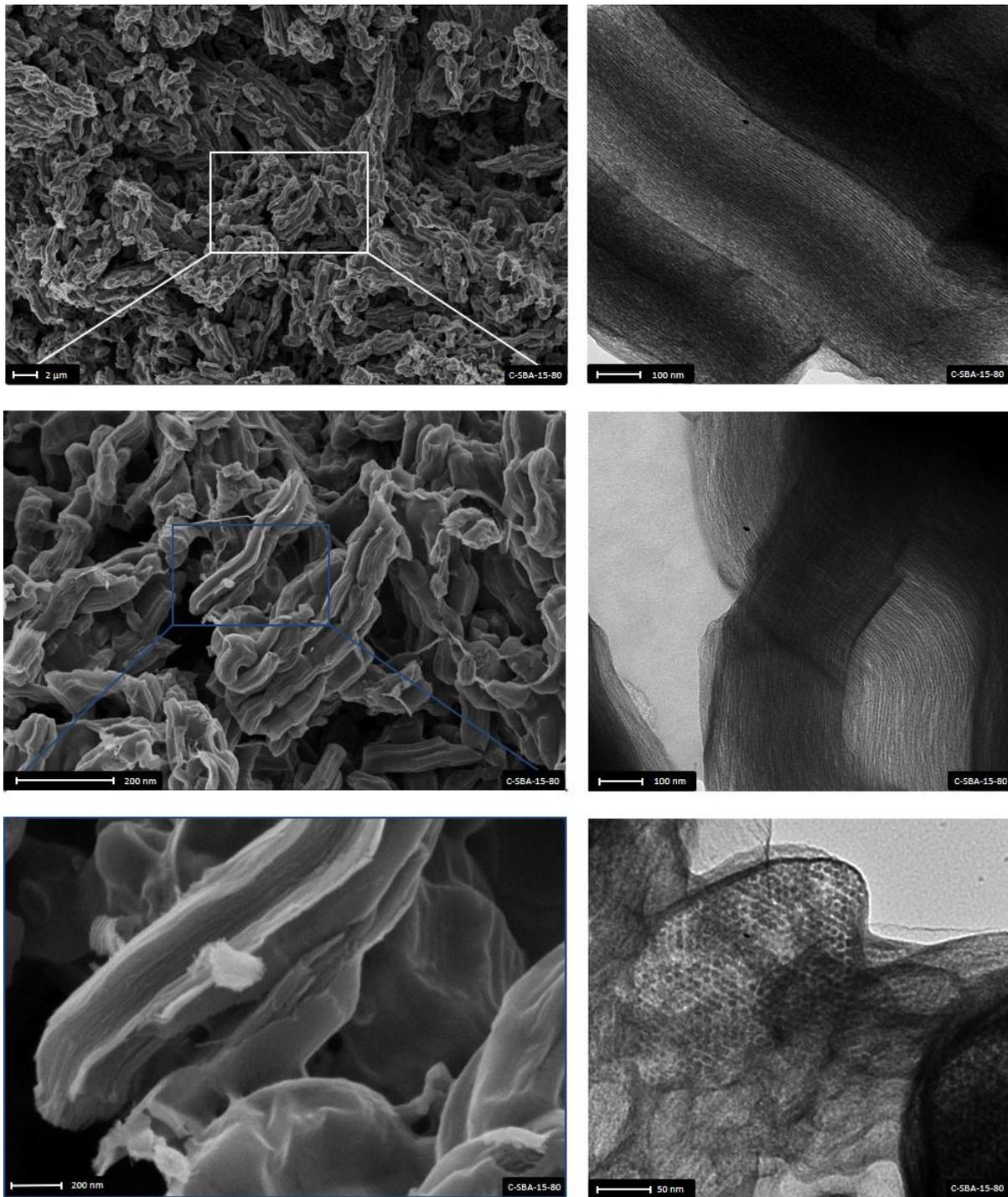


Abbildung 4.85: REM- (links) und TEM-Aufnahmen (rechts) mit verschiedenen Auflösungen von C-SBA-15-80. Die weiß bzw. blau markierten Stellen zeigen denselben Ausschnitt der Aufnahme in höherer Auflösung. Maßstab-balken sind innerhalb der Bilder angegeben.

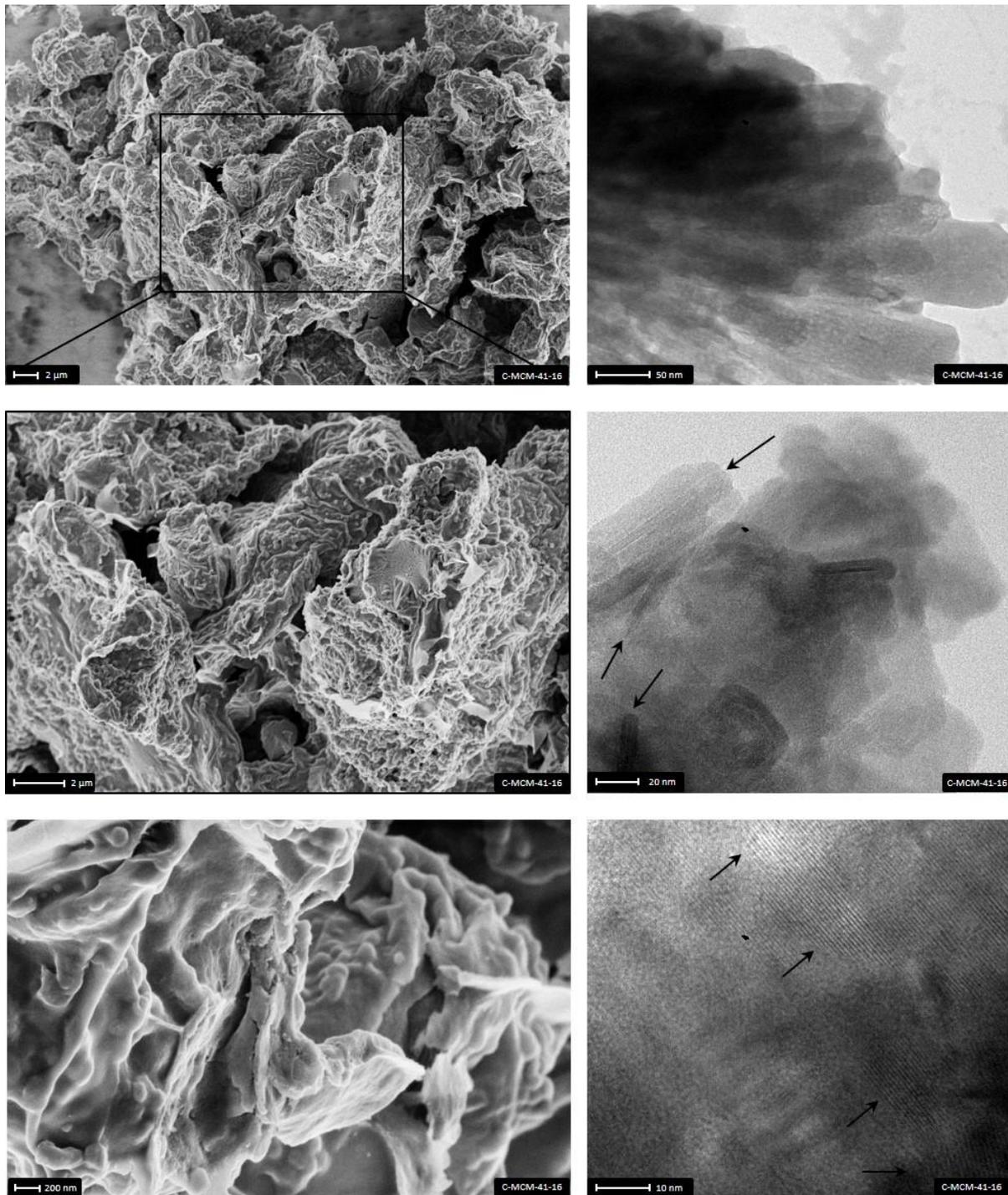


Abbildung 4.86: REM- (links) und TEM-Aufnahmen (rechts) mit verschiedenen Auflösungen von C-MCM-41-16. Die schwarz markierten Stellen zeigen denselben Ausschnitt der Aufnahme in höherer Auflösung. Maßstabballen sind innerhalb der Bilder angegeben. Die schwarzen Pfeile markieren die Bereiche, in denen Kohlenstoff-Fasern zu erkennen sind.

Thermogravimetrische Untersuchung

Weiterhin wurden die verschiedenen Kohlenstoffreplikate mit Hilfe der simultanen Thermoanalyse charakterisiert, um einerseits zu überprüfen, ob das verwendete Silica-Templat im letzten Syntheseschritt vollständig mittels Flusssäure entfernt werden konnte und um andererseits den exothermen Verbrennungsprozess genauer zu untersuchen. Dazu wurden die Kohlenstoff-Materialien mit einer Heizrate von $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ von Raumtemperatur auf 900 °C im Luftstrom erhitzt. Die resultierenden Messkurven der Thermogravimetrie (TG) und der Differenz-Thermoanalyse (DTA) von C-SBA-15-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen sind in Abbildung 4.87 dargestellt. Der gravimetrisch bestimmte Restgehalt und die *onset*-Temperatur für den Verbrennungsprozess der verschiedenen Kohlenstoff-Materialien sind in Tabelle 4.26 zusammengefasst. Anhand der TG-Kurven ist zu erkennen, dass alle Kohlenstoffe in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bis zu einer Temperatur von etwa 450 °C stabil sind und sich dann in einem vergleichsweise engen Temperaturbereich von $500\text{--}650\text{ °C}$ zersetzen. Die *onset*-Temperatur für den exothermen Verbrennungsprozess sinkt mit zunehmendem MCM-41-Anteil innerhalb der physikalischen Mischungen und liegt für C-MCM-41-16 mit 506 °C etwa 11 °C unter der *onset*-Temperatur von der Verbrennung von C-SBA-15-80. Die Ursache für diesen Trend ist unklar, könnte jedoch in der zunehmenden Mikroporosität und/oder in der abnehmenden Partikelgröße begründet liegen (die ausführliche Diskussion dieser Debatte wird in Kapitel 4.6.2.1 fortgesetzt). Da die Kohlenstoffe bei diesen Temperaturen mit dem Sauerstoff aus der Atmosphäre zu Kohlenstoffdioxid verbrennen, bleibt lediglich Silica als Rückstand zurück. Eine unvollständige Entfernung des Silica-Templates würde sich in erster Linie negativ auf die Porositätsparameter der Kohlenstoff-Materialien auswirken, d. h. zu einer Reduktion der spezifischen BET-Oberfläche und des Porenvolumens führen. Nach Entfernen des Silica-Templates mittels Flusssäure lag der gravimetrisch bestimmte Restgehalt an Silica bei allen Kohlenstoffreplikaten jedoch unterhalb von 0.5% (s. Tab. 4.26), sodass von einer vollständigen Templatenentfernung und von vertrauenswürdigen Porositätsparametern der Kohlenstoff-Materialien ausgegangen werden kann.

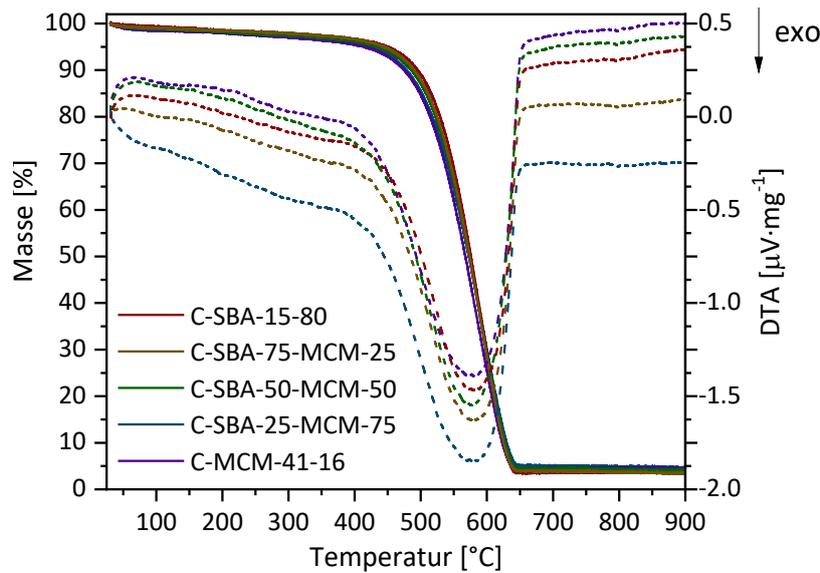


Abbildung 4.87: Thermogravimetrie- (durchgezogene Linie) und Differenz-Thermoanalyse-Messkurve (gestrichelte Linie) (aufgenommen in synthetischer Luft, Heizrate $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) von C-SBA-15-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen (C-SBA-25-MCM-75 bis C-SBA-75-MCM-25).

Tabelle 4.26: Gravimetrisch bestimmter Restgehalt und *onset*-Temperatur aus der TGA (aufgenommen in synthetischer Luft, Heizrate $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) von C-SBA-15-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen (C-SBA-25-MCM-75 bis C-SBA-75-MCM-25).

Probenbezeichnung	Restgehalt ^a [%]	T_{onset} [°C]
C-SBA-15-80	0.30	517
C-SBA-75-MCM-25	0.25	513
C-SBA-50-MCM-50	0.45	512
C-SBA-25-MCM-75	0.05	507
C-MCM-41-16	0.25	506

^a Der gravimetrische Restgehalt (bezogen auf die Einwaage) wurde nach der Messung nicht direkt aus der TG-Messkurve, sondern im Anschluss manuell durch Auswiegen des Probentiegels bestimmt. Dieser Wert lag mit unter 0.5 % deutlich unter jenem, der aus der TG-Messkurve erhalten wurde (4.5–5 %).

4.6.1.2 Kohlenstoffreplikate aus KIT-6, MCM-41 und den physikalischen Mischungen

Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung

In Abbildung 4.88 sind die PXRDs von C-KIT-6-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen (C-KIT-25-MCM-75 bis C-KIT-75-MCM-25) dargestellt. Die PXRDs der verwendeten Exotemplate (KIT-6-80, MCM-41-C₁₆* und ihrer physikalischen Mischungen) sind zusammen mit der tabellarischen Auflistung der Reflexlagen und Netzebenenabstände in Kapitel 10.2.7 im Anhang hinterlegt.

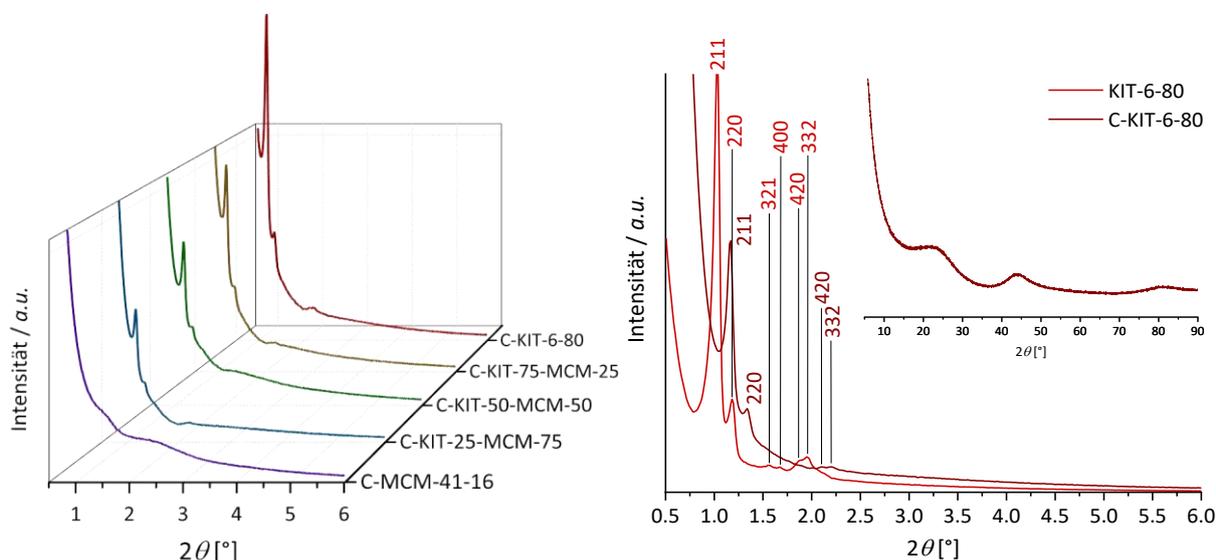


Abbildung 4.88: PXRDs von C-KIT-6-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen (C-KIT-25-MCM-75 bis C-KIT-75-MCM-25) in nicht-normalisierter Darstellung der Ordinate (links). PXRDs von KIT-6-80 und C-KIT-6-80 in nicht-normalisierter Darstellung der Ordinate (rechts). Der Einschub zeigt das PXRD von C-KIT-6-80 im Weitwinkelbereich (5-90° 2θ).

Für C-KIT-6-80 sind vier Reflexe mit abnehmender Intensität im PXRD zu erkennen, die als (211), (220), (420) und (332) indiziert und damit eindeutig der Raumgruppe $Im\bar{3}d$ zugeordnet werden können (s. Abb. 4.88, rechts). Dadurch ergibt sich für C-KIT-6-80 eine kubische 3D-Anordnung von biskontinuierlichen Kohlenstoffstäben, die aus einer erfolgreichen Replikation des verwendeten KIT-6-Templates resultiert und der Phase eines klassischen CMK-8-Kohlenstoffes mit Gyroid-Struktur entspricht.^[10,323] Die Replikation von KIT-6 erfolgt im Gegensatz zu MCM-48 (CMK-1, s. Kapitel 1.7) ohne Symmetrieänderungen, was die Interkonnektivität der

enantiomorphen Porenkanäle in Form von wandinternen Verbindungsporen im KIT-6-Templat bestätigt. Im Vergleich zum eingesetzten Silica-Templat besitzt C-KIT-6-80 eine kurzreichweitigere Porenanordnung, was anhand der geringeren Intensität der auftretenden Reflexe (s. Abb. 4.88, rechts) zu erkennen ist. Aus dem Vergleich von C-KIT-6-80 und seinem Exotemplat geht weiterhin hervor, dass die Reflexlagen der CMK-8- gegenüber der KIT-6-Phase zu höheren Winkeln verschoben sind, was bedeutet, dass das Kohlenstoff-Material eine geringere Gitterkonstante als das eingesetzte Exotemplat aufweist (s. Tab. 4.27). Analog zu dem zuvor beschriebenen Kohlenstoffreplikat aus SBA-15-80 (C-SBA-15-80) liegt der Größenunterschied der Gitterkonstanten bei ca. 10 %, sodass auch im Fall von C-KIT-6-80 von einer strukturellen Schrumpfung während des Carbonisierungsprozesses ausgegangen werden kann. Das PXRD von C-KIT-6-80 stimmt (Abb. 4.88, Einschub rechts) im Weitwinkelbereich insofern mit dem des hexagonalen Pendant (C-SBA-15-80, s. Abb. 4.75) überein, als dass unterschiedliche Bindungswinkel und -längen zwischen den Kohlenstoffatomen ebenfalls Halos im Bereich von 20–30, 40–50 und 80–90° 2θ hervorrufen. Unter Betrachtung der PXRDs der Kohlenstoffreplikate der physikalischen Mischungen aus KIT-6-80 und MCM-41-C₁₆^{*}, zeigt sich analog zu den zuvor diskutierten Kohlenstoffreplikaten (s. Kapitel 4.6.1.1), dass die Intensität der Reflexe, die der CMK-8-Phase zugeordnet werden können, kontinuierlich mit abnehmendem KIT-6- bzw. CMK-8-Anteil innerhalb der physikalischen Mischungen sinkt.

Untersuchung mittels Gasphysorption

In Abbildung 4.89 sind die Stickstoff-Physisorptionsisothermen von C-KIT-6-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen dargestellt. Die Stickstoff-Isotherme von C-KIT-6-80 entspricht dabei einer Typ-IV(a)-Isotherme, welche typisch für mesoporöse Adsorbentien ist. Analog zu C-SBA-15-80 verlaufen Adsorptions- und Desorptionszweig von C-KIT-6-80 weder deckungsgleich, noch parallel zueinander, sodass die auftretende Hystereseschleife im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.53–0.60$ ebenfalls nicht dem Typ H1 nach IUPAC zugeordnet werden kann. Aufgrund des steilen Desorptionsschrittes entspricht die Hysterese in diesem Fall aber einer H2(a)-Hysterese. Im Vergleich zum hexagonalen Kohlenstoffpendant (C-SBA-15-80) besitzt C-KIT-6-80 einen etwas flacher verlaufenden Kapillarkondensationschritt, was für Mesoporen mit einer geringfügig breiteren Porengrößenverteilung spricht (s. Abb. 4.90). Die Kapillarkondensation in der Isotherme von C-KIT-6-80 tritt gegenüber der des

KIT-6-Templats (Abb. 10.21, Kapitel 10.2.7 im Anhang) bei geringeren Relativdrücken auf ($p/p_0 = 0.60$ statt 0.69), was für kleinere Mesoporen im Kohlenstoffreplikate spricht. Die Stickstoffaufnahme im unteren Relativdruckbereich ($p/p_0 = 0.01-0.1$) von C-KIT-6-80 ist mit etwa $380 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (Abb. 4.89, rechts) vergleichbar hoch wie die von C-SBA-15-80, was zusammen mit dem ausgeprägten Wendepunkt innerhalb der Isotherme ebenfalls auf einen hohen Mikroporenanteil hindeutet (s. Tab. 4.27). Werden die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der Kohlenstoffreplikate der physikalischen Mischungen aus KIT-6-80 und MCM-41-C₁₆* betrachtet, resultieren dieselben Trends bezüglich des adsorbierten Volumens innerhalb des Kapillarkondensationsschrittes wie für die zuvor beschriebenen Kohlenstoffreplikate aus SBA-15-80, MCM-41-C₁₆* und ihren physikalischen Mischungen (s. Abb. 4.77).

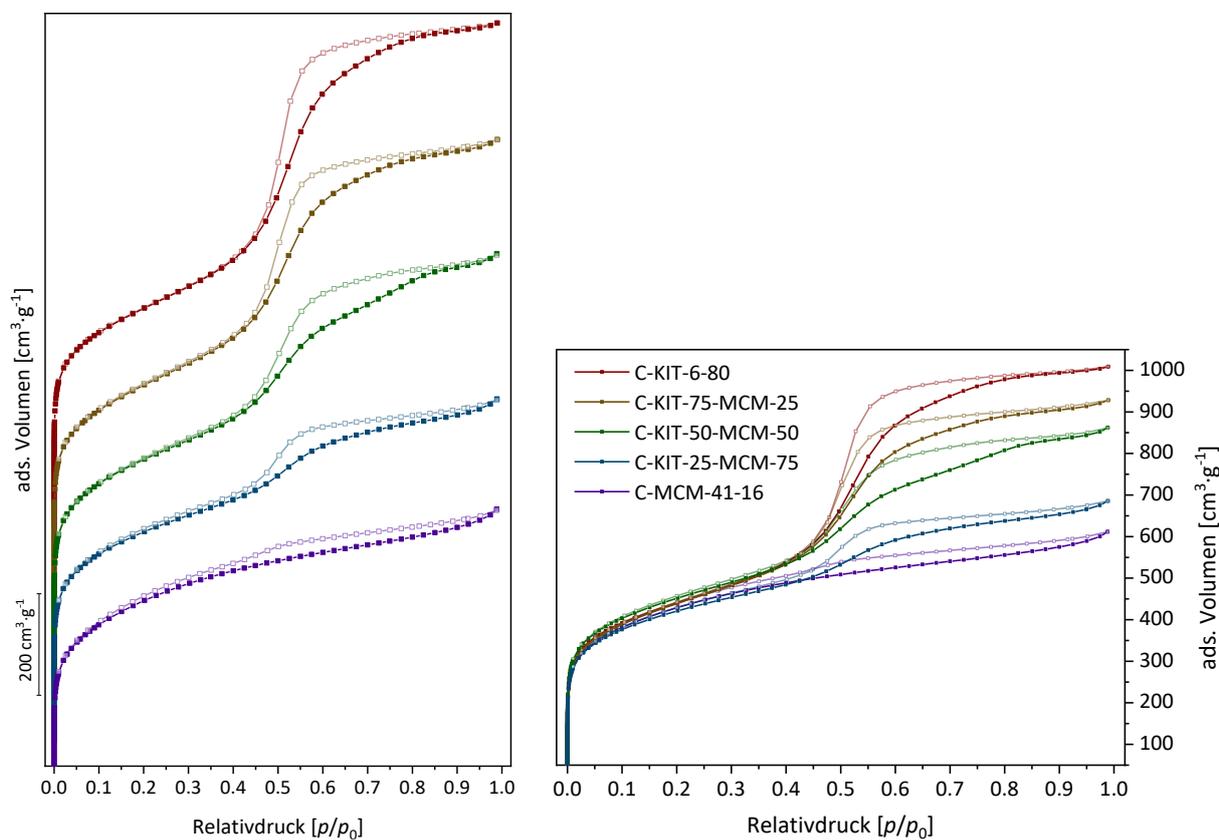


Abbildung 4.89: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) von C-KIT-6-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen (C-KIT-25-MCM-75 bis C-KIT-75-MCM-25) versetzt um einen konstanten Betrag von $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (links) und $0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (rechts) entlang der Ordinate.

C-KIT-6-80 besitzt eine spezifische BET-Oberfläche von $1577 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ein spezifisches Porenvolumen von $1.48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und einen Mikroporenanteil von 14 %, was einem Mikroporenvolumen von $0.210 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ entspricht, s. Tab. 4.27). Damit sind die Porositätsparameter von C-KIT-6-80 nicht nur mit denen von C-SBA-15-80 als hexagonales Pendant vergleichbar (s. Tab. 4.25), sondern übertreffen sogar die typischen Werte klassischer CMK-8-Kohlenstoffe.^[10,165,166,168,285,323]

Analog zu C-SBA-15-80 spiegelt der Isothermenverlauf von C-KIT-6-80 einen mikro-mesoporösen Charakter des Kohlenstoff-Materials wider. Allerdings stellt die Mesoporengeometrie von C-KIT-6-80 in der Hinsicht eine Besonderheit dar, als dass sie weder klassischen Zylinder- noch Schlitzporen zugeordnet werden kann, sondern als Gyroid aus zwei enantiomorphen, miteinander verwobenen Porenkanälen besteht. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zum CMK-1 (s. Kapitel 1.7) wird in der Literatur zur Bestimmung der Porengrößenverteilung von CMK-8 häufig ein reines Schlitzporenmodell herangezogen.^[167,239] Allerdings ist mit Hilfe dieses Modells lediglich eine Auswertung der Desorptionsisotherme möglich, da, wie zuvor bereits erwähnt, kein vergleichbarer Kernel für die Adsorptionsisotherme zur Verfügung steht. Potentielle Artefakte in der Porengrößenverteilung als Folge von Desorptionseffekten können ohne Vergleich mit der entsprechenden Verteilung aus der Adsorption nur schwer identifiziert werden. Aus diesen Gründen wurden die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der Kohlenstoffreplikate dieser Reihe neben Modellen auf Basis einer reinen Schlitzporengeometrie auch mit Hilfe von Zylinderporenmodellen sowie Modellen auf Basis einer gemischten Porengeometrie ausgewertet. In Abbildung 4.90 sind die Porengrößenverteilungen von C-KIT-6-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen dargestellt, während Abbildung 4.91 die graphischen Auftragungen der experimentell bestimmten und der mit verschiedenen DFT-Kernen angepassten (theoretischen) Stickstoff-Physisorptionsisotherme von C-KIT-6-80 wiedergibt. Eine Übersicht der prozentualen Anpassungsfehler der theoretischen von der experimentellen Isotherme ist Tabelle 10.16 in Kapitel 10.2.7 im Anhang zu entnehmen.

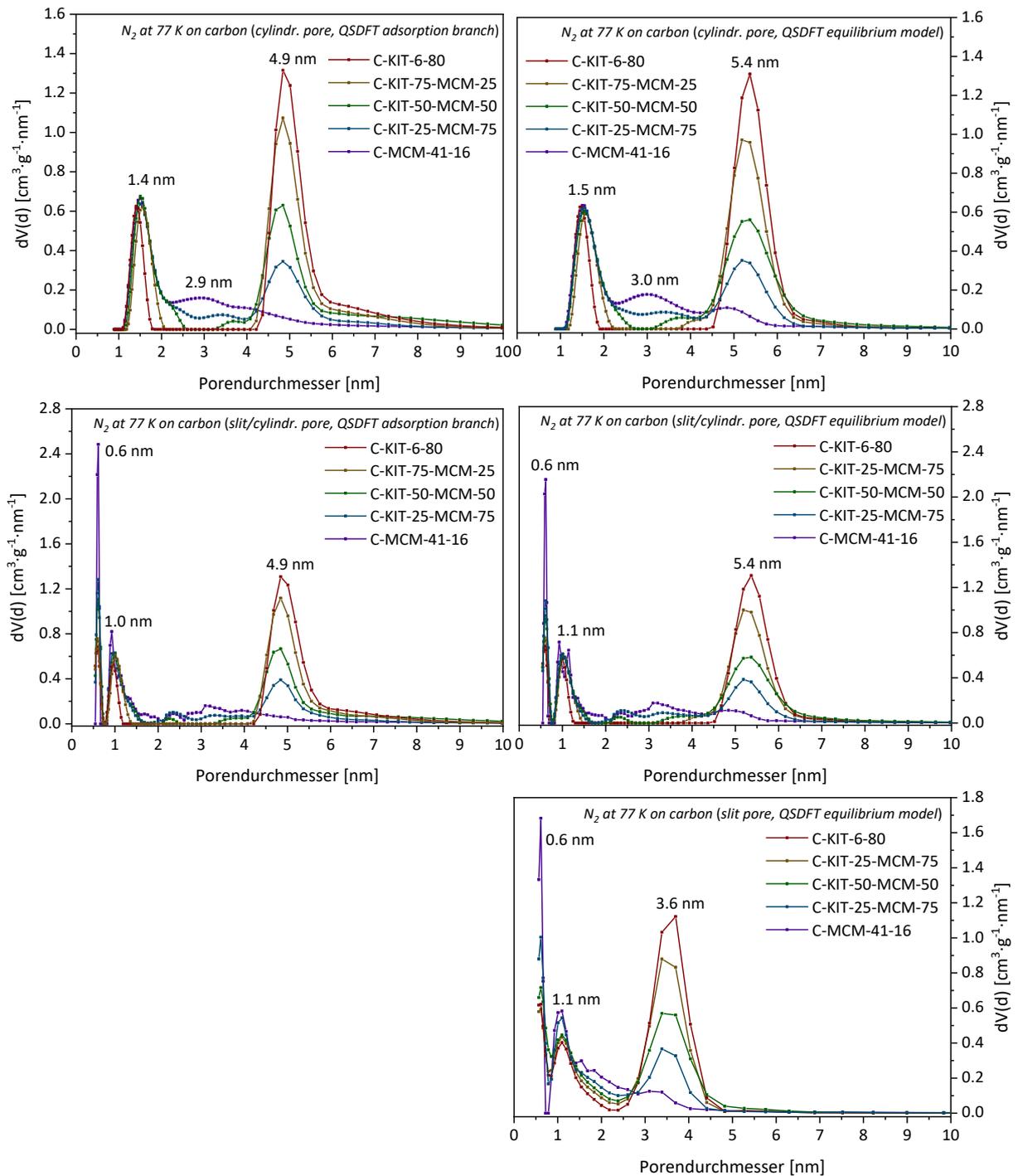


Abbildung 4.90: Porengrößenverteilungen aus den Stickstoff-Physisorptionsisothermen (N_2 at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT adsorption branch) links oben, (cylindr. pore, QSDFT equilibrium model) rechts oben, (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch) links Mitte, (slit/cylindr. pore, QSDFT equilibrium model) rechts Mitte, (slit pore, QSDFT equilibrium model) rechts unten) von C-KIT-6-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen (C-KIT-25-MCM-75 bis C-KIT-75-MCM-25).

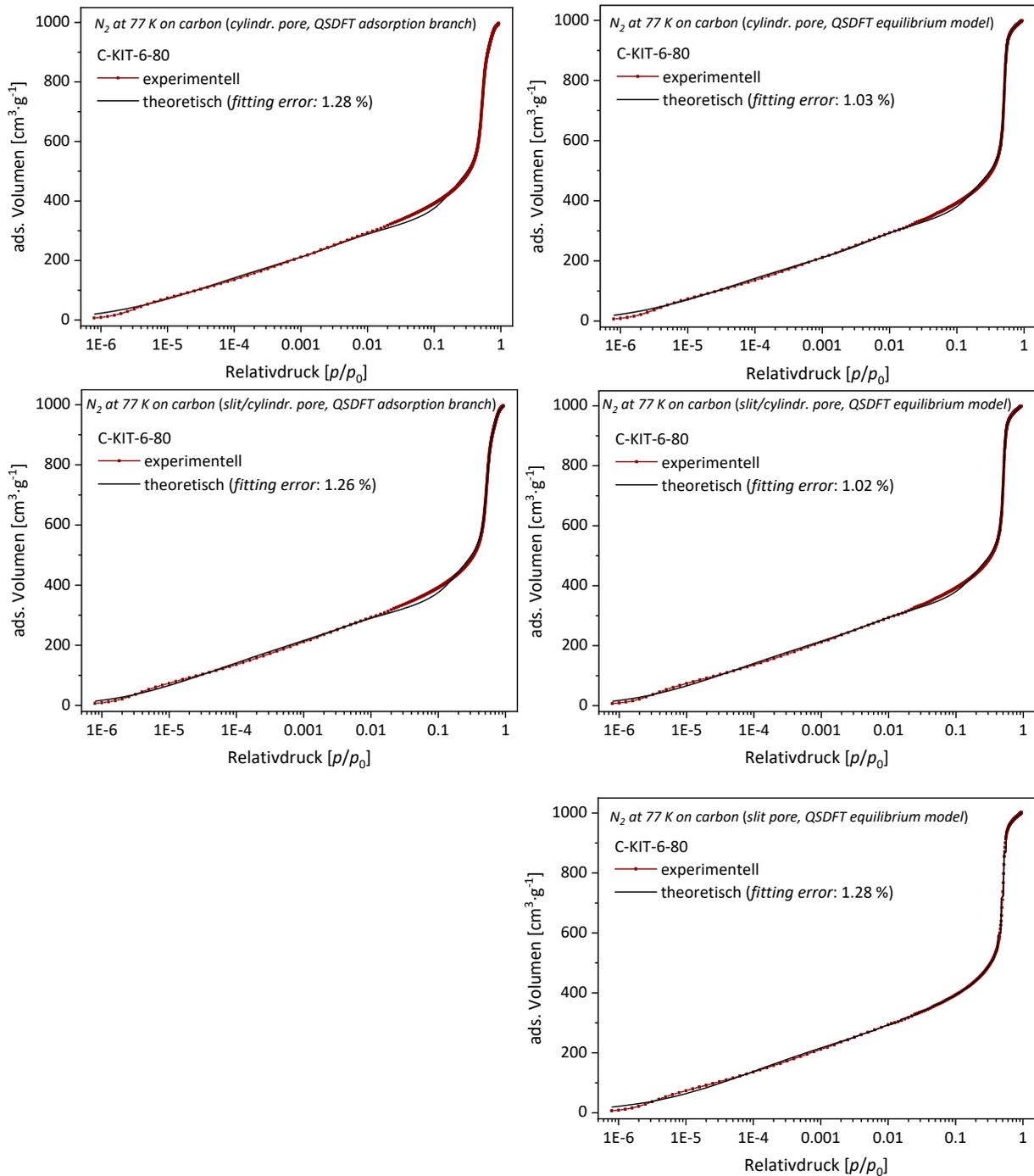


Abbildung 4.91: Graphische Auftragung der experimentellen (rot) und der mit verschiedenen DFT-Kernen angepassten, theoretischen (schwarz) Stickstoff-Physisorptionsisotherme (N_2 at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT adsorption branch) links oben, (cylindr. pore, QSDFT equilibrium model) rechts oben, (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch) links Mitte, (slit/cylindr. pore, QSDFT equilibrium model) rechts Mitte, (slit pore, QSDFT equilibrium model) rechts unten) von C-KIT-6-80.

Aufgrund der Ähnlichkeit der Isothermenverläufe ergeben sich für C-KIT-6-80 und die Replikate der physikalischen Mischungen aus KIT-6-80 und MCM-41-C₁₆* nahezu dieselben Trends in den Porengrößenverteilungen der verschiedenen Modelle wie für C-SBA-15-80 und die Replikate der physikalischen Mischungen aus SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* (s. Abb. 4.78). Beispielsweise resultiert unter Verwendung eines QSDFT-Kernels mit zylindrischer Porengeometrie (*N₂ at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)*) für C-KIT-6-80 durch Auswertung des Adsorptionsastes ebenfalls eine bimodale Verteilung, zentriert um Poren mit einer Größe von 1.4 und 4.9 nm (Abb. 4.90, links oben). Die Auswertung des Desorptionsastes unter Verwendung desselben Modells (*N₂ at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT equilibrium model)*) liefert erneut eine bimodale Verteilung, allerdings sind die Mesoporen von C-KIT-6-80 im Vergleich zur Porengrößenverteilung der Adsorption um etwa 0.5 nm hin zu größeren Werten verschoben, während die Mikroporen für beide DFT-Kernel nahezu einen konstanten Wert annehmen. Der bekannte Effekt der verfrühten Adsorption in Porennetzwerken^[341] tritt somit auch bei C-KIT-6-80 auf und ist im Vergleich zu C-SBA-15-80 aufgrund der größeren Inkongruenz in den Mesoporengrößen aus den verschiedenen Zweigen noch deutlicher zu verzeichnen. Der Grund hierfür könnte neben der starken Vernetzung auch in der 3-Dimensionalität des Porensystems von CMK-8 liegen, welche eine ausgeprägtere Initiierung der Porenkondensation durch Metastabilität des Adsorbatfilms bewirken könnte. Die Anpassungsfehler der Porengrößenverteilungen unter Verwendung des QSDFT-Kernels auf Basis einer Zylinderporengeometrie sinken innerhalb der Reihe der Kohlenstoffreplikate tendenziell mit zunehmendem MCM-41-Anteil, sind mit 0.50 bis 1.28 % aber vergleichsweise hoch (s. Tab. 10.16 in Kapitel 10.2.7 im Anhang). Im Gegensatz zu C-SBA-15-80 liegt dies im Fall von C-KIT-6-80 weniger darin begründet, dass die theoretische Isotherme im unteren Relativdruckbereich ($p/p_0 < 0.001$) gewisse Abweichungen von der experimentell bestimmten Isotherme aufweist, sondern primär in der großen Inkongruenz der beiden Isothermen im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.01-0.2$ (s. Abb. 4.91, oben). Dies führt dazu, dass sowohl die Mikro- als auch die Mesoporenanalyse unter Verwendung dieses QSDFT-Kernels nur mit vergleichsweise großem Anpassungsfehler möglich ist und insbesondere für CMK-8-Kohlenstoffe wenig vertrauenswürdig erscheint.

Unter Verwendung von Modellen mit schlitzförmiger und zylindrischer Porengeometrie (*N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch bzw. equilibrium model)*) resultieren für alle Kohlenstoffreplikate dieser Reihe bimodale Verteilungen im Mikroporen-

bereich, die um Poren mit einer Größe von etwa 0.6 und 1.0 nm zentriert sind. Ab einer Porengröße von etwa 2.5 nm stimmen die Verteilungen dann wiederum vollständig mit den entsprechenden Verteilungen unter Verwendung der Zylinderporenmodelle überein (s. Abb. 4.90, Mitte). Obwohl für die Mikroporen eine schlitzförmige Porengeometrie angenommen wird, kann im Fall von C-KIT-6-80 der untere Relativdruckbereich der Isotherme nur geringfügig besser angepasst werden als unter der Annahme zylindrischer Mikroporen, wodurch sich kaum eine Reduzierung der Anpassungsfehler ergibt (s. Tab. 10.16 in Kapitel 10.2.7 im Anhang). Analog zu C-SBA-15-80 und den Replikate der physikalischen Mischungen aus SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆^{*} sinkt innerhalb der Reihe der Kohlenstoffreplikate der Anpassungsfehler der Porengrößenverteilung mit zunehmendem MCM-41-Anteil und nimmt aufgrund des zunehmenden mikroporösen Charakters ein Minimum für C-MCM-41-16 an.

Wird hingegen das in der Literatur^[167,239] bevorzugt angewandte Schlitzporenmodell (*N₂ at 77 K on carbon (slit pore, QSDFT equilibrium model)*) zur Bestimmung der Porengrößenverteilung herangezogen, so resultiert für alle Kohlenstoffreplikate dieser Reihe durch Auswertung des Desorptionssastes eine multimodale Verteilung, zentriert um Poren mit einer Größe von etwa 0.6, 1.1 und 3.6 nm (Abb. 4.90, Mitte unten). Analog zu C-SBA-15-80 führt dies im Fall von C-KIT-6-80 auch zu einer deutlich reduzierten Mesoporengröße gegenüber der entsprechenden Verteilung auf Basis einer Zylinderporengeometrie (Abb. 4.78, rechts oben). Die Anpassungsfehler der Porengrößenverteilungen liegen unter Verwendung des QSDFT-Kernels auf Basis einer Schlitzporengeometrie mit 0.41 bis 1.28 % unerwarteterweise innerhalb desselben Größenbereichs wie die Anpassungsfehler der anderen Modelle (s. Tab. 10.16 in Kapitel 10.2.7 im Anhang), was für C-KIT-6-80 darin begründet liegt, dass die theoretische Isotherme nicht nur im niedrigen Relativdruckbereich ($p/p_0 < 0.0001$), sondern vor allem auch im Bereich der Porenverdampfung ($p/p_0 > 0.1$) artifizielle Stufen aufweist und damit stark von der experimentell bestimmten Isotherme abweicht (s. Abb. 4.91, rechts unten). Die Ursache dieser stufenartigen Porenverdampfung ist unbekannt, da es sich bei der Desorption von Adsorbat aus Schlitzporen ebenfalls um einen Gleichgewichtsprozess handeln sollte.

In Abbildung 4.92 sind die Kohlenstoffdioxid-Physisorptionsisothermen und die dazugehörigen Porengrößenverteilungen von C-KIT-6-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen dargestellt.

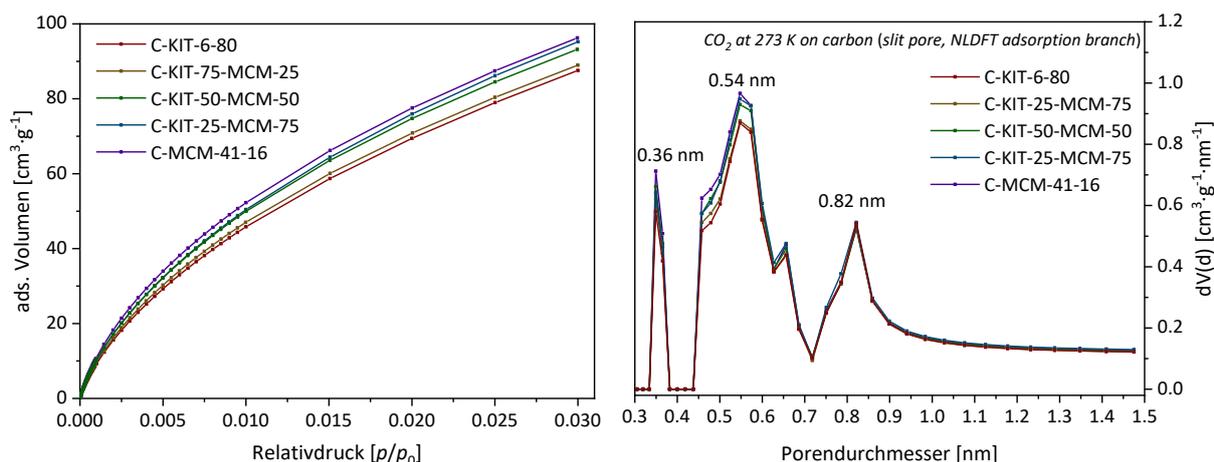


Abbildung 4.92: Kohlenstoffdioxid-Physisorptionsisothermen (273 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (*CO₂ at 273 K on carbon (slit pore, NLDFT adsorption branch)*) (rechts) von C-KIT-6-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen (C-KIT-25-MCM-75 bis C-KIT-75-MCM-25).

Für alle Kohlenstoffreplikate dieser Reihe sind sowohl die Isothermenverläufe, die daraus resultierenden Porengrößenverteilungen als auch die Mikroporenvolumina vergleichbar mit denen von C-SBA-15-80 und den Replikaten der physikalischen Mischungen aus SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆^{*}. Werden die Mikroporenvolumina aus den verschiedenen Adsorptionsmessungen verglichen, so resultiert für die Kohlenstoff-Materialien C-KIT-6-80 und C-KIT-75-MCM-25 jeweils ein höherer Mikroporenanteil aus der Kohlenstoffdioxid-Messung, was für eine nennenswerte Menge an Ultramikroporen spricht, die für Stickstoff aufgrund kinetischer Restriktionen unzugänglich sind. Für die anderen Kohlenstoffreplikate dieser Reihe ergeben sich aus der Stickstoff-Physisorptionsmessung hingegen höhere Mikroporenvolumina als aus der entsprechenden Messung mit Kohlenstoffdioxid als Adsorptiv (s. Tab. 4.27). Der Grund hierfür ist, dass die Kohlenstoffreplikate mit steigendem MCM-41-Anteil innerhalb der physikalischen Mischungen einen zunehmenden Anteil an Mikroporen aufweisen, deren Durchmesser größer als 1.5 nm ist, und deren Analyse aufgrund des hohen Sättigungsdampfdruckes mit Kohlenstoffdioxid nicht mehr erfolgen kann.

In Abbildung 4.93 sind die kombinierten Porengrößenverteilungen aus den Kohlenstoffdioxid- und Stickstoff-Physisorptionsisothermen von C-KIT-6-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen dargestellt. Die graphischen Auftragungen der experimentellen und der mit verschiedenen Kombinationen von DFT-Kernen angepassten (theoretischen) Kohlenstoff-

dioxid- und Stickstoff-Physisorptionsisotherme von C-KIT-6-80 sind der Abbildung 4.94 zu entnehmen.

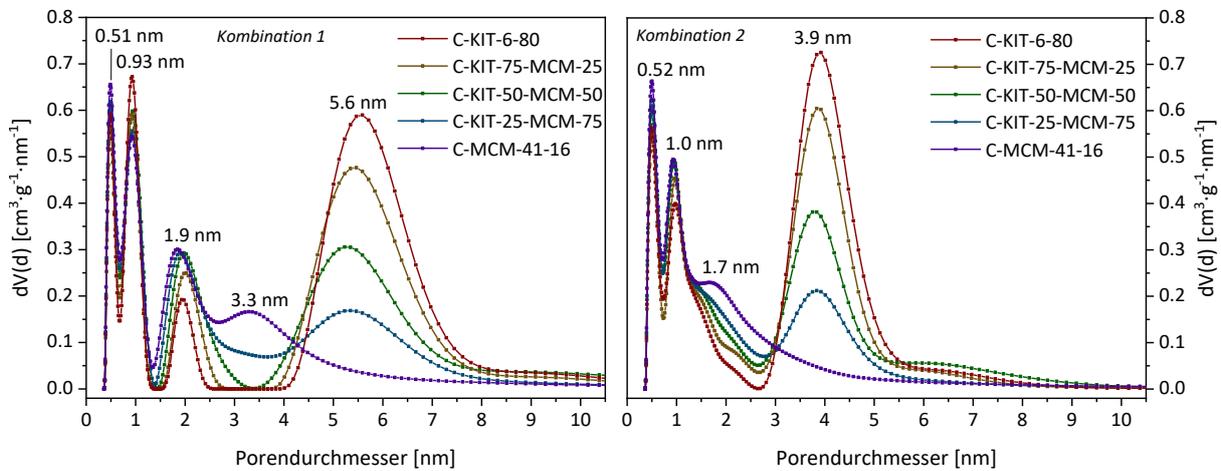


Abbildung 4.93: Kombinierte Porengrößenverteilungen aus den Kohlenstoffdioxid- und Stickstoff-Physisorptionsisothermen (Kombination 1: *carbon-CO₂-273*, *2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)* mit *carbon-N₂-77*, *2D-cylinder-HS (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)* links, Kombination 2: *carbon-CO₂-273*, *2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)* mit *carbon-N₂-77*, *2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)* rechts) von C-KIT-6-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen (C-KIT-25-MCM-75 bis C-KIT-75-MCM-25).

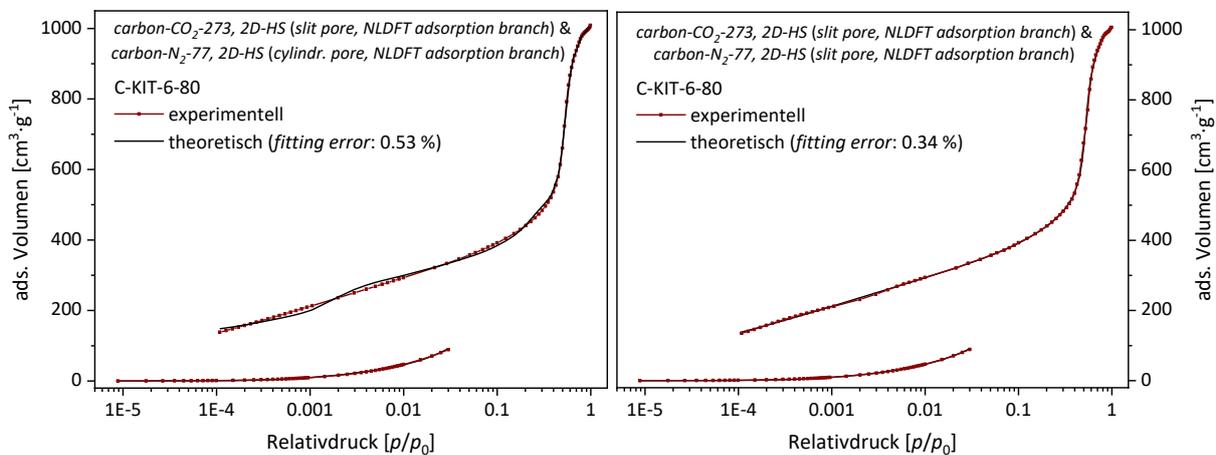


Abbildung 4.94: Graphische Auftragung der experimentellen (rot) und der mit verschiedenen DFT-Kernen angepassten, theoretischen (schwarz) Kohlenstoffdioxid- und Stickstoff-Physisorptionsisotherme (Kombination 1: *carbon-CO₂-273*, *2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)* mit *carbon-N₂-77*, *2D-cylinder-HS (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)* links, Kombination 2: *carbon-CO₂-273*, *2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)* mit *carbon-N₂-77*, *2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)* rechts) von C-KIT-6-80.

Unabhängig davon, mit welchem NLDFT-Kernel (Zylinder- oder Schlitzporenmodell) die Stickstoff-Adsorptionsisotherme in der dualen Isothermenanalyse angepasst wird, resultieren für die Kohlenstoffreplikate dieser Reihe nahezu identische Porengrößenverteilungen wie für C-SBA-15-80 und die Replikate der physikalischen Mischungen aus SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* (vgl. Abb. 4.94 und Abb. 4.82). Im Vergleich zu C-SBA-15-80 weist C-KIT-6-80 lediglich eine geringfügig schmalere Verteilung der Mesoporen auf, deren mittlerer Durchmesser mit 5.6 nm (Zylinderporenmodell, Abb. 4.94, links) bzw. 3.9 nm (Schlitzporenmodell, Abb. 4.94, rechts) etwas größer ist als der von C-SBA-15-80. Dieser Trend geht ebenfalls aus dem Vergleich der einzelnen Auswertung der Stickstoff-Adsorptionsisotherme auf Basis der verschiedenen Modelle hervor (vgl. Abb. 4.90 und Abb. 4.78) und liegt darin begründet, dass die Kapillarkondensation von C-KIT-6-80 bei etwas höheren Relativdrücken erfolgt (vgl. Abb. 4.89 und Abb. 4.77). Unter Betrachtung der graphischen Auftragung der theoretischen und der experimentellen Isothermen (s. Abb. 4.94) ergeben sich für C-KIT-6-80 unabhängig vom verwendeten NLDFT-Kernel dieselben Abweichungen bzw. Übereinstimmungen der beiden Isothermen wie für C-SBA-15-80 (s. Abb. 4.83). Für die Kohlenstoffreplikate dieser Reihe resultieren unter Verwendung des Zylinderporenmodells daher ebenfalls erhöhte Anpassungsfehler (s. Tab. 10.16 in Kapitel 10.2.7 im Anhang), die sich hauptsächlich aus der S-förmigen Abweichung in der Anpassung der Stickstoff-Isotherme (s. Abb. 4.94, links) ergeben. In Kombination mit der breiten Mesoporenverteilung rät dies dringlich davon ab, diese Form der Auswertung bei CMK-8-Kohlenstoffen zu verwenden.

Interessanterweise erfolgt unter Verwendung des Schlitzporenmodells in der dualen Isothermenanalyse eine deutliche Reduzierung der Anpassungsfehler, obwohl bei der einzelnen Auswertung der Stickstoff-Adsorptionsisotherme durch den Wechsel von zylindrischen zu schlitzförmigen Mesoporen kaum eine Verbesserung der Anpassungsfehler zu vernehmen war (s. Tab. 10.16 in Kapitel 10.2.7 im Anhang). Dies liegt vermutlich darin begründet, dass in der dualen Isothermenanalyse einerseits die aus den Stickstoff-Niederdruckdaten abgeleiteten Informationen über die Porengrößenverteilung der Kohlenstoffe durch die aus den Kohlenstoffdioxid-Daten gewonnenen Informationen ersetzt werden können und damit vor allem der Ultramikroporenbereich im Vergleich zur einzelnen Auswertung der Stickstoff-Adsorptionsisotherme besser angepasst werden kann. Andererseits resultiert in der Anpassung der Stickstoff-Isotherme bei niedrigen Relativdrücken ($p/p_0 = 0.001-0.002$) in diesem Fall keine S-förmige Abweichung und auch keine artifiziellen

Stufen im Bereich der Kapillarkondensation ($p/p_0 > 0.1$). Obwohl das Schlitzporenmodell tendenziell dazu neigt, die Mesoporengröße zu unterschätzen und obwohl abschließend nicht geklärt ist, ob in dem gewählten NLDFT-Kernel typische Effekte hinterlegt sind, die den Füllvorgang von mesoporösen Adsorbentien verzögern oder initiieren können, wird aufgrund der vor allem im Mesoporenbereich auftretenden hohen Übereinstimmung der theoretischen und der experimentellen Isothermen und aufgrund der von der Literatur bevorzugten schlitzförmigen Porengeometrie, die duale Isothermenanalyse auf Basis des Schlitzporenmodells für die CMK-8-Kohlenstoffe herangezogen.

In Tabelle 4.27 sind die aus der Kohlenstoffdioxid- und Stickstoff-Physisorption sowie aus der Röntgenpulverdiffraktometrie gewonnenen textuellen Eigenschaften von KIT-6-80, MCM-41-C₁₆^{*}, den physikalischen Mischungen beider Silica-Phasen sowie ihrer entsprechenden Kohlenstoffreplikate zusammengefasst. Durch Kohlenstoffreplikation von KIT-6-80 resultiert ein CMK-8-Kohlenstoff (C-KIT-6-80) mit einer Porengröße von 3.9 nm und einer Porenwandstärke von 4.07 nm. Aufgrund der zuvor beschriebenen strukturellen Schrumpfung während des Carbonisierungsprozesses ergibt sich für C-KIT-6-80 im Vergleich zur Porengröße eingesetzten Silica-Templates ein deutlich reduzierter Durchmesser der Kohlenstoffstäbe. Die Mesoporen im Kohlenstoffreplikate sind aufgrund des Abstandes zwischen Kohlenstoffgerüst und Silica-Porenwand geringfügig größer als die Porenwandstärke im KIT-6-Material.

Tabelle 4.27: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD, CO₂- und N₂-Physisorption von MCM-41-C₁₆^{*}, KIT-6-80, den physikalischen Mischungen beider Silica-Phasen (KIT-25-MCM-75 bis KIT-75-MCM-25) und ihren entsprechenden Kohlenstoffreplikaten. Die Porendurchmesser der Silica-Materialien wurden durch Auswertung der Adsorptionsisotherme mit dem NLDFT-Kernel *N₂ at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)* erhalten, die der Kohlenstoff-Materialien durch duale Isothermenanalyse der Adsorptionsisothermen mit dem NLDFT-Kernel *carbon-CO₂-273, 2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)* in Kombination mit *carbon-N₂-77, 2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)*.

Probenbezeichnung	d_{100}/d_{211} [nm]	a_{100}/a_{211} [nm]	D_{Pore} [nm]	$h_{\text{hex}}/h_{\text{kub}}$ [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	$V_{\text{Pore}}^{\text{a}}$ [cm ³ ·g ⁻¹]	$V_{\text{N}_2, \text{Mikro}}^{\text{b}}$ [cm ³ ·g ⁻¹]	$V_{\text{CO}_2, \text{Mikro}}^{\text{c}}$ [cm ³ ·g ⁻¹]
KIT-6-80	- / 8.59	- / 21.0	6.9	- / 3.3	800	1.03	0.037	-
KIT-75-MCM-25	- / 8.54	- / 20.9	4.3, 6.9	- / 3.3	790	0.995	0.025	-
KIT-50-MCM-50	- / 8.60	- / 21.1	4.3, 6.9	- / 3.4	873	0.989	0.019	-
KIT-25-MCM-75	- / 8.44	- / 20.7	4.3, 6.9	- / 3.2	961	0.983	-	-
MCM-41-C ₁₆ [*]	4.19 / -	4.84 / -	4.3	0.54 / -	1026	0.959	-	-

Proben- bezeichnung	$d_{100}/$ d_{211} [nm]	$a_{100}/$ a_{211} [nm]	D_{Pore} [nm]	$h_{\text{hex}} /$ h_{kub} [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	$V_{\text{Pore}}^{\text{a}}$ [cm ³ ·g ⁻¹]	$V_{\text{N}_2, \text{Mikro}}^{\text{b}}$ [cm ³ ·g ⁻¹]	$V_{\text{CO}_2, \text{Mikro}}^{\text{c}}$ [cm ³ ·g ⁻¹]
C-KIT-6-80	- / 7.60	- / 18.6	0.51, 0.99, 3.9	- / 4.07	1577	1.48	0.210	0.300
C-KIT-75-MCM-25	- / 7.64	- / 18.7	0.51, 0.98, 3.9	- / 4.10	1574	1.36	0.271	0.303
C-KIT-50-MCM-50	- / 7.62	- / 18.7	0.51, 0.96, 3.8	- / 4.15	1621	1.26	0.362	0.315
C-KIT-25-MCM-75	- / 7.53	- / 18.4	0.52, 0.95, 3.9	- / 4.00	1515	0.99	0.364	0.321
C-MCM-41-16	- / -	- / -	0.51, 0.94, 1.7	- / -	1544	0.928	0.429	0.323

^a V_{Pore} ist das kumulative Volumen aller Poren (N_2 at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)).

^b $V_{\text{N}_2, \text{Mikro}}$ ist das kumulative Volumen der Poren bis zu 2.0 nm (N_2 at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)).

^c $V_{\text{CO}_2, \text{Mikro}}$ ist das kumulative Volumen aller Poren (bis 1.5 nm, CO_2 at 273 K on carbon (slit pore, NLDFT adsorption branch)).

Thermogravimetrische Untersuchung

Die Messkurven der TG und der DTA von C-KIT-6-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen sind in Abbildung 4.95 dargestellt, während der gravimetrisch bestimmte Restgehalt und die *onset*-Temperatur für den Verbrennungsprozess der verschiedenen Kohlenstoff-Materialien in Tabelle 4.28 aufgeführt sind. Den TG-Kurven ist in erster Linie zu entnehmen, dass sich auch diese Kohlenstoff-Materialien in einem relativ engen Temperaturbereich von 500–650 °C zersetzen und sich demnach bis zu einer Temperatur von etwa 450 °C in sauerstoffhaltiger Atmosphäre zunächst stabil gegenüber Oxidationsreaktionen zeigen. Analog zu den Kohlenstoffreplikaten aus SBA-15-80, MCM-41-C₁₆* und den physikalischen Mischungen beider Silica-Phasen sinkt die *onset*-Temperatur für den exothermen Verbrennungsprozess mit zunehmendem MCM-41-Anteil innerhalb der physikalischen Mischungen. Die *onset*-Temperatur von der Verbrennung von C-KIT-6-80 liegt genau 6 °C höher als die von C-SBA-15-80, was möglicherweise in dem geringeren Mikroporenanteil von C-KIT-6-80 begründet liegt (s. Tab. 4.25 und 4.27). Nach Entfernen des Silica-Templates mittels Flusssäure lag der gravimetrisch bestimmte Restgehalt an Silica bei allen Kohlenstoffreplikaten dieser Reihe unterhalb von 0.5 % (s. Tab. 4.28), sodass auch an dieser Stelle von

einer vollständigen Templatenentfernung und von vertrauenswürdigen Porositätsparametern der Kohlenstoff-Materialien (s. Tab. 4.27) ausgegangen werden kann.

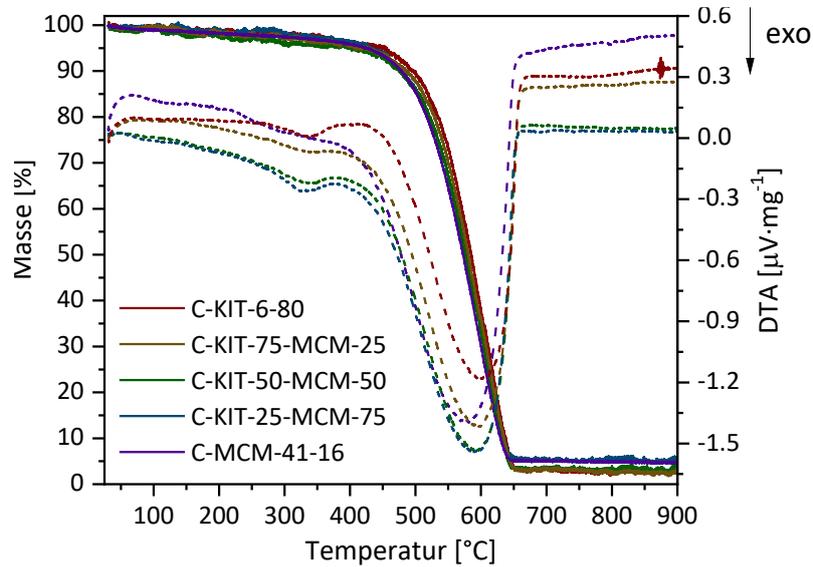


Abbildung 4.95: Thermogravimetrie- (durchgezogene Linie) und Differenz-Thermoanalyse-Messkurve (gestrichelte Linie) (aufgenommen in synthetischer Luft, Heizrate $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) von C-KIT-6-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen (C-KIT-25-MCM-75 bis C-KIT-75-MCM-25).

Tabelle 4.28: Gravimetrisch bestimmter Restgehalt und *onset*-Temperatur aus der TGA (aufgenommen in synthetischer Luft, Heizrate $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) von C-KIT-6-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen (C-KIT-25-MCM-75 bis C-KIT-75-MCM-25).

Proben- bezeichnung	Restgehalt ^a [%]	T_{onset} [°C]
C-KIT-6-80	0.30	523
C-KIT-75-MCM-25	0.20	516
C-KIT-50-MCM-50	0.20	513
C-KIT-25-MCM-75	0.49	508
C-MCM-41-16	0.25	506

^a Der gravimetrische Restgehalt (bezogen auf die Einwaage) wurde nach der Messung nicht direkt aus der TG-Messkurve, sondern im Anschluss manuell durch Auswiegen des Probentiegels bestimmt.

4.6.2 Kohlenstoffreplikate aus pseudomorph transformierten Silica-Materialien

Um die Aufklärung des Transformationsmechanismus' von periodisch mesoporösem SBA-15 als auch von seinem kubischen Analogon KIT-6 in MCM-41 zu komplettieren, wurden partiell und vollständig transformierte Silica-Phasen, die sich sowohl in ihrem Transformationsgrad, ihrer Porengrößenverteilung als auch in ihrer Porengeometrie unterscheiden, als Exotemplate verwendet, um nanoporöse Kohlenstoffsysteme mit neuartiger Porenstruktur zu realisieren. Um zu überprüfen, ob die porösen Eigenschaften der Kohlenstoffe mit dem Transformationsgrad der Silica-Template in direkter Verbindung stehen, wurden die resultierenden Replikate eingehend mit verschiedenen Methoden charakterisiert.

In den nachfolgenden Abschnitten werden repräsentative Röntgenpulverdiffraktogramme, Stickstoff- und Kohlenstoffdioxid-Physisorptionsisothermen sowie REM- und TEM-Aufnahmen der verschiedenen Kohlenstoffreplikate aus den pseudomorph transformierten Silica-Phasen vorgestellt und diskutiert. Die nanoporösen Kohlenstoffe (C für *carbon*) der pseudomorph transformierten Silica-Materialien werden im Folgenden nach der Art der Silica-Quelle (S-80 für SBA-15-80 und K-80 für KIT-6-80), der Alkylkettenlänge des in der Transformation des Ausgangssilica-Materials verwendeten SDA (12 bis 18 für C₁₂TAB bis C₁₈TAB) und dem Transformationsgrad des transformierten Silica-Materials benannt. So ist C-S-80-16-24* beispielsweise das Kohlenstoffreplikate von partiell transformiertem SBA-15-80, welches in Gegenwart von C₁₆TAB zu MCM-41 transformiert wurde und einen Transformationsgrad von 24 % aufweist. Gegebenenfalls befindet sich am Ende der Probenbezeichnung noch ein Sternchen (*), welches im Fall von C₁₆TAB auf eine geringere Tensidkonzentration (0.103 mol·L⁻¹ statt 0.343 mol·L⁻¹) in der verwendeten Transformationslösung während der Exotemplat-Synthese hinweist. Im Folgenden werden zunächst die Kohlenstoffreplikate aus pseudomorph transformiertem SBA-15-Silica vorgestellt und diskutiert.

4.6.2.1 Kohlenstoffreplikate aus pseudomorph transformiertem SBA-15

In Kapitel 4.4 wurde bereits demonstriert, dass SBA-15-Materialien in Abhängigkeit ihres Transformationsstadiums unterschiedliche Porenstrukturen und -typen aufweisen (s. Abb. 4.35). Werden transformierte Silica-Phasen mit unterschiedlichem Transformationsgrad nun als Exotemplate zur Darstellung von nanoporösen Kohlenstoffen eingesetzt, so müsste nach einer erfolgreichen Abformung die Porosität der resultierenden, inversen Kohlenstoff-

replikate mit dem Transformationsgrad des Exotemplates korrelieren und die Kohlenstoffe müssten sich entsprechend in ihrer Porenstruktur unterscheiden. In Abbildung 4.96 ist eine Übersicht der Exotemplat-Strukturen anhand zwei verschiedener Querschnittsansichten der SBA-15-Partikel (links), der in der Exotemplat-Struktur vorhandenen Porentypen (Mitte) sowie der inversen Kohlenstoffstrukturen (rechts) von nicht-, partiell und vollständig transformiertem SBA-15 gezeigt. Durch Kohlenstoffreplikation von nicht-transformiertem SBA-15, welches hexagonal angeordnete, zylindrische Mesoporen aufweist, die durch wandinterne Mikro- und Mesoporen miteinander verbunden sind, resultiert, wie in Kapitel 4.6.1.1 bereits demonstriert, ein CMK-3-Kohlenstoff mit inverser Porenstruktur, d. h. hexagonal angeordnete Kohlenstoffzylinder, die durch kleine Verbindungsstege ein stabiles, mesoporöses 3D-Kohlenstoffsystem ausbilden.

Ein partiell transformiertes SBA-15-Material weist hingegen eine Kern-Schale-Struktur aus undulierten Mesoporen von SBA-15 im Partikelinneren (Kern) und MCM-41-Domänen mit diversen räumlichen Orientierungen auf der äußerem Partikeloberfläche (Schale) auf. A priori sind bezüglich der strukturellen Merkmale des resultierenden Kohlenstoff-Materials mehrere Aspekte zu berücksichtigen: Einerseits kann aufgrund der partiellen Blockierung der SBA-15-Poren an der Grenzschicht der verschiedenen Porensysteme innerhalb der Kern-Schale-Struktur nicht sichergestellt werden, dass die Imprägnierlösung vollständig den Kern des Silica-Partikels erreicht. Zudem herrschen in kleineren Poren (Schale) bekanntermaßen größere Kapillarkräfte, die zusammen mit der partiellen Blockierung eine vollständige Imprägnierung des Partikelkerns erschweren könnten. Andererseits spielt die Konnektivität der beiden Porensysteme eine entscheidende Rolle für die Struktur und Stabilität des Kohlenstoffreplikats. So würden Flaschenhalbsporen, die aus einer co-parallelen Orientierung der beiden Porendomänen entstehen, aufgrund ihrer Verschmelzung bzw. gemeinsamen Kondensationspunkte zu einem stabilen Kohlenstoffgerüst beitragen, während eine nicht-parallele Orientierung der beiden Porensysteme ohne jegliche Kondensationspunkte als Verbindung zu einer Art physikalischen Mischung aus CMK-3-Kohlenstoff (ehemaliger Partikelkern) und isolierten Kohlenstoff-Fasern (ehemalige Partikelschale) führen könnte. Da der Anteil an Flaschenhalsporen an der Grenzschicht beider Porensysteme als sehr gering eingeschätzt wird (s. Kapitel 4.4.1), und die SBA-15-Poren hauptsächlich durch unterschiedlich orientierte MCM-41-Domänen in der Schale blockiert werden, bleibt fraglich, ob aus einem partiell transformierten Silica-Templat überhaupt ein stabiles Kohlenstoffgerüst erhalten werden kann.

Für ein nahezu vollständig transformiertes SBA-15-Material mit einem gänzlich unzugänglichen Kern sind aufgrund der vollständigen Blockierung der SBA-15-Poren isolierte Kohlenstoff-Fasern als Resultat einer Kohlenstoffreplikation zu erwarten. Gleiches gilt für ein vollständig transformiertes SBA-15-Material, welches ausschließlich kleine zylindrische Mesoporen der MCM-41-Phase aufweist. Fraglich für die beiden letztgenannten Exotemplat-Strukturen ist, ob sich, aufgrund des geringeren Ordnungsgrades der MCM-41-Domänen und der SBA-15-ähnlichen Partikelmorphologie, strukturelle Unterschiede zum Kohlenstoffreplikat der klassischen MCM-41-Phase (C-MCM-41-16) ergeben.

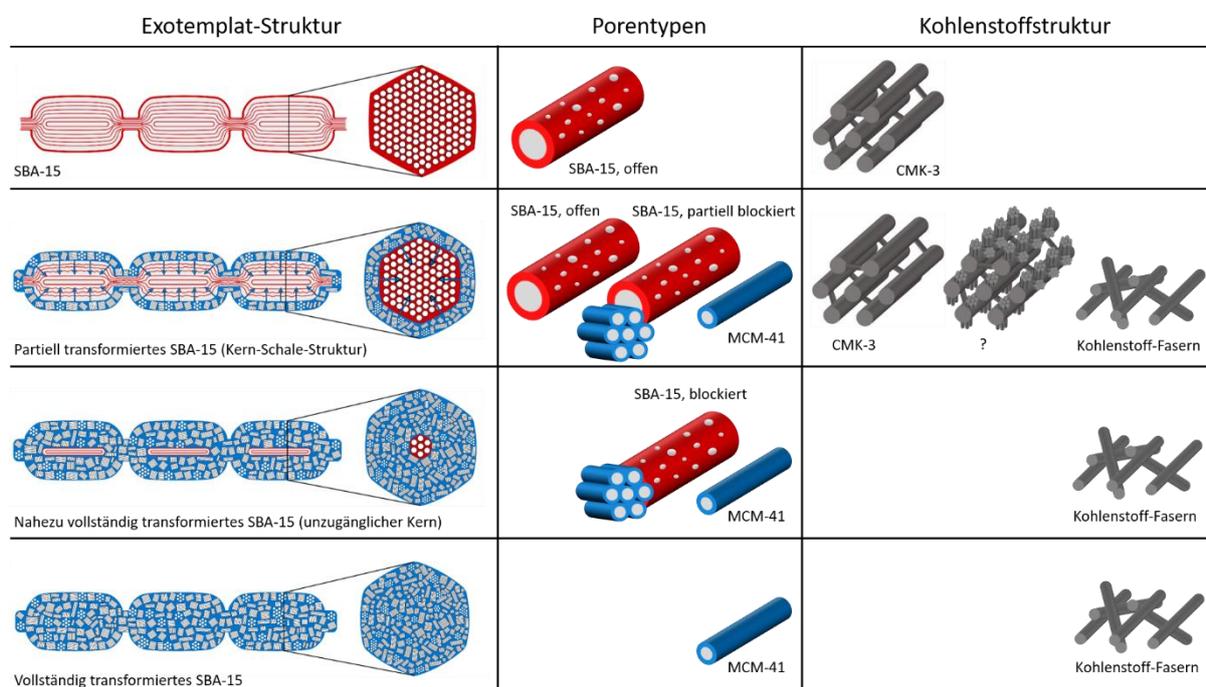


Abbildung 4.96: Übersicht der Exotemplat-Struktur (Querschnitte entlang der Längsachse und entlang der Querachse der Silica-Partikel) und der in der Exotemplat-Struktur vorhandenen Porentypen von nicht-, partiell und vollständig transformiertem SBA-15 sowie ihrer inversen Kohlenstoffstruktur. Links: Schematische Darstellung der durch partielle und vollständige pseudomorphe Transformation von SBA-15 in MCM-41 erhaltenen Porenstrukturdomänen. Mitte: Schematische Darstellung der durch partielle und vollständige pseudomorphe Transformation von SBA-15 in MCM-41 erhaltenen Porentypen. Die Undulation der zylindrischen Mesoporen von SBA-15 wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Rechts: Schematische Darstellung der durch Replikation von nicht-, partiell und vollständig transformiertem SBA-15 erhaltenen Kohlenstoffstrukturen (CMK-3-Material als Replikat der SBA-15-Phase; Kern-Schale-Struktur aus CMK-3 (Kern) und Kohlenstoff-Fasern mit diversen räumlichen Orientierungen auf der äußeren Partikeloberfläche (Schale), die aufgrund der im Fließtext erwähnten Aspekte mit einem Fragezeichen gekennzeichnet ist; Kohlenstoff-Fasern als Replikat der MCM-41-Phase).

Damit nach der pseudomorphen Transformation eine ausreichend große Menge an Silica-Material für die anschließende Kohlenstoffreplikation zur Verfügung steht, wurden die in diesem Kapitel diskutierten Transformationsansätze um den Faktor 8 aufskaliert. Ausgehend von SBA-15-80 als Ausgangssilica-Material konnten unter Verwendung einer Transformationslösung mit definierter $C_{16}TAB$ -Konzentration ($0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) und pH-Werten von entweder 12.6 ($0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH) oder 12.9 ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH) sowie einer Synthesetemperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durch zeitaufgelöste pseudomorphe Transformation (10 Minuten bis 24 Stunden) eine Reihe partiell transformierter Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden (PT-S-80-16-24* bis PT-S-80-16-97*, s. Tab. 4.30) erhalten werden. Eine vollständige Transformation von SBA-15-80 in MCM-41 wurde erneut durch Verlängerung der Transformationsdauer auf 7 Tage erreicht (PT-S-80-16-96*, s. Tab. 4.30). Die PXRDs, Stickstoff-Physisorptionsisothermen und dazugehörige Porengrößenverteilungen von SBA-15-80 und den pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden sind in Kapitel 10.2.8 im Anhang hinterlegt. Die textuellen Eigenschaften der verschiedenen Silica-Template vor und nach der (partiellen) Transformation sind in Tabelle 4.30 zusammengefasst. Für diese Silica-Phasen ergeben sich im Zuge der Transformation dieselben Trends (Kontraktion der Gitterkonstanten, Reduktion des ursprünglichen Mesoporendurchmessers, etc.) wie für die zuvor diskutierten Transformationsprodukte aus kleineren Reaktionsansätzen (s. Kapitel 4.4.1). Die anschließende Imprägnierung der transformierten Silica-Template und die Carbonisierung des Kohlenstoff-Präkursors erfolgte analog zu den zuvor diskutierten Kohlenstoffreplikaten der Standardsilica-Materialien und ihrer physikalischen Mischungen (s. Kapitel 4.1.6).

Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung

In Abbildung 4.97 sind die PXRDs von C-SBA-15-80 und den Kohlenstoffreplikaten der pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden (C-S-80-16-24* bis C-S-80-16-96*) dargestellt. In Übereinstimmung mit den Erwartungen nimmt die Intensität der Reflexe, die der CMK-3-Phase zugeordnet werden können, kontinuierlich mit zunehmendem Transformationsgrad der Silica-Template, also mit abnehmendem SBA-15- bzw. CMK-3-Anteil im Material, ab. Während der (100)-Reflex der SBA-15-Phase in den PXRDs der transformierten Silica-Template noch bis zu einem Transformationsgrad von 82 % (PT-S-80-16-82*) beobachtet werden kann (s. Abb. 10.22, Kapitel 10.2.8 im Anhang), tritt der ent-

sprechende (100)-Reflex der CMK-3-Phase in den PXRDs der Kohlenstoffreplikate nur bis zu einem Transformationsgrad von 49 % (C-S-80-16-49*) auf. Die Ursache für die geringere Reflexintensität liegt in der kurzreichweitigeren Porenanordnung der Kohlenstoffreplikate begründet und kann vermutlich aus der zunehmenden Schwierigkeit, die partiell transformierten Silica-Template mit Kern-Schale-Struktur vollständig abzuformen, resultieren. Allerdings waren selbst für die Vergleichsprobe mit einem 25 %igen SBA-15-Anteil innerhalb der physikalischen Mischung (C-SBA-25-MCM-75) kaum noch Reflexe der CMK-3-Phase im PXRD zu verzeichnen (s. Abb. 4.75, links). Somit können die geringen Reflexintensitäten in den PXRDs der Kohlenstoffreplikate der transformierten Silica-Template neben der partiellen Blockierung des Partikelkerns auch mit dem geringen SBA-15- bzw. CMK-3-Anteil begründet werden. Während für die Proben C-S-80-16-62* bis C-S-80-16-97* somit keine eindeutigen Reflexe mehr in den PXRDs zu verzeichnen sind, kann in dem PXRD von C-S-80-16-96*, dem Kohlenstoffreplikate der vollständig transformierten Silica-Phase, ein breiter Reflex bei einem Winkel von $2.5^\circ 2\theta$ beobachtet werden. Das PXRD von C-S-80-16-96* erinnert damit stark an das PXRD von C-MCM-41-16 (s. Abb. 4.75, links), wobei die Intensität des breiten Reflexes im Vergleich zu dem des Referenzmaterials höher ist. Dies ist insofern überraschend, als dass der Ordnungsgrad der MCM-41-Phase im vollständig transformierten Silica-Template geringer ist als im nicht-transformierten MCM-41-Material (MCM-41-C₁₆*). Die höhere Reflexintensität spricht jedoch dafür, dass die einzelnen Kohlenstoff-Fasern, die aus der Replikation der MCM-41-Phase resultieren, trotz eines geringeren Ordnungsgrades der MCM-41-Phase im vollständig transformierten Material über längere Distanzen geordnet sind. Die Ursache dafür ist nicht bekannt, könnte aber mit einem größeren Ausmaß an Irregularitäten in den Porenwänden der MCM-41-Domänen zusammenhängen, die im Zuge harscher Transformationsbedingungen entstehen und im Kohlenstoff-Material für einen ausgeprägteren Zusammenhalt der einzelnen Stäbe sorgen.

Weiterhin verschiebt sich die Lage der auftretenden Reflexe mit zunehmendem Transformationsgrad der Silica-Template zu höheren Winkeln, was für die Kohlenstoffreplikate dieser Reihe bedeutet, dass analog zu den transformierten Silica-Phasen eine sukzessive Reduzierung der Gitterkonstanten erfolgt (s. Tab. 4.30). Die Kontraktion der Gitterkonstanten ist im Fall der transformierten Silica-Materialien neben der Kondensation von Silanolgruppen auf der Porenwandoberfläche einer thermisch induzierten Reorganisation der tetraedrischen

SiO₄-Baueinheiten geschuldet (s. Kapitel 4.4.1), die sich nach einer Abformung nun in den entsprechenden Kohlenstoffreplikaten widerspiegelt.

Die Gitterkonstanten der Kohlenstoffreplikate und der Silica-Template unterscheiden sich unabhängig vom Transformationsgrad um ca. 10 %, was bedeutet, dass die strukturelle Schrumpfung des Komposit-Materials während des Carbonisierungsprozesses (s. Abb. 4.76) unabhängig von der Porenstruktur und der -geometrie des verwendeten Silica-Templates erfolgt.

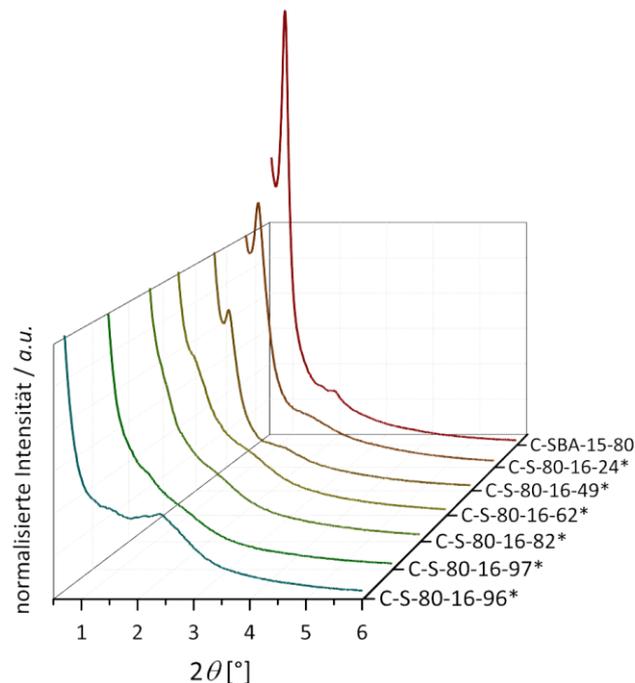


Abbildung 4.97: PXRDs von C-SBA-15-80 und den Kohlenstoffreplikaten der bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.04 bzw. 0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₆TAB) transformierten Materialien (C-S-80-16-24* bis C-S-80-16-96*) in nicht-normalisierter Darstellung der Ordinate.

Ob die partiell transformierten Silica-Template erfolgreich abgeformt werden konnten, ist aufgrund der fehlenden Reflexe in den PXRDs der entsprechenden Kohlenstoffreplikate (C-S-80-16-62* bis C-S-80-16-97*) nicht zu erkennen. Diese Fragestellung soll im Folgenden mit Hilfe der Ergebnisse aus der Gasphysorption beantwortet werden. Der röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchung kann nichtsdestotrotz entnommen werden, dass sich die Merkmale der strukturellen und texturellen Veränderungen der transformierten Silica-Template in den Strukturen der entsprechenden Kohlenstoffreplikate widerspiegeln.

Untersuchung mittels Gasphysorption

In Abbildung 4.98 sind die Stickstoff-Physorptionsisothermen von C-SBA-15-80 und den Kohlenstoffreplikaten der pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden (C-S-80-16-24* bis C-S-80-16-96*) dargestellt. Die entsprechenden Kohlenstoffdioxid-Physorptionsisothermen und dazugehörige Porengrößenverteilungen der Kohlenstoffreplikate dieser Reihe sind in Abbildung 10.24 in Kapitel 10.2.8 im Anhang hinterlegt.

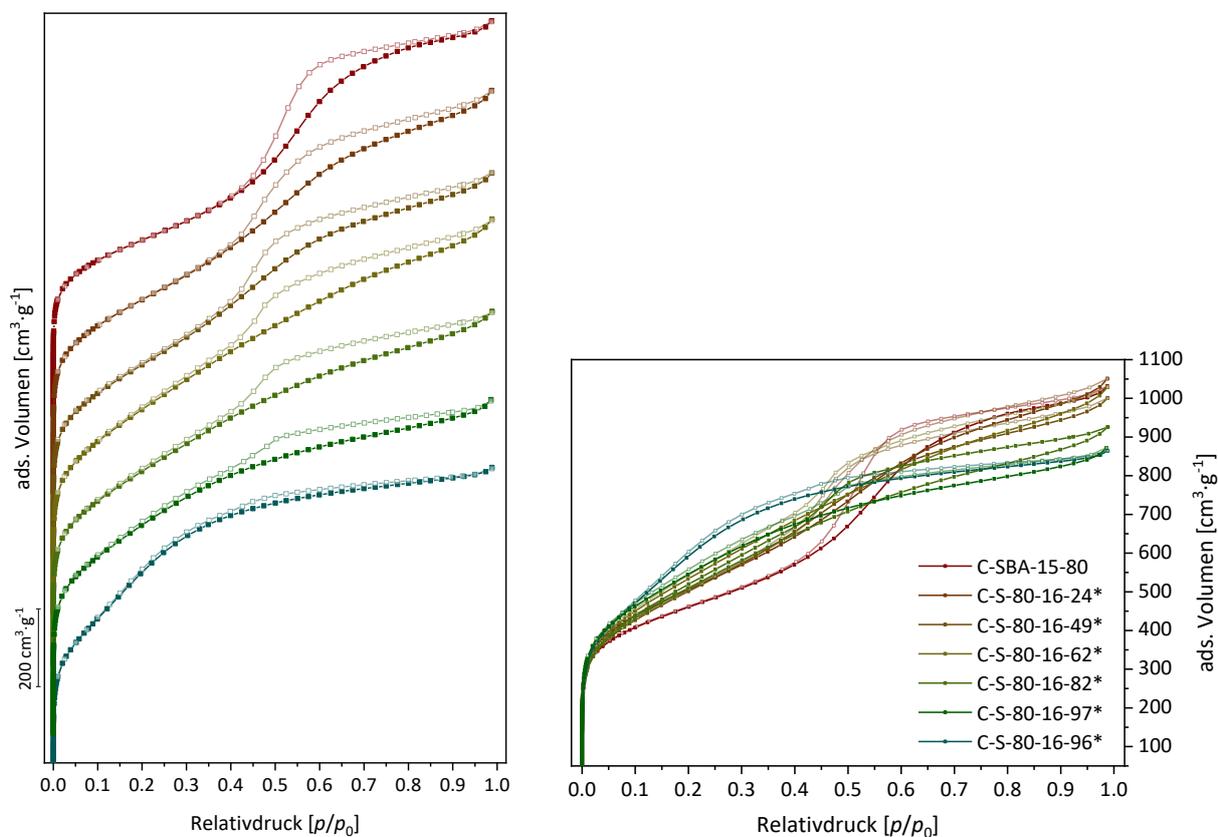


Abbildung 4.98: Stickstoff-Physorptionsisothermen (77 K) von C-SBA-15-80 und den Kohlenstoffreplikaten der bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0,04 bzw. 0,08 mol·L⁻¹ NaOH, 0,103 mol·L⁻¹ C₁₆TAB) transformierten Materialien (C-S-80-16-24* bis C-S-80-16-96*) versetzt um einen konstanten Betrag von 200 cm³·g⁻¹ (links) und 0 cm³·g⁻¹ (rechts) entlang der Ordinate.

Durch die Kohlenstoffreplikation von SBA-15-80 resultiert, wie in Kapitel 4.6.1.1 bereits beschrieben, ein CMK-3-Kohlenstoff-Material (C-SBA-15-80) mit einer für mesoporöse Adsorbentien typischen Typ-IV(a)-Isotherme. Die im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0,54–0,60$ auftretende Hystereseschleife kann aufgrund des nicht-parallelen Verlaufes von Adsorptions-

und Desorptionszweig und der im Vergleich zur Desorption etwas flacher verlaufenden Adsorption keinem klassischen Hysteresetypen nach IUPAC zugeordnet werden, entspricht am ehesten aber den Merkmalen einer H2(a)-Hysterese.

Werden nun die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der Kohlenstoffreplikate der transformierten Silica-Template betrachtet, so zeigt sich einerseits, dass die Steigung des prägnanten Kapillarkondensationsschrittes ($p/p_0 = 0.60$) mit zunehmendem Transformationsgrad der Silica-Template kontinuierlich abnimmt und sich die Kapillarkondensation über einen weiteren Relativdruckbereich erstreckt, was auf eine allmähliche Degradation der einheitlichen Mesoporengröße der CMK-3-Phase hindeutet. Andererseits steigt mit zunehmendem Transformationsgrad nicht nur das adsorbierte Volumen im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.01-0.1$, was auf einen steigenden Mikroporenanteil hindeutet, sondern auch die Stickstoffaufnahme im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.1-0.3$ (s. Abb. 4.98, rechts). Insgesamt verschiebt sich der Porenfüllvorgang mit steigendem Transformationsgrad der eingesetzten Silica-Template also sukzessive zu niedrigeren Relativdrücken, was in erster Linie auf eine kontinuierliche Reduktion der Mesoporengröße in den Kohlenstoffreplikaten hindeutet (s. Abb. 4.99). Für die Kohlenstoffreplikate C-S-80-16-62* bis C-S-80-16-97* resultieren Isothermen, die weder dem klassischen Typ I(b) noch dem Typ IV(a) zugeordnet werden können, sondern eher einer Mischform der beiden Isothermentypen entsprechen. Aufgrund der Verschiebung des Porenfüllvorgangs hin zu niedrigeren Relativdrücken kann für die auftretenden Hystereseschleifen ein Übergang vom Typ H2(a) nach H4 festgestellt werden. Auffällig ist außerdem, dass bei den Kohlenstoffreplikaten der partiell transformierten Silica-Phasen (C-S-80-16-49* bis C-S-80-16-97*) der steile Abfall des adsorbierten Volumens innerhalb der Desorption bei dem gleichen Relativdruck ($p/p_0 = 0.46$) stattfindet, was dafür spricht, dass sich die Mesoporen der genannten Adsorbentien über einen Kavitationsmechanismus entleeren. Die Existenz von Desorptionseffekten ist ein wesentlicher Unterschied zu den Isothermen der Kohlenstoffreplikate der physikalischen Mischungen aus SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* (s. Abb. 4.77, Kapitel 4.6.1.1). Interessanterweise erfolgt die Porenverdampfung der partiell blockierten SBA-15-Poren ebenfalls durch Kavitation bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.46$ (s. Abb. 10.23, Kapitel 10.2.8 im Anhang). Die Tatsache, dass sich der Kavitations-schritt in den Kohlenstoffreplikaten widerspiegelt, deutet darauf hin, dass die Kern-Schale-Struktur der partiell transformierten Silica-Template, in der sich die größeren Poren nur über kleinere Poren entleeren können, erfolgreich abgeformt werden konnte.

Die Kohlenstoffreplikation des vollständig transformierten Silica-Templates führt hingegen zu einem Material (C-S-80-16-96*), dessen Isotherme einer Mischform der Typen I(b) und IV(b) entspricht. Der mikro-mesoporöse Charakter von C-S-80-16-96* ist anhand des steilen Anstiegs des adsorbierten Volumens bis zu einem Relativdruck von etwa $p/p_0 = 0.3$ erkennbar. Die auftretende, sehr schmale Hysterese kann am ehesten dem Typ H4 nach IUPAC zugeordnet werden, wobei vermutlich auch in diesem Fall eine zu kurze Äquilibrierungszeit während der Stickstoff-Messung dafür verantwortlich ist, dass die Hysterese unterhalb eines Relativdruckes von $p/p_0 < 0.42$ nicht schließt. Im Vergleich zum Referenzmaterial (C-MCM-41-16, Abb. 4.77) ist die H4-Hysterese von C-S-80-16-96* weniger prägnant, was dafür spricht, dass der mikroporöse Charakter zwar vorhanden, aber deutlich weniger ausgeprägt ist. Im Fall von C-S-80-16-96* überwiegt damit der mesoporöse Charakter, was anhand der hohen Stickstoffaufnahme im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.1-0.3$ zu verzeichnen ist.

Im Vergleich zu den SBA-15-Silica-Templaten (Abb. 10.23, Kapitel 10.2.8 im Anhang) tritt die Kapillarkondensation in den Isothermen der entsprechenden Kohlenstoffreplikate jeweils bei geringeren Relativdrücken auf, was dafür spricht, dass alle Kohlenstoffreplikate kleinere Mesoporendurchmesser als das jeweils verwendete Exotemplat aufweisen (s. Abb. 4.99).

Während die Kohlenstoffreplikation von SBA-15, wie in Kapitel 4.6.1.1 bereits beschrieben, einen CMK-3-Kohlenstoff mit zylindrischen Mesoporen und schlitzförmigen Mikroporen liefert, resultiert durch Abformung der MCM-41-Phase ein Material, welches größtenteils mikroporöse Schlitzporen, aber auch einen kleinen Anteil Mesoporen aufweist, die unerwarteterweise besser mit einer Zylinderporengeometrie angepasst werden können. Für die Kohlenstoffreplikate der transformierten Silica-Template stellt sich nun die Frage, mit welcher Geometrie ihr Porennetzwerk am besten ausgewertet werden kann. Wird die Kern-Schale-Struktur der partiell transformierten Materialien betrachtet, so ist für den Kern der CMK-3-Phase eindeutig mit einer zylindrischen Porengeometrie zu rechnen, während für die Schale aufgrund der unbekanntenen Konnektivität der verschiedenen Porenstrukturen fraglich ist, ob die Poren eher einer Schlitz- oder einer Zylinderporengeometrie entsprechen. Zur Bestimmung der Porengrößenverteilung von Kohlenstoffreplikaten aus pseudomorph transformierten SBA-15-Materialien wird in der Literatur neben dem QSDFT-Kernel auf Basis eines reinen Schlitzporenmodells (*N₂ at 77 K on carbon (slit pore, QSDFT equilibrium model)*) auch das von JAGIELLO *et al.* entwickelte 2D-HS-NLDFT-Modell für Schlitzporen (*carbon-N₂-77, 2D-HS*

(*slit pore, NLDFT adsorption branch*)) herangezogen.^[113] Die von JANUS *et al.* bevorzugte Auswertungsmethode ist in der Hinsicht fragwürdig, als dass einerseits mit Hilfe des QSDFT-Kernels auf Basis einer Schlitzporengeometrie lediglich eine Auswertung der Desorptionsisotherme möglich ist und mit dem 2D-HS-NLDFT-Modell von JAGIELLO *et al.* zwar ebenfalls heterogene Adsorbensoberflächen und geometrische Ungleichmäßigkeiten berücksichtigt werden, die beiden Modelle aber nicht in Gänze vergleichbar sind. So können potentielle Artefakte in der Porengrößenverteilung als Folge von Desorptionseffekten durch den Vergleich mit der Verteilung aus der Adsorption basierend auf einem anderen Modell nur schwer identifiziert werden. Andererseits konnte in Kapitel 4.6.1.1 bereits demonstriert werden, dass das reine Schlitzporenmodell vor allem im Relativdruckbereich der Porenverdampfung artifizielle Stufen aufweist, die eine Mesoporenanalyse mit diesem Modell als wenig vertrauenswürdig erscheinen lässt. Vor diesem Hintergrund wurden die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der Kohlenstoffreplikate dieser Reihe neben Modellen auf Basis einer reinen Zylinderporengeometrie auch mit Hilfe des Schlitzporenmodells sowie Modellen auf Basis einer gemischten Porengeometrie ausgewertet. In Abbildung 4.99 sind die Porengrößenverteilungen von C-SBA-15-80 und den Kohlenstoffreplikaten der pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden (C-S-80-16-24* bis C-S-80-16-96*) dargestellt. Die graphischen Auftragungen der experimentell bestimmten und der mit verschiedenen DFT-Kernen angepassten (theoretischen) Stickstoff-Physisorptionsisotherme sind exemplarisch anhand von C-S-80-16-62* und C-S-80-16-96* in Abbildung 4.100 und 4.101 gezeigt. Tabelle 10.17 in Kapitel 10.2.8 im Anhang gibt eine Übersicht der prozentualen Anpassungsfehler der theoretischen von der experimentellen Isotherme wieder.

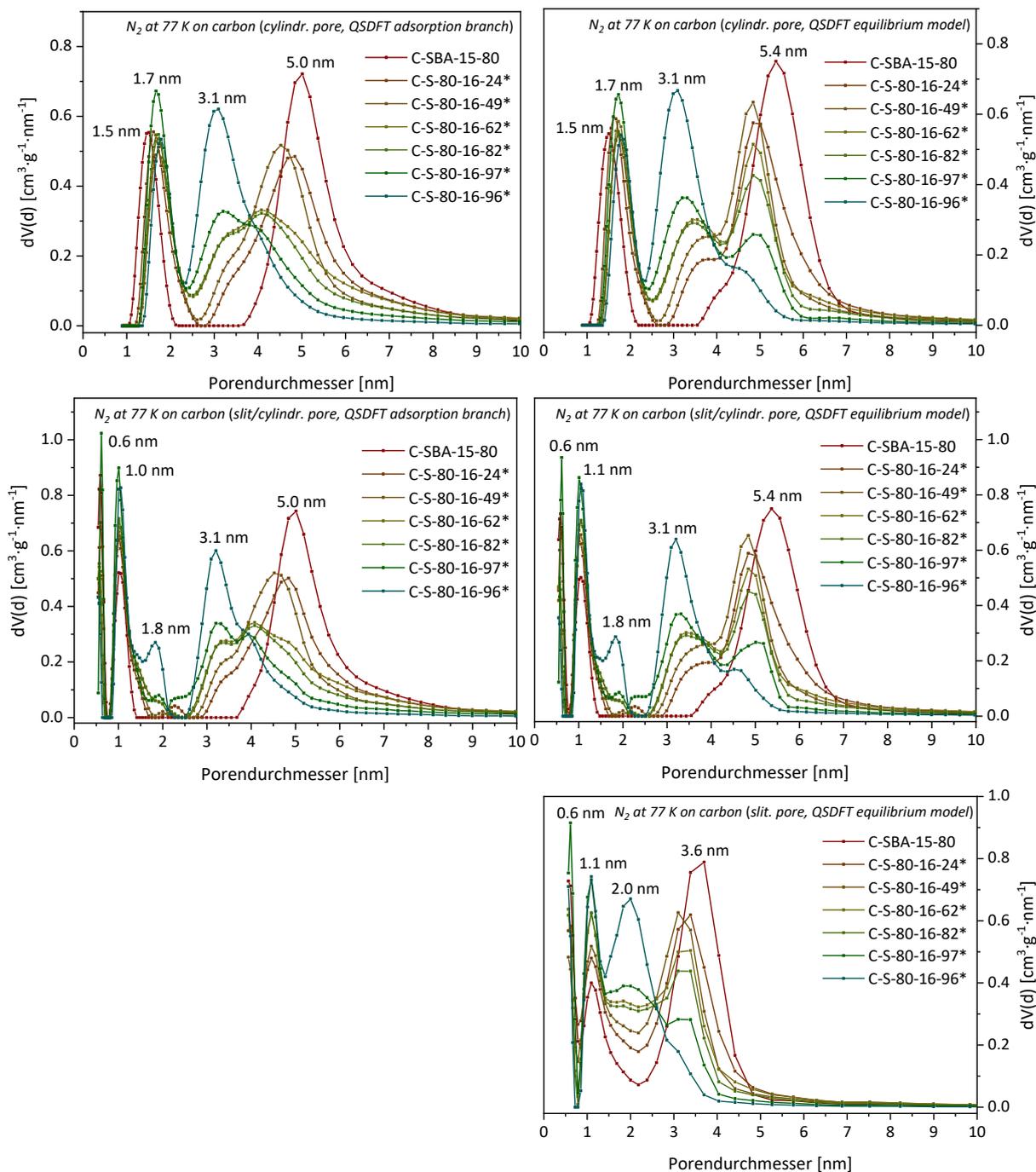


Abbildung 4.99: Porengrößenverteilungen aus den Stickstoff-Physisorptionsisothermen (N_2 at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT adsorption branch) links oben, (cylindr. pore, QSDFT equilibrium model) rechts oben, (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch) links Mitte, (slit/cylindr. pore, QSDFT equilibrium model) rechts Mitte, (slit. pore, QSDFT equilibrium model) rechts unten) von C-SBA-15-80 und den Kohlenstoffreplikaten der bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.04 bzw. 0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₆TAB) transformierten Materialien (C-S-80-16-24* bis C-S-80-16-96*).

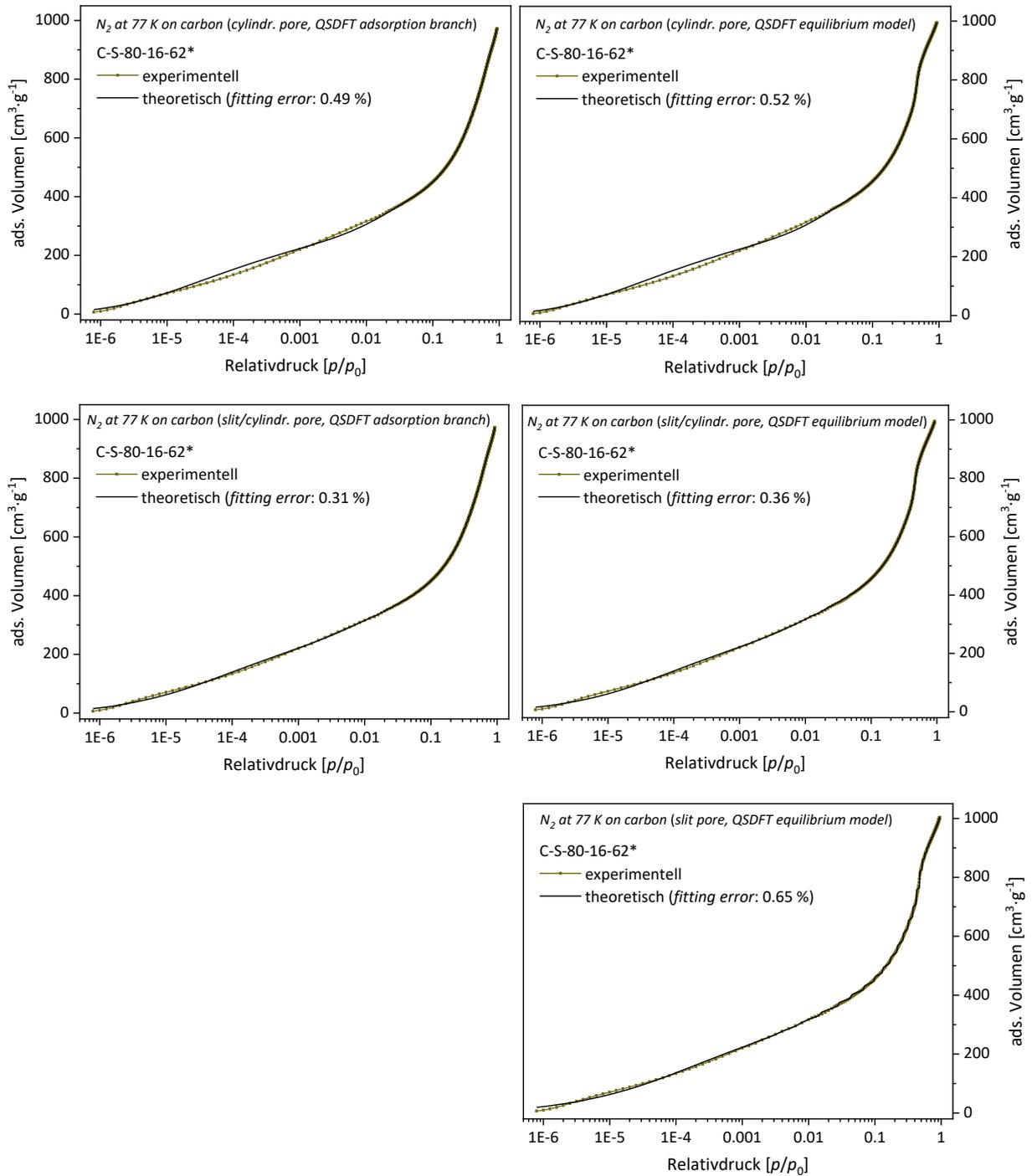


Abbildung 4.100: Graphische Auftragung der experimentellen (dunkelgelb) und der mit verschiedenen DFT-Kernen angepassten, theoretischen (schwarz) Stickstoff-Physisorptionsisotherme (N_2 at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT adsorption branch) links oben, (cylindr. pore, QSDFT equilibrium model) rechts oben, (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch) links Mitte, (slit/cylindr. pore, QSDFT equilibrium model) rechts Mitte, (slit pore, QSDFT equilibrium model) rechts unten) von C-S-80-16-62*.

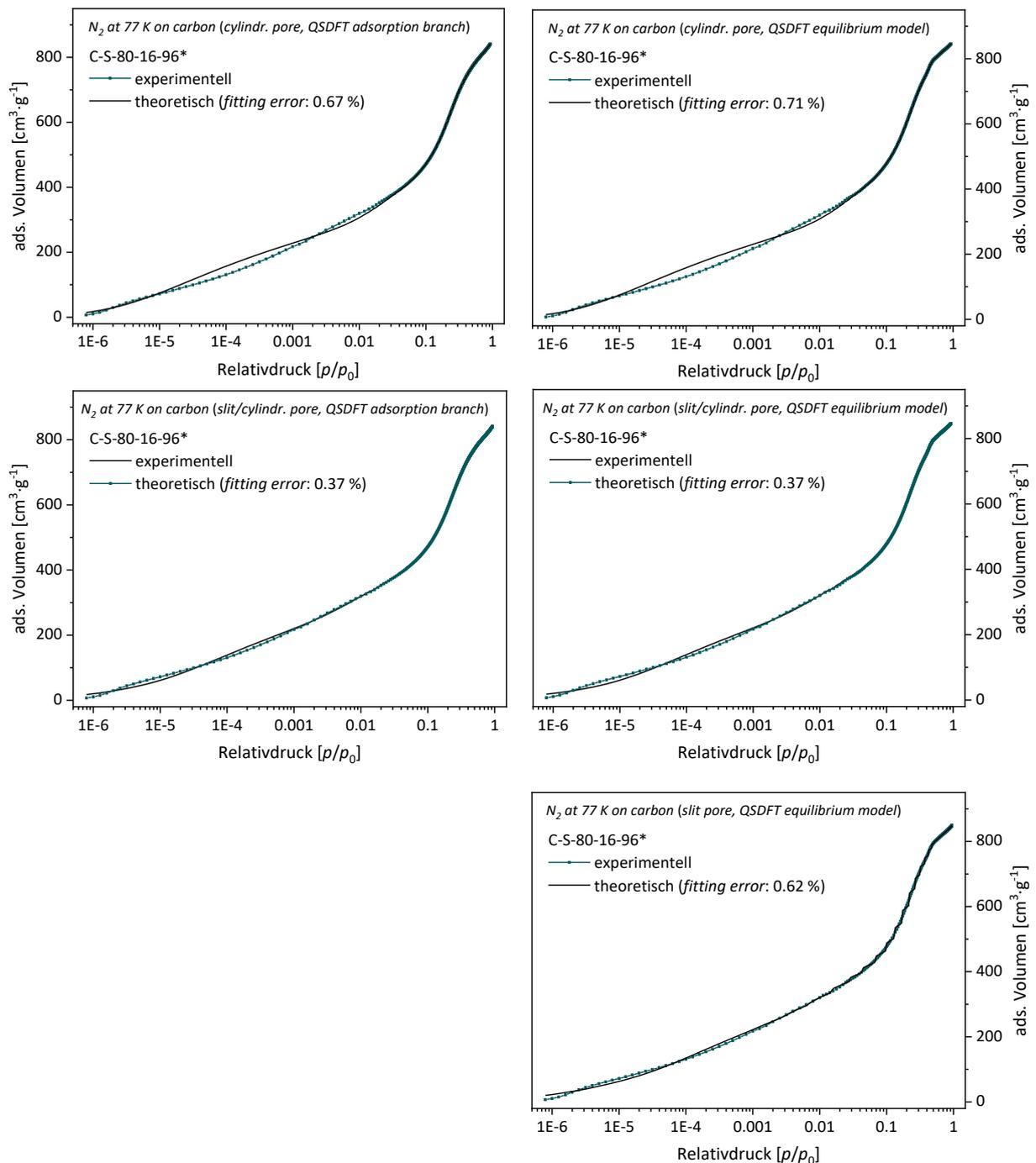


Abbildung 4.101: Graphische Auftragung der experimentellen (dunkeltürkis) und der mit verschiedenen DFT-Kernen angepassten, theoretischen (schwarz) Stickstoff-Physisorptionsisotherme (N_2 at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT adsorption branch) links oben, (cylindr. pore, QSDFT equilibrium model) rechts oben, (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch) links Mitte, (slit/cylindr. pore, QSDFT equilibrium model) rechts Mitte, (slit pore, QSDFT equilibrium model) rechts unten) von C-S-80-16-96*.

Unter Verwendung eines QSDFT-Kernels mit zylindrischer Porengeometrie (N_2 at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)) resultiert für C-SBA-15-80 durch Auswertung des Adsorptionsastes eine bimodale Verteilung, zentriert um Poren mit einer Größe von 1.5

und 5.0 nm (Abb. 4.99, links oben). Werden die entsprechenden Porengrößenverteilungen der Kohlenstoffreplikate der transformierten Silica-Templates betrachtet, so zeigt sich erwartungsgemäß und in Übereinstimmung mit den Trends aus den zugehörigen Isothermen (s. Abb. 4.98, links), dass der Mesoporenanteil der CMK-3-Phase (5.0 nm) kontinuierlich mit zunehmendem Transformationsgrad der Exotemplate sinkt. Gleichzeitig steigt der Anteil an kleinen Mesoporen (2.5–3.5 nm) und der mittlere Porendurchmesser der Kohlenstoffe verschiebt sich mit zunehmendem Transformationsgrad der Silica-Templates kontinuierlich zu kleineren Werten. So resultieren für die Proben C-S-80-16-24* und C-S-80-16-49* neben einer Verbreiterung der Verteilung auch Mesoporen mit einem geringeren mittleren Durchmesser (4.8 bzw. 4.5 nm) im Vergleich zu C-SBA-15-80. Die Reduzierung des Mesoporendurchmessers liegt in Übereinstimmung mit der im Zuge der pseudomorphen Transformation auftretenden Schrumpfung der Gitterkonstanten und der Porenwandstärke in den Silica-Materialien (s. Tab. 4.30). Während die Verwendung von partiell transformierten Silica-Templaten mit höheren Transformationsgraden inverse Kohlenstoffreplikate mit relativ breiten Verteilungen im Porengrößenbereich von 3.1–5.2 nm liefert (C-S-80-16-62* und C-S-80-16-82*, s. Abb. 4.99, links oben), resultiert für das Kohlenstoffreplikat der vollständig transformierten Probe (C-S-80-16-96*) eine vergleichsweise schmale Verteilung, die um Poren mit einer Größe von 3.1 nm zentriert ist. Unter der zuvor getätigten Annahme, dass die kleinen Mesoporen das Resultat von koaleszierenden Domänengrenzen der MCM-41-Phase sind (s. Kapitel 4.6.1.1), müssten im vollständig transformiertem Material deutlich mehr Kontaktflächen zwischen den einzelnen Domänen vorliegen, die zu dickeren Porenwänden führen, da im Vergleich zum Referenzmaterial (C-MCM-41-16, Abb. 4.78, links oben) der Mesoporenanteil von C-S-80-16-96* um ein Vielfaches höher ist. Dadurch, dass die MCM-41-Domänen im vollständig transformierten Silica-Material im Vergleich zu denen im Referenzmaterial kleiner sind und diverse räumliche Orientierungen annehmen (s. Kapitel 4.4.1), ist es im Zuge der langen Transformationsdauer von 7 Tagen durchaus denkbar, dass im transformierten Material deutlich mehr Kontaktgrenzen zwischen den einzelnen Domänen entstehen, die folglich zu dem hohen Anteil an kleinen Mesoporen im Kohlenstoffreplikat führen könnten.

Interessant ist außerdem, dass sich unter den Kohlenstoffreplikaten dieser Reihe nicht nur der Anteil, sondern auch die Größe der Mikroporen unterscheidet. Mit zunehmendem Transformationsgrad der Silica-Templates verschiebt sich die Mikroporengröße der Kohlenstoffreplikate von ca. 1.5 nm (C-SBA-15-80) bis hin zu 1.8 nm (C-S-80-16-96*). Dies wird vor allem

aus dem Vergleich mit den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen aus SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* (s. Abb. 4.78, links oben) deutlich, bei denen die Mikroporengröße keine Abhängigkeit vom MCM-41-Anteil zeigte. Diese Ergebnisse liefern erste Hinweise darauf, dass die Mikroporen im Fall der Kohlenstoffreplikate der transformierten Silica-Materialien nicht nur das Resultat des Carbonisierungsprozesses sind, sondern auch in direktem Zusammenhang mit der Porenwandstärke des Silica-Materials stehen könnten und damit zumindest anteilig durch Templatisierung der MCM-41-Phase entstehen. Allerdings muss an dieser Stelle unbedingt berücksichtigt werden, dass eine Mikroporengrößenbestimmung aus der Stickstoff-Adsorption insbesondere unter Verwendung des reinen Zylinderporenmodells mit Vorsicht zu behandeln ist, da sich unterhalb eines Relativdruckes von $p/p_0 < 0.01$ starke Abweichungen zwischen der theoretischen und der experimentellen Isotherme ergeben (s. Abb. 4.100 und 4.101). Diese Abweichungen führen zu vergleichsweise hohen Anpassungsfehlern, die für die Probe C-S-80-16-96* ein Maximum von 0.67 % annehmen.

Durch Auswertung des Desorptionsastes resultiert für C-SBA-15-80 unter Verwendung desselben QSDFT-Kernels (*N₂ at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT equilibrium model)*) ebenfalls eine bimodale Verteilung, die um Poren mit einer Größe von 1.5 und 5.4 nm zentriert ist (Abb. 4.99, rechts oben). Unter Betrachtung der entsprechenden Porengrößenverteilungen der Kohlenstoffreplikate der transformierten Silica-Template zeigt sich, dass alle Verteilungen im Mesoporengrößenbereich eine Bimodalität aufweisen, die in dieser Deutlichkeit nicht in der entsprechenden Verteilung aus der Adsorption zu verzeichnen war. Aus dem Vergleich mit der Porengrößenverteilung aus der Adsorption ergibt sich für alle Kohlenstoffreplikate dieser Reihe weiterhin, dass sich die Porengröße der CMK-3-Phase durch Auswertung der Desorption um etwa 0.3–0.4 nm hin zu größeren Werten verschiebt. Diese Inkongruenz in Bezug auf die Porengröße kann auf den bekannten Effekt der verfrühten Adsorption in Porennetzwerken (s. Kapitel 4.6.1.1) zurückgeführt werden. Auffällig an den Verteilungen aus der Desorption ist jedoch, dass sich für die partiell transformierten Proben C-S-80-16-49* bis C-S-80-16-97* mit 4.8 nm exakt dieselbe Porengröße für die CMK-3-Phase ergibt. Unter Berücksichtigung der entsprechenden Stickstoff-Isothermen (s. Abb. 4.98) wird deutlich, dass es sich im Fall der genannten Materialien bei dieser Porengröße um ein durch Kavitation hervorgerufenen Artefakt in der Porengrößenverteilung handeln muss. Analog zum Referenzmaterial (C-MCM-41-16, Abb. 4.78, rechts oben) scheinen die kleinen Mesoporen hingegen nicht artifiziell zu

sein, da sich unabhängig von der Auswertung des Ad- oder Desorptionszweiges eine Größe von 3.1 nm ergibt. Diese Tatsache unterstützt die zuvor aufgestellte Hypothese, dass sich die Poren der CMK-3-Phase (Kern) nur über die Poren der inversen MCM-41-Phase (Schale) entleeren können. Die Kern-Schale-Struktur der partiell transformierten Silica-Materialien findet sich also auch in der Struktur der inversen Kohlenstoffreplikat wieder.

Unter Verwendung des in der Literatur^[113] bevorzugt angewandten Schlitzporenmodells (*N₂ at 77 K on carbon (slit pore, QSDFT equilibrium model)*) resultiert für alle Kohlenstoffreplikat dieser Reihe durch Auswertung des Desorptionssastes eine multimodale Verteilung im Mikroporenbereich, zentriert um Poren mit einer Größe von etwa 0.6 und 1.1 nm (Abb. 4.99, rechts unten). Für den Mesoporengrößenbereich ergeben sich unterdessen dieselben Trends wie aus der entsprechenden Verteilung auf Basis einer Zylinderporengeometrie (Abb. 4.99, rechts oben), allerdings liegen die Mesoporendurchmesser aller Kohlenstoffreplikat durch die Annahme schlitzförmiger Poren bei kleineren Werten. Wie bereits in Kapitel 4.6.1.1 beschrieben, liegt dies vermutlich darin begründet, dass im verwendeten QSDFT-Kernel die Fluid-Wand-Wechselwirkungen für Schlitzporen im Vergleich zu Zylinderporen deutlich überschätzt werden, was zunächst zur Überschätzung des Adsorptionspotentials und letztendlich zu der beobachteten Unterschätzung der resultierenden Porengröße führt. Interessanterweise wird die Größe der kleinen Mesoporen weniger unterschätzt als die der größeren Mesoporen. Mit zunehmendem Porendurchmesser kommt es also zu einer erhöhten Inkongruenz zwischen den Modellen. Die Ursache dafür ist unbekannt, da der Anpassungsfehler von C-S-80-16-96* mit 0.62 % zwar geringer ist als der von C-SBA-15-80 mit 0.96 % (s. Tab. 10.17, Kapitel 10.2.8 im Anhang), sich aber auch im Fall von C-S-80-16-96* artifizielle Stufen in der theoretischen Isotherme im Bereich der Porenverdampfung wiederfinden (s. Abb. 4.101). Unter Betrachtung aller QSDFT-Kernel ist ersichtlich, dass die Anpassungsfehler des reines Schlitzporenmodells vergleichsweise hoch sind. Diese Tatsache lässt die von JANUS *et al.* gewählte Auswertungsmethode noch fragwürdiger erscheinen.

Wird hingegen das Modell mit schlitzförmiger und zylindrischer Porengeometrie (*N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch bzw. equilibrium model)*) für die Porengrößenbestimmung herangezogen, so resultieren für alle Kohlenstoffreplikat dieser Reihe deutlich geringere Anpassungsfehler (s. Tab. 10.17 in Kapitel 10.2.8 im Anhang, Abb. 4.100 und 4.101). Während die Verteilungen ab einer Porengröße von etwa 2.5 nm vollständig mit

den entsprechenden Verteilungen unter Verwendung der Zylinderporenmodelle übereinstimmen (vgl. Abb. 4.99, Mitte und oben), entspricht der Mikroporengrößenbereich jedoch nicht komplett dem der Verteilungen des Schlitzporenmodells (vgl. Abb. 4.99, Mitte und unten). Unter Verwendung des Modells mit gemischter Porengeometrie resultiert für die Kohlenstoffreplikate der partiell transformierten Silica-Templates neben den bekannten Mikroporengrößen von 0.6 und 1.1 nm nämlich erstmals eine dritte Porengröße, die durch Anwendung der anderen Modelle nicht zu verzeichnen war. Mit zunehmendem Transformationsgrad der Silica-Templates steigt in den Kohlenstoffreplikaten der Anteil an Mikroporen mit einer Größe von ca. 1.8 nm, sodass diese Porengröße für die Probe C-S-80-16-96* folglich am prägnantesten ist. Die Entwicklung dieser Porengröße passt insofern mit den aus der Stickstoff- und Kohlenstoffdioxid-Physisorption bestimmten Mikroporenvolumina zusammen, als dass mit zunehmendem Transformationsgrad der Silica-Templates der Anteil an großen Mikroporen ($D_{\text{Pore}} > 1.5 \text{ nm}$), die nicht mehr mit Kohlenstoffdioxid nachzuweisen sind, kontinuierlich in den Kohlenstoffreplikaten steigt. Aus diesem Grund ist es unwahrscheinlich, dass es sich bei dieser Porengröße um ein Artefakt handelt, das aus dem Übergangsbereich des Schlitz- und Zylinderporenmodells resultiert. Analog zu den kleinen Mesoporen (3.1 nm) stammen die großen Mikroporen (1.8 nm) wahrscheinlich aus der Abformung der MCM-41-Phase.

Um zu bestätigen, dass die Größe der großen Mikroporen und die der kleinen Mesoporen im Kohlenstoffreplikat der vollständig transformierten Probe in erster Linie von der Porenwandstärke des Silica-Templates abhängt, wurden analog zu C-S-80-16-96* Kohlenstoffreplikate aus Silica-Templaten hergestellt, die mit anderen SDAs ($C_{12}\text{TAB}$, $C_{14}\text{TAB}$ und $C_{18}\text{TAB}$) vollständig zu MCM-41 transformiert wurden. In Abbildung 4.102 sind die Porengrößenverteilungen der verschiedenen Kohlenstoffreplikate (C-S-80-12-96 bis C-S-80-18-95) dargestellt. Die aus der Kohlenstoffdioxid- und Stickstoff-Physisorption sowie der Röntgenpulverdiffraktometrie gewonnenen textuellen Eigenschaften der vollständig transformierten Silica-Materialien sowie ihrer entsprechenden Kohlenstoffreplikate sind in Tabelle 4.29 zusammengefasst.

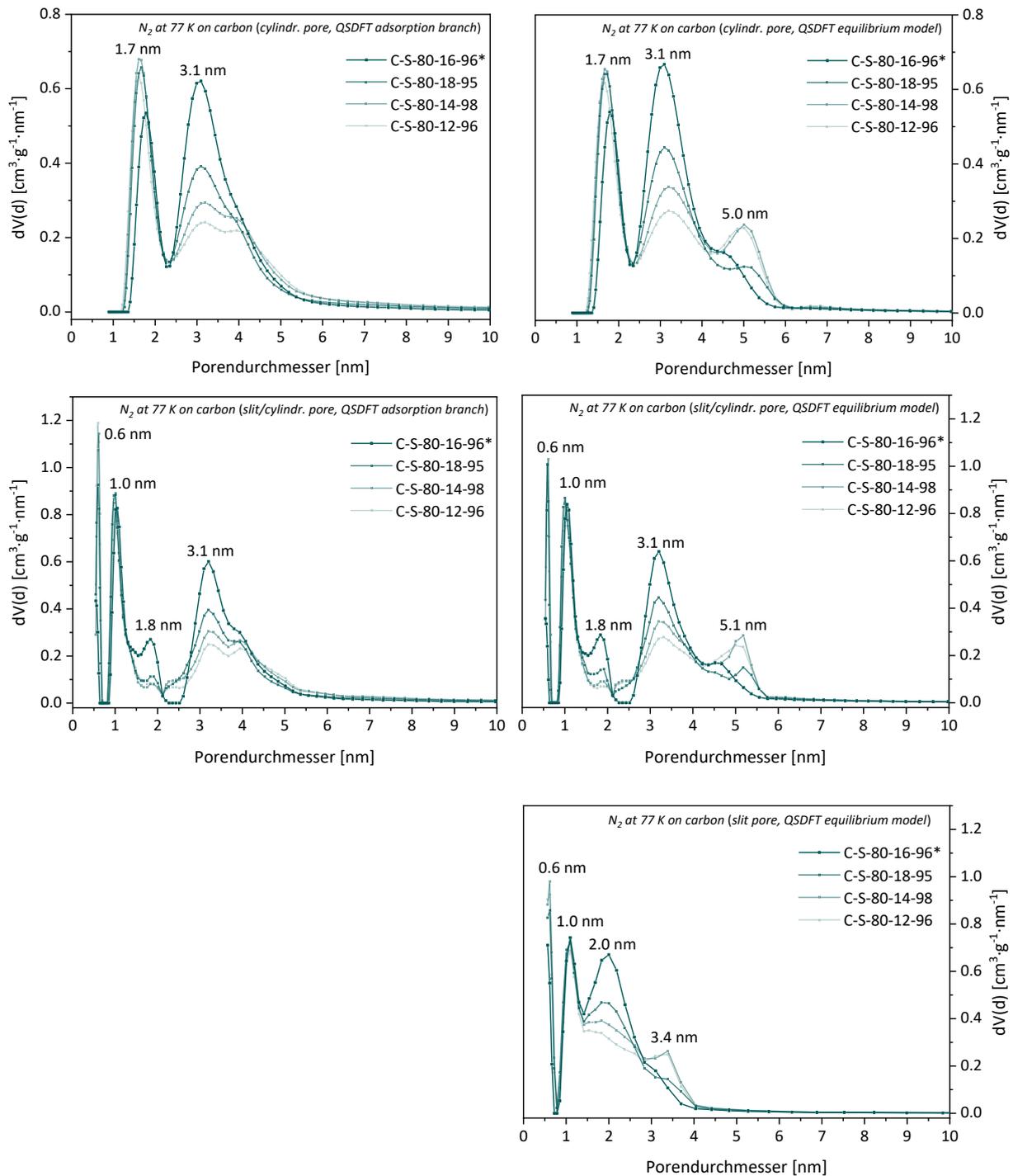


Abbildung 4.102: Porengrößenverteilungen aus den Stickstoff-Physisorptionsisothermen (N_2 at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT adsorption branch) links oben, (cylindr. pore, QSDFT equilibrium model) rechts oben, (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch) links Mitte, (slit/cylindr. pore, QSDFT equilibrium model) rechts Mitte, (slit pore, QSDFT equilibrium model) rechts unten) von den Kohlenstoffreplikaten der vollständig mit verschiedenen SDAs transformierten Silica-Materialien (C-S-80-12-96, C-S-80-14-98, C-S-80-16-96* und C-S-80-18-95).

Tabelle 4.29: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD, CO₂- und N₂-Physisorption von den vollständig mit verschiedenen SDAs transformierten Silica-Materialien (PT-S-80-12-96 bis PT-S-80-18-95) und ihren entsprechenden Kohlenstoffreplikaten. Die Porendurchmesser der Silica-Materialien wurden aus der Auswertung mit dem DFT-Kernel *N₂ at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)* erhalten, die der Kohlenstoff-Materialien aus der Auswertung mit dem DFT-Kernel *N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)*.

Proben- bezeichnung	$d_{100}^* /$ d_{100} [nm]	$a_{100}^* /$ a_{100} [nm]	D_{Pore} [nm]	$h_{\text{hex}}^* /$ h_{hex} [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{Pore}^a [cm ³ ·g ⁻¹]	$V_{\text{N}_2, \text{Mikro}}^b$ [cm ³ ·g ⁻¹]	$V_{\text{CO}_2, \text{Mikro}}^c$ [cm ³ ·g ⁻¹]
PT-S-80-12-96	3.40 / -	3.93 / -	3.4	0.53 / -	1232	0.831	-	-
PT-S-80-14-98	3.62 / -	4.18 / -	3.8	0.38 / -	1155	0.934	-	-
PT-S-80-16-96*	3.91 / -	4.51 / -	4.1	0.41 / -	1202	1.11	-	-
PT-S-80-18-95	4.15 / -	4.79 / -	4.4	0.39 / -	1103	1.14	-	-
C-S-80-12-96	- / -	- / -	0.6, 1.0, 1.8, 3.2	- / -	1737	1.16	0.417	0.324
C-S-80-14-98	- / -	- / -	0.6, 1.0, 1.8, 3.2	- / -	1898	1.28	0.422	0.335
C-S-80-16-96*	- / -	- / -	0.6, 1.1, 1.8, 3.1	- / -	2203	1.32	0.439	0.321
C-S-80-18-95	- / -	- / -	0.6, 1.0, 1.8, 3.2	- / -	1978	1.25	0.423	0.326

^a V_{Pore} ist das kumulative Volumen aller Poren (*N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)*).

^b $V_{\text{N}_2, \text{Mikro}}$ ist das kumulative Volumen der Poren bis zu 2.0 nm (*N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)*).

^c $V_{\text{CO}_2, \text{Mikro}}$ ist das kumulative Volumen aller Poren (bis 1.5 nm, *CO₂ at 273 K on carbon (slit pore, NLDFT adsorption branch)*).

Unabhängig vom verwendeten QSDFT-Kernel ist ersichtlich, dass sich die Porengröße der kleinen Mesoporen in den verschiedenen Kohlenstoffreplikaten mit 3.1-3.2 nm kaum unterscheidet. Gleiches gilt für die Porengröße der großen Mikroporen, die allerdings nur in den Verteilungen mit dem Modell einer gemischten Porengeometrie zu verzeichnen ist (Abb. 4.102, Mitte). Dies entspricht insofern den Erwartungen, als dass die Porenwandstärke der vollständig transformierten Silica-Materialien unter Verwendung von SDAs mit unterschiedlicher Tensidkettenlänge lediglich um ca. 0.1 nm variiert (s. Tab. 4.29). Diese Resultate untermauern nicht nur die zuvor aufgestellte Hypothese von koaleszierenden Domänen-grenzen im vollständig transformierten Silica-Material, sondern widerlegen auch den von JANUS *et al.* vorgeschlagenen Mechanismus für die pseudomorphe Transformation von SBA-15. JANUS *et al.* gehen auf Grundlage ihrer Ergebnisse nämlich davon aus, dass die Trans-

formation von SBA-15 zu MCM-41 homogen und simultan durch die gesamten Silica-Partikel verläuft (s. Abb. 1.21, Kapitel 1.5.3), d. h. dass jede ursprüngliche Mesopore von SBA-15 durch eine homogene Einlagerung einer zylindrischen Stabmizelle von C_{16} TAB in eine kleinere MCM-41-Pore transformiert wird. Dies führt laut Aussagen der Autoren zu einer komplexen Porenstruktur, die entlang ihrer Längsachse alternierend aus Abschnitten größerer (SBA-15-Phase) und kleinerer Mesoporen (MCM-41-Phase) besteht. Innerhalb dieser Struktur sollen die kleineren Porenhälse den Zugang zu den ursprünglichen Mesoporen von SBA-15 einschränken (Abb. 1.21, (b)). Wird statt C_{16} TAB nun ein anderes SDA, z. B. C_{12} TAB verwendet, so müsste sich gemäß dem Mechanismus von JANUS *et al.* zufolge, der Durchmesser der kleinen Abschnitte verkleinern, die zugehörige Porenwandstärke der MCM-41-Phase jedoch deutlich erhöhen. Nach anschließender Kohlenstoffreplikation müsste sich dann ein direkter Zusammenhang zwischen der Porengröße der Kohlenstoffe und der Porenwandstärke des Silica-Templates ergeben, die im Fall des von JANUS *et al.* postulierten Modells wiederum abhängig von der Tensidkettenlänge des SDA bzw. der Porengröße der MCM-41-Phase wäre. Diese Art der Korrelation wurde von JANUS *et al.* allerdings nicht an vollständig transformierten Silica-Templaten und/oder ihren Kohlenstoffreplikaten untersucht. Da für die Kohlenstoff-Materialien dieser Reihe augenscheinlich aber kein Zusammenhang zwischen ihrer Mesoporengröße und der Tensidkettenlänge des SDA besteht (s. Abb. 4.102), gilt der von JANUS *et al.* postulierte Mechanismus für die pseudomorphe Transformation von SBA-15 zu MCM-41 weiterhin als sehr unwahrscheinlich.

In Abbildung 4.103 sind die kombinierten Porengrößenverteilungen aus den Kohlenstoffdioxid- und Stickstoff-Physisorptionsisothermen von C-SBA-15-80 und den Kohlenstoffreplikaten der pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden (C-S-80-16-24* bis C-S-80-16-96*) dargestellt. Dadurch, dass die aus den Stickstoff-Niederdruckdaten abgeleiteten Informationen über die Porengrößenverteilung der Kohlenstoffe durch die aus den Kohlenstoffdioxid-Daten gewonnenen Informationen ersetzt werden können, resultieren für die duale Isothermenanalyse die niedrigsten Anpassungsfehler aller Auswertungsmethoden. Diese Aussage trifft allerdings nur zu, solange zur Auswertung der Stickstoff-Adsorptionsisotherme in der dualen Isothermenanalyse ein NLDFT-Kernel auf Basis einer Schlitzporengeometrie herangezogen wird. Letztendlich ergeben sich aus der dualen Isothermenanalyse allerdings keine neuen Erkenntnisse über die Porengrößenverteilungen der Kohlenstoffreplikate dieser Reihe.

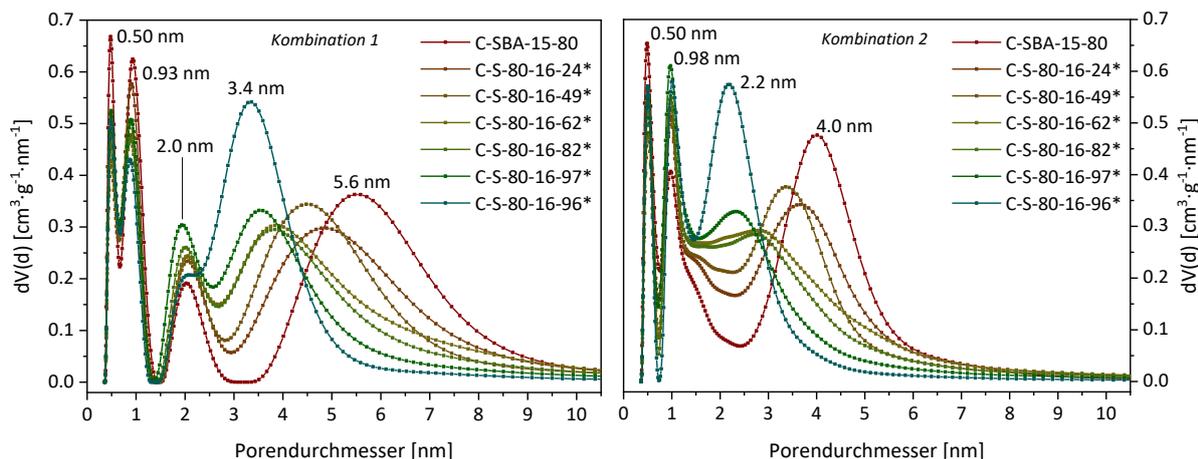


Abbildung 4.103: Kombinierte Porengrößenverteilungen aus den Kohlenstoffdioxid- und Stickstoff-Physisorptionsisothermen (Kombination 1: *carbon-CO₂-273, 2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)* mit *carbon-N₂-77, 2D-cylinder-HS (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)* links, Kombination 2: *carbon-CO₂-273, 2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)* mit *carbon-N₂-77, 2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)* rechts) von C-SBA-15-80 und den Kohlenstoffreplikaten der bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0,04 bzw. 0,08 mol·L⁻¹ NaOH, 0,103 mol·L⁻¹ C₁₆TAB) transformierten Materialien (C-S-80-16-24* bis C-S-80-16-96*).

In Tabelle 4.30 sind die aus der Kohlenstoffdioxid- und Stickstoff-Physisorption sowie aus der Röntgenpulverdiffraktometrie gewonnenen textuellen Eigenschaften von SBA-15-80 und den pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden (PT-S-80-16-24* bis PT-S-80-16-96*) sowie ihrer entsprechenden Kohlenstoffreplikate zusammengefasst. Die Merkmale der strukturellen und textuellen Veränderungen der transformierten Silica-Template spiegeln sich in den Strukturen der entsprechenden Kohlenstoffreplikate insofern wider, als dass mit zunehmendem Transformationsgrad der Silica-Template in den entsprechenden Kohlenstoffreplikaten ebenfalls eine Reduktion der Gitterkonstanten und der Mesoporengröße resultiert. Da es eindeutige Hinweise für die Existenz einer Kern-Schale-Struktur in den Kohlenstoffreplikaten der partiell transformierten Silica-Template gibt, kann trotz der partiellen Blockierung der SBA-15-Poren und der damit verbundenen Schwierigkeiten während der Imprägnierung von einer erfolgreichen Abformung dieser Strukturen ausgegangen werden.

Tabelle 4.30: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD, CO₂- und N₂-Physisorption von SBA-15-80, den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.04 bzw. 0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₆TAB) transformierten Materialien (PT-S-80-16-24* bis PT-S-80-16-96*) und ihren entsprechenden Kohlenstoffreplikaten. Die Porendurchmesser der Silica-Materialien wurden aus der Auswertung mit dem DFT-Kernel *N₂ at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)* erhalten, die der Kohlenstoff-Materialien aus der Auswertung mit dem DFT-Kernel *N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)*.

Proben- bezeichnung	$d_{100}^* /$ d_{100} [nm]	$a_{100}^* /$ a_{100} [nm]	D_{Pore} [nm]	$h_{\text{hex}}^* /$ h_{hex} [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{Pore}^a [cm ³ ·g ⁻¹]	$V_{\text{N}_2, \text{Mikro}}^b$ [cm ³ ·g ⁻¹]	$V_{\text{CO}_2, \text{Mikro}}^c$ [cm ³ ·g ⁻¹]
SBA-15-80	- / 8.90	- / 10.3	7.0	- / 3.30	845	0.944	0.083	-
PT-S-80-16-24*	- / 8.54	- / 9.86	6.6	- / 3.26	773	0.857	0.019	-
PT-S-80-16-49*	- / 8.47	- / 9.78	3.8–5.1, 6.5	- / 3.28	718	0.765	0.014	-
PT-S-80-16-62*	- / 8.45	- / 9.76	4.1, 6.6	- / 3.16	778	0.777	-	-
PT-S-80-16-82*	- / 8.43	- / 9.73	4.2, 6.6	- / 3.13	858	0.821	-	-
PT-S-80-16-97*	3.91 / -	4.51 / -	4.1	0.41 / -	1110	1.07	-	-
PT-S-80-16-96*	3.91 / -	4.51 / -	4.1	0.41 / -	1202	1.11	-	-
C-SBA-15-80	- / 7.89	- / 9.11	0.6, 1.1, 5.0	- / 4.11	1647	1.59	0.284	0.325
C-S-80-16-24*	- / 7.67	- / 8.86	0.6, 1.0, 4.8	- / 4.06	1767	1.57	0.306	0.318
C-S-80-16-49*	- / 7.65	- / 8.83	0.6, 1.1, 4.5	- / 4.33	1786	1.56	0.324	0.290
C-S-80-16-62*	- / -	- / -	0.6, 1.1, 3.1–5.2	- / -	1896	1.53	0.360	0.299
C-S-80-16-82*	- / -	- / -	0.6, 1.1, 3.1–5.0	- / -	1914	1.52	0.365	0.305
C-S-80-16-97*	- / -	- / -	0.6, 1.0, 2.9–4.5	- / -	1948	1.41	0.406	0.312
C-S-80-16-96*	- / -	- / -	0.6, 1.1, 1.8, 3.1	- / -	2203	1.32	0.439	0.321

^a V_{Pore} ist das kumulative Volumen aller Poren (*N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)*).

^b $V_{\text{N}_2, \text{Mikro}}$ ist das kumulative Volumen der Poren bis zu 2.0 nm (*N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)*).

^c $V_{\text{CO}_2, \text{Mikro}}$ ist das kumulative Volumen aller Poren (bis 1.5 nm, *CO₂ at 273 K on carbon (slit pore, NLDFT adsorption branch)*).

Werden die Porositätsparameter aller Kohlenstoffreplikate dieser Reihe betrachtet (s. Tab. 4.30), so zeigt sich, dass C-SBA-15-80 als Kohlenstoffreplikate des nicht-transformierten SBA-15-Materials mit einer spezifischen Oberfläche von 1647 m²·g⁻¹ die geringste

BET-Oberfläche aufweist. Mit fortschreitender Transformation der Silica-Template steigt die spezifische BET-Oberfläche der entsprechenden Kohlenstoffreplikate nämlich von 1767 bis auf 2203 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, was auf die Reduzierung der Mesoporengröße zurückgeführt werden kann (s. Abb. 4.99). Ein umgekehrter Trend resultiert für das spezifische Porenvolumen der verschiedenen Kohlenstoff-Materialien, sodass C-S-80-16-96* als Kohlenstoffreplikate des vollständig transformierten SBA-15-Materials mit $1.32 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ dementsprechend das kleinste spezifische Porenvolumen aufweist.

Mit Ausnahme von C-SBA-15-80 und C-S-80-16-24* ergeben sich für alle Kohlenstoffreplikate dieser Reihe aus der Stickstoff-Physisorptionsmessung höhere Mikroporenvolumina als aus der entsprechenden Messung mit Kohlenstoffdioxid als Adsorptiv (s. Abb. 10.24, Kapitel 10.2.8 im Anhang). Der Grund hierfür ist, dass die Kohlenstoffreplikate mit steigendem Transformationsgrad der Silica-Template einen zunehmenden Anteil an Mikroporen aufweisen, die größer als 1.5 nm sind (s. Abb. 4.99), und die damit oberhalb der Bestimmungsgrenze von Kohlenstoffdioxid liegen. Weiterhin nimmt mit steigendem Transformationsgrad der Silica-Template der gesamte Mikroporenanteil der Kohlenstoffreplikate zu (s. Tab. 4.30), was sich in einem höheren adsorbierten Volumen der Stickstoff-Isothermen (Abb. 4.98) widerspiegelt. Für C-SBA-15-80 und C-S-80-16-24* ist das Mikroporenvolumen aus der Kohlenstoffdioxid-Messung hingegen höher als jenes aus der Messung mit Stickstoff als Adsorptiv (s. Tab. 4.30), was dafür spricht, dass eine nennenswerte Menge an Poren vorliegen muss, die für Stickstoff unzugänglich sind ($D_{\text{Pore}} < 0.45 \text{ nm}$). Die Porositätswerte der Kohlenstoffreplikate der pseudomorph transformierten Materialien liegen damit nicht nur deutlich über den typischen Werten klassischer CMK-3-Kohlenstoffe,^[151,152] sondern übersteigen auch die porösen Eigenschaften vergleichbarer Kohlenstoffe von JANUS *et al.*^[113] Mit einer BET-Oberfläche von ca. $2200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ liegt C-S-80-16-96* sogar im Bereich von mikroporösen Kohlenstoffen, und das, obwohl das Kohlenstoffreplikate hauptsächlich einen mesoporösen Charakter aufweist. Diese Tatsache unterstreicht den hohen Porositätsgrad dieses Materials.

Elektronenmikroskopische Untersuchung

Um die Annahme Kern-Schale-artiger Kohlenstoffstrukturen nach der Abformung von partiell transformierten Silica-Template zu untermauern, wurden ausgewählte Kohlenstoffreplikate dieser Reihe zusätzlich elektronenmikroskopisch analysiert. Eine Übersicht der elektronenmikroskopischen Aufnahmen, einschließlich REM- und TEM-Aufnahmen von Kohlenstoff-

replikat vor (C-SBA-15-80), nach partieller (C-S-80-16-24* und C-S-80-16-62*) und nach vollständiger Transformation (C-S-80-16-96*) ihres jeweiligen Silica-Templates, ist in Abbildung 4.104 dargestellt. Zur Gegenüberstellung sind ebenfalls die Aufnahmen von dem Referenzmaterial C-MCM-41-16 gezeigt, welches durch Kohlenstoffreplikation von MCM-41-C₁₆* erhalten wurde (s. Kapitel 4.6.1.1).

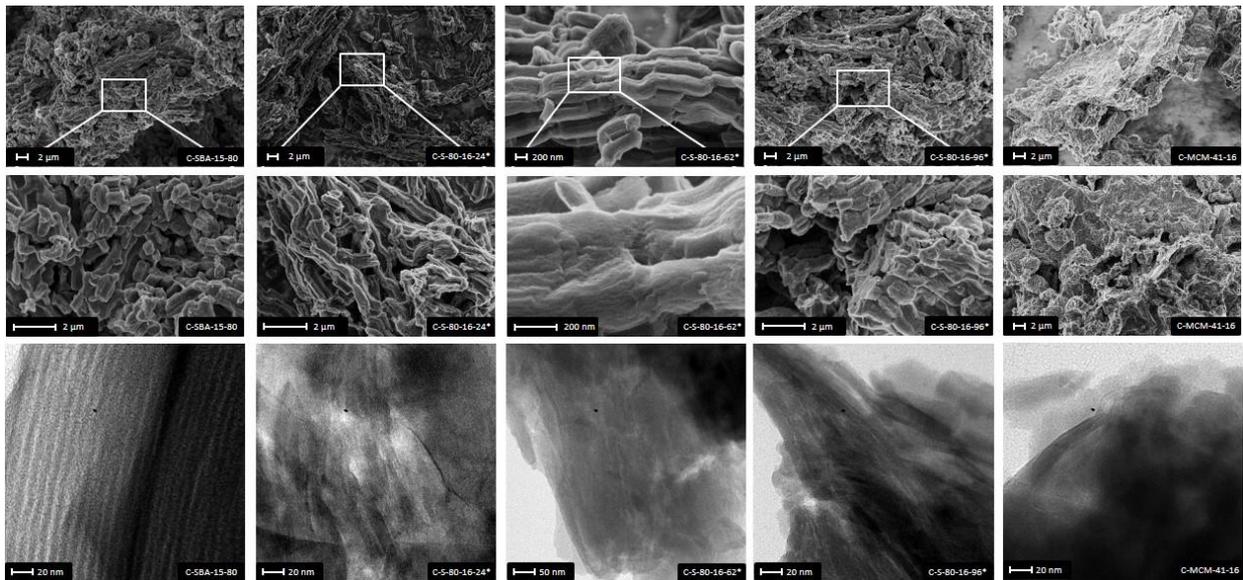


Abbildung 4.85: Übersicht von REM- (obere und mittlere Zeile) und TEM-Aufnahmen (untere Zeile) mit verschiedenen Auflösungen von C-SBA-15-80 (Spalte 1), C-S-80-16-24* (Spalte 2), C-S-80-16-62* (Spalte 3), C-S-80-16-96* (Spalte 4) und C-MCM-41-16 (Spalte 5). Die weiß markierten Bereiche sind vergrößert unterhalb der jeweiligen REM-Aufnahmen dargestellt. Maßstab Balken sind innerhalb der Bilder angegeben.

Unter Betrachtung der REM-Aufnahmen ist ersichtlich, dass die charakteristische Partikelmorphologie von SBA-15 nicht nur im Zuge der pseudomorphen Transformation der Silica-Materialien (s. Abb. 4.38, Kapitel 4.4.1), sondern auch nach ihrer Kohlenstoffreplikation erhalten bleibt, was noch deutlicher aus dem Vergleich mit der unspezifischen Partikelmorphologie von C-MCM-41-16 (Abb. 4.104, Spalte 5 oben) hervorgeht. Selbst nach Kohlenstoffreplikation der vollständig transformierten Probe (C-S-80-16-96*, Abb. 4.104, Spalte 4 oben) bleibt die Partikelform der elongierten, agglomerierten submikrometergroßen Partikel erhalten, obwohl die Porenstruktur von CMK-3 eine Umstrukturierung zu isolierten Kohlenstoff-Fasern erfährt. Dies ist besonders an der äußeren Partikeloberfläche der partiell transformierten Probe C-S-80-16-62*, Abb. 4.104, Spalte 3 Mitte) zu erkennen, die aus ungeordneteren Domänen besteht. Die Aufrechterhaltung der Partikelmorphologie stellt einen

wesentlichen Unterschied zu den Ergebnissen von JANUS *et al.* dar, die nach Kohlenstoffreplikation der vollständig transformierten Probe einen kompletten Zusammenbruch der ursprünglichen Partikelform beobachten konnten.^[113] Weiterhin ist die Aufrechterhaltung der ursprünglichen Partikelmorphologie ein Indiz dafür, dass innerhalb der Kern-Schale-Struktur des Silica-Templates die beiden Porenstrukturen (SBA-15- und MCM-41-Phase) an den Grenzflächen durch Kondensationspunkte fest miteinander verbunden sind. Die TEM-Aufnahmen der verschiedenen Kohlenstoffreplikate zeigen mit fortschreitender Transformation der Silica-Templates unterdessen die Umwandlung der zylindrischen Mesoporen der CMK-3-Phase (C-SBA-15-80, Abb. 4.104, Spalte 1 unten) in kleinere Meso- und Mikroporen zwischen den Kohlenstoffstäben mit einem weniger langreichweitigen Bereich der Porenanordnung im Vergleich zum klassischen CMK-3-Kohlenstoff. Zusammenfassend stehen die Ergebnisse der Elektronenmikroskopie in guter Übereinstimmung mit den aus der Gasphysorption gewonnenen Annahmen über die Porenstruktur von C-SBA-15-80 und den Kohlenstoffreplikaten der pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden. Es kann weiterhin eine erfolgreiche Kohlenstoffreplikation der (partiell) transformierten Silica-Templates angenommen werden.

Thermogravimetrische Untersuchung

Die Messkurven der TG und der DTA von C-SBA-15-80 und den Kohlenstoffreplikaten der pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden (C-S-80-16-24* bis C-S-80-16-96*) sind in Abbildung 4.105 dargestellt. Der gravimetrisch bestimmte Restgehalt und die *onset*-Temperatur für den Verbrennungsprozess der verschiedenen Kohlenstoff-Materialien sind in Tabelle 4.31 aufgeführt. Anhand der TG-Kurven ist zunächst zu erkennen, dass der exotherme Verbrennungsprozess der Kohlenstoffreplikate dieser Reihe innerhalb desselben Temperaturbereichs (500–650 °C) stattfindet, wie die Verbrennung der Kohlenstoffreplikate der physikalischen Mischungen aus SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* (s. Abb. 4.87, Kapitel 4.6.1.1). Nach vollständiger Verbrennung des Kohlenstoffgerüsts lag der gravimetrisch bestimmte Restgehalt an Silica bei allen Materialien dieser Reihe unterhalb von 0.4 % (s. Tab. 4.31), sodass auch an dieser Stelle von einer vollständigen Templatentfernung mittels Flussäure und von vertrauenswürdigen Porositätsparametern der Kohlenstoff-Materialien (s. Tab. 4.30) ausgegangen werden kann.

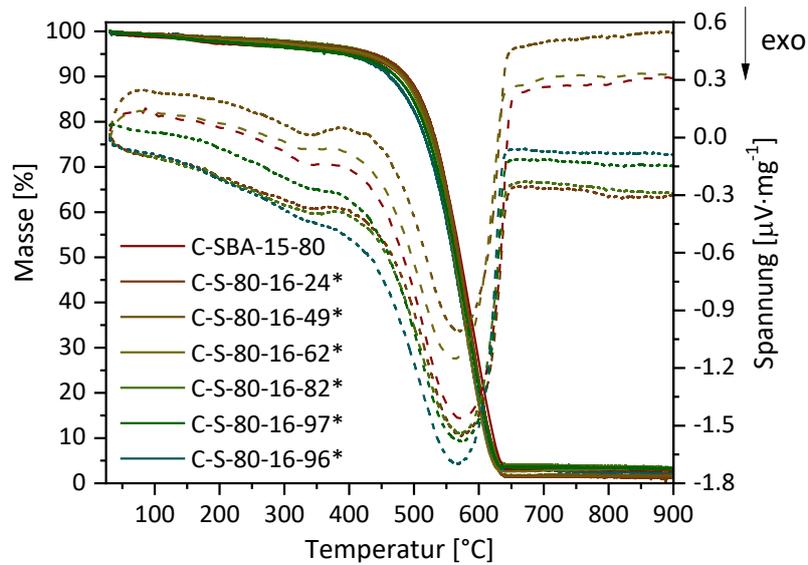


Abbildung 4.105: Thermogravimetrie- (durchgezogene Linie) und Differenz-Thermoanalyse-Messkurve (gestrichelte Linie) (aufgenommen in synthetischer Luft, Heizrate $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) von C-SBA-15-80 und den Kohlenstoffreplikaten der bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.04 bzw. $0.08\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH, $0.103\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ C_{16}TAB) transformierten Materialien (C-S-80-16-24* bis C-S-80-16-96*).

Tabelle 4.31: Gravimetrisch bestimmter Restgehalt und *onset*-Temperatur aus der TGA (aufgenommen in synthetischer Luft, Heizrate $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) von C-SBA-15-80 und den Kohlenstoffreplikaten der bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.04 bzw. $0.08\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH, $0.103\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ C_{16}TAB) transformierten Materialien (C-S-80-16-24* bis C-S-80-16-96*).

Probenbezeichnung	Restgehalt ^a [%]	T_{onset} [°C]
C-SBA-15-80	0.19	517
C-S-80-16-24*	0.10	515
C-S-80-16-49*	0.30	514
C-S-80-16-62*	0.29	513
C-S-80-16-82*	0.09	509
C-S-80-16-97*	0.04	507
C-S-80-16-96*	0.35	504

^aDer gravimetrische Restgehalt (bezogen auf die Einwaage) wurde nach der Messung nicht direkt aus der TG-Messkurve, sondern im Anschluss manuell durch Auswiegen des Probeniegels bestimmt.

Weiterhin konnte mit Hilfe der thermogravimetrischen Untersuchung festgestellt werden, dass die *onset*-Temperatur für den exothermen Verbrennungsprozess der Kohlenstoffreplikate kontinuierlich mit zunehmendem Transformationsgrad der Silica-Template sinkt und für C-S-80-16-96* mit 504 °C etwa 13 °C unter der *onset*-Temperatur von der Verbrennung von C-SBA-15-80 liegt. Die Partikelgröße kann weitestgehend als potentielle Ursache für diesen Trend ausgeschlossen werden, da selbst C-S-80-16-96* als Kohlenstoffreplikat des vollständig transformierten Silica-Materials noch die ursprüngliche Partikelmorphologie von SBA-15 bzw. CMK-3 aufweist (s. Abb. 4.104). Neben der Partikelmorphologie kann auch die Abnahme der Mesoporengröße als möglicher Grund exkludiert werden, da einerseits der Porengrößenunterschied zwischen C-SBA-15-80 und C-S-80-16-96* mit ca. 2 nm (s. Tab. 4.30) vergleichsweise gering ist und andererseits die Rate des Gastransports bzw. der -diffusion, dessen Erhöhung zu einer Erniedrigung der Verbrennungstemperatur führt, generell mit abnehmender Porengröße sinkt. Daher liegt die beobachtete Korrelation wahrscheinlich eher in der Zunahme der Mikroporosität bzw. in der zunehmenden Größe der Mikroporen begründet: Ein erhöhter Mikroporenanteil würde nämlich einerseits erklären, weshalb die *onset*-Temperatur von der Verbrennung von C-S-80-16-96* etwa 2 °C unterhalb von der des Referenzmaterials C-MCM-41-16 liegt (s. Tab. 4.26, Kapitel 4.6.1.1). Andererseits unterscheiden sich die Verbrennungstemperaturen von C-SBA-15-80 und C-S-80-16-96* maßgeblich, obwohl C-SBA-15-80 einen ähnlich hohen Anteil an kleinen Mikroporen aufweist, die für Stickstoff als Adsorptiv unzugänglich sind ($D_{\text{Pore}} < 0.45 \text{ nm}$). Da der Anteil an großen Mikroporen ($D_{\text{Pore}} > 1.5 \text{ nm}$) für C-SBA-15-80 hingegen deutlich geringer ist als für C-S-80-16-96* (s. Tab. 4.30), muss die Mikroporengröße folglich einen Einfluss auf die Verbrennungstemperatur nehmen. Im Vergleich dazu konnte in vorherigen Arbeiten auf diesem Gebiet während der thermogravimetrischen Untersuchung an Xerogelen auf Resorcin- und Formaldehyd-Basis ein gegenläufiger Trend festgestellt werden: Mit abnehmender Porengröße kam es zu einem Anstieg der Verbrennungstemperatur des porösen Materials.^[348] Diese Tendenz wurde vor allem bei Materialien mit Porengrößen unterhalb von 20 nm beobachtet und konnte gemäß der Autoren darauf zurückgeführt, dass die Knudsen-Diffusion in diesen Porengrößen gegenüber der Diffusion in die und aus der Probe überwiegt.^[348] Materialien mit Porengrößen unterhalb dieser kritischen Porengrößen sollten sich laut Aussagen der Autoren wie nichtporöse Proben verhalten, während Materialien mit Poren oberhalb dieser kritischen Größe einen optimierten Gastransport in und aus der Probe aufweisen, was sich in einer Reduktion

der Verbrennungstemperatur zeigte.^[348] Allerdings ist den Autoren dabei nicht aufgefallen, dass sich diese Korrelation weniger auf die Porengröße, sondern vielmehr auf das spezifische Porenvolumen der porösen Materialien beziehen lässt. Unter den in der Literatur betrachteten Materialien lag nämlich ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Porengröße und dem -volumen vor. Vor diesem Hintergrund ist es dann wenig überraschend, dass die Verbrennungstemperatur eines makroporösen Materials mit großem Porenvolumen geringer ist als die eines mesoporösen Materials mit einem niedrigen Porenvolumen. Der von ELVERFELDT *et al.* postulierte Zusammenhang zwischen der mittleren Porengröße und der Verbrennungstemperatur erscheint aus diesen Gründen fragwürdig und kann für den Verbrennungsprozess der Kohlenstoffreplikate dieser Reihe nicht als Erklärung herangezogen werden.

Zwischenfazit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte mit Hilfe von Kohlenstoffreplikaten aus nicht-, partiell und vollständig transformierten SBA-15-Silica-Materialien auf indirektem Wege der Mechanismus der pseudomorphen Transformation von SBA-15 zu MCM-41 bestätigt werden. Durch eine Kombination aus sich ergänzenden Charakterisierungsmethoden konnte nachgewiesen werden, dass sich die Merkmale der im Zuge der pseudomorphen Transformation auftretenden, strukturellen und texturellen Veränderungen der transformierten Silica-Template in den Strukturen der entsprechenden Kohlenstoffreplikate widerspiegeln. Auf Basis dieser Ergebnisse konnte nicht nur der in dieser Arbeit zuvor aufgestellte Mechanismus der pseudomorphen Transformation (s. Kapitel 4.4.4) untermauert, sondern gleichzeitig auch das von JANUS *et al.* postulierte Modell widerlegt werden. Obwohl JANUS *et al.* im Zuge der Transformation ebenfalls eine Abnahme der Gitterkonstanten sowie eine Reduktion des ursprünglichen Mesoporendurchmessers von SBA-15 feststellten, fanden sich diese Ergebnisse nicht in den inversen Kohlenstoffreplikaten der partiell transformierten Silica-Materialien wieder. Im Vergleich zum CMK-3-Material besaßen die inversen Kohlenstoffreplikate der partiell transformierten Silica-Materialien nämlich nicht nur eine größere Gitterkonstante, sondern auch einen größeren Mesoporendurchmesser. Auch konnte die Bimodalität des partiell transformierten Silica-Templates nicht auf die Struktur des inversen Kohlenstoffes übertragen werden. Die Autoren räumten in diesem Zuge selbst ein, dass die

Vertrauenswürdigkeit der Porengrößenbestimmung der inversen Kohlenstoffe mit zwei unterschiedlichen Modellen auf Basis einer reinen Schlitzporengeometrie fraglich ist.^[113]

4.6.2.2 Kohlenstoffreplikate aus pseudomorph transformiertem KIT-6

Die in diesem Kapitel diskutierten Transformationsansätze wurden ebenfalls um den Faktor 8 aufskaliert, um nach der pseudomorphen Transformation über eine ausreichend große Menge an Silica-Material für die anschließende Kohlenstoffreplikation zu verfügen. Unter Verwendung einer Transformationslösung mit definierter $C_{16}TAB$ -Konzentration ($0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) und konstantem pH-Wert von 12.9 ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH) sowie einer Synthesetemperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ konnten, ausgehend von KIT-6-80 als Ausgangsilica-Material, durch zeitaufgelöste pseudomorphe Transformation (10 Minuten bis 24 Stunden) erneut eine Reihe partiell transformierter Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden (PT-K-80-16-19* bis PT-K-80-16-95*, s. Tab. 4.32) erhalten werden. Durch Verlängerung der Transformationsdauer auf 7 Tage wurde abermals eine vollständige Transformation von KIT-6-80 in MCM-41 erzielt (PT-K-80-16-94*, s. Tab. 4.32). Die PXRDs, Stickstoff-Physisorptionsisothermen und dazugehörige Porengrößenverteilungen von KIT-6-80 und den pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden sind in Kapitel 10.2.8 im Anhang hinterlegt. Die textuellen Eigenschaften der verschiedenen Silica-Template vor und nach der (partiellen) Transformation sind in Tabelle 4.32 zusammengefasst. Für diese Silica-Phasen ergeben sich im Zuge der Transformation die gleichen Trends (erst Kontraktion dann Expansion der Gitterkonstanten, begleitet von einer anfänglichen Reduktion und anschließenden Vergrößerung des ursprünglichen Mesoporendurchmessers, etc.) wie für die zuvor diskutierten Transformationsprodukte aus kleineren Reaktionsansätzen (s. Kapitel 4.5.1). Die anschließende Imprägnierung der transformierten Silica-Template und die Carbonisierung des Kohlenstoff-Präkursors erfolgte analog zu den zuvor diskutierten Kohlenstoffreplikaten der Standardsilica-Materialien und ihrer physikalischen Mischungen (s. Kapitel 4.1.6).

Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung

In Abbildung 4.106 sind die PXRDs von C-KIT-6-80 und den Kohlenstoffreplikaten der pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden (C-K-80-16-19* bis C-K-80-16-94*) dargestellt. In Übereinstimmung mit den Trends aus den PXRDs der transformierten KIT-6-Materialien (s. Abb. 10.25, Kapitel 10.2.8 im Anhang) nimmt die

Intensität der Reflexe, die der CMK-8-Phase zugeordnet werden können, kontinuierlich mit zunehmendem Transformationsgrad der Silica-Template, oder anders ausgedrückt mit abnehmendem KIT-6- bzw. CMK-8-Anteil im Material, ab. Während der (211)-Reflex der KIT-6-Phase in den PXRDs der transformierten Silica-Template zwar nur sehr gering intensiv, aber noch bis zu einem Transformationsgrad von 76 % (PT-K-80-16-76*) beobachtet werden kann (s. Abb. 10.25, Kapitel 10.2.8 im Anhang), tritt der entsprechende (211)-Reflex der CMK-8-Phase in den PXRDs der Kohlenstoffreplikate nur bis zu einem Transformationsgrad von 36 % (C-K-80-16-36*) auf. Dieses inzwischen bekannte Phänomen lässt sich einerseits auf die kurzreichweitigere Porenanordnung der Kohlenstoffreplikate zurückführen (s. Kapitel 4.6.2.1) und kann andererseits auch mit dem geringen KIT-6- bzw. CMK-8-Anteil begründet werden (s. Kapitel 4.6.1.2). Oberhalb eines Transformationsgrades von 36 % im Silica-Template sind in den PXRDs der entsprechenden Kohlenstoffreplikate keine eindeutigen Reflexe mehr zu verzeichnen. Dies stellt insofern einen Unterschied zu den Kohlenstoffreplikaten der transformierten SBA-15-Materialien dar, als dass sich bei dem Kohlenstoffreplikat der vollständig transformierten KIT-6-Phase (C-K-80-16-94*) die Existenz eines breiten Reflexes bei einem Winkel von $2.5^\circ 2\theta$ lediglich andeutet. Im Vergleich zum PXRD des Referenzmaterials (C-MCM-41-16, s. Abb. 4.88, links) oder gar zu dem des hexagonalen Pendant (C-S-80-16-96*, s. Abb. 4.97, links) ist die Intensität des breiten Reflexes um ein Vielfaches niedriger. Die geringere Reflexintensität spricht in erster Linie dafür, dass die einzelnen Kohlenstoff-Fasern, die bekanntlich aus der Replikation der MCM-41-Phase stammen, im vollständig transformierten KIT-6-Material über weitaus kürzere Distanzen geordnet sind als im hexagonalen Pendant. Die Ursache dafür ist nicht bekannt, da C-K-80-16-94* analog zu C-S-80-16-96 denselben harschen Transformationsbedingungen ausgesetzt war, sodass für die vollständig transformierte KIT-6-Phase mit einem ähnlich hohen Ausmaß an Irregularitäten in den Porenwänden der MCM-41-Domänen zu rechnen ist, die im Zuge der langen Transformation entstehen und im Kohlenstoff-Material für einen lokalen Zusammenhalt der einzelnen Stäbe sorgen.

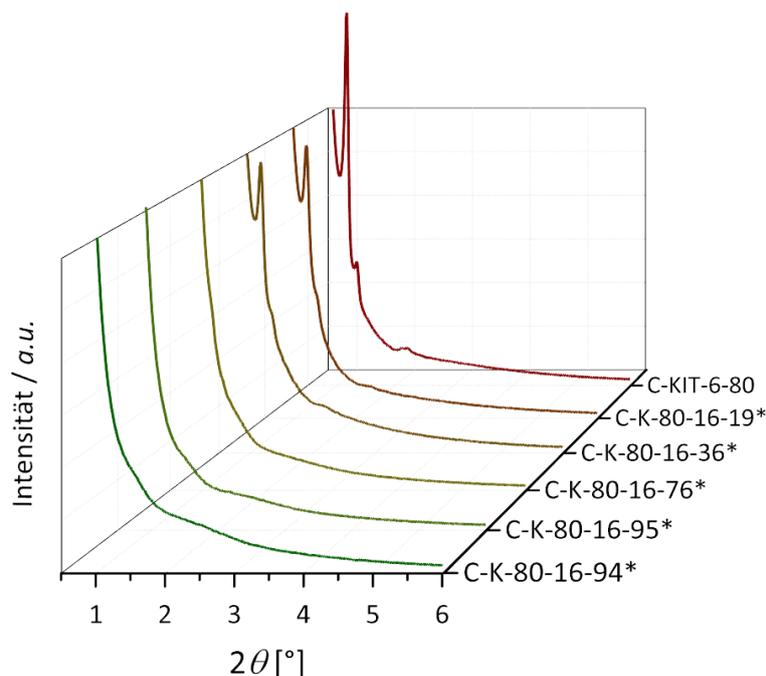


Abbildung 4.106: PXRDs von C-KIT-6-80 und den Kohlenstoffreplikaten der bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_{16}\text{TAB}$) transformierten Materialien (C-K-80-16-19* bis C-K-80-16-94*) in nicht-normalisierter Darstellung der Ordinate.

Die Lage der auftretenden Reflexe verschiebt sich mit zunehmendem Transformationsgrad der Silica-Template zunächst zu höheren und anschließend zu niedrigeren Winkeln, was für die Kohlenstoffreplikate dieser Reihe bedeutet, dass analog zu den transformierten Silica-Phasen erst eine Reduzierung und dann wiederum eine Expansion der Gitterkonstanten erfolgt (s. Tab. 4.32). Während die Kontraktion der Gitterkonstanten im Fall der transformierten Silica-Materialien auf die Kondensation von Silanolgruppen auf der Porenwandoberfläche sowie auf eine thermisch induzierte Reorganisation der tetraedrischen SiO_4 -Baueinheiten zurückgeführt werden kann (s. Kapitel 4.5.1), ist die Ursache der darauffolgenden Expansion, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur bei KIT-6- (s. Kapitel 4.5) und großporigen SBA-15-Materialien (s. Kapitel 4.4.3) beobachtet werden konnte, hingegen nicht aufgeklärt. Nichtsdestotrotz spiegeln sich beide Phänomene in den entsprechenden Kohlenstoffreplikaten wider, was in erster Linie für eine erfolgreiche Abformung der partiell transformierten Silica-Template mit einem niedrigen Transformationsgrad spricht.

Aufgrund fehlender Reflexe in den PXRDs der Proben C-K-80-16-76* bis C-K-80-16-94* (Abb. 4.106) kann analog zu den Kohlenstoffreplikaten der partiell transformierten SBA-15-Silica-Template nicht geklärt werden, ob die partiell transformierten KIT-6-Silica-Template mit

einem hohen Transformationsgrad (PT-K-80-16-76* bis PT-S-80-16-94*) erfolgreich abgeformt werden konnten. Diese Fragestellung soll im Folgenden erneut mit Hilfe der Gasphysorption beantwortet werden. Die röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung liefert ungeachtet dessen erste Hinweise darauf, dass sich die Merkmale der strukturellen und textuellen Veränderungen der transformierten Silica-Templates in den Strukturen der entsprechenden Kohlenstoffreplikate widerspiegeln.

Untersuchung mittels Gasphysorption

In Abbildung 4.107 sind die Stickstoff-Physorptionsisothermen von C-KIT-6-80 und den Kohlenstoffreplikaten der pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden (C-K-80-16-19* bis C-K-80-16-94*) dargestellt. Die entsprechenden Kohlenstoffdioxid-Physorptionsisothermen und dazugehörige Porengrößenverteilungen der Kohlenstoffreplikate dieser Reihe sind in Abbildung 10.27 in Kapitel 10.2.8 im Anhang hinterlegt.

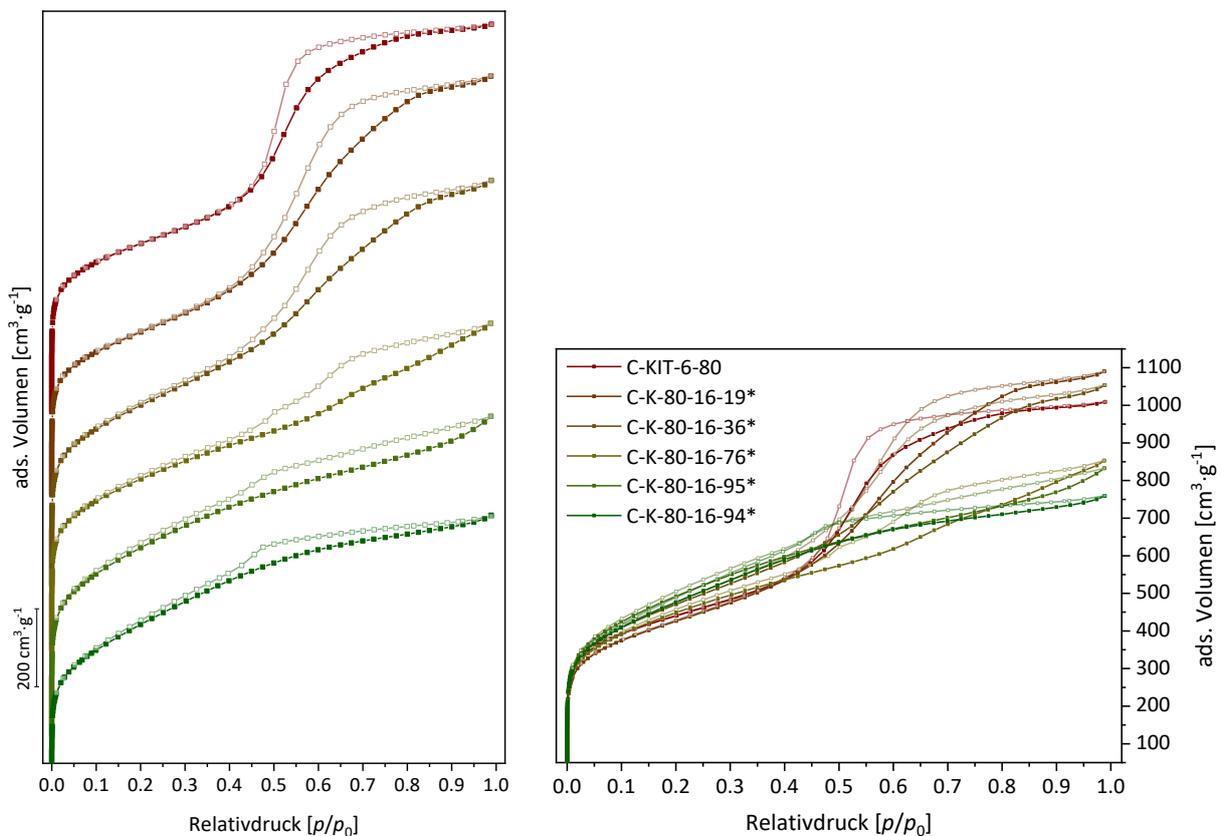


Abbildung 4.107: Stickstoff-Physorptionsisothermen (77 K) von C-KIT-6-80 und den Kohlenstoffreplikaten der bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0.103 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_{16}\text{TAB}$) transformierten Materialien (C-K-80-16-19* bis C-K-80-16-94*) versetzt um einen konstanten Betrag von $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (links) und $0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (rechts) entlang der Ordinate

Wie in Kapitel 4.6.1.2 bereits beschrieben, führt die Kohlenstoffreplikation von KIT-6-80 zu einem CMK-8-Kohlenstoff (C-KIT-6-80) mit einer für mesoporöse Adsorbentien typischen Typ-IV(a)-Isotherme. Die im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.53\text{--}0.60$ auftretende Hystereseschleife kann aufgrund des nicht-parallelen Verlaufes von Adsorptions- und Desorptionszweig und der im Vergleich zur Adsorption steiler verlaufenden Desorption am ehesten dem Typ H2(a) nach IUPAC zugeordnet werden.

Unter Betrachtung der Stickstoff-Physisorptionsisothermen von den Kohlenstoffreplikaten der transformierten Silica-Template ist ersichtlich, dass das adsorbierte Volumen der CMK-8-Phase oberhalb eines Relativdruckes von $p/p_0 > 0.60$ zunächst steigt (C-K-80-16-19*, Abb. 4.107, rechts), mit zunehmendem Transformationsgrad der Silica-Template dann aber wiederum sukzessive sinkt (C-K-80-16-36* bis C-K-80-16-94*, Abb. 4.107, rechts). Dieser Vorgang ist begleitet mit einer kontinuierlichen Abflachung des ursprünglich ausgeprägten Kapillarkondensationsschrittes ($p/p_0 = 0.60$), der sich mit steigendem Transformationsgrad der Silica-Template zunehmend über einen weiteren Relativdruckbereich erstreckt. Diese Beobachtungen deuten in erster Linie auf eine sukzessive Degradation der einheitlichen Mesoporengröße der CMK-8-Phase hin. Gleichzeitig nimmt nicht nur das adsorbierte Volumen im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.01\text{--}0.1$ zu, was für einen steigenden Mikroporenanteil in den Kohlenstoffreplikaten spricht, sondern auch die Stickstoffaufnahme im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0.1\text{--}0.4$ (s. Abb. 4.107, rechts). Insgesamt verschiebt sich der Porenfüllvorgang der kohlenstoffhaltigen Adsorbentien also erst zu höheren und mit steigendem Transformationsgrad der eingesetzten Silica-Template dann allmählich zu niedrigeren Relativdrücken, was auf eine anfängliche Vergrößerung und eine darauffolgende, kontinuierliche Reduktion des ursprünglichen Mesoporendurchmessers hindeutet (s. Abb. 4.108). Die anfängliche Vergrößerung der Mesoporen steht in Verbindung mit der beobachteten Expansion der Gitterkonstanten der CMK-8-Phase (s. Abb. 4.106) und stellt einen wesentlichen Unterschied zu den Kohlenstoffreplikaten der transformierten SBA-15-Materialien dar, bei denen mit zunehmendem Transformationsgrad der Silica-Template ausschließlich eine kontinuierliche Reduktion der Mesoporengröße zu verzeichnen war (s. Abb. 4.98 und Abb. 4.99). Die allmähliche Degradation der einheitlichen Mesoporengröße der CMK-8-Phase ist auf die kontinuierliche Auflösung der bestehenden KIT-6-Porenwände im Zuge der pseudomorphen Transformation zurückzuführen (s. Abb. 10.26, Kapitel 10.2.8 im Anhang), die sich aus der erhöhten Zugänglichkeit des 3D-Porennetzwerkes ergibt (s. Kapitel 4.5.1).

Für die Kohlenstoffreplikate C-K-80-16-19* und C-K-80-16-36* resultieren Isothermen, die am ehesten dem Typ IV(a) zugeordnet werden können. Trotz eines zunehmend abflachenden Adsorptionszweiges weisen die auftretenden Hystereseschleifen weiterhin die Merkmale einer Typ-H2(a)-Hysterese auf. Interessanterweise sind bei diesen Kohlenstoffreplikaten aber keine auffälligen Desorptionseffekte, wie Kavitation, in den entsprechenden Isothermen zu verzeichnen, was einen wesentlichen Unterschied zu den Isothermen der hexagonalen Pendants darstellt (s. Abb. 4.98). Das Fehlen von Desorptionseffekten kann auf den vergleichsweise geringen Anteil an intrinsisch blockierten KIT-6-Poren in den Silica-Templaten zurückgeführt werden, der ebenfalls aus der erhöhten Zugänglichkeit des 3D-Porensystems herrührt (s. Kapitel 4.5.1). Erst wenn der Anteil an MCM-41-Domänen im Silica-Templat weiter steigt (PT-K-80-16-76*) und diese einen zunehmenden Blockierungseffekt auf die ursprüngliche KIT-6-Porosität ausüben, kann für den resultierenden Kohlenstoff (C-K-80-16-76*) ein Kavitationseffekt innerhalb der Isotherme beobachtet werden. Während die Isotherme von C-K-80-16-76* keinem klassischen Isothermentyp nach IUPAC zugeordnet werden kann, entspricht die auftretende Hysterese aufgrund ihres spontanen Schließens bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.48$ am ehesten dem Typ H5. Das durch Kavitation verursachte Schließen der H5-Hysterese deutet in erster Linie darauf hin, dass neben offenen auch partiell blockierte Poren im Kohlenstoffsystem vorhanden sind. Der Relativdruck, bei dem das Schließen der Hysterese stattfindet, gleicht dem der Porenverdampfung ($p/p_0 = 0.48$) der partiell blockierten KIT-6-Poren im Silica-Templat. Die Tatsache, dass sich der Kavitationsschritt in dem Kohlenstoffreplikate widerspiegelt, deutet darauf hin, dass die Kern-Schale-Struktur des partiell transformierten Silica-Templates, in der sich die größeren Poren zumindest teilweise nur über kleinere Poren entleeren können, erfolgreich abgeformt werden konnte.

Aufgrund der Verschiebung des Porenfüllvorgangs hin zu niedrigeren Relativdrücken resultiert für die Proben C-K-80-16-95* und C-K-80-16-94* eine Mischform der Isothermentypen IV(a) und I(b); für die auftretenden Hystereseschleifen kann unterdessen ein Übergang von H2(a) nach H4 festgestellt werden. Der mikro-mesoporöse Charakter von C-K-80-16-94* ist anhand des steilen Anstiegs des adsorbierten Volumens bis zu einem Relativdruck von etwa $p/p_0 = 0.4$ erkennbar. Im Vergleich zum Referenzmaterial (C-MCM-41-16, Abb. 4.89) überwiegt für das Kohlenstoffreplikate der vollständig transformierten KIT-6-Phase der mesoporöse Charakter, gegenüber dem hexagonalen Pendant (C-S-80-16-96*, s. Abb. 4.98) ist dieser jedoch deutlich weniger ausgeprägt, was anhand eines geringeren adsorbierten Volumens im Relativdruck-

bereich von $p/p_0 = 0.1-0.4$ zu erkennen ist. Aus dem Vergleich mit dem Kohlenstoffreplikat der vollständig transformierten SBA-15-Phase geht weiterhin hervor, dass sich der Anstieg des adsorbierten Volumens im Fall von C-K-80-16-94* über einen weiteren Relativdruckbereich erstreckt, was in erster Linie auf eine breitere Mesoporenverteilung hindeutet (vgl. Abb. 4.99 und Abb. 4.108). Für die Kohlenstoffreplikate C-K-80-16-95* und C-K-80-16-94* geht aus den auftretenden Hysteresen weiterhin hervor, dass sich die Mesoporen der genannten Adsorbentien ebenfalls über einen Kavitationsmechanismus entleeren. Da die ursprüngliche Porosität von KIT-6 in diesem fortgeschrittenen Transformationsstadium der Silica-Template jedoch nicht mehr existiert (s. Abb. 10.26, Kapitel 10.2.8 im Anhang), resultiert der erwähnte Kavitationsschritt in den Isothermen der Kohlenstoffreplikate wahrscheinlich eher aus interpartikulären Zwischenräumen.

Obwohl die zwei enantiomorphen, miteinander verwobenen Porenkanäle von KIT-6 keiner klassischen Schlitz- oder Zylinderporengeometrie entsprechen, wird zur Bestimmung der Porengrößenverteilung von Kohlenstoffreplikaten aus KIT-6 in der Literatur vorzugsweise der QSDFT-Kernel auf Basis eines reinen Schlitzporenmodells (*N₂ at 77 K on carbon (slit pore, QSDFT equilibrium model)*) herangezogen.^[167,239] Diese Methode bringt jedoch nicht nur den Nachteil mit sich, dass lediglich eine Auswertung der Desorptionsisotherme möglich ist, sondern auch, dass die theoretische Isotherme vor allem im Relativdruckbereich der Porenverdampfung artifizielle Stufen aufweist (s. Kapitel 4.6.1.2). Zusammen betrachtet lassen diese Aspekte eine Mesoporenanalyse mit diesem Modell wenig vertrauenswürdig erscheinen. Da durch Kohlenstoffreplikation der MCM-41-Phase hingegen ein Material resultiert, welches größtenteils mikroporöse Schlitzporen, aber auch einen kleinen Anteil Mesoporen aufweist, die unerwarteterweise besser mit einer Zylinderporengeometrie angepasst werden können, ist für die Kohlenstoffreplikate der transformierten KIT-6-Silica-Template nun fraglich, mit welcher Geometrie ihr Porennetzwerk am besten ausgewertet werden kann. Vor diesem Hintergrund wurden die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der Kohlenstoffreplikate dieser Reihe neben Modellen auf Basis einer reinen Zylinderporengeometrie auch mit Hilfe des Schlitzporenmodells sowie Modellen auf Basis einer gemischten Porengeometrie ausgewertet. In Abbildung 4.108 sind die Porengrößenverteilungen von C-KIT-6-80 und den Kohlenstoffreplikaten der pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden (C-K-80-16-19* bis C-K-80-16-94*) dargestellt.

Tabelle 10.18 in Kapitel 10.2.8 im Anhang gibt eine Übersicht der prozentualen Anpassungsfehler der theoretischen von der experimentellen Isotherme wieder.

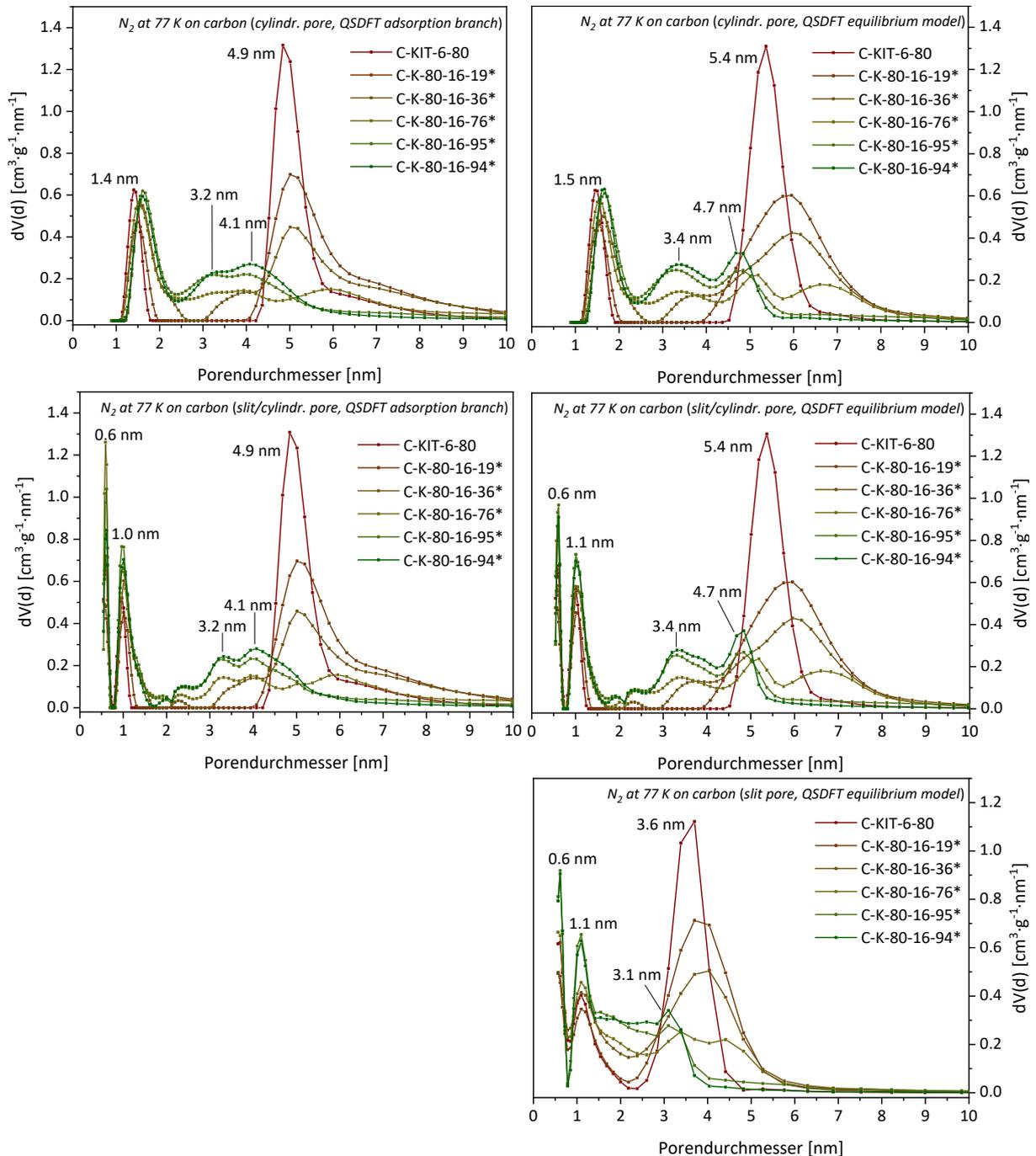


Abbildung 4.108: Porengrößenverteilungen aus den Stickstoff-Physisorptionsisothermen (N_2 at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT adsorption branch) links oben, (cylindr. pore, QSDFT equilibrium model) rechts oben, (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch) links Mitte, (slit/cylindr. pore, QSDFT equilibrium model) rechts Mitte, (slit pore, QSDFT equilibrium model) rechts unten) von C-KIT-6-80 und den Kohlenstoffreplikaten der bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH, $0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $C_{16}\text{TAB}$) transformierten Materialien (C-K-80-16-19* bis C-K-80-16-94*).

Unter Verwendung eines QSDFT-Kernels mit zylindrischer Porengeometrie (N_2 at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)) resultiert für C-KIT-6-80 durch Auswertung des Adsorptionsastes eine bimodale Verteilung, zentriert um Poren mit einer Größe von 1.4 und 4.9 nm (Abb. 4.108, links oben). Werden die entsprechenden Porengrößenverteilungen der Kohlenstoffreplikate der transformierten Silica-Template betrachtet, so zeigt sich erwartungsgemäß und in Übereinstimmung mit den Trends aus den zugehörigen Isothermen (s. Abb. 4.107, links), dass nicht nur der Mesoporenanteil der CMK-8-Phase (4.9 nm) kontinuierlich mit zunehmendem Transformationsgrad der Exotemplate sinkt, sondern dass sich auch der mittlere Durchmesser der CMK-8-Poren zu höheren Werten verschiebt. Gleichzeitig steigt der Anteil an kleinen Mesoporen (2.5–4.5 nm) und der mittlere Porendurchmesser der Kohlenstoffe verschiebt sich mit zunehmendem Transformationsgrad der Silica-Template tendenziell zu kleineren Werten. Im Vergleich zu C-KIT-6-80 resultieren für die Proben C-K-80-16-19* (5.1 nm) bis C-K-80-16-76* (5.9 nm) neben einer Verbreiterung der Verteilung auch Mesoporen mit einem größeren mittleren Durchmesser. Die Vergrößerung des Mesoporendurchmessers liegt in Übereinstimmung mit der im Zuge der pseudomorphen Transformation auftretenden sukzessiven Auflösung der bestehenden KIT-6-Porenwände (s. Kapitel 4.5.1). Während die Verwendung des partiell transformierten Silica-Templates mit einem Transformationsgrad von 76 % (PT-K-80-16-76*) ein inverses Kohlenstoffreplikate mit relativ breiter Verteilung in den Porengrößenbereichen von 3.0–4.3 nm und 5.2–7.1 nm liefert (C-K-80-16-76*, s. Abb. 4.108, links oben), resultieren für die Kohlenstoffreplikate der nahezu und vollständig transformierten Proben (PT-K-80-16-95* und PT-K-80-16-94*) Verteilungen, deren Maxima im Porengrößenbereich von 2.9–4.5 nm liegen (C-K-80-16-95* und C-K-80-16-94* s. Abb. 4.88, links oben). Da im Vergleich zum Referenzmaterial (C-MCM-41-16, Abb. 4.90, links oben) der Mesoporenanteil von C-K-80-16-94* höher ist, kann unter der zuvor getätigten Annahme, dass die kleinen Mesoporen das Resultat von koaleszierenden Domänengrenzen der MCM-41-Phase sind (s. Kapitel 4.6.1.1), davon ausgegangen werden, dass im vollständig transformiertem Material mehr Kontaktflächen zwischen den einzelnen Domänen vorliegen, die zu dickeren Porenwänden führen. Allerdings ist im Vergleich zu dem Kohlenstoffreplikate der vollständig transformierten SBA-15-Phase (C-S-80-16-96*, s. Abb. 4.99, links oben) die Verteilung von C-K-80-16-94* weniger um Poren mit einer Größe von 3.2 nm, sondern eher um 4.1 nm große Mesoporen zentriert. Die geringfügig größere Porenwandstärke der MCM-41-Phase im vollständig transformierten KIT-6-Material (vgl. Tab. 4.32 und Tab. 4.30) ist

wahrscheinlich nicht allein dafür verantwortlich, dass die Verteilung von C-K-80-16-94* gegenüber der von C-S-80-16-96* zu größeren Werten verschoben ist. Werden erneut koaleszierende Domänengrenzen der MCM-41-Phase als Erklärungsansatz herangezogen, so müssten im vollständig transformierten KIT-6-Material deutlich weniger, aber dafür größere Kontaktflächen zwischen den einzelnen Domänen existieren, da im Vergleich zum hexagonalen Pendant (C-S-80-16-96*, s. Abb. 4.99, links oben) nicht nur der Mesoporenanteil von C-K-80-16-94* geringer, sondern auch die Porengrößen zu größeren Werten verschoben sind. Diese Annahme ist jedoch insofern unwahrscheinlich, als dass beide Silica-Materialien unter denselben Transformationsbedingungen (7 Tage, 100 °C, pH 12.9, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₆TAB) behandelt wurden. Vermutlich liegt die Ursache daher eher in unterschiedlichen Partikel- und/oder Porengeometrien der Ausgangsilica-Materialien begründet. Dadurch, dass die ursprüngliche KIT-6-Porosität aufgrund der erhöhten Zugänglichkeit des 3D-Porensystems im Gegensatz zu SBA-15 im Zuge der Transformation eine vollständige Degradation erfährt, ist es durchaus denkbar, dass im vollständig transformierten KIT-6-Material kleine, interpartikuläre Zwischenräume entstehen. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, dass in den Isothermen einiger transformierter KIT-6-Materialien im Relativdruckbereich von über $p/p_0 = 0.95$ eine spontane Zunahme des adsorbierten Volumens auftritt (s. Abb. 10.26, Kapitel 10.2.8 im Anhang), welche auf eine unspezifische Kondensation des Adsorptivs in den interpartikulären Zwischenräumen zurückgeführt werden kann. Hinweise für die Existenz interpartikulärer Zwischenräume liefern auch die H4-Hysteresen in den Isothermen der Kohlenstoffreplikate C-K-80-16-95* und C-K-80-16-94* (s. Abb. 4.107, links).

Interessant ist außerdem, dass sich unter den Kohlenstoffreplikaten dieser Reihe nicht nur der Anteil, sondern auch die Größe der Mikroporen unterscheidet. Mit zunehmendem Transformationsgrad der Silica-Template verschiebt sich die Mikroporengröße der Kohlenstoffreplikate nämlich von ca. 1.4 nm (C-KIT-6-80) bis hin zu 1.7 nm (C-K-80-16-94*). Da dieser Trend bereits bei den Kohlenstoffreplikaten der hexagonalen Pendants (s. Abb. 4.99, Kapitel 4.6.2.1) beobachtet wurde, kann die zuvor getätigte Annahme untermauert werden, dass die Mikroporen im Fall der Kohlenstoffreplikate der transformierten Silica-Materialien nicht nur das Resultat des Carbonisierungsprozesses sind, sondern auch in direktem Zusammenhang mit der Porenwandstärke der MCM-41-Phase stehen und damit zumindest anteilig aus der Templatisierung resultieren. Diese Hypothese kann mit der zunehmenden Porenwandstärke der MCM-41-Phase in den transformierten KIT-6-Template bestätigt werden (s. Tab. 4.32).

Allerdings darf auch an dieser Stelle nicht außer Acht gelassen werden, dass eine Mikroporengrößenbestimmung aus der Stickstoff-Adsorption insbesondere unter Verwendung des reinen Zylinderporenmodells mit Vorsicht zu behandeln ist, da sich unterhalb eines Relativdruckes von $p/p_0 < 0.01$ üblicherweise starke Abweichungen zwischen der theoretischen und der experimentellen Isotherme ergeben (s. Abb. 4.91, links oben). Diese Abweichungen führen zu vergleichsweise hohen Anpassungsfehlern, die für die Probe C-KIT-6-80 ein Maximum von 1.28 % annehmen (s. Tab. 10.18, Kapitel 10.2.8 im Anhang).

Durch Auswertung des Desorptionsastes resultiert für C-KIT-6-80 unter Verwendung desselben QSDFT-Kernels (*N₂ at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT equilibrium model)*) ebenfalls eine bimodale Verteilung, die um Poren mit einer Größe von 1.5 und 5.4 nm zentriert ist (Abb. 4.108, rechts oben). Werden nun die entsprechenden Porengrößenverteilungen der Kohlenstoffreplikate der transformierten Silica-Template betrachtet, so zeigt sich mit Ausnahme der Proben C-K-80-16-19* und C-K-80-16-36*, dass alle Verteilungen im Mesoporengrößenbereich mindestens eine Bimodalität aufweisen, welche in dieser Deutlichkeit nicht in den entsprechenden Verteilungen aus der Adsorption zu verzeichnen war. Die nicht vorhandene Bimodalität in den Verteilungen der Proben C-K-80-16-19* und C-K-80-16-36* liegt in den fehlenden Desorptionseffekten in den entsprechenden Isothermen begründet (s. Abb. 4.107, links). Aus dem Vergleich mit den Porengrößenverteilungen aus der Adsorption ergibt sich für alle Kohlenstoffreplikate dieser Reihe weiterhin, dass sich die Porengröße der CMK-8-Phase durch Auswertung der Desorption hin zu größeren Werten verschiebt, was auf den bekannten Effekt der verfrühten Adsorption in Porennetzwerken (s. Kapitel 4.6.1.1) zurückgeführt werden kann. Interessanterweise kommt es mit zunehmendem Transformationsgrad der Silica-Template bzw. mit zunehmendem Porendurchmesser der Kohlenstoffreplikate zu einer erhöhten Inkongruenz zwischen den Mesoporengrößen der beiden Auswertungsmethoden. Während sich die Mesoporengrößen der CMK-8-Phase in der Probe C-KIT-6-80 durch Auswertung der Ad- und Desorption um ca. 0.5 nm unterscheiden, variieren die entsprechenden Größen in der Probe C-K-80-16-76* bereits um 0.9 nm. Dies deutet einerseits darauf hin, dass es zwischen den beiden Porensystemen (CMK-8- und inverse MCM-41-Phase) stark vernetzte Bereiche geben muss, welche mit zunehmendem Transformationsgrad der Silica-Template eine ausgeprägtere Initiierung der Porenkondensation durch Metastabilität des Adsorbatfilms bewirken, die zu einer verfrühten Adsorption in den Kohlenstoffreplikaten führen. Andererseits stellt die zunehmende Inkongruenz der beiden

Porengrößen einen wesentlichen Unterschied zu den Kohlenstoffreplikaten der transformierten SBA-15-Materialien dar (s. Abb. 4.99, oben) und liegt darin begründet, dass die CMK-8- im Vergleich zur CMK-3-Porosität nicht ausschließlich über kleinere Mesoporen der inversen MCM-41-Phase zugänglich ist. Unter der Annahme einer Porenstruktur aus zugänglichen (6.7 nm), partiell blockierten CMK-8-Poren (5.1 nm) und Poren der inversen MCM-41-Phase (3.4 nm) kann dann auch die Trimodalität der Porengrößenverteilung von C-K-80-16-36* erklärt werden (s. Abb. 4.108, rechts oben). Außerdem ist an den Verteilungen aus der Desorption auffällig, dass sich für die Kohlenstoffreplikate C-K-80-16-95* und C-K-80-16-94* mit 4.7 nm exakt dieselbe Porengröße für die CMK-8-Phase ergibt. Unter Berücksichtigung der entsprechenden Stickstoff-Isothermen (s. Abb. 4.107) wird deutlich, dass es sich im Fall der genannten Materialien bei dieser Porengröße um ein durch Kavitation hervorgerufenen Artefakt in der Porengrößenverteilung handeln muss. Analog zum Referenzmaterial (C-MCM-41-16, Abb. 4.90, rechts oben) scheinen die kleinen Mesoporen hingegen nicht artifiziell zu sein, da sich unabhängig von der Auswertung des Ad- oder Desorptionszweiges eine Größe von 3.2–3.4 nm ergibt. Diese Gegebenheiten unterstützen die zuvor aufgestellte Hypothese, dass sich die Poren der CMK-8-Phase (Kern) erst dann ausschließlich über die Poren der inversen MCM-41-Phase (Schale) entleeren, wenn ein ausreichend hoher Transformationsgrad bzw. Blockierungseffekt der inversen MCM-41-Phase gegeben ist. Die erhöhte Zugänglichkeit der primären Mesoporen, die sich aus dem 3D-Porennetzwerk von KIT-6 ergibt, findet sich also auch in der Struktur der inversen Kohlenstoffreplikate wieder.

Die Verwendung des in der Literatur^[167,239] bevorzugt angewandten Schlitzporenmodells (*N₂ at 77 K on carbon (slit pore, QSDFT equilibrium model)*) liefert für alle Kohlenstoffreplikate dieser Reihe durch Auswertung des Desorptionssastes die bekannte multimodale Verteilung im Mikroporenbereich, zentriert um Poren mit einer Größe von etwa 0.6 und 1.1 nm (Abb. 4.108, rechts unten). Für den Mesoporengrößenbereich ergeben sich unterdessen dieselben Trends wie aus der entsprechenden Verteilung auf Basis einer Zylinderporengeometrie (Abb. 4.108, rechts oben), allerdings liegen die Mesoporendurchmesser aller Kohlenstoffreplikate durch die Annahme schlitzförmiger Poren bei kleineren Werten (s. Kapitel 4.6.1.1). Analog zu den Kohlenstoffreplikaten der transformierten SBA-15-Materialien (s. Abb. 4.99) wird die Größe der kleinen Mesoporen dabei weniger unterschätzt als die der größeren Mesoporen, d. h. mit zunehmendem Porendurchmesser kommt es zu einer erhöhten Inkongruenz zwischen den Modellen. Unter Betrachtung aller QSDFT-Kernel ist ersichtlich, dass die

Anpassungsfehler des reines Schlitzporenmodells vergleichsweise hoch sind (für C-K-80-16-19* bis C-K-80-16-76* nahezu doppelt so hoch wie unter der Annahme einer Zylinderporengeometrie) und für C-KIT-6-80 ein Maximum von 1.28 % annehmen (s. Tab. 10.18, Kapitel 10.2.8 im Anhang). Diese Tatsache lässt davon abraten, die in der Literatur bevorzugt angewandte Auswertungsmethode weder für CMK-8 noch für die Kohlenstoffreplikate der transformierten KIT-6-Materialien zu nutzen.

Wird hingegen das Modell mit schlitzförmiger und zylindrischer Porengeometrie (*N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch bzw. equilibrium model)*) für die Porengrößenbestimmung herangezogen, so resultieren für alle Kohlenstoffreplikate dieser Reihe deutlich geringere Anpassungsfehler (s. Tab. 10.18, Kapitel 10.2.8 im Anhang). Analog zu den hexagonalen Pendants (s. Abb. 4.99) führt die Verwendung des Modells mit gemischter Porengeometrie für die Kohlenstoffreplikate der partiell transformierten KIT-6-Template erstmals zu Porengrößen, die durch Anwendung der anderen Modelle nicht zu verzeichnen waren. Mit zunehmendem Transformationsgrad der Silica-Template steigt in den Kohlenstoffreplikaten der Porenanteil mit einer Größe von ca. 1.9 und 2.4 nm, sodass diese Porengrößen folglich für die Probe C-K-80-16-94* am prägnantesten sind. Im Vergleich zum hexagonalen Pendant (C-S-80-16-96*, s. Abb. 4.99, Mitte) ist der Anteil dieser Poren im Kohlenstoffreplikat der vollständig transformierten KIT-6-Phase aber deutlich geringer. Mit einer Größe von ca. 2.4 nm überragen die Poren von C-K-80-16-94* die der vollständig transformierten SBA-15-Phase um etwa 0.6 nm und können damit definitionsgemäß nicht mehr dem Mikroporengrößenbereich zugeordnet werden, sodass die Entwicklung dieser Porengröße nicht anhand der aus der Stickstoff- und Kohlenstoffdioxid-Physisorption bestimmten Mikroporenvolumina belegt werden kann. Für die kleinere der beiden Porengrößen deuten die Mikroporenvolumina der verschiedenen Adsorptive aber darauf hin, dass mit zunehmendem Transformationsgrad der Silica-Template der Anteil an großen Mikroporen ($D_{\text{Pore}} > 1.5 \text{ nm}$) kontinuierlich in den Kohlenstoffreplikaten steigt (s. Tab. 4.32). Aus diesem Grund ist es unwahrscheinlich, dass es sich bei diesen Porengrößen um Artefakte handelt, die aus dem Übergangsbereich des Schlitz- und Zylinderporenmodells resultieren. Die Tatsache, dass sich die Porenanteile mit einer Größe von ca. 1.9 und 2.4 nm innerhalb der Porengrößenverteilungen der Kohlenstoffreplikate der transformierten Silica-Template kongruent zu den Porenanteilen mit einer Größe von 3.2 und 4.1 nm verhalten, deutet darauf hin, dass die genannten Porengrößen aus der Abformung der MCM-41-Phase entstehen. Damit steht diese Hypothese der zuvor getätigten Annahme, dass

die 4.1 nm großen Mesoporen aus kleinen, interpartikulären Zwischenräumen im vollständig transformierten KIT-6-Templat resultieren, entgegen und deutet doch darauf hin, dass innerhalb der MCM-41-Phase geringfügig unterschiedlich große Kontaktflächen zwischen den koaleszierende Domänengrenzen vorliegen.

In Abbildung 4.109 sind die kombinierten Porengrößenverteilungen aus den Kohlenstoffdioxid- und Stickstoff-Physisorptionsisothermen von C-KIT-6-80 und den Kohlenstoffreplikaten der pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden (C-K-80-16-19* bis C-K-80-16-94*) dargestellt. Analog zu den Kohlenstoffreplikaten der transformierten SBA-15-Materialien (s. Kapitel 4.6.2.1) resultieren durch die duale Isothermenanalyse die niedrigsten Anpassungsfehler aller Auswertungsmethoden, zumindest solange zur Auswertung der Stickstoff-Adsorptionsisotherme das Schlitzporenmodell herangezogen wird (s. Tab. 10.18, Kapitel 10.2.8 im Anhang). Ansonsten ergeben sich aus der dualen Isothermenanalyse allerdings keine neuen Erkenntnisse über die Porengrößenverteilungen der Kohlenstoffreplikate dieser Reihe.

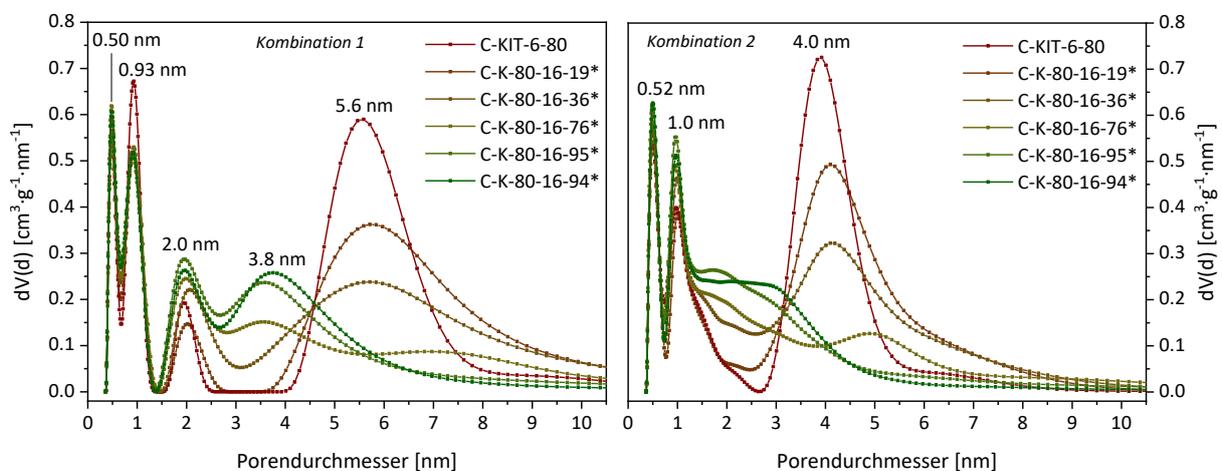


Abbildung 4.109: Kombinierte Porengrößenverteilungen aus den Kohlenstoffdioxid- und Stickstoff-Physisorptionsisothermen (Kombination 1: *carbon-CO₂-273, 2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)* mit *carbon-N₂-77, 2D-cylinder-HS (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)* links, Kombination 2: *carbon-CO₂-273, 2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)* mit *carbon-N₂-77, 2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)* rechts) von C-KIT-6-80 und den Kohlenstoffreplikaten der bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₆TAB) transformierten Materialien (C-K-80-16-19* bis C-K-80-16-94*).

In Tabelle 4.32 sind die aus der Kohlenstoffdioxid- und Stickstoff-Physisorption sowie aus der Röntgenpulverdiffraktometrie gewonnenen textuellen Eigenschaften von KIT-6-80 und den

pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden (PT-K-80-16-19* bis PT-K-80-16-94*) sowie ihrer entsprechenden Kohlenstoffreplikate zusammengefasst. Die Merkmale der strukturellen und texturellen Veränderungen der transformierten Silica-Template spiegeln sich in den Strukturen der entsprechenden Kohlenstoffreplikate insofern wider, als dass mit zunehmendem Transformationsgrad der Silica-Template in den entsprechenden Kohlenstoffreplikaten ebenfalls erst eine Reduktion und dann eine Expansion der Gitterkonstanten resultiert. Da es eindeutige Hinweise für die Existenz einer Kern-Schale-Struktur in den Kohlenstoffreplikaten der partiell transformierten Silica-Template gibt, kann von einer erfolgreichen Abformung dieser Strukturen ausgegangen werden. Werden die Porositätsparameter aller Kohlenstoffreplikate dieser Reihe betrachtet, so zeigt sich, dass ausgehend von C-KIT-6-80 mit einer spezifischen Oberfläche von $1544 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ zunächst eine Reduktion der BET-Oberfläche erfolgt, die auf die einsetzende Degradation der KIT-6-Phase im Silica-Template zurückzuführen ist. Mit fortschreitender Transformation der Silica-Template steigt die spezifische BET-Oberfläche der entsprechenden Kohlenstoffreplikate dann wiederum kontinuierlich von 1479 bis auf $1729 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, was neben der Zunahme des Mikroporenanteils auch auf die Reduzierung der mittleren Mesoporengröße zurückgeführt werden kann (s. Abb. 4.108). Ein umgekehrter Trend resultiert für das spezifische Porenvolumen der verschiedenen Kohlenstoff-Materialien, sodass C-K-80-16-94* als Kohlenstoffreplikate des vollständig transformierten KIT-6-Materials mit $1.16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ dementsprechend das kleinste spezifische Porenvolumen aufweist.

Mit Ausnahme von C-KIT-6-80 und C-K-80-16-19* ergeben sich für alle Kohlenstoffreplikate dieser Reihe aus der Stickstoff-Messung höhere Mikroporenvolumina als aus der entsprechenden Messung mit Kohlenstoffdioxid als Adsorptiv (s. Abb. 10.27, Kapitel 10.2.8 im Anhang). Dieser Trend konnte bereits bei den Kohlenstoffreplikaten der transformierten SBA-15-Materialien (s. Tab. 4.30, Kapitel 4.6.2.1) beobachtet werden und untermauert die zuvor aufgestellte Hypothese, dass die Mikroporen nicht nur im Zuge der Carbonisierung (vorwiegend kleine Mikroporen, $D_{\text{Pore}} < 0.45 \text{ nm}$), sondern auch durch Templatisierung der MCM-41-Phase (vorwiegend große Mikroporen, $D_{\text{Pore}} > 1.5 \text{ nm}$) entstehen. Damit liegen die Porositätswerte der Kohlenstoffreplikate der pseudomorph transformierten Materialien zwar über den typischen Werten klassischer CMK-8-Kohlenstoffe,^[10,165,166,168,285,323] sind von den Porositätsparametern der hexagonalen Pendants aus transformiertem SBA-15 allerdings weiter entfernt (s. Tab. 4.30, Kapitel 4.6.2.1). Eine unvollständige Imprägnierung bzw. Abformung der trans-

formierten KIT-6-Template kann an dieser Stelle aufgrund der erhöhten Zugänglichkeit der KIT-6- im Vergleich zur SBA-15-Phase als Erklärungsansatz ausgeschlossen werden. Allerdings könnte die hohe Zugänglichkeit, die in den Silica-Template dafür verantwortlich ist, dass die ursprüngliche KIT-6-Porosität im Zuge des Einströmens der alkalischen Transformationslösung eine rasche Degradation erfährt, nun den Grund für den vergleichsweise geringen Porositätsgrad der entsprechenden Kohlenstoffreplikate liefern.

Tabelle 4.32: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD, CO₂- und N₂-Physisorption von KIT-6-80, den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₆TAB) transformierten Materialien (PT-K-80-16-19* bis PT-K-80-16-94*) und ihren entsprechenden Kohlenstoffreplikaten. Die Porendurchmesser der Silica-Materialien wurden aus der Auswertung mit dem DFT-Kernel N₂ at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch) erhalten, die der Kohlenstoff-Materialien aus der Auswertung mit dem DFT-Kernel N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch).

Probenbezeichnung	d_{100}^* / d_{211} [nm]	a_{100}^* / a_{211} [nm]	D_{Pore} [nm]	h_{hex}^* / h_{kub} [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{Pore}^a [cm ³ ·g ⁻¹]	$V_{\text{N}_2, \text{Mikro}}^b$ [cm ³ ·g ⁻¹]	$V_{\text{CO}_2, \text{Mikro}}^c$ [cm ³ ·g ⁻¹]
KIT-6-80	- / 8.45	- / 20.7	7.0	- / 3.19	819	1.01	0.050	-
PT-K-80-16-19*	- / 8.03	- / 19.7	6.8	- / 2.97	602	0.771	-	-
PT-K-80-16-36*	- / 8.21	- / 20.1	3.8, 7.0	- / 3.00	673	0.741	-	-
PT-K-80-16-76*	- / -	- / -	3.9	- / -	799	0.840	-	-
PT-K-80-16-95*	- / 3.79	- / 4.38	4.0	- / 0.38	973	0.860	-	-
PT-K-80-16-94*	- / 3.86	- / 4.46	4.0	- / 0.46	1063	0.918	-	-
C-KIT-6-80	- / 7.63	- / 18.7	0.6, 1.0, 4.9	- / 3.60	1544	1.41	0.200	0.283
C-K-80-16-19*	- / 7.45	- / 18.2	0.6, 1.0, 5.1	- / 3.34	1479	1.68	0.215	0.308
C-K-80-16-36*	- / 7.56	- / 18.5	0.6, 1.1, 3.3–4.2, 5.2	- / 3.03	1557	1.62	0.308	0.303
C-K-80-16-76*	- / -	- / -	0.6, 1.0, 2.3, 3.0–5.9	- / -	1647	1.30	0.365	0.308
C-K-80-16-95*	- / -	- / -	0.6, 1.0, 2.3, 3.0–4.7	- / -	1679	1.27	0.380	0.310
C-K-80-16-94*	- / -	- / -	0.6, 1.0, 2.3, 3.0–4.8	- / -	1729	1.16	0.339	0.315

^a V_{Pore} ist das kumulative Volumen aller Poren (N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)).

^b $V_{\text{N}_2, \text{Mikro}}$ ist das kumulative Volumen der Poren bis zu 2.0 nm (N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)).

^c $V_{\text{CO}_2, \text{Mikro}}$ ist das kumulative Volumen aller Poren (bis 1.5 nm, CO₂ at 273 K on carbon (slit pore, NLDFT adsorption branch)).

Thermogravimetrische Untersuchung

Die Messkurven der TG und der DTA von C-KIT-6-80 und den Kohlenstoffreplikaten der pseudomorph transformierten Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden (C-K-80-16-19* bis C-K-80-16-94*) sind in Abbildung 4.110 dargestellt. Der gravimetrisch bestimmte Restgehalt und die *onset*-Temperatur für den Verbrennungsprozess der verschiedenen Kohlenstoff-Materialien sind in Tabelle 4.33 aufgeführt. Anhand der TG-Kurven konnte bezüglich des Temperaturbereichs (500–650 °C) für den exothermen Verbrennungsprozess der Kohlenstoffreplikate dieser Reihe kein Unterschied zu den zuvor diskutierten Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen aus KIT-6-80 und MCM-41-C₁₆* (s. Abb. 4.95, Kapitel 4.6.1.2) festgestellt werden. Nach vollständiger Verbrennung des Kohlenstoffgerüsts lag der gravimetrisch bestimmte Restgehalt an Silica bei allen Materialien dieser Reihe unterhalb von 0.4 % (s. Tab. 4.33), sodass auch an dieser Stelle von einer vollständigen Templatenfernung mittels Flusssäure und von vertrauenswürdigen Porositätsparametern der Kohlenstoff-Materialien (s. Tab. 4.32) ausgegangen werden kann.

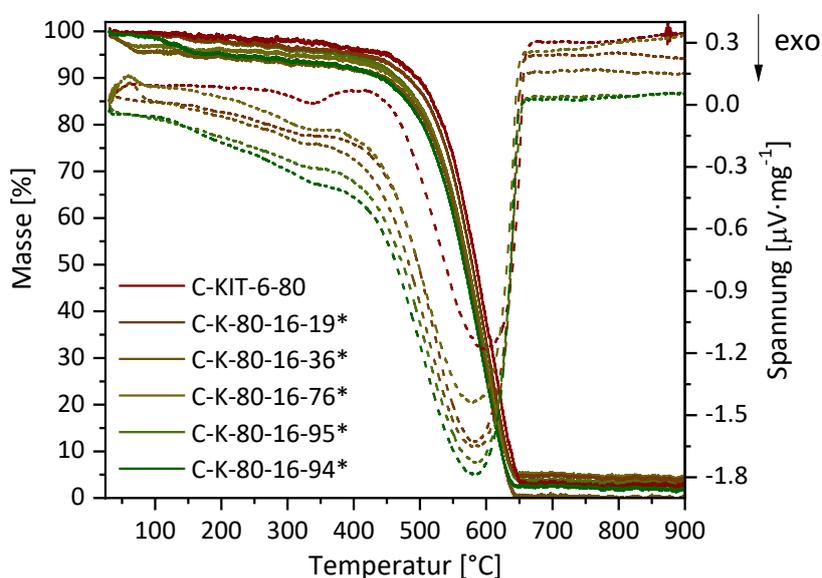


Abbildung 4.110: Thermogravimetrie- (durchgezogene Linie) und Differenz-Thermoanalyse-Messkurve (gestrichelte Linie) (aufgenommen in synthetischer Luft, Heizrate 5 °C·min⁻¹) von C-KIT-6-80 und den Kohlenstoffreplikaten der bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₆TAB) transformierten Materialien (C-K-80-16-19* bis C-S-80-16-94*).

Tabelle 4.33: Gravimetrisch bestimmter Restgehalt und *onset*-Temperatur aus der TGA (aufgenommen in synthetischer Luft, Heizrate 5 °C·min⁻¹) von C-KIT-6-80 und den Kohlenstoffreplikaten der bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₆TAB) transformierten Materialien (C-K-80-16-19* bis C-S-80-16-94*)

Proben- bezeichnung	Restgehalt ^a [%]	<i>T</i> _{onset} [°C]
C-KIT-6-80	0.30	523
C-K-80-16-19*	0.35	521
C-K-80-16-36*	0.00	515
C-K-80-16-76*	0.15	513
C-K-80-16-95*	0.20	511
C-K-80-16-94*	0.30	509

^a Der gravimetrische Restgehalt (bezogen auf die Einwaage) wurde nach der Messung nicht direkt aus der TG-Messkurve, sondern im Anschluss manuell durch Auswiegen des Probeniegels bestimmt.

Analog zu den Kohlenstoffreplikaten der transformierten SBA-15-Materialien (s. Tab. 4.31, Kapitel 4.6.2.1) konnte im Rahmen der thermogravimetrischen Untersuchung festgestellt werden, dass die *onset*-Temperatur für den exothermen Verbrennungsprozess der Kohlenstoffreplikate kontinuierlich mit zunehmendem Transformationsgrad der Silica-Template sinkt und für C-K-80-16-94* mit 509 °C etwa 14 °C unter der *onset*-Temperatur von der Verbrennung von C-KIT-6-80 liegt. Die mittlere Mesoporengröße kann nach wie vor als Ursache für diesen Trend ausgeschlossen werden, da die Verbrennungstemperatur der Kohlenstoffreplikate dieser Reihe zwar anfänglich mit der auftretenden Porenvergrößerung der CMK-8-Phase von 4.9 auf 5.9 nm (s. Tab. 4.32) zu korrelieren scheint,^[348] trotz darauffolgender Reduktion der mittleren Porengröße aber keine Erhöhung der Verbrennungstemperatur resultiert. Daher liegt diese Korrelation, wie in Kapitel 4.6.2.1 bereits erwähnt, wahrscheinlich eher in der Zunahme der Mikroporosität bzw. in der zunehmenden Größe der Mikroporen begründet (s. Tab. 4.32). Werden die Verbrennungstemperaturen der vollständig transformierten KIT-6- und der der SBA-15-Phase verglichen, so ist ersichtlich, dass die *onset*-Temperatur von der Verbrennung von C-S-80-16-96* trotz kleinerer Mesoporengröße etwa 5 °C unterhalb von der des kubischen Pendanten C-K-80-16-94* liegt, was in dem erhöhten Mikroporenanteil innerhalb der vollständig transformierten SBA-15-Phase begründet liegt.

Zwischenfazit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es mit Hilfe von Kohlenstoffreplikaten aus nicht-, partiell und vollständig transformierten KIT-6-Silica-Materialien möglich, den Mechanismus der pseudomorphen Transformation von KIT-6 zu MCM-41 auf indirektem Wege zu untersuchen. Durch eine Kombination aus sich ergänzenden Charakterisierungsmethoden konnte belegt werden, dass sich die Merkmale der im Zuge der pseudomorphen Transformation auftretenden, strukturellen und texturellen Veränderungen der transformierten Silica-Template in den Strukturen der entsprechenden Kohlenstoffreplikate widerspiegeln. Von zentraler Rolle ist dabei die erhöhte Zugänglichkeit der primären Mesoporen der KIT-6-Phase, die in den transformierten Silica-Template für den geringen Anteil an intrinsisch blockierten KIT-6-Poren verantwortlich ist und sich anschließend auch in der Porenstruktur der entsprechenden Kohlenstoffreplikate wiederfindet. Auf Basis dieser Ergebnisse konnte der in dieser Arbeit zuvor aufgestellte Mechanismus der pseudomorphen Transformation von KIT-6 (s. Kapitel 4.5.4) untermauert werden. Unter Berücksichtigung der derzeitigen Kenntnisstandes wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals inverse Kohlenstoffreplikate aus pseudomorph transformierten KIT-6-Materialien realisiert.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die pseudomorphe Transformation ist ein vielseitiger Ansatz zur Darstellung und Optimierung poröser Silica-Phasen, in dem die Partikelmorphologie und die Porenstruktur unabhängig voneinander gesteuert werden können. Das Konzept der pseudomorphen Transformation wurde bereits für eine Vielzahl von verschiedenen Silica-Materialien angewandt, jedoch gibt es mit Ausnahme weniger Materialklassen immer noch eine Kontroverse über die Details des Mechanismus', genauer gesagt über die Art und Weise, wie die Transformation durch das Volumen der Silica-Partikel verläuft. Das homogene Verteilungsmodell auf der einen und das Kern-Schale-Modell auf der anderen Seite sind sozusagen die beiden extremen Pole in dieser Kontroverse, was nicht ausschließt, dass auch ein gemischtes Modell für ein bestimmtes Ausgangssilica-Material gültig sein kann.

In der vorliegenden Arbeit konnte der detaillierte Mechanismus für die pseudomorphe Transformation von geordnetem, mesoporösem SBA-15 in MCM-41 aufgeklärt werden, indem die

Umstrukturierung des Ausgangssilica-Materials zeitaufgelöst verfolgt wurde. Basierend auf den kombinierten Ergebnissen von sich ergänzenden Charakterisierungsmethoden (PXRD, TEM/SEM, SAXS, DSC und Gasphysorption, inklusive Hysterese-*scanning*-Messungen mit verschiedenen Adsorptiven) konnte ein konsistentes Bild von dem Modus entwickelt werden, in dem die Transformation durch das Volumen der Silica-Partikel verläuft: Gemäß dem Konzept der pseudomorphen Transformation bleibt die charakteristische Morphologie der ursprünglichen SBA-15-Partikel unverändert, während die anfängliche Porenstruktur in Anwesenheit von CTAB als SDA eine sukzessive Umstrukturierung erfährt. Das Einströmen der alkalischen Transformationslösung in das bestehende Porensystem von SBA-15 initiiert ungerichtete Auflösungs- und Rekondensationsprozesse der ursprünglichen Porenwände, was zu einer Undulation (Variation des Porendurchmessers entlang der Längsachse), einer leichten Schrumpfung und einer partiellen Blockierung der ursprünglichen Mesoporen führt. Gleichzeitig bilden sich auf der äußeren Partikeloberfläche kleine Domänen der MCM-41-Phase mit unterschiedlichen räumlichen Orientierungen, die den Zugang zu den wellenförmigen Mesoporen im Inneren des Partikelkerns einschränken. Die resultierende Kern-Schale-Struktur der partiell transformierten Materialien liefert interessante Hysterese-Phänomene, die durch einen Kavitationsmechanismus während der Verdampfung von Adsorbat aus partiell blockierten SBA-15-Poren hervorgerufen werden. Reflexe, die dem charakteristischen Porenabstand von SBA-15 zugeordnet werden können, wurden selbst bei Materialien mit einer vermeintlich vollständigen Transformation in MCM-41 gefunden. Das Auftreten dieser Reflexe kann auf unzugängliche Porendomänen von SBA-15 zurückgeführt werden. Mit fortschreitender Transformation wurde eine Verringerung der Menge an unzugänglichen SBA-15-Poren beobachtet, was schließlich zu einem Material mit typischen MCM-41-Eigenschaften führt, aufgrund der harschen Reaktionsbedingungen während der langen hydrothermalen Behandlung allerdings mit einem geringeren Grad der Porenordnung.

Unter Berücksichtigung des derzeitigen Kenntnisstandes wurde zum ersten Mal eine vollständige Transformation von SBA-15 zu MCM-41 realisiert, was erneut die Vielseitigkeit des pseudomorphen Transformationsansatzes demonstriert. Entgegen früherer Annahmen von ZUCCHETTO *et al.* und JANUS *et al.* gibt es keinen vernünftigen Grund und keine experimentellen Belege zu postulieren, dass einzelne SBA-15- in MCM-41-Poren transformiert werden, die anschließend eine 8-fach größere Porenwandstärke aufweisen. Interessanterweise hängt der Modus der pseudomorphen Transformation offenbar stark von den strukturellen und

texturellen Eigenschaften des Ausgangssilica-Materials ab, für SBA-15 konnte jedoch ein mit dem Modell der homogenen Verteilung kompatibler Modus ausgeschlossen werden.

Im Zuge der zeitaufgelösten pseudomorphen Transformation von KIT-6 zu MCM-41 wurde im Rahmen dieser Arbeit festgestellt, dass sich der Umwandlungsprozess nur geringfügig von dem des hexagonalen Pendant unterscheidet. Die Ursache für die kleinen Unterschiede im Mechanismus liegt in der erhöhten Zugänglichkeit der primären Mesoporen begründet, die sich aus der Dreidimensionalität des Porennetzwerkes ergibt. Sie ist unter anderem dafür verantwortlich, dass nur wenige der ursprünglichen Mesoporen im Zuge der ungerichteten Rekondensation von gelöstem Silica intrinsisch blockiert werden. Der ohnehin schon geringe Anteil partiell blockierter KIT-6-Poren resultiert daher in erster Linie aus der fortlaufenden Bildung von kleinen MCM-41-Domänen auf der äußeren Partikeloberfläche. Obwohl die Schicht aus MCM-41-Domänen mit fortschreitender Transformation analog zu SBA-15 zum Zentrum der KIT-6-Partikel hinwächst, kommt es aufgrund der erhöhten Zugänglichkeit des 3D-Porennetzwerkes zu keinem Einschluss der KIT-6-Mesoporen im Inneren der Partikel. Dadurch kann trotz einer vergleichbar niedrigen Transformationsrate eine vollständige Transformation für die großporigen KIT-6-Phasen erreicht werden, was einen wesentlichen Unterschied zu den entsprechenden SBA-15-Phasen darstellt. Eine (zeitaufgelöste) pseudomorphe Transformation von KIT-6 zu MCM-41 wurde unter Berücksichtigung der derzeitigen Literatur im Rahmen der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal realisiert.

Um die Aufklärung des Transformationsmechanismus' von periodisch mesoporösem SBA-15 als auch von seinem kubischen Analogon KIT-6 in MCM-41 auf indirektem Wege zu komplettieren, wurden nicht-, partiell und vollständig transformierte Silica-Phasen, die sich sowohl in ihrem Transformationsgrad, ihrer Porengrößenverteilung als auch in ihrer Porengeometrie unterscheiden, als Exotemplate verwendet, um nanoporöse Kohlenstoffsysteme mit neuartiger Porenstruktur zu erhalten. Durch eine Kombination von sich ergänzenden Charakterisierungsmethoden (Stickstoff- und Kohlenstoffdioxid-Physisorption, TEM/SEM, PXRD und STA) konnte nachgewiesen werden, dass sich die Merkmale der im Zuge der pseudomorphen Transformation auftretenden, strukturellen und texturellen Veränderungen der transformierten Silica-Template in den Strukturen der entsprechend inversen Kohlenstoffreplika widerspiegeln. Auf Basis dieser neuartigen Ergebnisse konnte nicht nur der in dieser

Arbeit zuvor aufgestellte Mechanismus der pseudomorphen Transformation untermauert, sondern gleichzeitig auch das von JANUS *et al.* postulierte Modell widerlegt werden.

Der gesamte, in der vorliegenden Arbeit offenbarte Transformationsprozess ist exemplarisch anhand von SBA-15 noch einmal in Abbildung 5.1 schematisch zusammengefasst, indem neben zwei verschiedenen Querschnittsansichten der Silica-Partikel auch die Strukturen der inversen Kohlenstoffreplikate und REM-Aufnahmen der verschiedenen Silica- und Kohlenstoffpartikel wiedergegeben werden.

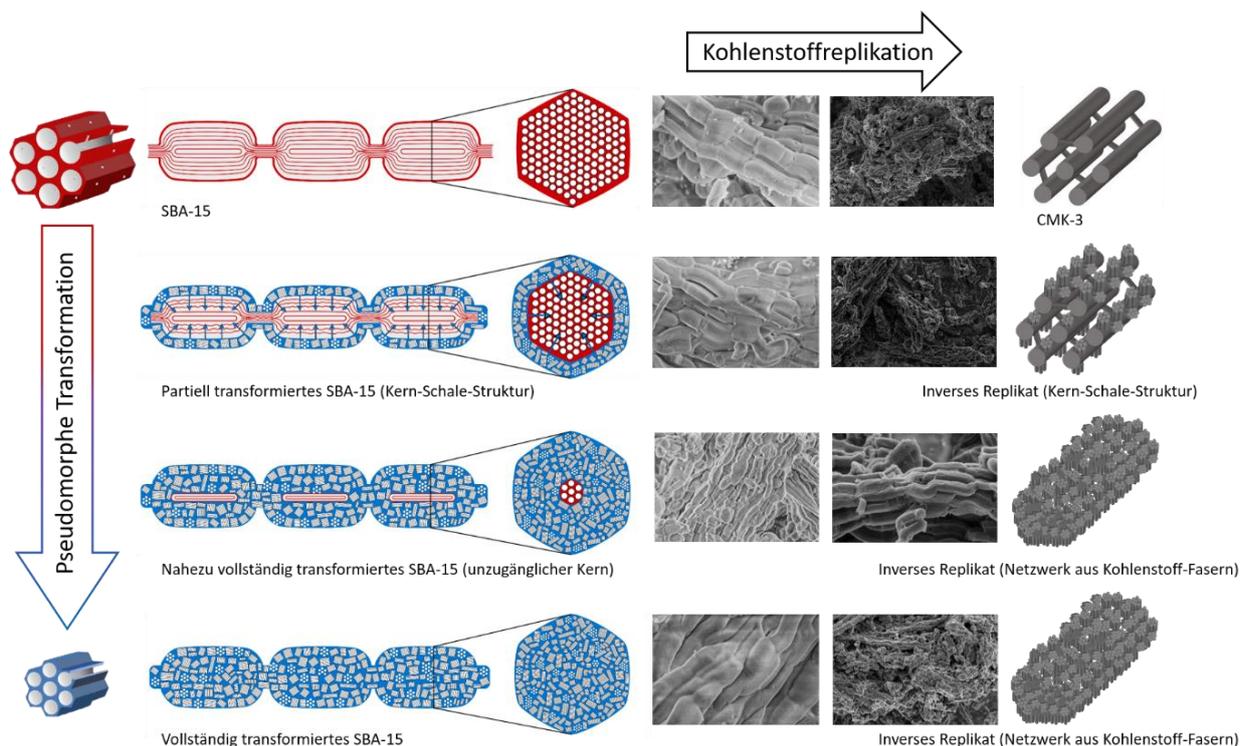


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der durch (partielle) pseudomorphe Transformation von SBA-15 in MCM-41 erhaltenen Porenstrukturdomänen sowie der durch Kohlenstoffreplikation resultierenden, inversen Kohlenstoffstrukturen. Links: Querschnitte entlang der Längsachse und entlang der Querachse von nicht-, partiell und vollständig transformierten SBA-15-Partikeln. Mitte: REM-Aufnahmen der verschiedenen Silica-Template und ihrer Kohlenstoffreplikate. Rechts: Schematische Darstellung der durch Replikation von nicht-, partiell und vollständig transformiertem SBA-15 erhaltenen Kohlenstoffstrukturen.

Die zeitaufgelöste Transformation von mesoporösem SBA-15 und seinem kubischen Analogon KIT-6 ermöglicht eine präzise Einstellung des Transformationsgrades, sodass hierarchische Porensysteme mit einer Kern-Schale-Struktur und einer bimodalen Porengrößenverteilung zukünftig auf unkompliziertem Wege dargestellt werden können. Die Kohlenstoffreplikation von partiell und vollständig transformierten Silica-Template erlaubt die Darstellung mikro-

mesoporöser Kohlenstoffsysteme mit inverser Kern-Schale-Struktur und einem ausgesprochen hohen Porositätsgrad. Diese neuartigen Systeme (auf Silica- und Kohlenstoff-Basis) sind nicht nur prädestiniert für grundlegende Untersuchungen zu Diffusions-, Physisorptions- und Verdampfungseigenschaften von Fluiden innerhalb poröser Materialien, sondern sind ebenso interessante Kandidaten für jegliche Art von größen- und formselektiven Prozessen.

6. *Summary and Outlook*

Pseudomorphic transformation is a versatile approach for the fabrication and optimization of porous silica phases in which the particle morphology and the pore structure can be controlled independently from each other. The concept of pseudomorphic transformation has been applied already for a wide variety of different silica materials. However, with the exception of a few classes of silica-based materials, there is still a controversy about the details of the mechanism, more precisely about the manner of how the transformation proceeds through the body of the silica particles. The pure homogeneous distribution model on the one hand, and the core-shell model on the other, are the two so-to-speak extremes in this controversy, not excluding that a mixed-mode model may be valid for a particular parent silica phase.

Herein, the detailed mechanism for the pseudomorphic transformation of ordered mesoporous SBA-15 into MCM-41 was elucidated by following the time-resolved conversion of the parent silica material. Based on the combined results of complementary characterization methods (PXRD, TEM/SEM, SAXS, DSC and gas physisorption, including hysteresis scanning measurements with different adsorptives), a consistent picture of the manner in which the transformation proceeds through the volume of the silica particles was developed: In accordance with the concept of pseudomorphic transformation, the characteristic morphology of the original SBA-15 particles remains unchanged, whereas the original pore structure undergoes a successive restructuring in the presence of CTAB as SDA. The inflow of the alkaline transformation solution within the existing pore system of SBA-15 initiates undirected dissolution and re-condensation processes of the pristine pore walls, resulting in an undulation (variation of the pore diameter along the longitudinal axis), a slight shrinkage and a partial obstruction of the original mesopores. Simultaneously small domains of MCM-41 with various spatial orientation are formed on the external particle surface, restricting the

access to the undulated mesopores within the particle core. The resulting core-shell structure of the partially transformed materials provides interesting gas physisorption hysteresis phenomena, caused by cavitation induced evaporation of adsorbate from partially blocked SBA-15 pores. PXRD reflections that can be assigned to the characteristic large pore spacing of SBA-15 were found within patterns even for materials with a supposedly complete conversion into MCM-41. The occurrence of these reflections can be attributed to inaccessible pore domains of SBA-15. With proceeding transformation, a reduction of the amount of inaccessible SBA-15 pores was observed, finally leading to a material with typical MCM-41 characteristics but with a slightly lower pore ordering due to the abrasive conditions during the long hydrothermal treatment.

Considering the current state of knowledge, a complete conversion of SBA-15 into MCM-41 was achieved for the first time, demonstrating the versatility of the pseudomorphic transformation approach. Contrary to previous assumptions by ZUCCHETTO *et al.* and JANUS *et al.*, there is no sensible reason and no experimental evidence to postulate a conversion of individual SBA-15 pores into MCM-41 pores, which subsequently have an 8-fold larger pore wall thickness. It is interesting to note that the manner of pseudomorphic transformation is apparently very dependent on the structural and textural properties of the parent silica material, but for SBA-15 a way compatible with the homogeneous distribution model can definitely be ruled out.

Furthermore, it was found that the pseudomorphic transformation process of KIT-6 into MCM-41 differs only slightly from that of the hexagonal pendant SBA-15. Small differences in the mechanism are probably due to the increased accessibility of the primary mesopores, caused by the three-dimensional pore network. Among others, an increased accessibility is responsible for the fact that only a few of the primary mesopores are intrinsically blocked during the undirected re-condensation of dissolved silica. Therefore, the already small proportion of partially blocked KIT-6 pores results primarily from the ongoing formation of small MCM-41 domains on the external particle surface. Although the layer of MCM-41 domains grows towards the center of the KIT-6 particles with proceeding transformation, there is, in contrast to SBA-15, no enclosure of KIT-6 pore domains within the particle interior due to the increased accessibility of the 3D pore network. Thus, despite a comparably low transformation rate, a complete conversion can be achieved for the larger pore KIT-6 phases,

which represents a significant difference to the corresponding SBA-15 phases. Taking the current literature into account, a (time-resolved) pseudomorphic transformation of KIT-6 to MCM-41 was realized for the first time in the present work.

In order to fulfil the elucidation of the transformation mechanism of periodic mesoporous SBA-15 as well as of its cubic analogue KIT-6 into MCM-41 in an indirect way, non-, partially and completely transformed silica phases differing in their degree of transformation, pore size and pore geometry were used as exotemplates in order to obtain nanoporous carbons with novel pore structure. Using a combination of complementary characterization methods (nitrogen and carbon dioxide physisorption, TEM/SEM, PXRD and STA), it could be demonstrated that the features of the structural and textural changes of the transformed silica templates occurring during the pseudomorphic transformation are reflected within the structures of the corresponding inverse carbon replicas. Based on these novel results, not only the previously established mechanism of the pseudomorphic transformation can be substantiated, but at the same time the model postulated by JANUS *et al.* can be refuted.

The entire transformation process revealed within the present work is once again schematically summarized in figure 6.1 based on SBA-15 as an example, where, in addition to two different cross-sectional views of the silica particles, the structures of the inverse carbon replicas and SEM images of the various silica and carbon particles are also shown.

The time-resolved transformation of mesoporous SBA-15 and its cubic analogue KIT-6 allows a precise adjustment of the transformation degree, so that hierarchical pore systems with a core-shell structure and a bimodal pore size distribution can be synthesized in a straightforward way in the future. The carbon replication of partially and completely transformed silica templates allows the fabrication of micro-mesoporous carbons with inverse core-shell structure and an exceptionally high degree of porosity. The novel systems (silica- and carbon-based) are not only predestinated for fundamental studies concerning diffusion, physisorption, and evaporation properties of fluids confined within porous materials but are likewise interesting candidates for any kind of size and shape selective processes.

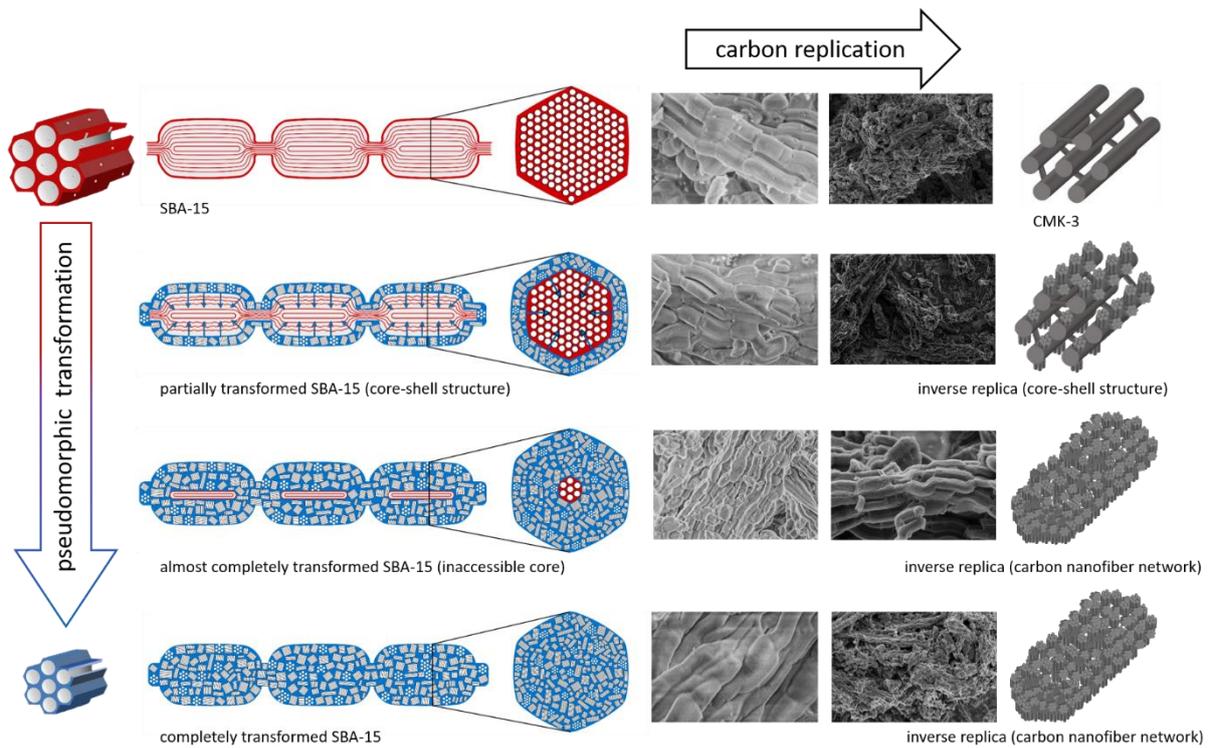


Figure 6.1: Schematic representation of the pore structure domains obtained by (partial) pseudomorphic transformation of SBA-15 into MCM-41 as well as the inverse carbon structures resulting from carbon replication. Left: Cross-sectional view along the longitudinal axis and along the transversal axis of non-, partially and completely transformed SBA-15 particles. Middle: SEM images of the different silica templates and their carbon replicas. Right: Schematic representation of the carbon structures obtained by replication of non-, partially and completely transformed SBA-15.

7. Experimentalteil

7.1 Übersicht der verwendeten Methoden und Geräte

7.1.1 Physisorption

Alle porösen Materialien wurden vor ihrer Physisorptionsmessung zunächst bei 120 °C für 20 Stunden unter vermindertem Druck (10^{-5} bar) an einem *MasterPrep*[®] *Degasser* von *Quantachrome Instruments* ausgeheizt.

7.1.1.1 Physisorptionsmessungen an Silica-Materialien

Anschließend wurden die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der porösen Silica-Materialien bei 77.3 K in einem Relativdruckbereich von 0.02 bis 0.99 p/p_0 an einem *Autosorb*[®]-6-MP oder einem *Quadrasorb*[®]-SI-MP von *Quantachrome Instruments* vermessen. Die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der Silica-Materialien, welche anschließend als Exotemplate für die Darstellung von nanoporösen Kohlenstoffen fungierten, wurden in einem Relativdruckbereich von $9.5 \cdot 10^{-5}$ bis 0.99 p/p_0 aufgenommen. Die Auswertung der Stickstoff-Physisorptionsisothermen erfolgte mit Hilfe der *QuadraWin*[™] Software (Version 6.0) von *Quantachrome Instruments*. Die spezifische Oberfläche (S_{BET}) der Proben wurde aus der Adsorptionsisotherme nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET)^[243] im linearen Relativdruckbereich von 0.05 bis 0.3 p/p_0 in Anlehnung an die IUPAC-Empfehlung^[177] ermittelt. Die Porengrößenverteilungen inklusive der Porendurchmesser (D_{Pore}) wurden, wenn nicht anders erwähnt, aus den Adsorptionsisothermen für zylindrische Poren in Silica über die NLDFT-Methode bestimmt. Dazu wurde für Silica-Materialien der DFT-Kernel *N₂ at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)*^[207] verwendet. Das kumulative Porenvolumen (V_{Pore}) wurde mit Hilfe desselben NLDFT-Kernels bestimmt, wobei das Mikroporenvolumen (V_{Mikro}) nur für Poren mit einem Durchmesser kleiner als 2 nm ermittelt wurde. Der Transformationsgrad der pseudomorph transformierten Silica-Materialien wurde durch Division des kumulativen Porenvolumens, welches von der neu gebildeten MCM-41-Struktur ($D_{\text{Pore}} \leq 5.5$ nm) hervorgerufen wurde, durch das gesamte kumulative Porenvolumen der transformierten Probe ($D_{\text{Pore}} \geq 10.1$ nm; $D_{\text{Pore}} \geq 13.1$ nm im Fall von großporigen SBA-15- bzw. KIT-6-Silica) erhalten.

Argon-Physisorptionsisothermen wurden bei 87.45 K in einem Relativdruckbereich von $1.3 \cdot 10^{-3}$ bis $0.99 p/p_0$ mit einem *Quantachrome Autosorb®-iQ-MP* unter Verwendung eines *cryo-cooler-Systems* aufgenommen. Die Auswertung der Argon-Physisorptionsisothermen erfolgte mit Hilfe der *QuadraWin™* Software (Version 6.0) von *Quantachrome Instruments*. Porengrößenverteilungen wurden aus den Adsorptionsisothermen für zylindrische Poren in Silica über die NLDFT-Methode mit dem DFT-Kernel *Ar at 87 K on zeolites/silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)*^[207] erhalten.

Die Wasserdampf-Physisorptionsisothermen wurden bei 25 °C mit dem Gerät *Vstar®* von *Quantachrome* durchgeführt. Die Bestimmung des adsorbierten Wasserdampfs erfolgte am *Vstar®*-Dampfsorptionsanalysator volumetrisch. Die Auswertung der Wasserdampf-Physisorptionsisothermen erfolgte mit der Software *VstarWin™* (Version 2.0.4) von *Quantachrome*.

Hysteresescanning Untersuchungen wurden entweder mit Stickstoff (N_2) oder mit Argon (Ar) als Adsorptiv bei 77.3 K in einem Relativdruckbereich von $7.5 \cdot 10^{-7}$ bis $0.99 p/p_0$ an einem *3Flex™* durchgeführt und mit der Software *3Flex™* (Version 4.04) von *Micromeritics Instruments* ausgewertet. Bei diesen *Scanning*-Messungen wurde zunächst eine vollständige Adsorptions- und Desorptionsisotherme aufgenommen, bevor die auftretende Hysterese aus der Adsorption (*descending-scanning*) oder der Desorption (*ascending-scanning*) heraus gescannt wurde. Dazu wurde die Adsorptions- bzw. die Desorptionsisotherme nicht vollständig durchfahren, sondern bei gewissen Relativdrücken innerhalb der Hysterese von der Adsorptions- zur Desorptionsisotherme gewechselt und umgekehrt. Die Relativdruckpunkte beim Adsorptions- bzw. Desorptions-scanning wurden zwischen den experimentell ermittelten unteren und oberen Schließpunkten der Adsorptions- und Desorptionsisothermen gewählt ($0.40 \leq p/p_0 \leq 0.75$ mit N_2 als Adsorptiv, $0.25 \leq p/p_0 \leq 0.85$ mit Ar als Adsorptiv).

7.1.1.2 Physisorptionsmessungen an Kohlenstoff-Materialien

Die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der porösen Kohlenstoff-Materialien wurden nach ihrem Ausheizen unter vermindertem Druck im Turbopumpenvakuum bei 77.3 K in einem Relativdruckbereich von $5.5 \cdot 10^{-7}$ bis $0.99 p/p_0$ an einem *3Flex™* von *Micromeritics Instruments* vermessen. Die Auswertung der Stickstoff-Physisorptionsisothermen erfolgte entweder mit Hilfe der Software *3Flex™* (Version 4.04) oder *SAIEUS™* (Version 3.2)^[349] von *Micromeritics*

Instruments. Die spezifische Oberfläche (S_{BET}) der Proben wurde aus der Adsorptionsisotherme nach der BET-Methode^[243] im linearen Relativdruckbereich von 0.02 bis 0.3 p/p_0 ermittelt. Die Porengrößenverteilungen wurden für zylindrische als auch schlitzförmige Poren in Kohlenstoff sowohl über die NLDFT- als auch die QSDFT-Methode erhalten. Eine Übersicht der verwendeten DFT-Kernel zur Auswertung der Porengrößenverteilungen der Kohlenstoff-Materialien ist in Tabelle 7.1 zusammengestellt. Die kumulativen Porenvolumina (V_{Pore} , V_{Mikro}) wurden aus den Adsorptionsisothermen entweder über die NLDFT- oder die QSDFT-Methode verschiedener DFT-Kernel bestimmt. Um die von *Micromeritics Instruments* zur Verfügung gestellten DFT-Kernel mit denen von *Quantachrome Instruments* zu vergleichen, wurden die Datenpunkte der mit der *3Flex™* aufgenommenen Stickstoff-Physisorptionsisothermen mit Hilfe der *Quantachrome Software VersaWin™* (Version 2.0) manuell ins *Quantachrome* Format transferiert. Anschließend wurde die Porengrößenverteilungen mit verschiedenen *Quantachrome* DFT-Kerneln ermittelt (Tab. 7.1).

Tabelle 7.1: Übersicht der für die Auswertung der porösen Kohlenstoff-Materialien verwendeten DFT-Kernel.

Adsorptiv(e)	Verwendeter DFT-Kernel	Beschreibung	Hersteller
N ₂ (77 K)	<i>N₂ at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)</i>	Adsorbens: Kohlenstoff Porengeometrie: zylindrisch QSDFT, Adsorption	<i>Quantachrome</i>
N ₂ (77 K)	<i>N₂ at 77 K on carbon (cylinder. pore, QSDFT equilibrium model)</i>	Adsorbens: Kohlenstoff Porengeometrie: zylindrisch QSDFT, Desorption	<i>Quantachrome</i>
N ₂ (77 K)	<i>N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)</i>	Adsorbens: Kohlenstoff Porengeometrie: schlitzförmig ($D_{\text{Pore}} < 2 \text{ nm}$) und zylindrisch ($D_{\text{Pore}} > 2 \text{ nm}$) QSDFT, Adsorption	<i>Quantachrome</i>
N ₂ (77 K)	<i>N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT equilibrium model)</i>	Adsorbens: Kohlenstoff Porengeometrie: schlitzförmig ($D_{\text{Pore}} < 2 \text{ nm}$) und zylindrisch ($D_{\text{Pore}} > 2 \text{ nm}$) QSDFT, Desorption	<i>Quantachrome</i>
N ₂ (77 K)	<i>N₂ at 77 K on carbon (slit pore, QSDFT equilibrium model)</i>	Adsorbens: Kohlenstoff Porengeometrie: schlitzförmig QSDFT, Desorption	<i>Quantachrome</i>

Adsorptiv(e)	Verwendeter DFT-Kernel	Beschreibung	Hersteller
N ₂ (77 K)	carbon-N ₂ -77, 2D-NLDFT-Cylinder Heterogeneous Surface (HS)	Adsorbens: Kohlenstoff Porengeometrie: zylindrisch 2D-NLDFT, Adsorption	<i>Micromeritics</i>
N ₂ (77 K)	carbon-N ₂ -77, 2D-NLDFT Heterogeneous Surface (HS) ^[346,347]	Adsorbens: Kohlenstoff Porengeometrie: schlitzförmig 2D-NLDFT, Adsorption	<i>Micromeritics</i>
CO ₂ (273 K)	Carbon-CO ₂ -273, 2D-NLDFT Heterogeneous Surface (HS) ^[344]	Adsorbens: Kohlenstoff Porengeometrie: schlitzförmig 2D-NLDFT, Adsorption	<i>Micromeritics</i>
CO ₂ (273 K)	<i>CO₂ at 273 K on carbon (slit pore, NLDFT adsorption branch)</i>	Adsorbens: Kohlenstoff Porengeometrie: schlitzförmig NLDFT, Adsorption	<i>Quantachrome</i>
Duale Isothermenanalyse: ^[344,345] N ₂ + CO ₂	Carbon-CO ₂ -273, 2D-NLDFT Heterogeneous Surface (HS) ^[344] & carbon-N ₂ -77, 2D-NLDFT Heterogeneous Surface (HS) ^[346,347]	Adsorbens: Kohlenstoff Porengeometrie: schlitzförmig 2D-NLDFT, Adsorption	<i>Micromeritics</i>
Duale Isothermenanalyse: ^[344,345] N ₂ + CO ₂	Carbon-CO ₂ -273, 2D-NLDFT Heterogeneous Surface (HS) ^[344] & carbon-N ₂ -77, 2D-NLDFT-Cylinder Heterogeneous Surface (HS)	Adsorbens: Kohlenstoff Porengeometrie: schlitzförmig (CO ₂) und zylindrisch (N ₂) 2D-NLDFT, Adsorption	<i>Micromeritics</i>

Kohlenstoffdioxid-Physisorptionsisothermen wurden bei 273.15 K in einem Relativdruckbereich von $6.6 \cdot 10^{-6}$ bis $0.03 p/p_0$ an einem *3Flex™* von *Micromeritics Instruments* vermessen. Die Auswertung der Kohlenstoffdioxid-Physisorptionsisothermen erfolgte entweder mit Hilfe der *SAIEUS™* Software (Version 3.2) von *Micromeritics Instruments* oder der *VersaWin™* Software (Version 2.0) von *Quantachrome Instruments*. Zur Bestimmung der Porengrößenverteilung aus der Adsorptionsisotherme wurde entweder der DFT-Kernel *carbon-CO₂-273, 2D-HS (slit pore, NLDFT adsorption branch)* von *Micromeritics* oder der DFT-Kernel *CO₂ at 273 K on carbon (slit pore, NLDFT adsorption branch)* von *Quantachrome* angewandt (Tab. 7.1). Zur Bestimmung des Mikroporenvolumens wurde der DFT-Kernel *CO₂ at 273 K on carbon (slit pore, NLDFT adsorption branch)* von *Quantachrome* angewandt (Tab. 7.1).

Neben der Auswertung einzelner Physisorptionsisothermen verschiedener Adsorptive erfolgte ebenfalls eine duale Isothermenanalyse aus den Stickstoff- und Kohlenstoffdioxid-

Physisorptionsisothermen (Tab. 7.1). Dazu wurden die Physisorptionsisothermen der verschiedenen Adsorptive hintereinander von derselben porösen Probe aufgenommen und mit Hilfe der *SAIEUS™* Software (Version 3.2) von *Micromeritics Instruments* wurde anschließend unter Verwendung von zwei entsprechenden DFT-Kerneln (Tab. 7.1) eine Porengrößenverteilung als gemeinsame Lösung erhalten. Mit dieser Methode werden die beiden verwendeten DFT-Kernel gleichzeitig an zwei unabhängig voneinander gemessenen Physisorptionsisothermen angepasst, die sich in dem verwendeten Adsorptiv, der Temperatur und in ihrem Relativdruckbereich unterscheiden.^[344,345]

7.1.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Mit Hilfe eines *X'Pert Pro MPD* der Firma *PANalytical* wurden die Röntgenpulverdiffraktogramme (PXRD) mit einer $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung von 45 kV, 40 mA und einer Wellenlänge von 1.5406 Å in Reflektion (theta-theta Geometrie) bei Raumtemperatur aufgenommen. Bei einer Schrittweite von $0.0131^\circ 2\theta$ betrug die Messdauer 500 Sek./724 Schritte im Winkelbereich von $0.5\text{--}10^\circ 2\theta$ (Kleinwinkel) und 72 Sek./6474 Schritte im Winkelbereich von $5\text{--}90^\circ 2\theta$ (Weitwinkel). Für Messungen im Kleinwinkelbereich wurde eine $1/16^\circ$ Schlitzblende und ein 0.01 rad Soller-Schlitz verwendet, während im Weitwinkelbereich ein 0.04 rad Soller-Schlitz eingesetzt wurde. Die Auswertung der Röntgenpulverdiffraktogramme (Analyse der Reflexlagen und Berechnung der zugehörigen Netzebenenabstände) erfolgte mittels der Software *X'Pert HighScore Plus* (Version 2.2.5) der Firma *PANalytical*.

7.1.3 Röntgenkleinwinkelstreuung

7.1.3.1 SAXS

Die Röntgenkleinwinkelstreuungsmessungen (SAXS) erfolgten in Zusammenarbeit mit Dr. Andreas Meyer am Institut für physikalische Chemie der Universität Hamburg. Dazu wurde ein selbstkonstruiertes Gerät mit einer *Incoatec™ IμS* Röntgenquelle mit *Quazar Montel* Optiken verwendet. Der Strahldurchmesser im Fokus betrug 700 μm pro Messung bei einer Wellenlänge von 0.154 nm der $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung. Es wurde ein evakuiertes Flugrohr mit variablem Abstand zwischen Probe und Detektor (0.1 m (WAXS) – 1.6 m (SAXS)) und einer maximalen Auflösung (*d-spacing*) von 120 nm eingesetzt. Zur Aufnahme der Diffraktogramme wurde ein CCD-Detektor *Rayonix™ SX165* verwendet und die Messzeit pro Probe in einem

Winkelbereich von $0.187\text{--}4.55^\circ 2\theta$ betrug 5 Minuten. Die Proben wurden in einem Transmissionspulver-Probenhalter aus Messing gemessen, der mit austauschbaren *Kapton*[®]-Folien (25 μm Dicke) als Fenstermaterial und 1 mm Probendicke ausgestattet war. SPEC (Version 5.32) von *Certified Scientific Software*, Cambridge, MA, USA wurde als Kontrollsoftware verwendet, während *Scatter* (Version 2.5),^[282,283] entwickelt von Stephan Förster, Universität Bayreuth und Lian Apostol, ESRF, Grenoble, für die Auswertung und Anpassung der SAXS-Daten eingesetzt wurde.

7.1.3.2 Kontrast-Matching

Die porösen Silica-Materialien wurden mit Dibrommethan (DBM) als Kontrastmittel nach der Methode der *incipient wetness impregnation* (IW) imprägniert, bei der das Volumen der Imprägnierlösung auf das zur Verfügung stehende Porenvolumen des porösen Materials begrenzt ist. Unterschiedliche Volumina an DBM wurden daher tropfenweise zu 10 mg verschiedener Silica-Materialien gegeben, bevor die imprägnierten Materialien 10 Minuten lang bei 30°C im Ultraschallbad behandelt wurden und anschließend unverzüglich in den Transmissionspulver-Probenhalter überführt und mittels Röntgenkleinwinkelstreuung analysiert wurden. Um die auftretenden Reflexe der jeweiligen Silica-Phase vollständig zu kontrastieren, wurden die Silica-Materialien mit verschiedenen Überschüssen an DBM behandelt (IW-25 bis IW-150, Tab. 7.2).

Tabelle 7.2: Volumina an DBM, die für die Imprägnierung von SBA-15-80, MCM-41-C₁₆^{*}, SBA-10-MCM-90 und pseudomorph transformierten Silica-Materialien mit unterschiedlichem Transformationsgrad (PT-S-80-16-81^{*}, PT-S-80-16-91^{*}, PT-S-80-16-97^{*} und PT-S-80-16-98^{*}) für ein Kontrast *Matching* in der SAXS verwendet wurden. Alle Silica-Materialien wurden zunächst gemäß der *incipient wetness* (IW) Methode imprägniert und anschließend mit verschiedenen Überschüssen an DBM behandelt (IW-25 bis IW-150).

Probenbezeichnung	V_{Pore} [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$]	IW [μL]	IW-25 [μL]	IW-50 [μL]	IW-100 [μL]	IW-150 [μL]
SBA-15-80	0.958	9.58	11.98	14.37	19.16	23.95
PT-S-80-16-81 [*]	0.773	7.73	9.66	11.60	15.46	19.33
PT-S-80-16-91 [*]	0.813	8.13	10.16	12.20	16.26	20.33
PT-S-80-16-97 [*]	0.983	9.83	12.29	14.75	19.66	24.58
PT-S-80-16-98 [*]	0.991	9.91	12.39	14.87	19.82	24.78
SBA-10-MCM-90	0.970	9.70	12.13	14.55	19.40	24.25
MCM-41-C ₁₆ [*]	0.946	9.46	11.83	14.19	18.92	23.65

7.1.4 Thermogravimetrie

Für die thermogravimetrische Analyse (TA) wurden die Kohlenstoffproben entweder an der Thermowaage *STA 409* oder an der Thermowaage *STA 449 F3 Jupiter*[®] (SiO-Ofen) der Firma *Netzsch* vermessen. Dazu wurden etwa 20 mg der Kohlenstoffprobe in einem Korund-Tiegel im synthetischen Luftstrom (Ar:O₂ 80:20) mit einem Durchfluss von 50 mL·min⁻¹ und einer Heizrate von 5 K·min⁻¹ von 298 K auf 1173 K erhitzt. Die Auswertung der Daten erfolgte mittels der Software *Proteus Thermal Analysis* (Version 8.0.1) von *Netzsch*.

7.1.5 Dynamische Differenzkalorimetrie

Für die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wurden die porösen Materialien mit demineralisiertem Wasser nach der Methode der *wet impregnation* imprägniert. Dazu wurden etwa 10 mg der porösen Probe mit 60-140 µL demineralisiertem Wasser versetzt. Im Fall poröser Kohlenstoffe wurden die imprägnierten Proben zusätzlich entweder für 20 Minuten im Ultraschallbad oder unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer behandelt. Die imprägnierten Proben wurden in Aluminiumtiegel (40 µL) der Firma *Netzsch* präpariert und mit einer *Netzsch*-Universalverschlusspresse direkt nach der Imprägnierung verschlossen. Zur Bestimmung des Schmelz- und Gefrierpunktes von intraporösem Wasser wurde eine *Netzsch* DSC 204 F1 *Phoenix*[®] mit Probenwechsler und einem τ-Sensor verwendet. Die DSC wurde mit dem DSC-Kalibrierset (*Netzsch* Best.-Nr. 6.239.2-91.3.00) für die jeweilige Heizrate kalibriert. Die imprägnierten Proben wurden mit flüssigem Stickstoff von 298 K auf 190 K abgekühlt und mit verschiedenen Heizraten (3, 10, 20 K·min⁻¹) wieder auf 298 K erhitzt. Die Wärmeströme, die während der Heiz- und Kühlmessungen auftraten, wurden detektiert. Es wurden jeweils die Anfangstemperatur (*onset*-Temperatur), das Peakmaximum und die Peakfläche einer Phasenumwandlung von Wasser bestimmt. Die Auswertung der Daten erfolgte dabei mittels der Software *Proteus Thermal Analysis* (Version 8.0.1) von *Netzsch*.

7.1.6 Elektronenmikroskopie

7.1.6.1 REM

Die rasterelektronenmikroskopischen (REM) Untersuchungen wurden von Robert Schön am Institut für physikalische Chemie der Universität Hamburg an einem Mikroskop des Typs *LEO 1550 Gemini* der Firma *Zeiss* bei einer Beschleunigungsspannung von 2 kV durchgeführt. Das

Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop war mit einem thermischen Emitter (*field emission gun*), einem *Inlens*-Sekundärelektronendetektor (*in-lens secondary electron detector*) sowie einem energieselektiven Rückstreuelektronendetektor (*energy selected back-scatter electron detector*) ausgestattet. Die Präparation der pulverförmigen Proben erfolgte ohne eine nachträgliche Bedampfung mit Kohlenstoff.

7.1.6.2 TEM

Die transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Untersuchungen wurden von Andreas Kornowski und Andrea Köppen am Institut für physikalische Chemie der Universität Hamburg an einem Mikroskop des Typs *JEM 2200 FS* der Firma *JOEL* bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Das Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskop war ausgestattet mit zwei CEOS Cs-Korrektoren (TEM-Bildkorrektor und STEM-Sondenkorrektor). Außerdem wurden eine Gatan 4K UltraScan 1000 Kamera und ein ringförmiger Dunkelfeld-detektor (*high angle annular dark field detector*) verwendet. Die pulverförmigen Proben wurden in Ethanol oder Toluol im Ultraschallbad suspendiert und ein Tropfen der Suspension wurde auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfer-Grid (400 Mesh) aufgebracht. Das überschüssige Lösungsmittel wurde mit Hilfe eines Filterpapiers entfernt, bevor der Probenträger vollständig an der Luft getrocknet wurde.

7.2 Darstellung der Silica-Template

7.2.1 MCM-41

Die Darstellung von MCM-41-C₁₆* erfolgte in leicht abgewandter Form gemäß der Vorschrift von LIN *et al.*^[314] und wurde bereits veröffentlicht.^[313,336] Dazu wurden 2.19 g (6.01 mmol) Hexadecyltrimethylammoniumbromid (C₁₆TAB) unter Rühren in einer Mischung aus 30 mL demineralisiertem Wasser und 2.8 mL (72 mmol) Ammoniak-Lösung (NH₄OH, 25 %) bei 35 °C gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 2.5 mL (11 mmol) Tetraethylorthosilicat (TEOS) zügig mit einer Spritze zur alkalischen Tensidlösung gegeben und das Reaktionsgemisch wurde anschließend für weitere zwei Stunden gerührt. Die entstandene Suspension wurde in einen Teflon-ausgekleideten Stahlautoklaven (50 mL Fassungsvermögen) überführt und bei 100 °C im Umluftofen für 48 Stunden unter statischen Bedingungen hydrothermal behandelt. Das farblose Präzipitat wurde anschließend durch Filtration isoliert, mit 500 mL

demineralisiertem Wasser und 50 mL Ethanol gewaschen und bei 60 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Durch anschließende Calcination wurde das eingesetzte Tensid C₁₆TAB entfernt. Dazu wurde der getrocknete Feststoff für 6 Stunden bei 550 °C mit einer Heizrate von 1.5 K·min⁻¹ calciniert.

Um MCM-41-Silica-Materialien mit unterschiedlichen Porendurchmessern herzustellen, wurde eine optimierte Synthese nach BRIELER *et. al.* angewandt.^[312] Dazu wurden 1.09 mL (12.1 mmol) Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH, 25 %) und 0.215 g (5.38 mmol) Natriumhydroxid (NaOH) in 20 mL demineralisiertem Wasser gelöst. Diese Lösung wurde zu 2.43 g (40.4 mmol) Siliciumdioxid (*fumed Silica*) gegeben und die entstandene Suspension wurde für 15 Stunden bei 40 °C stark gerührt. Zu dieser Suspension wurde anschließend eine Lösung aus dem jeweiligen Alkyltrimethylammoniumhalogenid-Tensid in 20 mL demineralisiertem Wasser gegeben und das Reaktionsgemisch wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur für weitere 20 Stunden gerührt. Die exakten Einwaagen und die daraus resultierenden Molzahlen der jeweiligen Tenside mit unterschiedlicher Alkylkettenlänge sind Tabelle 7.3 zu entnehmen. Die Suspension wurde in Teflon-ausgekleidete Stahlautoklaven (50 mL Fassungsvermögen) überführt und bei 140 °C im Umluftofen für 24 Stunden unter statischen Bedingungen hydrothermal behandelt. Das farblose Präzipitat wurde anschließend durch Filtration isoliert, mit 500 mL demineralisiertem Wasser und 50 mL Ethanol gewaschen und bei 60 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Durch anschließende Calcination wurde das eingesetzte Tensid entfernt. Dazu wurde der getrocknete Feststoff für 6 Stunden bei 550 °C mit einer Heizrate von 1.5 K·min⁻¹ calciniert.

Tabelle 7.3: Übersicht der Einwaagen und den daraus resultierenden Molzahlen der verwendeten Tenside zur Erzeugung von unterschiedlichen Porendurchmessern in den Synthesen der verschiedenen MCM-41-Silica-Materialien.

Probenbezeichnung	Tensid	Einwaagen	Molzahl	Porendurchmesser
MCM-41-C ₁₂	C ₁₂ TAB	4.32 g	14.0 mmol	≈ 3.4 nm
MCM-41-C ₁₄	C ₁₄ TAB	2.69 g	8.00 mmol	≈ 3.7 nm
MCM-41-C ₁₆	C ₁₆ TAB	1.28 g	3.51 mmol	≈ 4.0nm
MCM-41-C ₁₈	C ₁₈ TAB	1.57 g	4.00 mmol	≈ 4.4 nm

7.2.2 SBA-15

Die Herstellung von SBA-15-Silica-Materialien wurde in leicht abgewandter Form gemäß den Vorschriften von ZHAO *et al.*^[9,48] durchgeführt und wurde im Fall von SBA-15-80 bereits veröffentlicht.^[336] Dazu wurden 12.0 g des Triblock-Copolymers Pluronic® P123 in 360 mL demineralisiertem Wasser und 42.9 g Salzsäure (32 Gew.%) unter starkem Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Die Lösung wurde für 15 Stunden bei 35 °C weiter gerührt. Anschließend wurden 24.0 g (0.115 mol) Tetraethylorthosilicat (TEOS) hinzugefügt und die Lösung für 24 Stunden unter Rühren bei 35 °C erhitzt. Die entstandene Suspension wurde in einen Teflonausgekleideten Stahlautoklaven (400 mL Fassungsvermögen) überführt und für 24 Stunden unter statischen Bedingungen bei Temperaturen zwischen 80 °C bis 140 °C im Umluftofen hydrothermal behandelt, um den Porendurchmesser der im Produkt zu generierenden Mesoporen zu variieren (Tab. 7.4). Das farblose Präzipitat wurde durch Filtration isoliert, mit 1.50 L demineralisiertem Wasser und 200 mL Ethanol gewaschen und bei 60 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Durch anschließende Calcination wurde das eingesetzte Tensid P123 entfernt. Dazu wurde der getrocknete Feststoff für 6 Stunden bei 550 °C mit einer Heizrate von 1.5 K·min⁻¹ calciniert.

Tabelle 7.4: Übersicht der gewählten Temperaturen während der hydrothermalen Synthese zur Erzeugung von unterschiedlichen Porendurchmessern der verschiedenen SBA-15-/KIT-6-Silica-Materialien.

Probenbezeichnung	Synthesetemperatur	Porendurchmesser
SBA-15-80 / KIT-6-80	80 °C	≈ 7 nm
SBA-15-100 / KIT-6-100	100 °C	≈ 8 nm
SBA-15-120 / KIT-6-120	120 °C	≈ 9 nm
SBA-15-140 / KIT-6-140	140 °C	≈ 10 nm

7.2.3 KIT-6

Die Synthese von KIT-6-Silica-Materialien wurde in leicht abgewandter Weise nach der Vorschrift von KLEITZ *et al.* durchgeführt.^[10] Dazu wurden 12.0 g des Triblock-Copolymers Pluronic® P123 in 360 mL demineralisiertem Wasser und 42.9 g Salzsäure (32 Gew.%) unter starkem Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Die Lösung wurde für 15 Stunden bei 35 °C weiter gerührt. Anschließend wurden 12.0 g (0.162 mol) 1-Butanol sowie 24.0 g (0.115 mol)

Tetraethylorthosilicat (TEOS) hinzugefügt und die Lösung für 24 Stunden unter Rühren bei 35 °C erhitzt. Die entstandene Suspension wurde in einen Teflon-ausgekleideten Stahlautoklaven (400 mL Fassungsvermögen) überführt und für 24 Stunden unter statischen Bedingungen bei Temperaturen zwischen 80 °C bis 140 °C im Umluftofen hydrothermal behandelt, um den Porendurchmesser der im Produkt zu generierenden Mesoporen zu variieren (Tab. 7.4). Das farblose Präzipitat wurde durch Filtration isoliert, mit 1.50 L demineralisiertem Wasser und 200 mL Ethanol gewaschen und bei 60 °C bis zur Massenkonzanz getrocknet. Durch anschließende Calcination wurde das eingesetzte Tensid P123 entfernt. Dazu wurde der getrocknete Feststoff für 6 Stunden bei 550 °C mit einer Heizrate von 1.5 K·min⁻¹ calciniert.

7.2.4 Herstellung physikalischer Mischungen

Die Herstellung physikalischer Mischungen aus SBA-15-80 bzw. KIT-6-80 und MCM-41-C₁₆* mit verschiedenen Gewichtsanteilen erfolgte durch Zusammengeben und anschließendes Homogenisieren beider Silica-Phasen, sodass insgesamt jeweils 100 mg einer physikalischen Mischung entstanden. Für die Charakterisierung mittels Stickstoff-Physisorption und Röntgenpulverdiffraktometrie wurden stets die gesamten 100 mg der physikalischen Mischung analysiert. In Tabelle 7.5 ist eine Übersicht der hergestellten physikalischen Mischungen aus SBA-15-80 bzw. KIT-6-80 und MCM-41-C₁₆* mit verschiedenen Gewichtsanteilen dargestellt.

Tabelle 7.5: Übersicht der physikalischen Mischungen aus SBA-15-80 bzw. KIT-6-80 und MCM-41-C₁₆* mit verschiedenen Gewichtsanteilen beider Silica-Materialien.

Probenbezeichnung	Gewichtsanteil SBA-15 [%]	Gewichtsanteil MCM-41 [%]	Gewichtsanteil MCM-41 [%]	Gewichtsanteil KIT-6 [%]	Probenbezeichnung
SBA-10-MCM-90	10	90	90	10	KIT-10-MCM-90
SBA-20-MCM-80	20	80	80	20	KIT-20-MCM-80
SBA-30-MCM-70	30	70	70	30	KIT-30-MCM-70
SBA-40-MCM-60	40	60	60	40	KIT-40-MCM-60
SBA-50-MCM-50	50	50	50	50	KIT-50-MCM-50
SBA-60-MCM-40	60	40	40	60	KIT-60-MCM-40
SBA-70-MCM-30	70	30	30	70	KIT-70-MCM-30
SBA-80-MCM-20	80	20	20	80	KIT-80-MCM-20
SBA-90-MCM-10	90	10	10	90	KIT-90-MCM-10

7.3 Untersuchungen zur hydrothermalen Stabilität

Zur Untersuchung der hydrothermalen Stabilität von SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* in verschiedenen Reaktionsmedien wurden jeweils 200 mg des Ausgangssilica-Materials entweder mit 8.00 mL demineralisiertem Wasser, 8.00 mL Natronlauge (0.08 mol·L⁻¹, pH-Wert 12.9) oder mit einer Lösung aus 1.00 g (2.74 mmol) Hexadecyltrimethylammoniumbromid (C₁₆TAB) in 8.00 mL demineralisiertem Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend kurz geschwenkt und in einem verschlossenen Schraubdeckelgläschen (30 mL Fassungsvermögen) bei einer Temperatur von 100 °C im Umluftofen für unterschiedliche Zeiten (10 Minuten bis 24 Stunden) unter statischen Bedingungen hydrothermal behandelt. Die gewählten Synthesetemperaturen und -zeiten sind Tabelle 7.6 zu entnehmen. Nach den jeweiligen Reaktionsbedingungen wurde das hydrothermal behandelte Produkt anschließend durch Filtration isoliert, mit 400 mL demineralisiertem Wasser und 50 mL Ethanol gewaschen und bei 60 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Durch anschließende Calcination wurde das eingesetzte Tensid C₁₆TAB entfernt. Dazu wurde der getrocknete Feststoff für 6 Stunden bei 550 °C mit einer Heizrate von 1.5 K·min⁻¹ calciniert. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden die Silica-Materialien, welche nicht in der wässrigen Tensidlösung hydrothermal behandelt wurden, ebenfalls unter denselben Bedingungen calciniert.

Tabelle 7.6: Übersicht der gewählten Syntheszeiten während der Untersuchungen zur hydrothermalen Stabilität verschiedener Silica-Materialien.

Dauer	Reaktionsmedium		
	Wasser	NaOH	C ₁₆ TAB _{aq.}
10 Min.	SBA-H ₂ O-100-10 min	SBA-/ MCM-NaOH-100-10 min	SBA- C ₁₆ TAB _{aq.} -100-10 min
30 Min.	SBA-H ₂ O-100-30 min	SBA-/ MCM-NaOH-100-30 min	SBA- C ₁₆ TAB _{aq.} -100-30 min
60 Min.	SBA-H ₂ O-100-60 min	SBA-/ MCM-NaOH-100-60 min	SBA- C ₁₆ TAB _{aq.} -100-60 min
3 Std.	SBA-H ₂ O-100-3 h	SBA-/ MCM-NaOH-100-3 h	SBA- C ₁₆ TAB _{aq.} -100-3 h
24 Std.	SBA-H ₂ O-100-24 h	SBA-/ MCM-NaOH-100-24 h	SBA- C ₁₆ TAB _{aq.} -100-24 h

7.4 Pseudomorphe Transformation

Die pseudomorphe Transformation diverser Silica-Materialien erfolgte in leicht abgewandter Form gemäß der Vorschrift von Bilo *et al.*^[75] und wurde im Fall von SBA-15-80 als Ausgangssilica-Material bereits veröffentlicht.^[336] Dabei erfolgten die Transformationsansätze stets zeitaufgelöst und verschiedene Syntheseparameter wie die Tensidkonzentration, die Alkylkettenlänge des SDA oder die Silica-Quelle (Porendurchmesser im Ausgangsmaterial) wurden variiert. Im Folgenden wird exemplarisch eine zeitaufgelöste pseudomorphe Transformation unter konstanter Synthesetemperatur, Tensidkonzentration und konstantem pH-Wert am Beispiel von der pseudomorphen Transformation von SBA-15-80 mit C₁₆TAB als SDA vorgestellt.

Im Allgemeinen wurden 1.00 g (2.74 mmol) Hexadecyltrimethylammoniumbromid (C₁₆TAB) unter Rühren in 8.00 mL Natronlauge (0.08 mol·L⁻¹, pH-Wert 12.9) bei 35 °C gelöst. Die alkalische Tensidlösung wurde anschließend für mindestens 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, ehe die Lösung zu 200 mg des jeweiligen Ausgangssilica-Materials gegeben wurde. Das Reaktionsgemisch wurde kurz geschwenkt und in einem verschlossenen Schraubdeckelgläschen (30 mL Fassungsvermögen) bei 100 °C im Umluftofen für unterschiedliche Zeiten unter statischen Bedingungen hydrothermal behandelt. Die Transformationszeiten variierten dabei zwischen 10 Minuten und 7 Tagen (Tab. 7.7). Nach der jeweiligen Transformationsdauer wurde das farblose Präzipitat anschließend durch Filtration isoliert, mit 400 mL demineralisiertem Wasser und 50 mL Ethanol gewaschen und bei 60 °C bis zur Massenkonzanz getrocknet. Durch anschließende Calcination wurde das eingesetzte Tensid C₁₆TAB entfernt. Dazu wurde der getrocknete Feststoff für 6 Stunden bei 550 °C mit einer Heizrate von 1.5 K·min⁻¹ calciniert.

7.4.1 Pseudomorphe Transformation von SBA-15

7.4.1.1 Variation der Tensidkonzentration

Die Durchführung der pseudomorphen Transformation von SBA-15-80 unter Variation der Tensidkonzentration erfolgte analog zur zuvor in Kapitel 7.4 beschriebenen Standardvorschrift bei einer konstanten Synthesetemperatur von 100 °C und einem konstantem pH-Wert von 12.9. Unter Verwendung von C₁₆TAB als Tensid wurde eine Menge von 300 mg (0.823 mmol)

in der pseudomorphen Transformation eingesetzt. Eine Übersicht der daraus erhaltenen pseudomorph transformierten Silica-Materialien ist Tabelle 7.7 zu entnehmen.

Tabelle 7.7: Zeitaufgelöste pseudomorphe Transformation von SBA-15-80 als Ausgangssilica-Material bei konstanter Synthesetemperatur von 100 °C, konstantem pH-Wert von 12.9 und unter Variation der C₁₆TAB-Konzentration.

Dauer	Tensidkonzentration	
	0.823 mmol	2.74 mmol
10 Min.	PT-S-80-16-81*	PT-S-80-16-32
20 Min.	PT-S-80-16-89*	PT-S-80-16-43
40 Min.	PT-S-80-16-91*	PT-S-80-16-56
60 Min.	PT-S-80-16-93*	PT-S-80-16-69
90 Min.	PT-S-80-16-94*	PT-S-80-16-75
3 Std.	PT-S-80-16-95*	PT-S-80-16-89
6 Std.	PT-S-80-16-97*	PT-S-80-16-94
24 Std.	PT-S-80-16-98*	PT-S-80-16-97
7 Tage	PT-S-80-16-96*	PT-S-80-16-95

7.4.1.2 Variation der Alkylkettenlänge des SDA

Die Durchführung der pseudomorphen Transformation von SBA-15-80 unter Variation der Alkylkettenlänge des verwendeten Tensids zwischen Dodecyltrimethylammoniumbromid (C₁₂TAB) und Octadecyltrimethylammoniumbromid (C₁₈TAB) erfolgte analog zur zuvor in Kapitel 7.4 beschriebenen Standardvorschrift bei einer konstanten Synthesetemperatur von 100 °C und einem konstantem pH-Wert von 12.9. Unter Verwendung von C₁₂TAB als Tensid wurde eine Menge von 863 mg (2.80 mmol) in der pseudomorphen Transformation eingesetzt, während unter Einsatz von Tetradecyltrimethylammoniumbromid (C₁₄TAB) eine Menge von 538 mg (1.60 mmol) verwendet wurde. Die C₁₈TAB-Einwaage betrug 323 mg (0.823 mmol). Eine Übersicht der daraus erhaltenen pseudomorph transformierten Silica-Materialien ist Tabelle 7.8 zu entnehmen.

Tabelle 7.8: Zeitaufgelöste pseudomorphe Transformation von SBA-15-80 als Ausgangssilica-Material unter Variation der Alkylkettenlänge des verwendeten Tensids zwischen C₁₂TAB und C₁₈TAB bei konstanter Synthesetemperatur von 100 °C, konstanter Konzentration der jeweiligen Tenside und konstantem pH-Wert von 12.9.

Dauer	Tensidkettenlänge		
	C ₁₂ TAB	C ₁₄ TAB	C ₁₈ TAB
10 Min.	PT-S-80-12-26	PT-S-80-14-68	PT-S-80-18-79
20 Min.	PT-S-80-12-43	PT-S-80-14-81	PT-S-80-18-87
40 Min.	PT-S-80-12-55	PT-S-80-14-88	PT-S-80-18-89
60 Min.	PT-S-80-12-56	PT-S-80-14-89	PT-S-80-18-90
90 Min.	PT-S-80-12-69	PT-S-80-14-90	PT-S-80-18-91
3 Std.	PT-S-80-12-81	PT-S-80-14-95	PT-S-80-18-92
6 Std.	PT-S-80-12-92	PT-S-80-14-97	PT-S-80-18-93
24 Std.	PT-S-80-12-97	PT-S-80-14-98	PT-S-80-18-95
7 Tage	PT-S-80-12-96	PT-S-80-14-96	PT-S-80-18-94

7.4.1.3 Variation des Mesoporendurchmessers von SBA-15

Die Durchführung der pseudomorphen Transformation unter Variation des Mesoporendurchmessers im Ausgangssilica-Material von SBA-15-100 ($D_{\text{Pore}} \approx 8 \text{ nm}$) bis SBA-15-140 ($D_{\text{Pore}} \approx 10 \text{ nm}$) erfolgte analog zur zuvor in Kapitel 7.4 beschriebenen Standardvorschrift bei einer konstanten Synthesetemperatur von 100 °C, C₁₆TAB-Konzentration von 0.823 mmol und einem konstantem pH-Wert von 12.9. Eine Übersicht der daraus erhaltenen pseudomorph transformierten Silica-Materialien ist Tabelle 7.9 zu entnehmen.

Tabelle 7.9: Zeitaufgelöste pseudomorphe Transformation unter Variation des Mesoporendurchmesser im Ausgangssilica-Material von SBA-15-100 bis SBA-15-140 bei konstanter Synthesetemperatur von 100 °C, C₁₆TAB-Konzentration von 0.823 mmol und konstantem pH-Wert von 12.9.

Dauer	Ausgangssilica-Material		
	SBA-15-100	SBA-15-120	SBA-15-140
10 Min.	PT-S-100-16-57*	PT-S-120-16-26*	PT-S-140-16-0*
20 Min.	PT-S-100-16-65*	PT-S-120-16-51*	PT-S-140-16-29*
40 Min.	PT-S-100-16-83*	PT-S-120-16-69*	PT-S-140-16-48*
60 Min.	PT-S-100-16-93*	PT-S-120-16-70*	PT-S-140-16-61*
90 Min.	PT-S-100-16-94*	PT-S-120-16-82*	PT-S-140-16-67*
3 Std.	PT-S-100-16-95*	PT-S-120-16-86*	PT-S-140-16-82*

Ausgangssilica-Material			
Dauer	SBA-15-100	SBA-15-120	SBA-15-140
6 Std.	PT-S-100-16-96*	PT-S-120-16-93*	PT-S-140-16-94*
24 Std.	PT-S-100-16-98*	PT-S-120-16-98*	PT-S-140-16-98*
7 Tage	PT-S-100-16-97*	PT-S-120-16-97*	PT-S-140-16-96*

7.4.2 Pseudomorphe Transformation von KIT-6

7.4.2.1 Variation der Tensidkonzentration

Die Durchführung der pseudomorphen Transformation von SBA-15-80 unter Variation der Tensidkonzentration erfolgte analog zur zuvor in Kapitel 7.4 beschriebenen Standardvorschrift bei einer konstanten Synthesetemperatur von 100 °C und einem konstantem pH-Wert von 12.9. Unter Verwendung von C₁₆TAB als Tensid wurde eine Menge von 300 mg (0.823 mmol) in der pseudomorphen Transformation eingesetzt. Eine Übersicht der daraus erhaltenen pseudomorph transformierten Silica-Materialien ist Tabelle 7.10 zu entnehmen.

Tabelle 7.10: Zeitaufgelöste pseudomorphe Transformation von SBA-15-80 als Ausgangssilica-Material bei konstanter Synthesetemperatur von 100 °C, konstantem pH-Wert von 12.9 und unter Variation der C₁₆TAB-Konzentration.

Tensidkonzentration		
Dauer	0.823 mmol	2.74 mmol
10 Min.	PT-K-80-16-32*	PT-K-80-16-29
20 Min.	PT-K-80-16-56*	PT-K-80-16-35
40 Min.	PT-K-80-16-64*	PT-K-80-16-55
60 Min.	PT-K-80-16-75*	PT-K-80-16-71
90 Min.	PT-K-80-16-82*	PT-K-80-16-73
3 Std.	PT-K-80-16-90*	PT-K-80-16-81
6 Std.	PT-K-80-16-95*	PT-K-80-16-84
24 Std.	PT-K-80-16-99*	PT-K-80-16-98
7 Tage	PT-K-80-16-97*	PT-K-80-16-96

7.4.2.2 Variation der Alkylkettenlänge des SDA

Die Durchführung der pseudomorphen Transformation von KIT-6-80 unter Variation der Alkylkettenlänge des verwendeten Tensids zwischen Dodecyltrimethylammoniumbromid

(C₁₂TAB) und Octadecyltrimethylammoniumbromid (C₁₈TAB) erfolgte analog zur zuvor in Kapitel 7.4 beschriebenen Standardvorschrift bei einer konstanten Synthesetemperatur von 100 °C und einem konstantem pH-Wert von 12.9. Unter Verwendung von C₁₂TAB als Tensid wurde eine Menge von 863 mg (2.80 mmol) in der pseudomorphen Transformation eingesetzt, während unter Einsatz von Tetradecyltrimethylammoniumbromid (C₁₄TAB) eine Menge von 538 mg (1.60 mmol) verwendet wurde. Die C₁₈TAB-Einwaage betrug 323 mg (0.823 mmol). Eine Übersicht der daraus erhaltenen pseudomorph transformierten Silica-Materialien ist Tabelle 7.11 zu entnehmen.

Tabelle 7.11: Zeitaufgelöste pseudomorphe Transformation von KIT-6-80 als Ausgangssilica-Material unter Variation der Alkylkettenlänge des verwendeten Tensids zwischen C₁₂TAB und C₁₈TAB bei konstanter Synthesetemperatur von 100 °C, konstanter Konzentration der jeweiligen Tenside und konstantem pH-Wert von 12.9.

Dauer	Tensidkettenlänge		
	C ₁₂ TAB	C ₁₄ TAB	C ₁₈ TAB
10 Min.	PT-K-80-12-15	PT-K-80-14-22	PT-K-80-18-26
20 Min.	PT-K-80-12-30	PT-K-80-14-33	PT-K-80-18-46
40 Min.	PT-K-80-12-35	PT-K-80-14-63	PT-K-80-18-66
60 Min.	PT-K-80-12-40	PT-K-80-14-72	PT-K-80-18-72
90 Min.	PT-K-80-12-54	PT-K-80-14-80	PT-K-80-18-79
3 Std.	PT-K-80-12-65	PT-K-80-15-90	PT-K-80-18-85
6 Std.	PT-K-80-12-69	PT-K-80-14-95	PT-K-80-18-92
24 Std.	PT-K-80-12-96	PT-K-80-14-97	PT-K-80-18-97
7 Tage	PT-K-80-12-95	PT-K-80-14-96	PT-K-80-18-95

7.4.2.3 Variation des Mesoporendurchmessers von KIT-6

Die Durchführung der pseudomorphen Transformation unter Variation des Mesoporendurchmessers im Ausgangssilica-Material von KIT-6-100 ($D_{\text{Pore}} \approx 8$ nm) bis KIT-6-140 ($D_{\text{Pore}} \approx 10$ nm) erfolgte analog zur zuvor in Kapitel 7.4 beschriebenen Standardvorschrift bei einer konstanten Synthesetemperatur von 100 °C, C₁₆TAB-Konzentration von 0.823 mmol und einem konstantem pH-Wert von 12.9. Eine Übersicht der daraus erhaltenen pseudomorph transformierten Silica-Materialien ist Tabelle 7.12 zu entnehmen.

Tabelle 7.12: Zeitaufgelöste pseudomorphe Transformation unter Variation des Mesoporendurchmesser im Ausgangssilica-Material von KIT-6-100 bis KIT-6-140 bei konstanter Synthesetemperatur von 100 °C, C₁₆TAB-Konzentration von 0.823 mmol und konstantem pH-Wert von 12.9.

Ausgangssilica-Material			
Dauer	KIT-6-100	KIT-6-120	KIT-6-140
10 Min.	PT-K-100-16-25*	PT-K-120-16-0*	PT-K-140-16-1*
20 Min.	PT-K-100-16-60*	PT-K-120-16-19*	PT-K-140-16-15*
40 Min.	PT-K-100-16-84*	PT-K-120-16-41*	PT-K-140-16-35*
60 Min.	PT-K-100-16-90*	PT-K-120-16-56*	PT-K-140-16-48*
90 Min.	PT-K-100-16-91*	PT-K-120-16-64*	PT-K-140-16-53*
3 Std.	PT-K-100-16-93*	PT-K-120-16-88*	PT-K-140-16-78*
6 Std.	PT-K-100-16-96*	PT-K-120-16-92*	PT-K-140-16-86*
24 Std.	PT-K-100-16-98*	PT-K-120-16-96*	PT-K-140-16-96*
7 Tage	PT-K-100-16-97*	PT-K-120-16-95*	PT-K-140-16-95*

7.5 Darstellung nanoporöser Kohlenstoffe

7.5.1 Kohlenstoffreplikate aus Standardsilica-Materialien und ihren physikalischen Mischungen

Zur Herstellung nanoporöser Kohlenstoffreplikate aus SBA-15-80, KIT-6-80, MCM-41-C₁₆* und ihren physikalischen Mischungen wurden die Vorschriften von JUN *et al.*^[151] und KLEITZ *et al.*^[10] in optimierter Form angewandt. Dazu wurden in Abhängigkeit des vorhandenen Porenvolumens des Silica-Templates (Tab. 7.13) x_1 g Saccharose in y_1 mL Schwefelsäure (3 %ig) gelöst und zu jeweils 1.00 g des Silica-Templates gegeben. Nach Homogenisieren wurde der Ansatz für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 6 Stunden bei 100 °C sowie für weitere 6 Stunden bei 160 °C unter statischen Bedingungen im Umluftofen erhitzt. Der resultierende Feststoff wurde nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gemörsert und mit einer Lösung aus x_2 g Saccharose in y_1 mL Schwefelsäure (3 %ig) versetzt. Der Ansatz wurde erneut für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend erneut für 6 Stunden bei 100 °C sowie für 6 Stunden bei 160 °C unter statischen Bedingungen im Umluftofen erhitzt. Der resultierende Feststoff wurde erneut gemörsert und für 5 Stunden bei 900 °C im Vakuum carbonisiert. Die verwendeten Heizraten sowie das Temperaturprogramm sind in Tabelle 7.14 gezeigt.

Tabelle 7.13: Saccharose- und Schwefelsäuremengen für die Imprägnierung von porösen Standardsilica-Materialien und ihrer physikalischen Mischungen in Abhängigkeit ihrer Porenvolumina.

Silica-Templat	Porenvolumen [cm ³ /g]	Saccharose [g]	Schwefelsäure [mL]	Kohlenstoff
SBA-15-80	0.927	x ₁ : 1.16 x ₂ : 0.695	y ₁ : 5.56	C-SBA-15-80
SBA-75-MCM-25	0.934	x ₁ : 1.17 x ₂ : 0.700	y ₁ : 5.60	C-SBA-75-MCM-25
SBA-50-MCM-50	0.973	x ₁ : 1.22 x ₂ : 0.730	y ₁ : 5.84	C-SBA-50-MCM-50
SBA-25-MCM-75	0.983	x ₁ : 1.23 x ₂ : 0.737	y ₁ : 5.90	C-SBA-25-MCM-75
MCM-41-C ₁₆ *	0.959	x ₁ : 1.20 x ₂ : 0.719	y ₁ : 5.75	C-MCM-41-16
KIT-25-MCM-75	0.983	x ₁ : 1.23 x ₂ : 0.737	y ₁ : 5.90	C-SBA-25-MCM-75
KIT-50-MCM-50	0.989	x ₁ : 1.24 x ₂ : 0.742	y ₁ : 5.93	C-SBA-50-MCM-50
KIT-75-MCM-25	0.995	x ₁ : 1.24 x ₂ : 0.746	y ₁ : 5.97	C-SBA-75-MCM-25
KIT-6-80	1.03	x ₁ : 1.29 x ₂ : 0.773	y ₁ : 6.18	C-KIT-6-80

Tabelle 7.14: Temperaturprogramm und Heizraten während des Carbonisierens der Kohlenstoff-Vorstufe.

Temperatur [°C]	Heizrate [K·min ⁻¹]	Haltezeit [h]
bis 300	10	0
300-360	1	0
360-900	5	5

Nach der Carbonisierung wurde das eingesetzte Silica-Templat aus dem Kohlenstoff-Silica-Kompositmaterial mit Hilfe von Flusssäure (HF) entfernt. Dazu wurde das Kohlenstoff-Silica-Kompositmaterial mit 200 mL 10 %iger Flusssäure versetzt und 7 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der schwarze Kohlenstoff durch Filtration isoliert, mit 200 mL demineralisiertem Wasser sowie 50 mL Ethanol gewaschen und bei 60 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

7.5.2 Kohlenstoffreplikate aus pseudomorph transformierten Silica-Materialien

Zur Herstellung nanoporöser Kohlenstoffreplikate aus pseudomorph transformiertem SBA-15 und KIT-6 wurden die in Kapitel 7.4.1 und 7.4.2 vorgestellten Transformationsansätze von SBA-15-80 und KIT-6-80 zunächst um den Faktor 8 aufskaliert, damit nach der pseudomorphen Transformation eine ausreichend große Menge an Silica-Material zur Verfügung steht. Ausgehend von SBA-15-80 und KIT-6-80 als Ausgangssilica-Materialien konnten unter Verwendung einer Transformationslösung mit definierter $C_{16}TAB$ -Konzentration ($0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) und pH-Werten von entweder 12.6 ($0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH) oder 12.9 ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH) sowie einer Synthesetemperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durch zeitaufgelöste pseudomorphe Transformation (10 Minuten bis 24 Stunden) eine Reihe partiell transformierter Materialien mit unterschiedlichen Transformationsgraden (PT-S-80-16-24* bis PT-S-80-16-97* und PT-K-80-16-19* bis PT-K-80-16-95*, s. Tab. 7.15) erhalten werden. Eine vollständige Transformation von SBA-15-80 und KIT-6-80 in MCM-41 wurde erneut durch Verlängerung der Transformationsdauer auf 7 Tage erreicht (PT-S-80-16-96* und PT-K-80-16-94*, s. Tab. 7.15). Die anschließende Imprägnierung der transformierten Silica-Template und die Carbonisierung des Kohlenstoff-Präkursors erfolgte analog zu den zuvor diskutierten Kohlenstoffreplikaten der Standardsilica-Materialien und ihrer physikalischen Mischungen (s. Kapitel 7.5.1). Die verwendeten Saccharose- und Schwefelsäuremengen für die Imprägnierung der (partiell) transformierten Silica-Materialien sowie ihrer Ausgangssilica-Materialien in Abhängigkeit ihrer spezifischen Porenvolumina sind in Tabelle 7.16 gezeigt.

Tabelle 7.15: Zeitaufgelöste pseudomorphe Transformation von SBA-15-80 bzw. KIT-6-80 als Ausgangssilica-Material bei konstanter Synthesetemperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$, konstantem pH-Wert von 12.9 bzw. 12.6 und unter Verwendung einer konstanten $C_{16}TAB$ -Konzentration von $0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Aufskalierte Transformationsansätze (Faktor 8)					
Dauer	pH-Wert	SBA-15-80	KIT-6-80	pH-Wert	Dauer
10 Min.	0.04 M	PT-S-80-16-24*	PT-K-80-16-19*	0.08 M	10 Min.
20 Min.	0.04 M	PT-S-80-16-49*	PT-K-80-16-36*	0.08 M	20 Min.
60 Min.	0.04 M	PT-S-80-16-62*	PT-K-80-16-76*	0.08 M	90 Min.
3 Std.	0.04 M	PT-S-80-16-82*	PT-K-80-16-95*	0.08 M	24 Std.
24 Std.	0.08 M	PT-S-80-16-97*	PT-K-80-16-94*	0.08 M	7 Tage
7 Tage	0.08 M	PT-S-80-16-96*			

Tabelle 7.16: Saccharose- und Schwefelsäuremengen für die Imprägnierung der (partiell) transformierten Silica-Materialien und ihrem jeweiligen Ausgangssilica-Material in Abhängigkeit ihrer Porenvolumina.

Silica-Templat	Porenvolumen [cm ³ /g]	Saccharose [g]	Schwefelsäure [mL]	Kohlenstoff
SBA-15-80	0.944	x ₁ : 1.16 x ₂ : 0.695	y ₁ : 5.56	C-SBA-15-80
PT-S-80-16-24*	0.857	x ₁ : 1.07 x ₂ : 0.643	y ₁ : 5.14	C-S-80-16-24*
PT-S-80-16-49*	0.765	x ₁ : 0.956 x ₂ : 0.574	y ₁ : 4.59	C-S-80-16-49*
PT-S-80-16-62*	0.777	x ₁ : 0.971 x ₂ : 0.583	y ₁ : 4.66	C-S-80-16-62*
PT-S-80-16-82*	0.821	x ₁ : 1.03 x ₂ : 0.616	y ₁ : 4.93	C-S-80-16-82*
PT-S-80-16-97*	1.07	x ₁ : 1.34 x ₂ : 0.803	y ₁ : 6.42	C-S-80-16-97*
PT-S-80-16-96*	1.11	x ₁ : 1.39 x ₂ : 0.833	y ₁ : 6.66	C-S-80-16-96*
PT-S-80-12-96	0.831	x ₁ : 1.04 x ₂ : 0.623	y ₁ : 4.99	C-S-80-12-96
PT-S-80-14-98	0.934	x ₁ : 1.17 x ₂ : 0.700	y ₁ : 5.60	C-S-80-14-98
PT-S-80-18-95	1.14	x ₁ : 1.43 x ₂ : 0.855	y ₁ : 6.84	C-S-80-18-95
KIT-6-80	1.01	x ₁ : 1.26 x ₂ : 0.758	y ₁ : 6.06	C-KIT-6-80
PT-K-80-16-19*	0.771	x ₁ : 0.964 x ₂ : 0.578	y ₁ : 4.63	C-K-80-16-19*
PT-K-80-16-36*	0.741	x ₁ : 0.926 x ₂ : 0.556	y ₁ : 4.45	C-K-80-16-36*
PT-K-80-16-76*	0.840	x ₁ : 1.05 x ₂ : 0.630	y ₁ : 5.04	C-K-80-16-76*
PT-K-80-16-95*	0.860	x ₁ : 1.08 x ₂ : 0.645	y ₁ : 5.16	C-K-80-16-95*
PT-K-80-16-94*	0.918	x ₁ : 1.15 x ₂ : 0.689	y ₁ : 5.51	C-K-80-16-94*

8 Chemikalienverzeichnis

Die im Rahmen dieser Promotion verwendeten Chemikalien sind mit ihren zugehörigen Gefahrensymbolen, H- und P-Sätzen in der folgenden Tabelle dargestellt. Alle Stoffe wurden gemäß ihrer Sicherheitsbestimmungen behandelt und dementsprechend entsorgt. Die Bestimmungen sind den zugehörigen Sicherheitsdatenblättern der verschiedenen Herstellern zu entnehmen.

Tabelle 8.1: Sicherheitsrelevante Informationen der verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	GHS-Symbol, Signalwort	H-Sätze	P-Sätze
1-Butanol ^[350]	 Gefahr	226, 302, 315, 318, 335, 336	210, 280, 302+352, 305+351+338, 313
2-Propanol ^[350]	 Gefahr	225, 319, 336	210, 240, 305+351+338, 403+223
Aceton ^[350]	 Gefahr	225, 319, 336, EUH066	210, 240, 305+351+338, 403+233
Ammoniaklösung (25 %) ^[350]	 Gefahr	290, 314, 335, 400	260, 273, 280, 301+330+331, 303+361+353, 305+351+338
Argon ^[350]	 Achtung	280	403
Dibrommethan ^[350]	 Achtung	332, 412	273

Dodecyltrimethyl- ammoniumbromid ^[351]		301, 315, 319, 410	264, 270, 273, 301+310, 302+352, 305+351+338
	Gefahr		
Ethanol ^[350]		225, 319	210, 240, 305+351+338, 403+233
	Gefahr		
Flusssäure (48 %) ^[351]		300+310+330, 314	260, 270, 280, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338
	Gefahr		
Hexadecyltrimethyl- ammoniumbromid ^[351]		302, 315, 318, 335, 373, 400	260, 280, 301+312+330, 305+351+338+310
	Gefahr		
Kaliumhydroxid ^[350]		290, 302, 314	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
	Gefahr		
Kohlenstoffdioxid ^[350]		280	403
	Achtung		
Natriumhydroxid ^[350]		290, 314	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
	Gefahr		
Octadecyltrimethyl- ammoniumbromid ^[351]		302, 315, 317, 318, 410	261, 264, 273, 280, 305+351+338+310, 391
	Gefahr		
Pluronic P123 ^[351]		Kein gefährlicher Stoff nach GHS.	
Saccharose ^[350]		Kein gefährlicher Stoff nach GHS.	
Salzsäure (32 %) ^[352]		290, 314, 335	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
	Gefahr		

Schwefelsäure (98 %) ^[350]		290, 314	280, 301+330+331, 303+361+353, 305+351+338+310
	Gefahr		
Siliciumdioxid ^[351]		Kein gefährlicher Stoff nach GHS.	
Stickstoff ^[350]		280	403
	Achtung		
Tetradecyltrimethyl- ammoniumbromid ^[351]		302, 315, 318, 335, 373, 400	260, 280, 301+312+330, 305+351+338+310
			
	Gefahr		
Tetraethylorthosilicat ^[350]		226, 319, 332, 335	210, 261, 280, 304+340, 305+351+338
	Achtung		
Tetramethylammonium- hydroxid ^[350]		300+310, 314, 370, 372, 411	273, 280, 301+330+331, 302+352, 305+351+338, 308+310
			
	Gefahr		

8.1 Verwendete KMR-Stoffe

Im Rahmen dieser Promotion wurden keine KMR-Substanzen verwendet.

9 Literaturverzeichnis

- [1] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [2] D. H. Everett, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 577–638.
- [3] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
- [4] A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373–2419.
- [5] R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chemie* **2008**, *120*, 5044–5059.
- [6] M. Fröba, W. Scheld, C. Gath, F. Hoffmann, *Chemie Unserer Zeit* **2004**, *38*, 162–171.
- [7] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–713.
- [8] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, 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.
- [9] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548–552.
- [10] F. Kleitz, S. H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* **2003**, *3*, 2136–2137.
- [11] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, John Wiley & Sons, Weinheim, **2019**.
- [12] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33–72.
- [13] W. Stöber, A. Fink, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
- [14] F. J. Heiligtag, M. D. Rossell, M. J. Süess, M. Niederberger, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 16893–16899.
- [15] F. J. Heiligtag, N. Kränzlin, M. J. Süess, M. Niederberger, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2014**, *406*

- 70, 300–306.
- [16] R. W. Pekala, C. T. Alviso, F. M. Kong, S. S. Hulsey, *J. Non. Cryst. Solids* **1992**, *145*, 90–98.
- [17] R. W. Pekala, *J. Mater. Sci.* **1989**, *24*, 3221–3227.
- [18] F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3604–3622.
- [19] A. H. Lu, F. Schüth, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1793–1805.
- [20] S. Polarz, M. Antonietti, *Chem. Commun.* **2002**, *22*, 2593–2604.
- [21] R. Gougeon, L. Delmotte, D. Le Nouen, Z. Gabelica, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *26*, 143–151.
- [22] D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, W. M. Meier, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2238–2243.
- [23] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290–3328.
- [24] Z. Wang, E. R. Kiesel, A. Stein, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2194–2200.
- [25] A. Stein, B. E. Wilson, S. G. Rudisill, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2763–2803.
- [26] Y. S. Lee, D. Surjadi, J. F. Rathman, *Langmuir* **2000**, *16*, 195–202.
- [27] “NIH 3D Print Exchange,” zu finden unter <https://3dprint.nih.gov/discover/3dpx-014612>, **2021**.
- [28] Y. Shi, H. Q. Luo, N. B. Li, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2011**, *78*, 1403–1407.
- [29] X. Auvray, C. Petipas, R. Anthore, I. Rico, A. Lattes, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7458–7464.
- [30] I. Dierking, S. Al-Zangana, *Nanomaterials* **2017**, *7*, 305.
- [31] N. K. Raman, M. T. Anderson, C. J. Brinker, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1682–1701.
- [32] 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. F. Chmelka, *Science* **1993**, *261*, 1299–1303.
- [33] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317–321.
- [34] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176–1191.
- [35] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *267*, 865–867.
- [36] S. T. Hyde, *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 1617–1622.
- [37] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1976**, *72*, 1525–1568.
- [38] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147–1160.
- [39] S. K. Jana, A. Mochizuki, S. Namba, *Catal. Surv. from Asia* **2004**, *8*, 1–13.
- [40] Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2821–2860.
- [41] G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4145–4159.
- [42] L. S. Sandell, D. A. I. Goring, *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.* **1971**, *9*, 115–126.
- [43] F. J. Brieler, *Nanostructured Diluted Magnetic Semiconductors within Mesoporous Silica*, Universität Hamburg, **2005**.
- [44] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 73–79.
- [45] N. Zucchetto, M. J. Reber, L. Pestalozzi, R. Schmid, A. Neels, D. Brühwiler, *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *257*, 232–240.
- [46] N. M. P. S. Ricardo, N. M. P. S. Ricardo, F. de M. L. L. Costa, C. Chaibundit, G. Portale, D. Hermida-Merino, S. Burattini, I. W. Hamley, C. A. Muryn, S. K. Nixon, S. G. Yeates, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *353*, 482–489.
- [47] N. A. Mokri, O. P. Ching, H. Mukhtar, C. T. Leng, *J. Phys. Sci.* **2019**, *30*, 145168.

-
- [48] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024–6036.
- [49] R. Zana, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1997**, *123*, 27–35.
- [50] R. Begum, H. Matsuura, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3839–3848.
- [51] M. Andersson, G. Karlström, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4957–4962.
- [52] G. Karlström, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4962–4964.
- [53] C. Guo, H. Z. Liu, J. Y. Chen, *Colloid Polym. Sci.* **1999**, *277*, 376–381.
- [54] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, Chichester, **2003**.
- [55] H. B. Stonehouse, in *Mineralogy*, Springer, Bosten, MA, **1981**, 418–419.
- [56] J. Sinkankas, *Mineralogy*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, **1964**, 85.
- [57] A. Galarneau, J. Iapichella, K. Bonhomme, F. Di Renzo, P. Kooyman, O. Terasaki, F. Fajula, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1657–1667.
- [58] T. Martin, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, D. Plee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2590–2592.
- [59] J. Babin, J. Iapichella, B. Lefèvre, C. Biolley, J. P. Bellat, F. Fajula, A. Galarneau, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1907–1917.
- [60] W. D. Einicke, H. Uhlig, D. Enke, R. Gläser, C. Reichenbach, S. G. Ebbinghaus, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *437*, 108–112.
- [61] M. Mańko, J. Vittenet, J. Rodriguez, D. Cot, J. Mendret, S. Brosillon, W. Makowski, A. Galarneau, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *176*, 145–154.
- [62] A. Galarneau, A. Sachse, B. Said, C. H. Pelisson, P. Boscaro, N. Brun, L. Courtheoux, N. Olivi-Tran, B. Coasne, F. Fajula, *Comptes Rendus Chim.* **2016**, *19*, 231–247.
- [63] H. Uhlig, M. L. Gimpel, A. Inayat, R. Gläser, W. Schwieger, W. D. Einicke, D. Enke, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *182*, 136–146.

- [64] H. Uhlig, J. Hollenbach, M. Rogaczewski, J. Matysik, F. J. Brieler, M. Fröba, D. Enke, *Chem. Ing. Tech.* **2017**, *89*, 863–875.
- [65] A. Inayat, B. Reinhardt, H. Uhlig, W. D. Einicke, D. Enke, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3753–3764.
- [66] H. Uhlig, T. Muenster, G. Kloess, S. G. Ebbinghaus, W. D. Einicke, R. Gläser, D. Enke, *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *257*, 185–192.
- [67] C. Küster, B. Reinhardt, M. Fröba, D. Enke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 565–569.
- [68] M. Guillot, S. El Mourabit, J. Ravaux, A. Tokarev, F. Goettmann, A. Grandjean, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *197*, 83–91.
- [69] A. Inayat, B. Reinhardt, J. Herwig, C. Küster, H. Uhlig, S. Krenkel, E. Raedlein, D. Enke, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 4095–4114.
- [70] J. Patzsch, J. J. Schneider, *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 1451–1460.
- [71] G. T. Zhu, X. S. Li, Q. Gao, N. W. Zhao, B. F. Yuan, Y. Q. Feng, *J. Chromatogr. A* **2012**, *1224*, 11–18.
- [72] B. Lefèvre, A. Galarneau, J. Iapichella, C. Petitto, F. Di Renzo, F. Fajula, Z. Bayram-Hahn, R. Skudas, K. Unger, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 601–607.
- [73] C. Petitto, A. Galarneau, M. F. Driole, B. Chiche, B. Alonso, F. Di Renzo, F. Fajula, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2120–2130.
- [74] X. Li, D. Wu, J. Wang, W. Zhu, Y. Luo, C. Han, W. Ma, S. He, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *226*, 309–315.
- [75] M. Bilo, Y. J. Lee, M. Fröba, *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *284*, 327–335.
- [76] T. Cheng, Q. Zhao, D. Zhang, G. Liu, *Green Chem.* **2015**, *17*, 2100–2122.
- [77] I. Sierra, D. Pérez-Quintanilla, S. Morante, J. Gañán, *J. Chromatogr. A* **2014**, *1363*, 27–40.
- [78] A. Galarneau, J. Iapichella, C. Petitto, F. Di Renzo, F. Fajula, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2005**, *847*, EE12.3.1-EE12.3.11.

-
- [79] M. Sohmiya, K. Saito, M. Ogawa, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16*, 1–17.
- [80] A. F. Moreira, D. R. Dias, I. J. Correia, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *236*, 141–157.
- [81] F. Fajula, *Dalt. Trans.* **2007**, 291–294.
- [82] W. C. Yoo, A. Stein, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1761–1767.
- [83] A. Galarneau, M. Cangiotti, F. Di Renzo, F. Fajula, M. F. Ottaviani, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4058–4065.
- [84] W. D. Einicke, D. Enke, M. Dvoyashkin, R. Valiullin, R. Gläser, *Materials* **2013**, *6*, 3688–3709.
- [85] T. R. Pauly, V. Petkov, Y. Liu, S. J. L. Billinge, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 97–103.
- [86] A. Galarneau, J. Iapichella, D. Brunel, F. Fajula, Z. Bayram-Hahn, K. Unger, G. Puy, C. Demesmay, J. L. Rocca, *J. Sep. Sci.* **2006**, *29*, 844–855.
- [87] X. Liu, H. Sun, Y. Chen, Y. Yang, A. Borgna, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *121*, 73–78.
- [88] M. J. Reber, D. Brühwiler, *Part. Part. Syst. Charact.* **2015**, *32*, 243–250.
- [89] M. Bilo, *Controlled Pore Glasses and Alginate Hydrogels as Form-Giving Matrices for Nanoporous Organosilicas*, Universität Hamburg, **2019**.
- [90] M. Bilo, M. Münzner, C. Küster, D. Enke, Y. J. Lee, M. Fröba, *Chem. - A Eur. J.* **2020**, *26*, 11220–11230.
- [91] T. Simon, F. J. Brieler, M. Fröba, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 5263–5268.
- [92] J. C. Lytle, H. Yan, R. T. Turgeon, A. Stein, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3829–3837.
- [93] R. R. Unocic, F. M. Zalar, P. M. Sarosi, Y. Cai, K. H. Sandhage, *Chem. Commun.* **2004**, *4*, 796–797.
- [94] S. El Mourabit, M. Guillot, G. Toquer, J. Cambedouzou, F. Goettmann, A. Grandjean,

- RSC Adv.* **2012**, *2*, 10916–10924.
- [95] M. Guillot, F. Goettmann, C. Delchet, S. El Mourabit, A. Grandjean, *Methods for Preparing an Optionally Functionalised Glass Having Bimodal Porosity, and Said Glass*, **2014**, WO/2014/083162.
- [96] M. J. Reber, D. Brühwiler, *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 17960–17967.
- [97] R. Valiullin, J. Kärger, R. Gläser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2833–2583.
- [98] S. Z. Qiao, S. K. Bhatia, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *86*, 112–123.
- [99] S. Takahara, S. Kittaka, T. Mori, Y. Kuroda, T. Takamuku, T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14385–14393.
- [100] Z. Adem, F. Guenneau, M. A. Springuel-Huet, A. Gédéon, J. Iapichella, T. Cacciaguerra, A. Galarneau, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 13749–13759.
- [101] J. Hollenbach, C. Küster, H. Uhlig, M. Wagner, B. Abel, R. Gläser, W. D. Einicke, D. Enke, J. Matysik, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 15804–15814.
- [102] W. Haller, *Nature* **1965**, *206*, 693–696.
- [103] W. Haller, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 686–693.
- [104] D. Enke, R. Gläser, U. Tallarek, *Chemie-Ingenieur-Technik* **2016**, *88*, 1561–1585.
- [105] B. Reinhardt, D. Enke, G. Bienhaus, *Opt. Appl.* **2012**, *42*, 265–270.
- [106] B. Reinhardt, D. Enke, F. Syrowatka, *J. Am. Ceram. Soc.* **2012**, *95*, 461–465.
- [107] F. Janowski, G. Fischer, W. Urbaniak, Z. Foltynowicz, B. Marciniak, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1991**, *51*, 263–272.
- [108] K. Engelmark Cassimjee, M. Kadow, Y. Wikmark, M. Svedendahl Humble, M. L. Rothstein, D. M. Rothstein, J. E. Bäckvall, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9134–9137.
- [109] T. Yazawa, F. Machida, N. Kubo, T. Jin, *Ceram. Int.* **2009**, *35*, 3321–3325.
- [110] M. Anpo, N. Aikawa, Y. Kubokawa, M. Che, C. Louis, E. Giamello, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5017–5021.

- [111] H. Uhlig, *Synthese von MCM-41 und MCM-48-Formkörpern durch pseudomorphe Transformation von amorphen Silikaten*, Universität Leipzig, **2015**.
- [112] Y. Xia, R. Mokaya, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 3112–3121.
- [113] R. Janus, M. Wądrzyk, M. Lewandowski, P. Natkański, P. Łątka, P. Kuśtrowski, *J. Ind. Eng. Chem.* **2020**, *92*, 131–144.
- [114] M. J. Reber, N. Zucchetto, D. Brühwiler, *Chimia* **2018**, *72*, 158–159.
- [115] M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, C. H. Ko, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 292–301.
- [116] Z. A. Qiao, Q. Huo, M. Chi, G. M. Veith, A. J. Binder, S. Dai, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6017–6021.
- [117] M. Shakeri, R. J. M. Klein Gebbink, P. E. De Jongh, K. P. De Jong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10854–10857.
- [118] C. Liang, Z. Li, S. Dai, *Angew. Chemie* **2008**, *120*, 3754–3776.
- [119] A. Oya, N. Kasahara, *Carbon N. Y.* **2000**, *38*, 1141–1144.
- [120] N. Patel, K. Okabe, A. Oya, *Carbon N. Y.* **2002**, *40*, 315–320.
- [121] F. Caturla, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon N. Y.* **1991**, *29*, 999–1007.
- [122] A. Oya, S. Yoshida, J. Alcaniz-Monge, A. Linares-Solano, *Carbon N. Y.* **1995**, *33*, 1085–1090.
- [123] Z. Hu, H. Guo, M. P. Srinivasan, Y. Ni, *Sep. Purif. Technol.* **2003**, *31*, 47–52.
- [124] S. A. Johnson, E. S. Brigham, P. J. Ollivier, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2448–2458.
- [125] T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 609–615.
- [126] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743–7746.
- [127] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, K. B. Kim, *Chem. Commun.* **1999**, 2177–2178.

- [128] A. Thomas, F. Goettmann, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 738–755.
- [129] C. H. Kim, D. K. Lee, T. J. Pinnavaia, *Langmuir* **2004**, *20*, 5157–5159.
- [130] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2001**, *414*, 169–172.
- [131] A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, V. G. Ralchenko, *Science* **1998**, *282*, 897–901.
- [132] K. Lourvanij, G. L. Rorrer, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 11–19.
- [133] J. P. Paraknowitsch, A. Thomas, *Chem. Synth. Appl. graphene carbon Mater.* **2016**, 21–42.
- [134] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2073–2094.
- [135] Y. Wan, Y. Shi, D. Zhao, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 932–945.
- [136] B. Tiede, *Makromolekulare Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2014**.
- [137] D. Braun, G. Collin, *Chemie unserer Zeit* **2010**, *44*, 190–197.
- [138] L. Pilato, *Phenolic Resins: A Century of Progress*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2010**.
- [139] A. C. Juhl, *Poröse Kohlenstoffe für Lithium-Schwefel-Batterien: Darstellung besonderer Morphologien und Verwendung als Wirtstruktur für Schwefel*, Universität Hamburg, **2017**.
- [140] A. M. Elkhayat, S. A. Al-Muhtaseb, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2887–2903.
- [141] S. A. Al-Muhtaseb, J. A. Ritter, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 101–114.
- [142] C. Liang, K. Hong, G. A. Guiochon, J. W. Mays, S. Dai, *Angew. Chemie* **2004**, *116*, 5909–5913.
- [143] F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13508–13509.

- [144] 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.
- [145] S. Kraas, *Nanoporöse Kohlenstoffe für Lithium-Ionen-Batterien: Synthese, Graphitisierung und Nutzung als Wirtstruktur für den Aufbau von LiFePO₄/C-Kathodenmaterialien*, Universität Hamburg, **2016**.
- [146] E. Fitzer, K. H. Köchling, H. P. Boehm, H. Marsh, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 473–506.
- [147] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier Ltd., Oxford, Amsterdam, San Diego, London, **2006**.
- [148] R. E. Franklin, P. R. S. L. A, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1951**, *209*, 196–218.
- [149] T. Kowalewski, N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10632–10633.
- [150] H. Tamai, T. Kakii, Y. Hirota, T. Kumamoto, H. Yasuda, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 454–462.
- [151] 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.
- [152] S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4640–4646.
- [153] Z. Ma, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Commun.* **2000**, 2365–2366.
- [154] T. Kyotani, Z. Ma, A. Tomita, *Carbon N. Y.* **2003**, *41*, 1451–1459.
- [155] Z. Ma, T. Kyotani, Z. Liu, O. Terasaki, A. Tomita, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4413–4415.
- [156] S. A. Johnson, D. Khushalani, N. Coombs, T. E. Mallouk, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 13–14.
- [157] 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.
- [158] A. Vinu, T. Mori, K. Ariga, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2006**, *7*, 753–771.
- [159] Y. Xia, Z. Yang, R. Mokaya, *Nanoscale* **2010**, *2*, 639–659.

- [160] B. Schwind, J. H. Smått, M. Tiemann, C. Weinberger, *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, *310*, 110330.
- [161] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1961–1968.
- [162] M. Kruk, M. Jaroniec, T. W. Kim, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2815–2823.
- [163] A. H. Lu, W. C. Li, W. Schmidt, W. Kiefer, F. Schüth, *Carbon N. Y.* **2004**, *42*, 2939–2948.
- [164] X. Liu, B. Tian, C. Yu, F. Gao, S. Xie, B. Tu, R. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3876–3878.
- [165] T. Maiyalagan, T. O. Alaje, K. Scott, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 2630–2638.
- [166] J. W. Lang, X. Bin Yan, X. Y. Yuan, J. Yang, Q. J. Xue, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 10472–10478.
- [167] M. Thommes, J. Morell, K. A. Cychosz, M. Fröba, *Langmuir* **2013**, *29*, 14893–14902.
- [168] S. Che, A. E. Garcia-Bennett, X. Liu, R. P. Hodgkins, P. A. Wright, D. Zhao, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3930–3934.
- [169] S. Han, T. Hyeon, *Chem. Commun.* **1999**, *19*, 1955–1956.
- [170] S. Han, K. Sohn, T. Hyeon, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3337–3341.
- [171] F. Marlow, Muldarisnur, P. Sharifi, R. Brinkmann, C. Mendive, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6212–6233.
- [172] F. Meseguer, A. Blanco, H. Míguez, F. García-Santamaría, M. Ibisate, C. López, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2002**, *202*, 281–290.
- [173] A. Stein, F. Li, N. R. Denny, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 649–666.
- [174] G. I. N. Waterhouse, M. R. Waterland, *Polyhedron* **2007**, *26*, 356–368.
- [175] Y. Ye, C. Jo, I. Jeong, J. Lee, *Nanoscale* **2013**, *5*, 4584–4605.
- [176] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, San Diego, **1999**.

- [177] M. Thommes, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1059–1073.
- [178] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [179] J. Jagiello, M. Sterling, P. Eliášová, M. Opanasenko, A. Zukal, R. E. Morris, M. Navaro, A. Mayoral, P. Crivelli, R. Warringham, S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez, J. Čejka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 15269–15277.
- [180] V. Kasneryk, M. Shamzhy, M. Opanasenko, P. S. Wheatley, S. A. Morris, S. E. Russell, A. Mayoral, M. Trachta, J. Čejka, R. E. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4324–4327.
- [181] W. J. Roth, P. Nachtigall, R. E. Morris, P. S. Wheatley, V. R. Seymour, S. E. Ashbrook, P. Chlubná, L. Grajciar, M. Položij, A. Zukal, O. Shvets, J. Čejka, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 628–633.
- [182] R. Heimböckel, S. Kraas, F. Hoffmann, M. Fröba, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *427*, 1055–1064.
- [183] R. Heimböckel, F. Hoffmann, M. Fröba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 3122–3133.
- [184] T. Stein, F. Hoffmann, M. Fröba, *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 15127–15135.
- [185] M. Sartor, T. Stein, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 519–528.
- [186] B. Coasne, A. Galarneau, F. Di Renzo, R. J. M. Pellenq, *Langmuir* **2006**, *22*, 11097–11105.
- [187] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Langmuir* **1997**, *13*, 6267–6273.
- [188] P. I. Ravikovitch, S. C. O’Domhnaill, A. V. Neimark, F. Schüth, K. K. Unger, *Langmuir* **1995**, *11*, 4765–4772.
- [189] P. I. Ravikovitch, D. Wei, W. T. Chueh, G. L. Haller, A. V. Neimark, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3671–3679.
- [190] R. Ryoo, C. H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11465–11471.
- [191] M. Thommes, R. Köhn, M. Fröba, *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *196*, 239–249.

- [192] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir* **2006**, *22*, 11171–11179.
- [193] M. Thommes, R. Köhn, M. Fröba, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7932–7943.
- [194] K. A. Cychosz, R. Guillet-Nicolas, J. García-Martínez, M. Thommes, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 389–414.
- [195] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6817–6823.
- [196] R. Nicolas, F. Bérubé, T. W. Kim, M. Thommes, F. Kleitz, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2008**, *174*, 141–148.
- [197] F. Kleitz, F. Bérubé, C. M. Yang, M. Thommes, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *170*, 1843–1849.
- [198] K. Morishige, N. Tarui, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 280–285.
- [199] R. Cimino, K. A. Cychosz, M. Thommes, A. V. Neimark, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *437*, 76–89.
- [200] F. Kleitz, F. Bérubé, R. Guillet-Nicolas, C. M. Yang, M. Thommes, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9344–9355.
- [201] G. Q. Lu, X. S. Zhao, *Nanoporous Materials: Science and Engineering*, Imperial College Press, London, **2004**.
- [202] C. Schlumberger, M. Thommes, *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2002181.
- [203] M. Thommes, K. A. Cychosz, *Adsorption* **2014**, *20*, 233–250.
- [204] J. Silvestre-Albero, A. M. Silvestre-Albero, P. L. Llewellyn, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16885–16889.
- [205] A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, 347–365.
- [206] M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2942–2949.
- [207] J. Landers, G. Y. Gor, A. V. Neimark, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *437*, 3–32.

-
- [208] P. Van Der Voort, P. I. Ravikovitch, K. P. De Jong, A. V. Neimark, A. H. Janssen, M. Benjelloun, E. Van Bavel, P. Cool, B. M. Weckhuysen, E. F. Vansant, *Chem. Commun.* **2002**, 1010–1011.
- [209] J. Garcia-Martinez, C. Xiao, K. A. Cychosz, K. Li, W. Wan, X. Zou, M. Thommes, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 3110–3115.
- [210] K. A. Cychosz, M. Thommes, *Engineering* **2018**, *4*, 559–566.
- [211] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir* **2006**, *22*, 756–764.
- [212] M. Thommes, K. A. Cychosz, A. V. Neimark, *Novel Carbon Adsorbents*, Elsevier Ltd, **2012**.
- [213] C. J. Rasmussen, A. Vishnyakov, M. Thommes, B. M. Smarsly, F. Kleitz, A. V. Neimark, *Langmuir* **2010**, *26*, 10147–10157.
- [214] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir* **2002**, *18*, 1550–1560.
- [215] K. Morishige, M. Shikimi, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 7821–7824.
- [216] M. Thommes, R. Köhn, M. Fröba, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *142 B*, 1695–1702.
- [217] K. Morishige, H. Fujii, M. Uga, D. Kinukawa, *Langmuir* **1997**, *13*, 3494–3498.
- [218] D. Schneider, D. Kondrashova, R. Valiullin, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1–13.
- [219] Y. Zeng, S. J. Tan, D. D. Do, D. Nicholson, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2016**, *496*, 52–62.
- [220] M. McNall, R. L. Laurence, W. Curtis Conner, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44-45 C*, 709–716.
- [221] G. A. Tompsett, L. Krogh, D. W. Griffin, W. C. Conner, *Langmuir* **2005**, *21*, 8214–8225.
- [222] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Adsorption* **2000**, *6*, 47–51.
- [223] D. H. Everett, *The Solid-Gas Interface*, Marcel Dekker, New York, **1967**.
- [224] G. Mason, *Proc. R. Soc. London* **1983**, *390*, 47–72.

- [225] R. S. Schechter, W. H. Wade, J. A. Wingrave, *J. Colloid Interface Sci.* **1977**, *59*, 7–23.
- [226] P. C. Ball, R. Evans, *Langmuir* **1989**, *5*, 714–723.
- [227] P. A. Monson, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *160*, 47–66.
- [228] J. M. Esparza, M. L. Ojeda, A. Campero, A. Domínguez, I. Kornhauser, F. Rojas, A. M. Vidales, R. H. López, G. Zgrablich, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2004**, *241*, 35–45.
- [229] S. Cordero, F. Rojas, I. Kornhauser, M. Esparza, G. Zgrablich, *Adsorption* **2005**, *11*, 91–96.
- [230] V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1985**, *81*, 2931–2940.
- [231] D. H. Everett, *J. Colloid Interface Sci.* **1975**, *52*, 189–198.
- [232] N. A. Seaton, J. P. R. B. Walton, N. Quirke, *Carbon N. Y.* **1989**, *27*, 853–861.
- [233] L. H. Cohan, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 433–435.
- [234] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380.
- [235] G. Halsey, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 931–937.
- [236] F. Rouquerol, J. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K. S. W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Elsevier Ltd, **2014**.
- [237] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer Netherlands, **2004**.
- [238] W. S. Ahn, M. S. Jhon, H. Pak, S. Chang, *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, *38*, 605–608.
- [239] A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch, M. Thommes, *Carbon N. Y.* **2009**, *47*, 1617–1628.
- [240] P. Tarazona, U. M. B. Marconi, R. Evans, *Mol. Phys.* **1987**, *60*, 573–595.
- [241] A. V. Neimark, *Langmuir* **1995**, *11*, 4183–4184.

-
- [242] C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4786–4796.
- [243] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [244] P. Sinha, A. Datar, C. Jeong, X. Deng, Y. G. Chung, L. C. Lin, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 20195–20209.
- [245] C. G. Sonwane, S. K. Bhatia, *Langmuir* **1999**, *15*, 5347–5354.
- [246] L. Jelinek, E. sz Kováts, *Langmuir* **1994**, *10*, 4225–4231.
- [247] A. V. Neimark, K. S. W. Sing, M. Thommes, in *Handb. Heterog. Catal.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
- [248] M. Thommes, *Introduction to Zeolite: Science and Practice*, Elsevier Science, Amsterdam, **2007**.
- [249] D. M. D’Alessandro, B. Smit, J. R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6058–6082.
- [250] K. S. W. Sing, R. T. Williams, *Part. Part. Syst. Charact.* **2004**, *21*, 71–79.
- [251] D. I. Fried, D. Bednarski, M. Dreifke, F. J. Brieler, M. Thommes, M. Fröba, *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 2341–2349.
- [252] J. Hagymassy, S. Brunauer, R. S. Mikhail, *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *29*, 485–491.
- [253] E. P. Ng, S. Mintova, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *114*, 1–26.
- [254] T. Iiyama, M. Ruike, T. Suzuki, K. Kaneko, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *128*, 355–360.
- [255] J. C. Liu, P. A. Monson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 5649–5656.
- [256] T. Kimura, H. Kanoh, T. Kanda, T. Ohkubo, Y. Hattori, Y. Higaonna, R. Denoyel, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14043–14048.
- [257] T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14964–14969.
- [258] D. Mowla, D. D. Do, K. Kaneko, *Chem. Phys. Carbon* **2003**, *28*, 229–262.
- [259] T. Horikawa, T. Sekida, J. Hayashi, M. Katoh, D. D. Do, *Carbon N. Y.* **2011**, *49*, 416–424.
- [260] M. Thommes, C. Morlay, R. Ahmad, J. P. Joly, *Adsorption* **2011**, *17*, 653–661.

- [261] S. Saliba, P. Ruch, W. Volksen, T. P. Magbitang, G. Dubois, B. Michel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, 226, 221–228.
- [262] H. Li, M. Ai, B. Liu, S. Zheng, G. Zong, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, 143, 1–5.
- [263] S. Maaz, M. Rose, R. Palkovits, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, 220, 183–187.
- [264] S. Inagaki, Y. Kuroda, K. Fukushima, K. Kurod, *J. Colloid Interface Sci.* **180**, **1996**, 624, 623–624.
- [265] A. Galarneau, M. Nader, F. Guenneau, F. Di Renzo, A. Gedeon, *J. Phys. Chem. C* **2007**, **111**, 8268–8277.
- [266] H. Yanagihara, K. Yamashita, A. Endo, H. Daiguji, *J. Phys. Chem. C* **2013**, **117**, 21795–21802.
- [267] F. S. Baker, K. S. W. Sing, *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, **55**, 605–613.
- [268] J. B. Mietner, *Zu Gast in Nanoporen - Das große Potential von PMOs bei der Untersuchung der Eigenschaften von Wasser in Nanoporen unterschiedlicher Polarität*, Universität Hamburg, **2018**.
- [269] A. Cauvel, D. Brunel, F. Di Renzo, E. Garrone, B. Fubini, *Langmuir* **1997**, **13**, 2773–2778.
- [270] H. Naono, M. Hakuman, T. Tanaka, N. Tamura, K. Nakai, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, **225**, 411–420.
- [271] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg und Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [272] W. Borchardt-Ott, H. Sowa, *Kristallographie: Eine Einführung für Studierende der Naturwissenschaften*, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, **2018**.
- [273] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Springer Spektrum, Wiesbaden, **2015**.
- [274] F. Hoffmann, *Faszination Kristalle und Symmetrie: Einführung in die Kristallographie*, Springer Spektrum, Wiesbaden, **2016**.
- [275] W. L. Bragg, *Proc. Roy. Soc. A* **1913**, **89**, 248–277.
- [276] S. Hudson, D. A. Tanner, W. Redington, E. Magner, K. Hodnett, S. Nakahara, *Phys.*

- Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3467–3474.
- [277] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, Vieweg Und Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- [278] B. M. Smarsly, H. Kaper, S. Mascotto, C. Weidmann, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 823–828.
- [279] B. R. Pauw, *J. Phys. Condens. Matter* **2014**, *26*, 239501.
- [280] G. Porod, *Kolloid-Zeitschrift* **1951**, *124*, 83–114.
- [281] A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-rays*, John Wiley And Sons, New York, **1955**.
- [282] S. Förster, L. Apostol, W. Bras, *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*, 639–646.
- [283] S. Förster, A. Timmann, M. Konrad, C. Schellbach, A. Meyer, S. S. Funari, P. Mulvaney, R. Knott, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1347–1360.
- [284] L. A. Feigin, D. I. Svergun, *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*, Springer US, Boston, **1987**.
- [285] A. Petzold, A. Juhl, J. Scholz, B. Ufer, G. Goerigk, M. Fröba, M. Ballauff, S. Mascotto, *Langmuir* **2016**, *32*, 2780–2786.
- [286] X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 500–506.
- [287] D. W. Hua, J. V. D'Souza, P. W. Schmidt, D. M. Smith, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *87*, 255–261.
- [288] E. P. Favvas, K. L. Stefanopoulos, A. C. Mitropoulos, N. K. Kanellopoulos, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *209*, 122–125.
- [289] E. P. Favvas, K. L. Stefanopoulos, A. Vairis, J. W. Nolan, K. D. Joensen, A. C. Mitropoulos, *Adsorption* **2013**, *19*, 331–338.
- [290] S. Jähnert, D. Müter, J. Prass, G. A. Zickler, O. Paris, G. H. Findenegg, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15201–15210.

- [291] D. Mütter, S. Jähnert, J. W. C. Dunlop, G. H. Findenegg, O. Paris, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15211–15217.
- [292] S. Mascotto, D. Wallacher, A. Brandt, T. Hauss, M. Thommes, G. A. Zickler, S. S. Funari, A. Timmann, B. M. Smarsly, *Langmuir* **2009**, *25*, 12670–12681.
- [293] C. M. Earnest, *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 1471A-1486A.
- [294] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1989**.
- [295] E. L. Charsley, S. B. Warrington, *Thermal Analysis - Techniques and Applications*, Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **1992**.
- [296] E. Levy, A. I. Kolesnikov, J. Li, Y. Mastai, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 71–77.
- [297] S. Jähnert, *Untersuchung von reinen Stoffen in periodisch mesoporösen Silikamaterialien mit thermophysikalischen Methoden und in-situ Röntgenkleinwinkelstreuung*, Technische Universität Berlin, **2008**.
- [298] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwiska-Bartkowiak, *Reports Prog. Phys.* **1999**, *62*, 1573–1659.
- [299] S. Jähnert, F. Vaca Chávez, G. E. Schaumann, A. Schreiber, M. Schönhoff, G. H. Findenegg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6039–6051.
- [300] H. K. Christenson, *J. Phys. Condens. Matter* **2001**, *13*, R95–R133.
- [301] A. Schreiber, I. Ketelsen, G. H. Findenegg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1185–1195.
- [302] G. H. Findenegg, S. Jähnert, D. Akcakayiran, A. Schreiber, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 2651–2659.
- [303] C. Alba-Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwiska-Bartkowiak, *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, *18*, R15–R68.
- [304] K. Morishige, H. Iwasaki, *Langmuir* **2003**, *19*, 2808–2811.
- [305] Y. Hiejima, M. Yao, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, 7903–7908.

- [306] D. T. Limmer, D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 044509.
- [307] M. Erko, G. H. Findenegg, N. Cade, A. G. Michette, O. Paris, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *84*, 104205.
- [308] S. L. Flegler, J. W. Heckman, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen.*, Spektrum Akademischer Verlag, Berlin Heidelberg, **1995**.
- [309] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1998**.
- [310] A. I. Kirkland, J. L. Hutchison, *Nanocharacterisation*, RSC Publishing, Cambridge, **2007**.
- [311] H. Bethge, J. Heydenreich, *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1982**.
- [312] F. J. Brieler, M. Fröba, L. Chen, P. J. Klar, W. Heimbrod, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *8*, 185–194.
- [313] M. E. Casco, S. Grätz, D. Wallacher, N. Grimm, D. M. Többens, M. Bilo, N. Speil, M. Fröba, L. Borchardt, *Chem. Eng. J.* **2021**, *405*, 126955.
- [314] W. Lin, Q. Cai, W. Pang, Y. Yue, B. Zou, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *33*, 187–196.
- [315] P. Ågren, M. Lindén, J. B. Rosenholm, R. Schwarzenbacher, M. Kriechbaum, H. Amenitsch, P. Laggner, J. Blanchard, F. Schüth, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5943–5948.
- [316] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 492–500.
- [317] B. P. Feuston, J. B. Higgins, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4459–4462.
- [318] L. Vradman, L. Titelman, M. Herskowitz, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *93*, 313–317.
- [319] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *Langmuir* **2001**, *17*, 8328–8335.
- [320] S. Che, K. Lund, T. Tatsumi, S. Iijima, S. H. Joo, R. Ryoo, O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2182–2185.

- [321] J. Riikonen, J. Salonen, M. Kemell, N. Kumar, D. Y. Murzin, M. Ritala, V. P. Lehto, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20349–20354.
- [322] H. Tüysüz, C. W. Lehmann, H. Bongard, B. Tesche, R. Schmidt, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11510–11517.
- [323] Y. Sakamoto, T. W. Kim, R. Ryoo, O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5231–5234.
- [324] L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, Vieweg, Braunschweig, **1997**.
- [325] D. Majda, W. Makowski, M. Mańko, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *109*, 663–669.
- [326] T. J. Rottreau, C. M. A. Parlett, A. F. Lee, R. Evans, *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *264*, 265–271.
- [327] J. Riikonen, J. Salonen, V. P. Lehto, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *105*, 823–830.
- [328] K. Morishige, H. Yasunaga, Y. Matsutani, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4028–4035.
- [329] W. B. Hillig, *J. Cryst. Growth* **1998**, *183*, 463–468.
- [330] D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Oxford University Press, New York, **1969**.
- [331] M. Erko, D. Wallacher, A. Hoell, T. Hauß, I. Zizak, O. Paris, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 3852–3858.
- [332] P. Gallo, M. Rovere, S. H. Chen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 729–733.
- [333] A. A. Milischuk, B. M. Ladanyi, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 174709.
- [334] R. Schmidt, E. W. Hansen, M. Stöcker, D. Akporiaye, O. H. Ellestad, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4049–4056.
- [335] J. Riikonen, J. Salonen, V. P. Lehto, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *105*, 1811–1821.
- [336] N. Speil, F. Hoffmann, F. J. Brieler, M. Fröba, *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, *328*, 111442.
- [337] F. Zhang, Y. Yan, H. Yang, Y. Meng, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*,

8723–8732.

- [338] S. H. Wu, H. P. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3862–3875.
- [339] W. J. J. Stevens, K. Lebeau, M. Mertens, G. Van Tendeloo, P. Cool, E. F. Vansant, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9183–9187.
- [340] S. J. Reich, A. Svidrytski, A. Höltzel, J. Florek, F. Kleitz, W. Wang, C. Kübel, D. Hlushkou, U. Tallarek, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 12350–12361.
- [341] R. Guillet-Nicolas, F. Bérubé, M. Thommes, M. T. Janicke, F. Kleitz, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 24505–24526.
- [342] R. Heimböckel, High Surface Area Nanoporous Carbons for Energy-Related Applications, Universität Hamburg, **2019**.
- [343] P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, R. Russo, A. V. Neimark, *Langmuir* **2000**, *16*, 2311–2320.
- [344] J. Jagiello, C. Ania, J. B. Parra, C. Cook, *Carbon N. Y.* **2015**, *91*, 330–337.
- [345] J. Jagiello, J. Kenvin, A. Celzard, V. Fierro, *Carbon N. Y.* **2019**, *144*, 206–215.
- [346] J. Jagiello, J. P. Olivier, *Carbon N. Y.* **2013**, *55*, 70–80.
- [347] J. Jagiello, J. P. Olivier, *Adsorption* **2013**, *19*, 777–783.
- [348] C.-P. Elverfeldt, A. Juhl, F. Hoffmann, M. Fröba, *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *307*, 110496.
- [349] J. Jagiello, *Langmuir* **1994**, *10*, 2778–2785.
- [350] “Gestis-Stoffdatenbank,” zu finden unter <https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>, **2021**.
- [351] “Sigma-Aldrich Produktkatalog,” zu finden unter <http://www.sigma-aldrich.com/chemistry/chemical-synthesis/chemical-synthesis-catalog.html>, **2021**.
- [352] “Merck Millipore Produktkatalog,” zu finden unter <https://www.merckmillipore.com/DE/de>, **2021**.

10 Anhang

10.1 Publikationen

N. Speil, F. Hoffmann, F. J. Brieler, M. Fröba

From the outside to the inside: Elucidation of the mechanism of pseudomorphic transformation of SBA-15 into MCM-41 by following its time-resolved conversion

Microporous Mesoporous Mater. **2021**, 328, 111442.

M. E. Casco, S. Grätz, D. Wallacher, N. Grimm, D. M. Többens, M. Bilo, N. Speil, M. Fröba, L. Borchardt

Influence of surface wettability on methane hydrate formation in hydrophilic and hydrophobic mesoporous silicas

Chem. Eng. J. **2021**, 405, 126955.

10.2 Zusätzliche Informationen zu 4 Ergebnisse und Diskussion

10.2.1 Schmelzpunktbestimmung von intraporösem Wasser

Tabelle 10.1: Übersicht über die Temperaturen der Gefrier- und Schmelzpunkte sowie die Peakflächen unterhalb der Gefrier- bzw. Schmelzsignale des intraporösen Wassers in den physikalischen Mischungen aus SBA-15-80 und MCM-41-C₁₆* mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen (SBA-10-MCM-90 bis SBA-90-MCM-10, $T_{g,max}$, $T_{s,max}$ = Gefrier- (g) und Schmelztemperatur (s) am Peakmaximum, $T_{g,onset}$, $T_{s,onset}$ = Gefrier- (g) und Schmelztemperatur (s) am *onset*, $A_{g,Peak}$, $A_{s,Peak}$ = Peakfläche unterhalb des Gefrier- und Schmelzsignals).

Proben- bezeichnung	D_{Pore} [nm]	$T_{g,onset}$ [°C]	$T_{g,max}$ [°C]	$A_{g,Peak}$ [J·g ⁻¹]	$T_{s,onset}$ [°C]	$T_{s,max}$ [°C]	$A_{s,Peak}$ [J·g ⁻¹]
MCM-41-C ₁₆ *	4.3	-40.0	-43.1	13.3	-40.1	-34.0	13.0
SBA-10-MCM-90	7.0	-20.6	-23.0	0.560	-16.3	-13.8	1.27
	4.3	-39.1	-42.4	10.63 (95 %)	-40.8	-34.4	10.9 (90 %)
SBA-20-MCM-80	6.9	-20.7	-23.3	2.22	-16.6	-14.6	2.34
	4.3	-39.8	-43.2	9.41 (81 %)	-40.6	-34.3	9.99 (81 %)
SBA-30-MCM-70	6.9	-20.3	-23.2	3.02	-16.9	-14.7	3.65
	4.3	-40.2	-43.7	8.15 (73 %)	-40.6	-34.3	8.52 (70 %)
SBA-40-MCM-60	7.0	-20.5	-23.7	4.82	-16.3	-14.1	5.01
	4.3	-40.2	-43.2	7.54 (61 %)	-40.4	-34.3	7.52 (60 %)
SBA-50-MCM-50	7.0	-20.2	-23.6	6.29	-16.4	-14.0	6.93
	4.3	-40.3	-43.4	5.81 (48 %)	-40.5	-34.5	5.67 (45 %)
SBA-60-MCM-40	6.9	-20.5	-23.5	6.99	-16.6	-14.4	8.72
	4.3	-40.1	-43.2	5.72 (45 %)	-40.2	-34.2	4.70 (35 %)
SBA-70-MCM-30	7.0	-20.4	-23.6	7.54	-16.4	-13.7	9.13
	4.3	-40.3	-43.4	3.39 (31 %)	-40.3	-34.2	3.21 (26 %)
SBA-80-MCM-20	7.0	-20.3	-23.7	8.63	-16.4	-13.9	10.17
	4.3	-40.0	-42.5	2.02 (19 %)	-40.1	-34.7	1.66 (14 %)
SBA-90-MCM-10	6.9	-19.7	-22.8	9.85	-17.0	-14.2	10.86
	4.3	-38.3	-41.9	0.410 (4 %)	-39.4	-35.5	0.572 (5 %)
SBA-15-80	7.0	-20.0	-23.3	11.9	-16.6	-14.4	12.9

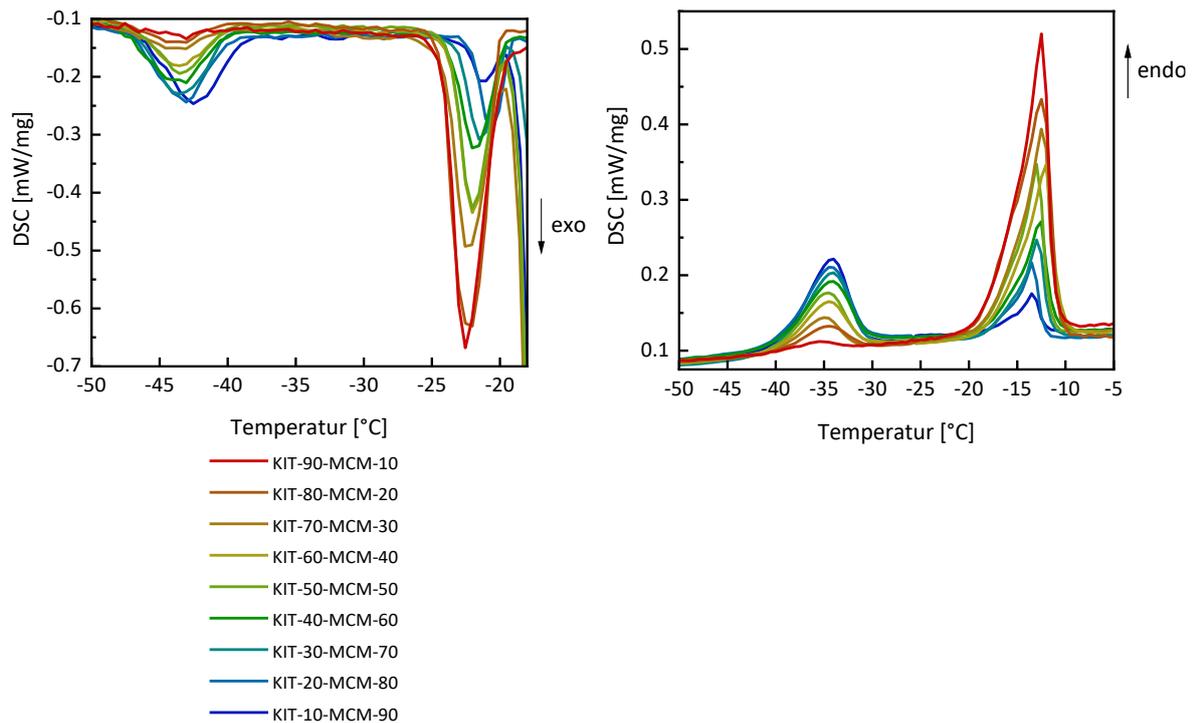


Abbildung 10.1: Tieftemperatur-DSC-Messungen der mit Wasser imprägnierten physikalischen Mischungen aus KIT-6-80 und MCM-41-C₁₆* mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen (KIT-10-MCM-90 bis KIT-90-MCM-10). Signale exothermer Prozesse entsprechen dem Gefrieren von Wasser während der Kühlmessung (links), Signale endothermer Vorgänge dem Schmelzen von Wasser während der Heizmessung (rechts).

Tabelle 10.2: Übersicht über die Temperaturen der Gefrier- und Schmelzpunkte sowie die Peakflächen unterhalb der Gefrier- bzw. Schmelzsignale des intraporösen Wassers in den physikalischen Mischungen aus KIT-6-80 und MCM-41-C₁₆* mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen (KIT-10-MCM-90 bis KIT-90-MCM-10, $T_{g,max}$, $T_{s,max}$ = Gefrier- (g) und Schmelztemperatur (s) am Peakmaximum, $T_{g,onset}$, $T_{s,onset}$ = Gefrier- (g) und Schmelztemperatur (s) am *onset* $A_{g,Peak}$, $A_{s,Peak}$ = Peakfläche unterhalb des Gefrier- und Schmelzsignals).

Probenbezeichnung	D_{Pore} [nm]	$T_{g,onset}$ [°C]	$T_{g,max}$ [°C]	$A_{g,Peak}$ [J·g ⁻¹]	$T_{s,onset}$ [°C]	$T_{s,max}$ [°C]	$A_{s,Peak}$ [J·g ⁻¹]
MCM-41-C ₁₆ *	4.3	-40.0	-43.1	13.3	-40.1	-34.0	13.0
KIT-10-MCM-90	7.1	-19.2	-21.3	2.52	-18.2	-13.4	2.83
	4.3	-38.8	-42.5	12.0 (83 %)	-40.4	-34.3	12.9 (79 %)
KIT-20-MCM-80	7.1	-19.7	-20.7	5.86	-18.3	-13.4	6.07
	4.3	-39.8	-42.9	11.4 (66 %)	-40.8	-34.1	12.4 (67 %)
KIT-30-MCM-70	7.1	-19.6	-21.4	7.41	-18.0	-12.9	8.26
	4.3	-39.8	-43.5	10.5 (59 %)	-40.9	-34.1	11.1 (57 %)
KIT-40-MCM-60	7.1	-19.6	-21.9	10.1	-18.2	-12.7	10.1
	4.3	-40.0	-43.1	8.88 (47 %)	-40.8	-34.3	9.44 (48 %)
KIT-50-MCM-50	7.1	-20.0	-22.0	12.1	-18.4	-12.9	14.2
	4.3	-39.9	-43.4	7.60 (39 %)	-40.0	-34.6	6.33 (31 %)

Proben- bezeichnung	D_{Pore} [nm]	$T_{\text{g,onset}}$ [°C]	$T_{\text{g,max}}$ [°C]	$A_{\text{g,Peak}}$ [J·g ⁻¹]	$T_{\text{s,onset}}$ [°C]	$T_{\text{s,max}}$ [°C]	$A_{\text{s,Peak}}$ [J·g ⁻¹]
KIT-60-MCM-40	7.1	-19.9	-22.1	15.2	-18.1	-12.1	19.7
	4.3	-39.9	-43.9	6.48 (30 %)	-40.5	-34.3	5.72 (23 %)
KIT-70-MCM-30	7.1	-19.9	-22.4	21.1	-18.1	-12.3	25.0
	4.3	-40.3	-43.2	4.44 (18 %)	-40.7	-34.4	3.90 (14 %)
KIT-80-MCM-20	7.1	-19.9	-22.3	26.2	-18.3	-12.5	27.8
	4.3	-39.5	-43.9	3.44 (12 %)	-40.7	-34.8	2.29 (8 %)
KIT-90-MCM-10	7.1	-19.6	-22.6	32.0	-18.5	-12.4	31.8
	4.3	-42.0	-43.2	0.323 (1 %)	-42.6	-35.6	0.949 (3 %)
KIT-6-80	7.1	-19.9	-23.2	33.3	-18.2	-11.8	38.4

10.2.2 PT-SBA-15: Variation der Alkylkettenlänge des SDA

Tabelle 10.3: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD und N₂-Physisorption von SBA-15-80, MCM-41-C₁₄ und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.200 mol·L⁻¹ C₁₄TAB) transformierten Materialien (PT-S-80-14-68 bis PT-S-80-14-96).

Proben- bezeichnung	Trans- formations- zeit	$d_{100}/$ d_{100^*} [nm]	$a_{100}/$ a_{100^*} [nm]	$D_{\text{SBA}}/$ D_{MCM} [nm]	$h_{\text{SBA}}/$ h_{MCM} [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{Pore} [cm ³ ·g ⁻¹]	V_{Mikro} [cm ³ ·g ⁻¹]
SBA-15-80	/	9.05 / -	10.45 / -	7.1 / -	3.35 / -	800	0.958	0.058
PT-S-80-14-68	10 min	8.65 / -	9.99 / -	6.4 / 2.9– 3.9, 4.2	3.59 / -	907	0.819	0.001
PT-S-80-14-81	20 min	8.61 / -	9.94 / -	6.5 / 4.0	3.44 / -	982	0.834	-
PT-S-80-14-88	40 min	8.59 / -	9.92 / -	6.7 / 3.9	3.22 / -	1020	0.857	-
PT-S-80-14-89	60 min	8.50 / -	9.81 / -	- / 4.0	- / -	1046	0.872	-
PT-S-80-14-90	90 min	8.42 / -	9.72 / -	- / 4.0	- / -	1047	0.878	-
PT-S-80-14-95	3 h	- / 3.85	- / 4.45	- / 4.0	- / 0.45	1063	0.882	-
PT-S-80-14-97	6 h	- / 3.91	- / 4.51	- / 3.9	- / 0.61	1088	0.892	-
PT-S-80-14-98	24 h	- / 3.90	- / 4.50	- / 3.9	- / 0.60	1096	0.895	-
PT-S-80-14-96	7 d	- / 3.84	- / 4.43	- / 3.8	- / 0.63	1225	1.03	-
MCM-41-C ₁₄	/	- / 3.65	- / 4.21	- / 3.7	- / 0.51	1064	0.842	-

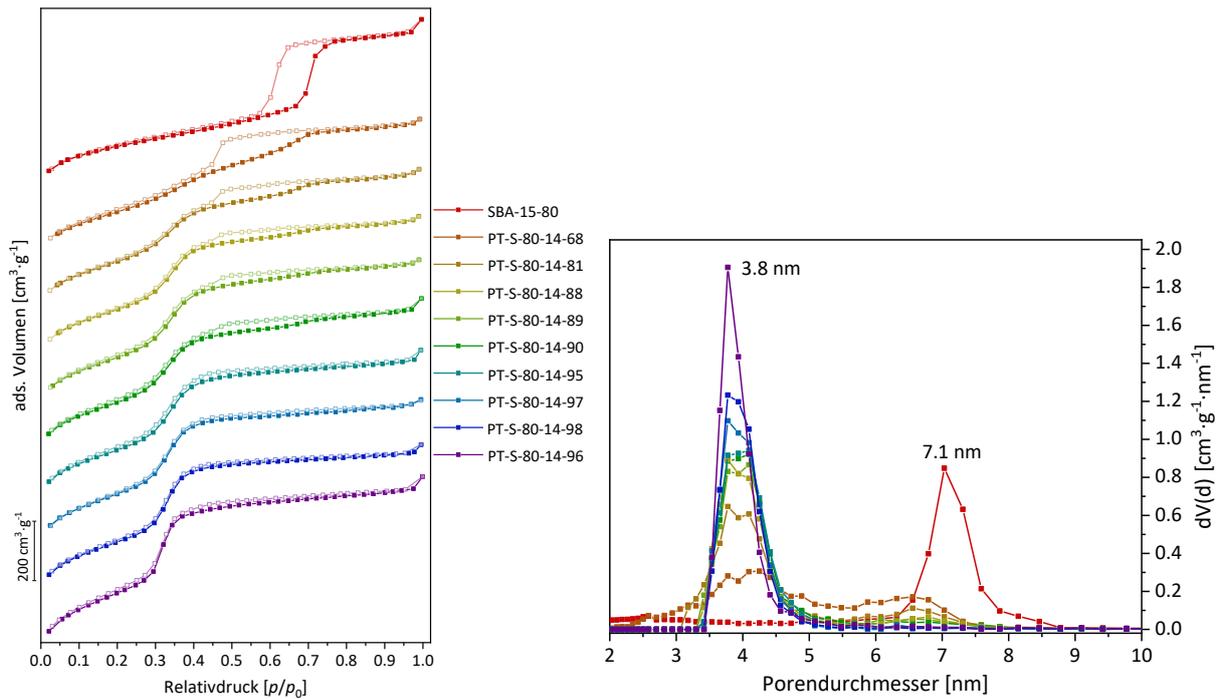


Abbildung 10.2: Stickstoff-Physorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von SBA-15-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0.200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_{14}\text{TAB}$) transformierten Materialien (PT-S-80-14-68 bis PT-S-80-14-96).

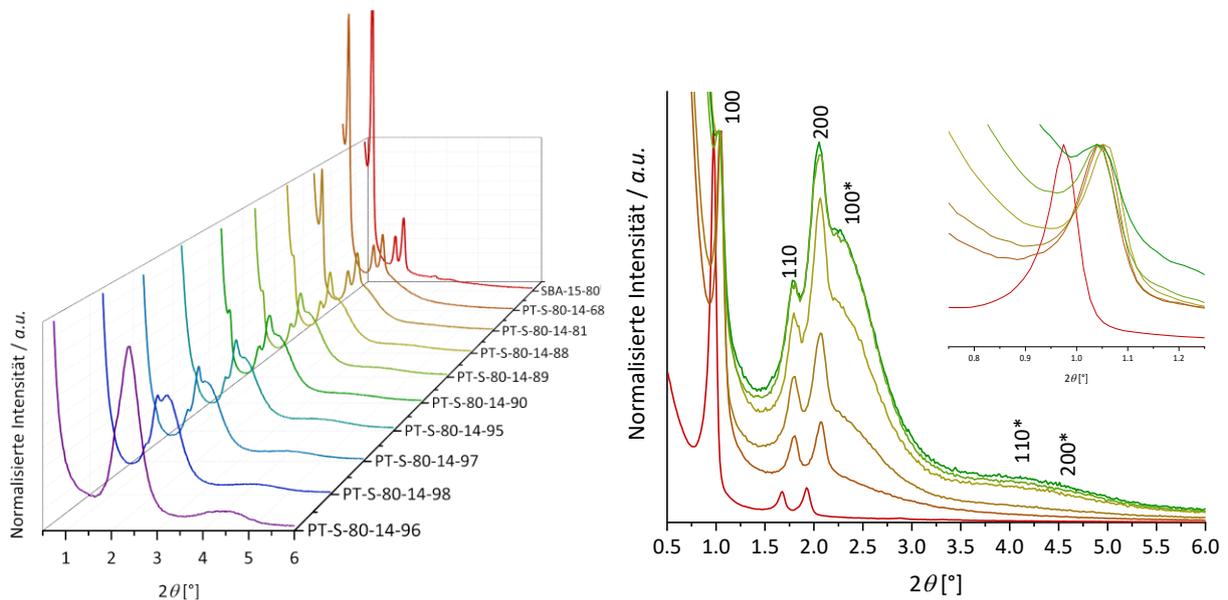


Abbildung 10.3: PXRDs von SBA-15-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume transformierten Materialien (PT-S-80-14-68 bis PT-S-80-14-96) in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (200)-Reflex (links) und auf den (100)-Reflex (rechts) der SBA-15-Phase. Der Einschub zeigt die Verschiebung des (100)-Reflexes mit zunehmendem Transformationsgrad der Materialien. Die Reflexe, die der MCM-41-Phase zugeordnet sind, sind mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet.

Tabelle 10.4: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD und N₂-Physisorption von SBA-15-80, MCM-41-C₁₈ und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₈TAB) transformierten Materialien (PT-S-80-18-79 bis PT-S-80-18-94).

Probenbezeichnung	Transformationszeit	d_{100}/d_{100}^* [nm]	a_{100}/a_{100}^* [nm]	D_{SBA}/D_{MCM} [nm]	h_{SBA}/h_{MCM} [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{Pore} [cm ³ ·g ⁻¹]	V_{Mikro} [cm ³ ·g ⁻¹]
SBA-15-80	/	9.05 / -	10.45 / -	7.1 / -	3.35 / -	800	0.958	0.058
PT-S-80-18-79	10 min	8.47 / -	9.78 / -	7.0 / 2.9–3.9, 4.7	2.78 / -	872	0.740	-
PT-S-80-18-87	20 min	8.45 / -	9.76 / -	- / 2.9–3.9, 4.6	- / -	916	0.765	-
PT-S-80-18-89	40 min	8.34 / -	9.63 / -	- / 3.2–3.9, 4.4	- / -	917	0.819	-
PT-S-80-18-90	60 min	8.32 / -	9.61 / -	- / 3.4–3.9, 4.4	- / -	934	0.822	-
PT-S-80-18-91	90 min	- / -	- / -	- / 3.5–3.9, 4.3	- / -	938	0.831	-
PT-S-80-18-92	3 h	- / -	- / -	- / 3.5–3.9, 4.3	- / -	984	0.857	-
PT-S-80-18-93	6 h	- / -	- / -	- / 3.5, 4.4	- / -	991	0.898	-
PT-S-80-18-95	24 h	- / 4.25	- / 4.91	- / 4.5	- / 0.41	1003	1.02	-
PT-S-80-18-94	7 d	- / 4.23	- / 4.88	- / 4.5	- / 0.38	1168	1.19	-
MCM-41-C ₁₈	/	- / 4.40	- / 5.08	- / 4.4	- / 0.68	777	0.813	-

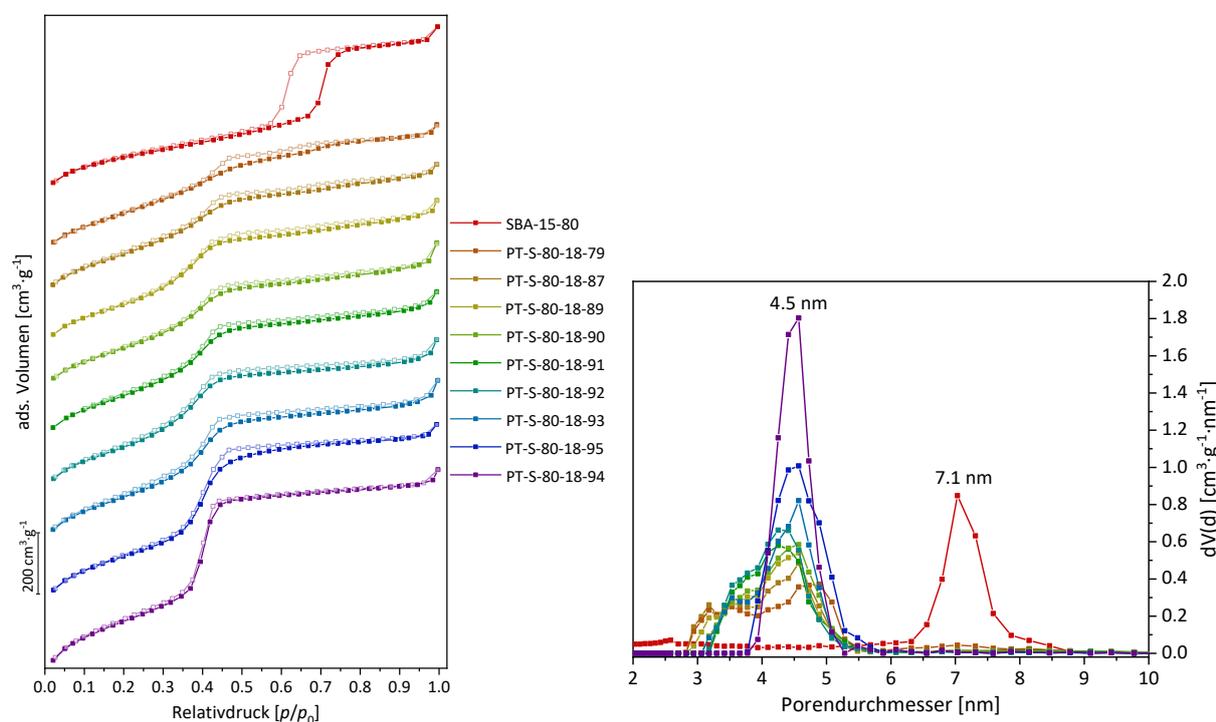


Abbildung 10.4: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N₂ at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFIT adsorption branch)) (rechts) von SBA-15-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₈TAB) transformierten Materialien (PT-S-80-18-79 bis PT-S-80-18-94).

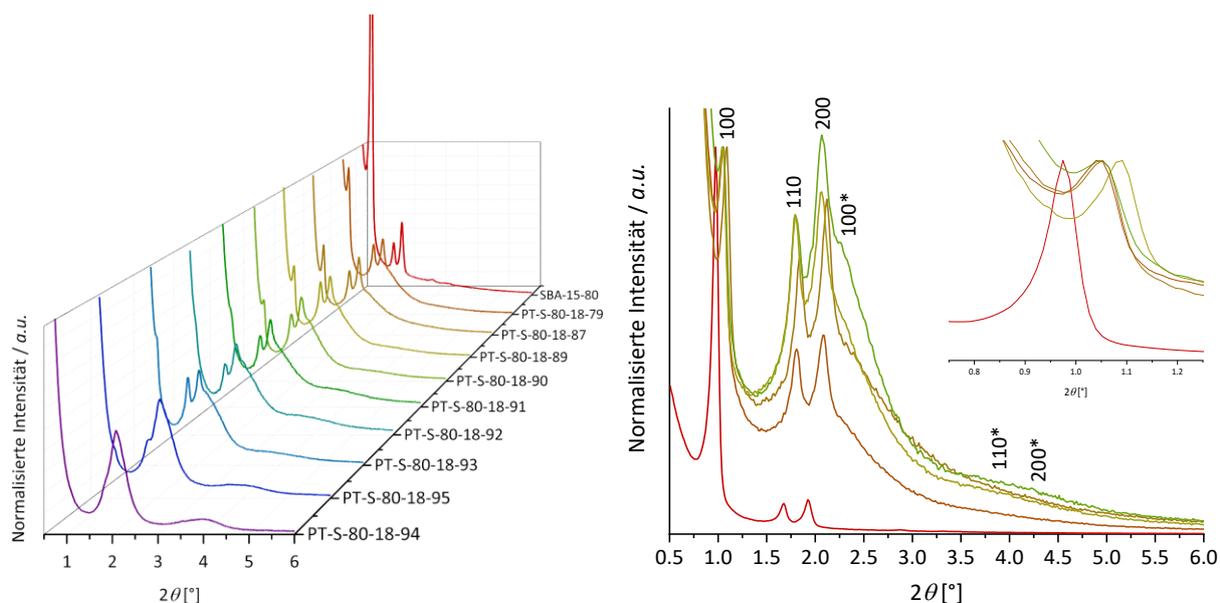


Abbildung 10.5: PXRDs von SBA-15-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume transformierten Materialien (PT-S-80-18-79 bis PT-S-80-18-94) in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (200)-Reflex (links) und auf den (100)-Reflex (rechts) der SBA-15-Phase. Der Einschub zeigt die Verschiebung des (100)-Reflexes mit zunehmendem Transformationsgrad der Materialien. Die Reflexe, die der MCM-41-Phase zugeordnet sind, sind mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet.

10.2.3 PT-SBA-15: Variation des Mesoporendurchmessers von SBA-15

Tabelle 10.5: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD und N₂-Physisorption von SBA-15-100, MCM-41-C₁₆* und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₆TAB) transformierten Materialien (PT-S-100-16-57* bis PT-S-100-16-97*).

Probenbezeichnung	Transformationszeit	d_{100} / d_{100}^* [nm]	a_{100} / a_{100}^* [nm]	D_{SBA} / D_{MCM} [nm]	h_{SBA} / h_{MCM} [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{Pore} [cm ³ ·g ⁻¹]	V_{Mikro} [cm ³ ·g ⁻¹]
SBA-15-100	/	9.37 / -	10.8 / -	7.7 / -	3.1 / -	751	1.03	0.032
PT-S-100-16-57*	10 min	9.25 / -	10.7 / -	7.1 / 3.1–4.2	3.6 / -	937	0.979	-
PT-S-100-16-65*	20 min	9.13 / -	10.5 / -	6.3–7.6 / 3.1–4.2	- / -	992	0.976	-
PT-S-100-16-83*	40 min	9.18 / -	10.6 / -	7.0 / 4.1	3.6 / -	1062	0.939	-
PT-S-100-16-93*	60 min	9.15 / -	10.6 / -	- / 4.2	- / -	1067	0.968	-
PT-S-100-16-94*	90 min	9.16 / -	10.6 / -	- / 4.2	- / -	1091	0.984	-
PT-S-100-16-95*	3 h	9.17 / 4.02	10.6 / -	- / 4.2	- / -	1093	0.995	-
PT-S-100-16-96*	6 h	9.12 / 3.95	10.5 / 4.56	- / 4.2	- / 0.36	1127	1.00	-
PT-S-100-16-98*	24 h	- / 3.94	- / 4.55	- / 4.2	- / 0.35	1150	1.06	-
PT-S-100-16-97*	7 d	- / 3.92	- / 4.53	- / 4.2	- / 0.33	1156	1.10	-
MCM-41-C ₁₆ *	/	- / 4.19	- / 4.84	- / 4.3	- / 0.54	1026	0.959	-

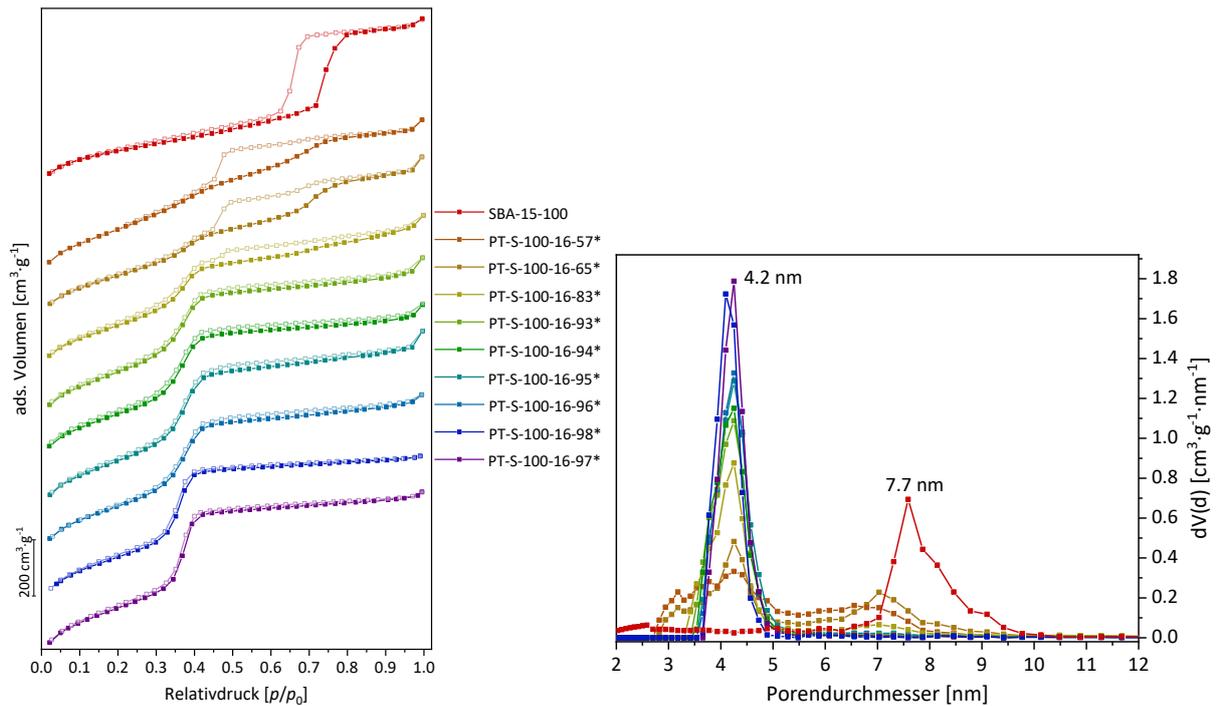


Abbildung 10.6: Stickstoff-Physorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von SBA-15-100 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH, $0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ C₁₆TAB) transformierten Materialien (PT-S-100-16-57* bis PT-S-100-16-97*).

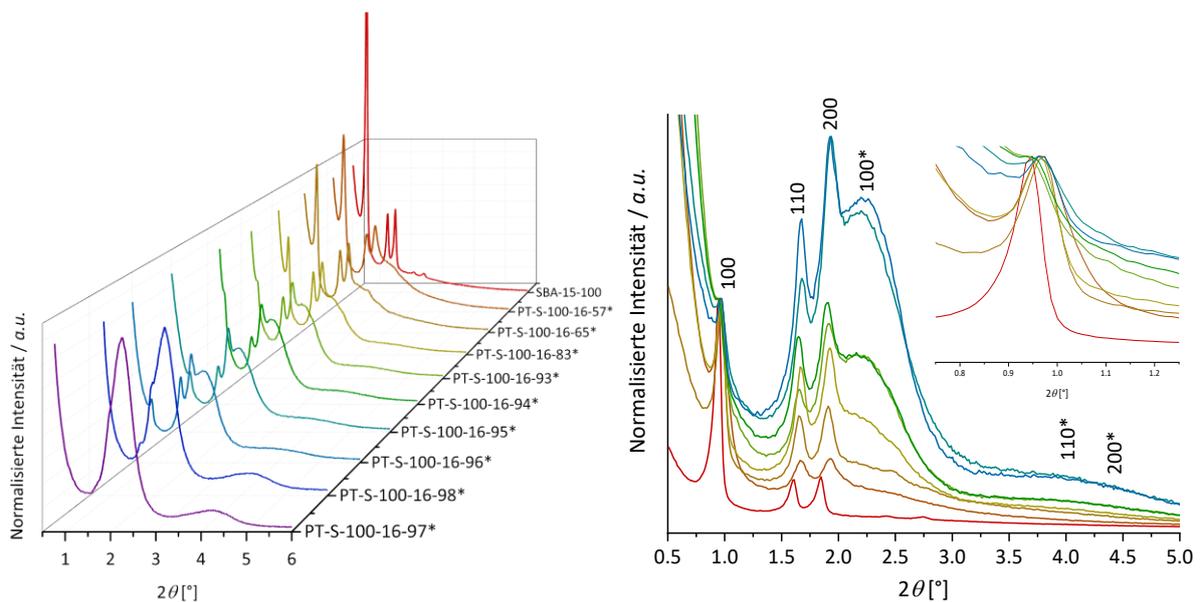


Abbildung 10.7: PXRDs von SBA-15-100 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume transformierten Materialien (PT-S-100-16-57* bis PT-S-100-16-97*) in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (200)-Reflex (links) und auf den (100)-Reflex (rechts) der SBA-15-Phase. Der Einschub zeigt die Verschiebung des (100)-Reflexes mit zunehmendem Transformationsgrad der Materialien. Die Reflexe, die der MCM-41-Phase zugeordnet sind, sind mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet.

Tabelle 10.6: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD und N₂-Physisorption von SBA-15-120, MCM-41-C₁₆* und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₆TAB) transformierten Materialien (PT-S-120-16-26* bis PT-S-120-16-98*).

Probenbezeichnung	Transformationszeit	d_{100}/d_{100}^* [nm]	a_{100}/a_{100}^* [nm]	D_{SBA}/D_{MCM} [nm]	h_{SBA}/h_{MCM} [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{Pore} [cm ³ ·g ⁻¹]	V_{Mikro} [cm ³ ·g ⁻¹]
SBA-15-120	/	9.65 / -	11.1 / -	8.6 / -	2.5 / -	709	1.19	0.017
PT-S-120-16-26*	10 min	9.34 / -	10.8 / -	7.4 / 4.3	3.4 / -	939	1.30	-
PT-S-120-16-51*	20 min	9.31 / -	10.8 / -	7.3 / 4.3	3.5 / -	1026	1.20	-
PT-S-120-16-69*	40 min	9.20 / -	10.6 / -	7.0–8.4 / 4.3	- / -	1037	1.17	-
PT-S-120-16-70*	60 min	9.23 / -	10.6 / -	7.0–8.4 / 4.3	- / -	1070	1.16	-
PT-S-120-16-82*	90 min	- / 3.96	- / 4.57	7.0–8.4 / 4.3	- / 0.27	1077	1.14	-
PT-S-120-16-86*	3 h	- / 3.98	- / 4.60	- / 4.3	- / 0.30	1098	1.09	-
PT-S-120-16-93*	6 h	- / 3.98	- / 4.60	- / 4.3	- / 0.30	1099	1.07	-
PT-S-120-16-98*	24 h	- / 4.03	- / 4.65	- / 4.2	- / 0.45	1111	1.06	-
PT-S-120-16-97*	7 d	- / 4.05	- / 4.68	- / 4.2	- / 0.48	1130	1.01	-
MCM-41-C ₁₆ *	/	- / 4.19	- / 4.84	- / 4.3	- / 0.54	1026	0.959	-

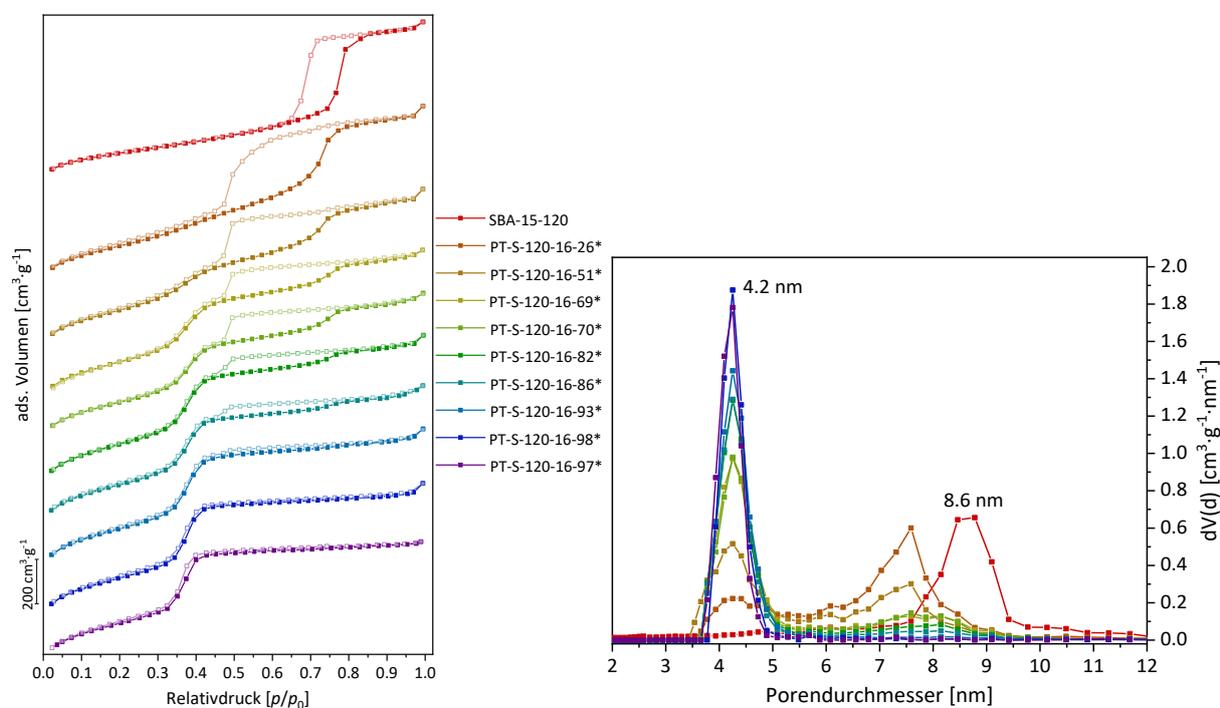


Abbildung 10.8: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N₂ at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von SBA-15-120 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₆TAB) transformierten Materialien (PT-S-120-16-26* bis PT-S-120-16-97*).

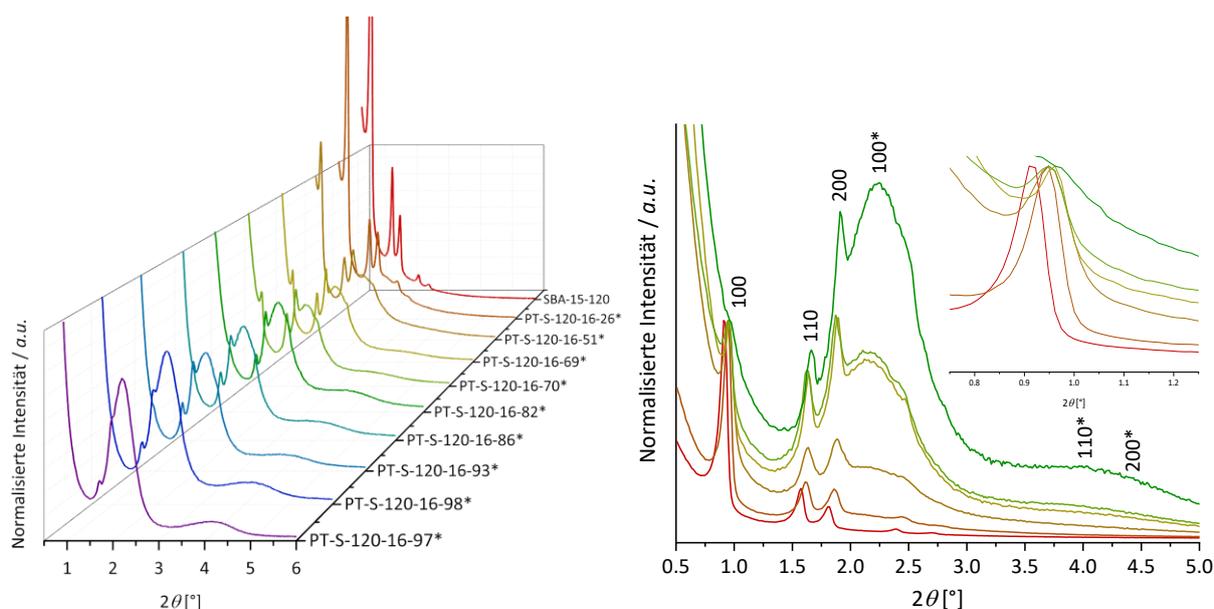


Abbildung 10.9: PXRDs von SBA-15-120 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume transformierten Materialien (PT-S-120-16-26* bis PT-S-120-16-97*) in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (200)-Reflex (links) und auf den (100)-Reflex (rechts) der SBA-15-Phase. Der Einschub zeigt die Verschiebung des (100)-Reflexes mit zunehmendem Transformationsgrad der Materialien. Die Reflexe, die der MCM-41-Phase zugeordnet sind, sind mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet.

10.2.4 PT-KIT-6: Variation der Alkylkettenlänge des SDA

Tabelle 10.7: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD und N₂-Physisorption von KIT-6-80, MCM-41-C₁₄ und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.200 mol·L⁻¹ C₁₄TAB) transformierten Materialien (PT-K-80-14-22 bis PT-K-80-14-96).

Probenbezeichnung	Transformationszeit	d_{211}/d_{100}^* [nm]	a_{211}/a_{100}^* [nm]	D_{KIT}/D_{MCM} [nm]	h_{KIT}/h_{MCM} [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{Pore} [cm ³ ·g ⁻¹]	V_{Mikro} [cm ³ ·g ⁻¹]
KIT-6-80	/	8.45 / -	20.70 / -	7.0 / -	3.19 / -	802	0.998	0.028
PT-K-80-14-22	10 min	8.06 / -	19.74 / -	6.7 / -	3.04 / -	687	0.845	-
PT-K-80-14-33	20 min	8.11 / -	19.87 / -	6.7 / 3.2–3.9	3.07 / -	758	0.793	-
PT-K-80-14-63	40 min	8.14 / -	19.94 / -	6.7 / 3.7	3.10 / -	891	0.792	-
PT-K-80-14-72	60 min	8.11 / -	19.87 / -	6.7 / 3.7	3.07 / -	926	0.756	-
PT-K-80-14-80	90 min	8.08 / -	19.79 / -	6.6 / 3.7	3.10 / -	965	0.743	-
PT-K-80-15-90	3 h	8.19 / -	20.06 / -	- / 3.8	- / -	995	0.721	-
PT-K-80-14-95	6 h	- / -	- / -	- / 3.8	- / -	1065	0.785	-
PT-K-80-14-97	24 h	- / 3.93	- / 4.54	- / 3.8	- / 0.74	1107	0.805	-
PT-K-80-14-96	7 d	- / 3.89	- / 4.49	- / 3.8	- / 0.69	1125	0.880	-
MCM-41-C ₁₄	/	- / 3.65	- / 4.21	- / 3.7	- / 0.51	1064	0.842	-

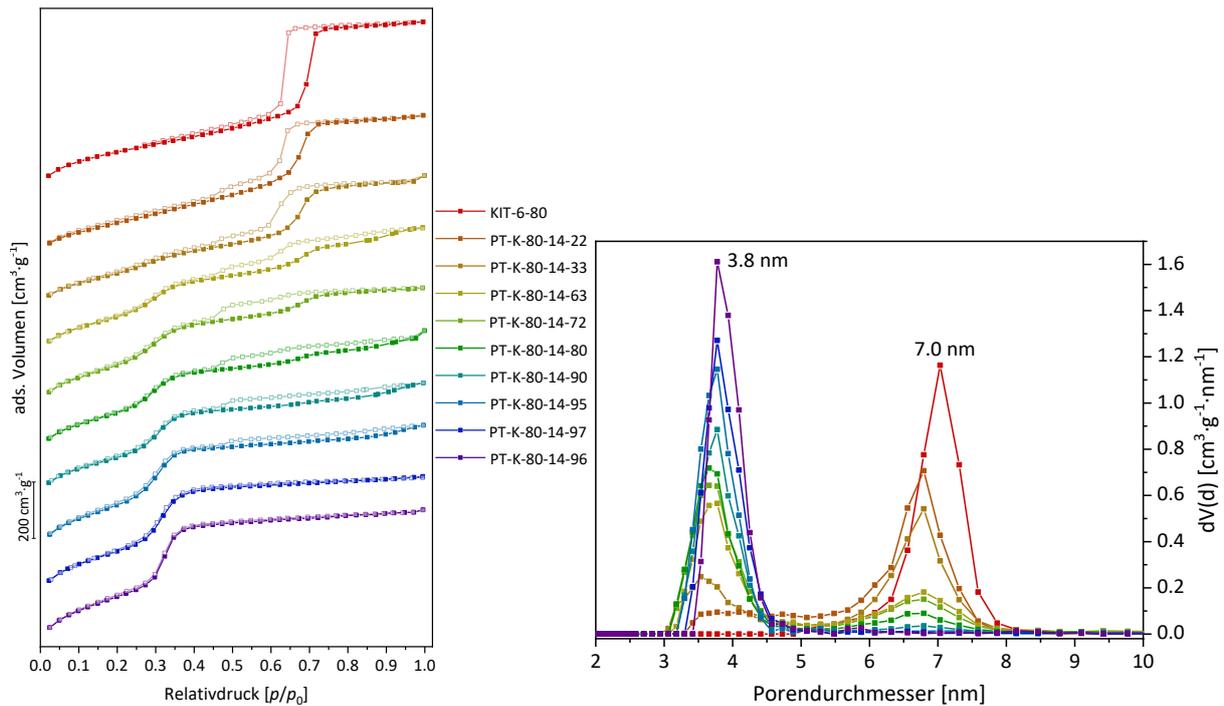


Abbildung 10.10: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von KIT-6-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0,08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_{14}\text{TAB}$) transformierten Materialien (PT-K-80-14-22 bis PT-K-80-14-96).

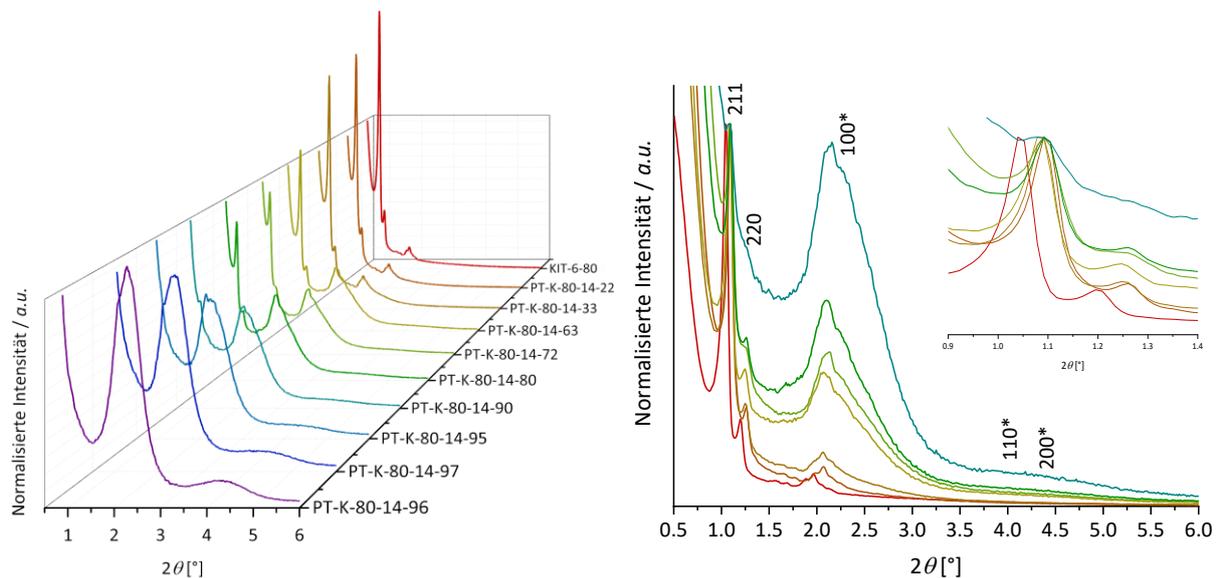


Abbildung 10.11: PXRDs von KIT-6-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0,08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_{14}\text{TAB}$) transformierten Materialien (PT-K-80-14-22 bis PT-K-80-14-96) in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (220)-Reflex (links) und auf den (211)-Reflex (rechts) der KIT-6-Phase. Der Einschub zeigt die Verschiebung des (211)-Reflexes mit zunehmendem Transformationsgrad der Materialien. Die Reflexe, die der MCM-41-Phase zugeordnet sind, sind mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet.

Tabelle 10.8: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD und N₂-Physisorption von KIT-6-80, MCM-41-C₁₈ und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₈TAB) transformierten Materialien (PT-K-80-18-26 bis PT-K-80-18-95).

Probenbezeichnung	Transformationszeit	d_{211}/d_{100}^* [nm]	a_{211}/a_{100}^* [nm]	D_{KIT}/D_{MCM} [nm]	h_{KIT}/h_{MCM} [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{Pore} [cm ³ ·g ⁻¹]	V_{Mikro} [cm ³ ·g ⁻¹]
KIT-6-80	/	8.45 / -	20.70 / -	7.0 / -	3.19 / -	802	0.998	0.028
PT-K-80-18-26	10 min	8.03 / -	19.67 / -	7.1 / 4.3–5.1	2.81 / -	516	0.699	-
PT-K-80-18-46	20 min	8.19 / -	20.06 / -	6.5–8.8 / 4.5	3.24–2.09 / -	595	0.742	-
PT-K-80-18-66	40 min	- / -	- / -	- / 4.4	- / -	609	0.780	-
PT-K-80-18-72	60 min	8.31 / -	20.36 / -	- / 4.4	- / -	657	0.832	-
PT-K-80-18-79	90 min	- / -	- / -	- / 4.3	- / -	668	0.820	-
PT-K-80-18-85	3 h	- / -	- / -	- / 4.4	- / -	699	0.828	-
PT-K-80-18-92	6 h	- / 4.13	- / 4.77	- / 4.3	- / 0.47	777	0.850	-
PT-K-80-18-97	24 h	- / 4.01	- / 4.63	- / 4.3	- / 0.33	918	0.916	-
PT-K-80-18-95	7 d	- / 4.11	- / 4.75	- / 4.4	- / 0.35	975	0.954	-
MCM-41-C ₁₈	/	- / 4.40	- / 5.08	- / 4.4	- / 0.68	777	0.813	-

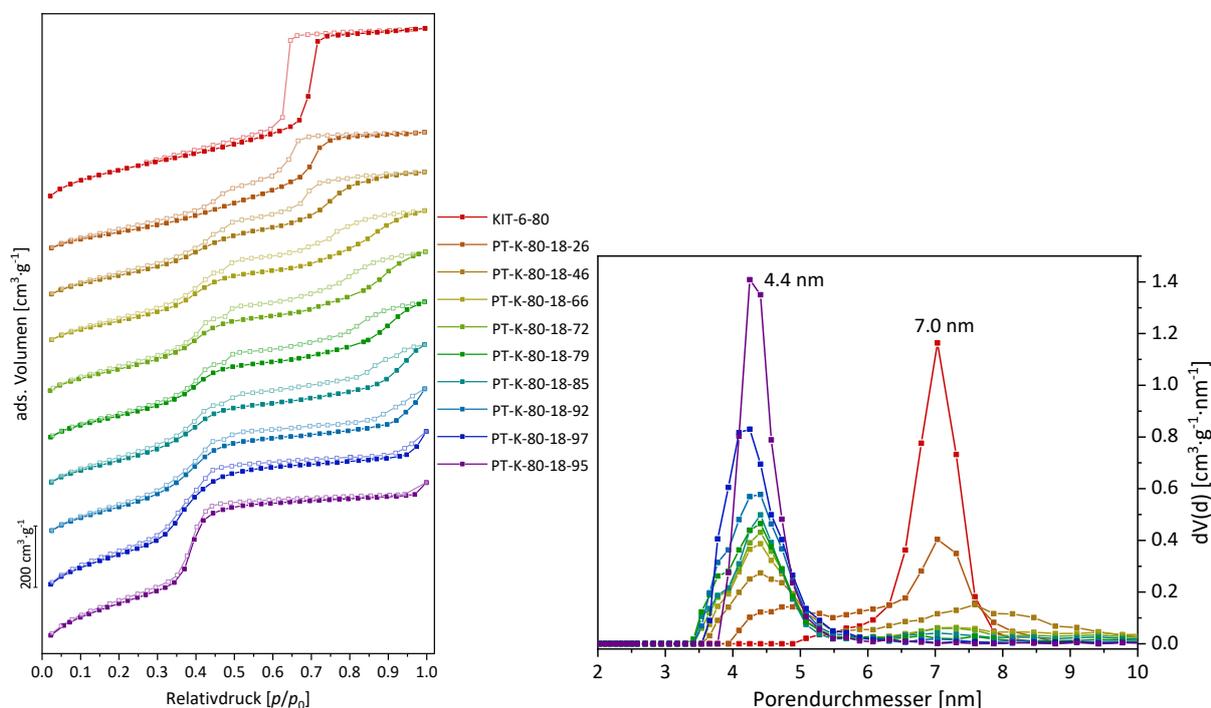


Abbildung 10.12: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N₂ at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von KIT-6-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₈TAB) transformierten Materialien (PT-K-80-18-26 bis PT-K-80-18-95).

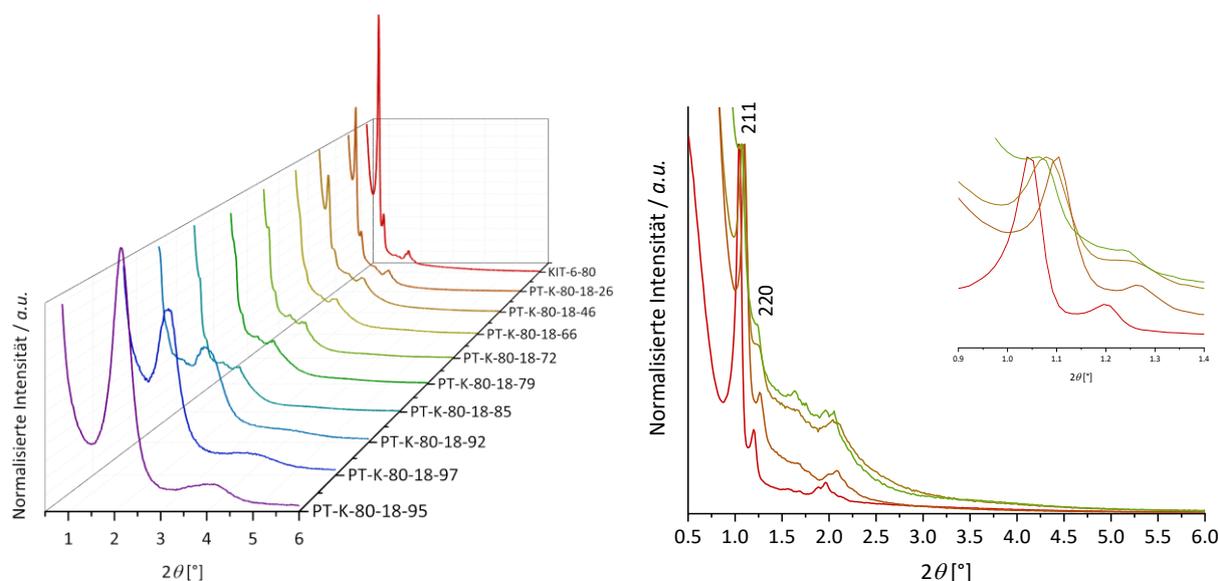


Abbildung 10.13: PXRDs von KIT-6-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$, $0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{C}_{18}\text{TAB}$) transformierten Materialien (PT-K-80-18-26 bis PT-K-80-18-95) in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (220)-Reflex (links) und auf den (211)-Reflex (rechts) der KIT-6-Phase. Der Einschub zeigt die Verschiebung des (211)-Reflexes mit zunehmendem Transformationsgrad der Materialien.

10.2.5 PT-KIT-6: Variation des Mesoporendurchmessers von KIT-6

Tabelle 10.9: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD und N_2 -Physisorption von KIT-6-100, MCM-41- C_{16}^* und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$, $0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{C}_{16}\text{TAB}$) transformierten Materialien (PT-K-100-16-25* bis PT-K-100-16-97*).

Probenbezeichnung	Transformationszeit	$d_{211}/$ d_{100}^* [nm]	$a_{211}/$ a_{100}^* [nm]	$D_{\text{KIT}}/$ D_{MCM} [nm]	$h_{\text{KIT}}/$ h_{MCM} [nm]	S_{BET} [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$]	V_{Pore} [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$]	V_{Mikro} [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$]
KIT-6-100	/	8.77 / -	21.48 / -	8.2 / -	2.85 / -	819	1.22	0.031
PT-K-100-16-25*	10 min	8.40 / -	20.58 / -	7.2 / 3.2–4.6	3.05 / -	753	0.943	-
PT-K-100-16-35*	20 min	8.65 / -	21.19 / -	- / 3.8	- / -	825	0.884	-
PT-K-100-16-55*	40 min	- / -	- / -	- / 3.9	- / -	877	0.946	-
PT-K-100-16-61*	60 min	- / -	- / -	- / 4.0	- / -	907	0.965	-
PT-K-100-16-73*	90 min	- / -	- / -	- / 3.9	- / -	972	0.974	-
PT-K-100-16-85*	3 h	- / 4.30	- / 4.97	- / 4.0	- / 0.97	884	1.03	-
PT-K-100-16-93*	6 h	- / 4.21	- / 4.86	- / 3.9	- / 0.96	691	0.889	-
PT-K-100-16-98*	24 h	- / 4.19	- / 4.84	- / 4.1	- / 0.74	1027	0.942	-
PT-K-100-16-97*	7 d	- / 4.03	- / 4.65	- / 4.1	- / 0.55	1070	0.921	-
MCM-41- C_{16}^*	/	- / 4.19	- / 4.84	- / 4.3	- / 0.54	1026	0.959	-

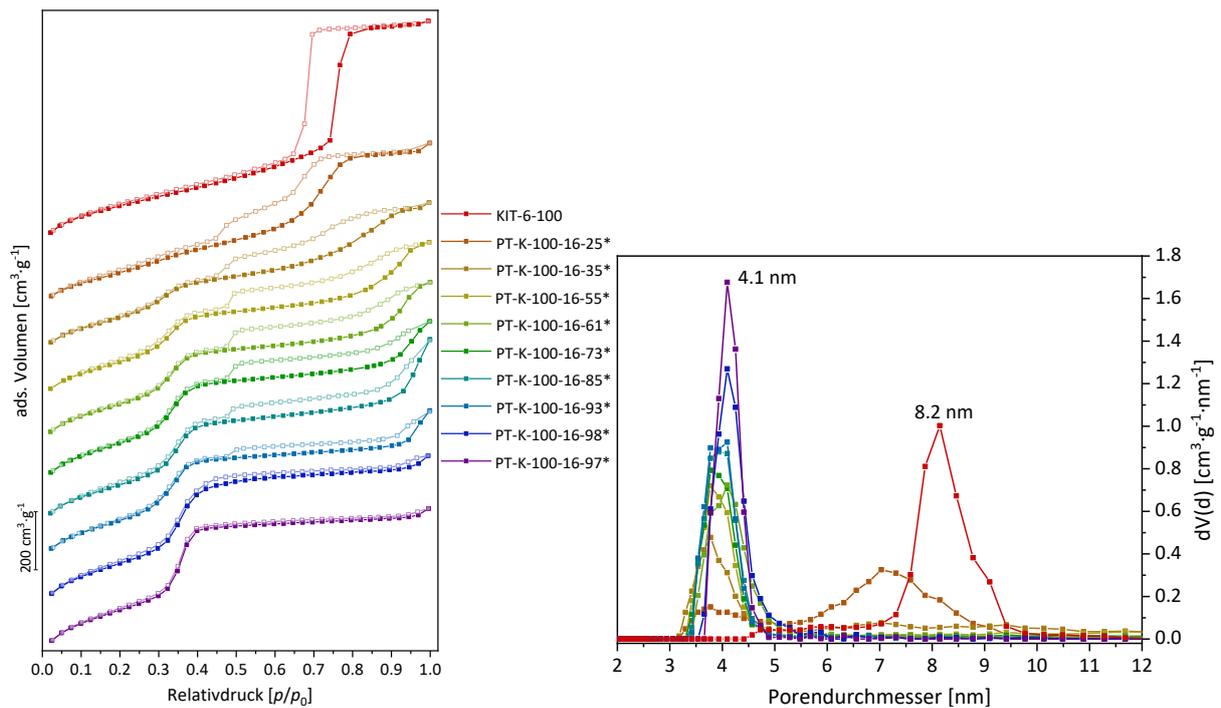


Abbildung 10.14: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von KIT-6-100 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0,08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0,103 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_{16}\text{TAB}$) transformierten Materialien (PT-K-100-16-25* bis PT-K-100-16-97*).

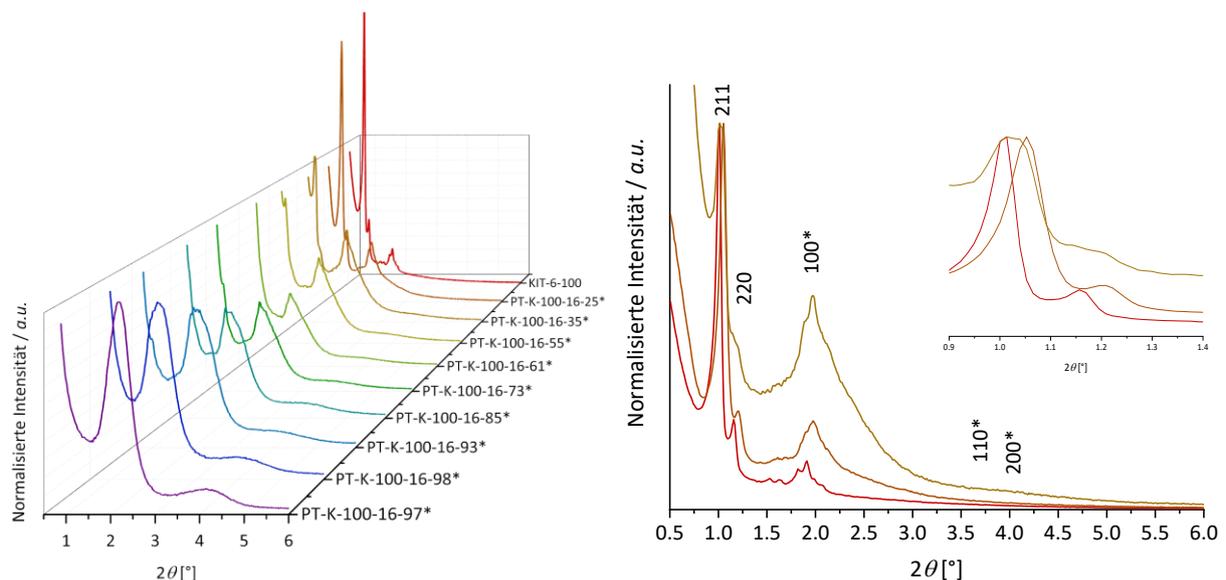


Abbildung 10.15: PXRDs von KIT-6-100 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume transformierten Materialien (PT-K-100-16-25* bis PT-K-100-16-97*) in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (220)-Reflex (links) und auf den (211)-Reflex (rechts) der KIT-6-Phase. Der Einschub zeigt die Verschiebung des (211)-Reflexes mit zunehmendem Transformationsgrad der Materialien. Die Reflexe, die der MCM-41-Phase zugeordnet sind, sind mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet.

Tabelle 10.10: Zusammenfassung der porösen Eigenschaften aus PXRD und N₂-Physisorption von KIT-6-120, MCM-41-C₁₆* und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₆TAB) transformierten Materialien (PT-K-120-16-7* bis PT-K-120-16-95*).

Probenbezeichnung	Transformationszeit	d_{211}/d_{100}^* [nm]	a_{211}/a_{100}^* [nm]	D_{KIT}/D_{MCM} [nm]	h_{KIT}/h_{MCM} [nm]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{Pore} [cm ³ ·g ⁻¹]	V_{Mikro} [cm ³ ·g ⁻¹]
KIT-6-120	/	9.12 / -	22.34 / -	8.9 / -	2.78 / -	664	1.32	-
PT-K-120-16-7*	10 min	8.79 / -	21.53 / -	8.4 / -	2.76 / -	639	1.25	-
PT-K-120-16-19*	20 min	8.66 / -	21.21 / -	6.8–9.1 / 4.2	3.46–2.31 / -	730	1.16	-
PT-K-120-16-41*	40 min	8.83 / -	21.63 / -	6.8–9.1 / 4.2	3.60–2.45 / -	836	1.18	-
PT-K-120-16-56*	60 min	8.70 / -	21.31 / -	6.8–9.1 / 4.1	3.49–2.34 / -	821	1.09	-
PT-K-120-16-64*	90 min	8.77 / -	21.48 / -	6.8–9.1 / 4.1	3.55–2.40 / -	857	1.05	-
PT-K-120-16-78*	3 h	9.06 / -	22.19 / -	- / 4.0	- / -	895	0.950	-
PT-K-120-16-90*	6 h	- / 4.21	- / 4.86	- / 4.1	- / 0.76	944	0.911	-
PT-K-120-16-96*	24 h	- / 4.20	- / 4.85	- / 4.2	- / 0.65	1029	1.00	-
PT-K-120-16-95*	7 d	- / 4.16	- / 4.80	- / 4.3	- / 0.50	1026	1.01	-
MCM-41-C ₁₆ *	/	- / 4.19	- / 4.84	- / 4.3	- / 0.54	1026	0.959	-

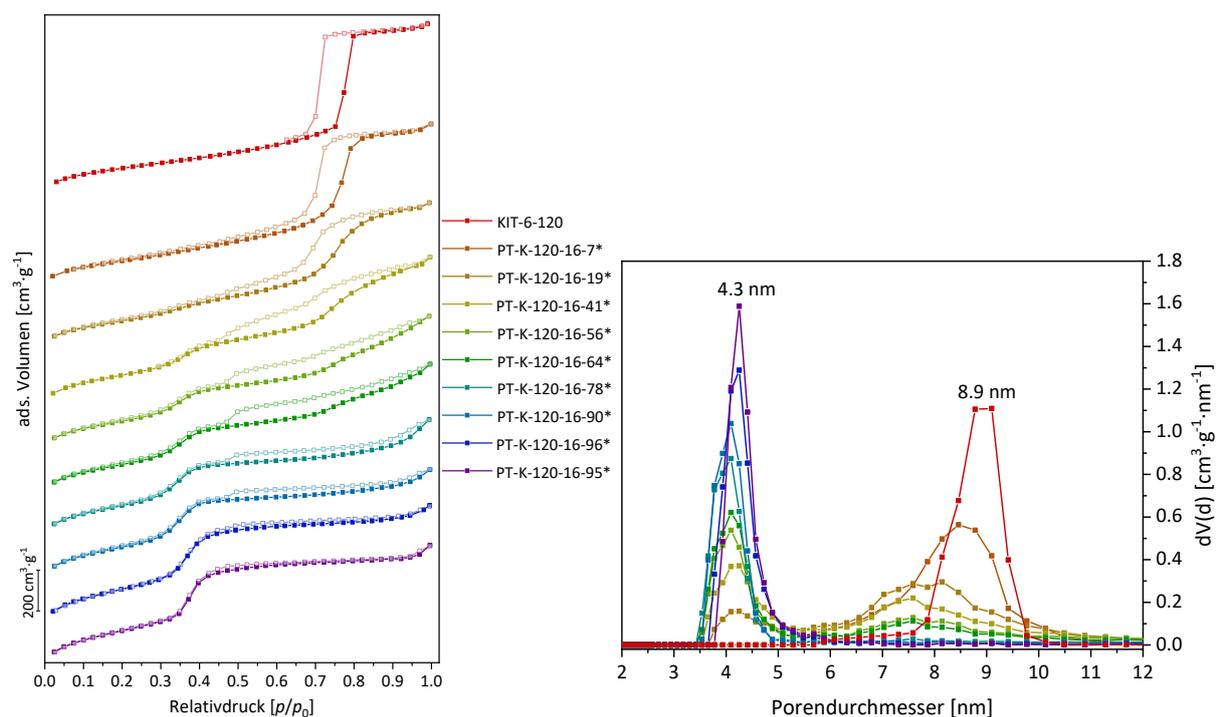


Abbildung 10.16: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N₂ at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von KIT-6-120 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₆TAB) transformierten Materialien (PT-K-120-16-7* bis PT-K-120-16-95*).

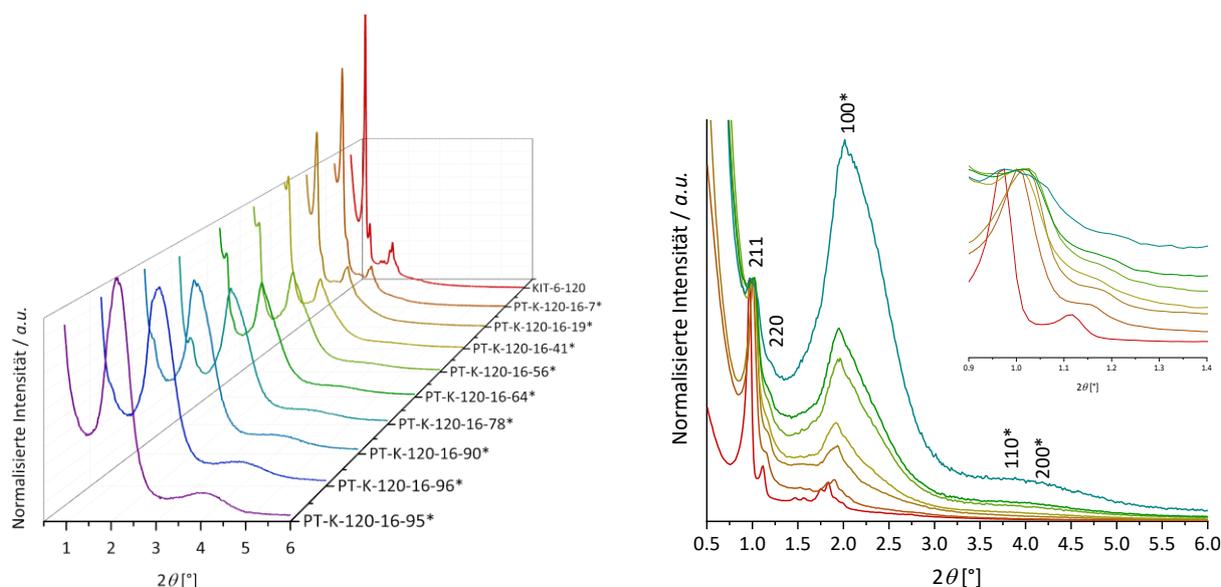


Abbildung 10.17: PXRDs von KIT-6-120 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume transformierten Materialien (PT-K-120-16-7* bis PT-K-120-16-95*) in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (220)-Reflex (links) und auf den (211)-Reflex (rechts) der KIT-6-Phase. Der Einschub zeigt die Verschiebung des (211)-Reflexes mit zunehmendem Transformationsgrad der Materialien. Die Reflexe, die der MCM-41-Phase zugeordnet sind, sind mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet.

10.2.6 Kohlenstoffreplikate aus SBA-15, MCM-41 und den physikalischen Mischungen

Tabelle 10.11: Übersicht der Millerschen Indizes (hkl), Reflexlagen (Pos.) und d -Werte der Reflexe aus den PXRDs von MCM-41-C₁₆*, SBA-15-80 und ihren physikalischen Mischungen (SBA-25-MCM-75 bis SBA-75-MCM-25). Die PXRDs wurden mit Cu_{Kα}-Röntgenstrahlung aufgezeichnet.

(hkl)	MCM-41-C ₁₆ *		SBA-25-MCM-75		SBA-50-MCM-50		SBA-75-MCM-25		SBA-15-80	
	Pos. [° 2θ]	d -Wert [nm]	Pos. [° 2θ]	d -Wert [nm]	Pos. [° 2θ]	d -Wert [nm]	Pos. [° 2θ]	d -Wert [nm]	Pos. [° 2θ]	d -Wert [nm]
(100)	-	-	1.01	8.74	1.00	8.80	1.00	8.82	0.994	8.88
(110)	-	-	1.71	5.16	1.71	5.17	1.71	5.18	1.70	5.19
(200)	-	-	-	-	1.95	4.52	1.96	4.50	1.95	4.52
(210)	-	-	-	-	-	-	2.94	3.00	2.91	3.04
(300)	-	-	-	-	-	-	-	-	3.34	2.65

<i>(hkl)</i>	MCM-41-C ₁₆ *		SBA-25-MCM-75		SBA-50-MCM-50		SBA-75-MCM-25		SBA-15-80	
	Pos. [° 2θ]	<i>d</i> -Wert [nm]	Pos. [° 2θ]	<i>d</i> -Wert [nm]	Pos. [° 2θ]	<i>d</i> -Wert [nm]	Pos. [° 2θ]	<i>d</i> -Wert [nm]	Pos. [° 2θ]	<i>d</i> -Wert [nm]
(100*)	2.11	4.19	2.15	4.12	2.14	4.12	2.14	4.13	-	-
(110*)	3.64	2.43	3.68	2.40	3.67	2.41	3.67	2.41	-	-
(200*)	4.21	2.10	4.25	2.08	4.23	2.09	4.23	2.09	-	-
(210*)	5.55	1.59	5.58	1.58	5.58	1.58	5.58	1.58	-	-
(300*)	6.37	1.39	6.35	1.39	6.35	1.39	-	-	-	-

Tabelle 10.12: Übersicht der Millerschen Indizes (*hkl*), Reflexlagen (Pos.) und *d*-Werte der Reflexe aus den PXRDs von C-MCM-41-16, C-SBA-15-80 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen (C-SBA-25-MCM-75 bis C-SBA-75-MCM-25). Die PXRDs wurden mit Cu_{Kα}-Röntgenstrahlung aufgezeichnet.

<i>(hkl)</i>	C-MCM-41-16		C-SBA-25-MCM-75		C-SBA-50-MCM-50		C-SBA-75-MCM-25		C-SBA-15-80	
	Pos. [° 2θ]	<i>d</i> -Wert [nm]	Pos. [° 2θ]	<i>d</i> -Wert [nm]	Pos. [° 2θ]	<i>d</i> -Wert [nm]	Pos. [° 2θ]	<i>d</i> -Wert [nm]	Pos. [° 2θ]	<i>d</i> -Wert [nm]
(100)	-	-	1.10	8.00	1.12	7.90	1.13	7.81	1.12	7.90
(110)	-	-	-	-	1.91	4.62	1.94	4.56	1.90	4.66
(200)	-	-	2.18	4.05	2.22	3.99	2.24	3.94	2.21	4.00
(210)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(300)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

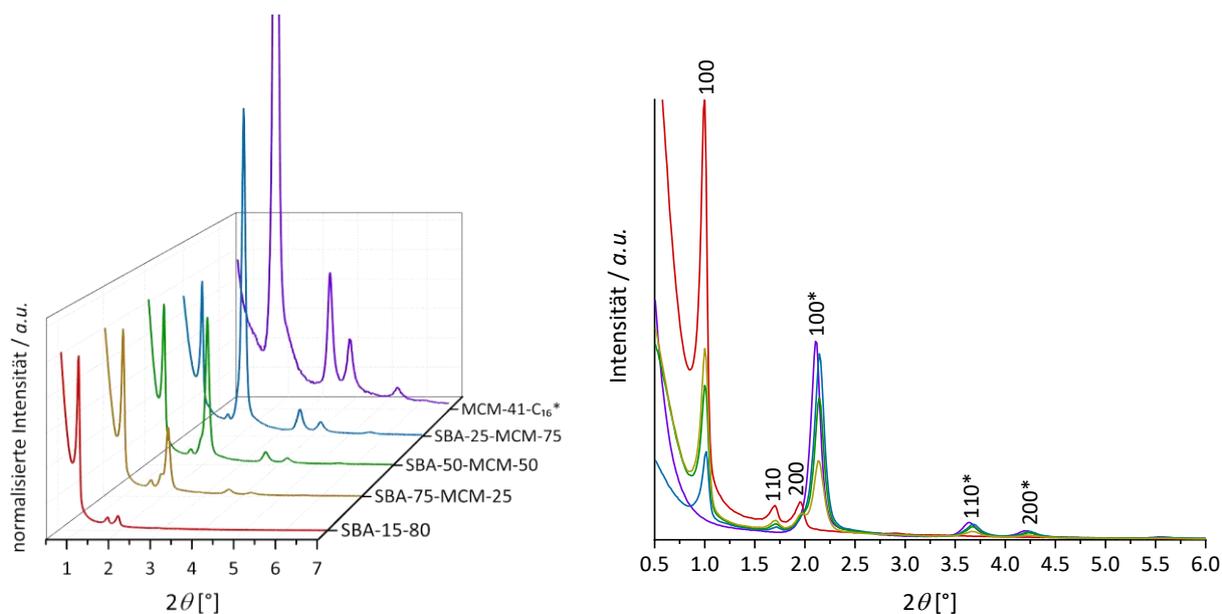


Abbildung 10.18: PXRDs von SBA-15-80, MCM-41-C₁₆* und den physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen (SBA-25-MCM-75 bis SBA-75-MCM-25) in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (100)-Reflex der SBA-15-Phase (links) und in nicht-normierter Darstellung der Ordinate (rechts). Die Reflexe, die der MCM-41-Phase zugeordnet sind, sind mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet.

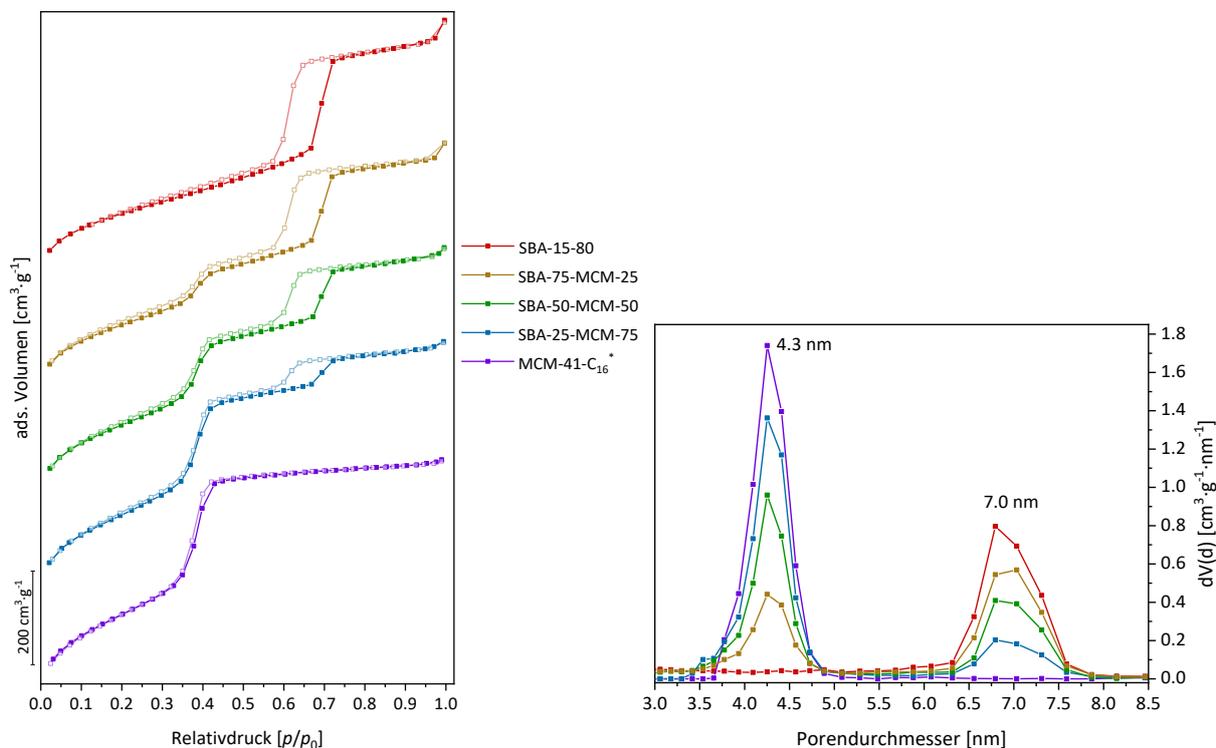


Abbildung 10.19: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von SBA-15-80, MCM-41-C₁₆* und den physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen (SBA-25-MCM-75 bis SBA-75-MCM-25).

Tabelle 10.13: Übersicht der prozentualen Anpassungsfehler aus der Auswertung der Porengrößenverteilungen von C-SBA-15-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen (C-SBA-25-MCM-75 bis C-SBA-75-MCM-25) mit verschiedenen DFT-Kernen.

Kernel	Anpassungsfehler [%]				
	C-SBA-15-80	C-SBA-75-MCM-25	C-SBA-50-MCM-50	C-SBA-25-MCM-75	C-MCM-41-16
<i>N₂ at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)</i>	0.57	0.42	0.45	0.53	0.55
<i>N₂ at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT equilibrium model)</i>	0.56	0.44	0.44	0.49	0.50
<i>N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)</i>	0.54	0.35	0.28	0.25	0.16
<i>N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT equilibrium model)</i>	0.53	0.38	0.31	0.27	0.18
<i>N₂ at 77 K on carbon (slit pore, QSDFT equilibrium model)</i>	0.95	0.58	0.64	0.78	0.41
<i>CO₂ at 273 K on carbon (slit pore, NLDFT adsorption branch)</i>	0.32	0.31	0.30	0.31	0.33
Kombination 1:					
<i>CO₂-HS-2D-NLDFT (slit pore, NLDFT adsorption branch) & carbon-N₂-77, HS-cylinder-2D (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)</i>	0.47	0.34	0.31	0.38	0.37
Kombination 2:					
<i>CO₂-HS-2D-NLDFT (slit pore, NLDFT adsorption branch) & carbon-N₂-77, HS-2D (slit pore, NLDFT adsorption branch)</i>	0.20	0.19	0.16	0.18	0.20

10.2.7 Kohlenstoffreplikate aus KIT-6, MCM-41 und den physikalischen Mischungen

Tabelle 10.14: Übersicht der Millerschen Indizes (hkl), Reflexlagen (Pos.) und d -Werte der Reflexe aus den PXRDs von MCM-41-C₁₆^{*}, KIT-6-80 und ihren physikalischen Mischungen (KIT-25-MCM-75 bis KIT-75-MCM-25). Die PXRDs wurden mit Cu_{K α} -Röntgenstrahlung auf-gezeichnet.

(hkl)	MCM-41-C ₁₆ [*]		KIT-25-MCM-75		KIT-50-MCM-50		KIT-75-MCM-25		KIT-6-80	
	Pos. [° 2 θ]	d -Wert [nm]	Pos. [° 2 θ]	d -Wert [nm]	Pos. [° 2 θ]	d -Wert [nm]	Pos. [° 2 θ]	d -Wert [nm]	Pos. [° 2 θ]	d -Wert [nm]
(211)	-	-	1.04	8.44	1.03	8.60	1.03	8.54	1.03	8.59
(220)	-	-	1.21	7.33	1.18	7.52	1.19	7.44	1.18	7.46
(321)	-	-	-	-	1.55	5.69	1.57	5.63	1.56	5.66
(400)	-	-	-	-	1.66	5.34	1.68	5.27	1.67	5.28
(420)	-	-	-	-	1.87	4.71	1.87	4.71	1.88	4.71
(332)	-	-	-	-	1.95	4.53	1.97	4.49	1.96	4.52
(422)	-	-	-	-	-	-	-	-	2.05	4.30
(431)	-	-	-	-	-	-	-	-	2.13	4.14
(100 [*])	2.11	4.19	2.12	4.16	2.11	4.19	2.12	4.18	-	-
(110 [*])	3.64	2.43	3.65	2.42	3.64	2.43	3.65	2.42	-	-
(200 [*])	4.21	2.10	4.22	2.09	4.20	2.10	4.21	2.10	-	-
(210 [*])	5.55	1.59	5.56	1.59	5.56	1.59	5.56	1.59	-	-
(300 [*])	6.37	1.39	-	-	-	-	-	-	-	-

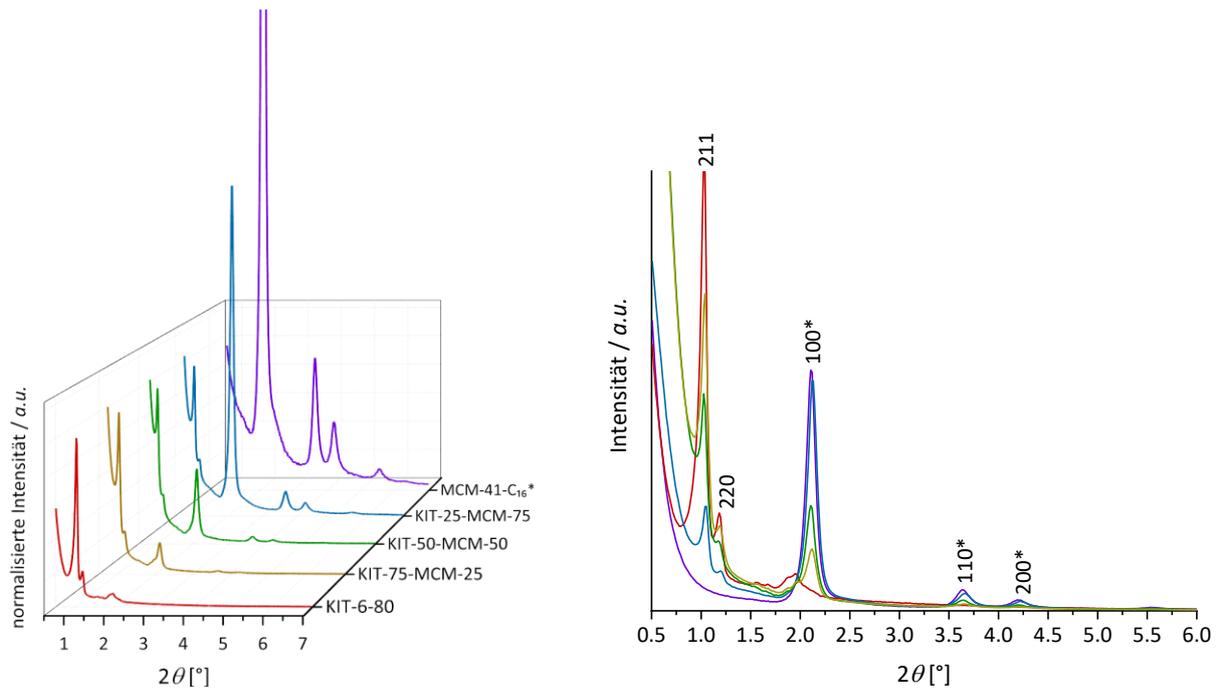


Abbildung 10.20: PXRDs von KIT-6-80, MCM-41-C₁₆* und den physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen (KIT-25-MCM-75 bis KIT-75-MCM-25) in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (211)-Reflex der KIT-6-Phase (links) und in nicht-normierter Darstellung der Ordinate (rechts). Die Reflexe, die der MCM-41-Phase zugeordnet sind, sind mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet.

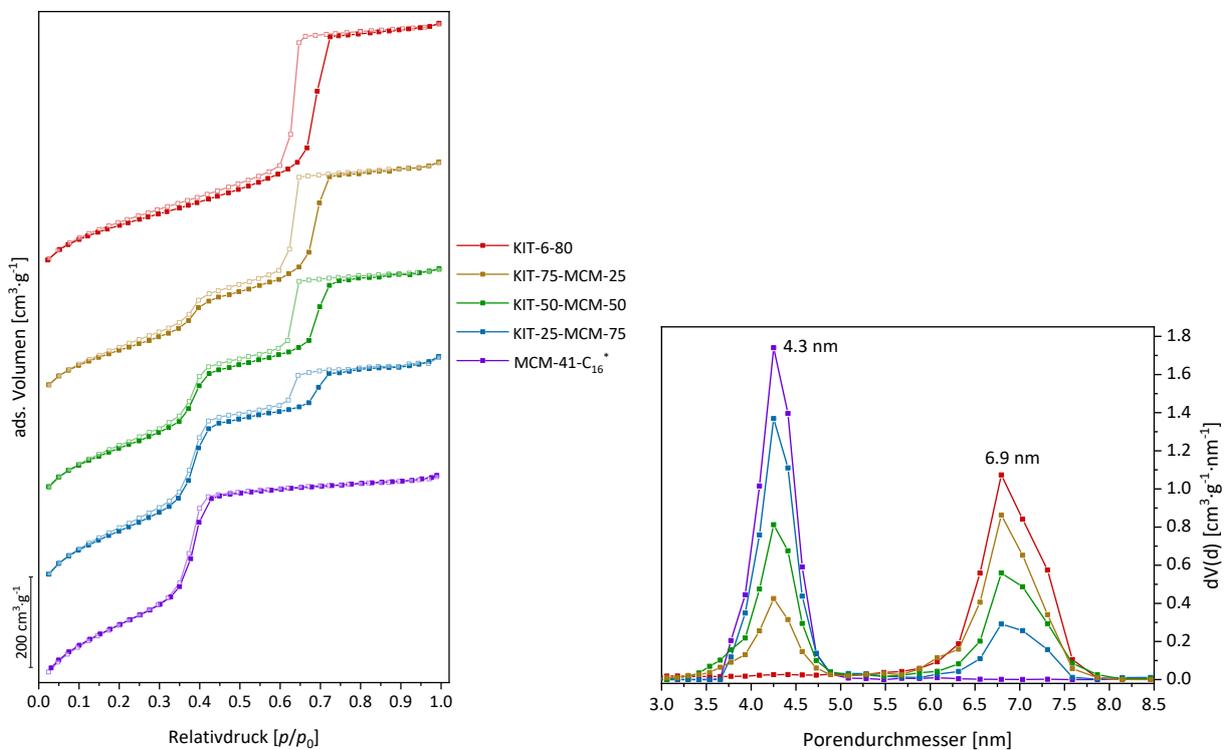


Abbildung 10.21: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von KIT-6-80, MCM-41-C₁₆* und den physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen (KIT-25-MCM-75 bis KIT-75-MCM-25).

Tabelle 10.15: Übersicht der Millerschen Indizes (hkl), Reflexlagen (Pos.) und d -Werte der Reflexe aus den PXRDs von C-MCM-41-16, C-KIT-6-80 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen (C-KIT-25-MCM-75 bis C-KIT-75-MCM-25). Die PXRDs wurden mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Röntgenstrahlung aufgezeichnet.

(hkl)	C-MCM-41-16		C-KIT-25-MCM-75		C-KIT-50-MCM-50		C-KIT-75-MCM-25		C-KIT-6-80	
	Pos. [° 2 θ]	d -Wert [nm]								
(211)	-	-	1.17	7.53	1.16	7.62	1.16	7.64	1.16	7.60
(220)	-	-	1.35	6.55	1.32	6.68	1.33	6.65	1.34	6.60
(321)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(400)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(420)	-	-	-	-	2.11	4.19	-	-	2.11	4.19
(332)	-	-	-	-	2.19	4.03	-	-	2.20	4.01
(422)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(431)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 10.16: Übersicht der prozentualen Anpassungsfehler aus der Auswertung der Porengrößenverteilungen von C-KIT-6-80, C-MCM-41-16 und den Kohlenstoffreplikaten der physikalischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen beider Silica-Phasen (C-KIT-25-MCM-75 bis C-KIT-75-MCM-25) mit verschiedenen DFT-Kerneln.

Kernel	Anpassungsfehler [%]				
	C-KIT-6-80	C-KIT-75-MCM-25	C-KIT-50-MCM-50	C-KIT-25-MCM-75	C-MCM-41-16
<i>N₂ at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)</i>	1.28	0.73	0.53	0.56	0.55
<i>N₂ at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT equilibrium model)</i>	1.03	0.67	0.53	0.54	0.50
<i>N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)</i>	1.26	0.68	0.37	0.27	0.16
<i>N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT equilibrium model)</i>	1.02	0.63	0.40	0.31	0.18
<i>N₂ at 77 K on carbon (slit pore, QSDFT equilibrium model)</i>	1.28	0.62	0.82	1.11	0.41
<i>CO₂ at 273 K on carbon (slit pore, NLDFT adsorption branch)</i>	0.32	0.31	0.30	0.32	0.33

Kernel	Anpassungsfehler [%]				
	C-KIT-6-80	C-KIT-75-MCM-25	C-KIT-50-MCM-50	C-KIT-25-MCM-75	C-MCM-41-16
Kombination 1: <i>CO₂-HS-2D-NLDFT (slit pore, NLDFT adsorption branch) & carbon-N₂-77, HS-cylinder-2D (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)</i>	0.53	0.29	0.28	0.40	0.37
Kombination 2: <i>CO₂-HS-2D-NLDFT (slit pore, NLDFT adsorption branch) & carbon-N₂-77, HS-2D (slit pore, NLDFT adsorption branch)</i>	0.34	0.19	0.17	0.24	0.20

10.2.8 Kohlenstoffreplikate aus pseudomorph transformierten Silica-Materialien

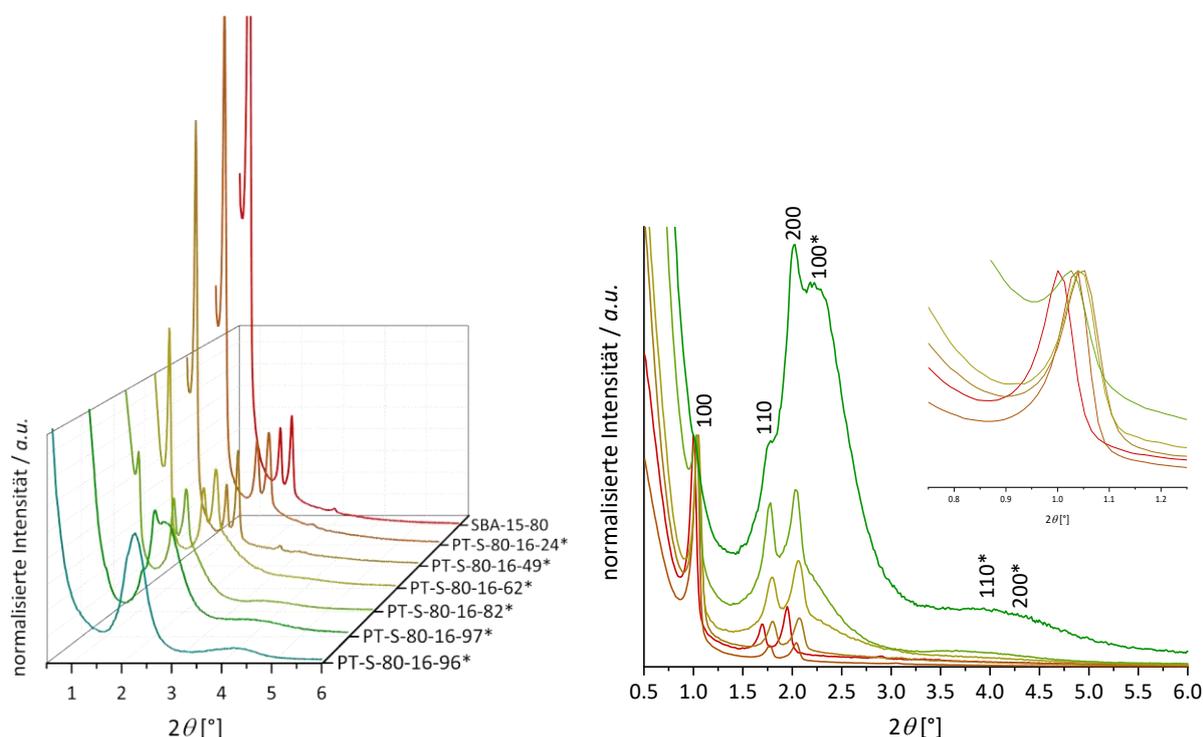


Abbildung 10.22: PXRDs von SBA-15-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.04 bzw. $0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH, $0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ C₁₆TAB) transformierten Materialien (PT-S-80-16-24* bis PT-S-80-16-96*) in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (200)-Reflex der SBA-15-Phase (links) und in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (100)-Reflex der SBA-15-Phase (rechts). Der Einschub zeigt die Verschiebung des (100)-Reflexes mit zunehmendem Transformationsgrad der Materialien. Die Reflexe, die der MCM-41-Phase zugeordnet sind, sind mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet.

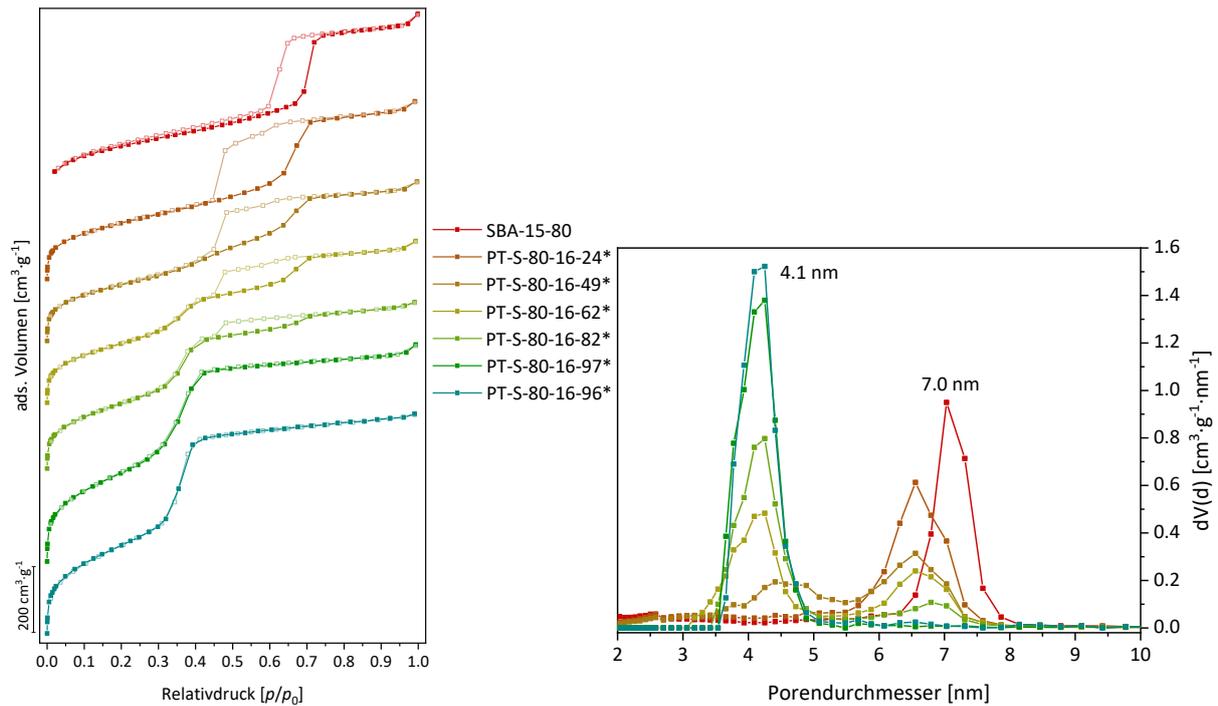


Abbildung 10.23: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von SBA-15-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.04 bzw. 0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₆TAB) transformierten Materialien (PT-S-80-16-24* bis PT-S-80-16-96*).

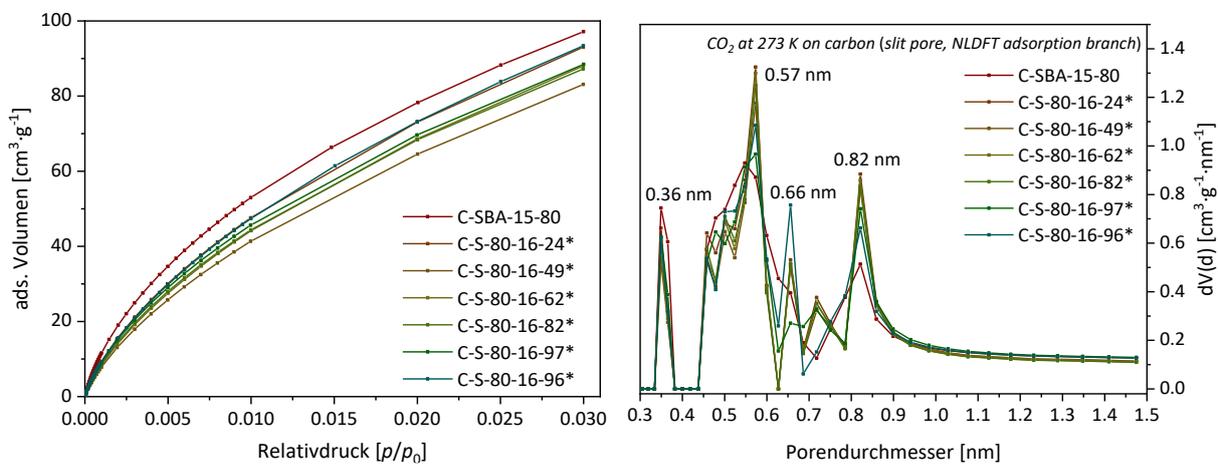


Abbildung 10.24: Kohlenstoffdioxid-Physisorptionsisothermen (273 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (CO_2 at 273 K on carbon (slit pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von C-SBA-15-80 und den Kohlenstoffreplikaten der bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.04 bzw. 0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₆TAB) transformierten Materialien (C-S-80-16-24* bis C-S-80-16-96*).

Tabelle 10.17: Übersicht der prozentualen Anpassungsfehler aus der Auswertung der Porengrößenverteilungen von C-SBA-15-80 und den Kohlenstoffreplikaten der bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung (0.04 bzw. 0.08 mol·L⁻¹ NaOH, 0.103 mol·L⁻¹ C₁₆TAB) transformierten Materialien (C-S-80-16-24* bis C-S-80-16-96*) mit verschiedenen DFT-Kerneln.

Kernel	Anpassungsfehler [%]						
	C-SBA-15-80	C-S-80-16-24*	C-S-80-16-49*	C-S-80-16-62*	C-S-80-16-82*	C-S-80-16-97*	C-S-80-16-96*
<i>N₂ at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)</i>	0.58	0.45	0.52	0.49	0.52	0.62	0.67
<i>N₂ at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT equilibrium model)</i>	0.61	0.46	0.53	0.52	0.54	0.61	0.71
<i>N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)</i>	0.57	0.33	0.37	0.31	0.30	0.28	0.37
<i>N₂ at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT equilibrium model)</i>	0.61	0.37	0.38	0.36	0.34	0.29	0.37
<i>N₂ at 77 K on carbon (slit pore, QSDFT equilibrium model)</i>	0.96	0.75	0.76	0.65	0.64	0.57	0.62
<i>CO₂ at 273 K on carbon (slit pore, NLDFT adsorption branch)</i>	0.48	0.18	0.16	0.17	0.17	0.14	0.40
Kombination 1: <i>CO₂-HS-2D-NLDFT (slit pore, NLDFT adsorption branch) & carbon-N₂-77, HS-cylinder-2D (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)</i>	0.43	0.50	0.54	0.56	0.52	0.47	0.76
Kombination 2: <i>CO₂-HS-2D-NLDFT (slit pore, NLDFT adsorption branch) & carbon-N₂-77, HS-2D (slit pore, NLDFT adsorption branch)</i>	0.17	0.19	0.19	0.20	0.20	0.20	0.22

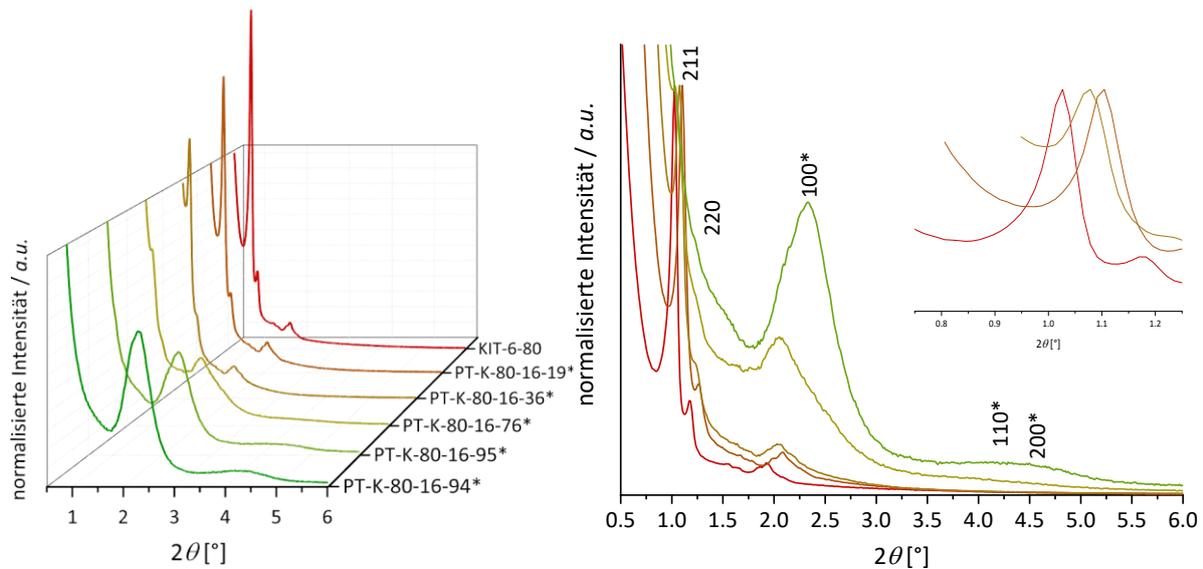


Abbildung 10.25: PXRDs von KIT-6-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_{16}\text{TAB}$) transformierten Materialien (PT-K-80-16-19* bis PT-K-80-16-94*) in normalisierter Darstellung der Ordinate auf den (220)-Reflex (links) und auf den (211)-Reflex (rechts) der KIT-6-Phase. Der Einschub zeigt die Verschiebung des (211)-Reflexes mit zunehmendem Transformationsgrad der Materialien. Die Reflexe, die der MCM-41-Phase zugeordnet sind, sind mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet.

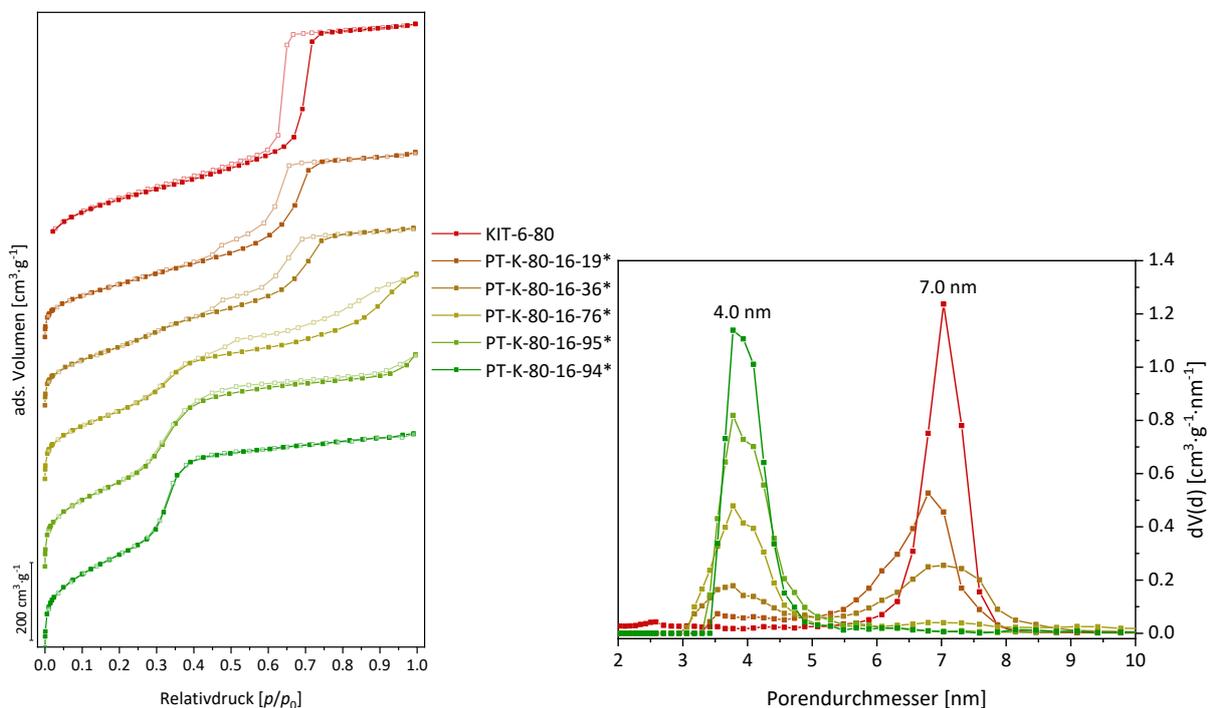


Abbildung 10.26: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (N_2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von KIT-6-80 und den bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0.103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_{16}\text{TAB}$) transformierten Materialien (PT-K-80-16-19* bis PT-K-80-16-94*).

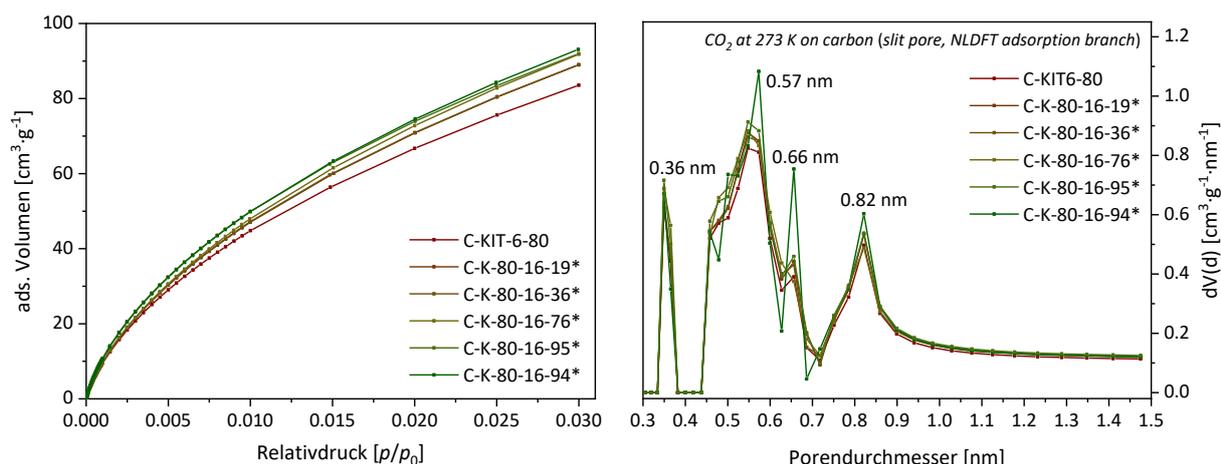


Abbildung 10.27: Kohlenstoffdioxid-Physisorptionsisothermen (273 K) (links) und dazugehörige Porengrößenverteilungen (CO_2 at 273 K on carbon (slit pore, NLDFT adsorption branch)) (rechts) von C-KIT-6-80 und den Kohlenstoffreplikaten der bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0,08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0,103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_{16}\text{TAB}$) transformierten Materialien (C-K-80-16-19* bis C-K-80-16-94*).

Tabelle 10.18: Übersicht der prozentualen Anpassungsfehler aus der Auswertung der Porengrößenverteilungen von C-KIT-6-80 und den Kohlenstoffreplikaten der bei 100 °C für verschiedene Zeiträume (10 Minuten bis 7 Tage) in basischer Tensidlösung ($0,08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $0,103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_{16}\text{TAB}$) transformierten Materialien (C-K-80-16-19* bis C-K-80-16-94*) mit verschiedenen DFT-Kerneln.

Kernel	Anpassungsfehler [%]					
	C-KIT-6-80	C-K-80-16-19*	C-K-80-16-36*	C-K-80-16-76*	C-K-80-16-95*	C-K-80-16-94*
N_2 at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)	1.28	0.74	0.36	0.36	0.52	0.48
N_2 at 77 K on carbon (cylindr. pore, QSDFT equilibrium model)	1.03	0.71	0.44	0.37	0.50	0.47
N_2 at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT adsorption branch)	1.26	0.74	0.31	0.22	0.23	0.26
N_2 at 77 K on carbon (slit/cylindr. pore, QSDFT equilibrium model)	1.02	0.72	0.40	0.32	0.25	0.27
N_2 at 77 K on carbon (slit pore, QSDFT equilibrium model)	1.28	1.01	0.82	0.68	0.53	0.57
CO_2 at 273 K on carbon (slit pore, NLDFT adsorption branch)	0.32	0.34	0.32	0.46	0.15	0.35
Kombination 1:						
CO_2 -HS-2D-NLDFT (slit pore, NLDFT adsorption branch) & carbon- N_2 -77, HS-cylinder-2D (cylindr. pore, NLDFT adsorption branch)	0.53	0.42	0.35	0.35	0.45	0.39
Kombination 2:						
CO_2 -HS-2D-NLDFT (slit pore, NLDFT adsorption branch) & carbon- N_2 -77, HS-2D (slit pore, NLDFT adsorption branch)	0.34	0.14	0.14	0.15	0.18	0.16