

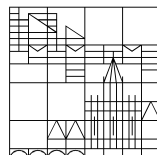
**Organofunktionalisierte und nichtfunktionalisierte Silikate  
mit maßgeschneiderten Porensystemen  
für die Anwendung zur Stofftrennung und Stoffspeicherung**

Dissertation zur Erlangung des  
akademischen Grades eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von  
Andreas Schachtschneider  
(geboren am 01.11.1986 in Sigmaringen)

an der

Universität  
Konstanz



Mathematisch-Naturwissenschaftliche Sektion  
Fachbereich Chemie

Tag der mündlichen Prüfung: 23.05.2017

1. Referent: Prof. Dr. S. Polarz

2. Referent: Prof. Dr. H. Cölfen

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. R. Winter







# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b> .....	<b>3</b>
2.1	Stand der Wissenschaft .....	3
2.1.1	Poröse Materialien .....	3
2.1.2	Postmodifizierung von Materialien über Klick-Reaktionen .....	21
2.1.3	Funktionelle Gradientenmaterialien .....	24
2.1.4	Industrielle Gewinnung, Speicherung und Transport von Chlor.....	26
2.1.5	Vorarbeiten.....	29
2.2	Analytische Methoden und wichtige Grundlagen.....	33
2.2.1	Untersuchung von porösen Festkörpern über Adsorption von Gasen.....	34
2.2.2	Untersuchung von porösen Festkörpern über Quecksilber-Intrusionsmessungen .....	46
2.2.3	Magic-Angle-Spinning Kernspinresonanzspektroskopie.....	47
2.2.4	Energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	49
<b>3</b>	<b>Motivation und Zielsetzung</b> .....	<b>50</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>55</b>
4.1	Maßgeschneiderte organofunktionalisierte Silikate als vielseitiger Zugang zu Materialien mit variabel einstellbarer chemischer Funktionalität.....	55
4.1.1	Synthese von Azid-funktionellen monolithischen Gelen mit definierter Form und Porosität .....	56
4.1.2	Postmodifizierung von Azid-funktionellen Gelen über die Kupfer-katalysierte Azid-Alkin Huisgen Cycloaddition (CuAAC) .....	66
4.1.3	Materialien mit funktionellen chemischen Gradienten.....	84
4.1.4	Materialien mit strukturellen Gradienten.....	91
4.1.5	Synthese von periodisch geordneten mesoporösen Organosilikaten (PMOs) des UKON-Typs.....	93

4.2	Maßgeschneiderte poröse Silikate für die Adsorption von Chlor.....	98
4.2.1	Identifizierung poröser Materialien mit ausreichender struktureller und chemischer Stabilität für die Adsorption von Chlor.....	99
4.2.2	Untersuchung der Bedingungen, Kapazitäten und Kinetiken der Adsorption von Chlor an porösen Materialien .....	113
4.2.3	Anpassung der porösen Materialmikrostruktur für optimierte Adsorption von Chlor .....	129
4.2.4	Chemische Anpassung von Material oder Materialoberfläche für optimierte Adsorption von Chlor .....	150
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>164</b>
<b>6</b>	<b>Experimenteller Anhang .....</b>	<b>172</b>
6.1	Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.1 .....	172
6.2	Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.2 .....	223
<b>7</b>	<b>Materialien und analytische Methoden .....</b>	<b>269</b>
<b>8</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>271</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>273</b>
	<b>Danksagung.....</b>	<b>283</b>

# 1 Einleitung

Die globale Erwärmung seit Beginn der Industrialisierung ist Gegenstand kontroverser Diskussionen. Es herrscht jedoch ein breiter Konsens, dass menschliche Einflüsse wie der enorme Verbrauch von Ressourcen und Energie und die damit verbundenen Emissionen sehr wahrscheinlich eine der wichtigsten Ursachen für die steigenden Temperaturen darstellen. Vor diesen Hintergrund werden bereits seit längerem international Anstrengungen unternommen, um die globale Erwärmung zu verlangsamen. Als Meilenstein ist hier das 1992 geschlossene Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen (United Nations Framework Convention on Climate Change, UNFCCC) zu nennen. Zentrale Ziele der Klimapolitik sind unter anderem die Reduktion von Energieverbrauch, dem Verbrauch von Ressourcen, sowie von Emissionen wie Treibhausgasen. Um die gesetzten Ziele zu erreichen, besteht ein Teilaspekt in der Optimierung technischer Prozesse. Effektivere Prozessführungen als heute könnten dabei nicht nur zur Einsparung von Energie, Ressourcen und Emissionen beitragen, sondern auch Kosten für die Prozesse reduzieren.

Die Trennung oder Speicherung von Stoffen stellt in diesem Zusammenhang ein spezielles Gebiet an Prozessen mit großer Bedeutung dar. Zum einen kommen sie industriell sehr weit verbreitet zum Einsatz, wie beispielweise in der Produktion, Lagerung und Transport von chemischen Verbindungen und allen Folgeprodukten. Zum anderen sind sie aber auch für Technologien für den breit gestreuten Einsatz in der Gesellschaft von Bedeutung. Als Beispiel für die Notwendigkeit effektiver Speicherung von Stoffen kann hier die aufkommende Verwendung der Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie genannt werden.

Um Stoffe effektiv trennen oder speichern zu können, wird unter anderem die Verwendung poröser Materialien verfolgt. Hierbei gibt es verschiedene Möglichkeiten inwiefern das poröse Material für Stofftrennung oder Speicherung genutzt werden kann. Eine Möglichkeit ist die Adsorption von Stoffen durch das poröse Material. Dies erlaubt sowohl den Einsatz zur Stoffspeicherung, als auch zur Stofftrennung wie beispielweise über Verfahren wie die Druckwechseladsorption. Eine Möglichkeit zur Trennung flüssiger Stoffe ist die selektive Adsorption im Material mit nachfolgender Trennung von Stoff und Stoffgemisch sowie Desorption der adsorbierten Substanz. Alternativ zur Adsorption von Stoffen durch das poröse Material können auch die Wechselwirkungen zwischen Stoffen und der großen Materialoberfläche in verschiedensten chromatographischen Verfahren genutzt werden. Eine

dritte wichtige Möglichkeit, die an dieser Stelle erwähnt werden soll, ist die Verwendung von porösen Materialien in Form von Membranen zur Stofftrennung. Alle genannten Verfahren besitzen dabei die Gemeinsamkeit, dass sich Stofftrennung oder Stoffspeicherung sowohl über die chemische Funktionalität als auch über die poröse Materialmikrostruktur beeinflussen lassen.

Problematisch bei der Verwendung poröser Materialien für die genannten Zwecke ist allerdings, dass effiziente Materialien oft nur sehr schwer oder gar nicht zugänglich sind. Unter „effizienten Materialien“ sind hier entsprechend der jeweiligen Verwendung Materialien beispielweise mit hoher Selektivität oder Kapazität zu verstehen. Dies resultiert aus dem häufig großen synthetischen Aufwand für die Materialien bzw. den speziellen Eigenschaften der jeweiligen konkreten Systeme. Dabei besteht eine Ursache für den großen synthetischen Aufwand darin, dass bis jetzt kein einfacher allgemeiner Zugang zu variabel chemisch funktionalisierbaren Materialien zur Verfügung steht. Als problematisch erweist sich zudem, dass die zum jetzigen Stand zugänglichen Materialien für die Adsorption von Stoffen häufig noch zu geringe Kapazitäten für effektive Nutzung zur Stoffspeicherung oder Stofftrennung aufweisen.

Unter der Vielzahl bekannter poröser Materialien nehmen poröse Silikate eine besondere Stellung ein. Zum einen erlauben sie über verschiedene Wege die Einführung organischer Gruppen zu sogenannten Hybridmaterialien. Zum anderen besteht für diese Materialien eine breite Basis an Vorarbeiten, die eine Kontrolle der porösen Materialmikrostruktur ermöglichen. Daher erscheinen die porösen Silikate als vielversprechend um sowohl Materialien mit maßgeschneiderter chemischer Funktionalität, als auch mit maßgeschneiderter Mikrostruktur erhalten zu können.

In dieser Arbeit werden nun die porösen Silikatmaterialien als Ausgangspunkt verwendet, um im ersten Teil den Zugang zu Materialien mit vielseitigen Möglichkeiten der chemischen Funktionalisierung zu ermöglichen. Im zweiten Teil wird die Synthese von Materialien mit maßgeschneiderter Mikrostruktur für die Adsorption und Speicherung von Chlor als Beispielverbindung verfolgt.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Stand der Wissenschaft

Dieser Abschnitt soll einen Überblick über den Stand der Wissenschaft geben, der den Ausgangspunkt für diese Arbeit darstellt. Da hier teilweise sehr umfangreiche Gebiete angesprochen werden, wird an dieser Stelle lediglich auf die für diese Arbeit wichtigsten Teilbereiche der Gebiete eingegangen.

Im ersten Abschnitt findet sich eine Einführung in das Gebiet der porösen Materialien. Hierbei wird auf jene Materialien genauer eingegangen, die in dieser Arbeit besprochen werden. Der nachfolgende Abschnitt beschäftigt sich mit der Verwendung der so genannten Klick-Chemie für die Modifizierung von Materialien, wobei der Fokus auf die Cu-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) gelegt wird. Darauf folgt eine Einführung in den Bereich der funktionellen Gradientenmaterialien (functional gradient materials, FGMs). Anschließend werden die industrielle Gewinnung, Speicherung und der Transport von Chlor betrachtet. Zuletzt folgt eine Erläuterung der in der Arbeitsgruppe und der vorhergehenden Masterarbeit erfolgten Vorarbeiten und vorhandenen Ergebnisse.

#### 2.1.1 Poröse Materialien

Vergleicht man die Eigenschaften eines Materials in kompakter Form mit den Eigenschaften desselben Materials in poröser Form, so sind erhebliche Unterschiede zu beobachten. Ursächlich hierfür ist das signifikant größere Verhältnis von Oberfläche zu Volumen im porösen Festkörper. An der Grenzfläche zwischen Material und Umgebung liegen teilweise nicht-gesättigte Bindungen oder nicht-erwiderte Wechselwirkungen vor, wodurch die Grenzfläche eine höhere Energie aufweist als das Innere des Materials. Poröse Materialien weisen daher eine höhere Wechselwirkung mit der Umgebung als das entsprechende kompakte Material auf. Andererseits folgt aus dieser Betrachtung auch, dass poröse Materialien einen energetisch metastabilen Zustand darstellen. Aus diesem Grund besitzen sie nur eine begrenzte Temperaturstabilität und neigen bei erhöhten Temperaturen zu strukturellen Änderungen. Als bekannte natürliche Vertreter poröser Materialien sind sicherlich Zeolithe zu nennen. Aktivkohle ist ein weiteres Beispiel für einen eindrucklichen Unterschied der Materialeigenschaften zwischen dem porösen Material und dem entsprechenden kompakten Material.

Neben der erhöhten Wechselwirkung mit der Umgebung durch die größere Oberfläche haben poröse Materialien wegen der vorliegenden Zwischenräume eine geringere Rohdichte. Zudem besteht die Möglichkeit, die Zwischenräume mit einem weiteren Material zu füllen um Hybridmaterialien zu erzeugen. Diese beiden Konzepte sind aus der Natur bekannt. Als Beispiele seien die Strukturen von Knochen und Gräsern oder die überragende mechanische Stabilität von Perlmutter als Folge einer Hybridstruktur aus  $\text{CaCO}_3$  und organischen Substanzen genannt.<sup>[1]</sup>

Eine Möglichkeit der Einteilung poröser Materialien ist die Unterscheidung nach der Größe der vorliegenden Poren. Entsprechend der Klassifizierung nach IUPAC werden Materialien, die Poren mit Porendurchmesser  $d_p < 1 \mu\text{m}$  aufweisen, als nanoporös bezeichnet. Dabei wird weitergehend zwischen Mikroporen ( $d_p < 2 \text{ nm}$ ), Mesoporen ( $2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$ ) und Makroporen ( $d_p > 50 \text{ nm}$ ) unterschieden. Entsprechend der vorliegenden Poren werden Materialien als mikro-, meso- oder makroporös bezeichnet.<sup>[2]</sup> In den letzten Jahren lag der Fokus der Forschung zunehmend auch auf Materialien die verschiedene Poren mehrerer unterschiedlicher Größen enthalten, den hierarchisch porösen Materialien.<sup>[3]</sup> Verwandt hierzu sind die Aerogelmaterialien, die aufgrund des Mechanismus der Materialbildung über einen Sol-Gel-Prozess eine breite statische Porengrößenverteilung aufweisen.<sup>[4]</sup> Materialien mit der Kombination von Poren unterschiedlicher Größe sind auch deshalb interessant, da gezeigt werden konnte, dass Massetransport in und aus dem Material durch die größeren Poren beschleunigt werden kann.<sup>[3, 5]</sup>

Alternativ können poröse Materialien auch nach der Substanz unterschieden werden, die das Materialnetzwerk aufbaut. Grundsätzlich gibt es eine nahezu unbegrenzte Vielfalt verschiedener Materialien. Besonders hervorzuheben sind jedoch die Zeolithe<sup>[3e, 6]</sup>, die Metal-Organic-Framework-Materialien (MOFs)<sup>[7]</sup> und porösen Silikate<sup>[8]</sup> sowie Organosilikate<sup>[9]</sup>, welche in den letzten Jahren im Fokus der Forschung standen. Darüber hinaus sind andere Metalloxide, Metalle, Legierungen, Kohlenstoffmaterialien, Polymere und weitere Verbindungen zu erwähnen.<sup>[10]</sup>

Ähnlich vielfältig wie die unterschiedlichen Gruppen porösen Materialien ist auch ihre Verwendung. Wichtige Verwendungsbereiche für poröse Materialien sind Katalyse, Adsorption von Stoffen, Chromatographie, Biomaterialien, medizinische Anwendungen wie

„drug-delivery“ sowie optoelektronische Anwendungen zum Beispiel in Solarzellen oder LEDs.<sup>[3a, 3c, 7e, 10a, 10b, 11]</sup>

Die Erzeugung poröser Materialien ist über viele verschiedene Wege möglich. Hierbei gibt es unterschiedliche Strategien, um Einfluss auf die Porenstruktur des gebildeten Materials zu nehmen. Allgemein folgen jedoch alle Syntheserouten dem Prinzip der Erzeugung eines heterogenen Systems. Nach der Bildung des Materials wird die zweite Phase durch Luft ersetzt, wodurch der poröse Festkörper erhalten wird.<sup>[12]</sup>

Um solch heterogene Systeme zu erzeugen, besteht eine Möglichkeit darin, das System beispielweise durch Aufschäumen von Reaktionsmischungen oder Schmelzen in einen heterogenen Zustand zu überführen.<sup>[12]</sup> Die Erzeugung zweier Phasen ist auch durch Phasentrennung während der Synthese möglich. Dies kann zum einen über spinodale Entmischung erreicht werden. Zum anderen führen auch Nukleation und Wachstum wie in Sol-Gel-Prozessen zur Bildung einer zweiten Phase.<sup>[3a, 12-13]</sup> Darüber hinaus kann auch durch molekulares Zusammenfügen von Baueinheiten ein heterogenes System erreicht werden. Als Beispiel können hier die bereits lange bekannten Zeolithe genannt werden, bei denen der Aufbau der hochgeordneten Materialstruktur aus so genannten Secondary Building Units zu Heterogenität der Reaktionsmischung führt. Über strukturdirektierende Substanzen kann Einfluss auf die während der Solvothermalsynthese gebildete Struktur und damit auf die Porengröße genommen werden.<sup>[3e, 6a, 12]</sup> Ähnlich verläuft die Ausbildung eines heterogenen Systems bei der Synthese von MOFs, wobei die Materialstruktur aus dem koordinativen Aufbau des Materials aus den Edukten resultiert.<sup>[7c, 7e, 12]</sup>

Neben den obigen Syntheserouten sind poröse Materialien auch unter Verwendung von so genannten Templaten zugänglich. Hierbei werden heterogene Systeme durch supramolekulare Selbstanordnung unter Beteiligung von Amphiphilen erzeugt („soft-templating“) oder Festkörper als Matrix für das neu gebildete Material verwendet („hard-templating“). Im Fall der Einbettung des Templates in den gebildeten Festkörper spricht man von einem Endo-Templat, während bei der Füllung eines starren Festkörpers von einem Exo-Templat gesprochen wird.<sup>[14]</sup> Analog zu obigen Syntheserouten wird der poröse Festkörper anschließend durch Entfernung der Templatphase erhalten. Insbesondere zur Synthese von Materialien mit definierter Porengröße oder geordnetem Porensystem wird häufig auf das Prinzip der Templating zurückgegriffen.<sup>[12]</sup> Je nach Syntheseroute treten unterschiedliche

Mechanismen für die Bildung der porösen Struktur auf. Die beiden Mechanismen des so genannten „Synergistic-co-assembly“ (SCA) sowie des „Nanocastings“ werden später anhand des Beispiels der Synthese mesoporöser Silikatmaterialien genauer erläutert.

Da die einzelnen Gruppen poröser Materialien teilweise sehr umfangreiche Gebiete darstellen, werden im Nachfolgenden nur die in dieser Arbeit zentral behandelten Materialien genauer besprochen. Für die weiteren porösen Materialien sei an dieser Stelle auf die jeweils angegebene Literatur verwiesen:

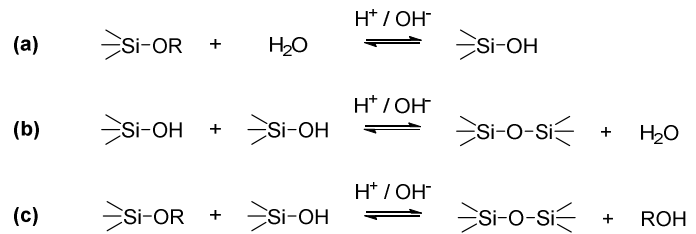
Poröses TiO<sub>2</sub> kann über verschiedene Wege hergestellt werden, wobei zumeist nasschemische Synthesen und Gasphasensynthesen verwendet werden.<sup>[15]</sup> Für ZnO sind poröse Materialien mit definierter poröser Struktur rar, während sich in der Literatur eine Vielzahl an Syntheserouten zu porösen Materialien mit eher undefinierten Strukturen findet.<sup>[16]</sup> Ein Beispiel für die Synthese von definiert mesoporösem ZnO ist die Route über hard-templating mit mesoporösem Kohlenstoff, welche auch in dieser Arbeit zur Verwendung kommt.<sup>[17]</sup> Die Synthese von porösem SnO<sub>2</sub> erfolgt wiederum üblicherweise über hydrothermale Synthese oder nasschemische Prozesse unter Verwendung von Templaten.<sup>[18]</sup> Als weitere Materialien sollen die porösen Kohlenstoffmaterialien erwähnt werden. Es existieren unterschiedliche Wege zur kontrollierten Synthese solcher Materialien, wobei vor allem hard-templating, soft-templating und die hydrothermale Verkohlung (hydrothermal carbonization) zu nennen sind.<sup>[19]</sup> Zuletzt soll auf poröse Metallfluoride verwiesen werden. Die Erzeugung der porösen Fluoride ist zum einen über die thermische Zersetzung von Metalltrifluoracetaten möglich<sup>[20]</sup>, zum anderen können Synthesen über Sol-Gel-Prozesse verfolgt werden.<sup>[21]</sup>

#### 2.1.1.A Poröse Silikate

Für die porösen Silikate findet sich eine lange Geschichte der industriellen Nutzung. Sie wurden bereits früh als Adsorbentien und Katalysatorträger verwendet. Ab Anfang des 20. Jahrhunderts begann die systematische Untersuchung der porösen Silikatmaterialien. Ausgehend von den ursprünglich verwendeten Xerogelen wurden verschiedene weitere Formen poröser Silikatmaterialien entwickelt, darunter Aerogele<sup>[22]</sup> und definierte Partikel<sup>[23]</sup>, basierend auf den frühen Arbeiten von Iler und Stöber<sup>[24]</sup>. Unter anderem wurden die ursprünglichen Versuche zu flüssigchromatographischen Trennungen mit Säulen aus Silica-Gel durchgeführt<sup>[25]</sup> und poröse Silikate entwickelten sich in der Folge zur wichtigsten Komponente für Säulenmaterialien.<sup>[12]</sup>

Die Synthese poröser Silikate folgt dem allgemeinen Prinzip eines Sol-Gel-Prozesses. Dieser Mechanismus der Materialbildung wird an dieser Stelle am Beispiel der Silikate erläutert, ist jedoch auch auf viele weitere Metalloxide übertragbar.<sup>[12, 26]</sup>

Der Sol-Gel-Prozess geht von Metallalkoxiden aus. Zur Synthese von SiO<sub>2</sub> wird üblicherweise Tetramethoxysilan (TMOS) oder Tetraethoxysilan (TEOS) verwendet. Unter saurer oder basischer Katalyse erfolgt



Schema 2.1 - Reaktionsgleichungen für die Hydrolyse (a) und die Kondensation (b) und (c) von Silanen im Sol-Gel-Prozess.

die Hydrolyse der Alkoxygruppen, gefolgt von Kondensation der gebildeten Silanolgruppen (siehe Schema 2.1).

Durch die Kondensationsreaktionen bilden sich Oligomere sowie Polymere aus. Die dadurch gebildete Dispersion von Partikeln wird als Sol bezeichnet. Sobald sich in fortschreitender Polymerisation ein Netzwerk ausbildet, welches den gesamten Reaktionsraum überspannt, liegt ein so genanntes Gel vor. Der Zeitpunkt des Auftretens des Netzwerks wird als Sol-Gel-Übergang bezeichnet und wird von einer Änderung der Viskosität sowie dem Auftreten von elastischem Verhalten unter mechanischer Belastung begleitet.

Die ablaufenden Reaktionen sowie die Struktur der gebildeten Materialien hängen stark von den vorliegenden Reaktionsbedingungen ab. Dies beruht auf den unterschiedlichen Mechanismen für Hydrolyse und Kondensation in Abhängigkeit vom pH-Wert und den daraus resultierenden unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten.

Die Hydrolyse der Alkoxyverbindungen verläuft bei sauren pH-Werten über eine Protonierung der Alkoxidgruppe. Anschließend erfolgt ein nukleophiler Angriff von H<sub>2</sub>O, wobei in der Literatur sowohl S<sub>N</sub>1-analoger Charakter als auch S<sub>N</sub>2-analoger Charakter vorgeschlagen und diskutiert wurde.<sup>[26a]</sup> Unter alkalischen Bedingungen erfolgt ein nukleophiler Angriff von OH<sup>-</sup> an das partiell positiv geladene Siliziumatom über einen S<sub>N</sub>2-Mechanismus. Die Kondensation kann sowohl über die Abspaltung von H<sub>2</sub>O als auch von Alkohol erfolgen (siehe Schema 2.1). Im Sauren erfolgt zunächst die Protonierung der Silanolgruppe, gefolgt von einem elektrophilen Angriff. Im Basischen verläuft die Kondensation über einen nukleophilen Angriff der deprotonierten Silanolgruppe unter Abspaltung von OH<sup>-</sup> oder Alkoholat.

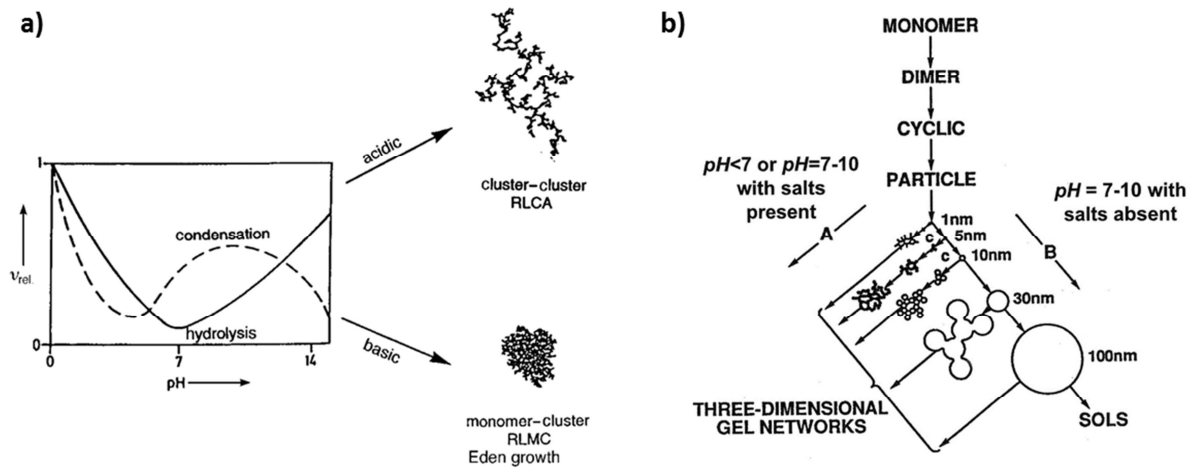


Abbildung 2.1.1 - a) Relative Reaktionsgeschwindigkeit von Hydrolyse und Kondensation in Abhängigkeit vom pH-Wert, sowie schematische Darstellung der Struktur der gebildeten Solpartikel im Sauren (RLCA-Mechanismus) bzw. Basischen (RLMC-Mechanismus). (Mit Genehmigung nachgebildet aus der Literatur<sup>[27]</sup>, © 1998 John Wiley & Sons, Inc.) b) Gebildete Strukturen von Silica-Gelen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. (Mit Genehmigung nachgebildet aus der Literatur<sup>[28]</sup>, © 1979 John Wiley & Sons, Inc.)

Aus dem Vergleich der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom pH-Wert wird deutlich, dass die Kondensation unter sauren Bedingungen langsamer als die Hydrolyse verläuft (Abbildung 2.1.1 a). Im Säuren nimmt zudem die Kondensationsgeschwindigkeit mit zunehmender Zahl an Siloxanverknüpfungen ab, da damit eine geringere Elektronendichte verbunden ist. Dies führt zu bevorzugter Kondensation an terminalen Siliziumatomen, die eine geringere Verknüpfung und damit eine höhere Elektronendichte aufweisen. Aus diesem als „reaction limited cluster aggregation“ (RLCA) bezeichneten Mechanismus resultieren hochverzweigte Cluster und Primärpartikel. Bei basischen Bedingungen übersteigt hingegen die Reaktionsgeschwindigkeit der Kondensation die der Hydrolyse (Abbildung 2.1.1 a). Aufgrund des vorliegenden Reaktionsmechanismus der Kondensation findet die Kondensation unter diesen Bedingungen vorrangig an zentralen Siliziumatomen statt. Diese weisen aufgrund ihrer höheren Verknüpfung eine geringere Elektronendichte auf. Die Kondensation der gebildeten kompakten Primärpartikel verläuft nur langsam, weshalb vorrangig Kondensation zwischen Monomermolekülen und Clustern stattfindet. Dieser Mechanismus wird als „reaction limited monomer cluster growth“ (RLMC) oder „Eden growth“ bezeichnet.

In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen können somit Gele mit unterschiedlichen Strukturen erhalten werden (Abbildung 2.1.1 b). Wird die Aggregation der Solpartikel durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen vermieden, so können Dispersionen von sphärischen Silikatpartikeln erhalten werden, was als „Stöber-Prozess“ bekannt ist.<sup>[24b]</sup>

Direkt nach der Ausbildung eines Gels weist dieses einen sehr geringen Kondensationsgrad auf. Durch verschiedene nachfolgende Prozesse, die als Alterung zusammengefasst werden, verändert das Gel kontinuierlich seine Struktur und Eigenschaften, sofern dies nicht durch Entfernen des gelfüllenden Lösungsmittels unterbunden wird. Unter die Alterung fallen verschiedene wichtige Prozesse, wobei weitere Polymerisation, Synärese sowie Reifung besonders wichtig sind. Aufgrund dieser nachfolgend diskutierten Effekte bestimmt die weitere Behandlung eines Materials maßgeblich die letztlich resultierenden Eigenschaften.

Nach der Gelbildung tritt weitere Polymerisation auf, indem Monomere oder Oligomere mit dem gebildeten Netzwerk reagieren. Zudem ist Kondensation von Silanolgruppen des Netzwerks möglich, wenn sich diese in ausreichender Nähe zueinander befinden. Aus diesen Reaktionen resultiert eine zunehmende mechanische Stabilität sowie Steifigkeit des Netzwerkes. Gleichzeitig tragen diese Reaktionen zur Schrumpfung des Materialnetzwerkes bei. Diese auftretende Schrumpfung der festen Phase des Gels wird als Synärese bezeichnet und geht unter anderem auf den geringeren Platzbedarf einer Siloxanbindung im Vergleich zu zwei Silanolgruppen zurück (Abbildung 2.1.2 a). Zudem führt die zunehmende Vernetzung im Gel zu einer geringeren Beweglichkeit der Polymerketten, was ebenso in einem reduzierten Raumbedarf und damit zu einer Schrumpfung von flexiblen Gelkörpern führt. Das Ausmaß auftretender Synärese wird durch das Gleichgewicht der unterschiedlichen beteiligten attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen bestimmt. Neben der weiteren Kondensation im Gel sowie der auftretenden Synärese laufen Reifungsprozesse im Material ab. Hierbei ist vor allem die Ostwald-Reifung zu nennen, welche auf der Reversibilität der

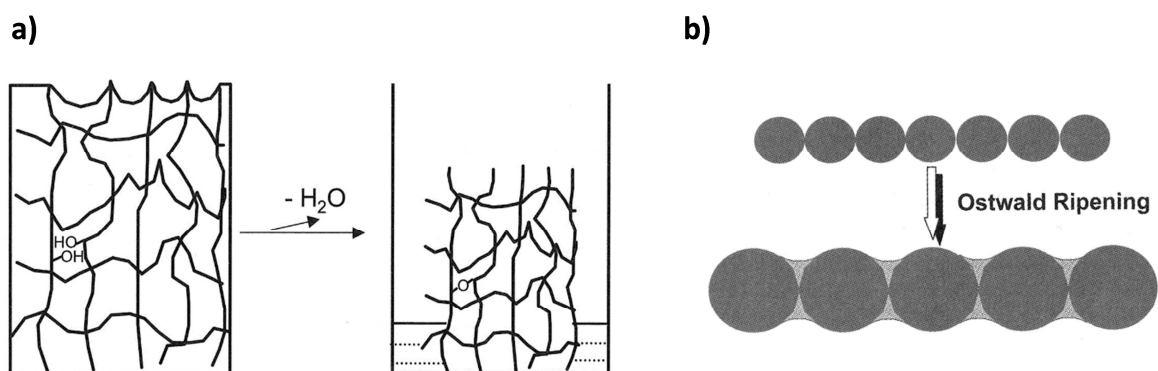


Abbildung 2.1.2 - a) Schematische Darstellung der Schrumpfung eines Gels (Synärese) durch Kondensation freier Silanolgruppen. (Mit Genehmigung nachgebildet aus der Literatur<sup>[12]</sup>, © 2008 John Wiley & Sons, Inc.)  
 b) Schematische Darstellung von Ostwald-Reifung an kondensierten Partikeln. (Mit Genehmigung nachgebildet aus der Literatur<sup>[12]</sup>, © 2008 John Wiley & Sons, Inc.)

Kondensationsreaktionen beruht und zu Verlagerung von Material unter Verringerung der Gesamtenergie des Systems führt.<sup>[29]</sup> Dies schlägt sich beispielsweise im Verlust von kleineren Poren zugunsten der Bildung größerer Poren nieder, da hiermit eine kleinere Oberfläche mit geringerer Krümmung einhergeht.

Eine wichtige Rolle für die resultierende Struktur des porösen Materials besitzt zudem die Entfernung des Lösungsmittels aus den Poren des Materials. Die bis hierher besprochenen Materialien weisen eine breite Porengrößenverteilung auf. Dies führt zu unterschiedlichen Dampfdrücken des Lösungsmittels in Poren unterschiedlicher Größe. Bei einer konventionellen Trocknung werden daher nicht alle Poren gleichzeitig geleert, was zu inhomogenen Kräften auf die Materialstruktur führt. Dadurch kommt es zu inhomogener Schrumpfung, Rissbildung oder Kollaps der Struktur. Das resultierende Material wird schließlich als Xerogel bezeichnet. Wird das Lösungsmittel jedoch unter Beibehaltung der Materialstruktur durch Luft ersetzt, wird ein Aerogel erhalten (siehe Abbildung 2.1.3).<sup>[4, 26a]</sup>

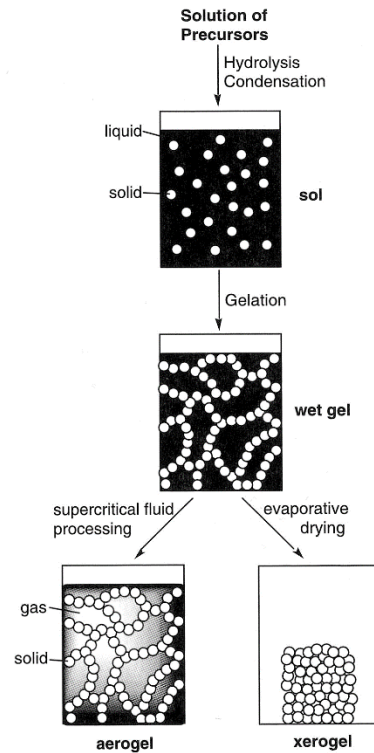


Abbildung 2.1.3 - Schema der Synthese von Xerogelen und Aerogelen über einen Sol-Gel-Prozess. (Mit Genehmigung nachgebildet aus der Literatur<sup>[12]</sup>, © 2008 John Wiley & Sons, Inc.)

Es gibt mehrere unterschiedliche Ansätze, um inhomogene Kräfte auf die Materialstruktur bei der Entfernung des Lösungsmittels zu vermeiden. Eine Möglichkeit ist die überkritische Trocknung des Materials, wobei die Flüssigkeit in den Poren über den überkritischen Zustand in den gasförmigen Zustand überführt wird. Hierdurch wird das Auftreten von Phasengrenzen und somit Kapillarkräften in den Poren vermieden. Ursprünglich verwendete Kistler Alkohole für dieses Verfahren<sup>[22b]</sup>, inzwischen wird wegen der milderer Bedingungen häufig CO<sub>2</sub> zur Trocknung eingesetzt.<sup>[4, 30]</sup>

Ein weiteres Verfahren zur Entfernung des Lösungsmittels unter Beibehaltung der Materialstruktur ist die Gefriertrocknung. Dabei wird das Lösungsmittel in den festen Zustand überführt und anschließend über Sublimation aus den Poren entfernt. Dieses Verfahren kann jedoch nur mit Lösungsmitteln durchgeführt werden, die einen geringen thermischen

Ausdehnungskoeffizienten sowie einen hohen Sublimationsdruck aufweisen. Bei diesem Ansatz kann zudem die Materialstruktur durch Kristallisation des Lösungsmittels beeinträchtigt werden.<sup>[4, 31]</sup>

Neben den beiden beschriebenen Verfahren wurden Methoden entwickelt, um der mechanischen Zerstörung der Materialstruktur in einer konventionellen Trocknung entgegenzuwirken. Eine Möglichkeit ist die Überführung verbliebener freier Silanolgruppen in nichtkondensierbare Gruppen. Hierdurch ist keine weitere Kondensation des Materials möglich, was irreversibler Schrumpfung und Synärese entgegenwirkt. Während der Trocknung tritt zwar zunächst eine Komprimierung der Materialstruktur auf, jedoch expandiert das Gel nach der Trocknung wieder. Dieser Effekt wird als „spring-back-Effekt“ bezeichnet. Ein alternativer Ansatz ist die Alterung des Gels in einer alkoholischen Lösung aus Tetralkoxysilan, um die mechanische Stabilität des Materials vor der Trocknung zu erhöhen. Dieser Ansatz ist jedoch mit einem Verlust an Mikroporosität aufgrund der Alterung verbunden.<sup>[4, 31]</sup>

Eine besondere Gruppe der porösen Silikate sind Materialien mit geordnetem Porensystem. Da besonders die mesoporösen Silikate mit geordnetem Porensystem herauszuheben sind, soll auf diese Materialien hier genauer eingegangen werden.

Die Synthese poröser Silikate mit geordnetem Porensystem ist unter Verwendung von Templaten möglich. Eingangs wurde bereits erwähnt, dass verschiedene Möglichkeiten mit

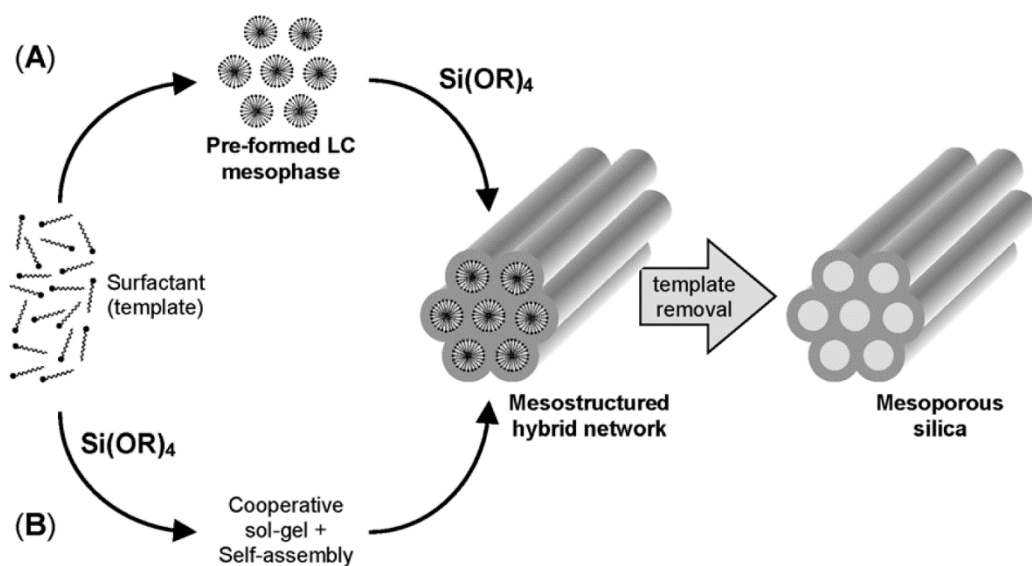
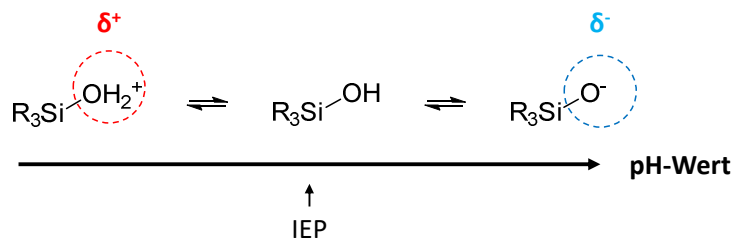


Abbildung 2.1.4 - Schematische Darstellung der Synthese von mesoporösen Silikaten über Nanocasting (A) und Synergistic-co-assembly (B). (Mit Genehmigung nachgebildet aus der Literatur<sup>[32]</sup>, © 2013 The Royal Society of Chemistry.)

unterschiedlichen Mechanismen der Templatierung verwendet werden können, um Ordnung in die Systeme einzubringen. Für Silikate findet üblicherweise das soft-templating über supramolekulare Anordnung von Amphiphilen Verwendung. Die dabei zugrundeliegenden Mechanismen, die als „Synergistic-co-assembly“ (SCA) und „Nanocasting“ bezeichnet werden (Abbildung 2.1.4), sollen im Folgenden erläutert werden.

Im Fall des SCA findet zunächst eine Hydrolyse der Vorläuferverbindungen unter Ausbildung geladener Kieselsäurespezies statt.<sup>[1b, 33]</sup> Diese lagern sich durch elektrostatische Wechselwirkungen mit einem ionischen Tensid zusammen. Die resultierenden zusammengelagerten Einheiten mit den polaren Kieselsäurespezies als Köpfen sowie dem unpolaren Schwanz des ursprünglichen ionischen Tensides weisen wiederum amphiphile Eigenschaften auf. Aufgrund der amphiphilen Eigenschaften kann die Selbstanordnung zu strukturierten flüssigkristallinen Phasen erfolgen. Durch Kondensation der Kieselsäurespezies an den Köpfen der Amphiphile wird die Struktur der flüssigkristallinen Phasen abgebildet. Nach Entfernung des Templates wird ein poröses Silikatmaterial mit periodisch geordneter Porenstruktur erhalten. Eines der bekanntesten Materialien, das über diesen Mechanismus erhalten werden kann, ist das so genannte „Mobil Composition of Matter No.41“ (MCM-41).<sup>[34]</sup>

Der Begriff des Nanocasting beschreibt den Mechanismus der direkten Templatierung durch einen Flüssigkristall und wird daher auch als „true liquid crystal templating“ bezeichnet.<sup>[1b, 35]</sup> Ein nichtionisches Amphiphil bildet dabei den Flüssigkristall in der



Schema 2.2 - Protonierungszustände und entsprechende Ladung von Silanolgruppen abhängig vom pH-Wert relativ zum Isoelektrischen Punkt (IEP).

Reaktionslösung aus. Die Hydrolyse und Kondensation des Materialpräkursors erfolgt in den hydrophilen Domänen des Flüssigkristalls, wodurch die Struktur des Flüssigkristalls abgebildet wird. Eine zentrale Rolle für die beschriebene Anordnung des Systems spielt die Ladung der freien Silanolgruppen, die durch Hydrolyse an den Präkursormolekülen gebildet werden. Da die Silanolgruppen als Kieselsäurederivat selbst sauer sind, liegen sie entsprechend dem pH-Wert der Lösung in verschiedenen Protonierungszuständen mit zugehöriger Ladung vor (siehe Schema 2.2). Um die Anordnung des Flüssigkristalls so gering wie möglich zu

beeinflussen, dürfen diese Gruppen jedoch nach außen keine Ladung tragen, woraus folgt, dass der pH-Wert der Lösung dem isoelektrischen Punkt (IEP) der Silanolgruppen entsprechen muss. Bei abweichenden pH-Werten ist aufgrund der dann vorliegenden Ladung ein Einfluss auf die Struktur des gebildeten Materials zu erwarten. Über Entfernung des Templates nach der Kondensation kann wiederum ein poröses Material mit geordneter Porenstruktur erhalten werden. Wichtige Materialien, die über diesen Mechanismus hergestellt werden, sind die Santa Barbara Amorphous-Materialien (SBA). Hierbei ist vor allem das SBA-15 zu erwähnen, welches als erstes Material über diesen Mechanismus hergestellt wurde.<sup>[36]</sup>

Der Ansatz der Templatierung eröffnet neben der Synthese von porösen Materialien mit geordnetem Porensystem weitere Möglichkeiten. So kann durch die Wahl des Templates und der Reaktionsbedingungen nicht nur Einfluss auf die Struktur genommen werden, sondern auch auf die Porengröße und Porenform.<sup>[1b, 12]</sup>

Ein Fokus der aktuellen Forschung an porösen Silikaten liegt auf sphärischen Nanopartikeln, die über verschiedene Wege hergestellt werden können. Mesoporöse Silikatnanopartikel erfuhren dabei in den letzten Jahren besondere Aufmerksamkeit.<sup>[23, 37]</sup> Für die Synthese poröser Silikatnanopartikel kann zum einen der Stöber-Prozess zur Herstellung von kompakten Silikatpartikeln unter Einbeziehung von Templaten modifiziert werden, sodass poröse sphärische Partikel erhalten werden können. Hierbei ist auch die Erzeugung von hochgeordneten Porensystem möglich.<sup>[37b-d]</sup> Neben den unterschiedlichen nasschemischen Varianten gibt es aber auch weitere Verfahren, wie die Gasphasensynthese. Hierbei wird ein verdampfungsinduzierter Selbstanordnungsprozess (evaporation induced self-assembly, EISA) ausgenutzt, um Partikel mit definierten Poren zu erhalten.<sup>[37f]</sup> Da es sich bei der Synthese von porösen Silikatnanopartikeln grundsätzlich um ein sehr umfassendes Gebiet handelt, sei hier für weitere Details auf die Literatur verwiesen.

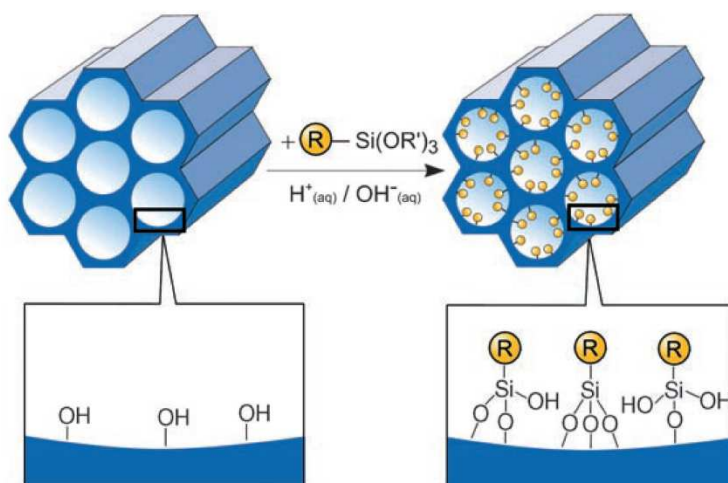
Poröse Silikatmaterialien finden in verschiedensten Bereichen Verwendung.<sup>[38]</sup> Aktuell stehen hierbei neben den Gebieten der Katalyse sowie der Chromatographie vor allem biomedizinische oder biochemische Anwendungen im Zentrum der Forschung. Besonders die Verwendung von porösen Partikeln für Wirkstoffanlieferung (drug-delivery), bildgebende Verfahren (imaging) oder gezielte Pharmakotherapie (drug-targeting) wird intensiv untersucht.<sup>[8, 39]</sup>

### 2.1.1.B Organofunktionalisierte poröse Silikate

Die im vorigen Abschnitt vorgestellten porösen Silikatmaterialien weisen zwar sehr interessante Eigenschaften aufgrund ihrer porösen Mikrostruktur auf, sind als anorganische Materialien aber in Hinblick auf ihre chemische Funktionalität und Reaktivität stark eingeschränkt. Um die Vorteile der anorganischen Materialien mit den vielfältigen Möglichkeiten an chemischen Funktionalitäten der organischen Chemie zu kombinieren, können so genannte Hybridmaterialien hergestellt werden. Diese Materialien weisen sowohl anorganische als auch organische Komponenten auf, die untereinander über kovalente Bindung verknüpft sind. Aus der Kombination der Möglichkeiten zur Erzeugung definierter Materialstrukturen mit gewisser thermischer sowie mechanischer Stabilität und der Vielfalt der organischen Chemie ergeben sich Materialien mit herausragenden Eigenschaften.<sup>[9, 40]</sup>

Die Einführung kovalent gebundener organischer Gruppen in Silikate kann über drei unterschiedliche Wege erfolgen. Hierbei gibt es grundsätzlich die Möglichkeit die organischen Gruppen nach der Bildung des Silikatmaterials über so genannte Propfung (grafting) anzubinden, oder die organischen Gruppen über Co-Kondensation oder als verbrückende Komponenten während der Bildung der Materialstruktur direkt in das Material zu integrieren. Aufgrund jeweiliger Besonderheiten weisen die drei im Folgenden genauer besprochenen Wege sowohl Vorteile als auch Nachteile auf. Daher finden auch in der aktuellen Forschung alle drei Ansätze Verwendung.

Das Prinzip der Pfropfung beruht auf dem Vorliegen freier Silanolgruppen (Si-OH) an der Materialoberfläche von Silikaten (Schema 2.3). Diese Gruppen können mit verschiedenen Verbindungen zur Reaktion gebracht werden um Reste kovalent anzubinden.

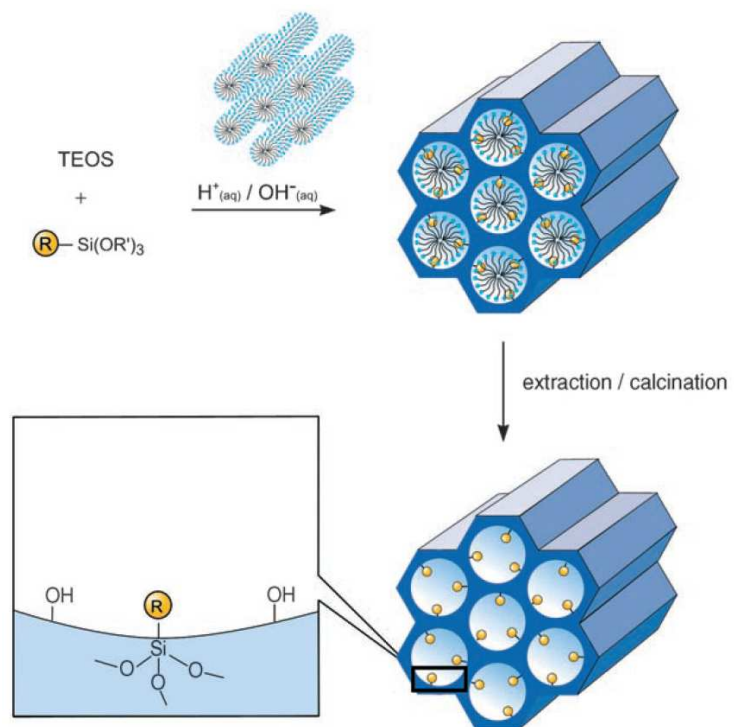


Üblicherweise werden dabei Organosilane der Form  $(R'O)_3SiR$  eingesetzt, es finden aber auch Chlorsilane der Form  $ClSiR_3$  oder

Schema 2.3 - Schematische Darstellung der Synthese von geordnet porösen organisch funktionalisierten Silikaten über Pfropfung (grafting). (Mit Genehmigung nachgebildet aus der Literatur<sup>[40]</sup>, © 2006 John Wiley & Sons, Inc.)

Silazane der Form  $\text{HN}(\text{SiR}_3)_2$  Verwendung. Neben der Möglichkeit eine breite Vielzahl an unterschiedlichen Resten R für die Pfropfung zu verwenden, erweist es sich als vorteilhaft, dass die Materialstruktur während der Reaktion erhalten bleibt. Allerdings führt die Immobilisierung der Gruppen an der Materialoberfläche zu einer Verkleinerung der Porengröße, die vom sterischen Anspruch des Restes R und dem Funktionalisierungsgrad beeinflusst wird. Da die Reaktion aufgrund der Diffusion zunächst bevorzugt im Bereich der Poreneingänge verläuft, werden diese verengt oder können vollständig blockiert werden. Aufgrund der Verengung der Poreneingänge wird die Diffusion in das Innere der Poren vermindert, was zu einer inhomogenen Verteilung der immobilisierten Gruppen auf der Materialoberfläche führt. Neben der inhomogenen Verteilung der Gruppen können zudem keine hohen Dichten an aufgebracht Gruppen über Pfropfung erreicht werden. Sind die genannten Nachteile jedoch nicht relevant für eine bestimmte Anwendung, so stellt die Pfropfung eine einfache Methode mit hoher Variabilität im Rest R dar. Aus diesem Grund wird die Pfropfung auch in der aktuellen Forschung noch verwendet.<sup>[40]</sup>

Die Co-Kondensation verschiedener Präkursoren kann dazu verwendet werden, organische Reste direkt bei der Materialsynthese kovalent in das Materialnetzwerk zu integrieren (Schema 2.4). Hierbei wird zur Synthese ein definierter Anteil des Tetraalkoxysilans  $\text{Si}(\text{OR})_4$  durch ein Alkyl-trialkoxysilan  $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$  ersetzt. Über analoge Synthese zu den reinen Silikaten können so Materialien erhalten werden, in denen die organischen Reste R kovalent in den Porenwänden verankert

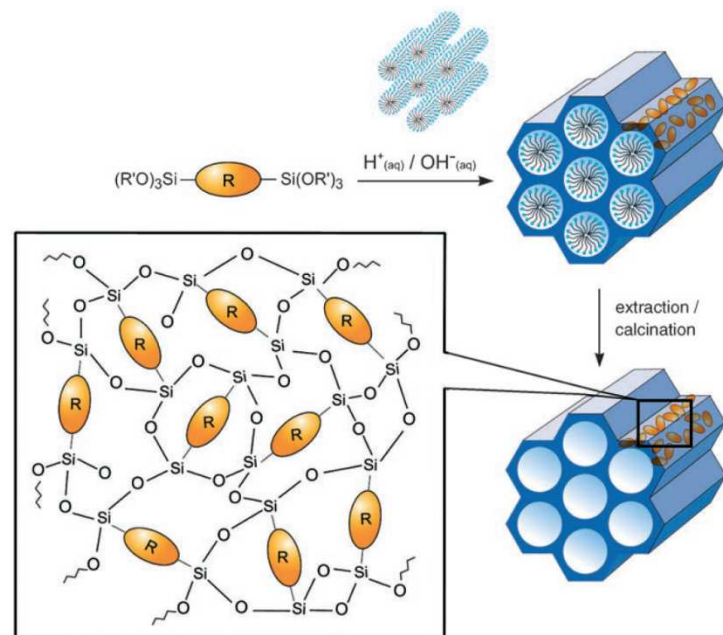


Schema 2.4 - Schematische Darstellung der Synthese von geordnet porösen organisch funktionalisierten Silikaten über Co-Kondensation. (Mit Genehmigung nachgebildet aus der Literatur<sup>[40]</sup>, © 2006 John Wiley & Sons, Inc.)

sind. Dieser Ansatz weist gegenüber der Pfropfung die Vorteile auf, dass die organischen Reste homogener im Material verteilt sind und zudem keine Verkleinerung oder Verstopfung von

Poren auftritt. Allerdings beeinflussen die organischen Reste des Organosilans die Anordnung des Systems während der Materialsynthese. Somit führen zunehmende Anteile des Organosilans bei der Synthese von geordnet porösen Materialien zu einer Abnahme der Ordnung des gebildeten Materials. Zudem weisen das Tetralkoxysilan und das Trialkoxysilan unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten für Hydrolyse und Kondensation auf. Die Ursache hierfür ist die unterschiedliche Elektronendichte am Siliziumatom aufgrund der unterschiedlichen chemischen Substituenten. Wegen der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten neigen die Präkursoren bei zunehmendem Anteil an  $(R'O)_3SiR$  vermehrt zu Homokondensation. Dies kann zu inhomogenen Verteilungen der organischen Reste im Material oder geringeren Gehalten an organischen Resten führen, als aus der Zusammensetzung der Reaktionslösung zu erwarten wäre. Aus den genannten Gründen sind über Co-Kondensation üblicherweise nur Materialien mit bis zu etwa 40 mol-% organisch funktionalisierten Siliziumzentren zugänglich. Bei den Materialien ist zudem als weiterer Aspekt zu berücksichtigen, dass die Bedingungen zur Entfernung des Templates kompatibel mit den organischen Resten des Materials sein müssen.<sup>[40]</sup>

Die dritte Möglichkeit zur kovalenten Einführung organischer Gruppen in Silikatmaterialien ist die Synthese von so genannten Silsesquioxanen aus organisch verbrückten Präkursoren. Aufgrund der verbrückenden Struktur werden die organischen Reste in die Materialstruktur eingebettet und sind über das gesamte Material homogen verteilt. Verbrückende Präkursoren wurden zunächst in konventionellen Sol-Gel-



Schema 2.5 - Schematische Darstellung der Synthese von periodisch geordneten mesoporösen Organosilikaten (PMOs) aus verbrückenden Präkursoren. (Mit Genehmigung nachgebildet aus der Literatur<sup>[40]</sup>, © 2006 John Wiley & Sons, Inc.)

Prozessen zur Synthese von Aerogelen oder Xerogelen verwendet.<sup>[41]</sup> Neben der Synthese von ungeordneten Systemen erlauben die Präkursoren jedoch auch die Synthese geordnet

poröser Materialien. Aus den Versuchen, verbrückende Präkursoren auch für die Synthese geordnet poröser Materialien einzusetzen, gingen die so genannten periodisch geordneten mesoporösen Organosilikate (PMOs) hervor (Schema 2.5).<sup>[42]</sup> Diese Materialien stehen aufgrund ihrer Eigenschaften nach wie vor im Fokus der aktuellen Forschung.<sup>[9, 40]</sup>

Nachdem anfangs sehr einfach chemische Gruppen wie Methyl-, Ethyl- oder Ethylen-Gruppen als organische Brücke verwendet wurden, konnten in der Folge viele unterschiedliche Reste als Brücke in Silsesquioxanmaterialien integriert werden. Zumeist handelte es sich bei den Gruppen um Derivate aromatischer Verbindungen wie Phenyl-derivate, Diphenylether, Methoxybenzole oder Thiophene. Trotz der Vielfalt der verwendeten Reste, handelt es sich bei den genannten Verbindungen um einfache chemische Gruppen. Um die chemische Funktionalität der Materialien zu erhöhen, wurde daher der Weg verfolgt, chemisch funktionelle Gruppen in die verbrückende Einheit zu integrieren. Hier wurde jedoch neben Materialien mit Säuren- oder Basengruppen nur eine begrenzte Vielfalt verschiedener funktioneller Gruppen in Materialien eingebracht.<sup>[9, 40, 43]</sup> Beispiele hierfür sind die Synthese von Organosilikaten mit funktionellen Einheiten wie Cyclamen, Schiff'schen Basen oder Porphyrinstrukturen, die beispielsweise als Koordinationsstelle für Metallionen dienen können.<sup>[44]</sup> Die begrenzte Anzahl an Beispielen mit komplexen funktionellen Resten lässt sich auch auf den signifikanten synthetischen Aufwand zurückführen, der für die Erzeugung neuer verbrückender Präkursoren betrieben werden muss. Dies resultiert unter anderem aus der Notwendigkeit, dass die Präkursorsynthese mit den für den Sol-Gel-Prozess benötigten hydrolysierbaren Alkoxysilangruppen kompatibel sein muss. Zudem ist als weiterer Aspekt zu berücksichtigen, dass die genauen Bedingungen für Materialsynthesen aufgrund der abweichenden physikalischen und chemischen Eigenschaften an jeden Präkursor einzeln angepasst werden müssen. Nicht zuletzt ist es erforderlich, dass die chemisch funktionellen Gruppen der organischen Brücke des Präkursors kompatibel mit den Bedingungen der Materialsynthese sowie Materialnachbehandlung sind. Ein möglicher Ansatz um dieses Problem zu vereinfachen, ist die Synthese eines Präkursors mit einer Halogen-substituierten aromatischen Brücke, wobei der Halogen-Substituent in viele weitere funktionelle Gruppen überführt werden kann (siehe Abschnitt 2.1.5).<sup>[45]</sup>

Als Alternative zur Synthese neuer Präkursoren findet sich in der Literatur die Einführung chemisch funktioneller Gruppen in PMO-Materialien über festkörperanaloge Reaktionen. Als prominentes Beispiel dafür ist die Einführung von Sulfonsäuregruppen in Materialien zu

nennen.<sup>[40, 46]</sup> Neben der Möglichkeit nur eine bestimmte chemisch funktionelle Gruppe über einen verbrückenden Präkursor in ein Material zu integrieren, ist es auch möglich Materialien mit mehreren unterschiedlichen funktionellen Gruppen herzustellen. Dies kann einerseits über die Co-Kondensation verschiedener funktioneller verbrückender Präkursoren erreicht werden. Andererseits kann ein Material mit bestimmter Funktionalität hergestellt werden und eine weitere funktionelle Gruppe über Festkörperanaloge Reaktionen eingebracht werden. Obwohl der Ansatz auf diesen Wegen chemisch multifunktionelle Materialien herzustellen vielseitige Möglichkeiten eröffnet, wurden bisher aber nur wenige Beispiele berichtet, die sich ebenfalls zumeist auf saure und basische Gruppen beschränken.<sup>[9, 40, 46b, 47]</sup>

Ähnlich zu den Silikaten besteht aktuell großes Interesse an Organosilikaten in Form von porösen Nanopartikeln. Die Synthese solcher Silsesquioxane aus verbrückenden Präkursoren ist sowohl über nasschemische Routen<sup>[48]</sup> als auch über Aerosolverfahren<sup>[49]</sup> möglich. Sie finden unter anderem Anwendung in der Katalyse oder in der Nanomedizin. Hier sind beispielsweise die Wirkstoffanlieferung (drug-delivery), die gezielte Pharmakotherapie (drug-targeting) oder auch antibakterielle Materialien zu nennen.<sup>[9, 37a, 50]</sup> Entsprechend der obigen Diskussion ist auch bei den porösen Nanopartikeln die Vielfalt an bisher verwendeten funktionellen Gruppen beschränkt. Besonders für die Einbeziehung großer funktioneller Reste, wie beispielsweise Proteine oder Enzyme, die in der Nanomedizin eine Rolle spielen, stellt eine Herausforderung dar. Die Synthese entsprechender neuer Präkursoren und die Anpassung der Materialsynthesen werden daher in der Literatur als offene Probleme diskutiert.<sup>[50]</sup> Weitergehend sind auch hier Beispiele für Materialien mit mehreren unterschiedlichen chemisch funktionellen Gruppen rar. Daneben wird zudem diskutiert, dass Materialien mit kristallinen Porenwänden ebenfalls ein großes Potential für verschiedene Anwendungen zeigen könnten.<sup>[50]</sup>

#### *2.1.1.C Poröse SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Mischoxide als Vertreter poröser Lewis-azider Silizium-/Metall-Mischoxide*

Ersetzt man in Siliziumdioxid einen Teil der Siliziumatome durch ein anderes Metall (M), so ergibt sich ein Silizium-/Metall-Mischoxid. Viele derartige Mischoxide weisen Lewis-azide Eigenschaften auf, wie beispielsweise die Mischoxide von Silizium mit Titan oder Zirkonium. Am bekanntesten sind jedoch die sogenannten Alumosilikate, welche Mischoxide von Silizium mit Aluminium darstellen und zu denen auch die Zeolithe zählen. Alumosilikate stellen nicht nur einen nennenswerten Bestandteil der Erdkruste dar, sie besitzen auch hohe Relevanz für

verschiedenste Verwendungen, wie als Katalysatoren in der Industrie.<sup>[12]</sup> Aufgrund ihrer Lewis-aziden Eigenschaften zeigen jedoch nicht nur die Mischoxide mit Aluminium, sondern auch die weiteren Mischoxide katalytische Aktivität. Hierbei spielen vor allem die Si-O-M-Bindungen eine wichtige Rolle. In Abhängigkeit vom Metall und den jeweiligen elektronischen Eigenschaften, wie der Bandlücke des entsprechenden Oxids, zeigen die Mischoxide zudem weitere Eigenschaften wie photokatalytische Aktivität. Ein Beispiel hierfür sind Silizium-/Titan-Mischoxide, welche beispielweise zur photokatalytischen Zersetzung von Wasserverunreinigungen verwendet werden können.<sup>[51]</sup>

Da in dieser Arbeit von der Vielfalt an Lewis-aziden Silizium-/Metall-Mischoxiden im Wesentlichen SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Mischoxide betrachtet werden, wird auch hier im Folgenden der Fokus auf TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Mischoxide gelegt.

Für die Synthese von TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Mischoxiden gibt es mehrere Wege, wobei häufig die nasschemische Route über einen Sol-Gel-Prozess verwendet wird. Alternativ können die Mischoxide aber auch über weitere Routen wie hydrothermale Synthese, Flammenpyrolyse oder Abscheidung aus der Gasphase (chemical vapor deposition, CVD) erhalten werden.<sup>[51]</sup>

Als Edukte werden üblicherweise Titan-Alkoxide der Form Ti(OR)<sub>4</sub> verwendet, die mit Silikatvorläufern wie Silizium-Alkoxiden zur Reaktion gebracht werden. Hierbei tritt jedoch das Problem auf, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der Präkursoren stark unterscheiden. Da die Hydrolyse der Metall-Alkoxide über nukleophile Substitution am Metall verläuft, erfolgt diese für die Titan-Alkoxide aufgrund der geringeren Elektronendichte auf dem Metallatom erheblich schneller als für die Silizium-Alkoxide. Aus diesem Grund tendieren die Materialsynthesen eher zur Bildung getrennter Phasen über Homokondensation der verschiedenen Präkursoren, als zur Bildung einer homogenen Phase.<sup>[51]</sup>

Um diese Hürde in der Synthese homogener Mischoxide zu überwinden, wurden drei Konzepte entwickelt und verfolgt:<sup>[51]</sup>

Die erste Möglichkeit besteht darin, den verwendeten Silikatpräkursor in einem ersten Reaktionsschritt separat zu hydrolysieren. Bei der nachfolgenden Zugabe des Titan-Alkoxides erfolgt schnelle Hydrolyse desselben, wodurch sowohl hydrolysierte Silizium- als auch Titan-Spezies parallel in der Reaktionslösung für die Kondensation zu Verfügung stehen. In der Folge ist die Ausbildung einer homogenen Materiaphase zu erwarten. Dieser Ansatz erfordert eine exakte Kontrolle der Reaktionsbedingungen, um sowohl eine Kondensation der

Siliziumspezies bereits vor Zugabe des Titanpräkursors möglichst zu unterdrücken, als auch eine Homokondensation der Titanspezies durch lokal erhöhte Konzentrationen bei der Zugabe zu verhindern. Da dies jedoch nicht vollständig erreicht werden kann, ist auch die Bildung eines vollständig homogenen Materials nicht möglich.<sup>[51]</sup>

Der zweite Ansatz beruht auf der Verwendung von so genannten „single-source“-Präkursoren, in welchen bereits Si-O-Ti-Verknüpfungen vorliegen, wodurch eine homogene Verteilung beider Metalle im gebildeten Material erreicht werden kann. Allerdings ist damit die Festlegung der relativen Anteile der Metalle durch den Präkursor verbunden. Um Mischoxide mit unterschiedlichen Verhältnissen der Metalle synthetisieren zu können, muss folglich entweder jeweils ein entsprechender Präkursor hergestellt werden, oder auf die Co-Kondensation mit anderen Präkursoren zurückgegriffen werden.<sup>[52]</sup>

Als dritte Möglichkeit kann die Harmonisierung der Reaktionsgeschwindigkeiten der unterschiedlichen vorliegenden Spezies verfolgt werden. Dies kann erreicht werden, indem die gebildeten hydrolysierten Spezies durch chelatisierende Substanzen komplexiert werden. Durch die Komplexierung stehen die hydrolysierten Spezies nur verzögert für die nachfolgende Kondensation zur Verfügung. Da sich diese Verlangsamung des Sol-Gel-Prozesses vorrangig auf die schneller hydrolysierenden Spezies auswirkt, ergibt sich eine

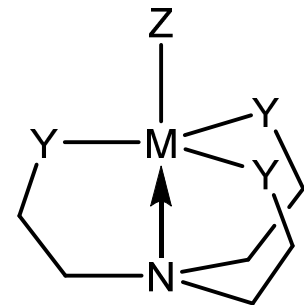


Abbildung 2.1.5 - Darstellung der Grundstruktur von Atranen (M = geeignetes Metall, Y = O oder NR, Z = organischer Rest).

Angleichung der Reaktionskinetiken, was zur Bildung eines homogenen Materials führt. Als chelatisierende Agenzien eignen sich beispielsweise Block-Copolymere mit Polyethylenglycol-Block oder unterschiedliche Amine. Einen besonderen Fall stellt die Bildung von so genannten Atranen dar, wie sie auch bei der Verwendung von Triethanolamin (TEA) auftritt.<sup>[53]</sup> Im Fall der Bildung von Atranen aus Silanen spricht man von Silatrane, entsprechend der Struktur in Abbildung 2.1.5 mit M = Si. Analoge Atrane mit M = Ti werden als Titanatrane bezeichnet. Aufgrund ihrer Struktur als Chelatkomplex weisen sie langsame Hydrolyseraten auf und erlauben so die oben erläuterte Harmonisierung von Kinetiken. Dieser Ansatz wird in der Literatur auch als Atran-Route bezeichnet und erlaubt die Synthese vielfältiger homogener Mischoxide.<sup>[54]</sup> Neben Mischoxiden können Atrane auch als Präkursoren für reine Metalloxide verwendet werden. Beispiele hierfür sind Silikate mit hohen Oberflächen<sup>[55]</sup> oder poröses Aluminiumdioxid<sup>[56]</sup>. Insbesondere zur Synthese kolloidal stabiler Dispersionen von

mesoporösen Silikatnanopartikeln erwies sich die Atran-Route als geeignet.<sup>[57]</sup> Zudem ist die Co-Kondensation verschiedener Präkursoren zu mesoporösen Organosilikatnanopartikeln mit homogen verteilten organischen Resten möglich, indem die Atranbildung zur Harmonisierung der Reaktionskinetiken verwendet wird.<sup>[58]</sup>

Trotz der vielversprechenden Ergebnisse finden sich in der Literatur der letzten Jahre keine Publikationen zur Weiterentwicklung der Synthese von porösen Mischoxiden über die Atran-Route. Dies verwundert, da beispielsweise die für Silizium und Titan bisher berichteten Mischoxide lediglich in Form von Xerogelen, Aerogelen sowie undefinierter „bulk“-Materialien durchgeführt wurden. Die Synthese poröser homogener Mischoxidnanopartikel wurde für diesen Fall in der Literatur noch nicht berichtet.

### 2.1.2 Postmodifizierung von Materialien über Klick-Reaktionen

Die sogenannte Klick-Chemie wird heute in verschiedensten Bereichen der Chemie verwendet.<sup>[59]</sup> Das Konzept der Klick-Chemie wurde 2001 von Sharpless formuliert und umfasst eine ganze Gruppe an verschiedenen Reaktionen.<sup>[60]</sup> Diese haben jedoch alle gemein, dass sie die von Sharpless definierten Kriterien erfüllen und somit unter einer Reihe an weiteren Randbedingungen den modularen Aufbau von Verbindungen erlauben. Dabei stellt die dipolare Huisgen-[3+2]-Cycloaddition zwischen einem Azid und einem Alkin<sup>[61]</sup> nach Sharpless den Urtyp einer Klick-Reaktion dar. Unter Kupfer(I)-Katalyse verläuft diese Reaktion stereospezifisch zum 1,4-Regioisomer<sup>[62]</sup> und etablierte sich in dieser Form schnell als populärste Klick-Reaktion. Die Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) wird daher in der Literatur oft als „die“ Klick-Reaktion bezeichnet. Eine weitere Klick-Reaktion die an dieser Stelle erwähnt werden soll, ist die Thiol-ene Reaktion<sup>[63]</sup> die ebenfalls breit verwendet wird.

Im Gebiet der Materialchemie wird die Klick-Chemie für verschiedene Anwendungen verwendet.<sup>[59b]</sup> Hierbei stellt die Synthese von bestimmten Polymeren, Gelen oder Monolithen für die Chromatographie ein großes Gebiet dar, in dem Klick-Reaktionen verwendet werden.<sup>[64]</sup> Vor allem werden die Reaktionen jedoch eingesetzt, um die Oberflächen verschiedenster Arten von Materialien zu modifizieren. Auf diesem Weg sind verschiedenste Materialien zugänglich, die für die jeweilige Anwendung mit entsprechenden organischen Resten versehen werden können. Verwendung finden sie unter anderem in chromatographischen Anwendungen, wobei auf einzelne Trennprobleme angepasste Reste

immobilisiert werden können.<sup>[65]</sup> Ein ebenfalls großer Bereich ist die Anbindung von katalytisch aktiven Gruppen, Resten oder Komplexen für die heterogene Katalyse.<sup>[66]</sup> Es erweist sich als vorteilhaft, dass die Immobilisierung von Gruppen über Klick-Chemie eine gewisse Kontrolle der Dichte der angebundenen Reste auf der Materialoberfläche erlaubt, da beispielsweise die Aktivität von katalytische Gruppen oder die Stabilität von Komplexen stark von der Dichte auf der Oberfläche abhängen kann.<sup>[66-67]</sup> Weitere große Gebiete der Materialchemie, in denen Klick-Reaktionen verwendet werden, sind zum einen die Synthese von Biomaterialien wie Materialien mit angebundenen Zuckerresten (so genannte Glyco-Materials)<sup>[68]</sup> oder die Funktionalisierung von beispielsweise Nanopartikeln, Fullerenen und Kohlenstoffnanoröhren, um deren Eigenschaften wie Löslichkeit, kolloidale Stabilität oder Anordnungsverhalten zu beeinflussen.<sup>[59b]</sup> Zu den Materialien, die für die genannten Anwendungsbereiche verwendet werden, zählen unter anderem MOFs, Polymere, Nanopartikel, organofunktionalisierte Silikate sowie Silsesquioxanmaterialien.

Im Folgenden wird nun genauer auf die Entwicklungen der letzten Jahre in der Nutzung von Klick-Reaktionen an porösen Silikaten und porösen Organosilikaten eingegangen. Hierbei soll vor allem die Huisgen-Azid-Alkin-Cycloaddition im Fokus stehen, während aber auch aktuelle Beispiele für die Verwendung der Thiol-ene Klick-Reaktion an diesen Materialien einbezogen werden.

Um funktionelle Gruppen für eine nachfolgende Klickreaktion in poröse Silikatmaterialien einzubringen, wurden in den letzten Jahren zumeist die beiden Ansätze über Co-Kondensation oder Aufpfropfung auf Silikatmaterialien verfolgt. Für die Huisgen-Azid-Alkin-Cycloaddition können dabei zwei verschiedene Vorgehensweisen zur Einbringung von Azidgruppen ins Material ausgemacht werden. Einerseits können in einem ersten Schritt Chloralkyl-Silane der Form  $(R'O)_3Si(CH_2)_nCl$  (z.B.  $n = 1, 3$ ) mit einem Tetralkoxysilan co-kondensiert werden,<sup>[69]</sup> oder Chloralkyl-Silane auf die Oberfläche von Silkatmaterialien aufgepfropft werden.<sup>[70]</sup> In einem zweiten Schritt wird dann Chlor durch Azid in einer festkörperanalogen Reaktion substituiert. Andererseits können auch direkt Azidoalkyl-Silane der Form  $(R'O)_3Si(CH_2)_nN_3$  (z.B.  $n = 3$ ) zur Co-Kondensation mit einer Silkatquelle wie Tetralkoxysilanen eingesetzt werden,<sup>[71]</sup> oder durch Pfropfung an der Oberfläche von Silikatmaterialien angebunden werden.<sup>[72]</sup> Für die Thiol-ene Klick-Reaktion kann unter Verwendung entsprechender Silane analog über Co-Kondensation oder Pfropfung vorgegangen werden, wobei beispielsweise 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan zur Pfropfung verwendet werden kann.<sup>[73]</sup>

Eine Kombination der beiden Klick-Reaktionen zur orthogonalen Funktionalisierung eines Silikatmaterials wurde 2012 genutzt. Hierbei wurde TEOS als Silikatquelle mit zwei unterschiedlichen Organosilanen mit orthogonalen Gruppen für die Huisgen-Azid-Alkin-Cycloaddition sowie die Thiol-ene Reaktion co-kondensiert. Über nachfolgende Klick-Reaktionen konnte so ein bifunktionales Material mit Säuren- und Basengruppen erhalten werden.<sup>[74]</sup>

Entsprechend der obigen Diskussion (Abschnitt 2.1.1.B) erlauben die Ansätze über Co-Kondensation und Pfropfung keine hohen Funktionalisierungsgrade mit den klickbaren Gruppen. Daraus folgen geringe Dichten der per Klick-Reaktion eingeführten Reste an der Materialoberfläche. Eine Lösung bietet die Verwendung verbrückender Präkursoren zur Bildung von Silsesquioxanmaterialien.

In der aktuellen Literatur finden sich verschiedene Beispiele, in denen Klick-Reaktionen an Materialien durchgeführt wurden, bei deren Synthese verbrückende Präkursoren eingesetzt wurden. Allerdings trugen die verbrückenden Reste teilweise nicht die funktionelle Gruppe, die in der anschließenden Klick-Reaktion umgesetzt wurde. In diesen Fällen wurde eine Co-Kondensation des verbrückenden Präkursors mit einem Silan mit klickbarer Gruppe wie 3-Azidopropyltrimethoxysilan durchgeführt.<sup>[75]</sup> In einem weiteren Beispiel wurde der verbrückende Präkursor, der einen terminalen Alkenylrest als klickbare Gruppe aufwies, mit einem weiteren Präkursor co-kondensiert.<sup>[76]</sup> In allen Fällen führt die Co-Kondensation der verschiedenen Präkursoren somit zu ähnlich niedrigen Dichten an funktionellen Gruppen wie bei den obigen Beispielen.

In den letzten Jahren erschienen jedoch auch wenige Arbeiten, in denen Klick-Reaktionen an reinen Silsesquioxanen durchgeführt wurden. Eine davon berichtet die Durchführung von Huisgen-Azid-Alkin-Cycloadditionen an PMOs, welche aus Präkursoren synthetisiert wurden, die in der organischen Brücke ein tertiäres Amin mit angebondenen Resten mit Azid- oder Alkin-Gruppen aufwiesen.<sup>[77]</sup> Die Thiol-ene Klick-Reaktion wurde dagegen in zwei anderen Beispielen für Reaktionen an porösen Silsesquioxan-Nanopartikeln verwendet. Zum einen gelang die Anbindung eines Farbstoffs als Teil eines kooperativen Systems für die Erzeugung antibakterieller Eigenschaften.<sup>[48i]</sup> Zum anderen wurde die Thiol-ene Reaktion zur Verankerung der Nanopartikel auf verschiedenen Oberflächen eingesetzt.<sup>[49c]</sup> Einen möglichen Zugang zu weiteren Silsesquioxanmaterialien mit klickbarer Gruppe für die Thiol-ene Reaktion

stellen die 2013 von Van der Voort publizierten Materialien dar, die wie die vorigen Materialien eine Thiolgruppe in jeder verbrückenden Einheit aufweisen.<sup>[78]</sup> Eine weitere Möglichkeit ist die Durchführung von Thiol-ene Reaktionen an Ethylen-verbrückten Materialien oder an Materialien mit terminalen Ethylen-Resten in der organischen Brücke wie beispielsweise 2016 von Van der Voort gezeigt.<sup>[47a, 79]</sup>

Wie aus dem Überblick über die Entwicklungen der letzten Jahre hervorgeht, eröffnen Klick-Reaktionen an porösen Silikaten und Organosilikaten vielfältige Möglichkeiten. Allerdings stellt es nach wie vor ein Problem dar, Materialien mit hohen Dichten an klickbaren Gruppen herzustellen. So findet sich nur eine Publikation zur Synthese von Silsesquioxanmaterialien mit Azid- oder Alkin-Funktion in großen, mechanisch flexiblen organischen Brücken.<sup>[77]</sup> Ähnlich verhält es sich mit Materialien, die eine Thiolgruppe in der verbrückenden Einheit aufweisen, wobei bisher nur zwei Präkursoren berichtet wurden.<sup>[48i, 49c, 78]</sup> Die Dichte funktioneller Gruppen auf der Oberfläche eines Materials kann jedoch enormen Einfluss auf Eigenschaften oder Stabilität ausüben, was wiederum für Anwendungen wie Katalyse oder Chromatographie von Bedeutung ist. Daher besteht der Bedarf nach weiteren Systemen, die eine hohe Dichte an klickbaren Gruppen aufweisen und damit die Einführung funktionellen Einheiten in hoher Dichte ermöglichen.

Als weiteren Aspekt ist festzuhalten, dass die Funktionalisierung über Klick-Chemie grundsätzlich die modulare Einführung unterschiedlichster Reste ermöglicht und zudem zur Synthese von multifunktionalen Materialien eingesetzt werden kann. Interessanterweise ist in der Literatur nur ein einzelnes Beispiel zu finden, in dem Klick-Reaktionen an porösen Silikaten genutzt wurden, um ein Material mit zwei unterschiedliche funktionelle Gruppen herzustellen, wobei in diesem Fall Säuren- und Basengruppen eingeführt wurden.<sup>[74]</sup> Aufgrund des großen Potentials von Materialien, welche mehrere unterschiedliche funktionelle Gruppen gleichzeitig aufweisen, eröffnet sich hier ein breites Feld für potentielle zukünftige Anwendungen.

### 2.1.3 Funktionelle Gradientenmaterialien

Der Begriff der funktionellen Gradientenmaterialien (functionally gradient materials, FGMs) beschreibt Materialien, in denen sich Eigenschaften des Materials entlang einer Raumrichtung allmählich verändern.<sup>[80]</sup> Ein solcher Gradient auf Ebene der Materialmikrostruktur ermöglicht signifikant andere Materialeigenschaften als es beim Auftreten einer definierten Schnittstelle

der Fall wäre. Beispiele aus der Natur sind die Strukturen des Bambus oder von Knochen, die ihnen ihre bemerkenswerten Eigenschaften verleihen.<sup>[81]</sup> Auch künstlich hergestellte Gradientenmaterialien werden bereits seit langem verwendet. Ein Beispiel dafür sind die so genannten Einsatzstähle, die von außen nach innen einen Gradienten im Kohlenstoffgehalt und damit in der Materialhärte aufweisen. Obwohl das Prinzip von Gradienten in Materialmikrostrukturen sehr alt ist, wurde erst in den 1980er Jahren der Begriff der FGMs geprägt.<sup>[80]</sup>

Trotz der vielversprechenden Eigenschaften der Materialien findet sich bis heute nur eine begrenzte Zahl von Beispielen in der Literatur. Je nachdem, ob in einem FGM ein Gradienten in der bulk-Phase des Materials oder an der Materialoberfläche auftritt, lässt sich eine grobe Einteilung der Materialien in zwei Gruppen vornehmen.

Ein erstes Beispiel für Materialien, die gezielt mit einem funktionellen Gradienten in der bulk-Phase hergestellt wurden, erschien 1978. In diesem Fall wurden optische Linsen aus Materialien mit mehreren aufeinanderfolgenden unterschiedlichen Brechungsindizes hergestellt und untersucht.<sup>[82]</sup> In den nachfolgenden Jahren wurden unterschiedliche weitere Materialien berichtet.<sup>[83]</sup> Als aktuelle Beispiele, in denen FGMs untersucht werden, ist einerseits die Erzeugung von flexiblen Materialien mit angepassten mechanischen Eigenschaften für verschiedene Anwendungen zu nennen.<sup>[83j-1]</sup> Andererseits besteht aber auch großes Interesse und Potential zum Einsatz von FGMs in medizinischen Anwendungen wie Prothesen.<sup>[83m]</sup>

Die Entwicklung von Materialien, die einen Gradienten an funktionellen Gruppen an ihrer Oberfläche aufweisen, erfolgt erst deutlich später. Für diese Materialien finden sich in der Literatur zudem nicht viele Beispiele.<sup>[84]</sup> Besonders zu erwähnen ist eine Arbeit, in der eine Oberfläche mit räumlichem Gradienten in der Stärke der Hydrophobizität der Oberfläche erzeugt wurde.<sup>[85]</sup> Dies gelang über die räumlich graduierte Modifizierung von Siliziumoberflächen mit Decyltrichlorsilan. Aufgrund des Gradienten konnte für Wassertropfen auf der Oberfläche eine Bewegung sogar entgegen einer Steigung der Oberfläche beobachtet werden. Verschiedene nachfolgende Arbeiten beschäftigten sich mit der Nutzung von Hydrophobizitätsgradienten für den Transport von Wassertropfen.<sup>[86]</sup>

Insbesondere die Erzeugung von Gradienten an chemisch funktionellen Gruppen auf der Oberfläche von Materialien bietet ein großes Potential. Bisher wurden jedoch fast nur Reste

verwendet, die Gradienten in der Hydrophobizität der Oberfläche bewirken,<sup>[85-86]</sup> oder Reste mit sauren oder basischen Gruppen.<sup>[84a-g]</sup> Dementsprechend könnten Oberflächen mit Gradienten an komplexeren chemisch funktionellen Gruppen neuartige Materialien ermöglichen. Darüber hinaus findet sich in der Literatur kein Beispiel für das Vorliegen mehrerer Gradienten unterschiedlicher chemischer Gruppen in einem Material. Ein weiterer Aspekt ist die begrenzte Oberfläche der untersuchten Materialien. Hier könnten poröse Materialien mit ihren enormen inneren Oberflächen eine effektivere Nutzung auftretender Effekte erlauben.

#### 2.1.4 Industrielle Gewinnung, Speicherung und Transport von Chlor

Chlor ist eine der wichtigsten Grundchemikalien in der chemischen Industrie und wird im Maßstab von mehreren Millionen Tonnen pro Jahr hergestellt. Es wurde erstmalig von C. W. Scheele beschrieben, der jedoch nicht erkannte, dass es sich um ein Element handelt. Daher gilt heute H. Davy als Entdecker des Chlors. Die Hauptverwendungsgebiete von Chlor sind zum einen der Einsatz als Bleichmittel in der Papier- und Textilindustrie sowie zum anderen die Verwendungen bei der Herstellung organischer Produkte, was etwa ~ 85 % des genutzten Chlors ausmacht. Chlor kommt in sehr vielen Produkten oder Intermediaten bei der Herstellung von verschiedenen Produkten vor. Hierbei entfällt der größte Chlorverbrauch auf die Herstellung von Vinylchlorid.<sup>[87]</sup>

Die industrielle Herstellung von Chlor erfolgt überwiegend elektrochemisch über den Chlor-Alkali-Prozess. Über Elektrolyse einer wässrigen Natriumchloridlösung werden Chlor und Natronlauge, sowie verfahrensabhängig Wasserstoff erhalten. Die dabei industriell genutzten Verfahren sind das Amalgamverfahren, das Diaphragmaverfahren, das Membranverfahren sowie die Verwendung von Sauerstoffverzehrkatoden als Weiterentwicklung des Membranverfahrens. Zudem fällt Chlor als Nebenprodukt bei der industriellen Elektrolyse von Alkali- oder Erdalkalichloriden an. Für die chemische Herstellung von Chlor im industriellen Maßstab besitzt nur der so genannte Deacon-Prozess eine Bedeutung. Hierbei findet eine katalytische Oxidation von Chlorwasserstoff mit Luftsauerstoff oder reinem Sauerstoff unter Bildung von Chlor statt. Obwohl eine Vielzahl an möglichen Verfahren zur Umsetzung des Deacon-Prozesses entwickelt wurde, konnten sich nur der KEL-Chlor-Prozess, der Shell-Chlor-Prozess, der Mitsui MT-Chlor-Prozess, sowie das Sumitomo-Verfahren durchsetzen, das mit Ruthenium-basierten Katalysatoren den aktuellen Stand der Technik darstellt.<sup>[87]</sup>

Je nach Verfahren der Chlorsynthese wird das Chlor mit unterschiedlichen Verunreinigungen erhalten. Insbesondere bei elektrolytischer Herstellung ist das Chlor mit Wasser gesättigt und kann Nebel aus Natriumchloridlösung enthalten. Zudem können Spuren von organischen Verbindungen, sowie verschiedene Gase wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid im Gemisch vorliegen. Die Entfernung der Verunreinigungen erfolgt in verschiedenen nachfolgenden Schritten. Nebel aus Natriumchloridlösung werden üblicherweise über Filter bzw. elektrostatische Verfahren abgetrennt, während organische Verunreinigungen über Adsorption an Aktivkohle oder durch Waschen mit flüssigem Chlor aus dem Gasstrom entfernt werden. Vorhandenes explosives Stickstofftrichlorid kann durch eine Wäsche des Gasstromes mit konzentrierter HCl abgetrennt werden. Die Trocknung des Gasgemisches erfolgt fast ausschließlich mithilfe von konzentrierter Schwefelsäure, die das Wasser aus dem Gasstrom aufnimmt. Über nachfolgende Verflüssigung des Chlors ist die Abtrennung der verbleibenden gasförmigen Verunreinigungen wie H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> möglich. Die Verflüssigung kann über verschiedene Verfahren bei unterschiedlichen Kombinationen von Druck und Temperatur erfolgen. Hierbei spielen jedoch der Restwassergehalt sowie die Wasserstoffkonzentration in der Gasphase eine wichtige Rolle. Gasförmige Verunreinigungen des Chlors können alternativ auch durch Absorption des Chlors in geeigneten Lösungsmitteln wie Tetrachlormethan oder Dischwefeldichlorid und nachfolgende Desorption entfernt werden. Das desorbierte Chlor enthält dann jedoch wiederum organische Verunreinigungen.<sup>[87]</sup>

Chlorhaltige Gasgemische entstehen nicht nur bei der Synthese von Chlor, sondern auch in vielen weiteren Prozessen. Um Chlor aus solchen Prozessgasen zu entfernen, wird es in der Regel durch chemische Reaktion mit geeigneten Verbindungen wie Natriumhydroxid umgesetzt. In der Folge liegt das Chlor jedoch nicht mehr direkt nutzbar vor. Eine Alternative ist die bei der Reinigung von Chlor beschriebene Absorption in geeigneten Lösungsmitteln mit nachfolgender Desorption, wobei jedoch mit organischen Verbindungen verunreinigtes Chlor erhalten wird.<sup>[87]</sup>

Die Speicherung von Chlor erfolgt üblicherweise in flüssiger Form unter erhöhtem Druck oder erniedrigter Temperatur, wobei der Druck im Speicherbehälter dem Dampfdruck von Chlor bei der jeweiligen Temperatur entspricht. In der Regel erfolgt jedoch keine Zwischenspeicherung größerer Mengen Chlor, vielmehr erfolgt direkt der Transport zum Verwendungsort über Straße oder Schiene mittels Druckbehälter oder über Rohrleitungen.<sup>[87]</sup>

Trotz des großindustriellen Maßstabs der Herstellung und Verwendung von Chlor sind einige der heute verwendeten Prozesse optimierungsfähig. Die Verflüssigung von Chlor zur Abtrennung von Verunreinigungen oder für Speicherung und Transport erfordert einen erheblichen Energieaufwand und stellt daher einen solchen optimierungsfähigen Prozessschritt dar. Könnte die Verflüssigung von Chlor bei geringerem Druck als dem Dampfdruck oder höherer Temperatur als dem Siedepunkt erfolgen, würde dies erhebliche Einsparungen an Energie nach sich ziehen.

Ein weiterer Aspekt ist die Absorption von Chlor in Lösungsmitteln zur Trennung von anderen Gasen, entweder zur Reinigung nach der Synthese oder zur Gewinnung von Chlor aus Prozessgasen. Aufgrund der enthaltenen Verunreinigungen mit organischen Verbindungen nach der Desorption kann das Chlor nicht direkt weiter genutzt werden. Die Abtrennung von Chlor aus Prozessgasen in Form von reinem Chlor könnte durch das Verfahren der Druckwechseladsorption (Pressure Swing Adsorption, PSA) ermöglicht werden. Hierbei wird der Gasstrom über ein Adsorbens geleitet wobei Adsorption des Chlors stattfindet. Durch nachfolgende Desorption über Druckerniedrigung oder Temperaturerhöhung wird Chlorgas zurückgewonnen. In der Literatur wurden bisher vor allem verschiedene poröse Silikatmaterialien, Zeolithe und poröse Kohlenstoffmaterialien auf ihre Eignung als Adsorbentien untersucht. Für poröse Silikatmaterialien wurden unter verschiedenen Bedingungen (bei Raumtemperatur, bis 0.87 bar oder bei 0°C, 30°C, 50°C bis 3.25 bar) maximale Chloradsorptionskapazitäten von weniger als 0.20 g/g beobachtet.<sup>[88]</sup> Die höchste gemessene Adsorptionskapazität für ein poröses Silikat betrug 0.26 g/g (-26°C, 0.97 bar)<sup>[89]</sup> Zeolithe zeigen darüber hinaus Adsorptionskapazitäten von < 0.20 g/g (RT, bis 0.87 bar)<sup>[88a]</sup>, < 0.30 g/g (bei 0°C, 30°C, 50°C bis 3.25 bar)<sup>[90]</sup> bzw. < 0.36 g/g (bei 0°C, 30°C, 50°C bis 1.9 bar)<sup>[91]</sup>. Die höchste in der Literatur beschriebene Chloradsorptionskapazität wurde für Kohlenstoffnanoröhrchen mit bis zu 0.45 g/g (0°C, 30°C, 50°C bis 3.25 bar) berichtet.<sup>[92]</sup> Da jedoch alle bisher berichteten Adsorptionskapazitäten noch zu gering für eine industrielle Verwendung des Verfahrens sind, wird es bis heute nicht kommerziell eingesetzt.

Neben der Verwendung zur Adsorption von Chlor zur selektiven Trennung von anderen Stoffen könnte auch die Speicherung von Chlor in porösen Materialien erfolgen, jedoch sind analog zur Verwendung in PSA-Verfahren die Adsorptionskapazitäten der Materialien hierzu bisher zu gering.

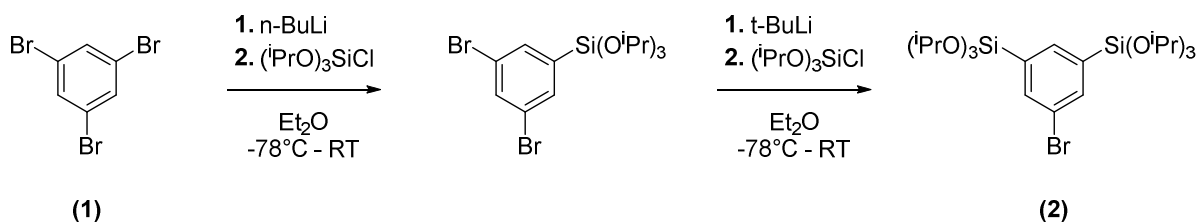
### 2.1.5 Vorarbeiten

Wie in der Wissenschaft üblich, baut diese Arbeit auf vorhergehende Arbeiten auf. In diesem Abschnitt sollen insbesondere die erfolgten Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe Polarz im Gebiet der Organosilikate besprochen werden. In diesen Bereich fällt auch die Masterarbeit<sup>[93]</sup>, die dieser Dissertation vorausging und einzeln betrachtet wird.

#### 2.1.5.A Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe Polarz

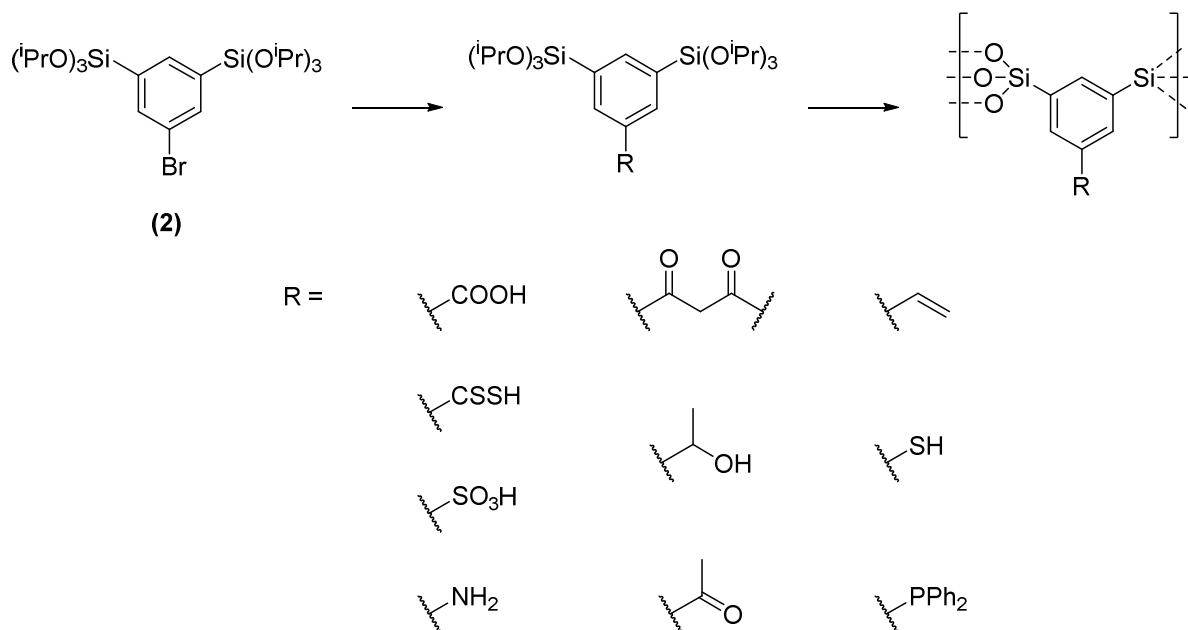
Im Abschnitt zu den organofunktionalisierten Silikatmaterialien wurde bereits dargelegt, dass die Synthese von Silsesquioxanen aus verbrückenden Vorläuferverbindungen die Synthese von Organosilikaten mit homogen verteilten organischen Resten in hoher Dichte erlaubt. Die Vielfalt an verwendeten organisch funktionellen Gruppen auf der organischen Brücke ist jedoch sehr beschränkt. Dies liegt unter anderem daran, dass jeweils ein hoher synthetischer Aufwand für die Synthese neuer Vorläuferverbindungen betrieben werden muss.

Andreas Kuschel entwickelte daher in der Arbeitsgruppe Polarz einen Silsesquioxan-Vorläufer, der einen Brom-substituierten Aromaten als Brücke aufweist.<sup>[45b]</sup> Die Synthese des 1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-brombenzol (**2**) erfolgt in einer zweistufigen Reaktion ausgehend von 1,3,5-Tribrombenzol (**1**) (siehe Schema 2.6).



Schema 2.6 - Synthese von 1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-brombenzol (**2**) aus 1,3,5-Tribrombenzol (**1**).

Unter Ausnutzung der Vielfalt der aromatischen Substitutionsreaktionen, die häufig von Halogen-substituierten Aromaten ausgehen, ist so die Einführung verschiedenster funktioneller Gruppen in die Vorläuferverbindung möglich.<sup>[45]</sup> Eine Auswahl der Vorläuferverbindungen des so genannten UKON-Typs (benannt nach der Universität Konstanz), die durch Substitutionsreaktionen aus dem Vorläufer 1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-brombenzol (**2**) mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen bereits hergestellt wurden, ist in Schema 2.7 gezeigt. Durch Kondensation der zugänglichen Vorläuferverbindungen ist sowohl die Synthese von PMO-Materialien als auch von sphärischen PMO-Nanopartikeln möglich.



Schema 2.7 - Synthese von Präkursoren und Materialien des UKON-Typs sowie eine Auswahl an verwendeten funktionellen Gruppen.

Neben der Synthese von Vorläufern und Materialien mit verschiedenen sauren oder basischen Gruppen erlaubt dieser Ansatz die Synthese von chiralen Materialoberflächen.<sup>[94]</sup> Darüber hinaus wurde gezeigt, dass unterschiedliche Ligandenfunktionen in Materialien eingebracht werden können, die die Koordination von Metallionen ermöglichen.<sup>[95]</sup> Die Einführung von Thiolgruppen ermöglicht die Durchführung von Thiol-ene Klick-Reaktionen an den Materialien, was beispielweise die Einführung weiterer funktioneller Reste erlaubt.<sup>[48i, 49c]</sup>

In weiteren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Co-Kondensation zweier Präkursoren des UKON-Typs möglich ist. Das Vorliegen zweier unterschiedlicher funktioneller Gruppen ermöglicht das Auftreten kooperativer Effekte, was an den Beispielen einer zweistufigen kooperativen Katalyse<sup>[47c]</sup> sowie eines kooperativen Systems zur Erzeugung antibakterieller Eigenschaften<sup>[48i]</sup> gezeigt wurde.

#### 2.1.5.B Vorarbeiten im Rahmen der Masterarbeit

Vor dem Hintergrund der beschriebenen Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe stellt die Masterarbeit<sup>[93]</sup> den Ausgangspunkt für einen Teil der vorliegenden Dissertation dar.

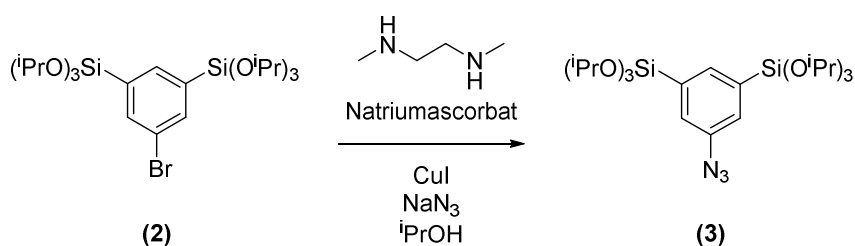
Wie bereits beschrieben, weisen Aerogele eine breite Porengrößenverteilung auf. Da die größeren Poren damit einen guten Massetransport im Material von und zu den kleineren Poren ermöglichen, besitzen sie großes Potential beispielsweise für katalytische oder chromatographische Anwendungen. Ähnlich zum Gebiet der PMO-Materialien ist die Vielfalt

an organisch funktionellen Gruppen in Silsesquioxan-Aerogelen jedoch sehr begrenzt. Um Organosilikataerogelmaterialien mit einer hohen Dichte an flexiblen funktionellen Gruppen zugänglich zu machen, wurden in der Masterarbeit zwei zentrale Ziele verfolgt.

Zum einen war es das Ziel, Aerogele aus Vorläuferverbindungen des UKON-Typs zu synthetisieren. Zum anderen wurde die Synthese eines neuen UKON-Vorläufers mit Azid-Gruppe verfolgt. Durch Umsetzung der Azidgruppe über Klick-Chemie sollte demonstriert werden, dass so eine Vielfalt funktioneller Gruppen in Materialien eingebracht werden könnte.

Aufgrund der pH-abhängigen Kinetiken von Hydrolyse und Kondensation der Silangruppen des UKON-Präkursors (**2**) wurde eine zweistufige Syntheseroute für Gele etabliert. Die nach sauer katalysierter Hydrolyse und basisch katalysierter Kondensation erhaltenen Gele konnten durch überkritische Trocknung erfolgreich in Aerogele überführt werden. Allerdings wurden die Materialien nur als monolithische Stücke undefinierter Form erhalten.

Im nächsten Schritt konnte die Synthese eines UKON-Vorläufers mit Azid-Gruppe durch Kupfer-(I)-katalysierte



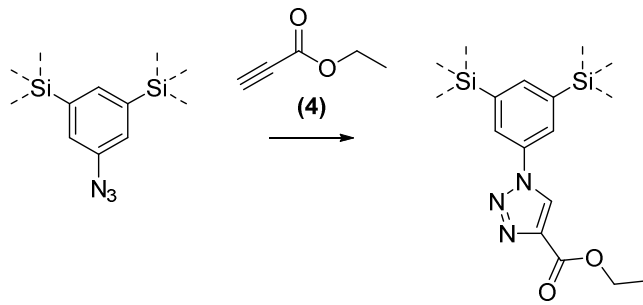
Umsetzung von 1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-

Schema 2.8 - Synthese von 1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-azidobenzol (**3**) aus 1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-bromobenzol (**2**).

bromobenzol (**2**) mit Natriumazid zu 1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-azidobenzol (**3**) erreicht werden (Schema 2.8).

Unter Verwendung der Syntheseroute, die für den Vorläufer (**2**) etabliert wurde, können auch aus dem Vorläufer (**3**) Gele erhalten werden, die sich in Aerogele in Form monolithischer Stücke überführen lassen. Dies lässt darauf schließen, dass die Kinetiken für Hydrolyse und Kondensation des Vorläufers (**3**) denen des Vorläufers (**2**) ähneln. Es wurde in der Masterarbeit zudem qualitativ gezeigt, dass die Porosität der erhaltenen Aerogele über die Präkursorkonzentration in der Reaktionslösung beeinflusst werden kann. Eine genauere quantitative Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Präkursorkonzentration, Schrumpfung und Porosität der gebildeten Materialien wurde an dieser Stelle jedoch nicht durchgeführt.

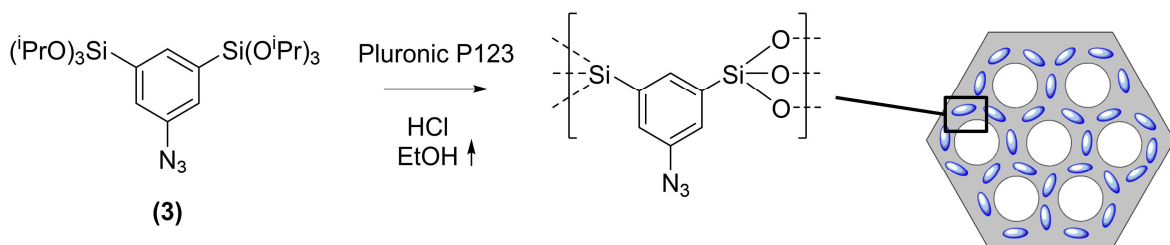
Die Umsetzung der Azidgruppe in der organischen Brücke über eine Klick-Reaktion kann sowohl auf molekularer Ebene erfolgen, als auch am Material durchgeführt werden. In der Masterarbeit wurde Ethylpropiolat **(4)** als Modellverbindung für die



Schema 2.9 - Umsetzung der Azidgruppe in einer Klick-Reaktion mit Ethylpropiolat **(4)**.

Untersuchung der Reaktionen verwendet. Der Umsatz der Klick-Reaktion wurde dabei IR-spektroskopisch über die Abnahme der Azid-Schwingung bei  $2107\text{ cm}^{-1}$  untersucht. Auf diesem Weg konnte der zeitabhängige Reaktionsumsatz für eine festkörperanaloge Funktionalisierung eines Materials über Klick-Reaktion verfolgt werden. Es wurde qualitativ beobachtet, dass die Einführung funktioneller Gruppen per Klick-Reaktion die Schrumpfung und resultierende Porosität des Materials beeinflusst.

Neben der Synthese von Gelmaterialien wurde auch die Synthese von PMOs aus dem neu etablierten Präkursor **(3)** verfolgt (Schema 2.10). Hierbei konnten mesoporöse Materialien mit einem wurmförmigen Porensystem erhalten werden. Es wurde beobachtet, dass während der Extraktion des Templats ein erheblicher Verlust an Strukturierung des Materials auftritt. Der Verlust an Strukturierung während der Extraktion konnte durch einen erhöhten Kondensationsgrad des Materials über Alterung bei erhöhter Temperatur verringert werden. Allerdings führt eine Alterung bei erhöhter Temperatur zu einer schlechteren Strukturierung des Materials vor der Extraktion. Aus diesem Grund konnten in der Masterarbeit keine hochgeordneten PMOs erhalten werden.



Schema 2.10 - Synthese eines PMO-Materials aus 1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-azidobenzol **(3)**. (Adaptiert aus der Literatur<sup>[93]</sup>.)

Die Umsetzung der PMO-Materialien in nachfolgenden Klick-Reaktionen wurde nicht mehr durchgeführt. Es ist jedoch zu erwarten, dass analog zu den Gelmaterialien eine Vielfalt

unterschiedlicher funktioneller Reste in die PMO-Materialien eingebracht werden könnte. Damit könnte über diesen Ansatz eine bisher nicht zugängliche Vielfalt an funktionellen PMOs erschlossen werden.

Zusammenfassend wurden folglich in der Masterarbeit Silsesquixane in Form von Aerogelen sowie PMOs hergestellt, wobei 100 % der organischen Gruppen eine Azid-Gruppe tragen. Die Azid-Gruppe kann zur weiteren Funktionalisierung der Materialien verwendet werden, oder direkt auf Stufe des Präkursors zu neuen Präkursorverbindungen umgesetzt werden.

Die in der Masterarbeit etablierten Gele sowie Aerogele aus dem Präkursor **(2)** wurden nachfolgend im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe Drescher an der Universität Konstanz weiter untersucht und die Ergebnisse gemeinsam publiziert.<sup>[96]</sup> Martin Spitzbarth, Martin Wessig und Tobias Lemke untersuchten die Diffusion von Gastmolekülen in einem Gel aus dem Präkursor **(2)** sowie in einem ebenfalls in der Masterarbeit etablierten Silikat-Gel. Dabei wurde die Diffusion von Spinsonden über zeit- und orts aufgelöste EPR-Spektroskopie (electron paramagnetic resonance spectroscopy) verfolgt. Die Untersuchungen ergaben eine starke Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Struktur der Gele. Zudem wurden für die verschiedenen Spinsonden unterschiedliche Diffusionskoeffizienten beobachtet. Diese Ergebnisse unterstreichen das große Potential der Gelmaterialien für Anwendungen in der Stofftrennung.

## 2.2 Analytische Methoden und wichtige Grundlagen

Dieser Abschnitt soll einen Überblick über analytische Techniken vermitteln, die für die vorliegende Arbeit besonders relevant sind. Insbesondere wird auf ausgewählte wichtige Aspekte der Grundlagen dieser Methoden eingegangen. Für weitergehende Grundlagen sei an dieser Stelle auf die jeweilige Literatur verwiesen. Neben den vorgestellten Methoden wurde im Rahmen dieser Arbeit auch auf verschiedene weitere analytische Techniken zurückgegriffen, auf die hier nicht näher eingegangen wird. Die Grundlagen dieser Methoden finden sich in Lehrbüchern sowie jeweiliger Fachliteratur. Genannt seien hierbei die Kleinwinkel-Röntgenstreuung (small angle X-ray scattering, SAXS), Pulver-Röntgendiffraktometrie (powder X-ray diffraction, PXRD), Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie), Kernspinresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR-Spektroskopie), Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) sowie die Thermogravimetrische Analyse (TGA).<sup>[97]</sup>

### 2.2.1 Untersuchung von porösen Festkörpern über Adsorption von Gasen

Die Adsorption von Gasen auf Materialoberflächen sowie in den Poren von Materialien ist ein Prozess mit zentraler Bedeutung für die vorliegende Arbeit. Durch Untersuchung der Adsorption an Materialien können Informationen über Adsorptionskapazitäten und Wechselwirkungsstärken zwischen Material und Adsorptiv, sowie über die Porenstruktur des jeweiligen Materials gewonnen werden. Aus diesem Grund wird hier zunächst auf die Grundlagen der Physisorption als eine Form der Adsorption von Gasen auf Oberflächen und die Besonderheiten bei Adsorption in Poren eingegangen. Nachfolgend werden unterschiedliche volumetrische und gravimetrische Verfahren zur experimentellen Untersuchung von Gasadsorption an Materialien besprochen.

#### 2.2.1.A Physisorption auf Oberflächen und in porösen Festkörpern

Der Begriff der Adsorption beschreibt das Anhaften von Teilchen (Moleküle oder Atome) eines Stoffes auf einer Oberfläche. Hierbei gibt es die Möglichkeiten einer nicht-dissoziativen Adsorption, in der mehratomige Teilchen im gesamten adsorbieren, sowie einer dissoziativen Adsorption, in der sich mehratomige Teilchen während der Adsorption aufteilen. Je nach Stärke der zugrunde liegenden Wechselwirkungen wird die Adsorption in Physisorption und Chemisorption unterschieden. Bei der Physisorption liegen rein physikalische Wechselwirkungen vor, deren Energie sich typischerweise im Bereich um 20 kJ/mol bewegt. Von Chemisorption wird hingegen gesprochen, wenn kovalente Bindungen zwischen Adsorbat (adsorbierte Teilchen) und Adsorbens (Material) vorliegen. Hierbei liegt die Energie der Wechselwirkungen typischerweise im Bereich um 200 kJ/mol.<sup>[98]</sup>

Insbesondere im Fall der Physisorption (physikalische Adsorption) liegt wegen der geringeren Wechselwirkungsenergie ein dynamisches Gleichgewicht zwischen adsorbiertem und nicht-adsorbiertem Zustand vor. Folglich ist der Grad der Bedeckung der Oberfläche abhängig von den vorliegenden Bedingungen im System und folgt dem Prinzip von LeChatelier. Die Abhängigkeit des Bedeckungsgrades  $\theta$  vom vorliegenden Druck  $p$  bei einer gegebenen Temperatur  $T$  wird als Physisorptionsisotherme bezeichnet. Dabei entspricht der Bedeckungsgrad dem Verhältnis des adsorbierten Volumens  $V$  zum Volumen einer Monolage  $V_{Mono}$  auf der Oberfläche.<sup>[98]</sup>

$$\theta(p) = \frac{V(p)}{V_{Mono}} \quad (1)$$

Da bei Erreichen des Dampfdrucks  $p_0$  Kondensation in der Gasphase eintritt, ist es zweckmäßig, Isothermen gegenüber dem relativen Druck  $p/p_0$  anzugeben.

Geht man von einer vollkommen unbesetzten Oberfläche bei einem Druck von  $p = 0$  aus, so sind mit zunehmendem Druck unterschiedliche Zustände zu beobachten (siehe Abbildung 2.2.1). Entsprechend dem Prinzip von LeChatelier steigt dabei der Bedeckungsgrad mit steigendem Druck.

Bei niedrigem Druck findet zunächst die Adsorption von einzelnen Teilchen (Moleküle oder Atome) statt (b). Wenn eine attraktive Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen vorliegt, ist dabei die Ausbildung von Gruppen oder Inseln der adsorbierten Spezies möglich. Bei höherem Druck erfolgt die Vervollständigung der Monolage auf der Oberfläche (c). Je nach Bedingungen kann jedoch auch

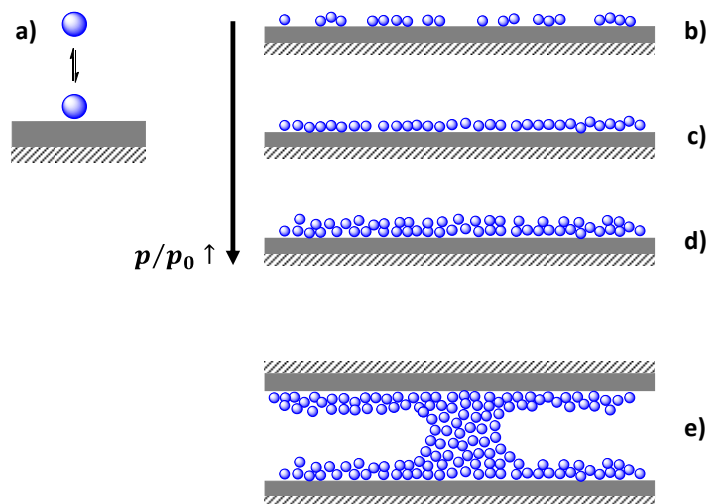


Abbildung 2.2.1 - Überblick über wichtige Zustände bei Physisorption an Festkörpern. a) Schematische Darstellung des Gleichgewichts zwischen physisorbiertem und desorbiertem Zustand. b) Adsorption einzelner Teilchen (Atome oder Moleküle). c) Ausbildung einer Monolage auf der Oberfläche. d) Ausbildung von Multilagen. e) Kapillarkondensation als Besonderheit in porösen Festkörpern.

bereits vor dem vollständigen Vorliegen einer Monolage Adsorption auf Inseln adsorbierter Spezies stattfinden. Eine weitere Erhöhung des Drucks führt zu Adsorption in Multilagen auf der Oberfläche (d). Die Schichten bereits adsorbierter Spezies dienen dabei als Substrat für die weitere Adsorption. In porösen Festkörpern tritt gegenüber einfachen Oberflächen eine Besonderheit auf. In den Poren kann es zu einem Überlapp der Multilagen adsorbierter Teilchen kommen, wodurch ein Flüssigkeitsmeniskus entsteht (e). Da der Dampfdruck von Flüssigkeiten an konkav gekrümmten Grenzflächen erniedrigt ist, findet weitere Kondensation in der Pore statt, die so genannte Kapillarkondensation.<sup>[98]</sup>

Bis jetzt steht keine allgemeingültige Theorie zur Verfügung, mit der eine gute theoretische Beschreibung aller Druckbereiche gelingt. Daher muss für die verschiedenen Druckbereiche auf einzelne Theorien zurückgegriffen werden. Hier soll nun ein kurzer Überblick über die wichtigsten Theorien gegeben werden.

Für niedrige Drücke bei Bedeckungsgraden  $\theta \leq 1$  liefert die Langmuir-Theorie eine gute Beschreibung der Adsorption.<sup>[99]</sup> Diese Theorie geht von mehreren Annahmen und Näherungen des Systems aus. Als erste Randbedingung wird die Adsorption auf die Ausbildung höchstens einer Monolage begrenzt ( $\theta \leq 1$ ). Zudem wird davon ausgegangen, dass alle Bindungsstellen der ideal glatten Oberfläche gleichwertig sind. Des Weiteren spielt der Besetzungszustand benachbarter Bindungsstellen keine Rolle für die Adsorption eines Teilchens. Unter diesen Voraussetzungen lässt sich die Langmuir-Isotherme angeben als Gleichung (2).

$$\frac{V}{V_{Mono}} = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (2)$$

$$\text{mit } K = \frac{k_{Ad}}{k_{De}} \quad (3)$$

Dabei entsprechen  $k_{Ad}$  und  $k_{De}$  den Geschwindigkeitskonstanten für Adsorption und Desorption auf und von der Oberfläche, die in  $K$  zusammengefasst werden.

Vor allem die Annahme, dass alle Adsorptionstellen gleich und unabhängig voneinander sind, stellt jedoch eine große Abweichung vom realen System dar. Im realen Fall nimmt die Adsorptionseenthalpie mit steigendem Bedeckungsgrad ab. Dieser Umstand wird in den Theorien von Temkin<sup>[100]</sup> und Freundlich<sup>[101]</sup> berücksichtigt, wobei dies aber nur über eine empirische Beschreibung in die Isothermen eingeht. Im Fall der Isotherme nach Temkin (Gleichung (4)) wird eine lineare Abhängigkeit der Adsorptionseenthalpie vom Druck zugrunde gelegt.

$$\frac{V}{V_{Mono}} = c_1 \ln(c_2 p) \quad (4)$$

Die Größen  $c_1$  und  $c_2$  gehen dabei als empirische Konstanten in die Isotherme ein. Freundlich nahm hingegen eine logarithmische Abhängigkeit der Adsorptionseenthalpie vom Druck an. So ergibt sich die Isotherme als Gleichung (5), in der wiederum zwei empirische Konstanten  $c_1$  und  $c_2$  enthalten sind.

$$\frac{V}{V_{Mono}} = c_1 p^{\frac{1}{c_2}} \quad (5)$$

Sowohl die Isotherme nach Temkin als auch nach Freundlich stimmen nur über eingeschränkte Temperaturbereiche mit der realen Isotherme überein. Trotz ihrer Natur als weitgehend empirische Gleichungen können sie sinnvolle Beschreibungen für die Physisorption an Materialien liefern.

Während das Modell von Langmuir auf die Adsorption von Monolagen begrenzt ist ( $\theta \leq 1$ ), erlaubt das BET-Modell von Brunauer, Emmett und Teller auch die Beschreibung von Multilagen ( $\theta > 1$ ).<sup>[102]</sup> Die BET-Theorie stellt eine Erweiterung des Langmuir-Modells dar und wird heute üblicherweise zur Bestimmung von Materialoberflächen verwendet. Hier geht nun die Annahme ein, dass die adsorbierte Monolage als Substrat für weitere Adsorption dienen kann. Die BET-Isotherme lässt sich damit als Gleichung (6) angeben.

$$\frac{V}{V_{Mono}} = \frac{c \cdot p}{(p_0 - p) \left[ 1 + (c - 1) \cdot \frac{p}{p_0} \right]} \quad (6)$$

$$\text{mit } c \approx e^{\frac{\Delta_{Ad}H^\circ - \Delta_K H^\circ}{RT}} \quad (7)$$

Die empirische Konstante  $c$  beinhaltet dabei die Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbat. In ihre Berechnung gehen sowohl die Adsorptionsenthalpie für Adsorption auf der Oberfläche  $\Delta_{Ad}H^\circ$  als auch die Kondensationsenthalpie  $\Delta_K H^\circ$  des Adsorptivs ein.

Wie bereits erwähnt, tritt bei porösen Festkörpern die Kapillarkondensation als Besonderheit gegenüber einfachen Oberflächen auf. Wenn sich Multilagen adsorbierter Teilchen überlappen, entsteht eine Grenzfläche, die aufgrund der Kapillarkräfte eine Krümmung aufweist. Entsprechend der Young-Laplace-Gleichung (8) verändert sich der Dampfdruck von Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Krümmung der Gas/Flüssig-Grenzfläche. Bei Vorliegen von konkaven Grenzflächen, wie im beschriebenen Fall der Adsorption in Poren, ergibt sich eine Erniedrigung des Dampfdrucks. Somit tritt bereits bei kleinerem Druck als  $p_0$  Kondensation ein, was zur Füllung der Pore führt. Da die Krümmung der Grenzfläche direkt abhängig vom Porenradius ist, ergibt sich eine Abhängigkeit zwischen Porenradius und dem Druck für das Auftreten der Kapillarkondensation. Dieser Zusammenhang lässt sich über die Kelvin-Gleichung (9) quantitativ beschreiben.

$$\Delta p = \frac{2 \cdot \gamma}{r} \quad (8)$$

$$\frac{p}{p_0} = \exp\left(-\frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m}{RT \cdot r_K} \cdot \cos \theta\right) \quad (9)$$

Dabei gehen der Kontaktwinkel  $\theta$ , die Oberflächenspannung  $\gamma$  und das molare Volumen des flüssigen Adsorbats  $V_m$  in den Zusammenhang mit dem so genannten Kelvin-Radius  $r_K$  ein.<sup>[98]</sup>

#### 2.2.1.B Volumetrische Untersuchung von porösen Materialien über Physisorptionsmessungen

Die im letzten Abschnitt diskutierte Physisorption von Gasen an Oberflächen kann zur Untersuchung der Mikrostruktur poröser Materialien verwendet werden. Indem die Adsorption eines Analytgasen am betreffenden Material gemessen wird, können Informationen über die Porenstruktur des Materials gewonnen werden.<sup>[12, 103]</sup>

Zur volumetrischen Messung der Physisorption werden bei einer festen Temperatur  $T$  die Isothermen für die Adsorption und Desorption bestimmt, indem das adsorbierte Volumen  $V$  bei definierten relativen Drücken  $p/p_0$  gemessen wird. Sehr verbreitet ist hierfür die Messung der Physisorption von Stickstoff bei  $T = 77K$ . Über quantitative Auswertung von Teilbereichen der Isothermen mithilfe des jeweils passenden Modells können Informationen über die Poren des Materials gewonnen werden. Zudem erlauben die Form der Isothermen sowie die Form einer möglichen Hysterese Rückschlüsse über das Porensystem.

Ausgehend von  $p/p_0 = 0$  wird der relative Druck schrittweise erhöht, wobei zunächst einzelne Teilchen adsorbieren, gefolgt von der Ausbildung einer Monolage (bis etwa  $p/p_0 < 0.05$ ). Eine gute Beschreibung dieser Phase gelingt mit der Langmuir-Isotherme (Gleichung (2)), die für eine quantitative Auswertung herangezogen werden kann. Eine Umformung der Isotherme in eine linearisierte Form ergibt Gleichung (10).

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_{Mono}} + \frac{1}{K \cdot V_{Mono}} \quad (10)$$

Die Auftragung von  $p/V$  gegen  $p$  ergibt somit eine Gerade. Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt können  $V_{Mono}$  und  $K$  bestimmt werden. In einem weiteren Schritt erfolgt die Berechnung der Oberfläche  $S$  des Materials nach Gleichung (11).

$$S = \frac{V_{Mono} \cdot \sigma \cdot N_A}{m \cdot V_0} \quad (11)$$

In die Berechnung gehen die Querschnittsfläche eines adsorbierten Teilchens  $\sigma$  auf der Oberfläche (für Stickstoff:  $\sigma = 16.2 \cdot 10^{-20} m^2$ ), die Probenmasse  $m$ , die Avogadro-Konstante  $N_A$  und das molare Volumen  $V_0$  ein. Die Oberfläche wird dabei durch Berechnung der Stoffmenge an Teilchen in der Monolage sowie den Platzbedarf eines einzelnen Teilchens bestimmt.

Bei zunehmendem relativem Druck erfolgt die Bildung von Multilagenn durch Mehrschichtenadsorption (etwa  $0.05 < p/p_0 < 0.3$ ). Eine quantitative Auswertung kann über das BET-Modell vorgenommen werden. Hierzu wird die BET-Isotherme (Gleichung (6)) in linearisierte Form überführt (Gleichung (12)).

$$\frac{p}{V \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_{Mono} \cdot c} + \frac{c - 1}{V_{Mono} \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (12)$$

Für den Fall, dass  $c \gg 1$  gilt, kann die Isotherme durch Gleichung (13) angenähert werden.

$$\frac{p}{V \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_{Mono} \cdot c} + \frac{1}{V_{Mono}} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (13)$$

Unter der zusätzlichen Annahme, dass der Achsenabschnitt  $1/V_{Mono} \cdot c = 0$  beträgt, ergibt sich die vereinfachte BET-Isotherme (Gleichung (14) und (15)).

$$\frac{p}{V \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_{Mono}} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (14)$$

$$\frac{V}{V_{Mono}} = \frac{1}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} \quad (15)$$

Durch Auftragung von  $p/V \cdot (p_0 - p)$  gegen  $p/p_0$  wird wiederum eine Gerade erhalten. Über Gleichung (13) erfolgt die Bestimmung von  $V_{Mono}$  und  $c$  aus der Steigung und dem Achsenabschnitt. Analog zur Berechnung der Langmuir-Oberfläche wird die BET-Oberfläche  $A_{BET}$  erhalten (Gleichung (11) mit  $A_{BET} = S$ ). Aus der Konstanten  $c$  ist durch

Umformen von Gleichung (7) nach  $\Delta_{Ad}H^\circ$  die Adsorptionenthalpie entsprechend Gleichung (16) zugänglich.

$$\Delta_{Ad}H^\circ = \Delta_K H^\circ + RT \ln c \quad (16)$$

Eine weitere Erhöhung des Drucks führt zum Auftreten von Kapillarkondensation, sobald der Druck den erniedrigten Dampfdruck in den Poren übersteigt und gekrümmte Menisken auftreten. Zur quantitativen Auswertung der gemessenen Isotherme kann die Kelvin-Gleichung (9) herangezogen werden, die die Dampfdruckerniedrigung in Abhängigkeit von der Krümmung der Grenzfläche beschreibt. Hierbei wird die Näherung zylindrischer Poren getroffen, wodurch sich die Krümmung der Grenzfläche ( $1/r_K$ ) über Gleichung (17) beschreiben lässt.

$$\frac{1}{r_K} = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (17)$$

Für die Berechnung von Porengrößen über die Kelvin-Gleichung müssen allerdings die bereits adsorbierten Multilagen berücksichtigt werden, da diese den effektiven Porenquerschnitt verkleinern (siehe Abbildung 2.2.2). Zur Beschreibung der Schichtdicke lässt sich der Korrekturparameter  $t$  einführen, der entsprechend der Halsey-Gleichung<sup>[104]</sup> (18) berechnet werden kann.

$$t = 3.54 \cdot \left( \frac{-5}{\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (18)$$

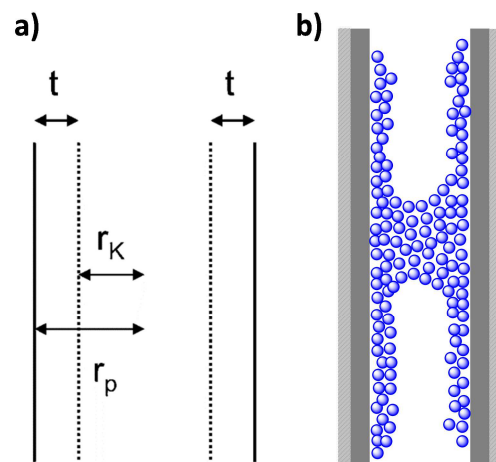


Abbildung 2.2.2 - a) Zusammenhang zwischen Porenradius  $r_p$ , Kelvin-Radius  $r_K$  und Schichtdicke  $t$  der adsorbierten Multilagen in einer Pore. (Mit Genehmigung nachgebildet aus der Literatur<sup>[103a]</sup>, © 2011 The Royal Society of Chemistry.) b) Schematische Darstellung einer durch Kapillarkondensation teilweise gefüllten Pore.

Ein weiteres wichtiges Modell zur Berechnung des Korrekturparameters  $t$  ist die Methode nach Harkins und Jura<sup>[105]</sup>, die hier aber nicht weiter betrachtet wird. Für den Porenradius  $r_p$  gilt unter Berücksichtigung von  $t$  die Gleichung (19).

$$r_p = r_K + t \quad (19)$$

Für den Fall der Adsorption geht man von leeren zylindrischen Poren aus, daher gilt  $r_2 = \infty$ . Wird nun für das Adsorbens die Näherung einer guten Benetzung der Oberfläche getroffen ( $\theta \approx 0$ ), gilt  $\cos \theta \approx 1$ . So ergibt sich aus der Kelvin-Gleichung (9) die Gleichung (20).

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{\gamma \cdot V_m}{RT \cdot (r_p - t)} \quad (20)$$

Bei der Desorption ist die Pore anfangs gefüllt, daher gilt  $r_2 = r_1$ . Aus der Kelvin-Gleichung (9) wird damit Gleichung (21) erhalten.

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m}{RT \cdot (r_p - t)} \quad (21)$$

Aus den Herleitungen gehen damit zwei unterschiedliche Gleichungen für Adsorption und Desorption hervor. Dementsprechend ist unter den Randbedingungen und Näherungen der Herleitung eine Hysterese zu erwarten.

Aus den dargestellten Zusammenhängen lässt sich über die BJH-Methode nach Barrett, Joyner und Halenda die Porengrößenverteilung eines Materials aus der Isotherme bestimmen.<sup>[106]</sup> Für die Auswertung nach BJH wird dazu der jeweilige Ast der Isotherme (Adsorption oder Desorption) in Intervalle eingeteilt und eine virtuelle schrittweise Desorption durchgeführt. Hierbei wird für den Messpunkt beim größten relativen Druck  $(p/p_0)_{max}$  eine vollständige Füllung aller Poren angenommen. Daraus folgt ein entsprechender maximaler Porenradius  $r_{p,max}$ . Als Konsequenz werden im Material vorhandene Poren mit  $r_p > r_{p,max}$  in der berechneten Verteilung nicht berücksichtigt. Für das erste Druckintervall wird das desorbierte Volumen dem zugehörigen Porenradiusbereich entsprechend Gleichung (21) zugeordnet. In den weiteren Intervallen muss neben der Verdampfung aus Poren entsprechender Größe auch die Desorption aus vorhandenen Multilagen in den bereits „geleerten“ größeren Poren berücksichtigt werden. Über Berechnung der jeweiligen Volumina für Verdampfung und

Desorption aus Multilagern ergibt sich das Porenvolumen in Korrelation zum Porenradius. Indem die Berechnungen für alle weiteren Intervalle wiederholt werden, wird die Porengrößenverteilung in Form des Porenvolumens  $V_p$  über dem Porenradius  $r_p$  erhalten.

Für kleine Poren mit Porendurchmesser  $d_p < 2$  nm wird die Beschreibung des Systems über die BJH-Theorie mit den festgelegten Rahmenbedingungen erheblich schlechter, da hier die getroffenen Annahmen nicht mehr erfüllt sind. Aus diesem Grund funktioniert die Auswertung über BJH-Theorie in diesem Porengrößenbereich nicht mehr zuverlässig. Zur Auswertung der Mikroporen eines Materials sind daher andere Verfahren notwendig. Da eine ganze Reihe an verschiedenen Methoden entwickelt wurde, sei auf die Literatur für weitergehende Informationen verwiesen.<sup>[103b, 103c]</sup> Erwähnt werden sollen an dieser Stelle die Methoden nach Horvath-Kawazoe<sup>[107]</sup> (mit Erweiterungen von Saito-Foley<sup>[108]</sup> und Cheng-Yang<sup>[109]</sup>), die Mikroporenvolumenverteilungen liefert, sowie der Ansatz über die Dubinin-Radushkevich-Methode<sup>[110]</sup> (und deren verschiedenen Weiterentwicklungen wie nach Dubinin-Astakhov<sup>[111]</sup>) zur Bestimmung von Mikroporenvolumen, Mikroporengrößen und Mikroporenvolumenverteilungen. Ein alternativer Ansatz ist die Verwendung von Methoden unter Nutzung der Dichte-Funktionaltheorie, worüber gleichzeitig die Porenvolumenverteilungen für Mikro- und Mesoporen erhalten werden können.<sup>[112]</sup> Neben den genannten Methoden sind zudem die empirischen Methoden  $\alpha_s$ -plot<sup>[113]</sup>, t-plot<sup>[114]</sup> und MP<sup>[115]</sup> zu erwähnen. Die  $\alpha_s$ -plot-Methode liefert Mikroporenvolumen, während über die t-plot-Methode externe Oberflächen und Mikroporenvolumen erhalten werden können. Die MP-Methode stellt eine Erweiterung der t-plot-Methode dar und ermöglicht auch die Berechnung von Mikroporenvolumenverteilungen.

Aus den diskutierten Prozessen und theoretischen Beschreibungen wird deutlich, dass die Porenstruktur eines Materials direkt die Form der Isotherme bestimmt. Da reale Materialien zudem von den idealisierten Porenformen abweichen, die in den vorgestellten Theorien angenommen werden, kann eine enorme Bandbreite an Variationen der Form von Isothermen beobachtet werden. Es ist jedoch möglich, eine Einteilung der Isothermen in typische Formen vorzunehmen, die auf bestimmte Materialstrukturen zurückzuführen sind. Die Einteilung in Typen von Isothermen nach IUPAC ist in Abbildung 2.2.3 gezeigt.<sup>[2]</sup>

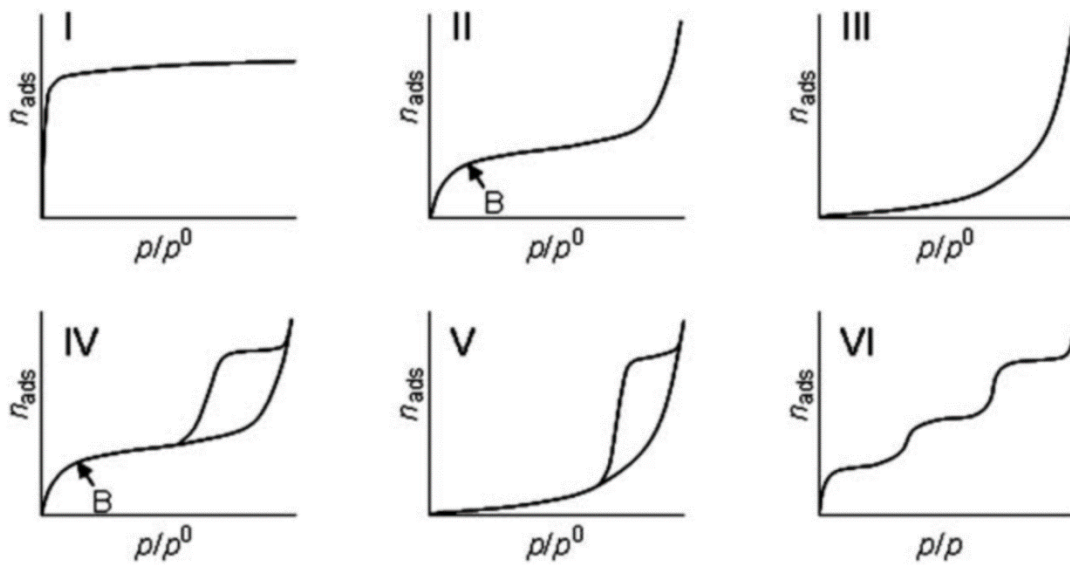
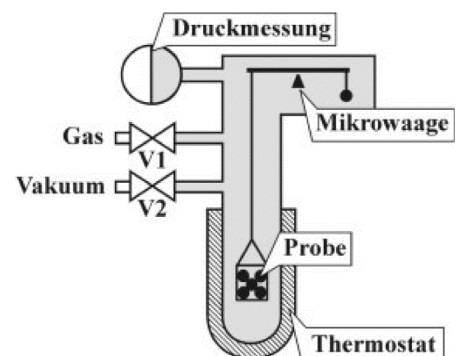


Abbildung 2.2.3 - Typen von Physisorptionsisothermen nach IUPAC-Klassifikation. Typ I: mikroporös, Typ II: unporös, Typ III: unporös oder makroporös mit schwacher Wechselwirkung, Typ IV: mesoporös, Typ V: mesoporös mit schwacher Wechselwirkung, Typ VI: Schicht-auf-Schicht-Adsorption. B kennzeichnet die Vervollständigung der zunächst adsorbierten Monolage. (Mit Genehmigung nachgebildet aus der Literatur<sup>[103a]</sup>, © 2011 The Royal Society of Chemistry.)

Somit erlaubt die Form einer gemessenen Isotherme, neben den diskutierten quantitativen Auswertungen, auch qualitative Rückschlüsse über die Struktur des Porensystems.

### 2.2.1.C Gravimetrische Untersuchung der Adsorption an porösen Materialien

Neben der volumetrischen Messung der Adsorption an porösen Materialien können solche Untersuchungen auch über gravimetrische Messung durchgeführt werden. Hierzu wird die Massenänderung  $\Delta m$  der Probe durch Adsorption oder Desorption bei definierten relativen Drücken  $p/p_0$  und einer festen Temperatur  $T$  gemessen und die entsprechende adsorbierte Masse  $m_{ads}$  berechnet. Im Folgenden wird das Grundprinzip der Messung erläutert, sowie auf relevante Aufbauten eingegangen. Weitergehende Informationen zu gravimetrischen Adsorptionsmessungen an porösen Materialien finden sich in der Literatur.<sup>[116-117]</sup>



Der schematische Aufbau eines gravimetrischen Adsorptionsmessgerätes ist in Abbildung 2.2.4 gezeigt. Üblicherweise werden Mikrowaagen mit einem Ausgleichsgewicht verwendet, so dass über das

Abbildung 2.2.4 - Schematischer Aufbau eines gravimetrischen Adsorptionsmessgerätes. (Mit Genehmigung nachgebildet aus der Literatur<sup>[116]</sup>, © 2002 John Wiley & Sons, Inc.)

auftretende Drehmoment lediglich die Massendifferenz zwischen Probe und Ausgleichsgewicht gemessen wird. Bei der Messung von Adsorption gilt es zu beachten, dass neben der Masseänderung der Probe aufgrund der adsorbierten Masse  $m_{ads}$  auch der Auftrieb der Probe in die detektierte Massendifferenz  $\Delta m$  eingeht. Der Auftrieb ergibt sich als Masse der durch die Probe verdrängten Gasmasse über das Volumen der Probe  $V$  und die Dichte der Gasatmosphäre  $\rho$  unter den jeweiligen Bedingungen. Daraus folgt Gleichung (22) für die Berechnung der adsorbierten Masse  $m_{ads}$ .

$$m_{ads} = \Delta m + (V \cdot \rho) \quad (22)$$

Um die adsorbierte Masse bestimmen zu können, ist daher die Durchführung einer Referenzmessung zur Ermittlung des Auftriebs notwendig. Durch Auftragung der adsorbierten Masse  $m_{ads}$  gegen den relativen Druck  $p/p_0$  wird die Adsorptionsisotherme erhalten.

Der beschriebene Aufbau bringt das Problem mit sich, dass herkömmliche Instrumente nicht für Untersuchungen mit korrosiven Gasen geeignet sind. Da solche Untersuchungen vor allem im verfahrenstechnischen und industriellen Kontext eine wichtige Rolle spielen, wurden unterschiedliche Lösungen entwickelt, um den empfindlichen analytischen Instrumententeil vor der korrosiven Atmosphäre zu schützen.

Eine mögliche Lösung ist die Verwendung der 1926 vorgestellten McBain-Bakr Waage<sup>[119]</sup>, um gravimetrische Adsorptionsmessungen mit korrosiven Atmosphären durchzuführen. Der schematische Aufbau der Waage ist in Abbildung 2.2.5 dargestellt. Die Probe wird an einer Feder hängend der jeweiligen Gasatmosphäre ausgesetzt. Masseänderungen der Probe bewirken eine Längenänderung der Feder, die durch optische Messung mittels Kathetometer gemessen werden können. Durch vorige Kalibrierung der Längenänderung der Feder in Korrelation zur Massenänderung kann die Massenänderung der Probe bestimmt werden.

Der instrumentelle Aufbau der Waage bringt jedoch verschiedene Probleme mit sich. Zum einen können sowohl die Kalibrierung der Feder als auch die optische Messung

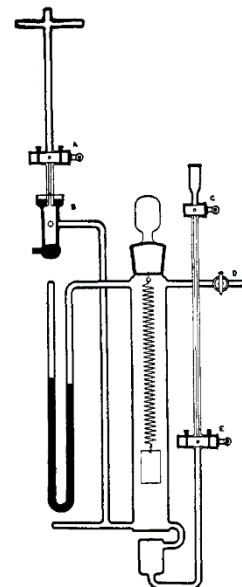


Abbildung 2.2.5 - Schematische Darstellung des Aufbaus der McBain-Bakr Waage (Mit Genehmigung nachgebildet aus der Literatur<sup>[118]</sup>, © 1928 American Chemical Society.)

der Längenänderungen zu signifikanten Ungenauigkeiten der Messung führen. Zum anderen erfordert die optische Messung der Längenänderung ein Sichtfenster zur Probe, was die Erzeugung isothermer Bedingungen in der Apparatur erschwert.

Neben der McBain-Bakr Waage gibt es inzwischen auch die Möglichkeit, auf Waagen mit direkter Messung der Gewichtsänderung analog zum eingangs beschriebenen Aufbau (Abbildung 2.2.4) zurückzugreifen. Bei diesen Instrumenten wird auf zwei unterschiedliche Arten die Mikrowaage des Gerätes vor der Gasatmosphäre im Probenraum geschützt: Eine Lösung ist die Verwendung eines Schutzgasstromes aus Richtung der Waage zum Probenraum, um den Kontakt zwischen Messgas und Waage zu vermeiden. Bei diesem Aufbau kann jedoch die Messung durch Vermischung des Schutzgases mit der Atmosphäre im Probenraum verfälscht werden. Zudem ist ein Vordringen der Gasatmosphäre zur Waage nicht vollständig ausgeschlossen.

Die genannten Probleme werden im alternativen Aufbau der so genannten Magnetschwebewaagen durch räumliche Trennung zwischen Probenraum und Mikrowaage vermieden (Abbildung 2.2.6). Die Probe wird über die Kombination aus Schwebemagnet (Permanentmagnet) und Haltemagnet (Elektromagnet) ohne Berührung der Hülle der Probenkammer in der Schwebelage gehalten. Durch die magnetische Kopplung zwischen Schwebemagnet und Haltemagnet erfolgt die Kraftübertragung zur Mikrowaage. Entsprechend dem oben diskutierten Messprinzip kann die adsorbierte Masse  $m_{ads}$  unter verschiedenen definierten relativen Drücken  $p/p_0$  unter Berücksichtigung des Auftriebs bestimmt werden.

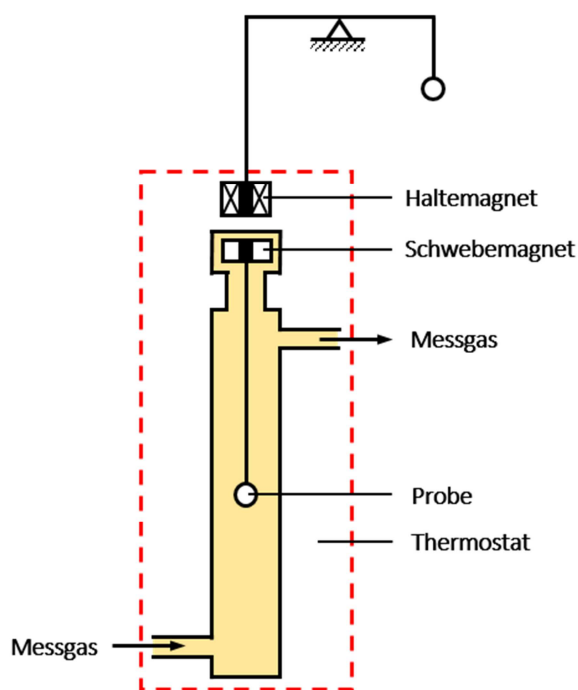


Abbildung 2.2.6 - Schematische Darstellung des Aufbaus einer Magnetschwebewaage mit räumlicher Trennung zwischen Korrosivgas und analytischem Instrumententeil (Mit Genehmigung adaptiert aus der Literatur<sup>[116]</sup>, © 2002 John Wiley & Sons, Inc.)

2.2.2 Untersuchung von porösen Festkörpern über Quecksilber-Intrusionsmessungen  
 Als weitere Methode zur Untersuchung der Struktur poröser Festkörper kann die so genannte Quecksilber- porosimetrie herangezogen werden.<sup>[4, 12, 117]</sup>

Bei der Messung wird die Probe zunächst mit Quecksilber als nicht-benetzende Flüssigkeit umgeben. Durch schrittweise Steigerung des Drucks  $p$  wird das Quecksilber entgegen der Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\gamma$  in die Poren des Materials eingebracht. Für eine zylindrische Pore lässt sich die auftretende Widerstandskraft  $F_R$  über Gleichung (23) beschreiben, wobei der Kontaktwinkel  $\theta$  mit eingeht. Die externe Kraft  $F_{Ext}$  auf den Porenquerschnitt ist durch Gleichung (24) gegeben.

$$F_R = 2\pi r \cdot \gamma \cdot \cos \theta \quad (23)$$

$$F_{Ext} = \pi r^2 \cdot p \quad (24)$$

Im mechanischen Gleichgewicht weisen beide Kräfte den gleichen Betrag auf, so dass für diesen Fall die Washburn-Gleichung (25) erhalten werden kann.

$$r_W = \frac{-2\gamma \cdot \cos \theta}{p} \quad (25)$$

Der Washburn-Radius  $r_W$  entspricht dabei dem Radius der kleinsten Poren, in die das Quecksilber unter Druck  $p$  eindringen kann. Daraus folgt, dass das bei einem Druck  $p$  eingedrungene Quecksilbervolumen  $V_{Hg}$  dem Gesamtvolumen aller Poren  $V_P$  mit Porenradius  $r_p \leq r_W$  entspricht. Durch Differenzierung über den Porenradius  $r_p$  kann damit die Porengrößenverteilung des Materials erhalten werden. Die Bestimmung des eingedrungenen Quecksilbervolumens  $V_{Hg}$  in Abhängigkeit vom Druck  $p$  erfolgt dafür üblicherweise durch Kapazitätsmessungen. Zudem wird für den normalerweise nicht bekannten realen Kontaktwinkel üblicherweise ein Wert von  $\theta = 140^\circ$  angenommen, da dies in den meisten Fällen physikalisch sinnvolle Ergebnisse liefert.

Grundsätzlich sind bei der Untersuchung von Materialien über Hg- Porosimetrie verschiedene Fehlerquellen sowie möglicherweise auftretende Probleme zu beachten. Analog zu den volumetrischen Analysemethoden kann das Abweichen der Porenform von der angenommenen Geometrie eines idealen Zylinders zu Fehler in der Auswertung der

Messdaten führen. Nach der Washburn-Gleichung bestimmt zudem der kleinste Radius einer Pore den Druck, bei dem die Pore mit Quecksilber gefüllt wird. Daraus folgt, dass Flaschenhalssporen erst bei einem höheren Druck gefüllt werden, als entsprechend ihrem Durchmesser zu erwarten wäre. Daher werden in der Verteilung tendenziell zu kleine Porengrößen erhalten. Ein besonders wichtiger Aspekt ist jedoch die Möglichkeit des Auftretens von Kompression des Materials oder Zerstörung der Materialstruktur durch die hohen Drücke, die bei der Analyse verwendet werden. Da die höchsten Drücke einer Messung mit den kleinsten Porengrößen korrelieren, ist dieser Punkt besonders für die Bereiche kleiner Porengrößen in erhaltenen Verteilungen zu beachten.

### 2.2.3 Magic-Angle-Spinning Kernspinresonanzspektroskopie

Die Magic-Angle-Spinning Kernspinresonanzspektroskopie (MAS-NMR-Spektroskopie) stellt eine spezielle Methode der NMR-Spektroskopie dar, welche die Untersuchung von Festkörpern ermöglicht.<sup>[120]</sup>

Für die herkömmliche NMR-Spektroskopie spielt die freie Beweglichkeit und schnelle statistische Reorientierung von Teilchen in Lösung eine zentrale Rolle. Die Molekularbewegung der Teilchen bewirkt die Auslöschung der anisotropen Kernwechselwirkungen, die stark von der Orientierung der Moleküle abhängen. Im Festkörper ist die Molekularbewegung hingegen stark eingeschränkt und die auftretenden anisotropen Wechselwirkungen führen zu einer starken Linienverbreiterung im Spektrum.

Es lässt sich zeigen, dass die Wechselwirkungen proportional zum Faktor  $1 - 3 \cos^2 \theta$  sind, wobei  $\theta$  der Winkel zwischen Magnetfeld und dem Verbindungsvektor der beiden Kerne ist. Für den Fall einer Orientierung mit  $\theta = 54.7^\circ$  (magischer Winkel), ergäbe sich folglich eine Auslöschung der Wechselwirkung. Da im Festkörper jedoch weitere Kernpaare mit anderer Orientierung vorliegen, würde so nur ein Teil der Wechselwirkung ausgelöscht werden. Rotiert nun jedoch die Probe mit hoher Frequenz (üblicherweise 10 kHz), so lässt sich der Mittelwert des obigen Faktors durch Gleichung (26) ausdrücken, wobei  $\alpha$  den Winkel zwischen Rotationsachse und Magnetfeld angibt.

$$\langle 1 - 3 \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \alpha - 1) (3 \cos^2 \beta - 1) \quad (26)$$

Wird die Probe im magischen Winkel rotiert ( $\alpha = 54.7^\circ$ ), ergibt sich damit aufgrund der mittleren Orientierung eine Auslöschung der Wechselwirkungen aller Paare. Dieses Prinzip zur

Unterdrückung der Linienverbreiterung führte zur Bezeichnung der Methode als MAS-NMR-Spektroskopie. Als Nebeneffekt der Rotation sind im Spektrum Peak-Satelliten im Abstand der Rotationsfrequenz zu beobachten, die als Rotationsseitenbanden bezeichnet werden.

In dieser Arbeit wurde die MAS-NMR-Spektroskopie zur Untersuchung von Silikaten und Organosilikaten verwendet, wobei auf drei unterschiedliche Pulsfolgen zugegriffen wurde. Bei der Messung mit der Pulsfolge hpdec (high-power-decoupling) werden die zu untersuchenden Heterokerne direkt über einen Puls angeregt und anschließend die Relaxation der Heterokerne gemessen. Während die Relaxation detektiert wird, findet Entkopplung der Protonen statt. Verschiedene Heteroatomarten wie Silizium zeigen lange Relaxationszeiten, was dabei im Pulsprogramm mit einer ausreichend langen Detektionszeit vor Einstrahlung des nächsten Pulses berücksichtigt werden muss. Wird die Repetitionszeit kürzer als die Relaxationszeit gewählt, führt dies zu einer Verringerung der Signalintensität für den betreffenden Kern. Unter Berücksichtigung ausreichend langer Repetitionszeiten können über das hpdec-Pulsprogramm aufgenommene Spektren integriert werden.

Sehr ähnlich zu hpdec ist das one-pulse-Pulsprogramm. Dieses Programm kann für Proben verwendet werden, die keine oder kaum Protonen enthalten. Entsprechend dem hpdec-Programm wird nach der Einstrahlung eines Pulses auf die Heterokerne die Relaxation der Heterokerne detektiert, wobei jedoch keine Entkopplung von Protonen vorgenommen wird. Analog dem hpdec-Pulsprogramm sind die Spektren bei ausreichend langen Repetitionszeiten integrierbar.

Als weiteres Pulsprogramm wurde das cp-Programm (cross-polarization) verwendet. Bei diesem Pulsprogramm wird eine Magnetisierungsübertragung von einem empfindlichen Kern wie  $^1\text{H}$  auf einen unempfindlichen Kern wie  $^{29}\text{Si}$  oder  $^{13}\text{C}$  ausgenutzt. Durch eine spezielle Pulsfolge auf beiden Kanälen werden Hartmann-Hahn-Bedingungen eingestellt, die die Voraussetzung für die Übertragung von Magnetisierung sind. Es erweist sich als vorteilhaft, dass die Repetitionszeit hierbei durch die Relaxation der  $^1\text{H}$ -Kerne bestimmt wird. Dadurch ist eine erhebliche Verkürzung der Messzeit möglich. Da die Übertragung der Magnetisierung jedoch von der räumlichen Nähe der Kerne zueinander abhängt, erfahren Kerne mit mehr Protonen in räumlicher Nähe eine stärkere Magnetisierungsübertragung. Dies wirkt sich entsprechend auf die im Spektrum erhaltenen Signalintensitäten der unterschiedlichen Kerne aus. Daher sind über das cp-Pulsprogramm aufgenommene Spektren nicht integrierbar.

#### 2.2.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX-Spektroskopie) ist eine Methode zur Erkennung und Quantifizierung von Elementen in einer Probe.<sup>[121]</sup> Bei dieser Methode wird die Materie mit energiereichen Elektronen beschossen, wodurch Elektronen aus den inneren Atomschalen herausgeschlagen werden. Elektronen aus höheren Schalen besetzen die nun freien Zustände unter Abgabe überschüssiger Energie in Form charakteristischer Röntgenstrahlung. Die Energiedifferenz zwischen den Zuständen und damit die Frequenz  $\nu$  der emittierten Röntgenstrahlung für die einzelnen Elektronenübergänge (mit den Hauptquantenzahlen  $n_1$  und  $n_2$ ) lässt sich über das Moseleysche Gesetz beschreiben (Gleichung (27)).

$$\nu = k_R(Z - K)^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (27)$$

In die Beziehung geht neben der Rydberg-Konstante  $k_R$  und der Abschirmkonstante  $K$  für die jeweiligen Übergänge auch die Ordnungszahl des Elements mit ein. Aus diesem Grund kann aus der Frequenz der emittierten Röntgenstrahlung auf das vorliegende Element geschlossen werden.

EDX-Spektroskopie wird üblicherweise in Kombination mit elektronenmikroskopischen Methoden wie Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscopy, SEM)<sup>[12, 122]</sup> oder Transmissionselektronenmikroskopie (transmission electron microscopy, TEM)<sup>[12, 122a, 123]</sup> eingesetzt. Die Ortsauflösung der EDX-Spektroskopie wird dabei durch die Eindringtiefe und Streuung des Elektronenstrahls bestimmt. In Kombination mit SEM wird daher Röntgenstrahlung aus einem birnenförmigen Raumvolumen der Probe erhalten. Durch die Präparation von dünnen Proben für TEM sowie die höheren Beschleunigungsspannungen tritt hier erheblich weniger Streuung der Elektronen auf. Dies ermöglicht EDX-Spektroskopie mit einer Ortsauflösung, die durch den Durchmesser des Elektronenstrahls bestimmt wird.

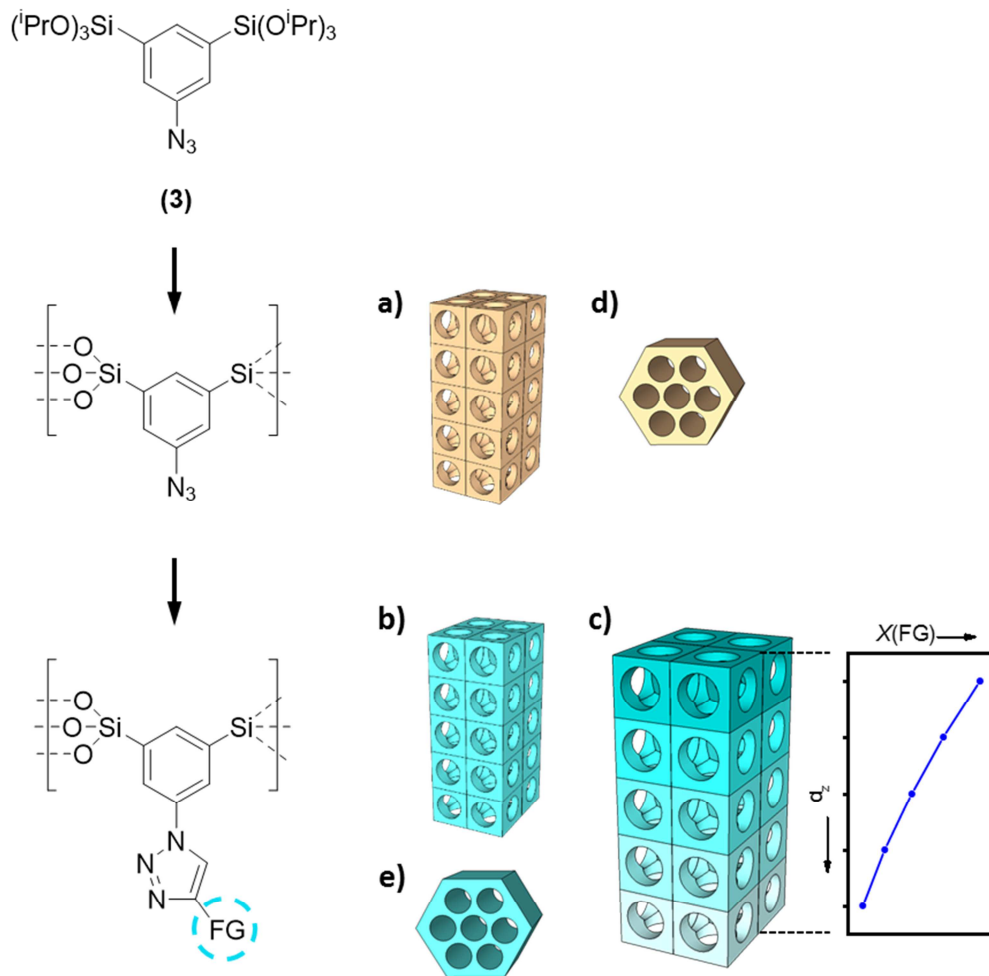
### 3 Motivation und Zielsetzung

Poröse Materialien bieten verschiedene Möglichkeiten, um Stoffgemische zu trennen oder Stoffe zu speichern. Häufig ergibt sich jedoch das Problem, dass Materialien, die effiziente Stofftrennung oder Stoffspeicherung für jeweilige konkrete Bedingungen erlauben, nur sehr schwer oder nicht zugänglich sind. Dies folgt einerseits daraus, dass oft ein großer synthetischer Aufwand zu jeweils speziell funktionellen Materialien betrieben werden muss, da bisher kaum allgemeine Zugänge zu variabel chemisch funktionalisierbaren Materialien verfügbar sind. Andererseits weisen die Materialien häufig zu geringe Adsorptionskapazitäten für eine effektive Nutzung in Stofftrennung oder Stoffspeicherung auf.

In dieser Arbeit dienen nun die bekannten porösen Silikatmaterialien als Ausgangspunkt für Materialien, die maßgeschneiderte Funktionalität und Mikrostruktur besitzen, und damit für Stofftrennung oder Stoffspeicherung verwendet werden könnten. Im ersten Teil der Arbeit sollen dazu organofunktionalisierte Silikate mit einfach zu variierender chemischer Funktionalität in hoher Dichte auf der Materialoberfläche erzeugt werden, um einen breiten Zugang zu Materialien maßgeschneiderter chemischer Funktionalität zu eröffnen. Im zweiten Teil der Arbeit soll hingegen auf die gute Kontrolle der porösen Materialmikrostruktur von Silikaten zurückgegriffen werden, um maßgeschneiderte Materialien mit hohen Kapazitäten für die Adsorption von Chlor als konkrete Beispielverbindung herzustellen.

Als Basis für das erste Kapitel sollen die im Grundlagenteil vorgestellten Vorarbeiten zur Synthese von funktionellen Organosilikatgelen und Organosilikataerogelen unter Ausnutzung der Kupfer-katalysierten Azid-Alkin Huisgen Cycloaddition (CuAAC) dienen. Um eine möglichst breite Variabilität der chemischen Funktionalisierung zu erreichen, werden hier verschiedene Wege der Synthese und Funktionalisierung der Materialien verfolgt (siehe Schema 3.1).

Im ersten Schritt wird das Ziel verfolgt, Materialien als Monolithe mit definierter Form und Struktur herzustellen, wie sie bisher aus Präkursor **(3)** noch nicht zugänglich sind (Schema 3.1 a). Dabei soll zudem eine Beeinflussung der porösen Mikrostruktur möglich sein.



Schema 3.1 - Synthese von Organosilikatmaterialien mit variabler chemischer Funktionalität. a) Synthese von Monolithen mit definierter Form und Mikrostruktur. b) Funktionalisierung der Organosilikatmaterialien über CuAAC. c) Synthese von funktionellen Gradientenmaterialien (FGMs). d) Synthese von PMO-Materialien. e) Funktionalisierung der PMO-Materialien.

Die erhaltenen Materialien sollen anschließend über Einführung verschiedener Alkine über CuAAC funktionalisiert werden (Schema 3.1 b). Hierbei ist zum einen das Ziel, die Funktionalisierung durch spektroskopisch gut beobachtbare Gruppen zu untersuchen. Zum anderen sollen Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften wie Superhydrophobizität oder Photolumineszenz erzeugt werden.

Die Funktionalisierung der Materialien über Klick-Chemie soll zudem zur Synthese von funktionellen Gradientenmaterialien (Functional Gradient Materials, FGMs) verwendet werden (Schema 3.1 c). Neben der Einführung eines Gradienten an funktionellen Gruppen soll überdies die Einführung eines zweiten, gegenläufigen Gradienten mit einer weiteren Funktionalität betrachtet werden. Durch diese spezielle Struktur des Materials soll es möglich werden, kooperative Effekte in definierten Bereichen des Materials zu erzeugen. Dies soll am

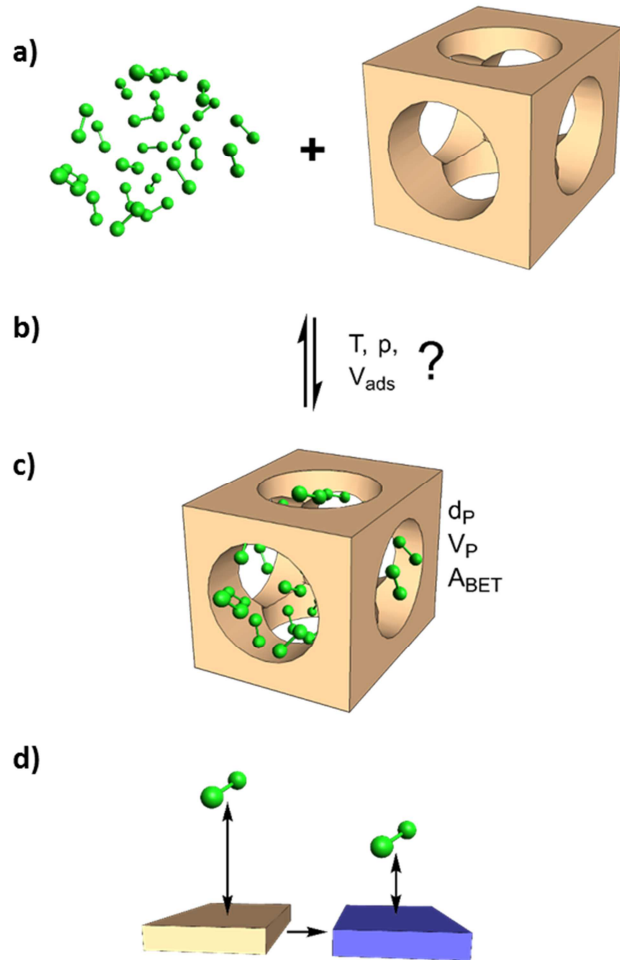
Beispiel des Förster-Resonanz-Energietransfers (FRET) gezeigt werden. Neben den Gradienten der chemischen Funktionalität soll zudem gezeigt werden, dass sich auf diesem Weg auch Materialien mit einem Gradienten der porösen Mikrostruktur synthetisieren lassen.

Die bis zu diesem Punkt betrachteten Materialien weisen aufgrund ihrer Synthese über einen Sol-Gel-Prozess ohne Zuhilfenahme von Templaten eine breite Porengrößenverteilung auf. Da für das im zweiten Kapitel betrachtete konkrete Problem jedoch kleinere Porengrößen benötigt werden, soll zudem die Synthese von PMO-Materialien aus dem UKON-Präkursor **(3)** verfolgt werden (Schema 3.1 d). An den Materialien soll dann gezeigt werden, dass eine analoge Funktionalisierung zu den obigen Materialien möglich ist (Schema 3.1 e).

Im zweiten Kapitel steht die Synthese von maßgeschneiderten Materialien für die Adsorption von Chlor im Zentrum. Unter anderem durch gezielte Anpassung der Mikrostruktur soll erreicht werden, dass die Materialien eine hohe Adsorptionskapazität unter vorteilhaften Bedingungen aufweisen. Dazu soll ausgenutzt werden, dass in porösen Materialien der in Abschnitt 2.2.1.A beschriebene Effekt der Kapillarkondensation auftritt. Aufgrund der Erniedrigung des Dampfdrucks in den Poren eines Materials, die sich über die Kelvin-Gleichung beschreiben lässt, sollte damit eine Verflüssigung von Chlor bei geringerem Druck als dem Dampfdruck oder bei höherer Temperaturen als dem Siedepunkt von Chlor möglich sein. Damit könnten diese Materialien für die Speicherung von Chlor in flüssigem Zustand bei höherer Temperatur oder geringerem Druck als heute im Fall von reinem Chlor verwendet werden. Die Materialien könnten zudem für eine Nutzung der Druckwechseladsorption (pressure swing adsorption, PSA) zur Trennung von Chlor aus Stoffgemischen geeignet sein. Damit wäre eine Alternative zu heutigen Verfahren wie Verflüssigung, Absorption in Lösungsmitteln oder Reaktion mit Verbindungen wie NaOH verfügbar, wobei das Chlor zudem in direkt nutzbarer Form erhalten werden würde.

Das Ziel der maßgeschneiderten Materialien für die Adsorption von Chlor soll über mehrere Schritte erreicht werden. Hierzu werden jeweils einzelne Aspekte der Adsorption an porösen Materialien betrachtet (siehe Schema 3.2).

Chlor greift aufgrund seiner hohen chemischen Reaktivität viele Materialien durch chemische Reaktion an. Dies kann abhängig vom jeweiligen Material zu strukturellen Veränderungen, chemischen Veränderungen oder Materialzersetzung führen. Ein weiterer Aspekt ist mögliche auftretende irreversible Adsorption auf der Materialoberfläche. Für eine Verwendung eines Materials zur reversiblen Adsorption von Chlor dürfen diese Prozesse nicht auftreten. Aus diesem Grund sollen im ersten Schritt neben den Materialien aus dem ersten Kapitel eine Reihe an weiteren potentiell geeigneten Materialien auf strukturelle und chemische Stabilität gegenüber Chlor untersucht werden. Anhand der gewonnen Erkenntnisse soll schließlich das vielversprechendste Material mit adäquater Stabilität für die weiteren Schritte gewählt werden (Schema 3.2 a).



Schema 3.2 - Schritte auf dem Weg zu maßgeschneiderten porösen Materialien für die Adsorption von Chlor über Betrachtung einzelner Aspekte der Adsorption. a) Untersuchung der Stabilität von porösen Materialien gegenüber Chlor und Identifizierung der geeignetsten Materialien. b) Untersuchung von Bedingungen, Kapazitäten und Kinetiken der Adsorption von Chlor in porösen Materialien. c) Optimierung der porösen Mikrostruktur hinsichtlich der Adsorption von Chlor. d) Chemische Anpassung der Materialoberfläche zur Erhöhung der Wechselwirkungen zwischen Chlor und Material.

Nach Auswahl geeigneter Materialien mit ausreichender Stabilität soll der Fokus auf der Untersuchung der Adsorption von Chlor an den Materialien liegen (Schema 3.2 b). Dies stellt aufgrund der hohen chemischen Reaktivität von Chlor eine besondere Herausforderung dar. Daher soll parallel die Etablierung eines Modellsystems verfolgt werden. Dieses soll die Untersuchung von Materialien ohne die Verwendung von Chlor ermöglichen, wobei die Ergebnisse über Extrapolation auf die Adsorption von Chlor übertragbar sein sollen.

Unter Verwendung der im vorigen Schritt etablierten Methoden zur Untersuchung der Chloradsorption soll im nächsten Schritt die poröse Mikrostruktur der Materialien angepasst werden (Schema 3.2 c). Die Struktur des Porensystems bestimmt hierbei gemäß der physikalischen Erwartungen die Adsorptionsbedingungen, Speicherkapazitäten und Adsorptionskinetiken des jeweiligen Materials. Folglich ist hier das Ziel, die einzelnen Strukturparameter des Porensystems, wie Porengröße  $d_p$ , Porenvolumen  $V_p$  und innere Oberfläche  $A_{BET}$ , derart einzustellen, sodass ein Optimum zwischen den genannten Adsorptionsparametern erreicht wird.

Neben der Anpassung der Porenstruktur der Materialien bietet auch die chemische Modifikation der Materialien eine weitere Möglichkeit, um die Wechselwirkung zwischen Chlor als Adsorptiv und der Materialoberfläche zu beeinflussen (Schema 3.2 d). Vor diesem Hintergrund sollen verschiedene Ansätze zur chemischen Anpassung der Materialien betrachtet werden. An den dabei erhaltenen Materialien soll schließlich untersucht werden, ob die chemische Modifizierung zu einer Erhöhung der Wechselwirkung und damit zu einer erhöhten Adsorption führt.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Maßgeschneiderte organofunktionalisierte Silikate als vielseitiger Zugang zu Materialien mit variabel einstellbarer chemischer Funktionalität

Die Verwendung von porösen Materialien für die Speicherung oder Trennung von Stoffen ist ein weit verbreitetes Konzept. Die Speicherung oder Trennung erfolgt dabei durch die zwischen dem Material und dem Stoff oder dem Stoffgemisch auftretenden Wechselwirkungen. Insbesondere für die Stofftrennung sind selektive Wechselwirkungen vorteilhaft, die beispielweise durch die Interaktion bestimmter chemischer Gruppen oder Funktionalitäten entstehen. Als Folge ergibt sich jedoch unter dieser Randbedingung, dass für jedes Trenn- oder Speicherproblem ein eigenes Material benötigt wird. Daraus resultiert ein hoher synthetischer Aufwand, da bis jetzt kein allgemeiner Zugang zu variabel funktionellen porösen Materialien mit hoher Dichte der funktionellen Gruppen zur Verfügung steht. In diesem Kapitel der vorliegenden Arbeit wird nun gezeigt, dass aus einem Organosilikatpräkursor des UKON-Typs Materialien erzeugt werden können, die eine hohe Dichte an zugänglichen Azid-Gruppen aufweisen. Die Materialien können als Gelmonolithe mit definierter Körperform oder als PMO-Materialien synthetisiert werden. Durch Umsetzung der Azid-Gruppen mittels Klick-Chemie wird eine variable Funktionalisierung der Materialien möglich. Die Funktionalisierung über Klick-Chemie erlaubt Umsätze von bis zu 89 % der  $N_3$ -Gruppen. Durch Verwendung von Alkinen mit verschiedenen Gruppen können Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften erhalten werden, was die Variabilität des Ansatzes demonstriert. Als Beispiele werden die Einführung von spektroskopisch gut beobachtbaren Gruppen und Säure-/Base-Gruppen, sowie die Synthese von superhydrophoben und photolumineszenten Materialien betrachtet. Neben der Flexibilität der einführbaren Reste erlaubt der Ansatz zudem eine gewisse räumliche Kontrolle der Funktionalisierung und kann verwendet werden, um Materialien mit chemischen und strukturellen Gradienten zu synthetisieren. Der vorgestellte Ansatz stellt somit einen bisher fehlenden breiten Zugang zu Materialien mit variabel wählbarer chemischer Funktionalität dar. Die auf diesem Weg erhältlichen Materialien könnten aufgrund der einstellbaren selektiven Wechselwirkungen für Anwendungen in der chromatographischen Stofftrennung oder für die selektive Stoffadsorption aus flüssigen oder gasförmigen Gemischen verwendet werden. Zudem könnte durch Ausnutzung der möglichen Gradientenstrukturen eine erhöhte Adsorption durch

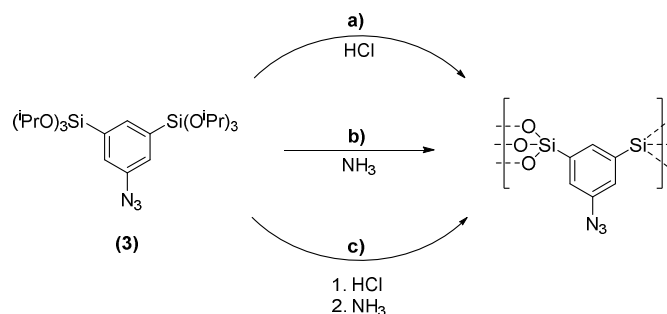
kooperative Effekte erzeugt werden, was eine verbesserte Stofftrennung oder -speicherung erlauben würde. Weiterhin ist auch die Trennung von Gasgemischen in einem kontinuierlichen Fluss unter Ausnutzung Gradienten-getriebener Diffusion vorstellbar.

Große Teile der in diesem Kapitel erzielten Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht (*Directional Materials - Nanoporous Organosilica Monoliths with Multiple Gradients Prepared Using Click Chemistry*, A. Schachtschneider, M. Wessig, M. Spitzbarth, A. Donner, C. Fischer, M. Drescher und S. Polarz, *Angewandte Chemie International Edition*, Jahrgang 54 / Ausgabe 36, © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim).<sup>[124]</sup> Abbildungen, welche ganz oder sinngemäß aus der Publikation in die vorliegende Dissertation übernommen wurden, sind durch entsprechende Zitation gekennzeichnet.

#### 4.1.1 Synthese von Azid-funktionellen monolithischen Gelen mit definierter Form und Porosität

In den Vorarbeiten wurde bereits gezeigt, dass unter Verwendung des UKON-Präkursors 1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-azidobenzol (**3**) Organosilikatmaterialien mit einer hohen Dichte an Azidgruppen synthetisiert werden können. Um jedoch eine gute Kontrolle über das Porensystem zu ermöglichen und sogar positionsabhängig unterschiedliche Eigenschaften erzeugen zu können, ist die Synthese der Materialien in Form von definierten Monolithen erforderlich. Für die in den Vorarbeiten beschriebenen Materialien wurde jedoch nur eine Synthese in Form von undefinierten monolithischen Bruchstücken durchgeführt. Daher steht in diesem Abschnitt die Erzeugung von Monolithen mit definierter Form und Struktur im Vordergrund.

Die Synthese von Gelen aus dem Präkursor (**3**) stellt sich als nicht trivial dar. Unter Verwendung von bei Sol-Gel-Prozessen üblichen einstufigen Reaktionen entsprechend Schema 4.1 a und b mit saurer bzw. basischer Katalyse, werden die gewünschten Materialien nicht erhalten. Ursächlich dafür sind die unterschiedlichen



Schema 4.1 - Mögliche Synthesewege zu Materialien aus dem UKON-Präkursor (**3**). a) Saure Katalyse, b) basische Katalyse, c) zweistufige Synthese mit saurer katalysierter Hydrolyse und basisch katalysierter Kondensation.

Hydrolyse- und Kondensationsraten unter den entsprechenden Bedingungen.

Die Hydrolyse des Präkursors **(3)** lässt sich mithilfe von  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgen. Die Protonen des bei der Hydrolyse gebildeten freien Isopropanols ( $\delta = 3.92$  ppm) weisen eine signifikant andere chemische Verschiebung auf als die Protonen in den Isopropoxyresten des Präkursors ( $\delta = 4.29$  ppm). Durch Integration von Spektren zu unterschiedlichen Zeitpunkten kann der jeweilige Anteil an gebildetem freien Isopropanol und damit der Anteil an hydrolysierten freien Silanolgruppen  $X(\text{Si-OH})$  bestimmt werden. Werden die Hydrolysekinetiken von Präkursor **(3)** auf diese Weise bei verschiedenen Bedingungen mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht, ergeben sich die in Abbildung 4.1.1 dargestellten Verläufe der Hydrolyse. Unter basischen und neutralen Bedingungen findet auch über mehrere Tage praktisch keine Hydrolyse statt, während die Hydrolyse unter sauren Bedingungen innerhalb von Minuten nahezu vollständig abläuft. Die Umsetzung stagniert hierbei jedoch nach wenigen Minuten bei ca. 98 - 99%. Die Hydrolyse von Präkursor **(3)** unter den untersuchten Bedingungen verläuft somit analog zu der in den Vorarbeiten untersuchten Hydrolyse des Präkursors **(2)**.

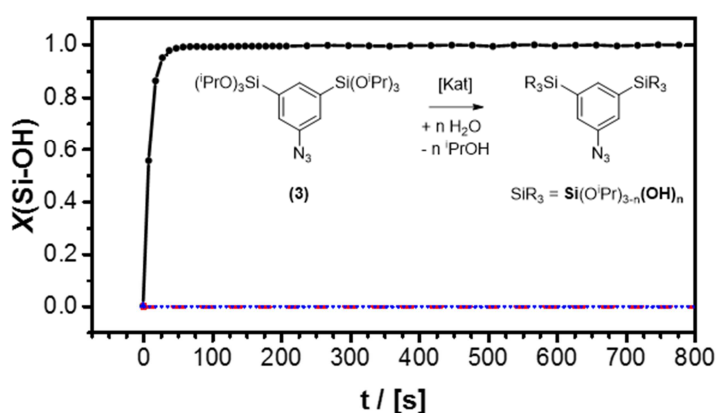


Abbildung 4.1.1 - Aus  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmter zeitabhängiger Anteil an freien Silanolgruppen  $X(\text{Si-OH})$  aus der Hydrolyse von Präkursor **(3)** bei unterschiedlichen pH-Werten: pH = 0 (schwarz, Kreise, durchgezogene Linie), pH = 7 (rot, Quadrate, Striche) und pH = 11.6 (blau, Dreiecke, Punkte). (Adaptiert aus der Literatur<sup>[124]</sup>, © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

Die sterisch anspruchsvollen Isopropyl-Reste des Präkursors verhindern den nucleophilen Angriff an den Siliziumatomen, welcher zur Hydrolyse unter basischen Bedingungen erfolgen muss. Somit ist auch die Kondensation zum erwünschten Material im Basischen nicht möglich. Da die Reaktion unter sauren Bedingungen über einen anderen Mechanismus verläuft, kann die Hydrolyse unter sauren Bedingungen ausreichend schnell erfolgen. Allerdings sind die Reaktionsraten der sauer katalysierten Kondensation gering, weshalb Gelierung erst in einem Zeitraum von mehreren Wochen beobachtet werden kann.

Eine Lösung für dieses Problem bietet die Verwendung einer zweistufigen Synthese mit sauer katalysiertem Hydrolyseschritt und basisch katalysiertem Kondensationsschritt, entsprechend Schema 4.1 c. Dieser Ansatz für die Synthese von Gelmaterialien wurde auch bereits in den

Vorarbeiten erfolgreich zur Erzeugung von Gelen aus dem Präkursor **(3)** in undefinierter Form verwendet.

Um nun definierte Monolithe der Materialien zu erhalten, wird die prähydrolysierte Reaktionslösung nach Zugabe der Base in eine geeignete Form gegeben und diese dicht verschlossen. Nach Gelierung und Alterung kann das Gel als Monolith aus der Form entnommen werden. Durch überkritische Trocknung mit CO<sub>2</sub> wird ein Aerogelmonolith erhalten (siehe Abbildung 4.1.2 a).

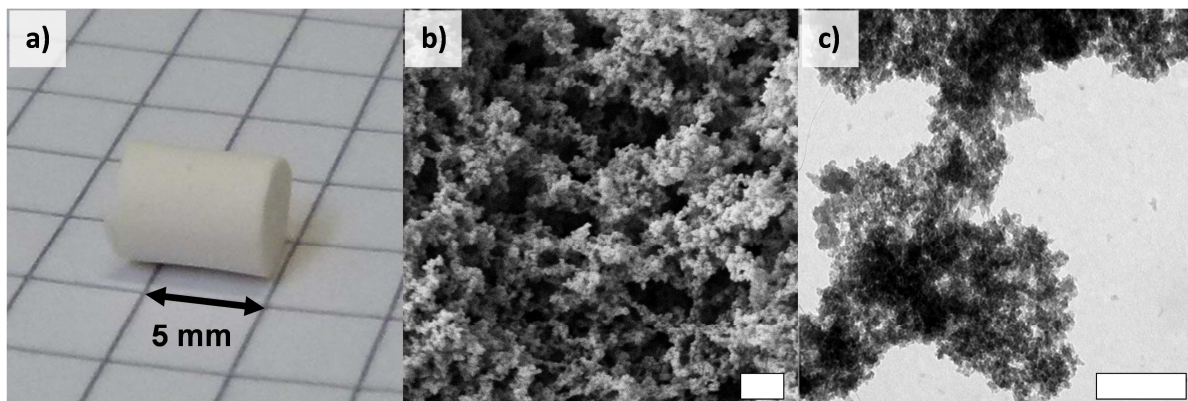


Abbildung 4.1.2 - a) Digitalphotographische Aufnahme eines Aerogelmonolithen. b) SEM-Aufnahme der Mikrostruktur des Monolithen (Scalebar: 400 nm) c) TEM-Aufnahme der Mikrostruktur des Monolithen (Scalebar: 200 nm).

Die auf diese Weise erhaltenen Materialien weisen eine hochporöse Struktur mit einer breiten Porengrößenverteilung auf, wie aus SEM- und TEM-Aufnahmen hervorgeht (Abbildung 4.1.2 b, c). Dies deckt sich mit der Erwartung, dass aufgrund des bei der Synthese vorliegenden Sol-Gel-Mechanismus ohne zusätzliche Templating Poren im gesamten Größenbereich gebildet werden sollten. Der Aufbau der Materialstruktur aus den bei der Synthese zunächst gebildeten Solpartikeln ist auf TEM-Aufnahmen gut zu erkennen.

Eine Untersuchung der Porengrößenverteilung über N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessungen und Hg-Porosimetriemessungen bestätigt die auf den Elektronenmikroskopischen Aufnahmen erkennbare breite Verteilung der Porengrößen (Abbildung 4.1.3). Bei Vergleich der Porengrößenverteilungen aus den beiden Methoden ist eine Abweichung im überlappenden Größenbereich ( $6 \text{ nm} \leq d_p \leq 65 \text{ nm}$ ) zu beobachten. Da während der Hg-Porosimetriemessungen zur Analyse dieses Porengrößenbereichs hohe Drücke (bis zu 2000 bar) angewandt werden, könnte dort Kompression oder teilweise Zerstörung der Materialstruktur auftreten. Entsprechend würde in diesem Fall (wie in Abbildung 4.1.3) ein zu großer Wert für das Porenvolumen erhalten werden.

Analog zu den in den Vorarbeiten erhaltenen Materialien kann die Porosität der gebildeten Materialien bis zu 91 % betragen, während die Materialien eine innere Oberfläche bis zu  $950 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweisen. Trotz ihrer hohen Porosität weisen die Monolithe eine ausreichende mechanische Stabilität zur Handhabung auf. Ein typischer Monolith kann mit einer Kraft von bis zu  $3.5 \text{ N/m}^2$  belastet werden, bevor er zerbricht.

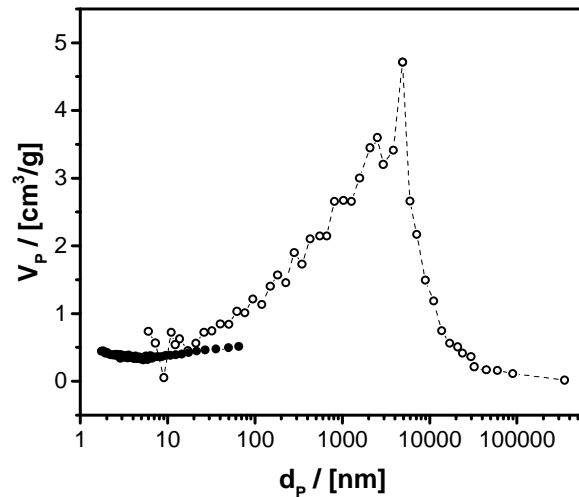


Abbildung 4.1.3 - Porengrößenverteilung eines typischen Monolithen aus der Bestimmung mit  $\text{N}_2$ -Physisorption (gefüllte Symbole) und Hg-Porosimetrie (ungefüllte Symbole).

Bei Untersuchung der Materialien über  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie wird ein typisches  $\text{T}^x$ -Signal im Spektrum erhalten (Abbildung 4.1.4 a). Dieses entspricht der Überlagerung der Signale der unterschiedlichen Silizium-Zentren im Material, die entsprechend ihrer chemischen Verknüpfung unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen. Die einzelnen Signale  $\text{T}^x$  entsprechen hierbei einer Verknüpfung der Form  $(\text{R-Si}(-\text{OSi})_x(-\text{OH})_{3-x})$ . Durch Dekonvolution und Integration können die Anteile der  $\text{T}^x$ -Zentren quantitativ bestimmt werden. Ein typisches Material weist einen hohen Anteil von  $\text{T}^2$ -Zentren (57.8 %) und

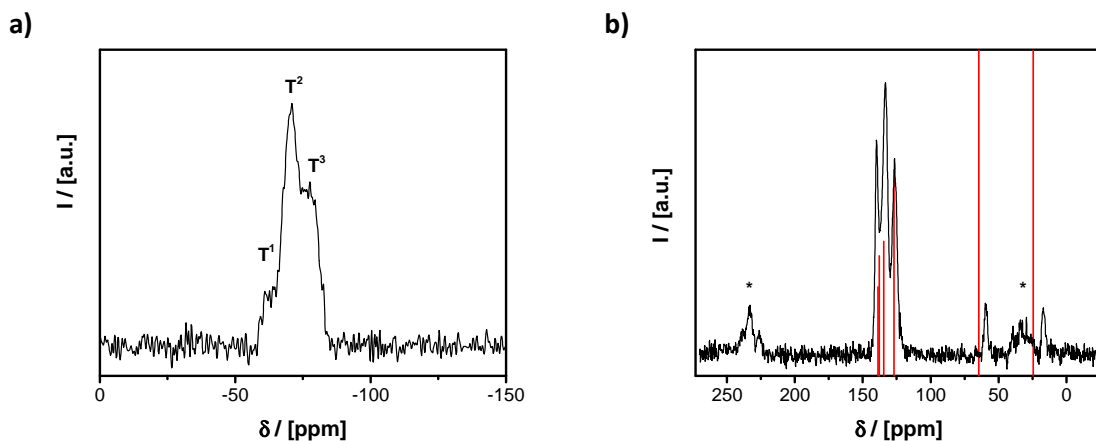


Abbildung 4.1.4 - a)  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum eines aus Präkursor **(3)** synthetisierten Materials. Die Signale der  $\text{T}^x$ -Zentren ( $\text{T}^x = \text{R-Si}(-\text{OSi})_x(-\text{OH})_{3-x}$ ) sind entsprechend gekennzeichnet. b)  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum (cp) des Materials aus dem Präkursor **(3)** (schwarz) und Lage der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Präkursors **(3)** (rot). Rotationsseitenbanden sind mit einem Stern gekennzeichnet. (Nachgebildet aus der Literatur<sup>[124]</sup>, © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

T<sup>3</sup>-Zentren (34.5 %) auf, während nur 7.7 % auf T<sup>1</sup>-Zentren entfallen. Aufgrund des hohen Anteils an T<sup>2</sup>-Zentren liegen jedoch etwa 24 % der vorhandenen Si-O-Verknüpfungen als freie Silanolgruppen (Si-OH) im Material vor. Die Abwesenheit eines Q-Signals bei ca. -100 ppm zeigt, dass kein reines Silikat (SiO<sub>2</sub>) im Material vorhanden ist. Daraus lässt sich folgern, dass die Si-C-Bindungen im Präkursor unter den verwendeten Synthesebedingungen stabil sind. Im <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektrum sind Signale zu beobachten, die gut mit den Signalen des Aromaten im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Präkursors übereinstimmen (Abbildung 4.1.4 b). Somit kann vom erwarteten Aufbau des Materials aus kondensierten Präkursorereinheiten ausgegangen werden. Die im <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektrum bei  $\delta = 16$  ppm und 59 ppm enthaltenen Signale können Isopropoxyresten zugeordnet werden, die aus unvollständiger Hydrolyse des Präkursors herrühren. Eine quantitative Auswertung über ein integrierbares <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektrum, das mittels hpdec-Pulsprogramm aufgenommen werden kann, ergibt dabei einen Anteil an nicht hydrolysierten Isopropoxygruppen von ~2 % (siehe Anhang). Dieses Ergebnis deckt sich mit der oben diskutierten Beobachtung, dass die Hydrolyse der Gruppen nicht vollständig verläuft. Dort wurden ca. 1 - 2 % verbleibende unhydrolysierte Isopropoxygruppen in der Untersuchung über flüssig-NMR-Spektroskopie beobachtet. Entsprechend findet sich somit ein plausibler Anteil an unhydrolysierten Isopropoxygruppen im Material wieder.

Um die Anwesenheit der Azid-Gruppen im Material nach der Materialsynthese nachzuweisen, können die IR-Spektren des Materials und des Präkursors herangezogen werden. Die in beiden Spektren vorhandenen Schwingungen bei 1284 cm<sup>-1</sup> und 2107 cm<sup>-1</sup> können der symmetrischen respektive der asymmetrischen Azidschwingung zugeordnet werden (Abbildung

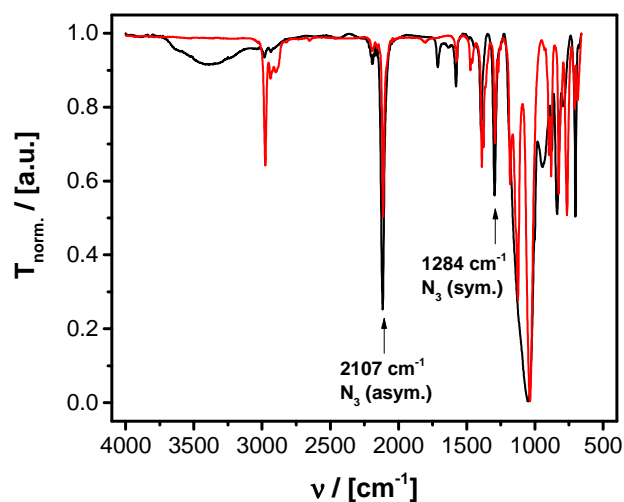


Abbildung 4.1.5 - FT-IR-Spektren des Präkursors (**3**) (rot) und des resultierenden Material (schwarz).

4.1.5). Dies lässt sich durch den Vergleich zu Phenylazid (entsprechende Schwingungen bei 1287 cm<sup>-1</sup> bzw. 2114 cm<sup>-1</sup>)<sup>[125]</sup> bestätigen, der auch schon in den Vorarbeiten zur Zuordnung der Schwingungen herangezogen wurde.

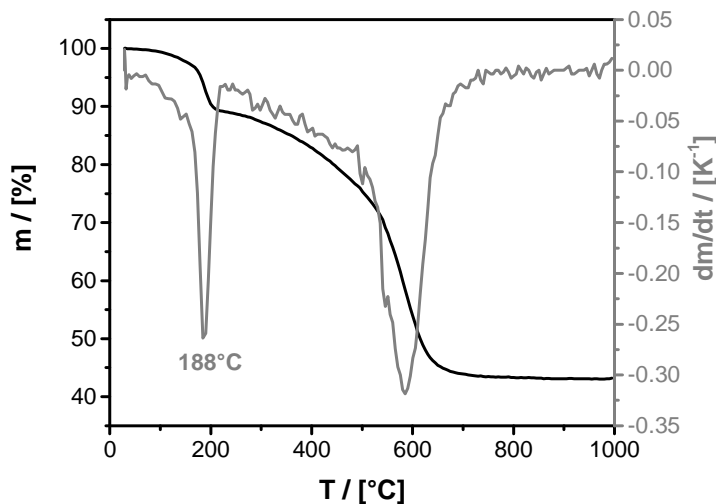


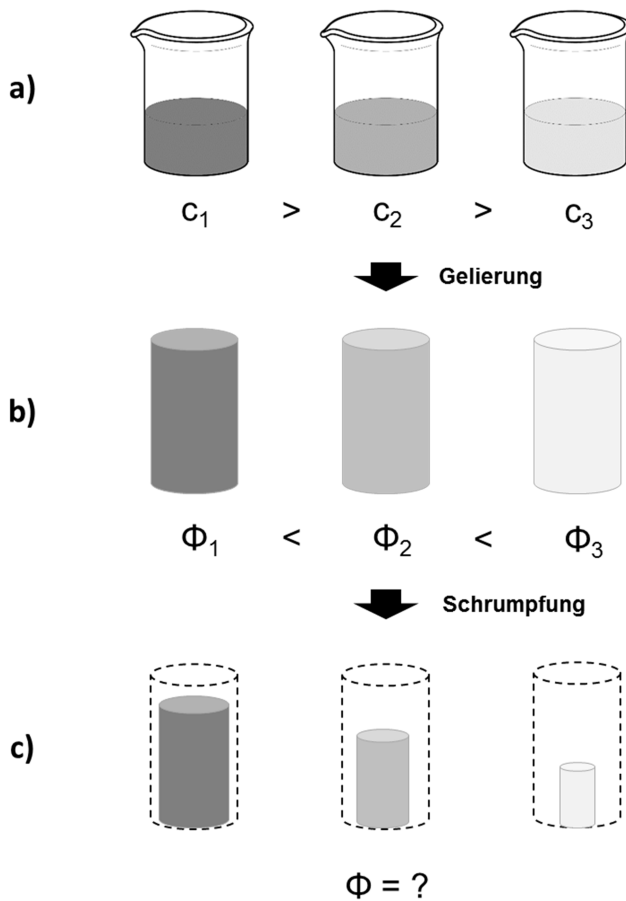
Abbildung 4.1.6 - Resultierende Masse bei thermogravimetrischer Zersetzung des Materials unter Sauerstoff (schwarz). Erste Ableitung der Masse (grau). Der Masseverlust bei 188°C kann der Zersetzung der Azidgruppen zugeordnet werden. (Nachgebildet aus der Literatur<sup>[124]</sup>, © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

Bei thermogravimetrischer Untersuchung der Zersetzung des Materials unter Sauerstoff kann bei  $T = 188^\circ\text{C}$  ein Masseverlust von  $\Delta m \approx 10 - 12 \text{ gew-\%}$  beobachtet werden. Dieser Masseverlust entspricht der Abgabe eines Stickstoffmoleküls pro Monomereinheit im Material. Nach theoretischer Berechnung wäre bei einem idealen, vollständig kondensierten Material dabei ein Masseverlust

von  $\Delta m = 12.66 \text{ gew-\%}$  zu erwarten. Unter Berücksichtigung der Nichtidealität und der unvollständigen Kondensation des realen Materials ergibt sich somit eine plausible Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert.

In den Vorarbeiten konnte gezeigt werden, dass die Porosität der gebildeten Materialien über die Konzentration der Reaktionslösung beeinflusst werden kann, wobei Porositäten  $\Phi$  von bis zu 91 % möglich sind. Hierbei gilt, dass die gebildeten Gele das Volumen der Reaktionslösung abbilden sollten. Werden also mehrere Monolithe aus Reaktionslösungen gleichen Gesamtvolumens, aber mit unterschiedlicher Konzentration an Präkursor hergestellt, sollten die gebildeten Materialien eine unterschiedliche Porosität  $\Phi$  aufweisen. Da bei einer geringeren Konzentration an Präkursor weniger gebildetes Material das ursprüngliche Volumen einnimmt, sollte die Porosität der Materialien mit abnehmender Konzentration der Reaktionslösung zunehmen (wie in Schema 4.2 a und b gezeigt).

Es wurde aber in den Vorarbeiten bereits diskutiert, dass während der Alterung und Trocknung der Gele eine gewisse Schrumpfung der Materialien auftritt. Da die mechanische Stabilität der Materialien von der Porosität und dem Kondensationsgrad beeinflusst wird, wobei eine höhere Porosität zu einer geringeren mechanischen Stabilität führt, tritt eine unterschiedlich starke Schrumpfung der Materialien auf (Schema 4.2 c). Die unterschiedliche Schrumpfung der Monolithen hat wiederum einen Einfluss auf die resultierende Porosität.



Schema 4.2 - Einfluss unterschiedlicher Präkursorkonzentrationen  $c$  in der Reaktionslösung auf die resultierende Porosität  $\Phi$  der Materialien.

Entscheidend für die insgesamt resultierende Porosität eines Materials ist also die relative Stärke beider Effekte (Konzentration der Lösung und entsprechende Schrumpfung des Gels).

Eine systematische Untersuchung des Einflusses der Schrumpfung auf die resultierenden Gele wurde in den Vorarbeiten noch nicht vorgenommen. Problematisch hierbei war auch, dass eine quantitative Betrachtung der Schrumpfung ohne Monolithe mit definierter Form schwer möglich war.

Entsprechend der Erwartung werden für die Materialien  $M^{0.40M}$ ,  $M^{0.20M}$  und  $M^{0.08M}$ , die aus Lösungen mit einer Präkursorkonzentration von  $c = 0.40 \text{ M}$ ,  $0.20 \text{ M}$  bzw.  $0.08 \text{ M}$  hergestellt werden können, unterschiedliche Porositäten beobachtet (siehe Tabelle 4.1). Die angegebenen Porositäten beziehen sich dabei auf eine Skelettdichte (Reindichte) der Materialien von  $\rho_0 = 1.1 \text{ g/cm}^3$ , entsprechend der in den Vorarbeiten berichteten Werte, die in plausibler Übereinstimmung mit Literaturwerten für andere poröse Organosilikate wie zum Beispiel Phenylen-verbrückten Materialien mit  $\rho_0 = 1.0 - 1.5 \text{ g/cm}^3$  liegen.<sup>[93, 126]</sup> Auf SEM-Aufnahmen ist der Unterschied der Materialnetzwerke mit zunehmender Porosität bei abnehmender Lösungskonzentration gut zu erkennen (siehe Abbildung 4.1.7).

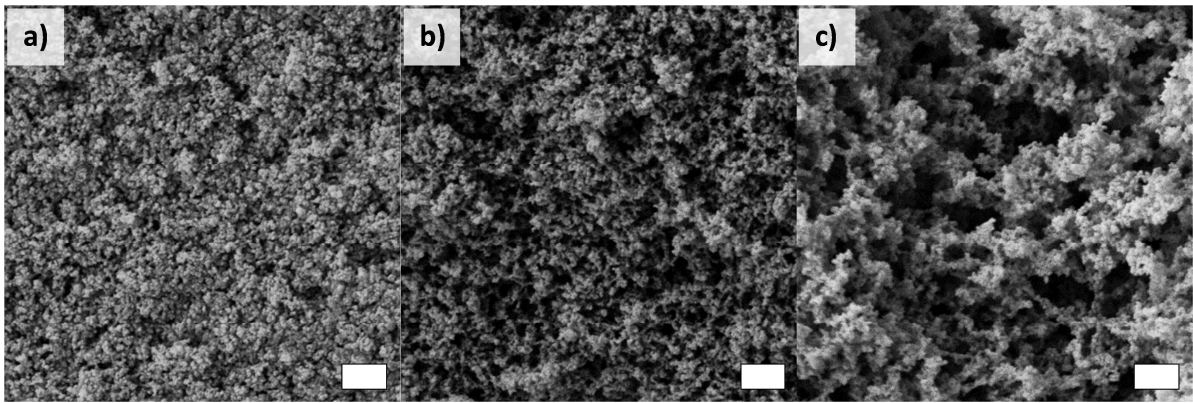


Abbildung 4.1.7 - SEM-Aufnahmen der bei unterschiedlichen Präkursorkonzentrationen resultierenden Materialien a)  $M^{0.40M}$ , b)  $M^{0.20M}$ , c)  $M^{0.08M}$  (Scalebars: 400 nm).

Bei der Synthese und Trocknung der Monolithe ist dabei in Übereinstimmung mit der Erwartung zu beobachten, dass bei geringer Präkursorkonzentration eine stärkere Schrumpfung der Monolithe auftritt. Digitalphotographische Aufnahmen, auf denen die unterschiedlich ausgeprägte Schrumpfung von Monolithen aus Reaktionslösungen mit ähnlichen Volumina der Lösungen gut zu erkennen ist, sind im Anhang zu finden.

Eine genauere Untersuchung der porösen Mikrostruktur der Materialien kann über  $N_2$ -Physisorptionsmessungen und Hg-Porosimetriemessungen erfolgen. Die aus beiden Methoden kombinierten Porengrößenverteilungen der Materialien sind in Abbildung 4.1.8 a dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass bei Hg-Porosimetriemessungen extrem hohe Drücke von bis zu 2000 bar auf die Proben ausgeübt werden. Daher kann nicht ausgeschlossen

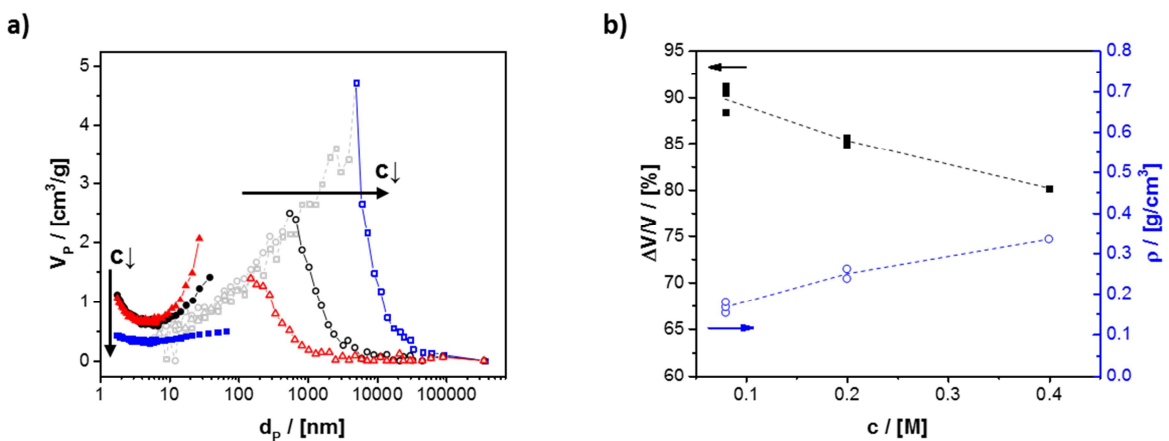


Abbildung 4.1.8 - a) Kombinierte Porengrößenverteilungen aus  $N_2$ -Physisorptionsmessungen (gefüllte Symbole) und Hg-Porosimetriemessungen (ungefüllte Symbole) für Material  $M^{0.40M}$  (rot, Dreiecke),  $M^{0.20M}$  (schwarz, Kreise) und  $M^{0.08M}$  (blau, Vierecke). Messpunkte, bei denen Kompression oder Zerstörung des Materials aufgrund der hohen Drücke vermutet werden kann, sind hellgrau dargestellt. b) Schrumpfung  $\Delta V/V$  (schwarz, Vierecke) und resultierende Rohdichte  $\rho$  (blau, Kreise) der Materialien in Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktionslösung bei der Materialsynthese.

werden, dass Kompression oder Zerstörung der fragilen Materialnetzwerke auftreten. Für alle Proben kann unterhalb bestimmter Porengrößen (also oberhalb bestimmter Drücke) ein identischer abfallender Verlauf der Verteilung beobachtet werden. In diesen Bereichen ergeben die Messungen abweichende Porengrößenverteilungen im Vergleich zu den Verteilungen aus N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessungen, was ein starker Hinweis auf Kompression oder Zerstörung der Materialien ist. Diese daher nicht zuverlässig interpretierbaren Bereiche der Verteilungen sind deshalb in grau dargestellt und werden aufgrund der vermuteten Kompression bzw. Zerstörung der Materialien nicht weiter betrachtet. Aus den interpretierbaren Teilen der Porengrößenverteilungen geht hervor, dass eine Erniedrigung der Präkursorkonzentration zu Poren mit größeren Durchmessern führt. Diese Beobachtung steht in gutem Einklang zu den SEM-Aufnahmen der Materialien. Es wurde bereits diskutiert, dass die Erniedrigung der Präkursorkonzentration allerdings auch eine verstärkte Schrumpfung nach sich zieht. In den Porengrößenverteilungen schlägt sich dies in einem stark verringerten Anteil der Mirko- und kleinen Mesoporen ( $d_p \leq 10$  nm) im Material M<sup>0.08M</sup> nieder. Unterhalb einer gewissen (Mindest-)Stabilität des Materialnetzwerkes findet folglich die Schrumpfung im Bereich der Poren mit  $d_p \leq 10$  nm stärker statt, mit entsprechendem Verlust an Porosität in diesem Porengrößenbereich.

Durch eine geringere Präkursorkonzentration ergeben sich also mehr größere Poren und eine porösere Materialstruktur, aber auch eine verstärkte Schrumpfung und dadurch weniger kleine Poren mit  $d_p \leq 10$  nm. Dies spiegelt sich auch in den inneren

Tabelle 4.1 - Rohdichte, Porosität und innere Oberfläche resultierender Materialien bei Synthese aus Reaktionslösungen mit unterschiedlicher Konzentration.

Material	M <sup>0.08M</sup>	M <sup>0.20M</sup>	M <sup>0.40M</sup>
Konzentration Reaktionslösung $c$ / [M]	0.08	0.20	0.40
Rohdichte $\rho$ / [g/cm <sup>3</sup> ]	0.166	0.249	0.334
Porosität $\phi$ <sup>a)</sup>	0.85	0.77	0.70
BET-Oberfläche / [m <sup>2</sup> /g]	603.5 ± 3.5	953.8 ± 4.9	934.5 ± 4.4

<sup>a)</sup> berechnet mit Reindichte  $\rho_0 = 1.1$  g/cm<sup>3</sup> <sup>[93]</sup>

Oberflächen der Materialien wider. Durch die geringere Anzahl an kleinen Poren weist das Material M<sup>0.08M</sup> eine erheblich kleinere BET-Oberfläche ( $A_{BET}$ ) auf als die Materialien M<sup>0.20M</sup> und M<sup>0.40M</sup>, während gleichzeitig mit geringerer Präkursorkonzentration die Porosität zunimmt (Tabelle 4.1).

Aus den Beobachtungen lässt sich schließen, dass für dieses System im betrachteten Konzentrationsbereich der direkte Einfluss der Präkursorkonzentration auf die Porosität größer ist, als die davon abhängige Schrumpfung und deren Einfluss auf die Porosität. Eine Erniedrigung der Konzentration führt somit zu einer höheren Porosität, obwohl die resultierende stärkere Schrumpfung diesem entgegenwirkt. Ein sehr interessanter Fall ergäbe sich, wenn sich die Stärke der beiden Effekte ab einer bestimmten Konzentration umkehren würde. Dies wäre theoretisch für den Fall möglich, wenn durch die erhöhte Stabilität des Materials die Schrumpfung derart reduziert wäre, dass die aus der höheren Konzentration folgende Reduktion der Porosität überkompensiert werden würde. So ergäbe sich ein Maximum in der Dichte des entstehenden Materials für eine definierte Konzentration, wonach eine weitere Konzentrationserhöhung zu einer Abnahme der Dichte führen würde.

Für das betrachtete System kann ein solcher Fall nicht ausgeschlossen werden, jedoch wäre eine experimentelle Überprüfung nötig. Aufgrund der zu erwartenden insgesamt geringen Porositäten werden diese Untersuchungen hier jedoch nicht weiter verfolgt.

Die diskutierten beobachteten Dichten und Porositäten der Materialien lassen sich auch über theoretische Betrachtungen bestätigen. Unter Vernachlässigung von Schrumpfung kann aus der Stoffmenge des eingesetzten Präkursors und dem Volumen der Reaktionslösung die theoretisch resultierende Rohdichte der Materialien berechnet werden. Werden diese Werte für die Rohdichte mit den gemessenen Schrumpfungen korrigiert, ergeben sich vergleichbare Werte zu den experimentellen Ergebnissen (Abbildung 4.1.9).

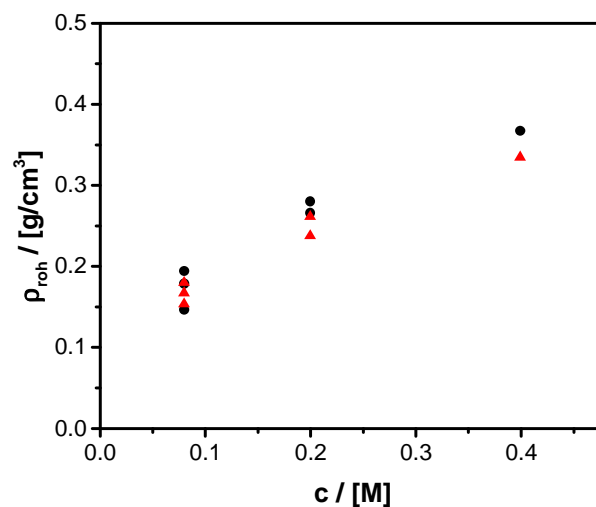
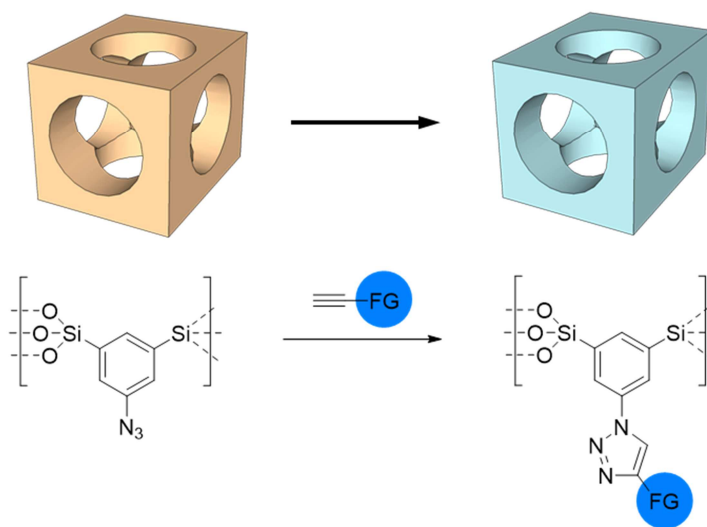


Abbildung 4.1.9 - Vergleich der extrapolierten theoretischen Rohdichte ( $\rho_{roh}$ ) mehrerer Materialien unter Berücksichtigung der experimentell bestimmten jeweiligen Schrumpfung (schwarze Punkte) zur jeweils experimentell bestimmten Rohdichte (rote Dreiecke).

Aus diesen Betrachtungen lässt sich schließen, dass die Überführung des Präkursors in die Materialien quantitativ verläuft und somit Verfälschung der obigen Betrachtungen durch Ausbeuteverluste bei der Materialsynthese ausgeschlossen werden können. Als weitere Folge ergibt sich, dass für ein gegebenes System bei Extrapolation der Schrumpfung die Rohdichte in etwa vorhergesagt werden kann. Bei bekannter Reindichte kann somit auch die Porosität der gebildeten Materialien abgeschätzt werden.

#### 4.1.2 Postmodifizierung von Azid-funktionellen Gelen über die Kupfer-katalysierte Azid-Alkin Huisgen Cycloaddition (CuAAC)

Für die Verwendung der Azid-Funktionalität in einer CuAAC zur Einführung weiterer funktioneller Gruppen und Reste gibt es zwei grundsätzliche Möglichkeiten: Die Reaktion kann direkt auf molekularer Ebene am Präkursor durchgeführt werden, wie in den Vorarbeiten beschrieben wurde. So ist theoretisch eine Vielzahl funktioneller Präkursoren mit quantitativer Ausbeute



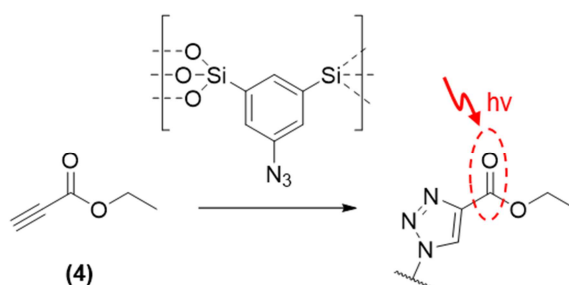
Schema 4.3 - Einführung funktioneller Gruppen (FG, blau) in Materialien aus Präkursor **(3)** über 1,3-dipolare Huisgen-Cycloaddition.

zugänglich. Alternativ kann die Reaktion auch direkt an Materialien durchgeführt werden, die aus dem Präkursor **(3)** synthetisiert wurden (siehe Schema 4.3). Hierbei ergeben sich die Optionen, die Reaktion entweder am nassen Gel oder am bereits getrockneten Gel durchzuführen. In den Vorarbeiten wurde hierzu bereits gezeigt, dass beide Reaktionen mit zufriedenstellenden Ausbeuten verlaufen. Es konnten dabei jedoch Einflüsse auf die resultierende Materialstruktur festgestellt werden. Eine zufriedenstellende Erklärung der ablaufenden Effekte und der daraus resultierenden strukturellen Eigenschaften konnte jedoch noch nicht gegeben werden. Zudem erfolgte sowohl der Nachweis der erfolgten Reaktion als auch die Bestimmung von Funktionalisierungsgraden ausschließlich über FT-IR-Spektroskopie. Hiermit war es allerdings bereits möglich, den zeitlichen Verlauf der Reaktion zu beobachten.

Hier soll nun eine genauere Untersuchung und Aufklärung der Einflüsse der Funktionalisierung auf die resultierende Materialstruktur erfolgen. Zudem werden zunächst weitere Aspekte wie die Bestimmung von Funktionalisierungsgraden über alternative Methoden und die Untersuchung der Zugänglichkeit der Azidgruppen im Material betrachtet. Nachdem in den Vorarbeiten lediglich Ethylpropiolat als Modell-Alkin betrachtet wurde, steht hier nun nachfolgend als weiterer Punkt die Ausnutzung der Flexibilität der Klick-Reaktion zur Erzeugung von Materialien mit verschiedensten funktionellen Eigenschaften im Fokus.

#### 4.1.2.A Funktionalisierung mit Ethylpropiolat als Modellsystem

Für die genauere Untersuchung der Funktionalisierung der Materialien über CuAAC wird hier zunächst wieder auf Ethylpropiolat **(4)** als Modellverbindung zurückgegriffen. Die Vorteile dieser Verbindung liegen vor allem in der guten spektroskopischen Beobachtbarkeit der Carbonylfunktion, der guten Löslichkeit und einfachen Verfügbarkeit.



Schema 4.4 - Ethylpropiolat als Modellverbindung mit IR-spektroskopisch als Sonde nutzbarer Carbonylfunktion.

Die erfolgreiche Reaktion des Materials mit dem Alkin kann über  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektroskopie gezeigt werden (Abbildung 4.1.10 a). Bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 160$  ppm und  $\delta = 145$  ppm sind die Signale der beiden Kohlenstoffatome des gebildeten Triazolrings zu beobachten, während die Signale bei  $\delta = 60$  ppm und  $\delta = 12$  ppm den Kohlenstoffatomen im Ethylrest, sowie das schwache Signal bei  $\delta \sim 250$  ppm dem Carbonylkohlenstoffatom zuzuordnen sind. Die schwache Signalintensität des Carbonylkohlenstoffs im gezeigten Spektrum hat ihre Ursache im verwendeten cp-Pulsprogramm, in welchem auf den Protonenkanal eingestrahlt wird und eine Polarisationsübertragung auf die Kohlenstoffatome mit räumlicher Nähe zu den Protonen stattfindet. Da sich in direkter räumlicher Nähe des Carbonylkohlenstoffatoms jedoch keine Protonen befinden, ist das Signal in diesem Spektrum nur schwach ausgeprägt.

Die Reaktion lässt sich zudem IR-spektroskopisch gut verfolgen, wie in den Vorarbeiten bereits beschrieben wurde (Abbildung 4.1.10 b und c). Mit Fortschreiten der Reaktion lässt sich beispielweise die Abnahme der asymmetrischen Azid-Schwingung bei  $2107\text{ cm}^{-1}$  beobachten, während die charakteristische Carbonylschwingung bei  $1728\text{ cm}^{-1}$  entsprechend zunimmt. Der Umsatz der Reaktion kann hierbei IR-spektroskopisch zeitabhängig bestimmt werden und zeigt einen näherungsweise linearen Verlauf. Folglich kann der Funktionalisierungsgrad von Materialien über die Wahl der Reaktionsdauer eingestellt werden. Bei ausreichend langer Reaktionsdauer von 20 Stunden können Umsätze von bis zu 89 % der Azidgruppen erreicht werden.<sup>[93, 124]</sup>

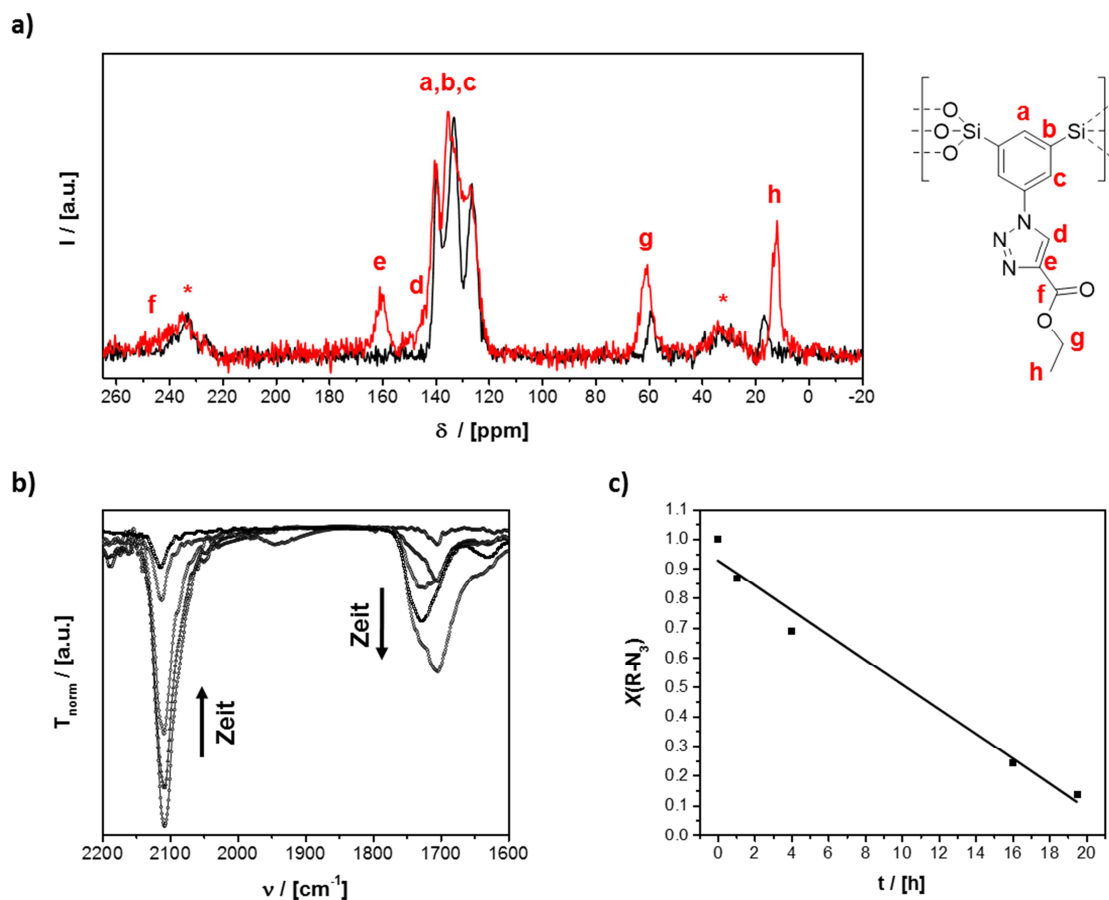


Abbildung 4.1.10 - a)  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum (cp) des unfunctionalisierten Materials (schwarz) und des Materials nach Modifizierung mit Ethylpropiolat (rot), sowie die entsprechende Zuordnung der Signale. b) Ausschnitte aus IR-Spektren nach unterschiedlichen Zeitpunkten der Funktionalisierungsreaktion. Dabei ist die Abnahme der asymmetrischen Azidschwingungen bei  $2107\text{ cm}^{-1}$  und die Zunahme der Carbonylschwingung bei  $1728\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. c) Auftragung der zeitabhängigen Abnahme der asymmetrischen Azidschwingungen bei  $2107\text{ cm}^{-1}$ . (Abb. b und c adaptiert aus der Literatur<sup>[124]</sup>, © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

Die Bestimmung der bis hierhin diskutierten Funktionalisierungsgrade erfolgte über FT-IR-Spektroskopie. Hierzu wird die Abnahme der Azid-Schwingung relativ zu den Si-O-Schwingungsmoden quantitativ bestimmt. Dabei wird vorausgesetzt, dass während der Klick-Reaktion keine weitere Kondensation des Materials stattfindet, die zu einer Zunahme der Si-O-Si-Schwingung führen würde. Aus dem Vergleich von  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren vor und nach der Postfunktionalisierung kann geschlossen

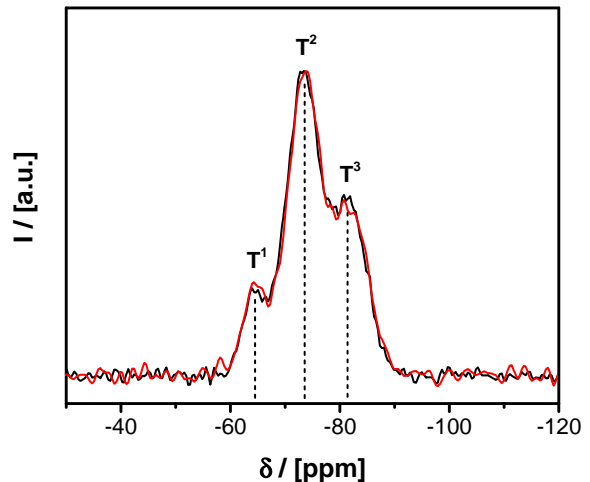


Abbildung 4.1.11 -  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren (cp) des Materials vor (schwarz) und nach der Funktionalisierung mit Ethylpropiolat (rot) ( $T^x = \text{R-Si}(-\text{OSi})_x(-\text{OH})_{3-x}$ ).

werden, dass sich das Verhältnis der  $T^x$ -Zentren nicht ändert und somit während der Reaktion keine weitere Kondensation des Materials stattfindet. Da während der Klick-Reaktion folglich keine signifikante Erhöhung des Kondensationsgrades erfolgt, können die Si-O-Schwingungsmoden als Referenz zur quantitativen Bestimmung des Funktionalisierungsgrades über IR-Spektroskopie herangezogen werden.

Um den Funktionalisierungsgrad neben FT-IR-Spektroskopie über eine weitere spektroskopische Methode zu untersuchen, kann die  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektroskopie herangezogen werden. Bei der Aufnahme von integrierbaren Spektren über Verwendung des hpdec-Pulsprogramms kann das Stoffmengenverhältnis zwischen aromatischen Gruppen im Materialrückgrat mit eingebrachten organischen Resten und unfunktionalisierten aromatischen Gruppen im Materialrückgrat (und somit der Funktionalisierungsgrad) bestimmt werden. Für das hier betrachtete Material ergibt sich über diesen Ansatz so ein Funktionalisierungsgrad von 0.88. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis von 0.89 aus der Bestimmung über IR-Spektroskopie.

Neben den spektroskopischen Methoden können auch gravimetrische Methoden zur Bestimmung von Funktionalisierungsgraden herangezogen werden. Einer der alternativen Ansätze zur Bestimmung der Umsätze ist die gravimetrische Untersuchung der Massenzunahme des Materials durch die Reaktion. Die Differenz der Masse des funktionalisierten Materials und der Masse des Materials, welches rein aus der Kondensation des Präkursors resultiert, entspricht dem Gewicht der eingebrachten funktionellen Gruppen.

Da die molare Masse der eingebrachten Gruppen bekannt ist, lässt sich die Stoffmenge dieser Reste und damit der Funktionalisierungsgrad des Materials berechnen.

Eine weitere Möglichkeit ergibt sich über die Verwendung von thermogravimetrischen Messungen. Hierbei kann der Masseverlust bei 188°C herangezogen werden, welcher der Zersetzung der Azidgruppen im Material entspricht. Durch quantitative Auswertung kann bestimmt werden, welcher Anteil an Azidgruppen nach der Funktionalisierung im Material verbleibt. Dies ermöglicht somit ebenfalls die Bestimmung des

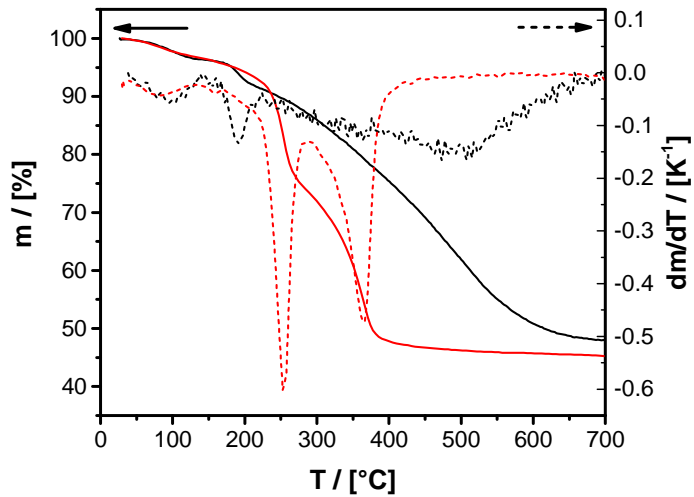


Abbildung 4.1.12 - Resultierende Masse (Linie) und 1. Ableitung (Massenänderung, Striche) bei der thermogravimetrische Zersetzung (unter Sauerstoff) des unfunktionalisierten Materials (schwarz) und des Materials nach der Funktionalisierung mit Ethylpropiolat (rot).

Funktionalisierungsgrades. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass das Ergebnis durch Überlagerung der Zersetzung der Azidgruppen mit anderen Zersetzungsprozessen verfälscht werden kann. Für das in Abbildung 4.1.12 gezeigte funktionalisierte Material lässt sich berechnen, dass im Material noch etwa 29 % der Azidgruppen im Vergleich zum nicht-funktionalisierten Material enthalten sind. Entsprechend kann der Funktionalisierungsgrad mit 0.71 angegeben werden.

Vergleicht man nun die über die beschriebenen Methoden erhaltenen Ergebnisse für den Funktionalisierungsgrad eines Materials, so ergibt sich das in Abbildung 4.1.13 gezeigte Bild. Aus der Bestimmung des Funktionalisierungsgrades über die spektroskopischen Methoden (IR- und MAS-NMR-Spektroskopie) werden sehr ähnliche Ergebnisse von 0.89 bzw. 0.88 erhalten. Es kann hier also angenommen werden, dass bei Verwendung einer der beiden Methoden zur Untersuchung weiterer Materialien ein Ergebnis mit einer Ungenauigkeit von wenigen Prozent erhalten werden kann.

Im Vergleich der Ergebnisse aus den unterschiedlichen Bestimmungsmethoden wird deutlich, dass über die gravimetrischen Methoden kleinere Werte für die Funktionalisierungsgrade auf als über die spektroskopischen Methoden erhalten werden (Abbildung 4.1.13). Es kommen mehrere mögliche Ursachen für die Abweichung der Ergebnisse aus den gravimetrischen Bestimmungen in Betracht:

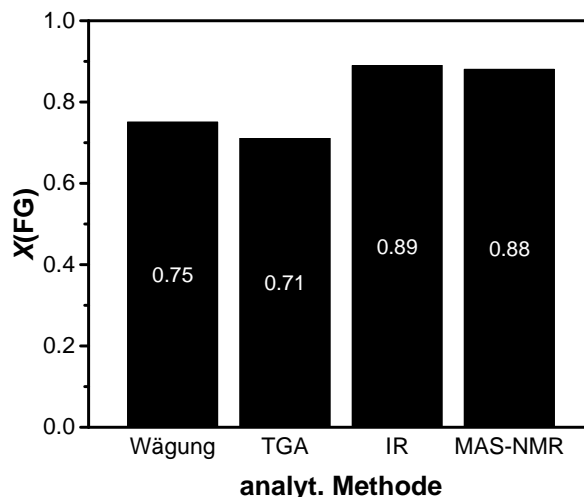


Abbildung 4.1.13 - Vergleich der über verschiedene Methoden bestimmten Funktionalisierungsgrade  $X(\text{FG})$  desselben mit Ethylpropiolat funktionalisierten Materials. Gravimetrische Methoden: Bestimmung über Gewichtszunahme (Wägung) bzw. über thermogravimetrische Zersetzung (TGA) unter Sauerstoff; Spektroskopische Methoden: FT-IR- und MAS-NMR-Spektroskopie.

Hierbei ist die Nichtidealität des Materials zu nennen. Wie bereits in Abschnitt 4.1.1 gezeigt und diskutiert wurde, enthalten die Materialien noch geringe Mengen an nicht-hydrolysierten Isopropoxygruppen. Zudem weisen die Materialien große Anteile an  $T^1$ - und  $T^2$ -Zentren mit freien Silanolgruppen auf. Wegen dieser Abweichungen entsprechen die Zusammensetzungen nicht exakt einem idealen vollständig kondensierten Material. Ein weiterer Punkt, der vor allem bei den gravimetrischen Bestimmungen Abweichungen verursachen kann, sind in den Poren adsorbierte Substanzen (wie Wasser oder andere Lösungsmittel), welche die Wägungen verfälschen. Eine Rolle spielen zudem mögliche Materialausbeuteverluste während Reaktion und Aufarbeitung, die sich dann wiederum in zu geringen Massen und damit zu geringen Funktionalisierungsgraden niederschlagen. Bei der Bestimmung über thermogravimetrische Messung kann außerdem die Überlagerung der Zersetzungsstufe der Azidgruppen mit anderen Zersetzungsprozessen zu ungenauen Ergebnissen führen.

Aus den obigen Beobachtungen lässt sich schließen, dass die Bestimmung der Reaktionsumsätze über IR- oder  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektroskopie die zuverlässigsten Ergebnisse liefert. Konsequenterweise wird in dieser Arbeit daher im Weiteren auf die IR-Spektroskopie zurückgegriffen, um Funktionalisierungsgrade zu bestimmen.

Die Postmodifizierung der Materialien über die Klick-Reaktion hat nicht nur Einfluss auf die chemischen Eigenschaften der Materialien, sondern beeinflusst auch die resultierende Materialstruktur. Dies wird schon direkt aus dem Vergleich der Schrumpfung eines postmodifizierten und eines entsprechenden nichtmodifizierten Materials deutlich. Im hier betrachteten Fall wies das modifizierte Material eine Schrumpfung von 70% auf, während das nichtfunktionalisierte Material um 85% schrumpfte.

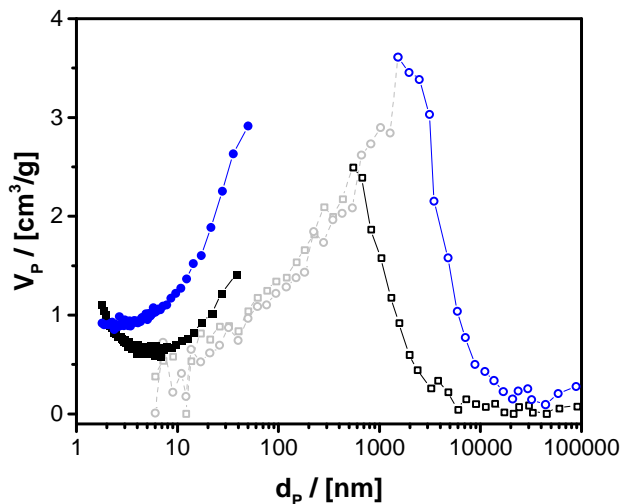


Abbildung 4.1.14 - Kombinierte Porengrößenverteilungen aus N<sub>2</sub>-Physorptionsmessungen (gefüllte Symbole) und Hg-Porosimetriemessungen (ungefüllte Symbole) für das nichtfunktionalisierte Material (schwarz, Vierecke) und das funktionalisierte Material (blau, Kreise). Messpunkte, bei denen Kompression oder Zerstörung des Materials aufgrund der hohen Drücke vermutet werden kann, sind hellgrau dargestellt.

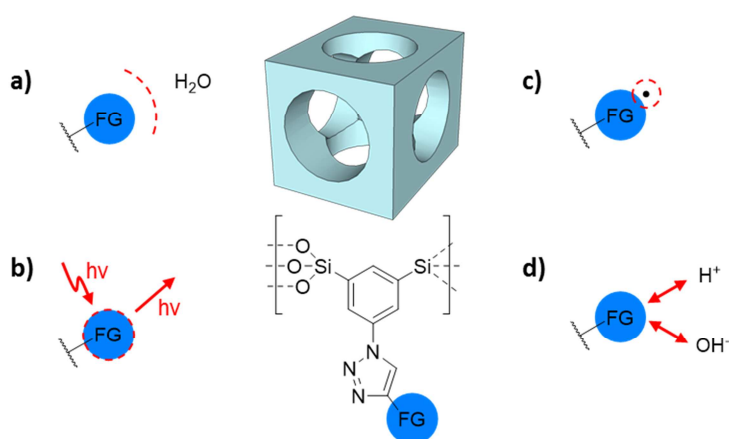
Abschnitt 4.1.1, Abbildung 4.1.8). Diese Bereiche sind wieder in Grau dargestellt. Betrachtet man die Verteilungen, so weist das modifizierte Material einen deutlich größeren Anteil an Poren mit  $d_p \leq 30$  nm auf, sowie mehr Porenvolumen im Porengrößenbereich mit  $d_p \geq 600$  nm. Der im Vergleich größere Anteil an kleinen Poren lässt sich durch die sterische Abstoßung der eingebrachten Reste erklären, die der Schrumpfung dieser Poren entgegenwirkt. Die räumliche Ausdehnung der hier eingebrachten Reste kann mit ca.  $L = 0.7$  nm (inklusive Triazolring, bestimmt mittels Software Avogradro, Version 1.1.1)<sup>[127]</sup> im gestreckten Zustand abgeschätzt werden und liegt damit in einer plausiblen Größenordnung im Vergleich zu den betrachteten Poren. Vergleichbare Effekte sind in der Literatur bekannt und treten unter anderem bei der Herstellung von Aerogelen durch konventionelle Trocknung

Der Vergleich der Porengrößenverteilungen (aus N<sub>2</sub>-Physorptionsmessungen und Hg-Porosimetriemessungen) eines funktionalisierten Materials und des entsprechenden nicht-funktionalisierten Materials zeigt erhebliche Unterschiede in der porösen Mikrostruktur (siehe Abbildung 4.1.14). Hierbei ist wieder zu beachten, dass Teile der Porengrößenverteilungen aus den Hg-Porosimetriemessungen aufgrund zunehmender Kompression bzw. Zerstörung der Materialstruktur nicht interpretiert werden können (siehe

unter Ausnutzung des so genannten „spring-back“-Effekts auf.<sup>[31]</sup> Bei größeren Poren wird schließlich der Abstand gegenüberliegender Gruppen für ausreichende Abstoßung zu groß.

Sterische Abstoßung zwischen den funktionellen Resten kann jedoch nicht nur zwischen gegenüberliegenden Gruppen auftreten, sondern auch zwischen benachbarten Gruppen. Eine solche Abstoßung würde der lateralen Schrumpfung von Poren entgegenwirken, da die Reste ansonsten räumlich näher zusammenrücken und auf weniger Porenoberfläche konzentriert werden würden. Diese beschriebene Abstoßung dürfte die Ursache für die ebenfalls bei den großen Poren verminderte Schrumpfung des Materials sein.

#### 4.1.2.B Einführung unterschiedlicher funktioneller Gruppen zur Erzeugung verschiedener Materialeigenschaften



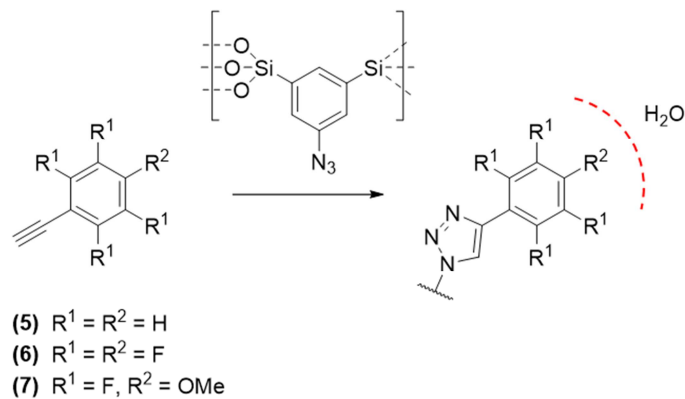
Schema 4.5 - Einführung unterschiedlicher funktioneller Gruppen (FG) zur Erzeugung verschiedener Materialeigenschaften. a) Hydrophobe Gruppen, b) photolumineszente Gruppen, c) Gruppen mit persistenten Radikalen, d) saure oder basische Gruppen.

Obwohl die Modifizierung von Materialien über Klick-Chemie praktisch kaum begrenzte Möglichkeiten bietet, wurde bis hierhin nur die Verwendung des Alkyls Ethylpropiolat als Modellsystem betrachtet. Im Folgenden wird nun die Vielfältigkeit an zugänglichen Materialien und deren Eigenschaften anhand verschiedener Beispiele

demonstriert. Die betrachteten Klassen an funktionellen Gruppen sind in Schema 4.5 zusammen mit den jeweils resultierenden Materialeigenschaften aufgeführt. So wird die Synthese von hydrophoben bzw. photolumineszenten Materialien betrachtet, genauso wie von Materialien mit persistenten Radikalen oder Säure- bzw. Basengruppen.

Bei einem Blick in die Literatur findet man die sogenannten hydrophoben Materialien als eine Gruppe an Materialien, die in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit erfahren hat. Als herausragender Fall sind dabei die so genannten superhydrophoben Materialien zu nennen, welche einen Wasser/Material-Kontaktwinkel von mehr als 150° aufweisen.

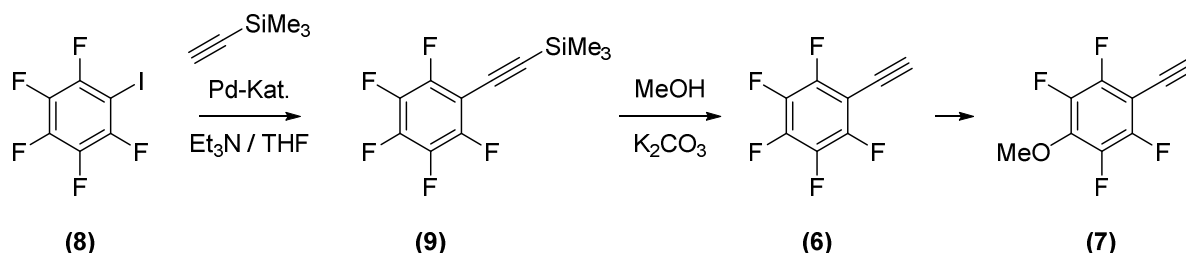
In dieser Arbeit wird nun der Ansatz verfolgt, hydrophobe Gruppen über Postmodifizierung mittels Klick-Reaktion einzubringen. Bei einem ausreichend hohen Umsatz und ausreichender Hydrophobizität der Gruppen ist zu erwarten, dass das Material (super-)hydrophobe Eigenschaften zeigt.



Schema 4.6 - Immobilisierung hydrophober Gruppen über CuAAC: Phenylacetylen (**5**), Pentafluorphenylacetylen (**6**) und 2,3,5,6-Tetrafluor-4-methoxyphenylacetylen (**7**).

Aufgrund der zerklüfteten Oberfläche durch die poröse Struktur ist zudem eine Verstärkung des hydrophoben Effekts zu erwarten. Als hydrophobe Alkine sollen hier Phenylacetylen (**5**), das fluorierte Analogon Pentafluorphenylacetylen (**6**) sowie 2,3,5,6-Tetrafluor-4-methoxyphenylacetylen (**7**) betrachtet werden (siehe Schema 4.6).

Die Synthese von Pentafluorphenylacetylen (**6**) kann über eine Sonogashira-Kupplung von Pentafluoriodbenzol (**8**) mit Trimethylsilylchlorid und einer anschließenden Entschützung des Alkins erfolgen, wie bereits mehrfach in der Literatur beschrieben (Schema 4.7).<sup>[128]</sup> Unter den basischen Bedingungen, die zur Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppe in methanolischer Lösung verwendet werden, ist zudem ein nucleophiler Angriff des Methanolats am elektronenarmen Aromaten möglich. Die darüber erfolgende Substitution führt zum 2,3,5,6-Tetrafluor-4-methoxyphenylacetylen (**7**) (Schema 4.7). Diese Reaktion wurde ebenfalls bereits in der Literatur berichtet.<sup>[129]</sup>

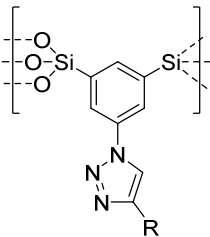

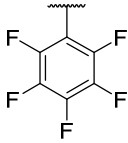
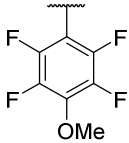


Schema 4.7 - Synthese von Pentafluorphenylacetylen (**6**) und 2,3,5,6-Tetrafluor-4-methoxyphenylacetylen (**7**) aus Pentafluoriodbenzol (**8**).

Werden Materialien mit den genannten Alkinen modifiziert, so ergeben sich Unterschiede in den Umsätzen der Reaktionen. Tabelle 4.2 zeigt die ermittelten Funktionalisierungsgrade für die unterschiedlichen Gruppen.

Überraschenderweise liefert die Reaktion mit Pentafluorphenylacetylen (**6**) auch bei Wiederholungen nur sehr kleine Umsätze von unter 5 %. Eine mögliche Erklärung für den geringen Umsatz könnte eine zu geringe Löslichkeit des Alkins im Reaktionsmedium sein. Zudem besitzt das Alkin aufgrund des sehr stark elektronenziehenden Aromaten eine geringe Elektronendichte, was sich möglicherweise negativ auf die Ausbildung des intermediären Cu(I)-Acetylids auswirkt.

Tabelle 4.2 - Übersicht über eingebrachte Reste und zugehörige Funktionalisierungsgrade.

Material	M-Ph	M-Ph <sup>F</sup>	M-Ph <sup>F-OMe</sup>
 <p>mit R =</p>			
Funktionalisierungsgrad	64 %	3 %	62 %

Die erfolgreiche Einführung des fluorierten Restes lässt sich am Material M-Ph<sup>F-OMe</sup> per EDX-Spektroskopie nachweisen. Im aufgenommenen Spektrum ist das Signal für Fluor deutlich erkennbar (Abbildung 4.1.15).

Eine quantitative Auswertung der relativen Massenanteile der enthaltenen Elemente Silizium, Sauerstoff und Fluor kann Tabelle 4.3 entnommen werden. Kohlenstoff bleibt hier unberücksichtigt, da dieser auch im Probenhalter vorliegt. Aus dem Vergleich ergibt sich eine ungefähre Übereinstimmung der Massenverhältnisse zur theoretischen Zusammensetzung eines vollständig kondensierten Materials mit einem Funktionalisierungsgrad von 62 %. Die Abweichungen lassen sich zum einen damit erklären, dass das vorliegende Material nicht vollständig kondensiert ist, so wie es bereits für diese Materialien gezeigt und diskutiert wurde. Zum anderen ist die quantitative Bestimmung von Fluor über EDX-Spektroskopie wegen der niedrigen Ordnungszahl weniger zuverlässig als für Elemente mit höheren Ordnungszahlen.

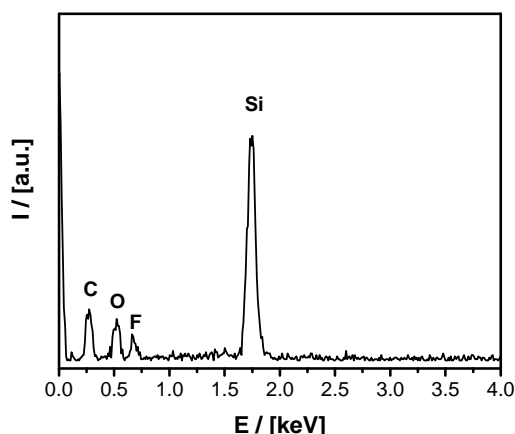


Abbildung 4.1.15 - EDX-Spektrum von Material M-Ph<sup>F-OMe</sup>. (Nachgebildet aus der Literatur<sup>[124]</sup>, © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

Tabelle 4.3 - Vergleich der im Material M-Ph<sup>F-OMe</sup> enthaltenen relativen Massenanteile aus experimenteller Bestimmung über EDX-Messungen und der theoretischen Anteile.

	Experimenteller relativer Massenanteil <sup>a)</sup>	Theoretischer relativer Massenanteil <sup>a), b)</sup>
O	0.480	0.378
Si	0.368	0.383
F	0.152	0.238

<sup>a)</sup> Entspricht den relative Verhältnissen der Elemente ohne Berücksichtigung von Stickstoff sowie ohne Berücksichtigung von Kohlenstoff, da dieser im Probenträger enthalten ist. <sup>b)</sup> Für ein vollständig kondensiertes Material mit einem Funktionalisierungsgrad von 62 %.

Werden die Kontaktwinkel von Wasser gegenüber den synthetisierten Materialien untersucht, so zeigen alle funktionalisierten Materialien hydrophobes Verhalten (Abbildung 4.1.16), während das Organosilikatmaterial vor der Klick-Reaktion hingegen von Wasser vollständig benetzt wird. Für die Materialien M-Ph und M-Ph<sup>F-OMe</sup> werden Kontaktwinkel von 160° (M-Ph) und 155° (M-Ph<sup>F-OMe</sup>) beobachtet. Entsprechend der üblichen Klassifizierung hydrophober Materialien sind diese Materialien folglich als superhydrophob einzuordnen.<sup>[130]</sup> Interessanterweise haben bereits geringe Umsätze während der Funktionalisierung einen enormen Einfluss auf den Kontaktwinkel. Dies lässt sich aus dem Kontaktwinkel von 130° für das Material M-Ph<sup>F</sup> schließen, bei dem in der Funktionalisierung ein Umsatz von nur 3 % beobachtet wird.

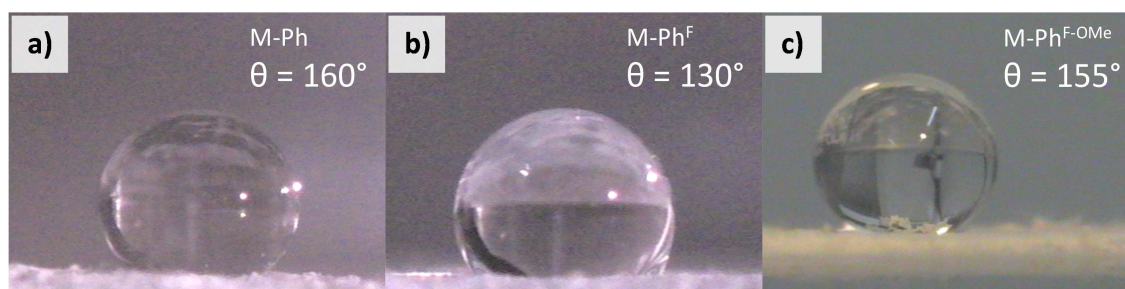
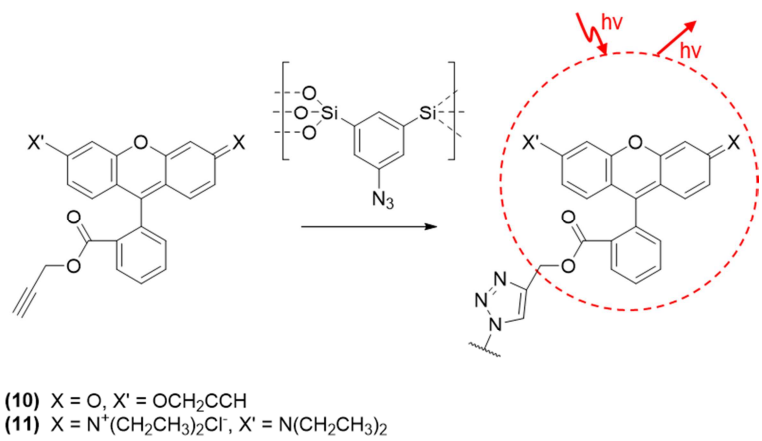


Abbildung 4.1.16 - Wassertropfen auf Proben der synthetisierten Materialien a) M-Ph, b) M-Ph<sup>F</sup>, c) M-Ph<sup>F-OMe</sup> und jeweils bestimmte Kontaktwinkel. (Abb. c adaptiert aus der Literatur<sup>[124]</sup>, © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

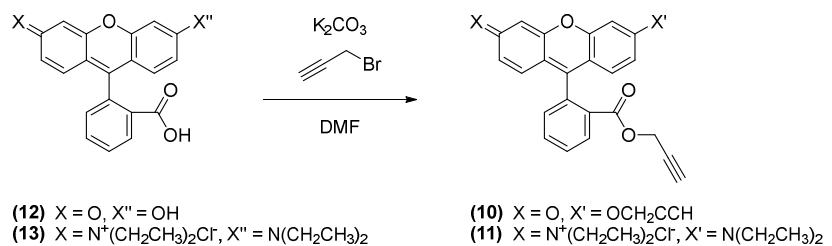
Eine weitere interessante Materialgruppe stellen Materialien dar, die Photolumineszenz aufweisen. Hierbei gibt es zum einen Kompositmaterialien, zum anderen aber auch Materialien, in denen fluoreszente Gruppen kovalent eingebunden sind. Es ist zu erwarten, dass sich in das



Schema 4.8 - Immobilisierung des Fluorescein-Derivats **(10)** und des Rhodamin B-Derivats **(11)** als photolumineszente Gruppen.

vorgestellte System Fluoreszenzfarbstoffe mit Alkinresten einbringen lassen sollten, um so Materialien mit photolumineszenten Eigenschaften zu erhalten (Schema 4.8). Als Fluoreszenzfarbstoffe werden hier Fluorescein **(12)** und Rhodamin B **(13)** betrachtet, die über eine nukleophile Substitution mit Alkinresten versehen werden (Schema 4.9). Für Fluorescein ist die Reaktion zum Derviat **(10)** bereits in der Literatur unter Verwendung von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Propargylbromid in DMF

beschrieben.<sup>[131]</sup> Die Synthese des analogen Rhodamin B-Derivats **(11)** kann über analoge Reaktion ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden.



Schema 4.9 - Synthese des Fluorescein-Derivats **(10)** und des Rhodamin B-Derivats **(11)** aus Fluorescein **(12)** bzw. Rhodamin B **(13)**.

Werden die synthetisierten Fluoreszenzfarbstoffe in einer Klick-Reaktion zur Modifizierung der Materialien eingesetzt, können die erwünschten funktionalisierten Materialien erhalten werden. Die Umsätze unterscheiden sich etwas zwischen den beiden Farbstoffen und liegen bei 61 % für das Rhodamin B-Derivat **(11)** bzw. bei 44 % für das Fluorescein-Derivat **(10)**.

Zur Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften der synthetisierten Alkine und der funktionalisierten Materialien sollen nun Photolumineszenzspektren herangezogen werden. Aus dem Vergleich der PL-Spektren der synthetisierten Alkine mit den Feststoffspektren der Ausgangsfarbstoffe wird dabei deutlich, dass die Einführung der Alkinreste in die Moleküle eine enorme Auswirkung auf die Lage des Absorptions- und Emissionsspektrums der

Fluoreszenzfarbstoffe hat (siehe Abbildung 4.1.17 und Anhang). Für das Fluorescein-Derivat ist eine Verschiebung des Absorptions- und Emissionsmaximums zu kleineren Wellenlängen zu beobachten, während die Maxima für das Rhodamin B-Derivat eine Verschiebung zu größeren Wellenlängen zeigen.

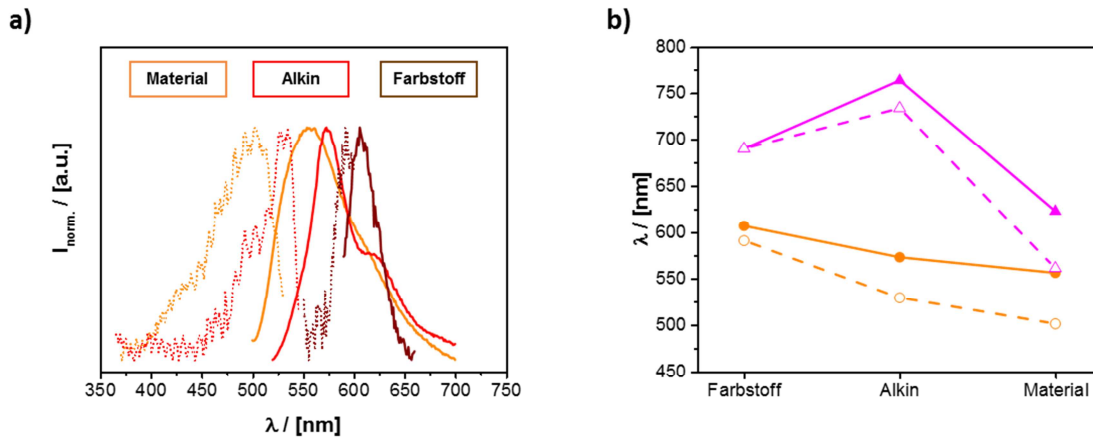
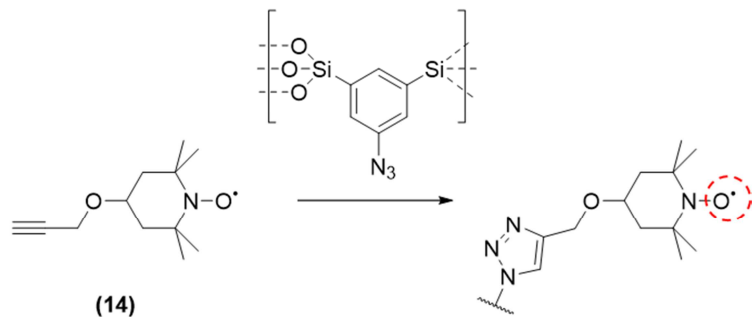


Abbildung 4.1.17 - a) Extinktions- (Punkte) und Emissionsspektren (Linie) von Fluorescein (**12**) (braun), Fluorescein-Derivat (**10**) (rot) und Material nach Immobilisierung von (**10**) (orange). b) Verlauf der Extinktions- (gestrichelt) und Emissionsmaxima (durchgezogen) vom Farbstoff über das Farbstoffderivat mit Alkinrest zum Material nach der Immobilisierung für Rhodamin B (magenta, Dreiecke) und Fluorescein (orange, Punkte).

Werden die Farbstoffderivate im nächsten Schritt über Klick-Reaktionen in Materialien eingeführt, so bleibt die Eigenschaft der Fluoreszenz erhalten, wie aus den entsprechenden PL-Spektren zu entnehmen ist. Die Immobilisierung der Farbstoffe führt hier nun allerdings in beiden Fällen zu einer Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima zu kleineren Wellenlängen. So finden Absorption und Emission in beiden Materialien bei höheren Energie statt als für die entsprechenden reinen Farbstoffe im festen Zustand. Für beide diskutierten Farbstoffderivate ist zudem ein zunehmender Abstand der Maxima zu beobachten. Dies führt letztlich zu einem ausgeprägten Überlapp der Wellenlängenbereiche für Emission des immobilisierten Fluorescein-Derivats und für die Absorption des immobilisierten Rhodamin B-Derivats. In einem Material mit Kombination der beiden immobilisierten Farbstoffe könnten somit Energietransferprozesse wie beim sogenannten Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) möglich sein.

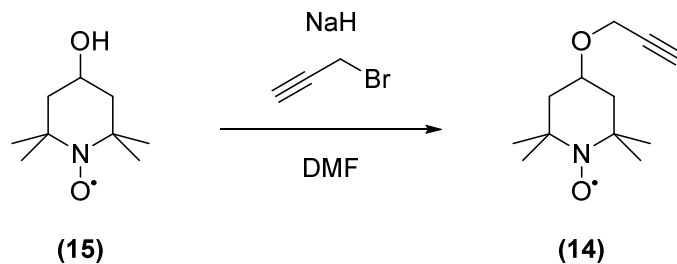
Neben dem Immobilisieren von Fluoreszenzfarbstoffen im Speziellen, besteht auch ein allgemeines Interesse an der Einführung von anderen spektroskopisch gut untersuchbaren Gruppen in Materialien. Dadurch werden zum Beispiel Untersuchungen



Schema 4.10 - Immobilisierung des TEMPO-Derivats 2,2,6,6-Tetramethyl-4-(prop-2-ynyloxy)piperidin-1-oxyl (**14**) als funktioneller Rest mit persistentem Radikal.

wie die Aufklärung der räumlichen Verteilung solcher Gruppen im Material und damit Rückschlüsse über Materialstruktur, bzw. räumliche (und damit strukturell bedingte) Unterschiede der Funktionalisierungsreaktion in den Poren ermöglicht. Ein weiterer Ansatz ist die Verwendung von solchen Materialien als Probe, Sonde oder Marker in Anwendungen, bei denen die Lokalisierung von Material (z.B. in Form von Partikeln) eine Rolle spielt. Als Beispiel sei hier die Nanomedizin genannt, in der ein grundlegendes Interesse an der Lokalisierung von beispielsweise Partikeln, Zellen oder weiteren Strukturen besteht. Beispielhaft soll hier deshalb die Einführung von EPR-aktiven Gruppen in die vorliegenden Materialien demonstriert werden.

Die Verwendung eines Alkin-funktionellen Derivates der gut untersuchten Spinsonde 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO) aus der Gruppe der Nitroxid-Spinsonden erscheint hier als sinnvoll. Als solches Derivat kann 2,2,6,6-



Schema 4.11 - Die Synthese des TEMPO-Derivats 2,2,6,6-Tetramethyl-4-(prop-2-ynyloxy)piperidin-1-oxyl (**14**) gelingt wie in der Literatur beschrieben<sup>[132]</sup> aus 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl (**15**).

Tetramethyl-4-(prop-2-ynyloxy)piperidin-1-oxyl (**14**) durch eine nukleophile Substitution aus 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl (**15**) über eine in der Literatur beschriebene Synthese hergestellt werden.<sup>[132]</sup> Die erfolgreiche Synthese der Verbindung lässt sich über ESI-MS, Röntgeneinkristallstrukturanalyse und Elementaranalyse zeigen. Die Anbindung des Alkinrestes hat zudem keine Auswirkungen auf das EPR-Spektrum des Nitroxid-Radikals, wie den Spektren von (**14**) und (**15**) in Abbildung 4.1.18 zu entnehmen ist.

Wird die synthetisierte Spinsonde (**14**) zur Funktionalisierung eines Materials eingesetzt, so werden Umsätze von bis zu 73 % beobachtet. Das Signal des Nitroxid-Radikals im EPR-Spektrum ist nach der Immobilisation zu höherem Feld verschoben und weist eine stark veränderte Form auf. Die beobachtete Änderung der Form des Signals lässt sich durch die Bewegungseinschränkung des Radikals aufgrund der kovalenten Anbindung an die Porenoberfläche zurückführen. Entsprechende Signaländerungen für in der freien Rotation gehinderte Radikale sind in der Literatur bekannt.<sup>[133]</sup>

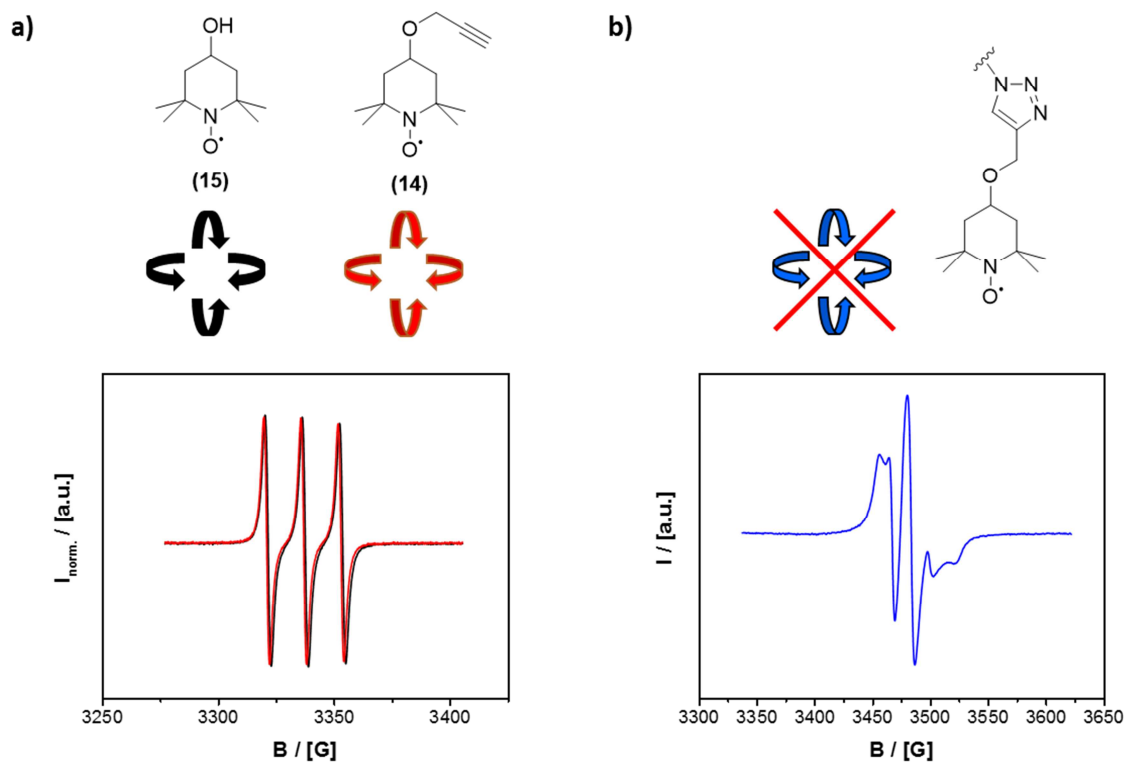
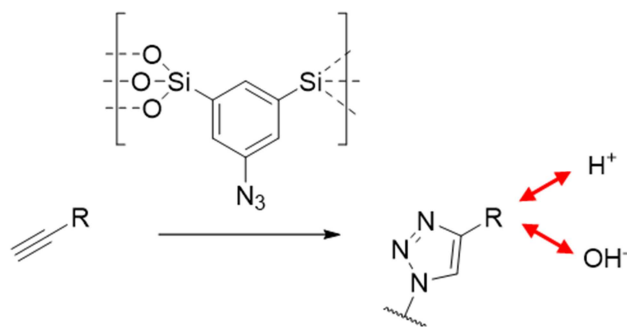


Abbildung 4.1.18 - EPR-Spektren von a) 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl (**15**) (schwarz), Tetramethyl-4-(prop-2-ynoxy)piperidin-1-oxyl (**14**) (rot) und b) dem Material nach der Funktionalisierung der Spinsonde (**14**) (blau).

Aus den Beobachtungen lässt sich folglich schließen, dass die Synthese eines EPR-aktiven Materials über die vorgestellte Route erreicht werden kann.

Als letztes Beispiel soll nun die Einführung von sauren oder basischen Gruppen in die Materialien betrachtet werden. In der Literatur finden sich auch aus jüngerer Zeit viele Beispiele, in denen saure oder basische Gruppen in poröse Materialien



Schema 4.12 - Immobilisierung saurer und basischer Gruppen. Eine Übersicht der verwendeten Verbindungen findet sich in Tabelle 4.4.

eingbracht wurden.<sup>[9, 46b, 46c, 47]</sup> Die potentiellen Anwendungen oder Verwendungen solcher Materialien decken ein sehr weites Feld ab, welches von Katalyse über Stofftrennung, Sensorik oder Biomaterialien hin zu selektiv leitfähigen Materialien (wie im Beispiel des Nafions) reicht. Eine besondere Untergruppe sind hierbei Materialien, die eine Kombination aus sowohl sauren als auch basischen Gruppen beinhalten, welche auf molekularer Ebene nicht miteinander kompatibel sind.

Vor diesem Hintergrund wird nun die Einführung der in Tabelle 4.4 dargestellten Alkine mit sauren bzw. basischen Gruppen betrachtet. Für alle Alkine kann die erfolgreiche Funktionalisierung per IR-Spektroskopie gezeigt werden. Die Funktionalisierungsgrade bewegen sich hierbei im Bereich von etwa 14 % bis 86 %. Besonders zu erwähnen ist die Modifizierung des Materials mit der

Tabelle 4.4 - Übersicht über die zur Immobilisierung saurer und basischer Gruppen verwendeten Alkine und den jeweiligen Umsatz der Funktionalisierungsreaktion.

Eintrag	Substanz	Struktur	Umsatz
1	Propinsäure	 (16)	86 %
2	3-Hydroxyphenylacetylen	 (17)	30 %
3	3-Ethynylbenzoesäure	 (18)	18 %
4	Propargylamin	 (19)	47 %
5	4-Ethynylpyridin	 (20)	22 %
6	D,L-Propargylglycin	 (21)	14 %

Aminosäure D,L-Propargylglycin (**21**), was den Fall des gleichzeitigen Einbaus von Säure und Base in das Material darstellt. Zudem könnte bei der Verwendung nur eines Stereoisomers eine chirale Oberfläche erzeugt werden, was erhebliches Potential für die Anwendung in der Chromatographie eröffnet.

Ein weiterer möglicher Ansatz, um sowohl saure als auch basische Gruppen in ein Material einzubringen, sind zwei aufeinanderfolgende Klick-Reaktionen. Dies ist möglich, wenn in der ersten Funktionalisierung ein bestimmter Anteil der grundsätzlich zugänglichen Azidgruppen nicht reagiert und so noch für weitere Reaktionen im Material vorliegt. Durch einen zweiten Reaktionsschritt können diese Gruppen mit einem zweiten Alkin modifiziert werden. Wie bereits diskutiert wurde, sind bis zu 90 % der Azidgruppen im Material für eine Reaktion zugänglich. Um etwa vergleichbare Stoffmengen der unterschiedlichen Alkine in das Material einzubringen, erscheint daher im ersten Reaktionsschritt ein Umsatz im ungefähren Bereich von etwa 20 % bis 40 % als sinnvoll.

Zur Untersuchung der Umsetzbarkeit des genannten Ansatzes werden im Folgenden die aufeinanderfolgenden Funktionalisierungen mit 3-Hydroxyphenylacetylen (**17**) und Propargylamin (**19**) in beiden möglichen Reihenfolgen betrachtet.

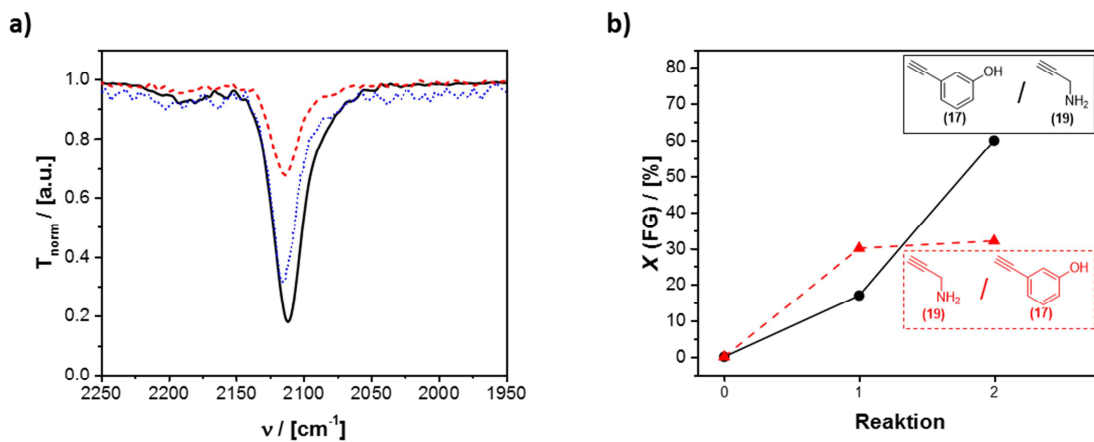


Abbildung 4.1.19 - a) Ausschnitt um die asymmetrische Azidschwingung bei  $2114 \text{ cm}^{-1}$  aus den FT-IR-Spektren des nicht-funktionalisierten Materials (schwarz, Linie), sowie des Materials nach der Reaktion mit 3-Hydroxyphenylacetylen (**17**) (blau, Punkte) und nach weiterer Reaktion mit Propargylamin (**19**) (rot, Striche). b) Vergleich der Anteile der Azid-Gruppen in den Materialien an die funktionelle Gruppen (FG) angebracht wurden  $X(\text{FG})$  für aufeinanderfolgenden Reaktionen mit 3-Hydroxyphenylacetylen (**17**) und Propargylamin (**19**) (schwarz, Linie) bzw. Propargylamin (**19**) und 3-Hydroxyphenylacetylen (**17**) (rot, Striche).

Aus den IR-Spektren der entsprechenden Materialien lässt sich schließen, dass die Reihenfolge der Reaktionen eine erhebliche Rolle spielt (Abbildung 4.1.19). Wird zuerst die Säurefunktion in das Material eingebracht, so nimmt im betrachteten Beispiel der Funktionalisierungsgrad

in der zweiten Reaktion von 17 % auf 60 % zu. Folglich sind etwa 17 % der Azid-Gruppen in Reste mit Säuregruppen und 43 % der Azid-Gruppen in Reste mit Basengruppen überführt worden. Wenn die Reaktionen in umgekehrter Reihenfolge erfolgen, dann stagniert der Funktionalisierungsgrad im zweiten Reaktionsschritt und nimmt lediglich von 30 % auf 32 % zu. Die Anwesenheit der basischen Gruppen im Material scheint somit die weitere Reaktion der noch vorhandenen Azidgruppen mit dem Alkin mit Säuregruppe zu verhindern.

Die Beobachtung, dass eine zweistufige Funktionalisierung mit zwei Alkinen (die eine Säure- und eine Basengruppe tragen) nur erfolgreich verläuft, wenn zunächst die Säure ins Material eingebracht wird, kann mit weiteren Alkinen wie der Kombination aus 3-Hydroxyphenylacetylen (**17**) und 4-Ethynylpyridin (**20**) bestätigt werden (siehe Anhang).

Betrachtet man die in diesem Abschnitt vorgestellten Beispiele für die Einführung verschiedener Alkine in die Materialien, wird deutlich, dass die Funktionalisierung mit Alkinen mit unterschiedlichsten Eigenschaften möglich ist. Hierbei werden teilweise sehr unterschiedliche Umsätze der Funktionalisierungsreaktion beobachtet (Abbildung 4.1.20).

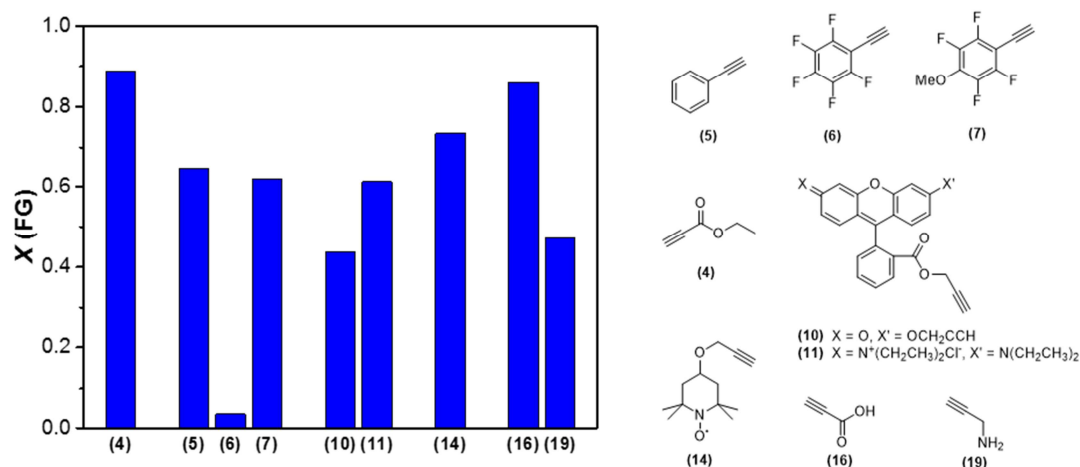
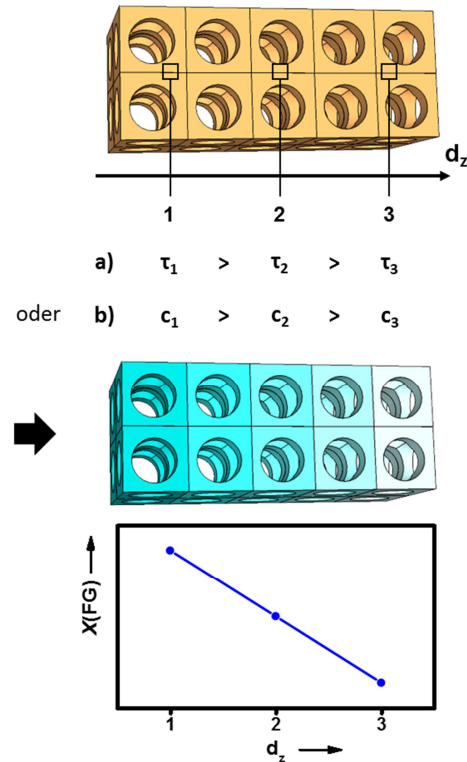


Abbildung 4.1.20 - Vergleich der Funktionalisierungsgrade X(FG) (entsprechend dem Anteil der umgesetzten Azid-Gruppen) in Reaktionen des Materials mit ausgewählten diskutierten Alkinen.

Aus den diskutierten Funktionalisierungsreaktionen lässt sich jedoch kein klarer Trend bezüglich der Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades X(FG) (entsprechend dem Umsatz der Azid-Gruppen im Material mit dem jeweiligen Alkin) von einer bestimmten Stoffeigenschaft des jeweiligen Alkins ableiten. Vielmehr scheint die Kombination aus mehreren Stoffeigenschaften den Umsatz der Funktionalisierung zu beeinflussen. So ist zu vermuten, dass unter anderem die Molekülgröße, die Löslichkeit und die elektronische Situation des Alkins einen wesentlichen Einfluss auf den Umsatz der Reaktion besitzen.

### 4.1.3 Materialien mit funktionellen chemischen Gradienten

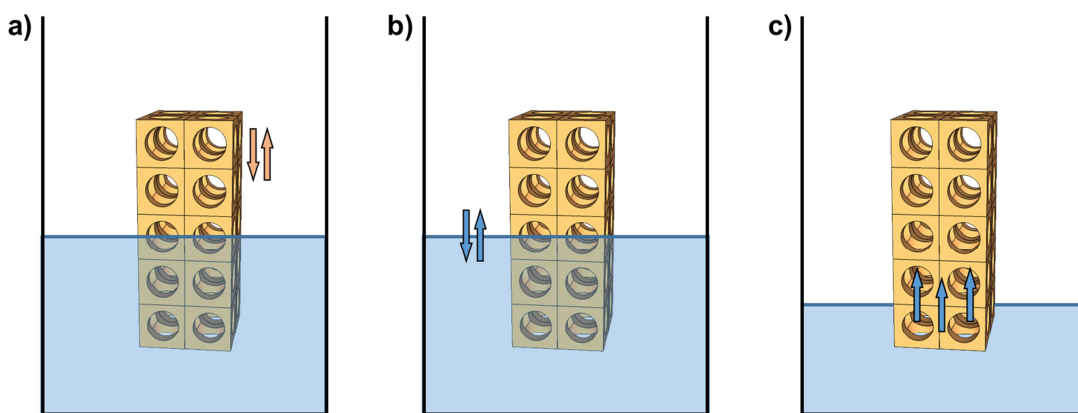
In den vorangehenden Abschnitten wurde die Funktionalisierung von Materialien betrachtet, wobei jeweils der gesamte Materialmonolith homogen modifiziert wurde. Durch die Natur des vorgestellten Systems der Funktionalisierung am monolithischen Festkörper eröffnet sich jedoch der Zugang zu einer weiteren Materialklasse. Die sogenannten Functional Gradient Materials (FGMs) weisen einen Gradienten in ihren funktionellen Eigenschaften auf, was auf einem Gradienten beispielsweise in ihrer Funktionalisierung, Zusammensetzung oder Struktur beruhen kann. Für das hier betrachtete System ist zu erwarten, dass ein solcher Gradient durch räumlich definiert unterschiedliche Umsätze in der Funktionalisierung per Klick-Reaktion erreicht werden können.



Schema 4.13 - Mögliche Wege zur Erzeugung eines Gradienten an eingebrachten funktionellen Gruppen. Lokale Unterschiede in a) der Reaktionszeit  $\tau$  oder b) der Konzentration  $c$  der Reaktionslösung führen zu lokal unterschiedlichen Umsätzen der Klick-Reaktion und damit unterschiedlichen Funktionalisierungsgraden  $X(\text{FG})$ .

Nun ist es potentiell möglich, den Umsatz über verschiedene Faktoren wie Lösungsmittel, Temperatur, Konzentrationen oder auch Reaktionszeit (wie bereits diskutiert) zu beeinflussen. Um einen räumlich aufgelöst unterschiedlichen Umsatz im Monolithen zu erreichen, ist folglich eine räumliche Kontrolle der Reaktionszeit  $\tau$ , also der Kontaktdauer der jeweiligen lokalen Azid-Gruppen mit der Reaktionslösung, oder der lokalen Konzentration  $c$  der Reaktionslösung erforderlich (siehe Schema 4.13 a und b). Da eine exakte Kontrolle räumlich definiert unterschiedlicher Konzentrationen der Reaktionslösung physikalisch nur schwer umsetzbar erscheint, wird hier der Weg räumlich unterschiedlicher Reaktionszeiten verfolgt. Praktisch ergeben sich hierfür zwei grundlegende Möglichkeiten: Zum einen könnte durch kontrolliertes langsames Eintauchen in bzw. Herausziehen aus der Reaktionslösung oder kontrolliertes Auffüllen bzw. Abpumpen der Lösung ein zeitlich unterschiedlicher Kontakt der

Monolithregionen mit der Lösung erreicht werden (Schema 4.14 a und b). Zum anderen könnte nur ein kleiner Teil des flüssigkeitsgefüllten Monolithen in Kontakt mit der Reaktionslösung gebracht werden (Schema 4.14 c). Durch die vorliegende Diffusion erfolgt nach und nach eine Funktionalisierung in allen Teilen des Monolithen, wobei weiter entfernt liegende Bereiche erst später in Kontakt mit der Reaktionslösung kommen. Bei diesem Ansatz spielen natürlich auch Konzentrationsgradienten in der Lösung eine Rolle, welche sich durch erfolgte Reaktionen ergeben. So weist die Reaktionslösung mit zunehmendem Weg durch den Monolithen eine abnehmende Eduktkonzentration auf, was die Bildung des Funktionalitätsgradienten im Material zusätzlich unterstützt.



Schema 4.14 - Ansätze zur Erzeugung lokal unterschiedlicher Reaktionszeiten im Material: a) Langsames Eintauchen oder Herausziehen des Monolithen in oder aus der Reaktionslösung. b) Langsames Abpumpen oder Auffüllen der Reaktionslösung. c) Diffusion der Reaktionslösung durch den Monolithen.

Entsprechend dem jeweils gewählten Ansatz und dem jeweiligen System ist es plausibel, dass eine ganze Reihe an Parametern einen Einfluss auf die Struktur des gebildeten Gradienten hat. Zu nennen sind hierbei unter anderem die Edukt- bzw. Katalysatorkonzentration, Temperatur, Viskositäten der Lösungsmittel, Löslichkeiten von Edukt bzw. Katalysator und die Mischbarkeiten des Lösungsmittels in den Poren mit der Reaktionslösung.

Aufgrund der einfacheren praktischen Realisierbarkeit und der diskutierten doppelten Tendenz zur Gradientenbildung im Material wird hier nun im Folgenden Weg c entsprechend Schema 4.14 zur Erzeugung von Gradienten verwendet und diskutiert. Dass der beschriebene Ansatz die Erzeugung von Gradienten ermöglicht, lässt sich über verschiedene Methoden belegen.

Eine Möglichkeit zum Nachweis der Gradientenstruktur wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Drescher an der Universität Konstanz verfolgt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse wurden gemeinsam veröffentlicht.<sup>[124]</sup> Hierzu wurde das oben vorgestellte Alkin Tetramethyl-4-(prop-2-ynoxy)piperidin-1-oxyl (**14**) (ein Derivat des persistenten Nitroxid-Radikals TEMPO) hergestellt und zur gradientenförmigen Funktionalisierung von Monolithen über Klick-Chemie verwendet. Anschließend erfolgte in der Arbeitsgruppe Drescher durch Martin Spitzbarth eine Untersuchung des Materials über ortsaufgelöste bildgebende EPR-Spektroskopie. Hierbei verwendete er

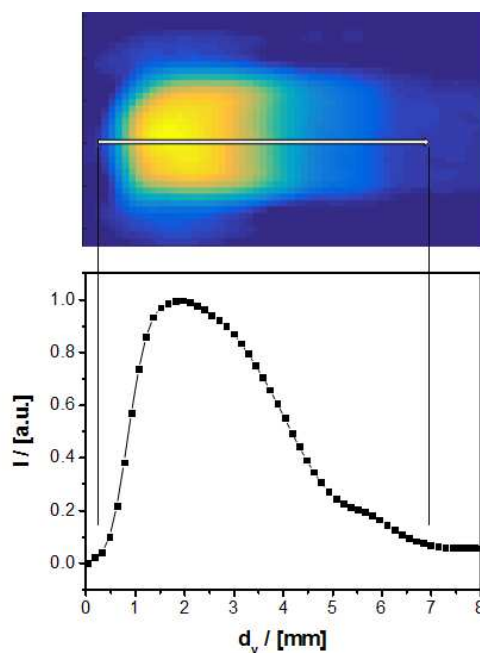


Abbildung 4.1.21 - Bildgebende EPR-Untersuchung über Darstellung der ortsaufgelösten Spindichte an einem Monolithen mit einem Gradienten an immobilisierter Spinsonde. Der Verlauf der Spindichte entlang einer Linie in Längsrichtung verdeutlicht die Gradientenstruktur. (Nachgebildet aus der Literatur<sup>[124]</sup>, © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

Dekonvolution der spektroskopischen Daten und anschließende Bildrekonstruktion über filtered back projection zur Erzeugung der ortsaufgelösten Darstellung der Spindichte.<sup>[134]</sup> Abbildung 4.1.21 zeigt die erhaltene ortsaufgelöste Spindichte, sowie den Verlauf der Intensität entlang dem angegebenen Vektor. Da die jeweilige erhaltene Intensität proportional zur lokalen Konzentration der Spinsonde im Material ist, bildet der Verlauf der Intensität die Struktur des chemischen Gradienten im Material ab.

Anhand der Verwendung von anderen Alkinen lässt sich die Erzeugung von Gradienten unabhängig bestätigen. Wird das Fluorescein-Derivat (**10**) mit Alkin-Rest zur Funktionalisierung eingesetzt, ergeben sich Materialien mit einem auch optisch erkennbaren Gradienten, der IR-spektroskopisch genauer untersucht werden kann.

Der Verlauf der relativen Intensitäten der einzelnen Schwingungen spiegelt den örtlichen Anteil an funktionellen Gruppen wider. In Abbildung 4.1.22 ist dieser exemplarisch für die prominente Schwingung bei  $1594\text{ cm}^{-1}$  aufgetragen, die aromatischen C-C-Schwingungen zugeordnet werden kann.<sup>[135]</sup> Hierbei ist ein klarer Trend für die gradientenförmige Abhängigkeit des örtlichen Funktionalisierungsgrades zu erkennen. Die zu beobachtenden

Abweichungen vom Trend könnten auf die Präparation der Proben zurückzuführen sein. Bei Zerteilen des Monolithen in Fraktionen an Bruchstücken aus jeweils 1 mm Länge des Monolithen, könnten einzelne Proben durch geringe Materialreste aus anderen Bereichen des Monolithen verunreinigt worden sein.

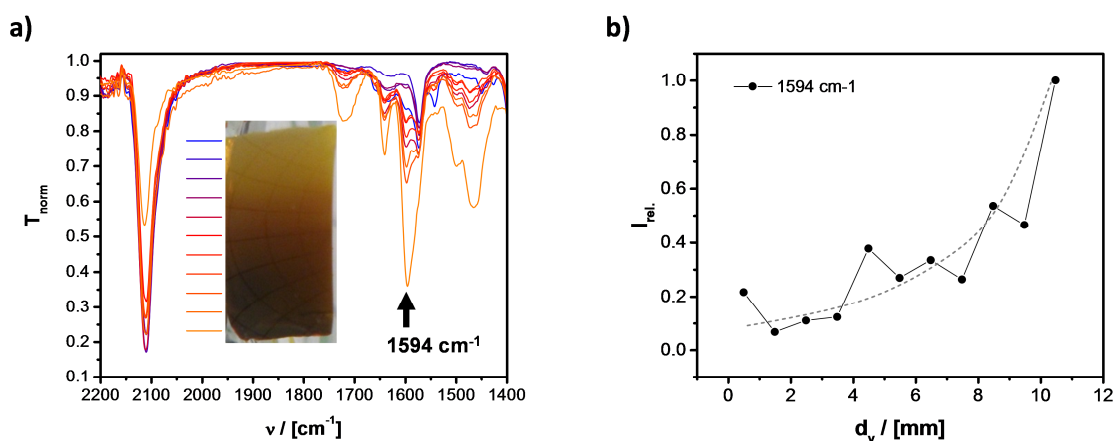


Abbildung 4.1.22 - a) Digitalphotographische Aufnahme eines Monolithen mit Gradient an immobilisiertem Fluorescein-Derivat (**10**), sowie Ausschnitte aus IR-Spektren verschiedener Abschnitte des Monolithen. (Nachgebildet aus der Literatur<sup>[124]</sup>, © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.) b) Positionsabhängige relative Intensität der Fluorescein-Schwingungsbande bei  $1594 \text{ cm}^{-1}$ , welche den ungefähren Verlauf des Gradienten widerspiegelt (schwarz). Die gestrichelte graue Linie dient zur Veranschaulichung des Trends.

Nachdem nun über zwei unabhängige Methoden gezeigt werden konnte, dass die Erzeugung von chemischen Gradienten in den Monolithen grundsätzlich möglich ist, stellt sich die Frage nach der Homogenität der Gradienten über die gesamten Monolithen. Um diesen Aspekt genauer zu beleuchten, wird im Folgenden die innere Struktur eines Monolithen mit einem Gradient an immobilisiertem Rhodamin B-Derivat (**11**) betrachtet.

Eine potentielle Möglichkeit zur Untersuchung der inneren Struktur ist eine orts aufgelöste Analyse über IR-Mikroskopie. Hierzu sind dünne Materialproben für die in Transmission orts aufgelöst durchgeführten Messungen notwendig. Aufgrund der spröden Natur der Materialien stellt sich allerdings die Präparation von dünnen Längsscheiben aus dem Monolithen als sehr schwierig dar, weshalb dieser Ansatz hier nicht weiter verfolgt wird. Als alternative Möglichkeit zur Analyse der inneren Struktur soll hier eine graphische Analyse des Monolithen dienen. Dazu wird der Monolith zunächst der Länge nach halbiert und der Querschnitt digitalphotographisch aufgenommen. Entsprechend dem Lambert-Beer'schen Gesetz kann die Absorption der einzelnen Materialregionen als etwa proportional zur lokalen Farbstoffkonzentration angenommen werden. Bei einer gleichmäßigen Beleuchtung des Monolithen kann zudem die lokale Absorption als proportional zu den entsprechenden

Grauwerten angesehen werden. Daraus folgt, dass über eine orts aufgelöste Analyse der Grauwerte der graphischen Aufnahme die ortsabhängige Konzentration der immobilisierten Farbstoffmoleküle wiedergegeben werden kann.

Die in Abbildung 4.1.23 dargestellten Ergebnisse der Analyse zeigen eine nicht-homogene Funktionalisierung des Inneren des Monolithen. Vielmehr nimmt der Funktionalisierungsgrad vom Rand des Materials zur Mitte hin ab. In Längsrichtung des Monolithen zeigt sich jedoch unabhängig vom jeweiligen absoluten Funktionalisierungsgrad ein Gradient an immobilisierten funktionellen Gruppen, so wie entsprechend der obigen Diskussionen erwartet. In den äußeren Bereichen des Monolithen weist der Gradient jedoch einen eher exponentiellen Verlauf auf, während er im Inneren einen eher linearen Verlauf zeigt. Das beobachtete Bild der lokalen Funktionalisierungsgrade kann auf Effekte der Diffusion und Kapillarität zurückgeführt werden.

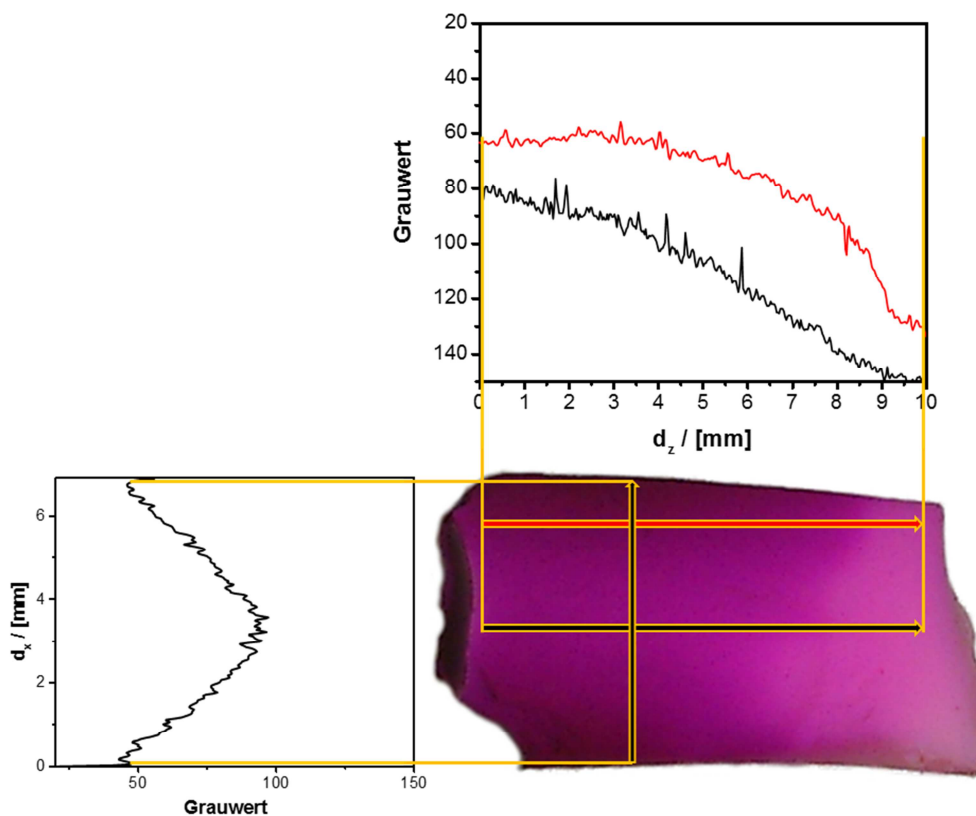
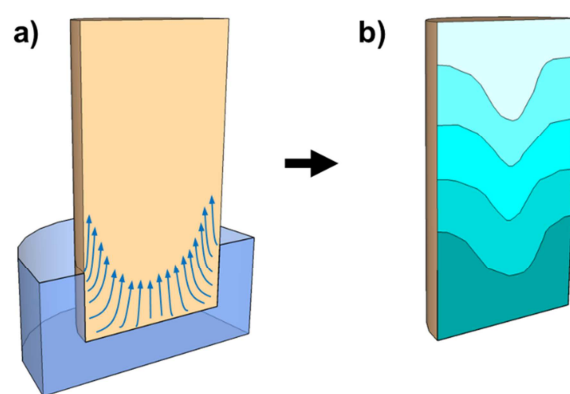


Abbildung 4.1.23 - Digitalphotographische Aufnahme der Schnittfläche eines halbierten Monolithen mit Gradient an immobilisiertem Rhodamin B-Derivat (**11**). Die Analyse der Bildgrauwerte, welche proportional zur lokalen Konzentration an immobilisiertem Rhodamin B-Derivat sind, entlang definierter Verläufe in x- bzw. z-Richtung zeigt die innere Struktur des Gradienten im Material.

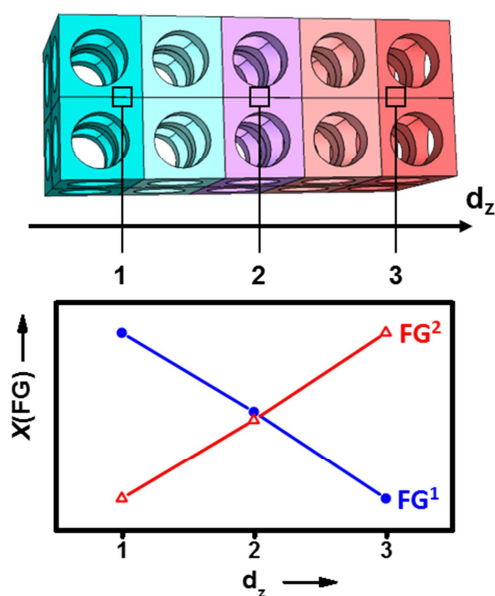
Entsprechend der oben erläuterten Vorstellung sollte sich durch gleichmäßige Diffusion ein gleichmäßiger Gradient im Monolithen ausbilden. Dabei wurde allerdings vernachlässigt, dass die Reaktionslösung auch durch die in der Lösung befindlichen seitlichen Oberflächen des Monolithen in das Innere diffundieren kann (siehe Schema 4.15). Dadurch kommt es in den Randregionen zu einer lokal erhöhten Konzentration und damit zu einem höheren



Schema 4.15 - a) Laterale Diffusion von der Seite zur Mitte des Monolithen führt zu einer höheren Konzentration im Randbereich des Monolithen. b) Schematische Darstellung des entstehenden Gefälles des lokalen Funktionalisierungsgrads.

Umsatz. Wenn nun durch räumliche Nähe der Wand des Reaktionsgefäßes und der Oberfläche des Monolithen zusätzlich Kapillareffekte auftreten, die den Spiegel der Reaktionslösung an der Oberfläche des Monolithen erhöhen, wird dieser Effekt noch weiter verstärkt.

Alle bis hierhin diskutierten Gradientenmaterialien weisen die Gemeinsamkeit auf, dass jeweils nur ein Gradient einer funktionellen Gruppe in die Materialien eingebracht wurde. Da die Materialien jedoch nicht umgesetzte Azid-Gruppen aufweisen, ergibt sich die Möglichkeit einer weiteren Funktionalisierung mit einer zweiten Gruppe. Wird hierzu ein Monolith, der bereits einen funktionellen Gradienten aufweist, in umgekehrter Orientierung in die Reaktionslösung getaucht, so kann ein zweiter Gradient im Material erzeugt



Schema 4.16 - Schematische Darstellung eines Monolithen mit zwei gegenläufigen Gradienten an immobilisierten funktionellen Gruppen  $\text{FG}^1$  (blau, Punkte) und  $\text{FG}^2$  (rot, Dreiecke).

werden, der eine gegenläufige Orientierung zum ersten Gradienten aufweist (Schema 4.16). Im Folgenden soll dies für ein Material mit zwei gegenläufigen Gradienten an immobilisiertem Fluorescein-Derivat (**10**) (=  $\text{FG}^1$ ) und Rhodamin B-Derivat (**11**) (=  $\text{FG}^2$ ) diskutiert werden.

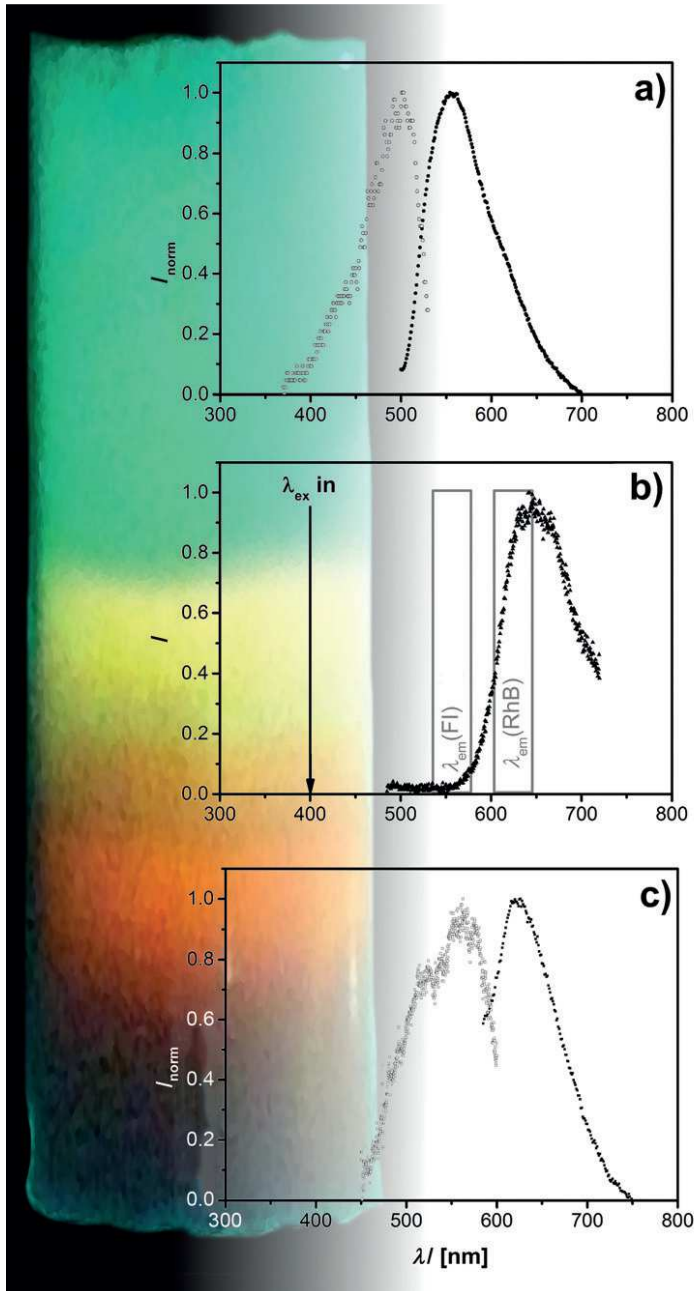


Abbildung 4.1.24 - Fluoreszenzbild ( $\lambda_{\text{exc}} = 470 \pm 12.5 \text{ nm}$ ) eines Monolithen mit zwei gegenläufigen Gradienten an immobilisierten Farbstoffen (Fluorescein-Derivat **(10)** von Oben nach Unten sowie Rhodamin B-Derivat **(11)** von Unten nach Oben) und a), c) Photolumineszenzspektren von entsprechenden unterschiedlichen Positionen des Monolithen (Anregung ungefüllte Symbole, Emission gefüllte Symbole). b) Emissionsspektrum der entsprechenden Position des Monolithen bei einer Anregung mit  $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$ . (Nachgebildet aus der Literatur<sup>[124]</sup>, © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

Die erwartete Struktur des Doppelgradienten lässt sich über Photolumineszenz-Spektroskopie bestätigen (Abbildung 4.1.24). Am Fluorescein-Derivat-reichen Ende des Monolithen sind im Anregungs- bzw. im Emissionsspektrum nur die bereits diskutierten Maxima für Fluorescein zu beobachten. Das Absorptionsmaximum liegt hier bei  $\lambda_{\text{max, abs}} = 499 \text{ nm}$  und das Emissionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max, em}} = 554 \text{ nm}$ . Entsprechend sind für das gegenüberliegende Ende des Monolithen die Absorptionsmaxima und Emissionsmaxima mit  $\lambda_{\text{max, abs}} = 560 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\text{max, em}} = 624 \text{ nm}$  des immobilisierten Rhodamin B-Derivats zu erkennen.

Im mittleren Teil des Monolithen, in welchem beide funktionellen Gruppen vorliegen, kann ein bemerkenswerter Effekt beobachtet werden: Wird das Material mit einer Wellenlänge von  $400 \text{ nm}$  angeregt, so tritt ausschließlich Fluoreszenz des Rhodamin B-Derivats auf, obwohl

diese Anregungswellenlänge nicht zur direkten Anregung des immobilisierten Rhodamin B-Derivats tauglich ist. Zudem wäre hier Fluoreszenz des immobilisierten Fluorescein-Derivats

zu erwarten. Die Beobachtungen lassen sich aber über den so genannten Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) erklären.<sup>[136]</sup> Wenn zwei Fluoreszenzfarbstoffe in der richtigen räumlichen Nähe und dem richtigen Verhältnis zueinander vorliegen, kann bei ausreichendem Überlapp des Emissionsspektrums des einen Farbstoffs und des Absorptionsspektrums des anderen Farbstoffs ein strahlungsloser Energietransfer zwischen den beiden Farbstoffen stattfinden. So führt Anregung des einen Farbstoffs zu Emission durch den weiteren Farbstoff. Das im betrachteten Monolithen ein solcher Energietransfer stattfindet, lässt sich auch optisch beobachten. Das in Abbildung 4.1.24 dargestellte Bild zeigt den Monolithen bei einer Beleuchtung mit  $\lambda = 470 \text{ nm} (\pm 12.5 \text{ nm})$ . Das Anregungslicht wird dabei vor der Kamera mit einem Longpassfilter ( $\lambda_{\text{trans}} \geq 500 \text{ nm}$ ) herausgefiltert. Im oberen Bereich des Monolithen ist die erwartete Fluoreszenz des immobilisierten Fluorescein-Derivats zu beobachten, während im unteren Ende keine Fluoreszenzemission des Rhodamin B-Derivates zu sehen ist. Im mittleren Bereich des Monolithen hingegen kann die orangene Fluoreszenz des Rhodamin B-Derivats beobachtet werden, wobei der gelbe Farbeindruck in der Übergangsregion durch Überlagerung der grünen und der orangenen Fluoreszenzen des Fluorescein- und Rhodamin B-Derivats zustande kommt. Da nur dort Fluoreszenz des Rhodamin B-Derivats beobachtet werden kann, wo auch gleichzeitig das Fluorescein-Derivat vorliegt, ist folglich die Emission des Rhodamin B-Derivats im mittleren Bereich des Monolithen auf eine Energieübertragung vom Fluorescein-Derivat auf das Rhodamin B-Derivat und damit auf FRET zurückzuführen.

#### 4.1.4 Materialien mit strukturellen Gradienten

Neben Materialien mit Gradienten in ihrer chemischen Funktionalität stellen Materialien mit strukturellen Gradienten eine weitere erwähnenswerte Untergruppe der FGMs dar. Durch ihre lokal unterschiedliche poröse Struktur besitzen sie interessante Eigenschaften und ein breites Spektrum an möglichen Anwendungen.

Über den in dieser Arbeit gewählten Ansatz zur Synthese von monolithischen porösen Materialien mit Gradienten an funktionellen Gruppen sind ebenfalls Materialien mit den eben erwähnten Gradienten in der porösen Mikrostruktur zugänglich. Möglich wird das durch die bereits beschriebene Schrumpfung der Materialien bei der überkritischen Trocknung, wobei ein größerer Funktionalisierungsgrad zu einer geringeren Schrumpfung des Monolithen führt. Liegt ein Monolith mit einer gradientenförmigen Funktionalisierung vor, ist zu erwarten, dass

die verschiedenen Abschnitte des Monolithen entsprechend ihres Funktionalisierungsgrades eine unterschiedlich starke Schrumpfung zeigen.

Exemplarisch lässt sich dies an einem Monolithen mit einem Gradienten an eingebrachtem Phenylacetylen (5) zeigen (Abbildung 4.1.25). Der Gradient an immobilisiertem Phenylacetylen (5) kann dabei wiederum über IR-Spektroskopie nachgewiesen werden (siehe Anhang). Nach der Trocknung weist der Monolith Zylinder- bis Glockenform auf. Da vor der Schrumpfung in allen Bereichen

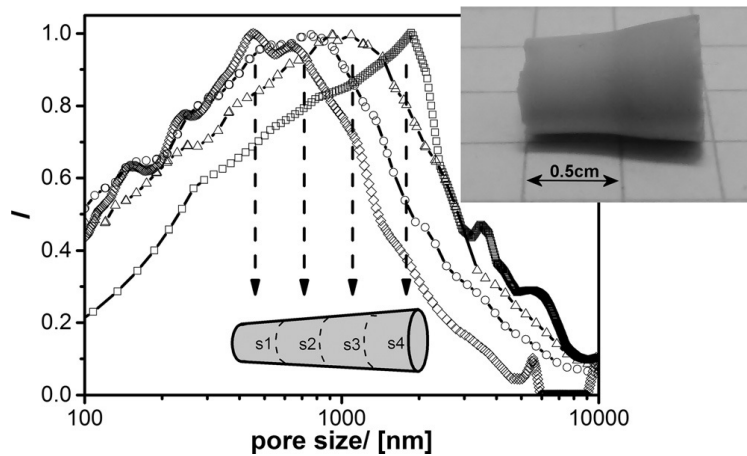


Abbildung 4.1.25 - Digitalphotographische Aufnahme und Porengrößenverteilungen aus Hg-Porosimetrie von einzelnen Segmenten eines Monolithen mit Porengrößengradient. (Nachgebildet aus der Literatur<sup>[124]</sup>, © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

des Monolithen dieselbe Porengrößenverteilung vorliegt, sollten die Porengrößen in den am stärksten geschrumpften Abschnitten am stärksten abgenommen haben. Durch Aufteilen des Monolithen in vier Abschnitte und jeweilige Analyse der Porengrößenverteilung kann diese Erwartung bestätigt werden. Im am meisten geschrumpften Abschnitt liegt das Maximum der Porengrößenverteilung mit  $D_{\max}(s1) = 457 \text{ nm}$  bei etwa der vierfachen Porengröße im Vergleich zum am wenigsten geschrumpften Abschnitt mit  $D_{\max}(s4) = 1872 \text{ nm}$ . Da für die Messung der Porengrößenverteilungen ausreichende Materialmengen nötig waren, wiesen die betrachteten Segmente eine gewisse Breite auf. Daher stellen die Messergebnisse eine Mittelung über die jeweiligen Segmente dar und es ist anzunehmen, dass die jeweiligen lokalen Porengrößenverteilungen schmalere sind. Bei Betrachtung der Ergebnisse muss außerdem bedacht werden, dass strukturelle Änderungen der fragilen Materialstruktur der Proben unter den für die Messungen verwendeten hohen Drücken nicht ausgeschlossen werden können. Eine Untersuchung der Materialsegmente per SEM als unabhängige Methode bestätigt jedoch die diskutierten Ergebnisse.

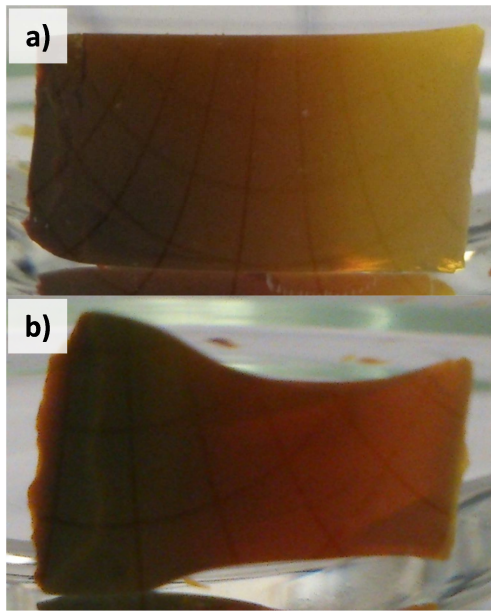


Abbildung 4.1.26 - Monolith mit Gradient an immobilisiertem Fluorescein in a) Aceton und b) H<sub>2</sub>O. Die durch den Wechsel des Lösungsmittels induzierte Formänderung des Monolithen ist deutlich zu erkennen.

Neben dem Zugang zu Materialien mit strukturellen Gradienten durch lokal unterschiedliche Schrumpfung während der Trocknung ist noch ein weiterer Weg möglich: Hierbei wird ausgenutzt, dass die Materialien ebenfalls eine gewisse Schrumpfung zeigen, wenn das Lösungsmittel in den Poren durch ein sehr polares Lösungsmittel wie Wasser ersetzt wird. Liegt ein Material mit einem Gradienten an immobilisierten funktionellen Gruppen vor, führt dies analog zu den bereits diskutierten Effekten zu einer lokal unterschiedlichen Schrumpfung. Somit resultiert wiederum ein Material mit einem Gradienten der porösen Mikrostruktur. In

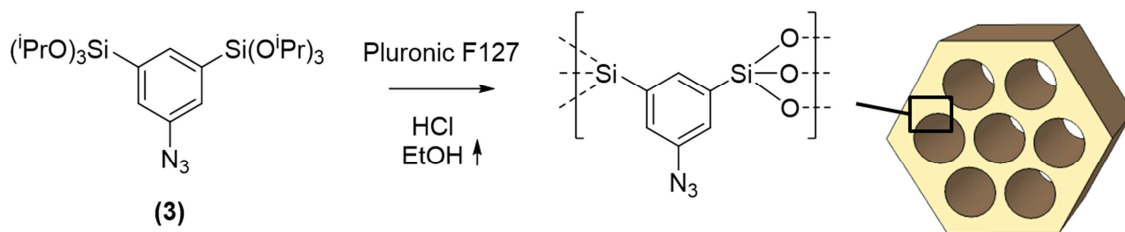
Abbildung 4.1.23 ist dieser Effekt für einen Monolithen mit einem Gradienten an immobilisiertem Fluorescein gezeigt. Die Formänderung des Monolithen aufgrund des geänderten Lösungsmittels (welche mit lokalen Änderung der porösen Mikrostruktur einhergeht) ist dabei klar zu erkennen. Der ursprünglich zylindrische Monolith nimmt hier letztlich eine glockenförmige Gestalt an.

#### 4.1.5 Synthese von periodisch geordneten mesoporösen Organosilikaten (PMOs) des UKON-Typs

Bisher standen in diesem Kapitel Materialien im Vordergrund, die aufgrund ihrer Synthese ohne Zuhilfenahme eines Templates eine breite Porengrößenverteilung mit Mikro-, Meso- und Makroporen aufweisen. Wie später noch diskutiert werden wird, werden jedoch Materialien mit kleineren Poren definierter Größe für die im Kapitel 4.2 untersuchte Anwendung benötigt. Aus diesem Grund wird hier nun auf das Prinzip der Templatierung zurückgegriffen, um so genannte periodisch geordnete mesoporöse Organosilikate (PMOs) aus dem obig verwendeten Präkursor zu synthetisieren.

Die Materialklasse der PMOs zeichnet sich dadurch aus, dass die Materialien ein hochgeordnetes Porensystem mit einer üblicherweise schmalen Porengrößenverteilung

aufweisen, wobei organische Brücken homogen im gesamten Material verteilt sind. Dies wird dadurch erreicht, dass zur Materialsynthese verbrückende organische Vorläuferverbindungen eingesetzt werden. Da es sich bei dem obig verwendeten UKON-Präkursor **(3)** um einen verbrückenden Organosilikatvorläufer handelt, kann dieser zur Synthese von PMO-Materialien verwendet werden. In Analogie zu den besprochenen monolithischen Materialien könnte dann über die Verwendung von Klick-Chemie eine praktisch unbegrenzte Vielfalt an Gruppen in die Materialien eingebracht werden. Dieser Ansatz würde damit eine bisher nicht einfach zugängliche Vielfalt an funktionellen PMOs erschließen.



Schema 4.17 - Synthese von PMO-Materialien aus 1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-azidobenzol **(3)**.

Im Rahmen der Masterarbeit wurde die Synthese von PMOs aus dem Azid-funktionellen Präkursor entsprechend Schema 4.17 bereits verfolgt und es konnten erste Ergebnisse dazu erzielt werden.<sup>[93]</sup> Die erhaltenen Materialien wiesen jedoch nur eine begrenzte Strukturierung mit einem wurmförmigen Porensystem auf. Zu diesem Punkt konnte jedoch aufgeklärt werden, dass ein durch Alterung bei erhöhter Temperatur erhöhter Kondensationsgrad der Materialien zu verringerten strukturellen Änderungen und damit verringertem Verlust an Strukturierung während der Extraktion des Templates führt. Allerdings wirkt sich die Alterung bei erhöhter Temperatur negativ auf die Strukturierung des Materials vor der Extraktion aus. Dadurch konnte das Ziel eines hochgeordneten Materials aus Präkursor **(3)** in der Masterarbeit nicht erreicht werden. Zudem wurde die Funktionalisierung der PMO-Materialien über CuAAC und damit die Zugänglichkeit der Azid-Gruppen im Material in den Vorarbeiten noch nicht betrachtet.

Um nun Materialien mit einer hohen Ordnung des Porensystems erhalten zu können, ist es erforderlich den Mechanismus der Materialbildung zu reflektieren. Im Fall des betrachteten Systems erfolgt die Bildung des Materials über den Mechanismus des Nanocastings (siehe Abschnitt 2.1.1). Eine zentrale Rolle für die Anordnung des intermediär auftretenden Flüssigkristalls spielt die Ladung der Silanolgruppen, die durch Hydrolyse der

Präkursormoleküle gebildet werden. Entspricht der pH-Wert der Reaktionslösung nicht dem Isoelektrischen Punkt (IEP) dieser Kieselsäurespezies, beeinflussen diese durch ihre Ladung die Struktur des Flüssigkristalls und damit die Struktur des entstehenden Materials.

Für die Synthese von Materialien aus dem Präkursor **(3)** sind IEPs der unterschiedlichen möglichen (teil-)hydrolysierten Präkursorspezies allerdings nicht bekannt. In einer zu großen Abweichung des pH-Wertes der Reaktionslösung von den IEPs könnte die mögliche Ursache für die bisher nur unzureichend erzielte Strukturierung der Materialien zu suchen sein. Daher erscheint es aussichtsreich, durch Untersuchung des Einflusses von unterschiedlichen pH-Werten auf die gebildete Materialstruktur den pH-Bereich der IEPs einzugrenzen und Materialien mit höherer Strukturierung zu erhalten.

Werden mehrere Materialien unter vergleichbaren Bedingungen mit lediglich abweichenden pH-Werten der Reaktionslösung im Bereich von  $\text{pH} = 0.5$  bis  $2.5$  hergestellt, kann entsprechend der Erwartung ein erheblicher Einfluss auf die Struktur beobachtet werden (Abbildung 4.1.27).

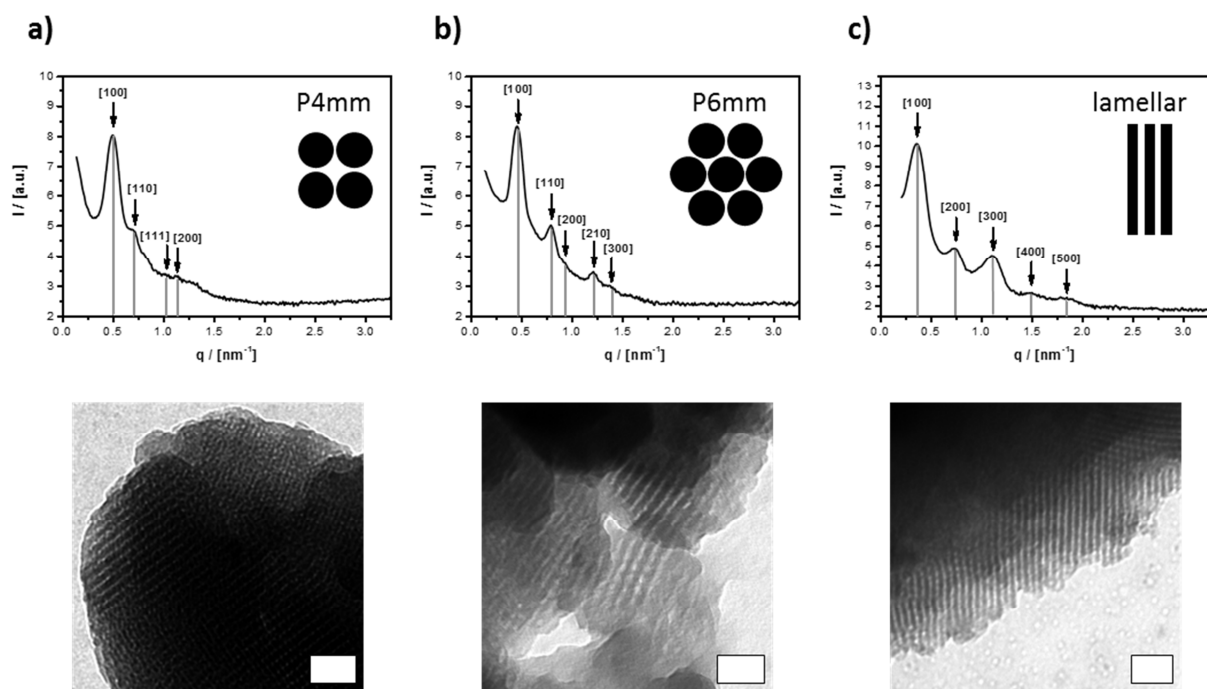


Abbildung 4.1.27 - Resultierende Materialstrukturen für PMOs aus Präkursor **(3)** in Abhängigkeit vom pH-Wert der Reaktionslösung. SAXS-Diffraktogramme und zugehörige TEM-Aufnahmen (Scalebars: 50 nm) der Materialien aus Synthese bei a)  $\text{pH} = 0.5$ , b)  $\text{pH} = 1.5$  und c)  $\text{pH} = 2.5$ .

Eine Analyse der SAXS-Diffraktogramme der erhaltenen Materialien über das Softwarepaket SCATTER<sup>[137]</sup> zeigt den Verlauf der resultierenden Symmetrie von einer quadratischen Symmetrie (P4mm) über eine hexagonale Packung (P6mm) zu einer lamellaren Struktur bei einem von 0.5 auf 2.5 steigendem pH-Wert der Reaktionslösung. Die identifizierten Strukturen sind auf TEM-Aufnahmen der Materialien ebenfalls zu erkennen. Für Templatierung mit Pluronic F127 ist sowohl die Ausbildung von hexagonalen Strukturen als auch von kubischen Strukturen bekannt.<sup>[9b]</sup> Dementsprechend kann vermutet werden, dass der IEP der hydrolysierten Spezies im Bereich zwischen pH = 0.5 und 1.5 liegt. Entsprechend der Ladungen, die aufgrund des jeweiligen pH-Werts vorliegen, tendiert das System dann zur Ausbildung einer quadratischen (P4mm), hexagonalen (P6mm) oder lamellaren Struktur. Es ist anzumerken, dass bei der Synthese mit pH = 2.5 nach der Extraktion des Templates kein Material erhalten werden konnte. Eine mögliche Erklärung könnte eine auftretende Exfolierung der Probe durch die lamellare Struktur sein, die sich auf SEM-Aufnahmen des unextrahierten Materials andeutet (siehe Anhang).

Aus einer weitergehenden Analyse des bei pH = 1.5 hergestellten hexagonal strukturierten Materials über eine Stickstoff-Physisorptionsmessung kann geschlossen werden, dass es sich um ein mesoporöses Material mit einem mittleren Porendurchmesser  $d_p = 6.6$  nm und einer inneren Oberfläche  $A_{BET} = 445$  m<sup>2</sup>/g handelt (siehe Abbildung 4.1.28). Das Auftreten einer zweiten Stufe in der

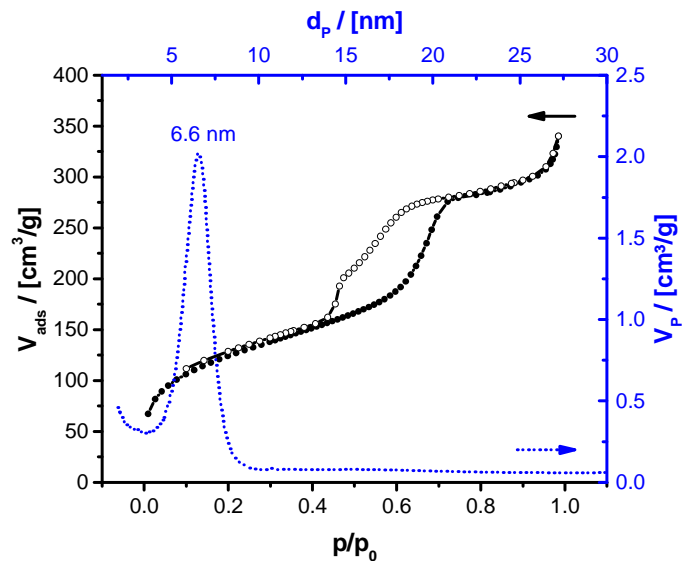


Abbildung 4.1.28 - Typ IV N<sub>2</sub>-Physisorptionsisotherme (Adsorption: gefüllte Kreise, Desorption: offene Kreise) und Porengrößenverteilung mit Maximum bei 6.6 nm eines bei pH = 1.5 hergestellten PMO-Materials mit P6mm-Symmetrie. (Nachgebildet aus der Literatur<sup>[124]</sup>, © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

Desorptionsisotherme bei  $p/p_0 \sim 0.48$  lässt darauf schließen, dass Teile der Poren verengt oder verstopft sind.<sup>[138]</sup> Es kann ausgeschlossen werden, dass dies von verbliebenem Templat verursacht wird, da im IR-Spektrum des Materials die Schwingungen des Templates nach der Extraktion nicht mehr enthalten sind. Aus der mittels SCATTER<sup>[137]</sup> bestimmten

Gitterkonstante von  $a = 15.7$  nm und der Porengröße ergibt sich eine durchschnittliche Dicke der Porenwand von 9.1 nm. Diese relativ dicken Porenwände dürften eine signifikante Menge an Mikroporen aufweisen, da beim niedrigen relativen Druck von  $p/p_0 = 0.08$  bereits etwa ein Drittel der gesamten Stickstoffadsorption auftritt.<sup>[139]</sup>

In Festkörper-NMR-Spektren des Materials finden sich analog zu den monolithischen Materialien aus dem Vorläufer die erwarteten Signale für Kohlenstoff und Silizium (siehe Anhang). Bei der Materialsynthese findet somit keine Zersetzung des Präkursors statt. Aus einer quantitativen Analyse des  $^{13}\text{C}$ -hpdec-MAS-NMR-Spektrums lässt sich schließen, dass wiederum ein geringer Anteil der Isopropoxygruppen von  $\sim 1$  % unhydrolysiert im Material vorliegt. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den für die monolithischen Materialien beobachteten  $\sim 2$  % unhydrolysierten Isopropoxygruppen im Material.

Ebenfalls analog zu den monolithischen Materialien lässt sich auch hier die Anwesenheit der Azid-Gruppen im Material über IR-Spektroskopie zeigen. Sowohl die symmetrische als auch die asymmetrische Azidschwingung bei  $1286\text{ cm}^{-1}$  und  $2111\text{ cm}^{-1}$  sind eindeutig zu beobachten. Eine weitere Funktionalisierung über Ausnutzung der Klick-Reaktion ist somit möglich und kann am Beispiel des Ethylpropiolats als Alkin gezeigt werden. Der über IR-Spektroskopie bestimmte Funktionalisierungsgrad von 52 % liegt niedriger als für die vergleichbare Reaktion an den monolithischen Materialien, für die bis zu 87 % Umsatz beobachtet werden können (siehe Anhang). Eine Ursache für den geringeren Umsatz stellt die geringere Porengröße des Materials dar. Durch den Durchmesser von durchschnittlich nur 6.6 nm herrschen deutlich schlechtere Bedingungen für die Diffusion von Edukt und Katalysator zu den Azidgruppen auf der Porenoberfläche, als in den monolithischen Materialien mit ihren breiten Porengrößenverteilungen bis in den  $\mu\text{m}$ -Bereich. Zudem verkleinern sich die effektiven Porendurchmesser bei erfolgter Reaktion, wobei die hier eingebrachten Reste eine Länge im gestreckten Zustand von etwa 0.7 nm aufweisen, wie bereits in Abschnitt 4.1.2 diskutiert wurde.

## 4.2 Maßgeschneiderte poröse Silikate für die Adsorption von Chlor

Die Adsorption von Gasen in porösen Festkörpern ist eine Möglichkeit zur Speicherung von Stoffen. Analog ermöglicht eine selektive Adsorption von Gasen in porösen Materialien die selektive Abtrennung dieser Gase aus Gasgemischen. Für den konkreten Fall der Grundchemikalie Chlor ist die Adsorption in porösen Materialien nach dem bisherigen Stand der Technik jedoch nicht ausreichend effizient für eine praktische Anwendung. Daher erfolgt in der Praxis die Trennung des Chlors von anderen Verbindungen über Verflüssigung, die Absorption in geeigneten Lösungsmitteln wie Tetrachlormethan oder Dischwefeldichlorid oder die Reaktion mit anderen Verbindungen wie beispielweise Natriumhydroxid. Diese Verfahren sind jedoch energieintensiv, ergeben verunreinigtes Chlor oder erlauben keine nachfolgende Nutzung des Chlors. In diesem Kapitel wird nun gezeigt, wie poröse Silikate mit maßgeschneidertem Porensystem als Materialien mit herausragender Eignung für die Adsorption von Chlor erhalten werden können. Für das betrachtete Gas Chlor als Adsorptiv mit hoher chemischer Reaktivität spielt die Stabilität der porösen verwendeten Materialien eine enorme Rolle. Unter bestimmten Voraussetzungen erweisen sich poröse Silikate in entsprechenden Untersuchungen als geeignetste Materialien. Nachdem in der Literatur nur die Verwendung von McBain-Bakr-Waagen oder Rücktitrationsverfahren zur Untersuchung der Chloradsorption an porösen Materialien berichtet wurden, wird hier auf gravimetrische Messungen sowie die Etablierung eines Modellsystems zurückgegriffen. Da beobachtet werden kann, dass organofunktionalisierte Silikate gegenüber Chlor nur eine unzureichende Stabilität aufweisen, scheidet der im vorigen Kapitel diskutierte Weg zur Erzeugung selektiver Wechselwirkungen durch organische Reste aus. Daher wird hier nun die Adsorption von Chlor über die Optimierung der porösen Mikrostruktur beeinflusst. Eine zusätzliche Erhöhung der Wechselwirkung zwischen Material und Chlor kann durch die Verwendung von chemischer Funktionalität in Form von Lewis-aziden Zentren erreicht werden. Für die zugänglichen Materialien wurden experimentell Kapazitäten von bis zu  $1.35 \text{ g}_{\text{Chlor}}/\text{g}_{\text{Material}}$  für die Adsorption von Chlor beobachtet, während theoretisch sogar bis zu  $1.95 \text{ g}_{\text{Chlor}}/\text{g}_{\text{Material}}$  möglich sind. Dies übertrifft die im Stand der Technik bisher beschriebenen Werte von höchstens  $0.45 \text{ g}_{\text{Chlor}}/\text{g}_{\text{Material}}$  bei weitem.<sup>[92]</sup> Folglich ermöglichen diese Materialien eine effektivere Chlorspeicherung mit höherer Kapazität als bislang möglich. Zudem stellt die Steigerung der Adsorptionskapazität einen großen Schritt in Richtung einer kommerziellen Nutzung des Druckwechseladsorptionsverfahrens zur selektiven Trennung von Chlor aus Gemischen dar.

Das gesamte vorliegende Kapitel entstand im Rahmen einer Kooperation mit der Covestro Deutschland AG (vormals Bayer MaterialScience) und dem Steinbeis-Transferzentrum Nanostrukturen und Festkörperanalytik. Teile der Ergebnisse wurden bereits als Patentantrag der Covestro Deutschland AG beim europäischen Patentamt eingereicht.<sup>[140]</sup> Abbildungen aus dem Patentantrag, die in dieser Dissertation ganz oder sinngemäß wiedergeben sind, sind mit dem zugehörigen Literaturverweis gekennzeichnet.

#### 4.2.1 Identifizierung poröser Materialien mit ausreichender struktureller und chemischer Stabilität für die Adsorption von Chlor

Eine herausragende Eigenschaft von Chlor ist seine große chemische Reaktivität aufgrund der hohen Elektronegativität von 3.16 nach der Pauling-Skala. Entsprechend muss ein Material eine hohe strukturelle und chemische Stabilität gegenüber Chlor aufweisen, wenn es für die reversible Adsorption von Chlor verwendet werden soll. Andernfalls könnten strukturelle Änderungen, Zersetzung des Materials oder irreversible Reaktionen von Chlor mit dem Material auftreten. Diese Prozesse müssen genauso wie irreversible Adsorption von Chlor an der Materialoberfläche vermieden werden, um eine Verwendung des Materials über längere Zeiträume zu ermöglichen. Neben der Stabilität des Materials muss aber auch die Steuerung der porösen Mikrostruktur des Materials möglich sein, so dass das Material ausreichend kleine Poren für die Kapillarkondensation aufweist. Zudem sollte eine gewisse Kontrolle über die Porengröße möglich sein, um eine spätere Anpassung des Materials in Bezug auf Adsorptionsbedingungen, -kapazitäten und -kinetiken vornehmen zu können. Des Weiteren wäre es wünschenswert, wenn das Material möglichst leicht verfügbar und zudem möglichst günstig in der Bereitstellung wäre.

Betrachtet man nun die im vorigen Kapitel vorgestellten organofunktionalisierten Silikate, kann nicht selbstverständlich davon ausgegangen werden kann, dass die Materialien für den speziellen Fall der Adsorption von Chlor eine ausreichende Stabilität besitzen. Vor diesem Hintergrund mit den erwähnten Randbedingungen ist es daher sinnvoll, neben den organofunktionalisierten Silikaten, eine Reihe weiterer potentieller Materialien auf ihre Eignung zu untersuchen. Auf diese Weise ist es möglich, das geeignetste Material für die konkrete Anwendung zu identifizieren.

Im ersten Schritt wird dafür die Gruppe an potentiell geeigneten Materialien festgelegt. Durch Untersuchung der strukturellen und chemischen Stabilität der Materialien gegenüber Chlor

unter unterschiedlichen Expositionsbedingungen steigender Intensität soll dann das Feld der geeigneten Materialien eingegrenzt werden, indem die jeweils nicht stabilen Materialien ausgeschlossen werden. Auf Basis der resultierenden Materialien wird schließlich das Zielmaterial ausgewählt.

Entsprechend der genannten Voraussetzungen, welche ein geeignetes Material erfüllen sollte, kommen mehrere Klassen poröser Materialien in Betracht (siehe Tabelle 4.5).

Prominent sind hier zunächst die porösen Metalloxidmaterialien zu nennen. Innerhalb dieser Materialklasse gibt es eine Vielzahl an unterschiedlichen porösen Materialien, wobei für viele davon bereits auf ein breites Verständnis zur Kontrolle der porösen Mikrostruktur zurückgegriffen werden kann. Unter den hier definierten Rahmenbedingungen sind unter anderem mikroporöse

Tabelle 4.5 - Übersicht über Materialklassen potentiell geeigneter Materialien für die Adsorption von Chlor.

Materialklasse	Substanz	Varianten
Organisch-anorganische Hybridmaterialien	Organosilikate	mesoporös, Aerogel
Poröse Metalloxide	SiO <sub>2</sub>	mesoporös, Aerogel
	TiO <sub>2</sub>	Rutil, Anatas
	ZnO	
	SnO <sub>2</sub>	
Poröse Kohlenstoffe	C	
Poröse Fluoride	MgF <sub>2</sub> , CaF <sub>2</sub> , AlF <sub>3</sub>	

Siliziumdioxide von Relevanz. Neben den vielfältigen Möglichkeiten zur Kontrolle der Mikrostruktur weisen sie häufig eine hohe Stabilität gegenüber verschiedenen Bedingungen auf. Weitere wichtige Verbindungen stellen die porösen Titandioxide dar. Für diese Materialien ist über bestimmte Syntheseverfahren wie der Gasphasensynthese eine gewisse Kontrolle über die poröse Mikrostruktur möglich. Zudem wird Titandioxid in Rutil-Modifikation als Mischoxid mit Rutheniumdioxid bereits in Anwendungen mit Kontakt zu Chlor erfolgreich eingesetzt. Fraglich ist hierbei jedoch noch die Materialstabilität bei Vorliegen in poröser Form und in Abhängigkeit von der Kristallmodifikation Rutil oder Anatas. Bei den im Folgenden betrachteten aerogelartigen Materialien ist hierbei zu beachten, dass aus der Gasphasensynthese bisher nur Materialien in Form von reinem Anatas bzw. in Form von Rutil in Mischung mit unterschiedlichen Anteilen Anatas erhalten werden können.<sup>[15i]</sup> Durch Nachbehandlung der Materialien über Sintern bei 1000°C kann der Anteil an Anatas reduziert werden. In Abbildung 4.2.1 ist dies für einen Fall mit einem Anatas-Anteil von 93.1 % vor und

7.6 % nach dem Sintern gezeigt. Diese Sinterprozesse sind jedoch immer mit Strukturänderungen und damit Verlust an kleinen Poren verbunden. Dies begrenzt die Möglichkeit der Umwandlung unter Erhalt eines ausreichenden Anteils kleiner Poren. Die jeweiligen Anteile an enthaltenem Anatas in den im Folgenden betrachteten Materialien sind daher entsprechend angegeben.

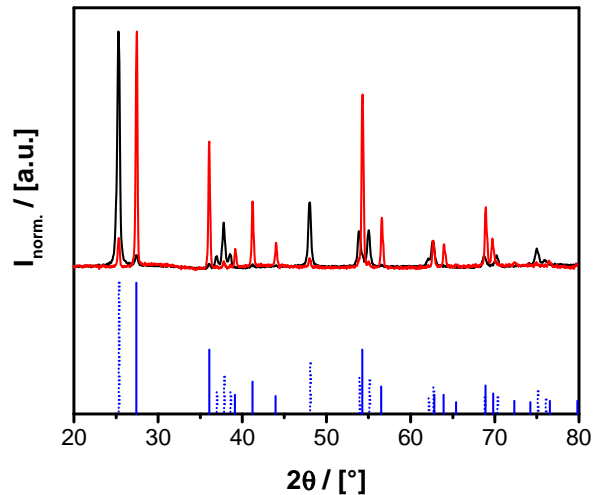
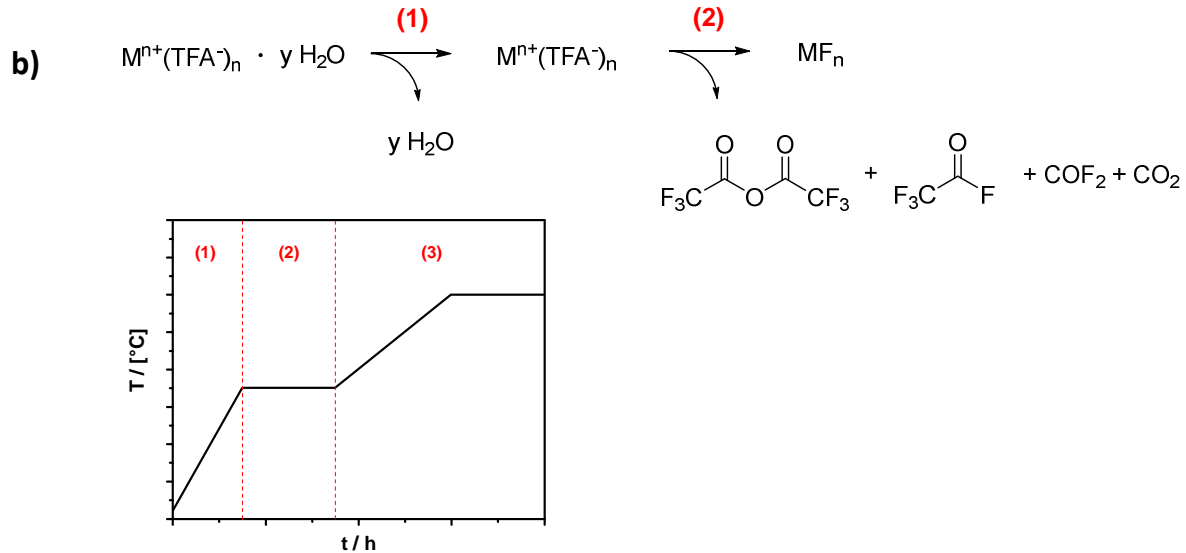
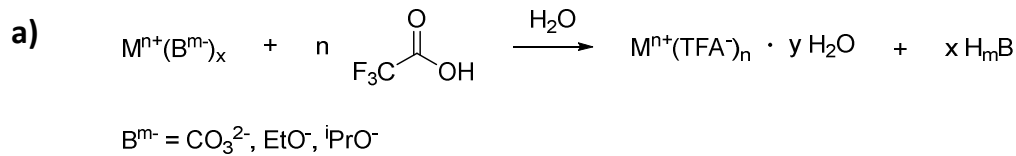


Abbildung 4.2.1 - PXRD-Diffraktogramm von porösem  $\text{TiO}_2$  aus Gasphasensynthese (schwarz) und demselben Material nach Sintern bei  $1000^\circ\text{C}$  für 30 min (rot). Referenzwerte für die Diffraktogramme von Anatas (blau, gepunktet) und Rutil (blau, durchgezogen).

Neben porösem Siliziumdioxid und Titandioxid sind zudem noch poröses Zinkoxid und poröses Zinnoxid zu nennen, die ebenfalls eine gewisse Kontrolle der porösen Mikrostruktur zulassen. Bei diesen Materialien bleibt jedoch auch die Stabilität gegenüber Chlor noch zu klären. Als weitere Materialklasse kommen poröse Kohlenstoffmaterialien (Aktivkohlen) in Betracht. Diese industriell etablierten Materialien sind mit unterschiedlichen Porengrößen zugänglich und werden hier auf ihre Eignung untersucht. Aufgrund der guten Steuerbarkeit ihrer Porenstruktur und den vielfältigen Möglichkeiten zur Funktionalisierung sind zudem Materialien aus der Klasse der organisch-anorganischen Hybridmaterialien ebenfalls potentielle Kandidaten.

Eine weitere Gruppe an Materialien, die betrachtet werden soll, sind die anorganischen Fluoride. Aufgrund der höheren Elektronegativität von Fluor im Vergleich zu Chlor ist eine Verdrängung der Fluoridionen durch Chloridionen als unwahrscheinlich einzustufen. Daher ist eine sehr hohe Stabilität der Verbindungen gegenüber Chlor zu erwarten. Über Metallfluoride in poröser Form ist bisher aber kaum etwas bekannt und in der Literatur finden sich nur sehr wenige Beispiele. Eine in der Literatur berichtete mögliche Route zur Synthese von Metallfluoriden für metallische Gläser oder Antireflectionsschichten ist die thermische Zersetzung der entsprechenden Metalltrifluoracetate als Präkursoren.<sup>[20]</sup> Allerdings ist die Struktur der dabei erhaltenen porösen Filme bisher kaum untersucht. Aus diesen Gründen soll hier nun die Synthese und Charakterisierung von porösen Metallfluoriden aus Trifluoracetaten verfolgt werden. Untersucht werden dabei die Metallfluoride  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$  und  $\text{CaF}_2$ .



Schema 4.18 - Thermische Erzeugung von Metallfluoriden: a) Synthese von Metalltrifluoracetaten ( $M(\text{TFA})_n$ ). b) Thermische Zersetzung zu Metallfluoriden nach dem gezeigten Temperaturschema unter (1) Abspaltung von Kristallwasser, (2) Zersetzung des Metalltrifluoracetats und (3) Kalzinierung des gebildeten Metallfluorids.

Entsprechend Schema 4.18 kann die Synthese der Metalltrifluoracetate ( $M(\text{TFA})_n$ ) aus Reaktion basischer Verbindungen der Metalle ( $M^{n+}(B^{m-})_n$ ) mit Trifluoressigsäure unter Bildung flüchtiger oder niedrigsiedender Nebenprodukte ( $\text{H}_m\text{B}$ ) erfolgen. Überschüssige Trifluoressigsäure sowie die gebildeten Nebenprodukte können unter reduziertem Druck einfach abgetrennt werden, wodurch die noch kristallwasserhaltigen Metalltrifluoracetate erhalten werden.

In thermogravimetrischen Untersuchungen der erhaltenen Metalltrifluoracetate unter Stickstoff kann die Freisetzung des Kristallwassers bis ca.  $230^\circ\text{C}$  sowie die thermische Zersetzung der betrachteten Trifluoracetate bei  $255^\circ\text{C}$  ( $\text{Mg}(\text{TFA})_2$ ),  $315^\circ\text{C}$  ( $\text{Al}(\text{TFA})_3$ ) und  $342^\circ\text{C}$  ( $\text{Ca}(\text{TFA})_2$ ) beobachtet werden (siehe Abbildung 4.2.2 a). Zur Synthese der Metallfluoride aus den Metalltrifluoracetaten kann daher das in Schema 4.18 gezeigte Temperaturprofil verwendet werden. Zunächst erfolgt die Abtrennung des Kristallwassers (1), wonach für die Zersetzung der TFA-Salze auf  $350^\circ\text{C}$  erhitzt wird (2). In einem nachfolgenden Temperaturschritt werden die Materialien bei  $500 - 700^\circ\text{C}$  kalziniert (3).

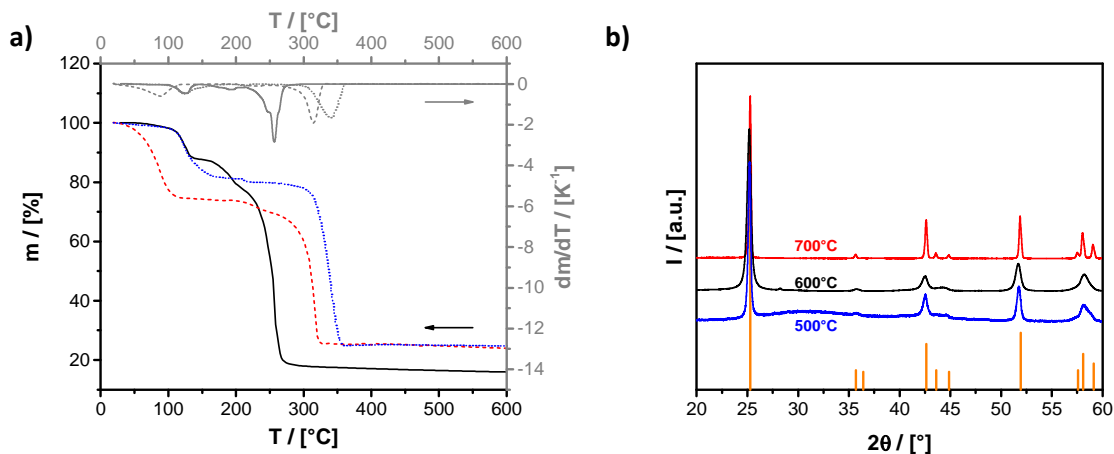


Abbildung 4.2.2 - a) Thermogravimetrische Zersetzung unter Stickstoff der Trifluoracetate  $\text{Mg}(\text{TFA})_2$  (schwarz, durchgezogen),  $\text{Al}(\text{TFA})_3$  (rot, gestrichelt) und  $\text{Ca}(\text{TFA})_2$  (blau, gepunktet) sowie die jeweilige erste Ableitung  $dm/dT$  (grau). b) PXRD-Diffraktogramme des nach Kalzinierung bei 500°C (blau), 600°C (schwarz) und 700°C (rot) erhaltenen  $\text{AlF}_3$  sowie Referenzwerte für  $\text{AlF}_3$  (orange).

Die erwartete Bildung der jeweiligen Metallfluoride kann durch die Aufnahme von PXRD-Diffraktogrammen nachgewiesen werden. Abbildung 4.2.2 b zeigt exemplarisch die Diffraktogramme für das bei verschiedenen Kalzinationstemperaturen erhaltene  $\text{AlF}_3$ . Hierbei ist für  $T = 700^\circ\text{C}$  eine größere Kristallitgröße zu beobachten, die entsprechend der Scherrer-Gleichung von 99 nm (500°C) bzw. 68 nm (600°C) auf 138 nm (700°C) zunimmt. Dies spricht für das Ablaufen von Sinterprozessen während der Kalzinierung. Bei Betrachtung der gebildeten Materialien unter dem Rasterelektronenmikroskop kann ein starker Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die Morphologie beobachtet werden (Abbildung 4.2.3).

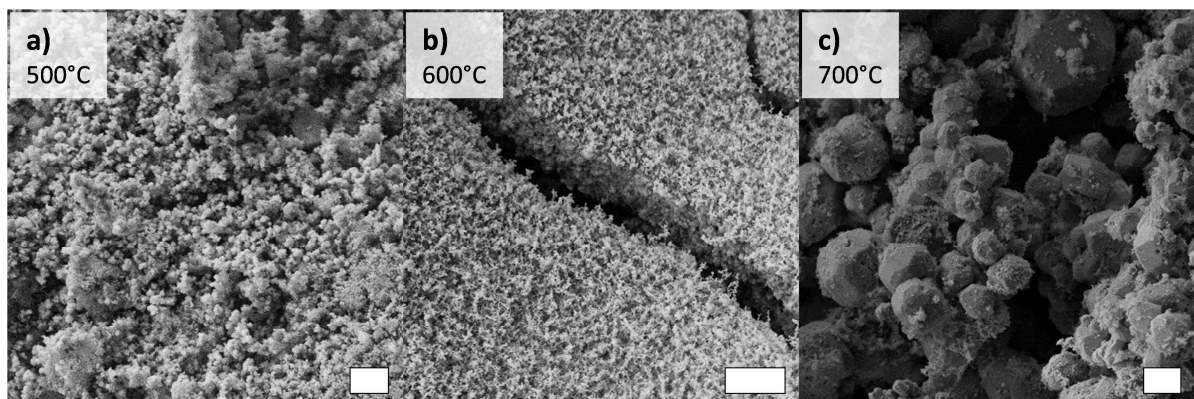


Abbildung 4.2.3 - SEM-Aufnahmen der  $\text{AlF}_3$ -Materialien aus thermischer Zersetzung von  $\text{Al}(\text{TFA})_3$  und Kalzinierung bei a) 500°C, b) 600°C und c) 700°C (Scalebars: 4  $\mu\text{m}$ ).

Die nach Kalzinierung bei 700°C auftretenden größeren Partikel mit erkennbaren Facetten sprechen ebenfalls für das Ablaufen von Sinterprozessen während der Kalzination, die bei höheren Temperaturen verstärkt ablaufen. Wird das gebildete Material bei 600°C kalziniert,

kann eine aerogelartige Struktur erhalten werden. Aus der Untersuchung dieses Materials über  $N_2$ -Physisorption folgt allerdings, dass kaum Poren mit  $d_p < 10$  nm vorliegen (Abbildung 4.2.4). Hieraus kann geschlossen werden, dass eher von einer losen Schüttung kompakter Partikel auszugehen ist. Diese Folgerung steht zudem in plausibler Übereinstimmung zu den diskutierten Kristallitgrößen, welche direkt mit der

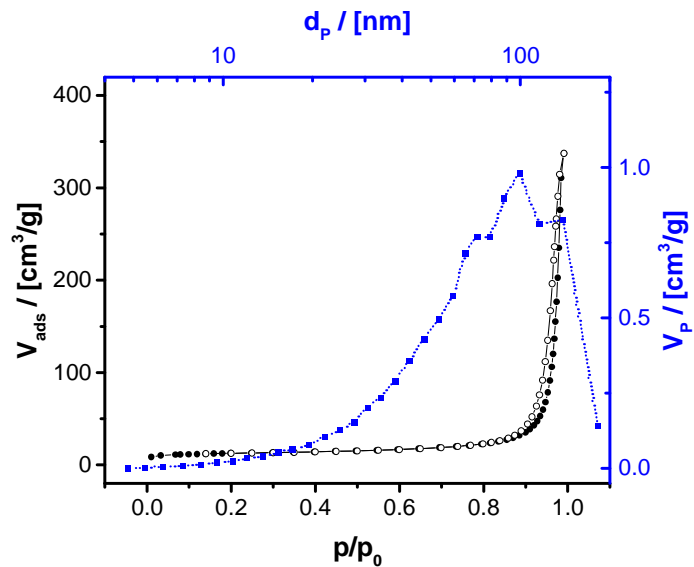


Abbildung 4.2.4 -  $N_2$ -Physisorptionsisothermen für das  $AlF_3$ -Material aus thermischer Zersetzung von  $Al(TFA)_3$  und Kalzination bei  $600^\circ C$  für Adsorption (schwarz, gefüllte Kreise) und Desorption (schwarz, ungefüllte Kreise) sowie die Porengrößenverteilung (blau, Quadrate).

Mindestgröße kompakter Materialbereiche korrelieren. Bei der Zersetzung der Trifluoracetate von Magnesium und Kalzium können für die gebildeten Fluoride analoge Beobachtungen gemacht werden.

Betrachtet man die diskutierten Ergebnisse, so könnte die Synthese von Metallfluoride über die Route der thermischen Zersetzung der TFA-Salze gezeigt werden. Durch Kalzination der Materialien unter geeigneten Bedingungen liegen die Metallfluoride dabei in Form von kompakten Partikeln vor, wobei die Schüttung der Partikel in Form der Zwischenräume eine gewisse Porosität aufweist. Die Schüttung der Partikel stellt damit einen porösen Körper aus Metallfluorid dar. Allerdings liegt hierbei jedoch keine nennenswerte Porosität im Porengrößenbereich  $d_p < 10$  nm vor. Es wird später genauer darauf eingegangen, dass für die gewünschte Anwendung jedoch kleinere Poren benötigt werden (siehe Abschnitt 4.2.3). Somit sind die bis zu diesem Punkt erhaltenen Metallfluoride aufgrund ihrer Porengröße nicht für die weiteren Schritte geeignet. Eine Anpassung der Materialsynthese hin zu Materialien mit kleineren Porengrößen würde eine grundlegende Umstellung des Synthesewegs beispielweise unter Einbeziehung von Templating erfordern. Dieser Ansatz wurde an dieser Stelle nicht weiter verfolgt, könnte aber in zukünftigen Arbeiten verfolgt werden. Aufgrund der nicht geeigneten Porengrößen wurden die porösen Metallfluoride in den weiteren Untersuchungen nicht berücksichtigt und somit auch nicht auf ihre Stabilität gegenüber Chlor untersucht.

Um aus der definierten Gruppe an potentiell geeigneten Materialien die geeignetsten herauszufiltern, sollen die Materialien nun in mehreren Schritten entsprechend Tabelle 4.6 mit zunehmend härteren Bedingungen Chlor ausgesetzt werden. Nach jeder Expositionsstufe werden die Materialien auf strukturelle und chemische Änderungen untersucht. Werden signifikante Änderungen der Materialstruktur oder -zusammensetzung beobachtet, wird das jeweilige Material in den entsprechend folgenden Expositionsstufen nicht mehr betrachtet. Tabelle 4.6 zeigt eine Übersicht über die zu beobachtenden Stabilitäten der Materialien, wenn diese in den drei aufeinanderfolgenden Expositionsstufen Chlor ausgesetzt werden.

Tabelle 4.6 - Übersicht über die beobachteten Materialstabilitäten bei Exposition der untersuchten Materialien gegenüber Chlor in drei sukzessiven Stufen mit zunehmend härteren Bedingungen.

Eintrag	Material	Stabilität (Stufe 1)	Stabilität (Stufe 2)	Stabilität (Stufe 3)
		Chlorgasstrom, 15 min bei p = 1 bar und T = RT	Chloratmosphäre, 48 h bei p = 6 bar und T = RT	Chloratmosphäre, 7 d bei p = 6.8 bar, T = RT
1	Organosilikat (Aerogel)	(Nein) <sup>a)</sup>	Nein <sup>b)</sup>	-
2	Organosilikat (mesoporös)	(Nein) <sup>a)</sup>	-	-
3	SiO <sub>2</sub> (mesoporös)	Ja	Ja	Ja
4	SiO <sub>2</sub> (Aerogel)	Nein <sup>a)</sup>	-	-
5	TiO <sub>2</sub> (Aerogel, Anatas)	Nein <sup>a)</sup>	-	-
6	TiO <sub>2</sub> (Aerogel, Rutil)	Ja <sup>c)</sup>	Ja <sup>c)</sup>	Ja <sup>d)</sup>
7	ZnO (mesoporös)	Nein <sup>a)</sup>	-	-
8	SnO <sub>2</sub>	Ja	Nein <sup>b)</sup>	-
9	Kohlenstoff (nanoporös)	Nein <sup>e)</sup>	-	-

<sup>a)</sup> Abnahme von Porosität und innerer Oberfläche. <sup>b)</sup> Abnahme von Porosität und innerer Oberfläche; Anwesenheit von Chloratomen im Material. <sup>c)</sup> Zusammensetzung: 92.4 % Rutil, 7.6 % Anatas. <sup>d)</sup> Zusammensetzung: 68.0 % Rutil, 32.0 % Anatas. Höhere Porosität im Porengrößenbereich mit  $d_p \leq 20$  nm. <sup>e)</sup> Abnahme der Mikroporosität; Irreversible Adsorption von Chlor.

Im Folgenden soll anhand der Materialgruppen genauer auf die jeweiligen Beobachtungen und Folgerungen eingegangen werden.

Als erste Gruppe der untersuchten Materialien werden die porösen Organosilikate diskutiert. Hier können sowohl für das Aerogelmaterial, als auch für das mesoporöse Organosilikat bereits nach den mildesten Bedingungen mit Kontakt zu einem Chlorgasstrom gewisse strukturelle Änderungen beobachtet werden. Hierbei nehmen die Porenvolumina und inneren Oberflächen leicht ab. Nach der Exposition zu Chlor in der zweiten Stufe sind verstärkte Veränderungen der Materialstruktur festzustellen. Für das Aerogelmaterial (Tabelle 4.6, Eintrag 1) nimmt die innere Oberfläche von  $598.9 \pm 3.6 \text{ m}^2/\text{g}$  auf weniger als ein Drittel ab ( $190.7 \pm 0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Die Veränderung der Porenstruktur spiegelt sich auch klar im Vergleich der  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen und Porengrößenverteilungen sowie in TEM-Aufnahmen vor und nach der Exposition wider ( $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen und TEM-Aufnahmen siehe Abbildung 4.2.5).

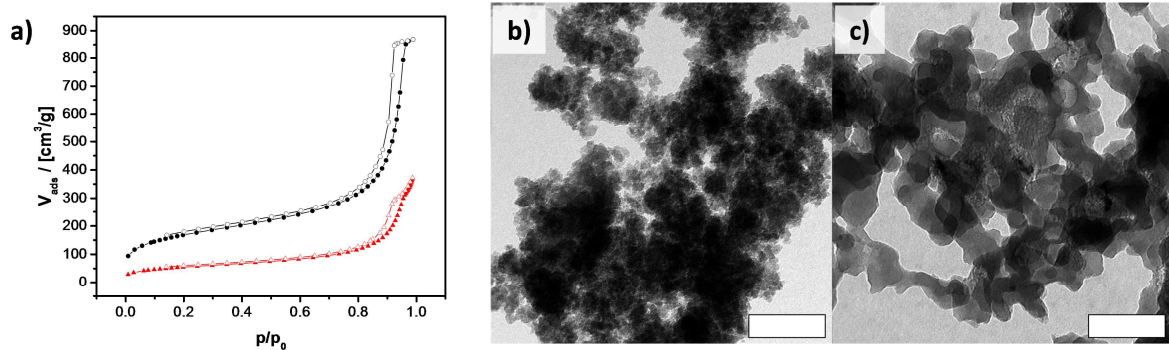


Abbildung 4.2.5 - a)  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen für Adsorption (gefüllte Symbole) und Desorption (ungefüllte Symbole) des Organosilikatmaterials in Aerogelform (Tabelle 4.2.3, Eintrag 1) vor (schwarz) und nach (rot) der Exposition gegen Chlor in der zweiten Stufe. b) TEM-Aufnahme des Materials vor der Exposition gegen Chlor (Scalebar: 200 nm). c) TEM-Aufnahme des Materials nach der Exposition gegen Chlor (Scalebar: 200 nm).

Neben den strukturellen Veränderungen des Materials kann per EDX-Spektroskopie die Anwesenheit von Chlor im Material nach der Exposition nachgewiesen werden. Eine Untersuchung des Materials über  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie zeigt zudem eine Erhöhung des Kondensationsgrades des Materials, wie aus dem größeren Anteil an  $\text{T}^3$ -Zentren im relativen Vergleich zum Material vor der Exposition hervorgeht (siehe Abbildung 4.2.6). Diese Beobachtungen lassen entweder auf eine Reaktion des Materials mit Chlor oder zumindest auf eine irreversible Adsorption von Chlor schließen.

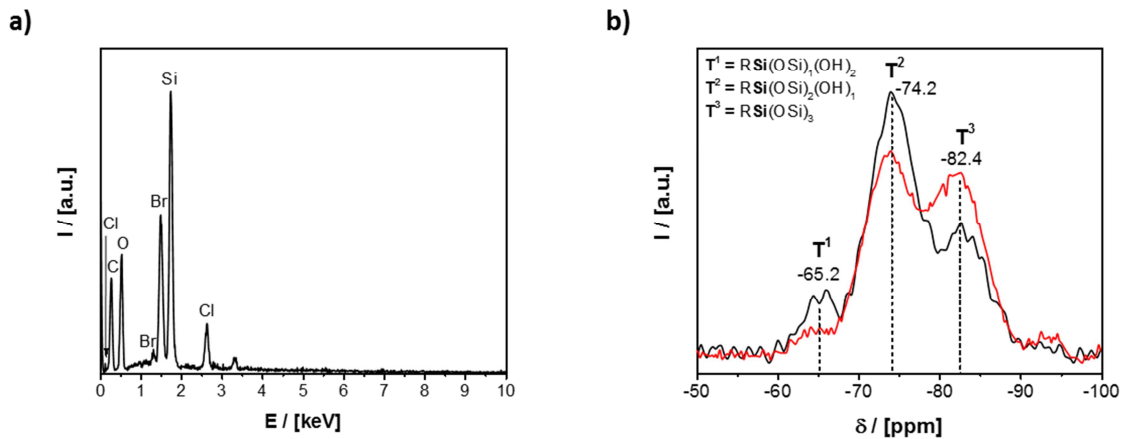


Abbildung 4.2.6 - a) EDX-Spektrum des Organosilikatmaterials nach der Exposition gegenüber Chlor in der zweiten Stufe. Die detektierten Bromatome sind in den organischen Brücken des verwendeten Materials enthalten. b)  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren (cp) des Organosilikatmaterials vor (schwarz) und nach (rot) der Exposition gegen Chlor in der zweiten Stufe. Die Zunahme des Anteils an  $\text{T}^3$ -Zentren gegenüber  $\text{T}^2$ - und  $\text{T}^1$ -Zentren entspricht einer Erhöhung des Kondensationsgrades.

Da die Exposition gegenüber Chlor bei den organofunktionalisierten Silikatmaterialien zu strukturellen und chemischen Änderungen führt, können diese als nicht ausreichend stabil eingeordnet werden. Im Folgenden werden die Organosilikatmaterialien daher nicht weiter betrachtet.

Das untersuchte mesoporöse  $\text{SiO}_2$ -Material zeigt eine sehr hohe Stabilität gegenüber allen Bedingungen, die in den drei Expositionsstufen angewandt wurden (Tabelle 4.6, Eintrag 3). Die strukturelle Stabilität des Materials lässt sich aus den Beobachtungen schließen, dass sowohl in TEM-Aufnahmen als auch in SAXS-Diffraktogrammen nach der Exposition keine Änderungen der Materialstruktur beobachtet werden können. Aus  $\text{N}_2$ -Physisorptionsmessungen geht zudem hervor, dass die innere Oberfläche und die Porengrößenverteilung unverändert bleiben (Abbildung 4.2.7 a). Da über EDX-Spektroskopie die Abwesenheit von Chlor im Material gezeigt werden kann (Abbildung 4.2.7 b) und im IR-Spektrum keine Schwingungsbanden vorhanden sind, die Si-Cl-Schwingungen zugeordnet werden könnten, kann gefolgert werden, dass das Material auch chemisch stabil gegenüber den angewandten Bedingungen ist.

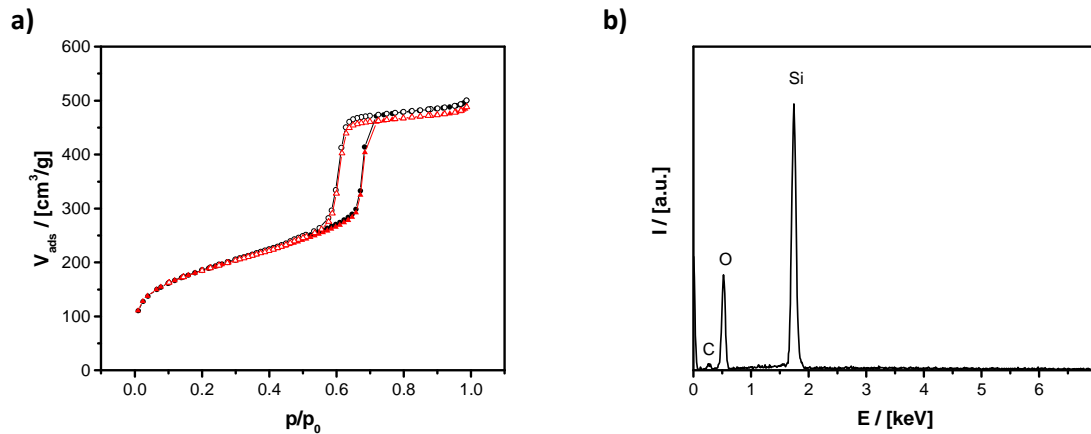


Abbildung 4.2.7 - a) N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen für Adsorption (gefüllte Symbole) und Desorption (ungefüllte Symbole) des mesoporösen Silkatmaterials (Tabelle 4.6, Eintrag 3) vor (schwarz) und nach (rot) der Exposition gegen Chlor entsprechend der dritten Stufe. b) EDX-Spektrum des Materials nach der Exposition gegen Chlor entsprechend der dritten Stufe.

Interessanterweise werden für das aerogelartige SiO<sub>2</sub> (Tabelle 4.6, Eintrag 4) bereits in der ersten Expositionsstufe erhebliche strukturelle Änderungen beobachtet. Da es sich bei beiden Materialien um Silikate handelt, lässt sich schließen, dass die Stabilität der Materialien nicht ausschließlich durch die (idealisierte) chemische Zusammensetzung bestimmt wird. Es stellt sich daher die Frage, was die Ursache für die nicht vorhandene Stabilität des betrachteten Materials ist. Entsprechend ist es hier von Wichtigkeit, daraus allgemeine Kriterien für die Materialstabilität abzuleiten und Grenzen bzw. Randbedingungen für Materialeigenschaften anzugeben.

Eine genauere Untersuchung der Materialien und ein Vergleich ihrer Eigenschaften zeigen, dass der Kondensationsgrad ein entscheidender Faktor für Materialstabilität ist. Dies beruht darauf, dass die Siliziumatome im Material entsprechend dem Kondensationsgrad unterschiedliche chemische Substitutionen aufweisen. Dabei werden die verschiedenen Silizium-Zentren als Q<sup>n</sup>-Zentren mit der jeweiligen Substitution  $Q^n = \text{Si}(\text{O}-\text{Si})_n(\text{OH})_{4-n}$  klassifiziert. Freie Silanolgruppen (Si-OH) an der Porenoberfläche können mit dem Chlor reagieren oder weitere Kondensation eingehen, was zu Strukturänderungen des Materials führen kann.

Eine Quantifizierung der Anteile der Q<sup>n</sup>-Zentren und damit der Unterschiede im Kondensationsgrad der Materialien kann über die Aufnahme von integrierbaren <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektren erfolgen. Aufgrund der verschiedenen chemischen Umgebungen werden für die Q<sup>n</sup>-Zentren unterschiedliche chemische Verschiebungen beobachtet. Durch

Dekonvolution und Integration der einzelnen Signale ist es möglich die quantitativen Anteile der Zentren zu bestimmen. Für das bereits in der ersten Expositionsstufe instabile SiO<sub>2</sub>-Material (Tabelle 4.6, Eintrag 4) sind in Abbildung 4.2.8 a) exemplarisch das integrierbare <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektrum und die dekonvolvierten Spektren der verschiedenen Q<sup>n</sup>-Zentren aufgetragen. Abbildung 4.2.8 b) zeigt den direkten Vergleich der Anteile an Q<sup>n</sup>-Zentren des instabilen SiO<sub>2</sub>-Materials (Tabelle 4.6, Eintrag 4), sowie des in allen Expositionsstufen stabilen SiO<sub>2</sub>-Materials (Tabelle 4.6, Eintrag 3).

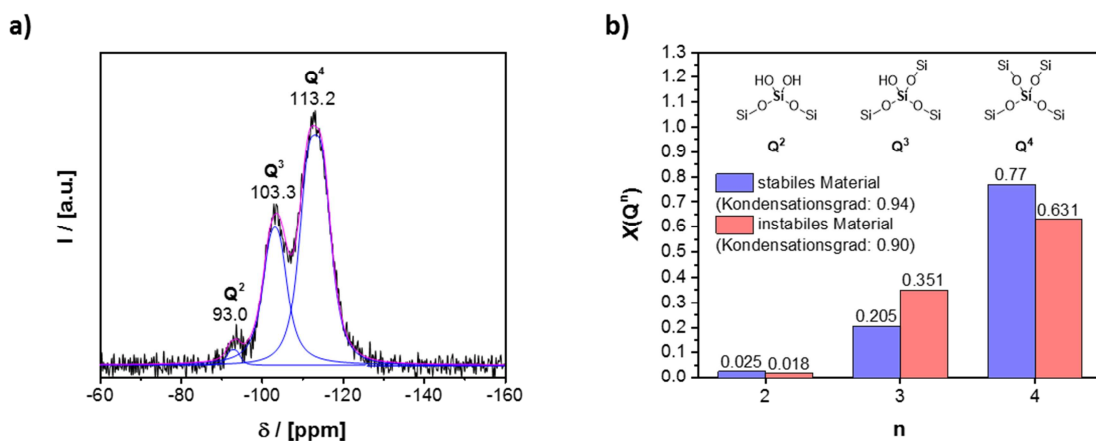


Abbildung 4.2.8 - a) <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektrum (hpdec, schwarz), die dekonvolvierten Spektren der verschiedenen Q<sup>n</sup>-Zentren (blau) und das aus den dekonvolvierten Spektren resultierende Summenspektrum (magenta) des instabilen Aerogel-SiO<sub>2</sub>-Materials (Tabelle 4.6, Eintrag 4). b) Verteilung der Q<sup>n</sup>-Zentren des instabilen Aerogel-SiO<sub>2</sub>-Materials im Vergleich zum stabilen mesoporösen SiO<sub>2</sub>-Material (Tabelle 4.6, Eintrag 3).

Der Kondensationsgrad der Materialien ergibt sich als Anteil der Si-OSi-Bindungen an allen Si-OR-Bindungen im Material (Kondensationsgrad = (Anzahl Si-OSi-Bindungen) / (Anzahl Si-OR-Bindungen gesamt)). Für das betrachtete stabile Material kann der Kondensationsgrad auf 0.94 bestimmt werden, während er für das instabile Material nur 0.90 beträgt. Der geringere Kondensationsgrad des letzteren Materials kann darauf zurückgeführt werden, dass während der Synthese keine Kalzinierung des Materials bei erhöhten Temperaturen erfolgte, während das stabile Material für mehrere Stunden bei 500°C an Luft erhitzt wurde.

Es lässt sich hier folglich schließen, dass poröse Siliziumdioxidmaterialien mit einem ausreichend hohen Kondensationsgrad vielversprechende Materialien für die angestrebte Anwendung zur Adsorption von Chlor darstellen. Ein ausreichend hoher Kondensationsgrad kann dabei über einen Kalzinierungsschritt bei der Materialsynthese erreicht werden.

Als nächste Materialgruppe werden nun die porösen Titandioxid-Materialien genauer betrachtet. Die Untersuchung eines Materials in Anatas-Modifikation ergibt dabei, dass bereits durch die Exposition gegen Chlor unter den mildesten Bedingungen erhebliche strukturelle Änderungen des Materials auftreten (Tabelle 4.6, Eintrag 5). Neben einer deutlichen Vergrößerung der inneren Oberfläche von  $68 \text{ m}^2/\text{g}$  auf  $87 \text{ m}^2/\text{g}$  ist auf TEM-Aufnahmen die Auflösung der Materialstruktur unter Vereinzelung der Primärpartikel zu beobachten.

Für die nachfolgend betrachteten Rutil-Materialien ist wie bereits diskutiert zu beachten, dass die Materialien nicht vollständig in Rutil-Konfiguration vorliegen, sondern einen gewissen Anteil Anatas aufweisen. Da eine Sinterung zu möglichst hohen Anteilen Rutil jedoch eine starke Reduktion der Poren im Größenbereich der relevanten Mikro- und Mesoporen ( $d_p \leq 20 \text{ nm}$ ) zu Folge hat, wird hier in der letzten Expositionsstufe auf eine andere Charge des Materials zugegriffen, welche zwar einen höheren Anteil an Anatas aufweist, dabei jedoch mehr der für die Anwendung nötigen Poren besitzt. Die betrachteten überwiegend in Rutil-Modifikation vorliegenden Materialien zeigen in den Untersuchungen eine höhere Stabilität gegenüber Chlor als das reine Anatas-Material. Insbesondere das  $\text{TiO}_2$  mit einem Rutil-Gehalt von 92.4 % erweist bis zur zweiten Expositionsstufe als sehr stabil (Tabelle 4.6, Eintrag 6). Analog zum diskutierten Silikatmaterial kann die Stabilität durch strukturelle Analyse über TEM, SEM und Physisorption gezeigt werden. Für das Material mit dem höherem Anatas-Anteil (68.0 % Rutil, 32.0 % Anatas) wird nach Exposition in der dritten Stufe eine gewisse Zunahme der Porosität im Porengrößenbereich mit  $d_p > 30 \text{ nm}$  beobachtet. Dies kann auf teilweise Vereinzelung der Primärpartikel der Materialstruktur zurückgeführt werden, wie auf TEM-Aufnahmen zu beobachten ist. Die chemische Stabilität kann über die Abwesenheit von Chlor im EDX-Spektrum belegt werden.

Somit sind für das reine Anatas Material bereits unter mildesten Bedingungen erhebliche strukturelle Änderungen zu beobachten, während bei einem Material mit 32 % Anatas und 68 % Rutil lediglich die teilweise Vereinzelung von Primärpartikeln unter den härtesten Bedingungen in der dritten Stufe auftritt. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Stabilität der Materialien maßgeblich vom Vorliegen eines überwiegenden Anteils an Rutil als der thermodynamisch stabilsten Modifikation von  $\text{TiO}_2$  bestimmt wird. Somit lässt sich entsprechend zu den Beobachtungen bei den Silikatmaterialien schließen, dass nicht nur die

chemische Zusammensetzung für die Stabilität der Materialien ausschlaggebend ist, sondern die Modifikation eine entscheidende Rolle spielt.

Das untersuchte mesoporöse Zinkoxid (Tabelle 4.6, Eintrag 7) zeigt bereits in der ersten Expositionsstufe eine deutliche Abnahme des Porenvolumens und der inneren Oberfläche von  $201.5 \pm 1.8 \text{ m}^2/\text{g}$  auf  $120.5 \pm 1.4 \text{ m}^2/\text{g}$ . Aus diesem Grund wird das Material nicht weiter untersucht.

Als etwas stabiler erweist sich das poröse  $\text{SnO}_2$ , welches nach der Exposition unter den milden Bedingungen der ersten Stufe keine Veränderung zeigt (Tabelle 4.6, Eintrag 8). Nach Kontakt mit Chlor unter den härteren Bedingungen der zweiten Stufe ist hingegen auch hier eine Verringerung des Porenvolumens und eine Verringerung der inneren Oberfläche um fast 20 % ( $105.0 \pm 2.2 \text{ m}^2/\text{g}$  auf  $85.9 \pm 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) zu beobachten. Über EDX-Messungen kann zudem die Anwesenheit von Chlor im Material gezeigt werden. Da im PXRD-Diffraktogramm Reflexe für  $\text{SnCl}_2$  zu beobachten sind, ist hier von einer irreversiblen Reaktion des Materials mit Chlor unter Bildung von Zinnchloridphasen auszugehen.

Für das untersuchte poröse Kohlenstoffmaterial kann nach der ersten Expositionsstufe bereits eine Abnahme des Porenvolumens für die Mikroporen des Kohlenstoffmaterials beobachtet werden (Tabelle 4.6, Eintrag 9). Da eine Untersuchung des Materials per EDX-Spektroskopie auch hier die Anwesenheit von Chloratomen zeigt (siehe Anhang), kann zudem auf eine irreversible Adsorption von Chlor geschlossen werden. Dies steht in Übereinstimmung zur Literatur, in der Chemisorption von Chlor an verschiedenen Kohlenstoffmaterialien beschrieben wurde.<sup>[141]</sup>

Als Ergebnis der Stabilitätsuntersuchungen kann dementsprechend festgehalten werden, dass die untersuchten organofunktionellen Silikate keine ausreichende Stabilität gegenüber Chlor zeigen. Allerdings kann auf die weiteren untersuchten Materialien zurückgegriffen werden, wobei sowohl mesoporöses  $\text{SiO}_2$  als auch poröses  $\text{TiO}_2$  (welches überwiegend in Rutil-Modifikation vorliegt) die höchste Stabilität der untersuchten Materialien aufweisen. Beide Materialien sind damit vielversprechende Kandidaten für die weiteren vorgesehenen Schritte. Zur Auswahl der Materialgruppe für die nächsten Schritte gilt es nun die spezifischen Aspekte beider Materialien gegeneinander abzuwägen.

Das untersuchte nanoporöse Titandioxid zeigt zwar eine hohe Stabilität gegenüber Chlor, allerdings kann aus den obigen Untersuchungen geschlossen werden, dass das Material

hierbei überwiegend in der Rutil-Modifikation vorliegen muss. Da Rutil die thermodynamisch stabilste Modifikation des Titandioxids darstellt, sind bei der Materialsynthese hohe Temperaturen nötig, weil der Phasenübergang zwischen Anatas und Rutil erst bei über 1000°C stattfindet. Bei solch hohen Temperaturen ist es aber zum heutigen Stand sehr schwierig ein Material aus kleinen Titandioxid-Kristalliten zu erhalten indem man das Wachstum der Kristallite begrenzt. Daraus folgt jedoch, dass die Materialien hauptsächlich große Poren (> 30 nm) und eine niedrige innere Oberfläche aufweisen, so wie es auch bereits für das obige Material diskutiert wurde (Tabelle 4.6, Eintrag 6). Für die gewünschte Anwendung sind jedoch Materialien mit kleineren Poren ( $d_p \leq 20$  nm) und möglichst hohen inneren Oberflächen (200-300 m<sup>2</sup>/g) notwendig, die zudem überwiegend in Rutil-Modifikation vorliegen müssen. Um poröse Titandioxidmaterialien in den nächsten Schritten zu verwenden, sind folglich noch erhebliche Anstrengungen zur Anpassung und Optimierung der Materialsynthese notwendig.

Für das untersuchte mesoporöse Siliziumdioxid wurde ebenfalls eine hohe strukturelle und chemische Stabilität gegenüber Chlor beobachtet. Aus weiteren Untersuchungen ging hervor, dass ein hoher Kondensationsgrad ein wichtiges Kriterium für die Stabilität der SiO<sub>2</sub>-Materialien darstellt. Somit stellen poröse SiO<sub>2</sub>-Materialien mit einem ausreichend hohen Kondensationsgrad vielversprechende Materialien für die Adsorption von Chlor dar. Poröse Silikate bieten zudem grundsätzlich den großen Vorteil, dass zur Kontrolle der porösen Mikrostruktur auf eine breite Basis an Erkenntnissen aus der Literatur zurückgegriffen werden kann. So wäre hier die Einstellung der Porengrößen über einen weiten Bereich über die Verwendung unterschiedlicher Templatierungsverfahren gut möglich, sodass sich die Adsorptionsdrücke für Chlor beeinflussen lassen würden. Eine weitere Möglichkeit, die sich bei porösen Silikaten ergibt, ist die Einführung funktioneller Gruppen auf der Porenoberfläche. So könnte eine Beeinflussung der Wechselwirkung zwischen Chlor und Materialoberfläche und somit wiederum der Adsorptionsdrücke ermöglicht werden.

Zusammenfassend lässt sich schließen, dass poröse Siliziumdioxidmaterialien mit einem ausreichend hohen Kondensationsgrad die vielversprechendsten Materialien für die angestrebte Anwendung zur Adsorption von Chlor darstellen. Ein ausreichend hoher Kondensationsgrad kann dabei über einen Kalzinierungsschritt bei der Materialsynthese erreicht werden. Für die folgenden Schritte in dieser Arbeit wird daher auf entsprechende poröse SiO<sub>2</sub>-Materialien als Ausgangspunkt zurückgegriffen.

#### 4.2.2 Untersuchung der Bedingungen, Kapazitäten und Kinetiken der Adsorption von Chlor an porösen Materialien

Nachdem im letzten Unterkapitel die Stabilität potentieller Materialien untersucht wurde, konnten poröse Silikate mit einem ausreichend hohen Kondensationsgrad als vielversprechendste Materialien identifiziert werden. Diese werden daher in den weiteren Untersuchungen verwendet. Im nächsten Schritt steht nun die Untersuchung der Adsorption von Chlor an den gewählten Materialien im Fokus, da dies die Basis für die nachfolgende strukturelle und chemische Anpassung der Materialien darstellt.

Wegen der hohen chemischen Reaktivität von Chlor ist die analytische Verfolgung der Adsorption an porösen Materialien eine besondere Herausforderung. Die üblichen verbreiteten Methoden zur Untersuchung von Adsorption an porösen Materialien wie die Verwendung von Physisorptionsapparaturen scheidet wegen der Korrosionsanfälligkeit herkömmlicher Geräte aus und machen die Verwendung spezieller apparativer Aufbauten notwendig. Aus diesem Grund wird als zweiter Ansatz die Entwicklung eines geeigneten Modellsystems verfolgt. Hier sollen Untersuchungen an einem nicht-korrosiven Gas ermöglichen, durch Extrapolation Erkenntnisse über die Adsorption von Chlor zu gewinnen. Über diesen Weg könnten Untersuchungen mit Chlor auf relevante Proben beschränkt oder gar vollständig ersetzt werden.

##### 4.2.2.A Auftretende Prozesse bei der Adsorption in porösen Materialien

Bevor genauer auf die Untersuchung der Adsorption von Chlor eingegangen wird, soll hier zunächst nochmals kurz die Adsorption an porösen Materialien im Allgemeinen reflektiert werden, da die einzelnen Prozesse bei den weiteren Betrachtungen von zentraler Bedeutung sind.

Abbildung 4.2.9 zeigt eine vereinfachte theoretische Isotherme für die Adsorption an einem porösen Material. Bei kleinen Drücken adsorbieren zunächst einzelne Moleküle, die dann Mono- und Multilagen ausbilden (a). Bei Erreichen des in den Poren reduzierten Dampfdrucks des Adsorptivs tritt Kapillarkondensation ein (b). Zur theoretischen Beschreibung der Adsorption werden für die einzelnen Prozesse mehrere verschiedene Theorien verwendet. Eine gesamtheitliche Beschreibung der Adsorption über nur eine einzelne Theorie ist zum jetzigen Stand der Wissenschaft nicht möglich. An dieser Stelle ist vor allem für die Mono- und Multilagenadsorption die Langmuir-Theorie mit dem BET-Modell als Erweiterung zu nennen.

Ein entscheidender Faktor für die Adsorption ist dabei die Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Porenoberfläche. Als weiteres wichtiges Modell ist das BJH-Modell für die Beschreibung der Kapillarkondensation unter Verwendung der Kelvin-Gleichung (9) zu nennen. Entsprechend der Kelvin-Gleichung ist hier die Porengröße des Materials entscheidend für die Lage der Kapillarkondensation.

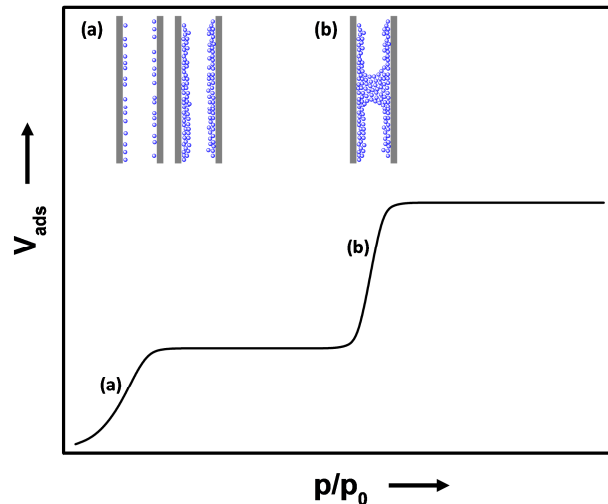


Abbildung 4.2.9 - Vereinfachte theoretische Isotherme für die Adsorption an einem porösen Material und schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse bei der Adsorption. Bei Erhöhung des relativen Drucks ( $p/p_0$ ) findet zunächst die Adsorption von Mono- und Multilagen auf der Porenoberfläche statt (a), gefolgt von Kapillarkondensation in den Poren (b).

Eine genauere Betrachtung der Möglichkeit zur Materialanpassung, die sich aus den Prozessen ergeben, die bei der Adsorption an porösen Festkörpern auftreten, erfolgt in den entsprechenden Abschnitten 4.2.3 und 4.2.4.

#### 4.2.2.B Untersuchung der Adsorption von Chlor an porösen Materialien

Die besondere Herausforderung in der Handhabung von Chlor liegt in der hohen chemischen Reaktivität der Verbindung, woraus sich besondere Anforderungen an die verwendeten Apparaturen sowie Leitungen, Ventile, Gefäße und weiteres ergeben. Selbst kurze Kontaktzeiten bei niedrigen Temperaturen und Drücken können ausreichen, um ungeeignete Materialien anzugreifen. Aus diesen Gründen kann an dieser Stelle nicht auf Messungen an herkömmlichen Physisorptionsgeräten zurückgegriffen werden.

In der Literatur finden sich nur wenige Beispiele, in denen für die Adsorption von Chlor an porösen Materialien Isothermen bestimmt wurden. In den berichteten Beispielen wurde neben Methoden wie Rücktitrationsverfahren<sup>[90-92]</sup> zumeist eine gravimetrische Bestimmung mit einer McBain-Bakr-Waage<sup>[88a, 88b, 89, 119]</sup> durchgeführt. Hier ist die Probe an einer Feder im geschlossenen Probenraum aufgehängt, wobei Gewichtsänderungen der Probe zu einer Längenänderung der Feder führen, die optisch mit einem Kathetometer gemessen wird. Die optische Messung verlangt die Sichtbarkeit zumindest eines Teils des Probengefäßes, was

neben der fehlerbehafteten optischen Messung zu Problemen in der Temperaturkontrolle führen kann.

Für gravimetrische Untersuchungen in korrosiven Atmosphären existieren neben der McBain-Bakr Waage noch weitere verschiedene Ansätze, in denen der analytische Teil des Instruments vor den verwendeten Gasatmosphären geschützt wird. Zum einen gibt es die Möglichkeit, das aggressive Gas über einen Inertgasstrom auf Abstand zu den empfindlichen Teilen der Apparatur halten. Zum anderen gibt es die Möglichkeit einer echten räumlichen

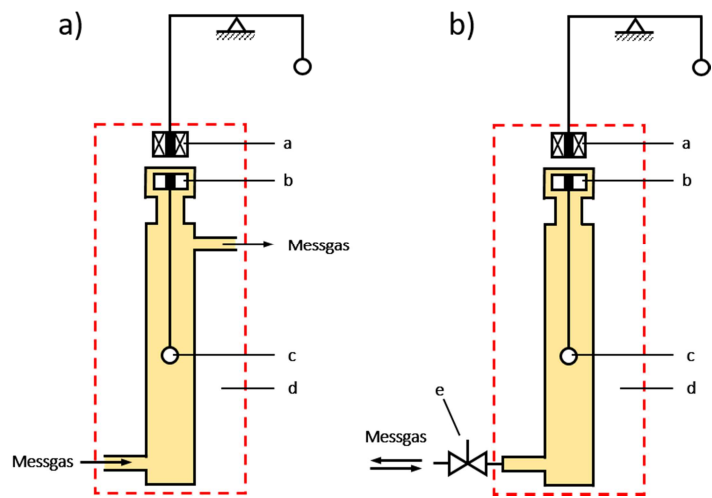


Abbildung 4.2.10 - Schematische Darstellung des Aufbaus von Magnetschwebewaage-Apparaturen für gravimetrische Messungen in kontrollierten Atmosphären unter räumlicher Trennung von Messgas und analytischem Instrumententeil. a) Dynamische Messung unter Verwendung eines Gasstroms. b) Statische Messung mit geschlossenem Probenraum. Beschriftung: a: Haltemagnet, b: Schwebemagnet, c: Probe, d: Thermostat, e: Absperrventil. (Mit Genehmigung adaptiert aus der Literatur<sup>[116]</sup>, © 2002 John Wiley & Sons, Inc.)

Trennung der korrosiven Gasatmosphäre und des analytischen Teils des Messinstruments, wie sie in den so genannten Magnetschwebewaagen realisiert ist (Abbildung 4.2.10).

Im Folgenden sollen nun Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Chlor an porösen Materialien über gravimetrische Messungen mit Magnetschwebewaagen ermittelt werden.

Aufgrund der sehr hohen Kosten für Magnetschwebewaageapparaturen und dem mit der Handhabung der Geräte unter Verwendung von Chlor verbundenen hohen Aufwand wurden die im Weiteren diskutierten Messungen bei Bayer Technology Services (dynamische Messungen, siehe unten) sowie der RuboLab GmbH (statische Messungen, siehe unten) beauftragt und durchgeführt. Hierbei wurde jedoch nur die rein technische Durchführung der Messungen an die beauftragten Partner abgegeben. Die Planung der Messungen und Messparameter sowie die Auswertung der erhaltenen Rohdaten wurde selbstständig durchgeführt.

Die Bestimmung von Adsorptionsisothermen setzt neben einer genauen Temperatureinstellung und -bestimmung sowie der analytischen Messung der adsorbierten Stoffmengen eine präzise Kontrolle und Messung des jeweils zugehörigen Drucks des Adsorptivs voraus. Um einen definierten Chlordruck einzustellen und zu bestimmen, sind bei der Verwendung von Magnetschwebewagen zwei grundsätzliche Möglichkeiten praktisch umsetzbar.

Im Falle einer dynamischen Messung wird die Probe im Probenraum der Magnetschwebewaage mit einem Gasstrom aus einer Mischung von Chlor und Inertgas (Stickstoff) umströmt (wie in Abbildung 4.2.10 a dargestellt). Über Einstellung der Volumenanteile der jeweiligen Gase im Gasstrom können definierte Chlorpartialdrücke in der Probenkammer erzeugt werden. Durch Umrechnung der Chlorpartialdrücke in relative Drücke über den vorliegenden Gesamtdruck und die Messung der Gewichtsänderung der Probe im Gleichgewichtszustand werden die einzelnen Punkte der Isothermen erhalten. Exemplarisch ist für ein untersuchtes Silikatmaterial der Verlauf der Massenänderung in Abhängigkeit vom Volumenanteil Chlor im Gasstrom in Abbildung 4.2.11 a aufgetragen. Die entsprechende resultierende Adsorptions- und Desorptionsisotherme der Probe ist in Abbildung 4.2.11 b dargestellt.

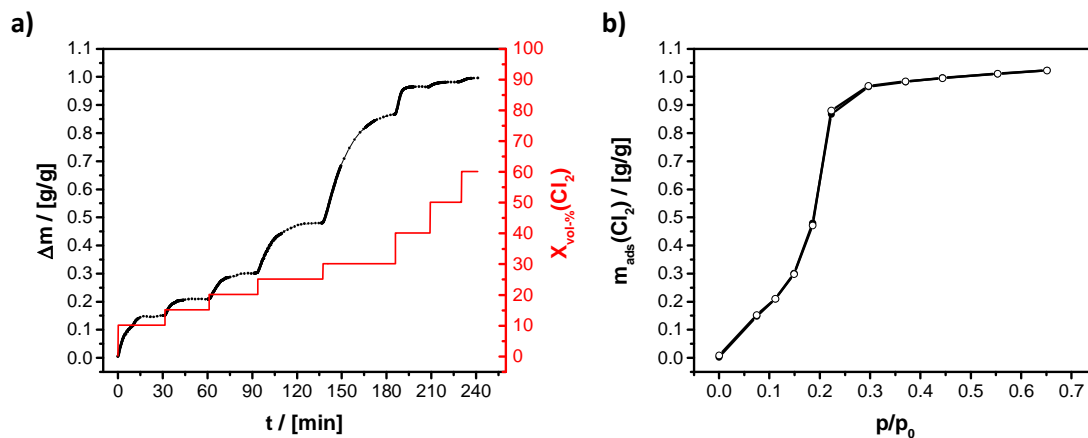


Abbildung 4.2.11 - a) Zeitabhängige Änderung der detektierten Masse eines porösen Materials (schwarz) in einem Gasstrom aus  $\text{N}_2$  und verschiedenen definierten Volumenanteilen  $\text{Cl}_2$  (rot) bei  $T = -26^\circ\text{C}$ . b) Adsorptionsisotherme (gefüllte Symbole) und Desorptionsisotherme (ungefüllte Symbole) des Materials, erhalten durch Auftragung der adsorbierten Chlormasse gegen die entsprechenden relativen Chlordrücke.

Unter Verwendung des statischen Ansatzes wird Chlor unter einem definierten Druck in den Probenraum mit dem porösen Material gegeben, wonach der Probenraum verschlossen wird (Abbildung 4.2.10 b). Über gravimetrische Messung des Probengewichts kann die

Gleichgewichtseinstellung der Adsorption verfolgt werden. Aus der Gewichtszunahme der Probe und dem resultierenden Chlorgasdruck im Gleichgewichtszustand wird ein Punkt der Adsorptionsisotherme erhalten. Durch Wiederholungen mit unterschiedlichen Drücken können sowohl die Adsorptions- als auch die Desorptionsisotherme erhalten werden.

Über beide Verfahren können erfolgreich Isothermen für die Adsorption von Chlor an porösen Materialien erhalten werden, sodass damit die erfolgreiche Etablierung der Untersuchungsmethoden vermerkt werden kann. Hierbei ist jedoch noch anzumerken, dass bei der Verwendung beider Messverfahren zur Bestimmung der Chloradsorption die untersuchbaren Druckbereiche den apparativen Beschränkungen des jeweiligen Instruments unterliegen. Als Parameter sind dabei die einstellbaren Temperaturen, verwendbaren absoluten Drücke sowie Gasströme bzw. Volumenanteile der Gase im Gasstrom zu nennen, die entsprechend der Dampfdruckkurve von Chlor die untersuchbaren Bereiche eingrenzen.

Anhand des in Abbildung 4.2.11 gezeigten exemplarischen Materials soll hier nun vorgehend bereits eine Einordnung der in den nächsten Unterkapiteln genauer betrachteten Materialien vorgenommen werden. In Anbetracht der angestrebten Anwendung zur Chloradsorption für die Chlorspeicherung oder Aufreinigung sind besonders die Aufnahmekapazität und die zugehörigen Aufnahmebedingungen von Interesse. Das hier gezeigte Material weist bei der Messtemperatur von  $T = -26^{\circ}\text{C}$  eine absolute Chloraufnahmekapazität von mindestens 1.02 g Chlor pro 1 g Material auf, wobei der überwiegende Teil der Kapazität bereits bei einem relativen Druck von  $p/p_0 = 0.2$  genutzt werden kann. Im Vergleich dazu sind in der Literatur für Silikatmaterialien Kapazitäten von nur bis zu 0.26 g Chlor pro 1 g Material berichtet.<sup>[142]</sup> Die bisher höchste publizierte Chlorspeicherkapazität an Materialien wurde für Kohlenstoffnanoröhren mit 0.45 g Chlor pro 1 g Material angegeben.<sup>[92]</sup> Das hier gezeigte exemplarische Material ist damit den im Stand der Technik bekannten Materialien weit überlegen.

Die hohe Aufnahmekapazität des betrachteten Silikatmaterials kann unter anderem damit erklärt werden, dass das Chlor in den Poren überwiegend in flüssigem Zustand vorliegt. Dies kann aus der Betrachtung der durchschnittlichen Dichte des adsorbierten Chlors geschlossen werden, die sich aus der Masse des adsorbierten Chlors ( $m_{\text{ads}}$ ) und dem absoluten Porenvolumen des Materials ( $V_P$ ) berechnen lässt ( $\rho = m_{\text{ads}}/V_P$ ). Bei einem Druck  $p = 0.90$  bar und einer Temperatur  $T = -26^{\circ}\text{C}$  beträgt hier die durchschnittliche Dichte des adsorbierten

Chlors  $\rho = 1.40 \text{ g/cm}^3$  bei einer adsorbierten Masse  $m_{\text{ads}} = 1.09 \text{ g/g}$  und einem Porenvolumen  $V_p = 0.78 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Flüssiges Chlor weist unter diesen Bedingungen eine Dichte von  $\rho_l = 1.53 \text{ g/cm}^3$  auf, während gasförmiges Chlor eine Dichte von  $\rho_g = 0.003 \text{ g/cm}^3$  besitzt.<sup>[143]</sup> Hieraus folgt, dass das Chlor überwiegend in flüssigem Zustand vorliegen muss. Bemerkenswert ist, dass das Chlor hier bei einer höheren Temperatur als dem Siedepunkt und einem niedrigerem Druck als dem Dampfdruck flüssig in den Poren vorliegt. Entsprechend stellt dies den Beleg dar, dass das postulierte Konzept der Verflüssigung von Chlor unter höheren Temperaturen bzw. niedrigeren Drücken durch Ausnutzung der Effekte in porösen Materialien erfolgreich verwendet werden kann.

Als nächster Schritt wird nun ein wichtiger grundlegender Aspekt für die systematische Untersuchung und Evaluierung unterschiedlicher Materialien betrachtet. Auch wenn Physisorptionsisothermen üblicherweise in Form des adsorbierten Volumens über dem relativen Druck angegeben werden (und damit keine absoluten Drücke auftauchen) darf nicht vernachlässigt werden, dass die angegebenen Werte nur für die entsprechende Temperatur gemessen wurden und Gültigkeit besitzen. In vielen Fällen ist jedoch von Bedeutung, Aussagen über die Adsorption am betreffenden Material unter anderen Temperaturen treffen zu können. Es besteht dabei natürlich die Möglichkeit die Isotherme für jede relevante Temperatur einzeln zu vermessen. Mit sehr viel weniger Aufwand wäre es verbunden, wenn die gemessenen Isothermen auf andere Temperaturen extrapoliert werden könnten. Dies ist vor allem relevant, wenn eine Vielzahl an Temperaturen betrachtet werden soll, wie beispielsweise bei der Evaluierung der Tauglichkeit eines Materials für Anwendungen unter verschiedenen Bedingungen. Auch ein Vergleich unterschiedlicher Materialien untereinander, sowie mit Literaturwerten die verschiedene Messtemperaturen aufweisen, würde über eine mögliche Extrapolation erheblich vereinfacht. Letztlich würde, bei einer solchen Möglichkeit der Übertragung auf andere Temperaturen, für jedes Material die Messung der Isotherme bei einer einzelnen Temperatur ausreichen.

Um eine zuverlässige Extrapolation von Isothermen anderer Temperaturen zu ermöglichen, muss jedoch die Temperaturabhängigkeit der Adsorption bekannt sein. Daher wird im Folgenden die Temperaturabhängigkeit der Chloradsorption an porösen Materialien untersucht.

In Abbildung 4.2.12 a sind die über statische Messung bei verschiedenen Temperaturen ( $T = 0^\circ\text{C}$  bis  $30^\circ\text{C}$ ) aufgenommenen Adsorptionsisothermen eines Materials gezeigt. In Abhängigkeit von der Messtemperatur zeigen sich zwei Effekte. Zum einen verschiebt sich die Kapillarkondensation zu höheren absoluten Drücken, wie anhand der Kelvin-Gleichung (9) zu erwarten ist. Gleichzeitig ist aber auch eine signifikante Abnahme der chloremassebezogenen absoluten Adsorptionskapazität des Materials von  $1.05 \text{ g}_{(\text{Chlor})}/\text{g}_{(\text{Material})}$  bei  $0^\circ\text{C}$  auf  $0.95 \text{ g}_{(\text{Chlor})}/\text{g}_{(\text{Material})}$  bei  $30^\circ\text{C}$  zu beobachten. Wenn nun in Betracht gezogen wird, dass das Chlor wie oben diskutiert überwiegend in flüssiger Form vorliegt, kann die Abnahme der massenbezogenen Speicherkapazität über die Temperaturabhängigkeit der Dichte des flüssigen Chlors erklärt werden, da das Porenvolumen als limitierender Faktor für die Adsorption konstant bleibt. Wenn hier für verschiedene Temperaturen von gleichen adsorbierten Volumina ausgegangen wird, ergeben sich durch die temperaturabhängige Dichte unterschiedliche adsorbierte Massen.

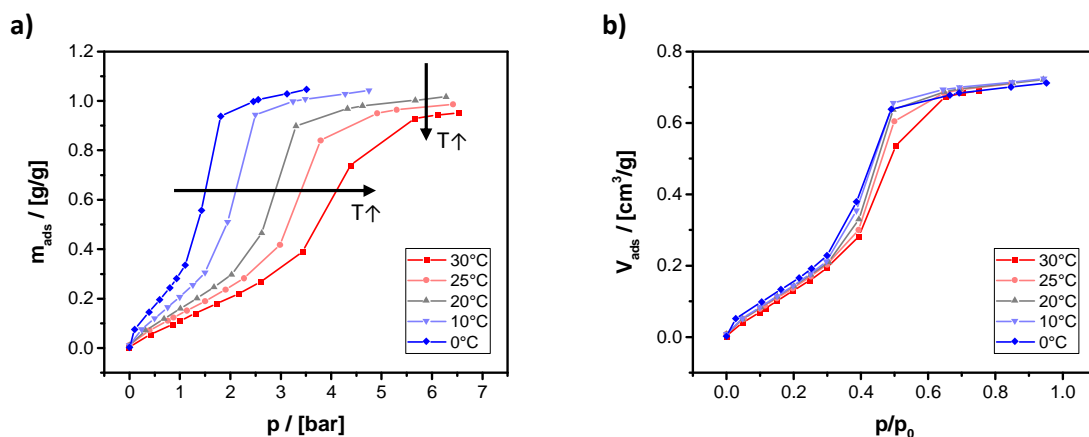


Abbildung 4.2.12 - a) Chloradsorptionsisothermen an einem porösen Silikatmaterial bei unterschiedlichen Temperaturen (blau  $\rightarrow$  rot:  $0^\circ\text{C} \rightarrow 30^\circ\text{C}$ ), aufgetragen in adsorbierter Masse ( $m_{\text{ads}}$ ) über absolutem Druck ( $p$ ). b) Isothermen aus a), aufgetragen in adsorbiertem Volumen ( $V_{\text{ads}}$ ) über relativem Druck ( $p/p_0$ ). Umrechnung der adsorbierten Chloremasse in das adsorbierte Chlorvolumen unter der Annahme, dass die Dichte des adsorbierten Chlors der Dichte von flüssigem Chlor bei der jeweiligen Temperatur entspricht.

Diese Erklärung bestätigt sich, wenn die Isothermen unter Verwendung der Dichte für flüssiges Chlor bei der jeweiligen Temperatur in volumenbezogene Chloradsorption umgerechnet werden. Hierbei ist anzumerken, dass die Annahme einer homogenen Dichte über das gesamte Porensystem (die noch dazu genau der Dichte des flüssigen Chlors entspricht) nur eine Näherung darstellen kann. Werden die so erhaltenen Isothermen jedoch zudem über den relativen Drücken aufgetragen, kann der in Abbildung 4.2.12 b gezeigte

Graph erhalten werden. Der Vergleich der volumenbezogenen Chloradsorption zeigt nur geringe Abweichungen der Isothermen untereinander, was darauf schließen lässt, dass die obige Annahme einer guten Näherung entspricht.

Die am obigen Material gezeigten Ergebnisse lassen sich durch analoge Untersuchungen an einer weiteren Probe bestätigen (siehe Anhang). Auch hier folgt aus den Ergebnissen, dass sich der ungefähre Verlauf der Isotherme für andere Temperaturen extrapolieren lässt, indem die gemessenen Chloradsorptionsisothermen auf das adsorbierte Volumen unter Verwendung der Dichte von flüssigem Chlor umgerechnet wird und die Isotherme über den relativen Druck angegeben wird. Hierbei liegen die Ungenauigkeiten vor allem im Bereich der Kapillarkondensation. Wie bei der obigen Untersuchung ist auch hier die genaue Vorhersage für massenbezogene Adsorptionskapazitäten in Abhängigkeit von der Temperatur möglich.

Neben der Bestimmung von Adsorptions- und Desorptionsisothermen können unter Verwendung des dynamischen Messverfahrens zudem die zeitabhängige Adsorption und Desorption, also Kinetiken, unter den jeweiligen Bedingungen gemessen werden. Abbildung 4.2.13 zeigt die Adsorptions- und Desorptionskinetik, welche für die obere exemplarische Probe gemessen werden kann.

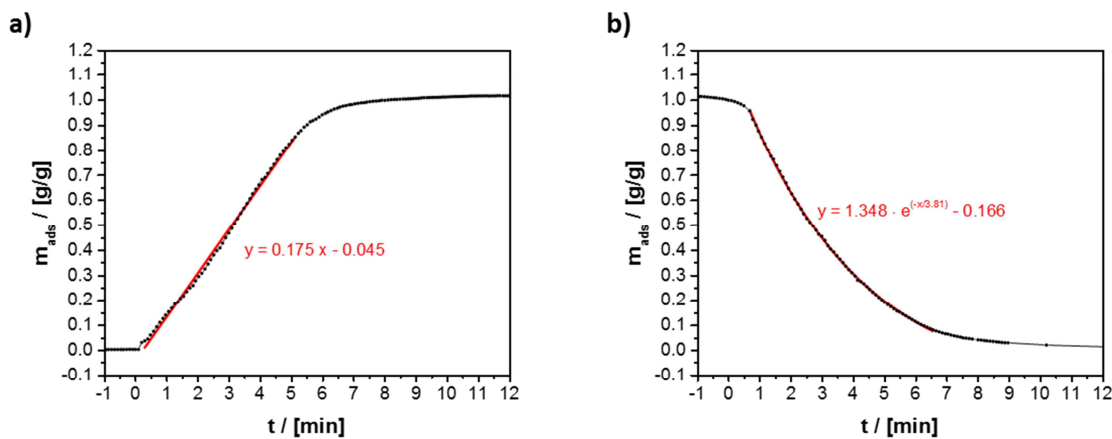


Abbildung 4.2.13 - a) Zeitabhängige Chloradsorption an einem exemplarischen Silikatmaterial (schwarz). Näherung des teilweise nahezu linearen Teils des Verlaufs (rot). b) Zeitabhängige Chlordesorption vom selben Silikatmaterial (schwarz). Näherung des teilweise nahezu exponentiellen Teils des Verlaufs (rot).

Bei der Untersuchung von Kinetiken muss jedoch beachtet werden, dass es bei der Messung eine gewisse Zeit beansprucht, bis sich die Atmosphäre in der Apparatur nach einer Umstellung des Gasgemisches vollständig homogenisiert hat. Um den Zeitrahmen dieser Gashomogenisierung zu ermitteln, kann ausgenutzt werden, dass unterschiedliche

Zusammensetzungen des Gasstromes verschiedene Dichten aufweisen. Bei einer Änderung der Zusammensetzung des Gemisches erfolgt dadurch eine Änderung des auf den Tiegel wirkenden Auftriebs. Dementsprechend kann für einen leeren Tiegel bei einer Änderung des Gasstromes eine durch den veränderten Auftrieb erzeugte scheinbare Masseänderung beobachtet werden. Durch zeitabhängige

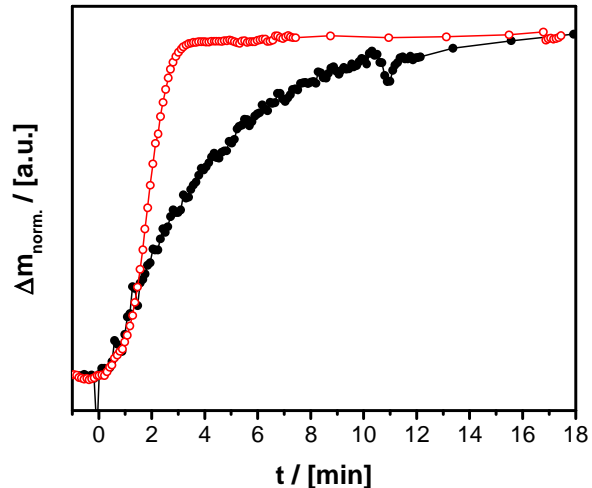


Abbildung 4.2.14 - Normierte zeitabhängige Änderung der detektierten Masse durch Änderung des Tiegelauftriebs bei Leermessungen mit Änderung der Zusammensetzung des Gasstroms von 100 Vol-%  $\text{N}_2$  auf 88.2 Vol-%  $\text{Cl}_2$  + 11.8 Vol-%  $\text{N}_2$  (schwarz, gefüllte Kreise), bzw. von 88.2 Vol-%  $\text{Cl}_2$  + 11.8 Vol-%  $\text{N}_2$  auf 100 Vol-%  $\text{N}_2$  (rot, ungefüllte Kreise).

Messung der scheinbaren Masseänderung kann somit die Zeit für die Gashomogenisierung bestimmt werden. In Abbildung 4.2.14 ist die diskutierte scheinbare Masseänderung sowohl für eine Erhöhung der Chlorkonzentration von null auf das Maximum sowie eine Erniedrigung vom Maximum auf null aufgetragen. Die beobachtete Zeit zur Homogenisierung der Gasatmosphäre innerhalb der Apparatur beträgt demnach für den Fall der Erhöhung der Chlorkonzentration von null auf das Maximum etwa 18 min, während für den umgekehrten Fall der Erniedrigung der Chlorgaskonzentration vom Maximum auf null nur etwa 4 min beträgt.

Für die Betrachtung von Adsorptionskinetiken bedeutet dies, dass bei Adsorptionsprozessen, die in weniger als 18 min ablaufen, aufgrund der geringeren Chlorgaskonzentration eine Verzögerung der gemessenen Kinetik nicht ausgeschlossen werden kann. Daher wird die Geschwindigkeit der Adsorption tendenziell geringer als tatsächlich vorliegend eingeschätzt. Eine weitere Konsequenz ist, dass ein Vergleich von Adsorptionskinetiken unterschiedlicher Materialien nur aussagekräftig ist, wenn die beobachteten Adsorptionszeiten eines der Materialien über 18 min liegen. Die entsprechenden Folgerungen gelten auch für die Betrachtung von Desorptionskinetiken, wobei hier ein Zeitrahmen von 4 min zugrunde gelegt werden muss.

Insgesamt lassen sich zu den Adsorptionsuntersuchungen mit Chlorgas an dieser Stelle mehrere zentrale Ergebnisse zusammenfassen. Zum einen wurde gezeigt, dass die Etablierung der Bestimmung von Chloradsorptionsisothermen unter Verwendung von Magnetschwebewaagen erfolgreich erreicht werden konnte. Zum anderen können die für Materialien bestimmbaren Isothermen auf weitere Temperaturen extrapoliert werden, wobei der Verlauf der Isotherme ungefähr abgeschätzt werden kann. Für die massenbezogene Gesamtaufnahmekapazität des Materials ist dabei eine genaue Vorhersage möglich. Die Möglichkeit der Extrapolation beruht dabei auch auf der Erkenntnis, dass der erhoffte Effekt der Chlorverflüssigung unter geringeren Drücken bzw. höheren Temperaturen als dem Siedepunkt nachgewiesen wurde. Da das Chlor überwiegend in flüssiger Form in den Poren vorliegt, werden zudem hohe Adsorptionskapazitäten beobachtet, die die in der Literatur berichteten Werte weit übersteigen. Als weiterer Aspekt kann hier noch festgehalten werden, dass auch die Untersuchung von Adsorptions- und Desorptionskinetiken in bestimmten Grenzen erfolgreich gezeigt wurde.

#### *4.2.2.C Etablierung eines Modellsystems für die Adsorption von Chlor an porösen Materialien*

In diesem Abschnitt wird das Ziel verfolgt, ein Modellsystem für die Untersuchung von Chloradsorption an porösen Materialien zu entwickeln und zu etablieren. Obwohl im letzten Abschnitt gezeigt wurde, dass unter Verwendung von Magnetschwebewaagen ein guter experimenteller Zugang zur Untersuchung der Adsorption von Chlor etabliert werden konnte, stellt ein geeignetes Modellsystem ein lohnendes Ziel dar. Wie aus den obigen Diskussionen hervorgeht, sind die Untersuchungen unter Verwendung von Chlor sehr teuer und aufwendig. Wenn hingegen ein Modellsystem verfügbar wäre, welches zuverlässige Extrapolation der Ergebnisse des Modellgases auf Chlor erlauben würde, könnte zu sehr großen Teilen auf Messungen mit Chlor verzichtet werden.

Will man nun ein potentiell geeignetes Modellgas identifizieren, ist es sinnvoll zunächst die Anforderungen an eine solche Substanz zu reflektieren. Zum einen ist es wichtig so nahe wie möglich am realen System zu bleiben, um damit eine hohe Aussagekraft und Übertragbarkeit der Ergebnisse zu ermöglichen. Die Substanz sollte daher möglichst ähnliche Eigenschaften zu Chlor aufweisen. Hierbei sind unter anderem ähnliche Siedepunkte ( $S_{dp}$ ), Verdampfungsenthalpien ( $\Delta H_V$ ), Molekülgrößen ( $r_{cov}$ ) und Dampfdrücke ( $p$ ) zu nennen, da diese Parameter einen direkten Einfluss auf Adsorptionsprozesse in porösen Materialien haben. Zudem sind vergleichbare elektrische Polarisierbarkeit ( $\alpha_{el}$ ), magnetische

Suszeptibilität ( $\chi$ ) und Oberflächenspannung als Flüssigkeit ( $\gamma$ ) zu beachten, welche auch die Wechselwirkung der Gasmoleküle mit der Porenoberfläche beeinflussen. Neben den möglichst ähnlichen Eigenschaften sollte eine Modellverbindung jedoch eine geringe chemische Reaktivität aufweisen und möglichst gut zugänglich sowie handhabbar sein.

Die definierten Voraussetzungen für die Eigenschaften der gesuchten Verbindung stellen eine nicht triviale Herausforderung für die Suche nach potentiellen Kandidaten dar. Eine Verbindung, die den gestellten Kriterien relativ nahe kommt, ist Distickstoffmonoxid (Lachgas,  $N_2O$ ). Der Vergleich der oben genannten Eigenschaften für Chlor und  $N_2O$  ist in Tabelle 4.7 aufgeführt.

Tabelle 4.7 - Vergleich der Stoffeigenschaften von Chlor und Distickstoffmonoxid.

Eigenschaft	$Cl_2$	$N_2O$
Sdp	-34.6 °C	-88.5 °C
$r_{cov.}$	~300 pm	~206 pm
$\Delta H_V$	20.4 kJ/mol	16.6 kJ/mol
el. Polarisierbarkeit	4.61	3.1
$\alpha_{el} / \text{Å}^3$		
Oberflächenspannung	25.4 $gs^{-2}$ (-30 °C)	26.3 $gs^{-2}$ (-89.3 °C)
$\gamma$	27.9 $gs^{-2}$ (-40 °C)	
mag. Suszeptibilität		
$\chi$	$-2.3 \cdot 10^{-8}$	$-1.9 \cdot 10^{-7}$
chem. Reaktivität	sehr hoch	niedrig

Die Analyse der Adsorption von Lachgas an Materialien stellt zudem eine Methode dar, die bereits für verschiedene Untersuchungen verwendet wird. Unter anderem werden in der Katalysforschung katalytisch aktive Oberflächen oder Zentren (beispielweise von Kupfer) über  $N_2O$ -Adsorption untersucht.

Die Aufnahme von  $N_2O$ -Physisorptionsisothermen gelingt unter Verwendung einer herkömmlichen Physisorptionsapparatur unter Berücksichtigung der spezifischen Eigenschaften von Lachgas als Adsorptiv.

Zur Extrapolation der Isotherme für die Adsorption von Chlor werden nun mehrere Schritte angewandt. Zunächst werden für die adsorbierten Massen an  $N_2O$  die entsprechenden Volumina an adsorbiertem  $N_2O$  berechnet. Hierbei wird angenommen, dass das  $N_2O$  analog zu den Beobachtungen in Abschnitt 4.2.2.B in flüssiger Form in den Poren vorliegt. Zudem wird die Dichte von flüssigem  $N_2O$  bei der Messtemperatur von  $T = -78^\circ C$  als Näherung der durchschnittlichen Dichte des in den Poren vorliegenden  $N_2O$  verwendet. Unter der weiteren Annahme, dass bei gleichen relativen Drücken gleiche Volumina an flüssigem  $N_2O$  wie  $Cl_2$  in

den Poren vorliegen, kann das adsorbierte Chlorvolumen bei den entsprechenden relativen Drücken angegeben werden. Durch Umrechnung der Chlorvolumina in Chlormassen wird im letzten Schritt die Isotherme in der Auftragung der adsorbierten Chlormasse über dem relativen Druck erhalten. Hierbei geht wiederum die Näherung der durchschnittlichen Dichte des adsorbierten Chlors durch die Dichte von flüssigem Chlor bei entsprechender Temperatur ein (entsprechend Abschnitt 4.2.2.B).

Für das in Abschnitt 4.2.2.B diskutierte Material kann durch die obigen Transformationen die in Abbildung 4.2.15 a dargestellte Adsorptions- sowie Desorptionsisotherme erhalten werden. Aus den Daten geht hervor, dass die absolute Chloradsorptionskapazität mit 1.02 g Chlor pro 1 g Material richtig wiedergegeben ist. Wie bei den in Abschnitt 4.2.2.B diskutierten Näherungen führen also auch hier die getroffenen Annahmen zu plausiblen Ergebnissen.

Ein Vergleich der extrapolierten mit der experimentell bestimmten Isotherme zeigt abseits der korrekt wiedergegebenen Adsorption bei hohen relativen Drücken signifikante Unterschiede (Abbildung 4.2.15 b). Vor allem ist hierbei die Adsorptionsstufe für die Kapillarkondensation zu größeren relativen Drücken verschoben. In der Konsequenz würde dies bei extrapolierten Chloradsorptionsisothermen zu tendenziell als zu niedrig prognostizierten Chloradsorptionen führen. Für mehrere weitere Materialien mit variierten porösen Mikrostrukturen können analoge Abweichungen zwischen den mit Chlor gemessenen und aus N<sub>2</sub>O-Messungen extrapolierten Isothermen festgestellt werden.

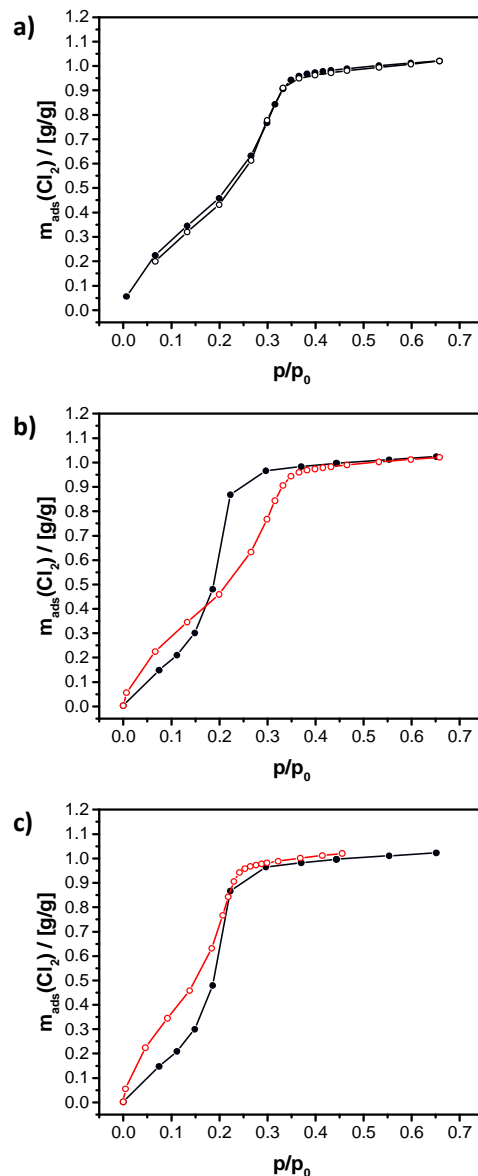


Abbildung 4.2.15 - a) Aus N<sub>2</sub>O-Physisorption extrapolierte Adsorptionsisotherme (gefüllte Symbole) und Desorptionsisotherme (ungefüllte Symbole) für das exemplarische Silikatmaterial. b) Vergleich der mit Chlor gemessenen (schwarz, gefüllte Symbole) und der extrapolierten (rot, ungefüllte Symbole) Adsorptionsisotherme. c) Vergleich der mit Chlor gemessenen Adsorptionsisotherme (schwarz, gefüllte Symbole) sowie der korrigierten extrapolierten Adsorptionsisotherme (rot, ungefüllte Symbole).

Dies lässt darauf schließen, dass die Abweichungen einer systematischen Korrelation unterliegen. In diesem Fall eröffnet sich aber die Möglichkeit einer systematischen Korrektur der extrapolierten Isothermen.

Aus einer genauer Analyse der Daten lässt sich schließen, dass eine systematische Korrektur des in den Transformationen verwendeten  $N_2O$ -Dampfdrucks zum erhofften Erfolg führt. Wird der Dampfdruck mit  $p_0 = 2.6$  bar anstatt  $p_0 = 1.8$  bar in die Berechnungen einbezogen, ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Kurven für die Adsorptionsstufen der Kapillarkondensation (siehe Abbildung 4.2.15 c). Die Korrektur des Dampfdrucks auf  $p_0 = 2.6$  bar entspricht dabei einer Temperatur von  $T \sim 202$  K und liegt damit nur um 7 K höher als die eigentliche Messtemperatur. Möglicherweise könnte also eine Abweichung der Temperatur im Instrument ursächlich für die beobachteten Abweichungen sein. Abseits der Ursache für die systematischen Abweichungen ermöglicht die Anpassung des in den Berechnungen verwendeten Drucks eine Korrektur der extrapolierten Isothermen. Die über die Korrektur erhaltenen Daten weisen vor allem im Bereich der Mono- und Multilagenadsorption noch signifikante Abweichungen gegenüber der experimentellen Isothermen auf.

Um eine bessere Bewertung der Abweichungen vornehmen zu können, soll nun zusätzlich die Chlorisotherme aus den Daten der  $N_2$ -Physisorptionsmessung am betrachteten Material herangezogen werden. Die Berechnung erfolgt analog zu den Isothermen aus Daten der  $N_2O$ -Physisorptionsmessungen, jedoch ist hier die oben erwähnte systematische

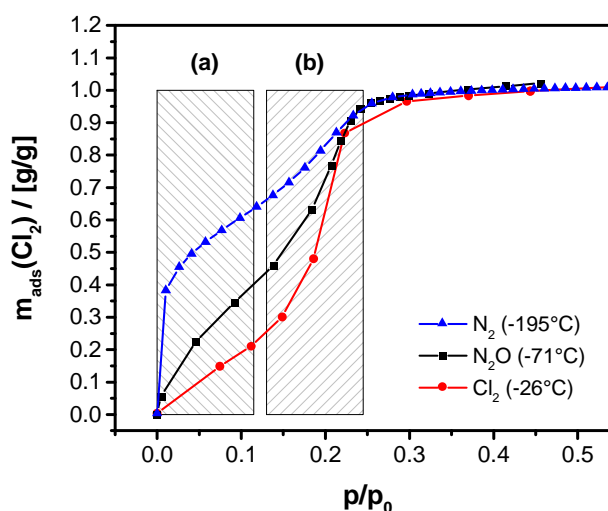


Abbildung 4.2.16 - Chloradsorptionsisothermen aus der Messung mit  $Cl_2$  (rot, Punkte), sowie aus der Extrapolation aus Messung mit  $N_2O$  (schwarz, Vierecke) und  $N_2$  (blau, Dreiecke). Die ungefähren Druckbereiche der Mono- und Multilagenadsorption (a) sowie der Kapillarkondensation (b) sind zur Veranschaulichung markiert.

Korrektur nicht notwendig. In Abbildung 4.2.16 ist der direkte Vergleich der Isothermen aus den Messungen mit den drei Analytgasen  $Cl_2$ ,  $N_2O$  und  $N_2$  dargestellt. Für alle Gase ist die Kapillarkondensation bei etwa denselben relativen Drücken zu beobachten, was die oben

diskutierte Korrektur der Isothermen aus der Messung mit  $N_2O$  stützt. Im Bereich der Mono- und Multilagenadsorption tritt für die mit  $N_2$  gemessene Isotherme eine noch größere Abweichung zur experimentellen Chlorisotherme auf als für  $N_2O$ . Es kann also geschlossen werden, dass diese Abweichungen nicht auf Fehler der eigentlichen Extrapolation zurückzuführen sind, sondern auf die unterschiedliche Stärke der jeweils bei der Messung auftretenden Mono- und Multilagenadsorption. Hieraus lässt sich auf eine unterschiedliche Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Porenoberfläche schließen (siehe Abschnitt 4.2.2.A). Ursächlich können hierfür zwei Faktoren sein: Einerseits können Unterschiede der Moleküleigenschaften die Wechselwirkung beeinflussen, während andererseits die jeweilige Temperatur bei der Messung ursächlich sein kann.

Unter der Annahme, dass Unterschiede der Moleküleigenschaften zu der veränderten Wechselwirkung führen, wäre für Chlor die stärkste Mono-/Multilagenadsorption zu erwarten. Dies ergibt sich daraus, dass die elektrische Polarisierbarkeit in der Reihe  $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $Cl_2$  zunimmt, weshalb für Chlor die größte Wechselwirkung und damit eine ausgeprägtere Mono-/Multilagenadsorption zu erwarten ist. Da aber für die Isothermen das Gegenteil beobachtet werden kann, scheint die Messtemperatur die entscheidende Rolle zu spielen. Hierbei sollte eine niedrigere Temperatur zu einer höheren Wechselwirkung führen, was sich in den Daten auch widerspiegelt (Abbildung 4.2.16). Für die Isotherme, die aus der Messung mit Stickstoff ( $T = -196^\circ C$ ) extrapoliert wurde, ist die stärkste Wechselwirkung zu beobachten. Die Isothermen aus Extrapolation der Messung mit  $N_2O$  ( $T = -71^\circ C$ ) sowie die mit Chlor gemessene Isotherme ( $T = -26^\circ C$ ) zeigen geringere Mono- und Multilagenadsorption.

Mit den obigen Betrachtungen konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, durch die Messung von  $N_2O$ -Isothermen und mit mehreren nachfolgenden Berechnungsschritten mit einer systematischen Korrektur die Isothermen für die Adsorption von Chlor zu extrapolieren. Die erhaltenen Isothermen geben den Verlauf der experimentellen Isothermen zu großen Teilen gut wieder, weisen jedoch im Bereich der Mono- und Multilagenadsorption aufgrund der unterschiedlichen nötigen Messtemperaturen für Messungen mit  $Cl_2$  und  $N_2O$  signifikante Abweichungen auf. Da der Unterschied der Messtemperaturen und damit der Unterschied in den Wechselwirkungen im Vergleich zu Chlor für  $N_2O$  hierbei geringer ausfällt als für andere Gase mit niedrigeren Siedepunkten (wie beispielweise Stickstoff) können jedoch durch die Verwendung von  $N_2O$  zutreffendere Ergebnisse erhalten werden. Die Vorhersage der Gesamtadsorptionskapazität der Materialien ist zudem genau möglich.

Neben der Bestimmung von Adsorptionsisothermen ist jedoch auch die Untersuchung von Kinetiken von Bedeutung. Daher soll es im Weiteren ermöglicht werden auch Informationen über Adsorptions- und Desorptionskinetiken unter Verwendung des Modellsystems zu gewinnen.

Die Messung der Physisorptionsisothermen wird allerdings unter Ausnutzung des Prinzips der Gleichgewichtseinstellung durchgeführt, wobei in mehreren Schritten Adsorptiv in den Probenraum dosiert wird, bis sich der Gleichgewichtszustand einstellt. Aus diesem Grund ist die direkte Messung der zeitabhängigen Adsorption am Material nicht möglich. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen, ist die Durchführung einer Zweipunktmessung. Indem der erste Messpunkt bei möglichst kleinem relativem Druck und der zweite Messpunkt bei maximalem relativem Druck aufgenommen wird, kann aus der Gesamtdauer der Gleichgewichtseinstellung zwischen dem ersten und dem zweiten Messpunkt auf die Dauer für vollständige Adsorption am Material geschlossen werden. Für den Fall der Desorption kann der gleiche Ansatz verwendet werden. Ein Vergleich der Messergebnisse für das obige exemplarische Material unter Verwendung von  $N_2O$  mit den Ergebnissen aus Messungen mit  $Cl_2$  ist in Abbildung 4.2.17 gezeigt.

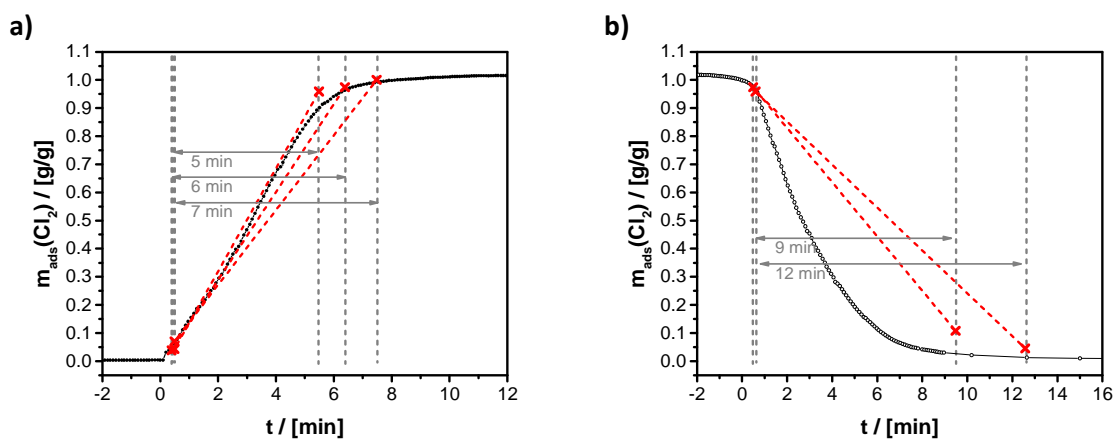


Abbildung 4.2.17 - Vergleich der zeitabhängigen a) Adsorption und b) Desorption am exemplarischen Material aus der zeitabhängigen Messung mit  $Cl_2$  (schwarz) und der bestimmten Zeiträume aus Zweipunktmessungen mit  $N_2O$  (Messpunkte: rot, Zeiträume: grau).

Die Zweipunktmessungen mit  $N_2O$  liefern damit sinnvolle Abschätzungen für die Zeiträume zur vollständigen Adsorption oder Desorption von Chlor am Material. Analog zu den Kinetikuntersuchungen mit Chlor lassen sich auch hier die Ergebnisse mit mehreren weiteren Materialien bestätigen.

Abseits der Etablierung des diskutierten Modellsystems soll hier noch auf einen alternativen Ansatz eingegangen werden. Ergänzend zum experimentellen Zugang kann auch der Versuch unternommen werden, Adsorptionsisothermen zu simulieren. Über diesen Weg könnte zumindest eine grobe Abschätzung der Bedingungen erfolgen, unter denen der überwiegende Teil der Adsorption auftritt.

Für den Teil der Isotherme, der auf Kapillarkondensation zurückzuführen ist, kann die Kelvin-Gleichung (9) zur Berechnung der Lage der Adsorptionsstufe herangezogen werden. Wenn zusätzlich die reale Porengrößenverteilung des Materials über  $N_2$ -Physisorptionsmessungen

bestimmt und für die Berechnung verwendet wird, kann eine theoretische Isotherme erhalten werden, die

der experimentellen Isotherme nahekommt. Abbildung 4.2.18 zeigt die berechnete Chloradsorptionsisotherme im Vergleich zu den experimentellen Daten für ein Material mit Porengröße  $d_p = 2.3 \pm 0.3$  nm. Hierbei ist zudem die aus dem Porenvolumen des Materials berechnete Gesamtadsorptionskapazität des Materials berücksichtigt (mit  $V_p = 0.70$  cm<sup>3</sup>/g,  $\rho_{\text{Chlor}} = 1.53$  g/cm<sup>3</sup>,  $T = -26^\circ\text{C}$ ). Auch wenn die experimentelle Isotherme nicht vollständig korrekt wiedergegeben ist, so kann die Simulation doch zur ungefähren Abschätzung der Lage der Kapillarkondensation dienen. Wird zudem wie in diesem Fall die theoretisch mögliche Gesamtadsorptionskapazität mit einbezogen, ist auch eine grobe Abschätzung der adsorbierten Menge unter den jeweiligen Bedingungen möglich.

Eine mögliche Verbesserung der Simulation könnte durch Berücksichtigung der Mono- und Multilagenadsorption erfolgen. Aufgrund der bereits diskutierten Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkung zwischen Material und Adsorptiv ist dies jedoch nicht trivial.

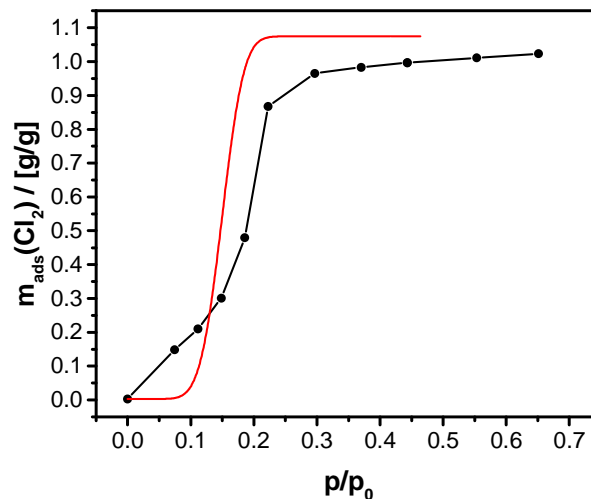


Abbildung 4.2.18 - Gemessene (schwarz, Kreise,  $T = -26^\circ\text{C}$ ) und simulierte (rot) Chloradsorptionsisotherme für ein Material mit  $d_p = 2.3 \pm 0.3$  nm. Simulation nur der Kapillarkondensation entsprechend der Kelvin-Gleichung. Berechnung basierend auf der Porengrößenverteilung und dem Porenvolumen des Materials aus Messung über  $N_2$ -Physisorption.

#### 4.2.3 Anpassung der porösen Materialmikrostruktur für optimierte Adsorption von Chlor

In den letzten beiden Abschnitten wurde erfolgreich gezeigt, dass bestimmte poröse Silikate für die Adsorption von Chlor eine ausreichende Stabilität aufweisen. Dabei können sie signifikante Mengen an Chlor in überwiegend flüssiger Form in ihre Poren aufnehmen, wobei schon vorweg diskutiert wurde, dass dabei Kapazitäten erreicht werden können, die den bisherigen Stand der Technik weit übersteigen. Zudem konnten Methoden zur Untersuchung der Chloradsorption unter Verwendung von Magnetschwebewaagen sowie ein Modellsystem unter Verwendung von N<sub>2</sub>O-Physisorptionsmessungen etabliert werden.

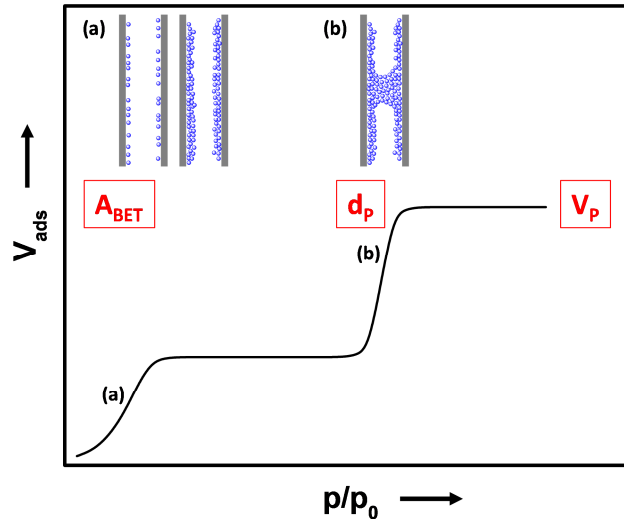
Da nun sowohl eine geeignete Materialklasse identifiziert wurde, als auch Methoden für die Untersuchung der Chloradsorption zur Verfügung stehen, wird es möglich, in diesem Abschnitt die systematische Optimierung der porösen Silikatmaterialien zu verfolgen.

Das Ziel der Optimierung sollen Materialien sein, die durch Adsorption unter möglichst vorteilhaften Bedingungen die Chlorverflüssigung zum Zweck der Chlorspeicherung oder die Trennung von Chlor aus Stoffgemischen ermöglichen. Unter dem Begriff der vorteilhaften Bedingungen sind hier mehrere Aspekte zu betrachten. Wünschenswert ist einerseits das Auftreten von viel Adsorption bei möglichst geringen relativen Drücken ( $p/p_0$ ). Wegen der bereits gezeigten geringen Temperaturabhängigkeit der Chloradsorptionsisothermen ermöglicht dies die Chlorverflüssigung bei geringen Drücken oder hohen Temperaturen. Gleichzeitig sollte das Material eine möglichst hohe Kapazität für die Aufnahme von Chlor aufweisen. Ebenfalls spielen die Kinetiken für Adsorption und Desorption eine Rolle. Neben einer schnellen Beladung des Materials ist je nach Anwendung eine schnelle Entladung (beispielsweise für PSA-Verfahren) oder langsame Entladung (beispielsweise für die Speicherung) vorteilhaft.

Um die beschriebenen Speicherparameter über Änderungen der porösen Mikrostruktur in die jeweils gewünschte Richtung anzupassen, ist zunächst ein Verständnis der Korrelation der einzelnen Strukturparameter mit den Adsorptionsparametern des Materials notwendig. Daher soll nun zunächst eine Betrachtung der Zusammenhänge zwischen den Strukturparametern und den Adsorptionsparametern eines porösen Materials vorgenommen werden. Dazu ist es erforderlich, genauer auf die in Abschnitt 4.2.2 bereits angesprochenen Einzelprozesse im Verlauf der Adsorption eines Gases an ein poröses Material einzugehen.

Aus der Diskussion der Einflüsse der unterschiedlichen strukturellen Parameter des Materials auf die Adsorptionsprozesse kann dann gefolgert werden, über welche Anpassungen der Mikrostruktur des Materials eine gezielte Beeinflussung der Adsorption möglich ist.

Abbildung 4.2.19 zeigt den in Abschnitt 4.2.2.A besprochenen theoretischen Verlauf einer vereinfachten idealisierten Adsorptionsisotherme. Als zentrale Einzelprozesse treten nach der Adsorption einzelner Moleküle die Adsorption von Mono- und Multilagen (a) sowie die Kapillarkondensation (b) auf.



Auf den Umfang der Mono- und Multilagenadsorption hat vor allem die innere Oberfläche ( $A_{\text{BET}}$ ) des Materials einen Einfluss. Bei einer größeren

Abbildung 4.2.19 - Vereinfachte theoretische Isotherme für die Adsorption an einem porösen Material und die schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse bei der Adsorption. Zentrale Strukturparameter des Materials mit Einfluss auf die Adsorption sind an entsprechender Stelle in Rot angegeben: Innere Oberfläche ( $A_{\text{BET}}$ ) für Mono- und Multilagenadsorption (a), Porengröße  $d_p$  für Kapillarkondensation (b) und Porenvolumen  $V_p$  für die Gesamtkapazität.

Oberfläche können entsprechend mehr Moleküle des Adsorptivs auf der Oberfläche adsorbieren. Für die Lage des Druckbereichs der Kapillarkondensation ist hingegen vor allem die Porengröße  $d_p$  entscheidend. Wie durch die Kelvin-Gleichung (9) beschrieben, steht die Größe der Poren in direktem Zusammenhang mit der auftretenden Krümmung der flüssig/gas-Grenzfläche in den Poren. Diese führt wiederum zur entsprechenden Reduktion des Dampfdrucks und bestimmt so den Druck für die Kapillarkondensation. Die Gesamtkapazität für die Adsorption am Material ergibt sich wiederum aus dem Gesamtporenvolumen  $V_p$ , da dieses den Raum darstellt, in dem die Adsorption stattfindet. Zusätzlich zu den drei genannten Strukturparametern ist die Zugänglichkeit der Poren ein weiterer wichtiger Punkt. Zum einen sind nicht-zugängliche Poren an Adsorptionsprozessen nicht beteiligt und stellen damit ungenutztes Porenvolumen dar, noch viel wichtiger ist jedoch zum anderen, dass eine gute Zugänglichkeit die Voraussetzung für schnelle Adsorption und Desorption darstellt.

Werden nun die oben diskutierten Ziele für Adsorption unter vorteilhaften Bedingungen zugrunde gelegt, kann gefolgert werden, auf welche Weise die Strukturparameter dafür

optimiert werden müssen. Um eine überwiegende Adsorption bei möglichst niedrigen Drücken bzw. hohen Temperaturen zu ermöglichen, ist eine Maximierung der inneren Oberfläche für höchstmögliche Mono- und Multilagenadsorption notwendig. Zudem sollte die Porengröße möglichst klein sein, damit die Kapillarkondensation bei möglichst kleinen relativen Drücken auftritt.

Tabelle 4.8 - Übersicht über erwünschte Parameter für die Chloradsorption und die zugehörigen Folgerungen für die Strukturparameter.

Erwünschte Adsorptionsparameter	Entsprechende Strukturparameter
Überwiegende Adsorption bei niedrigen Drücken bzw. hohen Temperaturen	$d_p \downarrow$ , $A_{BET} \uparrow$
Hohe Kapazität	$V_P \uparrow$
Schnelle Adsorption und Desorption	hohe Porenzugänglichkeit, $d_p \geq d_{p,min}$

Parallel ist ein maximiertes Porenvolumen für eine hohe Kapazität wünschenswert. Für schnelle Adsorption und Desorption ist zudem eine gute Zugänglichkeit der Poren anzustreben. Außerdem dürfen die Poren des Materials für einen ausreichenden Massetransport nicht zu klein sein, woraus eine nötige Mindestgröße  $d_{p,min}$  für die Poren resultiert. Zusammenfassend sind diese Zusammenhänge nochmals in Tabelle 4.8 dargestellt.

Manche der definierten Anforderungen lassen sich jedoch nicht parallel umsetzen. So bedeuten kleine Poren und eine hohe innere Oberfläche einen entsprechend hohen Anteil an Porenwänden im Material, was dem Ziel eines möglichst großen Porenvolumens entgegenläuft. Auch widerspricht die Forderung nach einer Mindestgröße der Poren einer Minimierung der Porengröße.

Im Folgenden gilt es daher einen optimalen Kompromiss zwischen den genannten Strukturparametern auszuloten. Hierzu wird der Ansatz der sukzessiven Optimierung der Porengröße  $d_p$ , der inneren Oberfläche  $A_{BET}$ , dem Porenvolumen  $V_P$  und letztlich der Porenzugänglichkeit verfolgt. Da die erstgenannten Parameter im Wesentlichen die Adsorptionsbedingungen und -kapazitäten beeinflussen, während die Porenzugänglichkeit eine große Rolle für die Kinetik spielt, werden diese Aspekte nacheinander betrachtet.

Zudem ist noch anzumerken, dass aus der theoretischen Beschreibung der Adsorption neben der Bedeutung der einzelnen strukturellen Parameter zusätzlich ein weiterer Aspekt in Bezug auf die Materialeigenschaften folgt: Neben der inneren Oberfläche spielt die Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Porenoberfläche (und damit auch die Adsorptionenthalpie) eine weitere wichtige Rolle für die Mono- und Multilagenadsorption. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 4.2.4 genauer betrachtet.

4.2.3.A Anpassung der Materialmikrostruktur poröser Silikate bezüglich der Bedingungen und Kapazitäten der Adsorption von Chlor

Als erster Strukturparameter der porösen Silikatmaterialien wird hier auf die Porengröße  $d_p$  eingegangen. Aus den obigen Betrachtungen geht hervor, dass entsprechend der Kelvin-Gleichung (9) Materialien mit möglichst kleinen Poren Adsorption bei den niedrigsten Drücken bzw. höchsten Temperaturen ermöglichen würden. Allerdings dürfen die Poren nicht zu klein sein, um eine entsprechende Zugänglichkeit zu gewährleisten. Daher kann geschlossen werden, dass es eine ideale Porengröße für die gegebenen Rahmenbedingungen gibt.

Da der Bereich der optimalen Porengröße nicht bekannt ist, wird hier zunächst eine Gruppe an unterschiedlichen porösen Silikatmaterialien synthetisiert. Hierbei soll mit unterschiedlichen Porengrößen ein möglichst großer Bereich der Porengrößen im unteren nanoskaligen Bereich ( $d_p < 100$  nm) abgedeckt werden. Die zugänglichen Materialien werden dann in Hinblick auf die Adsorption von Chlor untersucht und bewertet, wodurch der geeignetste Bereich für  $d_p$  identifiziert werden soll.

Die Synthese poröser Silikatmaterialien mit definierter Porosität erfolgt üblicherweise über das Prinzip der Templatierung. Hierbei gibt es eine Vielzahl an möglichen Verbindungen, die als Templat verwendet werden

können. Zudem gibt es verschiedene Syntheserouten über nasschemische oder solvothermale Prozesse sowie über Gasphasensynthese. Bei den im Folgenden beschriebenen Materialien wird ausgenutzt, dass durch die Wahl geeigneter Template Materialien mit unterschiedlichen Porengrößen erzeugt werden können (siehe Tabelle 4.9). Der Zugang zu den einzelnen Materialien wird dabei in Reihenfolge absteigender Porengrößen kurz erläutert.

Tabelle 4.9 - Übersicht über die Verwendeten Template sowie die ungefähren Porengrößenbereiche von Silikatmaterialien, die mit den jeweiligen Templaten erzeugt werden können.

Templat	Strukturformel	erzeugbare $d_p$ / [nm]
kein	-	1 - 1000
PEG		5 - 15
Pluronic + Mesitylen		10 - 20
Pluronic		3 - 10
CTAB		2 - 3
Cyclodextrin		1.5

Bei der Synthese von Silikat-Gelen ohne die Verwendung einer strukturgebenden Substanz kann unter den richtigen Bedingungen das Lösungsmittel als Templat fungieren. Dabei wird eine statistische Verteilung der resultierenden Porengrößen im Material erhalten. Das auf diesem Weg erfolgreich synthetisierte Aerogel zeigt bei der Untersuchung über  $N_2$ -Physisorption die erwartete breite Porengrößenverteilung.

Wird Polyethylenglycol als Additiv verwendet, so kann unter abgestimmten Bedingungen die Synthese von porösen Silikatmaterialien unter spinodaler Entmischung des Systems während der Synthese durchgeführt werden.<sup>[144]</sup> Die hierbei erhalten Materialien weisen große Poren im  $\mu\text{m}$ -Bereich auf, besitzen aber vor allem auch Mesoporen im erwünschten Größenbereich. Durch Variation der Synthesebedingungen kann die Porengröße der gebildeten Mesoporen beeinflusst werden, was hier für die Synthese unterschiedlicher Materialien ausgenutzt wird.

Als weitere Template können Blockcopolymer wie Pluronic (Poloxamere) verwendet werden. Die Synthese von porösen Materialien über Nanocasting unter Verwendung dieser strukturgebenden Verbindungen ist in der Literatur gut etabliert. Als bekannter Vertreter ist dabei das SBA-15 zu nennen.<sup>[36]</sup> Werden während der Synthese zusätzlich Verbindungen wie Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol) zugegeben, die zur Quellung von Teilen des Flüssigkristalls führen, kann die Porengröße der Materialien erweitert werden.<sup>[36, 145]</sup> Über diese Ansätze sind Materialien mit Porengrößen zugänglich, die für die angestrebte Palette an Materialien geeignet sind. Eine Variation der Templatierung mit Pluronic ist die Synthese von Materialien über die Gasphase anstatt über die nasschemische Route. Unter Ausnutzung der verdampfungsinduzierten Selbstorganisation (evaporation induced self-assembly, EISA) ist die Synthese von porösen Materialien möglich.<sup>[23, 37]</sup>

Kleinere Poren können über die Verwendung von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) als strukturgebendes Agens erreicht werden. Besonders bekannt ist hier das MCM-41.<sup>[34, 146]</sup> Die Synthese erfolgt über den Mechanismus des synergistic-co-assembly (SCA).

Am Übergang zwischen den meso- und mikroporösen Materialien sind sogenannte supermikroporöse Materialien mit Porengrößen von  $d_p \sim 1.5 \text{ nm}$  zugänglich. Diese Materialien können durch Verwendung von Cyclodextrinen als Templat erzeugt werden.<sup>[147]</sup>

Durch Synthese der genannten Materialien kann die erwünschte Gruppe an Materialien mit unterschiedlichen Porengrößen im Bereich mit  $d_p < 100$  nm erfolgreich zusammengestellt werden. Abbildung 4.2.20 zeigt eine Übersicht über die synthetisierten Materialien in Zusammenhang mit der dabei hauptsächlich vorliegenden Porengröße der Materialien. Hieraus wird ersichtlich, dass mit diesen Materialien ein Großteil des Porengrößenbereichs abgedeckt werden kann.

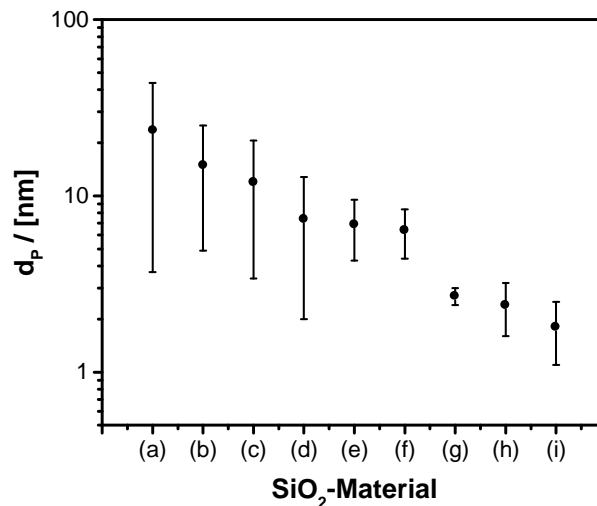


Abbildung 4.2.20 - Synthetisierte Silkatmaterialien und die überwiegend vorliegende Porengröße  $d_p$ . Synthese der Materialien über unterschiedliche Templatierung: (a) Ohne Templat, (b) Pluronic, (c) und (d) Polyethylenglycol, (e) Pluronic, (f) Pluronic (Gasphasensynthese, EISA), (g) und (h) CTAB, (i) Cyclodextrin als Templat.

Um nun aus der Gruppe der verfügbaren Materialien mit unterschiedlichen Porengrößen die vielversprechendsten auszuwählen, muss eine Bewertung der Chloradsorption in Bezug auf die Porengrößen erfolgen. Einen Zugang dazu bieten Betrachtungen mit der Kelvin-Gleichung. Unter Verwendung der jeweiligen Stoffeigenschaften lässt sich der relative Druck für die Kapillarkondensation in Abhängigkeit von der Porengröße berechnen. In Abbildung 4.2.21 a ist dieser Zusammenhang für Chlor (mit  $\gamma = 2.655 \cdot 10^{-2}$  N/m,  $V_L = 4.634 \cdot 10^{-5}$  m<sup>3</sup>/mol) sowie Stickstoff (mit  $\gamma = 8.514 \cdot 10^{-3}$  N/m,  $V_L = 3.463 \cdot 10^{-5}$  m<sup>3</sup>/mol) zum Vergleich dargestellt. Aus der Berechnung geht (wie bereits diskutiert) hervor, dass die Porengröße für eine Speicherung bei möglichst geringen Drücken möglichst klein sein sollte. Allerdings kann auch geschlossen werden, dass ab einer Porengröße von ca. 1 nm eine weitere Verkleinerung der Poren keine signifikante weitere Reduktion des Dampfdrucks mit sich bringt. Wenn man zudem einschränkt, dass der Dampfdruck durch ein anwesendes Material um mindestens ein Drittel reduziert werden soll, folgt, dass die Materialien eine Porengröße von  $1 \text{ nm} \leq d_p \leq 10 \text{ nm}$  aufweisen sollten. Dass der in Abbildung 4.2.21 a dargestellte Verlauf der Drücke für Kapillarkondensation dabei sinnvolle Werte aufweist, lässt sich durch experimentelle Werte bestätigen. Die vollständigen Isothermen für die in Abbildung 4.2.21 a angegebenen Materialien sind in Abbildung 4.2.21 b gezeigt.

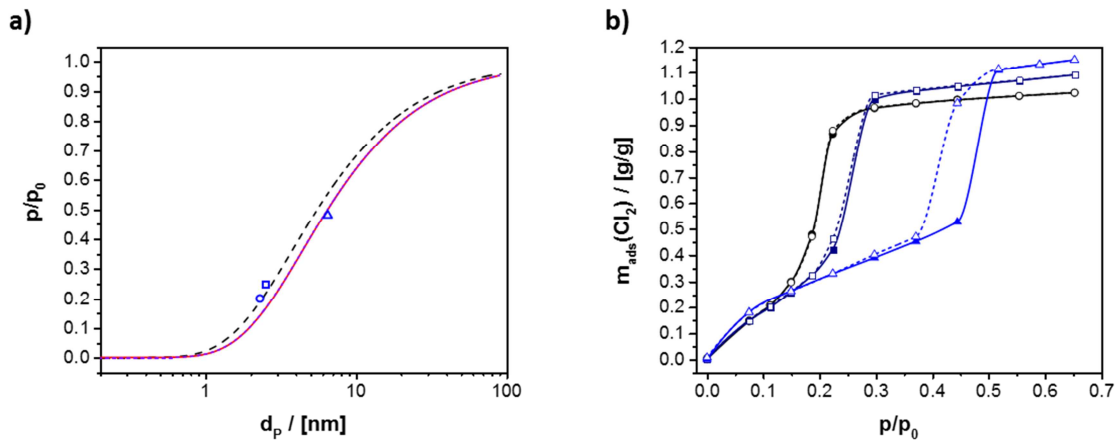


Abbildung 4.2.21 - a) Aus der Kelvin-Gleichung berechneter resultierender relativer Druck für Kapillarkondensation in Abhängigkeit von der Porengröße für die Adsorption von  $\text{Cl}_2$  (rot, durchgezogen, bei  $0^\circ\text{C}$  und lila, gepunktet, bei  $-35^\circ\text{C}$ ) und  $\text{N}_2$  (schwarz, gestrichelt, bei  $-196^\circ\text{C}$ ). Experimentell über Messungen mit Chlor bei  $-26^\circ\text{C}$  bestimmte Lage der Kapillarkondensation für einzelne Materialien mit unterschiedlichen Porengrößen (blaue Symbole). b) Bei  $-26^\circ\text{C}$  über dynamische Messung experimentell bestimmte Chloradsorptionsisothermen (gefüllte Symbole) und -desorptionsisothermen (ungefüllte Symbole) der Materialien aus a) mit  $d_p = 2,3$  nm (schwarz, Kreise),  $d_p = 2,5$  nm (dunkelblau, Quadrate) und  $d_p = 6,5$  nm (blau, Dreiecke).

Aus den experimentellen Daten bestätigt sich zudem der erwünschte Effekt, dass bei kleineren Porengrößen die hauptsächliche Chloradsorption bei geringeren Drücken auftritt. Es lässt sich also schließen, dass die ideale Porengröße für die Adsorption von Chlor unter möglichst vorteilhaften Bedingungen im Bereich von  $1 \text{ nm} \leq d_p \leq 10 \text{ nm}$  liegt. Da kleinere Poren geringere Adsorptionsdrücke aufweisen, ist dabei der untere Bereich zu bevorzugen. Als Konsequenz daraus sind die Materialien, welche mit CTAB oder Cyclodextrin als Templat hergestellt wurden, am potentiell vielversprechendsten in Bezug auf ihre Porengrößen.

Die nächsten Schritte in der strukturellen Anpassung poröser Silikatmaterialien hin zu einer optimierten Adsorption von Chlor sind die Untersuchung und Optimierung der inneren Oberfläche sowie des Porenvolumens der Materialien. Da eine höhere innere Oberfläche zu einer höheren Mono- und Multilagenadsorption führt, ist eine möglichst hohe innere Oberfläche der Materialien wünschenswert. Gleichzeitig ermöglicht ein möglichst hohes Porenvolumen eine hohe Adsorptionskapazität.

In Abbildung 4.2.22 sind neben den überwiegend vorliegenden Porengrößen auch die inneren Oberflächen der oben vorgestellten Gruppe an Materialien aufgetragen. Die Materialien mit den kleinsten Poren weisen tendenziell hohe innere Oberflächen auf. Dies ist auf die entsprechend größere Anzahl an Poren wegen der kleineren Porenradien zurückzuführen. Für die Cyclodextrin-templatierten Materialien liegt der gemessene Wert für die innere Oberfläche entgegen der Erwartung relativ niedrig. Eine mögliche Erklärung könnte hierfür

sein, dass die Auswertung über die BET-Methode in den kleiner Porengrößenbereichen keine zuverlässigen Ergebnisse liefert. Aus der Literatur ist jedoch bekannt, dass die Materialien innere Oberflächen von bis zu  $850 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweisen können.<sup>[147]</sup> Aus dem Vergleich der Oberflächen geht damit hervor, dass die über CTAB-Templatierung hergestellten Materialien am geeignetsten erscheinen.

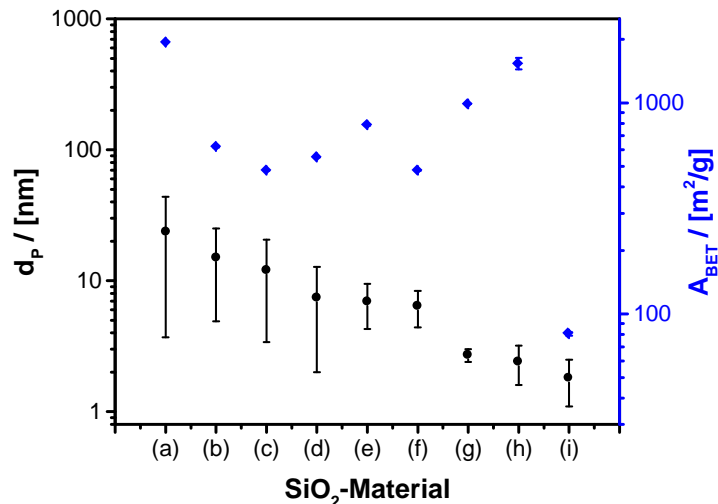


Abbildung 4.2.22 - Poröse Silkatmaterialien und ihre überwiegende Porengröße  $d_p$  (schwarz, Punkte) sowie innere Oberfläche  $A_{BET}$  (blau, Rauten). Synthese über unterschiedliche Templatierung: (a) Kein Templat, (b) Pluronic, (c) und (d) Polyethylenglycol, (e) Pluronic, (f) Pluronic (Gasphasensynthese, EISA), (g) und (h) CTAB, (i) Cyclodextrin als Templat.

Betrachtet man nun die Porenvolumina der Materialien, so liegen diese für die CTAB-templatierten Materialien im Bereich von  $0.70 - 0.82 \text{ cm}^3/\text{g}$ , während für die Cyclodextrin-templatierten Materialien Porenvolumina von unter  $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$  beobachtet werden (siehe auch<sup>[147]</sup>). Entsprechend ist für diese Materialien unter Annahme einer vollständigen Füllung der Poren nur eine temperaturabhängige Chloradsorptionskapazität von theoretisch bis zu  $0.62 \text{ g}(\text{Cl}_2)/\text{g}(\text{Material})$  möglich (mit  $\rho_{\text{chlor}} = 1.56 \text{ g}/\text{cm}^3$  bei  $-35^\circ\text{C}$ ). Für die ersteren Materialien sind dagegen theoretisch bis zu  $1.28 \text{ g}/\text{g}$  bei vollständiger Füllung der Poren möglich.

Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse können deshalb über Templatierung mit CTAB synthetisierte poröse Silkatmaterialien als geeignetste Materialien aus der oberen Gruppe identifiziert werden. Im Weiteren wird daher die Optimierung speziell dieser Materialien angestrebt.

Bei Synthese poröser Materialien unter Verwendung von CTAB als strukturgebendem Reagenz findet die Bildung der Struktur über den bereits erwähnten Mechanismus des SCA statt. Nach der Hydrolyse lagern sich negativ geladene Kieselsäurespezies elektrostatisch mit den Cetyltrimethylammonium-Kationen zusammen. Die auf diesem Weg gebildeten Amphiphile bilden gepackte Mizellen aus. Durch Kondensation der Kieselsäurespezies an den Köpfen der Amphiphile wird die Struktur der gepackten Mizellen abgebildet. Bei Betrachtung dieses

Mechanismus ist es plausibel, dass eine Reihe von Syntheseparametern einen Einfluss auf die gebildete Materialstruktur ausübt. So hat das Verhältnis an eingesetztem Templat zu Silikatquelle einen Einfluss auf die Porosität des gebildeten Materials. Der pH-Wert der Lösung bestimmt die Ladung der hydrolysierten Kieselsäurespezies sowie Effekte der elektrostatischen Abschirmung und hat damit einen direkten Einfluss auf die Anordnung des Templats. Als weiterer wichtiger Parameter ist der Anteil an Lösungsmittel zu nennen, der ebenfalls die Strukturierung des Templats und damit des Materials beeinflusst.

Die beschriebenen Einflüsse der Parameter auf die resultierende Materialstruktur soll hier ausgenutzt werden, um die innere Oberfläche und das Porenvolumen des Materials zu maximieren, während die Porengröße möglichst konstant gehalten werden soll.

Wird bei gleichbleibendem Verhältnis zwischen Templat (CTAB) und Silikatquelle (TEOS) die Menge des Lösungsmittels (verdünnte wässrige Ammoniumhydroxid-Lösung, pH = 11.6) erhöht, ist für das gebildete Material eine Zunahme der inneren Oberfläche zu beobachten. Gleichzeitig weist das Porenvolumen der Mikro- und kleinen Mesoporen ( $V_P$  bei  $p/p_0 \leq 0.5$ , entsprechend  $d_p < 7\text{ nm}$ ) ein Maximum für ein bestimmtes Verhältnis zwischen wässriger  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung und TEOS bzw. CTAB auf (siehe Abbildung 4.2.23 a). Parallel nimmt die Porengröße von  $d_p = 3.0\text{ nm}$  auf  $2.5\text{ nm}$  ab. Dies spricht dafür, dass sich die Aggregate der als Intermediat gebildeten Amphiphile bei einer höheren Menge an Lösungsmittel zu kleineren Mizellen packen. Daraus ergeben sich kleinere Poren, die wegen des größeren Verhältnisses von Porenoberfläche zu Porenvolumen eine größere innere Oberfläche aufweisen. Letztlich führt eine weitere Erhöhung der Lösungsmittelmenge zu einer Abnahme des Porenvolumens.

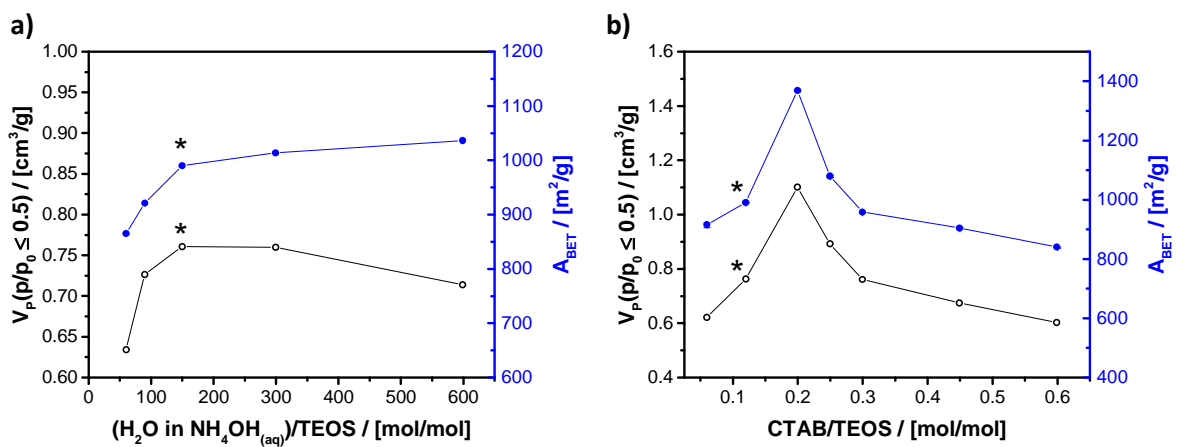


Abbildung 4.2.23 - a) Verlauf der inneren Oberfläche ( $A_{\text{BET}}$ ) und des Porenvolumens der Mikro- und kleinen Mesoporen ( $V_P$  bei  $p/p_0 \leq 0.5$ ,  $d_p < 7\text{ nm}$ ) in Abhängigkeit vom Verhältnis wässriger  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung (pH = 11.6) zu TEOS bzw. CTAB. Das mit Sternen markierte Material ist in b) ebenfalls aufgeführt. b) Verlauf derselben Größe in Abhängigkeit vom Verhältnis zwischen CTAB und TEOS.

Da das Porenvolumen die Gesamtadsorptionskapazität des Materials begrenzt, wird das in der Abbildung mit einem Stern markierte Material verwendet, welches das größte Porenvolumen aufweist.

Ausgehend vom gewählten Material kann nun im nächsten Schritt das Verhältnis zwischen Templat und Silikatquelle angepasst werden. Erwartungsgemäß wird dabei eine große Abhängigkeit zwischen den resultierenden Strukturparametern und dem Verhältnis zwischen CTAB und TEOS beobachtet (Abbildung 4.2.23 b). Eine Erhöhung des Anteils an Templat im Vergleich zur Silikatquelle sollte zu einer höheren Porosität des Materials mit höherem Porenvolumen und innerer Oberfläche bezogen auf die gebildete Materialmasse führen. Das kann auch experimentell beobachtet werden, wobei für  $n(\text{CTAB})/n(\text{TEOS}) = 0.2$  ein Maximum der inneren Oberfläche sowie des Porenvolumens der Mikro- und kleinen Mesoporen ( $V_P$  bei  $p/p_0 \leq 0.5$ ) auftritt. Dass diese beiden Größen bei einer weiteren Erhöhung der Templatmenge wieder abnehmen, lässt sich dadurch erklären, dass bei diesen Materialien neben den kleinen Poren ( $2.5 \text{ nm} \leq d_p \leq 3.1 \text{ nm}$ ) die Bildung von zusätzlichen größeren Poren ( $d_p > 10 \text{ nm}$ ) beobachtet werden kann. Exemplarisch ist in Abbildung 4.2.24 die  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisotherme sowie die resultierende Porengrößenverteilung für  $n(\text{CTAB})/n(\text{TEOS}) = 0.6$  aufgetragen. Der Kapillarkondensationsschritt bei  $p/p_0 = 0.35$  ist für

die kleineren Poren mit  $d_p = 2.9 \text{ nm}$  deutlich zu erkennen, sowie bei  $p/p_0 > 0.7$  die signifikante Adsorption in vorhandenen größeren Poren, die sich in der Porengrößenverteilung bei  $d_p > 10 \text{ nm}$  niederschlägt. Ab einer gewissen Grenze führt eine Vergrößerung des Verhältnisses zwischen Templat und Silikatquelle folglich nicht zu weiterem Porenvolumen in Form der erwünschten kleinen Poren, sondern in Form größerer Poren.

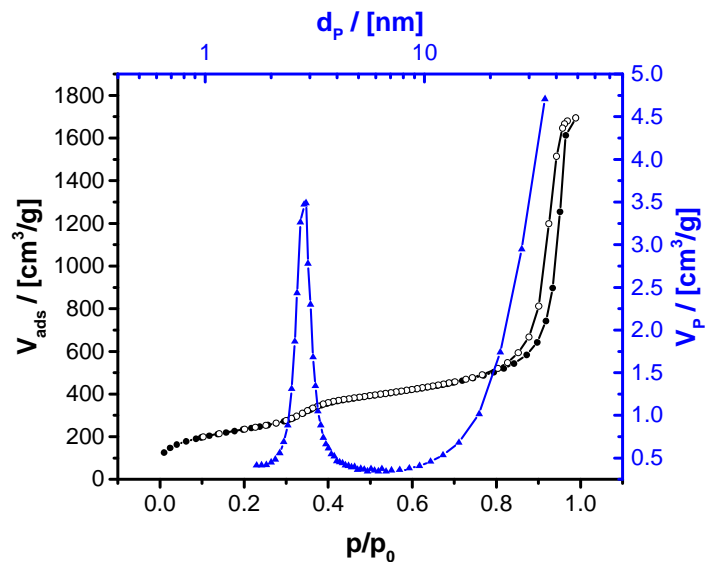


Abbildung 4.2.24 -  $\text{N}_2$ -Adsorptionsisotherme (schwarz, gefüllte Kreise), Desorptionsisotherme (schwarz, ungefüllte Kreise) und Porengrößenverteilung (blau, Dreiecke) eines obigen porösen CTAB-templatierten Silikatmaterials mit  $n(\text{CTAB})/n(\text{TEOS}) = 0.6$ .

Wie aus den obigen Untersuchungen hervorgeht, können die Materialparameter durch Wahl geeigneter Syntheseparameter für das Ziel der Chloradsorption erheblich optimiert werden. Das Material, welches hier mit den besten Werten erhalten werden kann, besitzt eine innere Oberfläche von  $A_{\text{BET}} = 1368 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$  bei einem Gesamtporenvolumen von  $V_{\text{P}} = 1.20 \text{ cm}^3/\text{g}$  und einer Porengröße  $d_{\text{P}} = 2.8 \text{ nm}$ . Aus Berechnung mit der Kelvin-Gleichung ist für die vorliegende Porengröße von 2.8 nm die Kapillarkondensation bei einem relativen Druck im Bereich von etwa  $p/p_0 \sim 0.20 - 0.25$  zu erwarten (entsprechend Abbildung 4.2.21). Bei einer vollständigen Füllung der Poren besitzt das Material temperaturabhängig eine Gesamtadsorptionskapazität für Chlor von bis zu 1.87 g/g (mit  $\rho_{\text{Chlor}} = 1.56 \text{ g/cm}^3$  bei  $-35^\circ\text{C}$  und  $V_{\text{P}} = 1.20 \text{ cm}^3/\text{g}$ ).

Da für das diskutierte optimierte Material keine experimentellen Daten aus der direkten Untersuchung mit Chlor vorhanden sind um die angegebenen Adsorptionsbedingungen sowie -kapazitäten zu bestätigen, soll hier auf ein weiteres Material aus dem obigen Optimierungsprozess zurückgegriffen werden. Das vergleichbare Material weist eine innere Oberfläche  $A_{\text{BET}} = 1036 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$  bei einem Gesamtporenvolumen von  $V_{\text{P}} = 0.78 \text{ cm}^3/\text{g}$  und einer Porengröße  $d_{\text{P}} = 2.5 \text{ nm}$  auf. Analog der obigen Betrachtung ist hier für die Porengröße von 2.5 nm die Kapillarkondensation bei einem relativen Druck im Bereich von etwa  $p/p_0 \sim 0.16 - 0.20$  zu erwarten. Die experimentelle Untersuchung mit Chlor bei  $-26^\circ\text{C}$  zeigt das Auftreten der Kapillarkondensation bei  $p/p_0 \sim 0.25$  (siehe auch Abbildung 4.2.21, Quadrate). Der theoretisch extrapolierte relative Druck für die Kapillarkondensation ist folglich etwas niedriger als der experimentelle Wert. Für das Porenvolumen von  $0.78 \text{ cm}^3/\text{g}$  ist bei vollständiger Füllung theoretisch eine Kapazität von 1.22 g/g möglich (mit  $\rho_{\text{Chlor}} = 1.56 \text{ g/cm}^3$  bei  $-35^\circ\text{C}$ ). Bei der Messtemperatur von  $-26^\circ\text{C}$  ist eine Gesamtkapazität von 1.19 g/g zu erwarten (mit  $\rho_{\text{Chlor}} = 1.53 \text{ g/cm}^3$  bei  $-26^\circ\text{C}$ ), wobei im Messbereich bis  $p/p_0 = 0.65$  mit bis dort gefülltem Porenvolumen  $V_{\text{P}} = 0.72 \text{ cm}^3/\text{g}$  eine Kapazität von 1.10 g/g nutzbar sein sollte. Experimentell werden 1.09 g/g unter diesen Bedingungen gemessen, was eine hervorragende Übereinstimmung mit der theoretischen Berechnung darstellt.

Es lässt sich folgern, dass die für das optimierte Material berechnete Adsorptionskapazität von bis zu 1.87 g/g auch real zu erwarten ist. Die Kapillarkondensation dürfte jedoch analog zum diskutierten Material bei etwas höheren relativen Drücken als den hier zu erwartenden Werten von  $p/p_0 \sim 0.25$  auftreten.

Abseits der gewählten Route zur Optimierung der Struktur der porösen Silikatmaterialien durch Auswahl der geeignetsten Materialien und nachfolgender gezielter Anpassung einzelner Strukturparameter gibt es weitere Ansätze. Vor dem Hintergrund der im obigen Entwicklungsprozess gewonnenen Erkenntnisse erscheinen weitere Gruppen poröser Silikatmaterialien vielversprechend als potentielle Adsorptionsmaterialien für Chlor. Durch gezielte Anpassung der Strukturen könnten auch diese Materialien in Hinblick auf Adsorptionsbedingungen und -kapazitäten optimiert werden.

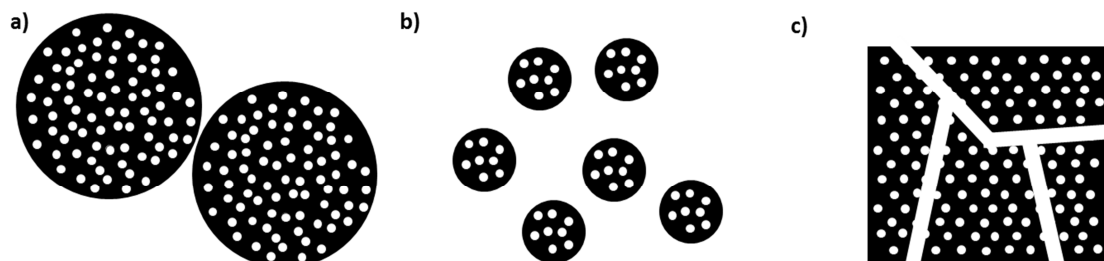
Ein Beispiel hierzu sind kürzlich beschriebene sphärische poröse Silikatpartikel mit hohen inneren Oberflächen und großen Porenvolumina, die aus Natriummetasilikat synthetisiert werden können.<sup>[148]</sup> Unter Verwendung von Cetyltrimethylammoniumchlorid als Templat und geringen Volumina Ethanol als Co-Solvent können in einem engen Fenster an Bedingungen Materialien mit Oberflächen von bis zu 2280 m<sup>2</sup>/g und Porenvolumen von 1.15 cm<sup>3</sup>/g erhalten werden. Damit besäßen diese Materialien eine nur etwas schlechtere Adsorptionskapazität als das obige optimierte Material. Möglicherweise könnte auch dieses System durch systematische Anpassung der Syntheseparameter optimiert werden, um Materialien mit höheren Kapazitäten zu ermöglichen als sie in diesem Abschnitt vorgestellt wurden.

Etwas abstrakter ist die mögliche Erzeugung neuartiger poröser Mikrostrukturen. Eine sehr interessante Möglichkeit wäre hier beispielweise die Einführung von Stegstrukturen in die Poren. Durch das Vorliegen der Brücken oder Stege in den Poren würde sich an diesen Stellen die effektive Porengröße verringern. Das würde für den Fall der Chloradsorption theoretisch die Möglichkeit zur Verwendung größerer Poren bei gleichen Adsorptionsbedingungen ermöglichen. Um solche Steg- oder Brückenstrukturen in Poren von Materialien zu erzeugen, sind verschiedene Wege vorstellbar. Eine Möglichkeit wäre ein selektives Wachstum von Stegen oder Stäbchen in den Poren. Alternativ könnte auch ein Ansatz über Templatierung innerhalb der Materialporen verfolgt werden. Entsprechend könnte auch die Synthese von gelartigen Strukturen in den Poren verfolgt werden, wobei durch Nachbehandlung wie überkritische Trocknung das Gelnetzwerk zwischen den Porenwänden verbleibt. Neben diesen Routen unter Verfolgung von Synthese in den Poren wäre eine völlig andere Methode das Einbringen und Fixieren von Stäbchen, die getrennt synthetisiert werden.

#### 4.2.3.B Anpassung der Materialmikrostruktur poröser Silikate bezüglich der Kinetiken der Adsorption und Desorption von Chlor

Bis hierhin stand die Anpassung der porösen Mikrostruktur von Silikaten in Bezug auf die Bedingungen und Kapazitäten für Chloradsorption im Vordergrund, wobei die Strukturparameter  $d_P$ ,  $A_{BET}$ ,  $V_P$  betrachtet und optimiert wurden. Im nächsten Schritt wird nun die Zugänglichkeit der Poren betrachtet. Durch weiteres Anpassen der porösen Mikrostruktur der Materialien soll eine möglichst hohe Zugänglichkeit der Poren erreicht werden, um schnelle Kinetiken für die Adsorption und Desorption von Chlor zu ermöglichen.

In Bezug auf die Zugänglichkeit von Poren in Materialien gibt es mehrere Aspekte, die beachtet werden müssen. Für Materialien mit einer monomodalen Porengrößenverteilung spielt beispielweise die Größe der Materialpartikel eine entscheidende Rolle. Liegen große Partikel oder gar makroskopische Stücke des Materials vor, so befinden sich deutlich mehr Poren im Inneren der Partikel als in der Nähe zur Oberfläche (Schema 4.19 a). Kleinere Partikel weisen ein höheres Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis auf, wodurch mehr Poren in der Nähe zur Oberfläche liegen und damit besser zugänglich sind (Schema 4.19 b). Wenn nun ein gegebenes Raumvolumen mit Material gefüllt werden soll, wobei eine möglichst hohe Zugänglichkeit der Poren erwünscht ist, ist daher eine Packung kleiner Partikel zu bevorzugen.



Schema 4.19 - Schematische Darstellung verschiedener Morphologien poröser Materialien mit unterschiedlich guter Zugänglichkeit der Poren. a) Poröse Partikel, b) kleinere poröse Partikel, c) bulk-Material mit bimodaler Porengrößenverteilung.

Aus diesen Betrachtungen lässt sich das allgemeine Konzept der Aufteilung der Prozesse von Adsorption und Massetransport in unterschiedliche Poren oder Zwischenräume ableiten. Im oben betrachteten Fall stellen die kleinen Poren der Partikel die Speicherporen dar, während die Partikelzwischenräume als eine Art Transportporen im weiteren Sinne gesehen werden können. Analog können aber auch Materialien mit bi- oder multimodalen Porengrößenverteilungen betrachtet werden. Den einfachsten Fall stellt dabei ein bimodalporöses Material mit kleinen Speicherporen und größeren Transportporen dar (Schema 4.19 c).

Zur praktischen Herstellung von Materialien mit Speicher- und Transportporen können verschiedene Wege verfolgt werden. Eine Möglichkeit ist die Einführung zusätzlicher größerer Poren in die im vorangegangenen Abschnitt besprochenen CTAB-templatierten Materialien. Die zusätzlichen großen Poren könnten dann die Funktion als Transportporen im Material übernehmen. Als alternativen Ansatz kann die Synthese von Nanopartikeln aus den obigen Materialien verfolgt werden. Die Partikelzwischenräume in einer Packung der Partikel entsprechen dann den Transportporen. Für eine höhere Stabilität einer solchen Packung als makroskopischer Speicherkörper könnte zudem eine Vernetzung der Partikel verfolgt werden. Sowohl die Einführung zusätzlicher größerer Poren als auch die Synthese von Partikeln aus dem obigen Material werden im Folgenden untersucht.

Im vorigen Abschnitt wurde bereits diskutiert, dass über die Stöchiometrie der eingesetzten Verbindungen in der Materialsynthese die Struktureigenschaften des gebildeten Materials beeinflusst werden können. Insbesondere hat das Verhältnis zwischen eingesetztem Templat (CTAB) und der Silikatquelle (TEOS) einen erheblichen Einfluss auf die resultierende Struktur. Hierbei wurde bereits gezeigt, dass oberhalb eines gewissen Verhältnisses von CTAB zu TEOS zusätzliche größere Poren gebildet werden (siehe Abbildung 4.2.24).

Wird oberhalb dieser Grenze das Verhältnis von CTAB zu TEOS erhöht, ergibt sich eine entsprechende Vergrößerung des Porenvolumens der größeren Poren (Adsorption in  $N_2$ -Physisorption bei  $p/p_0 > 0.5$ , entsprechend  $d_p > 7$  nm) wie in Abbildung 4.2.25 dargestellt. Die Porengröße der kleinen Speicherporen bleibt dabei für alle Materialien unverändert im Bereich  $2.8 \text{ nm} \leq d_p \leq 3.1 \text{ nm}$ . Das vermehrte Vorliegen von

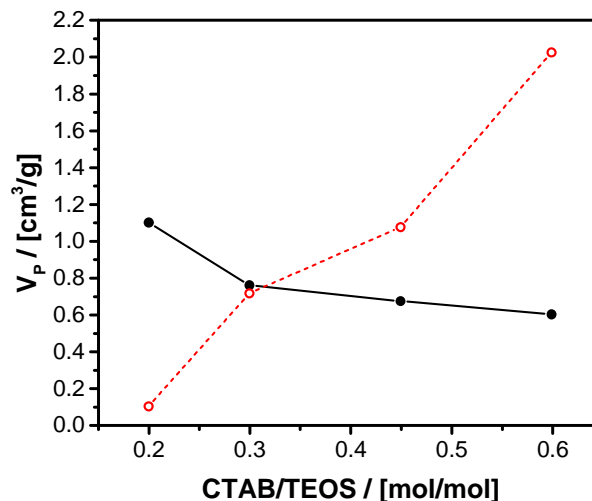


Abbildung 4.2.25 - Porenvolumen im Bereich der Mikro- und kleinen Mesoporen (schwarz, gefüllte Kreise;  $p/p_0 < 0.5$ ,  $d_p < 7$  nm) und Porenvolumen im Bereich der größeren Poren (rot, ungefüllte Kreise;  $p/p_0 > 0.5$ ,  $d_p > 7$  nm) für Materialien synthetisiert mit unterschiedlichen Verhältnissen an Templat (CATB) zu Silikatquelle (TEOS).

Porenvolumen in Form größerer Poren führt jedoch zu einer Abnahme des Volumens der kleinen Poren, welche für die Chloradsorption bei verringerten Drücken oder höheren

Temperaturen von Bedeutung sind. Im untersuchten Bereich von CTAB zu TEOS sinkt die maximale Adsorptionskapazität der kleineren Poren von 1.71 g/g ( $n(\text{CTAB})/n(\text{TEOS}) = 0.2$ ,  $V_P = 1.10 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $\rho_{\text{Chlor}} = 1.56 \text{ g/cm}^3$ ,  $-35^\circ\text{C}$ ) auf 0.94 g/g ( $n(\text{CTAB})/n(\text{TEOS}) = 0.6$ ,  $V_P = 0.60 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $\rho_{\text{Chlor}} = 1.56 \text{ g/cm}^3$ ,  $-35^\circ\text{C}$ ).

Die Einführung größerer Transportporen in die obigen Materialien kann somit erfolgreich umgesetzt werden. Allerdings ist mit dem zusätzlichen Porenvolumen eine deutliche Verringerung der Kapazität der kleinen Speicherporen im Material verbunden. Im untersuchten Bereich nimmt deren Kapazität um bis zu 45 % ab. Aus diesem Grund wird im Folgenden der alternative Ansatz verfolgt, Nanopartikel mit möglichst vergleichbaren Eigenschaften zu den obigen Materialien herzustellen.

Die Synthese von CTAB-templatierten Silikatnanopartikeln gelingt über einen in der Literatur beschriebenen modifizierten Stöber-Prozess.<sup>[24b, 37b, 37d, 149]</sup> Der Mechanismus der Partikelbildung folgt dabei ebenfalls dem Prinzip des synergistic-co-assembly. Hydrolysierte Silikatspezies lagern sich elektrostatisch mit Cetyltrimethylammonium-Kationen zusammen und bilden Mizellen aus. Durch Kondensation der Kieselsäureköpfe entstehen Primärpartikel, die über aggregierendes Wachstum sphärische Strukturen ausbilden.

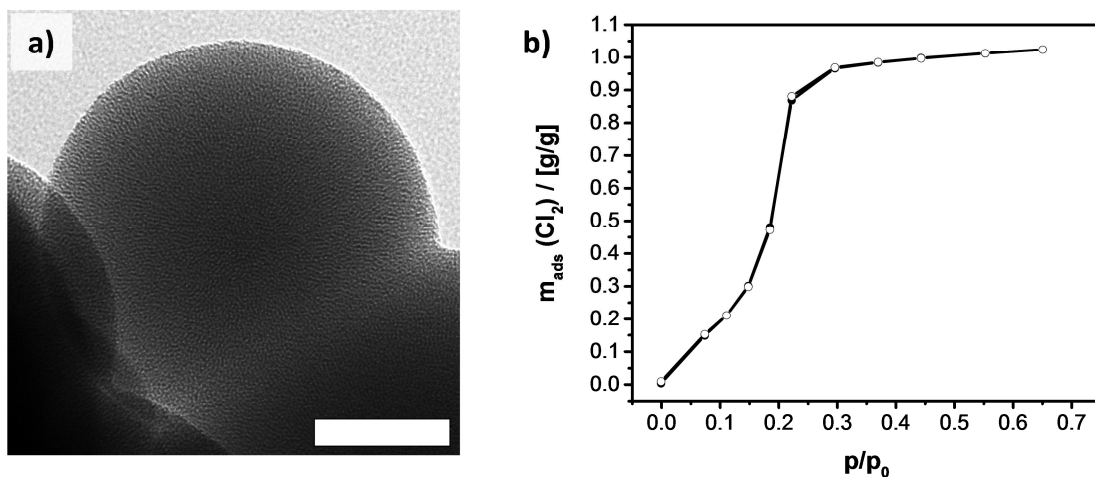


Abbildung 4.2.26 - a) TEM-Aufnahme der Silikatnanopartikel (Scalebar: 100 nm). b) Adsorptionsisotherme (gefüllte Kreise) und Desorptionsisotherme (ungefüllte Kreise) von Chlor an den Silikatnanopartikeln aus a) (dynamische Messung bei  $-26^\circ\text{C}$ ).

Wird die beschriebene Synthese analog zur Literatur durchgeführt, können die gewünschten porösen Partikel erhalten werden. In TEM-Aufnahmen ist die poröse Mikrostruktur der Partikel mit wurmförmigen Poren gut zu erkennen, wie in Abbildung 4.2.26 a für ein Material gezeigt. Über SAXS-Messungen kann die wurmförmige Struktur der Poren mit einer

Periodizität von 3.2 nm bestätigt werden. Das gezeigte Material weist Poren mit Durchmesser  $d_p = 2.4$  nm und einem Gesamtporenvolumen  $V_p = 0.70$  cm<sup>3</sup>/g auf. Somit sind für dieses Material vergleichbare Adsorptionsbedingungen zu den obigen Materialien zu erwarten. Entsprechend der Kelvin-Gleichung sollte hierbei die Kapillarkondensation bei einem relativen Druck von  $p/p_0 \sim 0.15 - 0.18$  auftreten. Analog zu den obigen Materialien liegt diese für reale Messungen mit Chlor etwas höher bei  $p/p_0 \sim 0.21$  (Abbildung 4.2.26 b). Mit dem vorliegenden Porenvolumen ist hierbei eine Gesamtadsorptionskapazität von bis zu 1.09 g/g theoretisch möglich (mit  $\rho_{\text{chlor}} = 1.56$  g/cm<sup>3</sup>, -35°C). Experimentell wird bei  $p/p_0 = 0.65$  eine Kapazität von 1.02 g/g beobachtet (T = -26°C). Bei einer für diese Bedingungen erwarteten Kapazität von 1.01 g/g ( $V_p = 0.66$  cm<sup>3</sup>/g,  $\rho_{\text{chlor}} = 1.53$  g/cm<sup>3</sup>, -26°C) stellt dies erneut eine hervorragende Übereinstimmung mit der theoretischen Berechnung dar.

Das vorgestellte Material weist damit bereits zu den obigen Materialien (Abschnitt 4.2.3.A) vergleichbare Bedingungen und Kapazität für die Adsorption von Chlor auf. Allerdings werden die guten Werte des optimierten Materials von den synthetisierten Partikeln nicht erreicht. Aus diesem Grund sollen die Strukturparameter der porösen Partikel entsprechend dem obigen Vorgehen optimiert

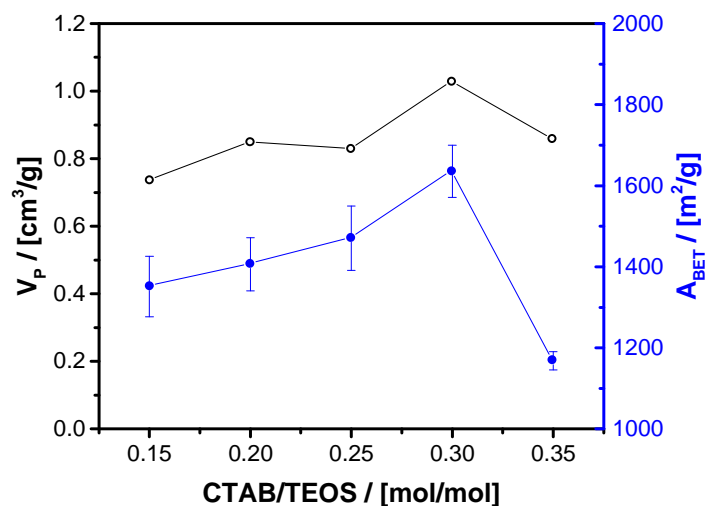


Abbildung 4.2.27 - Verlauf der inneren Oberfläche ( $A_{\text{BET}}$ , blau, gefüllte Kreise) und des Porenvolumens ( $V_p$ , schwarz, ungefüllte Kreise) in Abhängigkeit vom Verhältnis CTAB zu TEOS.

werden. Unter Berücksichtigung des oben beschriebenen Mechanismus der Partikelbildung spielen die Verhältnisse der eingesetzten Edukte wieder eine wichtige Rolle für die poröse Mikrostruktur der gebildeten Partikel. Analog zum obigen Vorgehen ist es daher vielversprechend, die Struktur der Partikel über Anpassung des CTAB/TEOS-Verhältnisses zu optimieren. Abbildung 4.2.27 zeigt die innere Oberfläche und das Porenvolumen der Materialien aus Synthese mit unterschiedlichen CTAB/TEOS-Verhältnissen.

Die experimentellen Daten bestätigen, dass ein signifikanter Einfluss des CTAB/TEOS-Verhältnisses auf die Struktur der Materialien vorliegt. Dabei kann für ein Verhältnis von

$n(\text{CATB})/n(\text{TEOS}) = 0.3$  ein Maximum der inneren Oberfläche ( $A_{\text{BET}} = 1636 \pm 64 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und des Porenvolumens ( $V_{\text{P}} = 1.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) beobachtet werden. Die Porengrößen in den Materialien werden hingegen kaum beeinflusst und betragen  $2.2 \text{ nm} \leq d_{\text{P}} \leq 2.4 \text{ nm}$ . Für dieses optimierte Material ist damit unter unveränderten Bedingungen eine theoretische Adsorptionskapazität von bis zu  $1.61 \text{ g/g}$  möglich (mit  $\rho_{\text{Chlor}} = 1.56 \text{ g/cm}^3$ ,  $-35^\circ\text{C}$ ). Eine experimentelle Untersuchung der Chloradsorption an diesem Material unter bestimmten Bedingungen ergibt in diesem Fall eine Abweichung von der theoretischen Erwartung. Während unter den gewählten Bedingungen eine Beladung von  $1.48 \text{ g/g}$  zu erwarten wäre ( $p/p_0 = 0.93$ ,  $V_{\text{P}} = 1.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $\rho_{\text{Chlor}} = 1.47 \text{ g/cm}^3$ ,  $0^\circ\text{C}$ ), kann experimentell nur eine Beladung von  $1.23 \text{ g/g}$  beobachtet werden. Dies könnte darauf hindeuten, dass die bis hier angewandten Näherungen bei hoher Chlorbeladung des Materials von deutlich mehr als  $1.1 \text{ g}_{\text{Chlor}}/\text{g}_{\text{Material}}$  eine schlechtere Beschreibung des Systems liefern. Dementsprechend könnte die theoretisch mögliche Adsorptionskapazität von bis zu  $1.61 \text{ g/g}$  unter realen Bedingungen nicht ganz erreicht werden.

Vergleicht man die auf Basis der vorliegenden Porenvolumina bestimmten maximal möglichen Adsorptionskapazitäten, erreicht das Material in Partikelform mit  $1.61 \text{ g/g}$  nicht ganz die Kapazität des obigen optimierten Materials ( $1.87 \text{ g/g}$ ,  $V_{\text{P}} = 1.20 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $\rho_{\text{Chlor}} = 1.56 \text{ g/cm}^3$ ,  $-35^\circ\text{C}$ ), liegt jedoch über den in diesem Abschnitt zuerst vorgestellten Materialien mit zusätzlichen größeren Poren ( $\leq 1.19 \text{ g/g}$ ,  $V_{\text{P}} \leq 0.76 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $\rho_{\text{Chlor}} = 1.56 \text{ g/cm}^3$ ,  $-35^\circ\text{C}$ )).

Eine weitere Möglichkeit, um poröse Silikatnanopartikel mit vergleichbarer Porengröße, hoher innerer Oberfläche sowie großem Porenvolumen herzustellen, ist eine modifizierte Form der obigen Partikelsynthese. Hierzu ist in der Literatur beschrieben, dass bei Verwendung von Triethanolamin (TEA) als Base anstelle von wässrigem Ammoniak kleine hochporöse Nanopartikel erhalten werden können. Hierbei spielen unter anderem die chelatisierenden Eigenschaften von TEA eine Rolle für die gebildete Materialmorphologie.<sup>[57a]</sup>

Wird die Synthese unter geeigneten Reaktionsbedingungen analog zur Literatur durchgeführt, können die erwünschten porösen Partikel als Produkt erhalten werden (Abbildung 4.2.28). Die Partikel weisen einen Durchmesser von etwa  $D \sim 40 - 70 \text{ nm}$  auf und besitzen wurmförmige Poren, die in der Untersuchung über SAXS eine Periodizität von  $4.6 \text{ nm}$  aufweisen. Der Porendurchmesser beträgt  $d_{\text{P}} = 2.8 \text{ nm}$  und ist damit etwas größer als für die bereits

betrachteten Partikel, liegt aber im Bereich der Porengrößen der zu Beginn optimierten CTAB-templatierten Materialien. Die innere Oberfläche weist dabei einen Wert von  $A_{\text{BET}} = 1396 \pm 6 \text{ m}^2/\text{g}$  auf und übersteigt damit die in der Literatur für diese Synthese angegebenen Werte von bis zu  $1154 \text{ m}^2/\text{g}$ .<sup>[57a]</sup> Bei der Messung der  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen ist für hohe relative Drücke ( $p/p_0 \geq 0.85$ ) erhebliche Adsorption zu beobachten (siehe Abbildung 4.2.28 c)), die auf Zwischenpartikelkondensation aufgrund der geringen Partikelgrößen zurückgeführt werden kann. Dies spiegelt sich auch in der daraus errechneten Porengrößenverteilung wider, wobei die Partikelzwischenräume als Poren mit  $d_p > 10 \text{ nm}$  in der Verteilung enthalten sind.

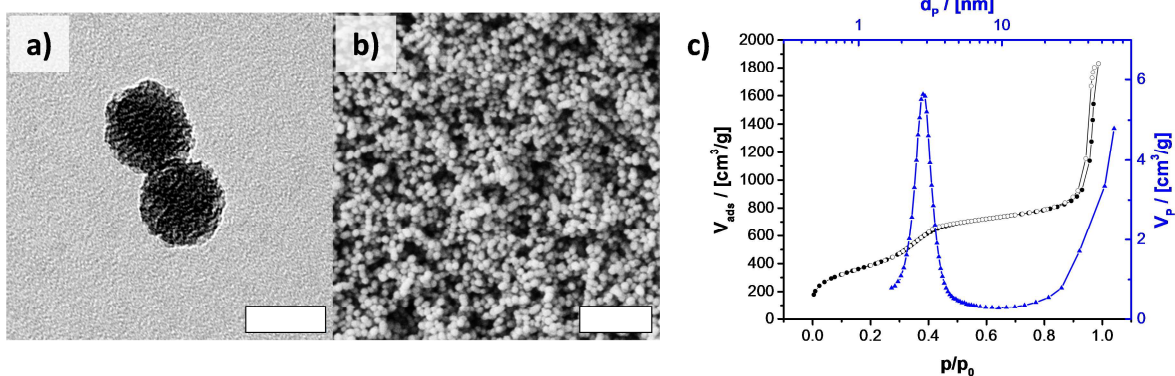


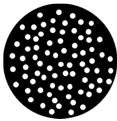

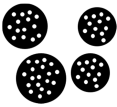

Abbildung 4.2.28 - a) TEM-Aufnahme (Scalebar: 50 nm), b) SEM-Aufnahme (Scalebar: 500 nm) und c)  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen (Adsorption: schwarz, gefüllte Kreise; Desorption: schwarz, ungefüllte Kreise) sowie zugehörige Porengrößenverteilung (blau, Dreiecke) der Silikatnanopartikel aus alternativer Syntheseroute unter Verwendung von Triethanolamin (TEA) als Base.

Zur Evaluierung der Adsorptionskapazität nur innerhalb der Partikel muss daher das Porenvolumen bei  $p/p_0 \leq 0.85$  herangezogen werden. Für den dort beobachteten Wert von  $V_p = 1.25 \text{ cm}^3/\text{g}$  ergibt sich eine theoretisch mögliche Kapazität von  $1.95 \text{ g/g}$  ( $\rho_{\text{Chlor}} = 1.56 \text{ g/cm}^3$ ,  $-35^\circ\text{C}$ ). Die experimentelle Überprüfung der Adsorption von Chlor am Material zeigt hier entsprechend des vorhergehend diskutierten Materials eine Abweichung zwischen theoretisch erwarteter Adsorption und den experimentellen Werten. Unter bestimmten Bedingungen wird bei einer erwarteten Beladung von  $1.84 \text{ g/g}$  ( $p/p_0 = 0.85$ ,  $V_p = 1.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $\rho_{\text{Chlor}} = 1.47 \text{ g/cm}^3$ ,  $0^\circ\text{C}$ ) ein experimenteller Wert von  $1.28 \text{ g/g}$  beobachtet. Diese Beobachtung stützt die obige Vermutung, dass die getroffenen Näherungen unter hohen Chlorbeladungen von Materialien eine schlechtere Beschreibung des realen Systems darstellen. Entsprechend könnte für diese Materialien die theoretisch mögliche Kapazität von  $1.95 \text{ g/g}$  nicht ganz erreicht werden. Abseits dieser Abweichungen folgt jedoch, dass das

Material selbst unter Nichtberücksichtigung der Zwischenpartikelkondensation eine höhere theoretische Adsorptionskapazität als alle anderen bis hier vorgestellten Materialien aufweist. In Übereinstimmung dazu liegen auch die experimentell beobachteten Werte der Adsorption von Chlor an diesem Material über den Werten der anderen Materialien.

Um die bis hierhin genauer diskutierten Materialien vergleichen zu können, ist in Tabelle 4.10 eine Zusammenfassung der Materialien gegeben. Dort sind die Porenvolumina und die daraus errechneten maximalen Adsorptionskapazitäten für das optimierte CTAB-templatierte Material aus Abschnitt 4.2.3.A, das daraus abgeleitete Material mit zusätzlichen Transportporen, die vorgestellten porösen Silikatnanopartikel sowie die alternativen kleineren Silikatpartikel aus der Katalyse mit TEA aufgeführt. Für die einzelnen Materialien sind zudem die Porengrößen der Speicherporen und die entsprechend der Kelvin-Gleichung zu erwartenden relativen Drücke für die Kapillarkondensation eingetragen.

Tabelle 4.10 - Überblick über die vorgestellten geeignetsten Materialien zur Adsorption von Chlor: Optimiertes CTAB-templatiertes Material aus Abschnitt 4.2.3.A (Eintrag 1), Material mit zusätzlichen Transportporen (Eintrag 2), poröse Partikel (Eintrag 3) sowie kleinere Partikel über alternative Synthese mit TEA als Base (Eintrag 4) aus Abschnitt 4.2.3.B.

Eintrag	1	2	3	4
Mikrostruktur	Speicherporen	Speicher- und Transportporen	Poröse Partikel	Kleinere poröse Partikel
Schematische Morphologie				
$V_P$ / [cm <sup>3</sup> /g]	1.20	≤ 0.76	1.03	1.25 <sup>d)</sup>
theor. max. Kapazität / [g/g] <sup>a)</sup>	1.87	≤ 1.19	1.61	1.95
$d_P$ / [nm] <sup>b)</sup>	2.8	2.8 - 3.1	2.3	2.8
theor. $p/p_0$ <sup>c)</sup>	0.20 - 0.25	0.20 - 0.27	0.13 – 0.18	0.20 - 0.25

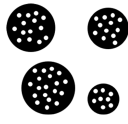
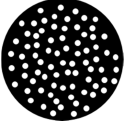

<sup>a)</sup> Berechnet aus  $V_P$  mit  $\rho_{\text{Chlor}} = 1.56 \text{ g/cm}^3$ ,  $-35^\circ\text{C}$ . <sup>b)</sup> Porengröße der kleinen Speicherporen. <sup>c)</sup> Relativer Druck für Kapillarkondensation entsprechend Kelvin-Gleichung. <sup>d)</sup> Für  $p/p_0 \leq 0.85$ .

Aus dem direkten Vergleich ist nochmals deutlich zu erkennen, dass die Materialien in Form poröser Nanopartikel (Eintrag 3 und 4) in Bezug auf Adsorptionskapazitäten und -bedingungen vergleichbare Eigenschaften zum optimierten Ausgangsmaterial (Eintrag 1) zeigen.

Bis hierhin wurde in diesem Abschnitt die Anpassung der porösen Mikrostruktur der Materialien für eine bessere Zugänglichkeit der Poren verfolgt. Da nun mehrere Materialien mit unterschiedlichen Strukturen zugänglich sind, kann im nächsten Schritt die Untersuchung der Kinetiken für Chloradsorption und -desorption folgen. Hiermit soll geklärt werden, inwiefern der erwartete Einfluss der Porenstruktur auf die Kinetiken experimentell nachvollzogen werden kann.

Um diesen Zusammenhang systematisch zu untersuchen, soll auf die in Tabelle 4.11 aufgelisteten Materialien zurückgegriffen werden. Es handelt sich dabei um CTAB-templatierte Nanopartikel (Material 1), ein CTAB-templatiertes Material aus Abschnitt 4.2.3.A (Material 2), sowie ein SBA-15-Material (Material 3). In der genannten Reihenfolge der Materialien

Tabelle 4.11 - Überblick über die hinsichtlich Adsorptions- und Desorptionskinetik von Chlor untersuchten Materialien mit unterschiedlichen Partikelgrößen ( $D$ ).

	Material 1	Material 2	Material 3
	Poröse Nanopartikel	MCM-41 Material	SBA-15 Material
Schematische Morphologie:			
$D$ / [ $\mu\text{m}$ ]	0.1 - 0.8	0.3 - 1.0	1.0 - 1.5
$d_p$ / [nm]	$2.3 \pm 0.5$	$2.5 \pm 0.3$	$6.6 \pm 1.0$

nehmen die Partikelgrößen  $D$  der Materialpartikel zu, sodass aufgrund der schlechteren Porenzugänglichkeit langsamere Kinetiken zu erwarten sind.

Vergleicht man nun die gemessenen zeitabhängigen Adsorptionen von Material 1 und Material 2, so sind nur kleine Unterschiede zu erkennen (Abbildung 4.2.29 a). Dabei ist die Beladung des Materials 1 mit den im Vergleich etwas kleineren Materialpartikeln geringfügig schneller, was zur beschriebenen Erwartung passt. Allerdings muss bei dieser Betrachtung berücksichtigt werden, dass für beide Materialien die Beladung innerhalb von weniger als 18 min vollständig abläuft. Entsprechend der in Abschnitt 4.2.2.B diskutierten Grenzen der Zuverlässigkeit der Messmethode aufgrund der nötigen Homogenisierung der Gasatmosphäre kann diese Beobachtung höchstens als Tendenz gesehen werden.

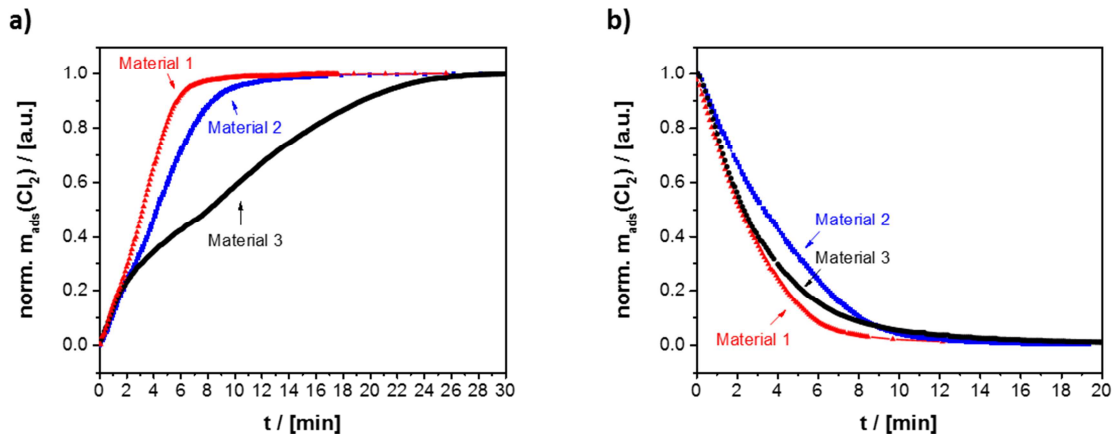


Abbildung 4.2.29 - a) Zeitabhängige relative Chlorbeladung der in Tabelle 4.11 aufgeführten Materialien 1 (rot, Dreiecke), 2 (blau, Vierecke) und 3 (schwarz, Kreise) für den Fall der Adsorption. b) Zeitabhängige relative Chlorbeladung der in Tabelle 4.11 aufgeführten Materialien 1 (rot, Dreiecke), 2 (blau, Vierecke) und 3 (schwarz, Kreise) für den Fall der Desorption.

Für ein Material mit nochmals größeren Partikeln (Material 3,  $D > 1 \mu\text{m}$ ) wird jedoch eine erheblich langsamere Kinetik für die Beladung beobachtet. Da hierbei die vollständige Beladung des Materials mit ca. 30 min deutlich länger dauert als die vollständige Gashomogenisierung in der Apparatur (18 min), ist der Vergleich zwischen den Materialien 1 und 2 sowie dem Material 3 aussagekräftig. Das Vorliegen des Materials in Form von größeren Partikeln führt damit zu einer verlangsamten Kinetik und bestätigt die theoretische Erwartung. Aufgrund dieser Beobachtung ist zu vermuten, dass die beobachtete Tendenz einer schnelleren Beladung des Materials 1 im Vergleich zum Material 2 auf einem realen Unterschied der Kinetiken beruht.

Im Fall der Chlor-Desorption von den Materialien 1 bis 3 kann nur ein geringer Unterschied der Kinetiken beobachtet werden (Abbildung 4.2.29 b). Allerdings zeigt sich, dass für das Material mit der kleinsten Partikelgröße (Material 1) die schnellste Desorption auftritt. Da sich die vollständige Desorption für alle Materialien in Zeiträumen von 10 bis 20 min abspielt, ist sie langsamer als die in diesem Fall vorliegende Zeit für die Gashomogenisierung (4 min). Dementsprechend kann diese Folgerung als aussagekräftig eingeordnet werden.

Aus den Beobachtungen folgt damit, dass eine kleinere Partikelgröße der Materialien zu schnellerer Chloradsorption und -desorption an porösen Materialien führt, was somit der beschriebenen Erwartung entspricht. Da sowohl für das Material 1 als auch das Material 2 Zeiträume von unter 10 bis 20 min für vollständige Adsorption bzw. Desorption beobachtet

werden, ist es folglich für schnelle Kinetiken ausreichend, wenn die Partikelgröße  $D < 1 \mu\text{m}$  beträgt. Dementsprechend sind neben den Nanopartikeln auch die Materialien aus Abschnitt 4.2.3.A für eine praktische Anwendung von Interesse.

Neben den in diesem Abschnitt vorgestellten Möglichkeiten zur Synthese von Materialien mit gleichzeitigem Vorliegen von Transportporen und Speicherporen gibt es dazu noch weitere vorstellbare Zugänge. Im Abschnitt 4.2.3.A wurde bereits kurz auf poröse Silikatmaterialien eingegangen, die unter Ausnutzung einer spinodalen Entmischung während der Synthese eine bimodale Porengrößenverteilung aufweisen. Für die hier gewünschte Anwendung sind zwar die dabei erhaltenen kleinen Poren zu groß, die Porengrößen könnten aber durch eine Anpassung der Synthese entsprechend eingestellt werden. Hierzu könnten beispielsweise andere Template eingesetzt werden. Einen weiteren Zugang zu porösen Silikaten mit einer bimodalen Porengrößenverteilung könnte die Verwendung von entfernbaren Nanopartikeln als zweites Templat in einer Materialsynthese darstellen. Hierfür kommen beispielsweise Polystyrolpartikel in Frage, die sich über Kalzination oder Extraktion mit Aceton entfernen lassen und zudem in vielen Größen mit geringer Polydispersität zugänglich sind.

#### 4.2.4 Chemische Anpassung von Material oder Materialoberfläche für optimierte Adsorption von Chlor

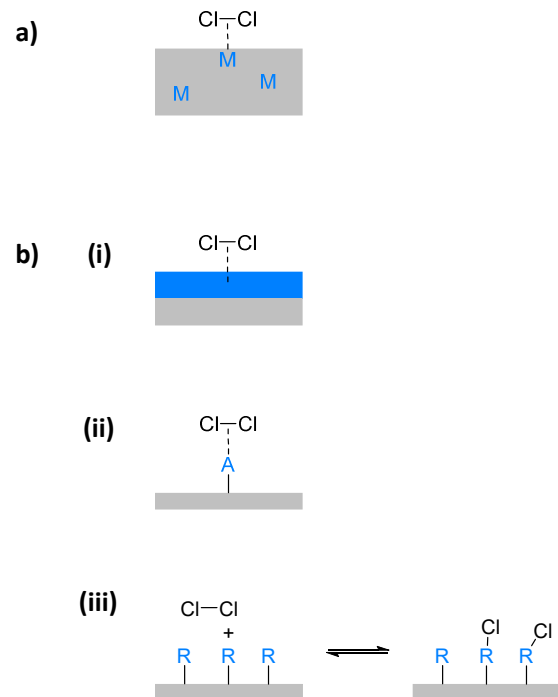
Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, wie sich die Adsorption von Chlor an porösen Materialien über gezielte Anpassung der porösen Mikrostruktur optimieren lässt. Hierzu wurde zunächst identifiziert, welche Strukturparameter einen signifikanten Einfluss auf die einzelnen Prozesse der Adsorption besitzen (Mono- und Multilagenadsorption, sowie Kapillarkondensation). Anschließend wurden die identifizierten Parameter Porengröße  $d_p$ , innere Oberfläche  $A_{\text{BET}}$ , Porenvolumen  $V_p$  und Porenzugänglichkeit sukzessive optimiert. Für den Prozess der Mono- und Multilagenadsorption spielt die Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Materialoberfläche eine zentrale Rolle. Dabei ist nicht nur entscheidend wie groß die Fläche ist, auf der sich die Wechselwirkung abspielen kann (also die innere Oberfläche), sondern auch die Stärke der Wechselwirkung. Diese wird von den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Adsorptivs und der Materialoberfläche bestimmt. Durch eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Materialoberfläche kann somit die Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Material beeinflusst werden, was wiederum Auswirkungen auf die Mono- und Multilagenadsorption mit sich bringt.

In diesem Abschnitt soll der beschriebene Zusammenhang ausgenutzt werden, um die Wechselwirkung zwischen Chlor als Adsorptiv und den porösen Materialien zu erhöhen. Dadurch sollte eine erhöhte Mono- und Multilagenadsorption auftreten, die somit eine vermehrte Chloradsorption bei niedrigen relativen Drücken ermöglichen würde.

Es gibt zwei grundsätzliche Möglichkeiten um die Materialoberfläche chemisch zu verändern, sodass stärkere Wechselwirkungen zwischen Chlor und der Oberfläche möglich werden. Zum einen kann das Material an sich chemisch verändert werden. Durch die Einführung von Lewis-aziden Zentren wie Titan-, Aluminium-, Zirkonium- oder Boratomen in das Materialgerüst würden Lewis-Säure/Lewis-Base-Wechselwirkungen zwischen den Zentren und Chlor die Wechselwirkungsenthalpie zwischen Adsorptiv und Oberfläche erhöhen (Schema 4.20 a). Zum anderen ist die Modifizierung nur der Materialoberfläche möglich (Schema 4.20 b). Dies kann einerseits durch Aufbringen eines dünnen Films an Material

mit Lewis-aziden Zentren erreicht werden, was wieder Lewis-Säure/Lewis-Base-Wechselwirkung erlauben würde. Andererseits könnten unterschiedliche funktionelle Gruppen auf die Oberfläche gebunden werden, die je nach Eigenschaften durch Komplexierung entsprechend HSAB-Konzept (hard and soft acids and bases) oder reversible Reaktion zu verstärkter Chloradsorption führen könnten.

An den aufgeführten Möglichkeiten zur Erhöhung der Wechselwirkung zwischen Chlor und Material gilt es nun eine Bewertung vorzunehmen, um den vielversprechendsten Ansatz zu verfolgen. Betrachtet man den Ansatz über die Anbringung funktioneller Reste auf der Materialoberfläche, so ist die kovalente Bindung von Chlor über eine reversible Reaktion (Chemisorption) mit der größten Wechselwirkung zwischen Chlor und Material verbunden.



Schema 4.20 - Möglichkeiten zur Erhöhung der Wechselwirkung zwischen Chlor und der Materialoberfläche. a) Einführung von Lewis-aziden Zentren (M) in die Materialstruktur. b) Modifizierung der Materialoberfläche durch (i) Aufbringen einer Lewis-aziden Materialschicht, (ii) Immobilisierung Lewis-azider Gruppen (A), (iii) Immobilisierung funktioneller Gruppen (R), welche eine reversible Reaktion mit Chlor erlauben.

Allerdings wird für die Wiederfreisetzung des Chlors über Rückreaktion signifikant Energie benötigt. Für einen praktischen Einsatz erscheint die Chemisorption daher eher ungeeignet. Eine Wechselwirkung von Chlor mit dem Material über Lewis-Säure/Lewis-Base-Wechselwirkungen unter Ausbildung einer Koordinationsverbindung entsprechend dem HSAB-Konzept ist enthalpisch als günstiger einzustufen.

Neben der Stärke der Wechselwirkung muss allerdings auch der Aspekt der Materialstabilität berücksichtigt werden. Es ist zu erwarten, dass auf die Materialoberfläche aufgebrachte funktionelle Gruppen durch das chemisch hochreaktive Chlor angegriffen werden können. Aus diesem Blickwinkel erscheint es praktikabler, entweder das Materialnetzwerk zu modifizieren, oder eine Fremdmaterialschicht mit Lewis-aziden Zentren auf die Oberfläche aufzubringen. Trotzdem besteht auch bei diesen Ansätzen die Möglichkeit, dass die entsprechenden Materialien gegenüber Chlor keine ausreichende Stabilität zeigen. Vor diesem Hintergrund sei aber auf die Ergebnisse in Abschnitt 4.2.1 verwiesen, wobei Titandioxid in überwiegend Rutil-Modifikation eine hohe Stabilität gegenüber Chlor zeigte. Daher könnten sich in porösem Siliziumdioxid aufgebrachte Schichten aus Titandioxid oder Titan-dotierte Siliziumdioxidmaterialien als durchaus stabil erweisen. Im Weiteren werden daher diese beiden genannten Ansätze verfolgt.

#### *4.2.4.A Poröse Silizium-/Titan-Mischoxide für die Adsorption von Chlor*

In diesem Abschnitt soll die Einführung von Lewis-aziden Atomen in die porösen Silikatmaterialien aus den vorherigen Abschnitten verfolgt werden. Um Fremdatome in ein Material einzubringen, gibt es zwei grundlegende Herangehensweisen: Entweder können die Fremdatome durch Modifizierung eines vorher synthetisierten Materials nachträglich eingebracht werden. Ein prominentes Beispiel für das Einführen von Fremdatomen in einen Festkörper ist die Dotierung von elementarem Silizium unter Verwendung von Phosphin oder Diboran.<sup>[150]</sup> Andererseits können die Fremdatome auch direkt bei der Synthese des Materials bzw. Festkörpers eingebracht werden. Da die zweite Methode eine homogenere Verteilung sowie bessere Kontrolle des Dotiergrades erlaubt, wird diese im Folgenden verwendet.

Als entsprechendes Ausgangsmaterial sollen hier zunächst die in Abschnitt 4.2.3.B vorgestellten Silikatnanopartikel aus dem modifizierten Stöberprozess dienen (siehe auch Abbildung 4.2.26 und Abbildung 4.2.27).

Ersetzt man in der Synthese der Partikel bis zu einem bestimmten Anteil die Silikatquelle (TEOS) durch eine Titanquelle, in diesem Fall Tetraisopropoxytitan ( $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ , ein gängiger Präkursor für  $\text{TiO}_2$ ), können vergleichbare Partikel zu den reinen Silikatpartikeln erhalten werden. Bei steigenden Anteilen an  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  bis zu 3.5 mol-%, ist eine Veränderung der porösen Mikrostruktur der Partikel zu beobachten, was sich in einer steigenden inneren Oberfläche widerspiegelt (Abbildung 4.2.30 a). Oberhalb eines Stoffmengenanteils von 3.5 mol-%  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  tritt die Bildung einer zweiten Phase auf. Aus ortsaufgelösten Untersuchungen mittels EDX-Linienscan kann geschlossen werden, dass das Titan nicht homogen in den gebildeten Materialien verteilt ist (Abbildung 4.2.30 b).

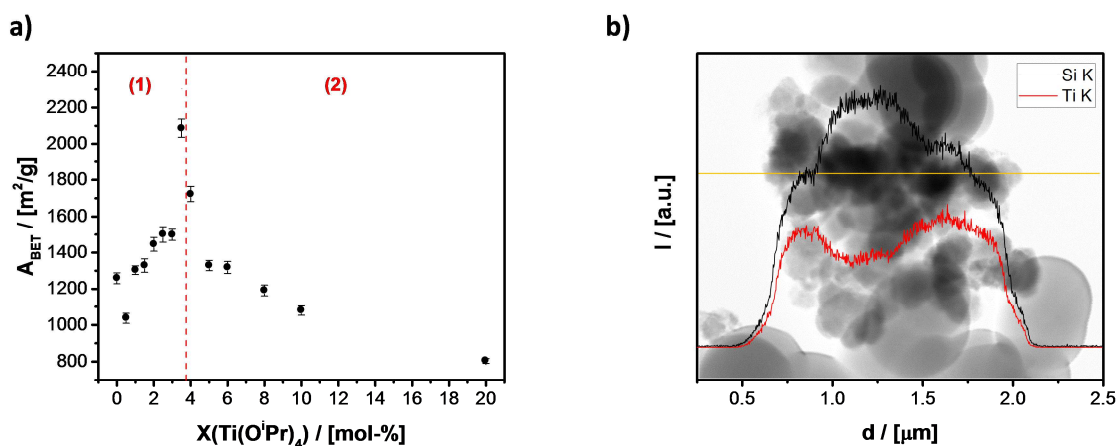


Abbildung 4.2.30 - a) Innere Oberfläche  $A_{\text{BET}}$  von Materialien in Korrelation zum verwendeten Anteil  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  bei der Materialsynthese. Oberhalb von 3.5 mol-% wird die Bildung einer zweiten Phase beobachtet (2). b) Ortsaufgelöste relative Konzentration an Silizium und Titan (EDX-Linienscan) in der gezeigten Probe (TEM-Aufnahme) mit 20 mol-%  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ .

Die verwendete Ti-Quelle greift folglich aufgrund ihrer zu TEOS unterschiedlichen Eigenschaften direkt in den Mechanismus der Partikelbildung ein und führt zu inhomogenen Produkten. Dies lässt sich mit den verschiedenen Kinetiken für Hydrolyse und Kondensation von TEOS und  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  erklären. Der  $\text{TiO}_2$ -Präkursor hydrolysiert und kondensiert unter gleichen Bedingungen sehr viel schneller als TEOS. Bei der Materialsynthese führt dies dazu, dass während der Strukturbildung und den Kondensationsprozessen kein zeitlich konstantes Verhältnis an hydrolysierten Spezies von  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  und TEOS entsprechend den eingesetzten Äquivalenten vorliegt. Daraus resultiert ein strukturell und chemisch inhomogenes Material.

Konsequenterweise muss für die Synthese strukturell definierter homogener Mischoxide daher das Ziel verfolgt werden, die Kinetiken der Silikatquelle und der verwendeten Titandioxidquelle zu harmonisieren. In der Literatur wurde diskutiert, dass die Raten für

Hydrolyse und Kondensation von Alkoxy-Präkursoren durch chelatisierende Polyalkohole verlangsamt und kontrolliert werden können. Durch die Verwendung von unter anderem Triethanolamin (TEA) können so über Co-Kondensation  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  und TEOS Mischoxide erhalten werden. Über diese so genannte Atran-Route sind Mischoxide auch in poröser Form zugänglich.<sup>[54, 151]</sup> Da das  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  schneller hydrolysiert, wirkt sich die Verlangsamung vorrangig auf diese hydrolysierten Spezies aus, was zu einer Annäherung der Kinetiken beider Präkursoren führt. Neben der Harmonisierung von Kinetiken können die chelatisierenden Eigenschaften von TEA zudem ausgenutzt werden, um unter geeigneten Reaktionsbedingungen hochporöse Silikatnanopartikel herzustellen, wie bereits in Abschnitt 4.2.3.B gezeigt.

Vor diesem Hintergrund soll nun die Synthese der in Abschnitt 4.2.3.B gezeigten Siliziumdioxidnanopartikel als Basis für die Synthese von hochporösen Si-/Ti-Mischoxidnanopartikeln dienen.

Werden in der Synthese dieser Partikel definierte Anteile der Silikatquelle TEOS durch  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  ersetzt, können die erwünschten porösen Nanopartikel erhalten werden. Bei Anteilen an  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  von bis zu 10 mol-% sind die gebildeten Partikel etwas größer als die reinen Silikatpartikel (Durchmesser zwischen 30 - 150 nm). Sie weisen dieselbe hochporöse Struktur mit wurmförmigen Poren auf, wie in TEM-Aufnahmen zu erkennen ist (Abbildung 4.2.31). Genauso wie die Periodizität der Poren mit 4.6 nm bleibt die Porengröße

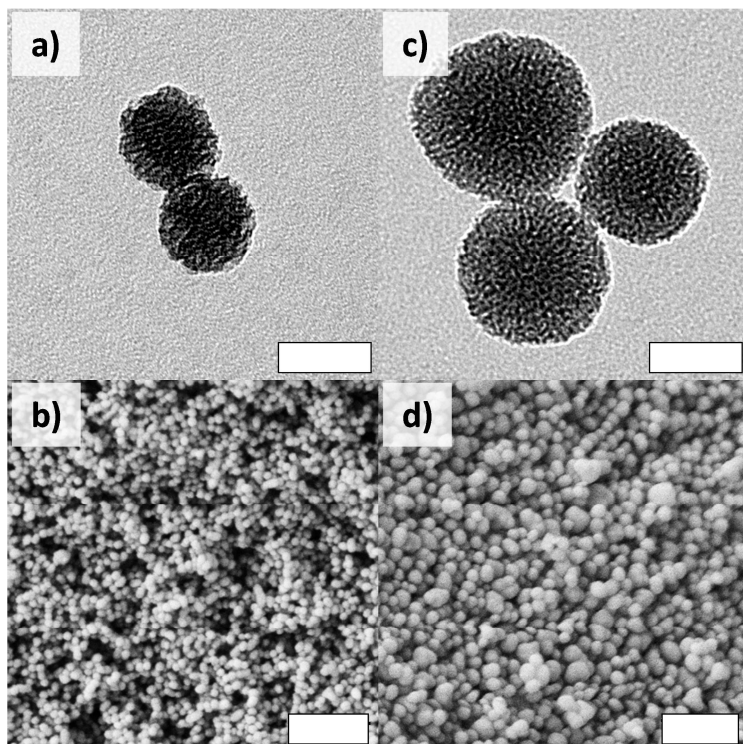


Abbildung 4.2.31 - a) TEM-Aufnahme und b) SEM-Aufnahme des Materials unter Verwendung von 0 mol-%  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ . c) TEM-Aufnahme und d) SEM-Aufnahme des Materials unter Verwendung von 10 mol-%  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ . (TEM-Scalebars: 50 nm; SEM-Scalebars: 500 nm)

nahezu unverändert und liegt für alle Materialien bei  $2.8 \text{ nm} \leq d_p \leq 2.9 \text{ nm}$ . Dementsprechend beträgt die Dicke der Porenwände für alle Materialien 1.7 - 1.8 nm. Die Porenvolumina ( $V_p$ )

sind etwas kleiner als für das reine Silikatmaterial und liegen zwischen  $0.79$  und  $0.94 \text{ cm}^3/\text{g}$ , folgen dabei aber keinem erkennbaren Trend. Analog verhält es sich mit den inneren Oberflächen ( $A_{\text{BET}}$ ), die zwischen  $1000 \pm 5$  und  $1234 \pm 10.8 \text{ m}^2/\text{g}$  betragen.

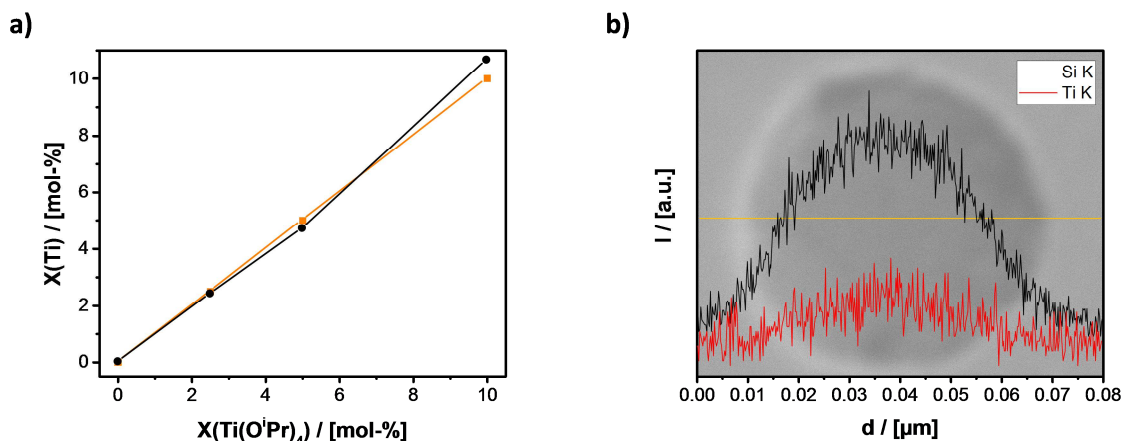


Abbildung 4.2.32 - a) Ti-Gehalte aus EDX-Spektroskopie verschiedener Materialien in Korrelation zum dem in der Synthese eingesetzten Anteil an Ti-Präkursor  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  (schwarz, Kreise) und theoretisch zu erwartende Anteile (orange, Quadrate). b) Ortsaufgelöste relative Konzentration an Silizium und Titan (EDX-Linienscan) im gezeigten Partikel (TEM-Aufnahme) des Materials mit 10.7 mol-% Ti-Gehalt.

Der Titangehalt der Partikel kann per EDX-Spektroskopie untersucht werden. Hierbei ergeben sich zwischen den experimentellen Werten und den anhand der eingesetzten Äquivalente zu erwartenden Gehalten gute Übereinstimmungen (siehe Abbildung 4.2.32 a). Um die Verteilung der Titanatome im Material zu untersuchen, können EDX-Linienscans aufgenommen werden. Abbildung 4.2.32 b zeigt die gemessene lokale Häufigkeit für Silizium und Titan in Korrelation zur entsprechenden Position auf einer TEM-Aufnahme des Materials mit 10.7 mol-% Titangehalt. Da die lokalen Verteilungen der Elemente dasselbe Profil aufweisen und dabei die räumliche Ausdehnung des sphärischen Partikels in Richtung des Elektronenstrahls abbilden, kann auf eine homogene Verteilung beider Elemente im Partikel geschlossen werden. Diese Beobachtung wird dadurch gestützt, dass bei Untersuchung der Materialien über PXRD keine Reflexe für kristallines  $\text{TiO}_2$  auftreten. Die Bildung von separierten kristallinen  $\text{TiO}_2$ -Domänen kann damit ausgeschlossen werden.

In FT-IR-Spektren der Materialien lässt sich eine Schwingungsbande bei  $960 \text{ cm}^{-1}$  beobachten, die Si-O-Ti-Schwingungen zugeordnet werden kann (Abbildung 4.2.33).<sup>[152]</sup> Dies deutet auf eine homogene Verteilung der Titanatome im Material hin und steht damit im Einklang mit den oben diskutierten Beobachtungen aus den Untersuchungen mit ortsaufgelöster EDX-

Spektroskopie. Allerdings kann auf Basis der Ergebnisse nicht ausgeschlossen werden, dass geringe Anteile an amorphem  $\text{TiO}_2$  in den Materialien vorliegen könnten.

Vergleicht man die Chloradsorption an Materialien mit unterschiedlichen Titangehalten mit dem entsprechenden reinen

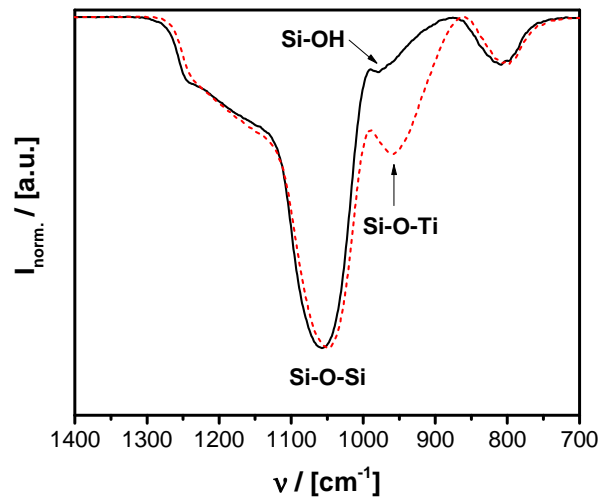


Abbildung 4.2.33 - FT-IR-Spektren der Materialien mit 0 mol-% Titangehalt (schwarz, durchgezogen) und 4.7 mol-% Titangehalt (rot, gestrichelt).

Silikatmaterial, ist gemäß der obigen Erläuterungen eine erhöhte Wechselwirkung zwischen Chlor und der Materialoberfläche zu erwarten. Dies sollte zu vermehrter Adsorption bei niedrigen relativen Drücken führen (vor Auftreten von Kapillarkondensation, bei den hier betrachteten Materialien also  $p/p_0 \leq 0.3$ ). Um einen Vergleich der Stärke der auftretenden Wechselwirkungen vornehmen zu können, sollen nun die jeweiligen Adsorptionseenthalpien für Chlor bestimmt werden.

Gemäß der Langmuir- und der BET-Theorie zur Adsorption auf Oberflächen geht die Wechselwirkungsstärke (und damit die Adsorptionseenthalpie) direkt in die adsorbierten Mengen an Adsorptiv ein. Dementsprechend ist eine Bestimmung der Adsorptionseenthalpie aus Adsorptionisothermen im für die BET-Theorie gültigen relativen Druckbereich möglich. Betrachtet man die linearisierte Form der BET-Gleichung (12), enthält diese die empirische Konstante  $c$ , welche die Wechselwirkungsstärke zwischen Adsorptiv und Oberfläche beschreibt. Sie ist entsprechend Gleichung (16) mit der Adsorptionseenthalpie  $\Delta_{Ad}H^\circ$  verknüpft. Durch Berechnung der Konstante  $c$  für den relativen Druckbereich mit  $p/p_0 < 0.2$  ist so die Adsorptionseenthalpie zugänglich.

$$\frac{p}{V \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_{\text{Mono}} \cdot c} + \frac{c - 1}{V_{\text{Mono}} \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (12)$$

$$\Delta_{Ad}H^\circ = \Delta_KH^\circ + RT \ln c \quad (16)$$

Für die Materialien mit Titangehalten von 0.0 mol-%, 4.7 mol-% und 10.7 mol-% sind die berechneten Ergebnisse für  $c$  und  $\Delta_{Ad}H^\circ$  in Tabelle 4.12 zusammengestellt. Für die Adsorption von Chlor an den Titan-haltigen Materialien werden Adsorptionenthalpien beobachtet, die betragsmäßig um etwa 0.5 kJ/mol größer ausfallen. Folglich ist die Wechselwirkung zwischen Chlor

Tabelle 4.12 - Konstanten  $c$  und Adsorptionenthalpien  $\Delta_{Ad}H^\circ$  für Chlor an Materialien mit unterschiedlichem Titangehalt, berechnet aus Adsorptionsisothermen ( $T = 0^\circ\text{C}$ ) über Verwendung der linearisierten BET-Gleichung. Des Weiteren sind die Porenvolumina  $V_p$  und jeweils beobachtete maximale Chloradsorptionskapazität  $V_{ads,max}(Cl_2)$  der Materialien angegeben.

Ti-Gehalt / [mol-%]	$c$	$\Delta_{ad}H^\circ /$ [kJ/mol] <sup>a)</sup>	$V_p /$ [cm <sup>3</sup> /g] <sup>b)</sup>	$m_{ads,max}(Cl_2) /$ [g/g] <sup>c)</sup>
0.0	10.41	-15.1	1.25	1.33 <sup>d)</sup>
4.7	7.77	-15.7	0.79	1.35 <sup>e)</sup>
10.7	8.18	-15.6	0.94	1.25 <sup>f)</sup>

<sup>a)</sup> Berechnet mit  $\Delta_{\kappa}H^\circ = -20.4$  kJ/mol.<sup>[153]</sup> <sup>b)</sup> Für  $p/p_0 \leq 0.85$ .  
<sup>c)</sup> Experimentell. <sup>d)</sup>  $p/p_0 = 0.91$ . <sup>e)</sup>  $p/p_0 = 0.94$ . <sup>f)</sup>  $p/p_0 = 0.92$ .

und den Titan-haltigen Materialien größer, als zwischen Chlor und dem reinen Silikatmaterial. Der Vergleich zwischen den Materialien mit unterschiedlichen Titangehalten zeigt allerdings, dass ab einem gewissen Titangehalt keine weitere Verstärkung der Wechselwirkung aufzutreten scheint.

Aufgrund der beobachteten stärkeren Wechselwirkung zwischen Chlor und den dotierten Materialien sollte im Vergleich zum reinen Silikatmaterial mehr Mono- und Multilagensorption auftreten. Ein direkter Vergleich der Isothermen in Form der adsorbierten Massen Chlor pro Masse Material ist dabei allerdings nicht aussagekräftig, da die Materialien zum einen wegen ihrer chemischen Zusammensetzung unterschiedliche Dichten aufweisen und zum anderen synthesebedingt unterschiedliche Porenvolumina pro Gewicht besitzen (Abbildung 4.2.34 a). Aussagekräftiger ist der Vergleich der jeweils adsorbierten Masse Chlor pro vorliegendem Porenvolumen. Werden die gemessenen Chloradsorptionsisothermen für den relevanten Druckbereich ( $p/p_0 < 0.35$ ) in der Form der jeweilig adsorbierten Chlormasse pro Porenvolumen ( $V_p$  aus  $N_2$ -Physisorption bei  $p/p_0 = 0.85$ ) über dem relativen Chlordruck aufgetragen, ergeben sich die in Abbildung 4.2.34 b dargestellten Verläufe.

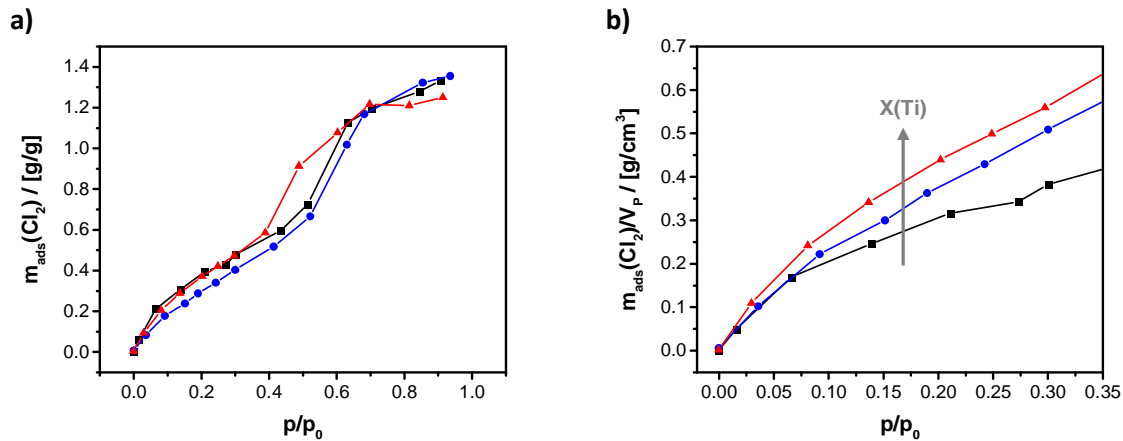


Abbildung 4.2.34 - a) Chloradsorptionsisothermen (0°C) für die Materialien mit Ti-Gehalten  $X(Ti)$  von 0 mol-% (schwarz, Quadrate), 4.7 mol-% (blau, Kreise) und 10.7 mol-% (rot, Dreiecke). b) Isothermen aus a), umgerechnet in die adsorbierte Masse Chlor pro absolutes Porenvolumen für den relativen Druckbereich mit Gültigkeit der BET-Theorie ( $p/p_0 \leq 0.3$ ).

Aus den Isothermen ist klar zu erkennen, dass bei zunehmendem Titangehalt der Materialien mehr Adsorption im Druckbereich  $p/p_0 < 0.35$  auftritt und somit eine vermehrte Mono- und Multilagenadsorption stattfindet. Dabei bleiben die für die Titan-haltigen Materialien experimentell beobachteten Gesamtadsorptionskapazitäten von bis 1.35 g/g (siehe Tabelle 4.12) vergleichbar zur beobachteten Kapazität des entsprechenden reinen Silikatmaterials mit 1.33 g/g.

Durch Untersuchung der Materialien nach der Exposition gegenüber Chlor in den Adsorptionsuntersuchungen lässt sich zeigen, dass die Materialstabilität durch das eingebrachte Titan verändert wird. Das Material mit einem Titangehalt von 4.7 mol-% erweist sich gegenüber den Bedingungen der Adsorptionsuntersuchungen als ausreichend stabil. Anhand  $\text{N}_2$ -Physisorptionsmessungen können nur marginale strukturelle Änderungen beobachtet werden, während über EDX-Spektroskopie nur Spuren von enthaltenem Chlor nachweisbar sind. Im Gegensatz dazu sind für das Material mit einem Titangehalt von 10.7 mol-% eine signifikante Abnahme von Porenvolumen und innerer Oberfläche zu beobachten. Aus EDX-Spektren geht zudem die Anwesenheit von Chloratomen im Material hervor.

Als Ergebnis aus den obigen Enthalpiebetrachtungen sowie aus der Analyse der Adsorptionsisothermen kann damit festgehalten werden, dass die in die Materialien eingebrachten Lewis-aziden Zentren entsprechend der Vorhersage zu einer Erhöhung der Wechselwirkung zwischen Chlor und Material und damit zu einer erhöhten Mono- und

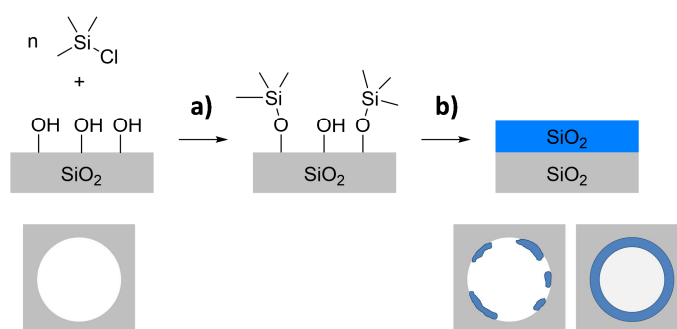
Multilagenadsorption führen. Das diskutierte Konzept, um vermehrte Adsorption bei niedrigen relativen Drücken durch erhöhte Wechselwirkungen zu erreichen, erweist sich damit als zutreffend und kann zukünftig für weitere Materialoptimierungen verwendet werden. Allerdings gilt es hierbei zu berücksichtigen, dass Änderungen der Materialzusammensetzung einen Einfluss auf die Stabilität des Materials gegenüber Chlor zeigen.

#### 4.2.4.B Erzeugung von Materialschichten auf der Porenoberfläche von Materialien für die Adsorption von Chlor

Nachdem im vorigen Abschnitt gezeigt werden konnte, dass die Einführung Lewis-azider Zentren in Silikatmaterialien in Form von Titanatomen zu erhöhter Wechselwirkung und damit höherer Mono- und Multilagenadsorption führt, soll nun ein zweiter Ansatz verfolgt werden. Wie eingangs erläutert erscheint es vielversprechend, Schichten oder Inseln eines Fremdmaterials wie Titandioxid auf die Porenoberfläche eines Silikatmaterials aufzubringen. Entsprechend der Ergebnisse im vorigen Abschnitt sollte auch hier eine erhöhte Wechselwirkung des Chlors mit den Lewis-aziden Titanatomen auftreten, was zu vermehrter Adsorption bei niedrigen relativen Drücken führt.

Als Modellsystem soll hier zunächst das Aufwachsen von dünnen Schichten Siliziumdioxid in einem porösen Material dienen. Als Substratmaterial wird ein SBA-15-Material verwendet. Die in diesem Material vorliegenden Poren mit einer Porengröße von  $6.3 \pm 0.9$  nm erlauben eine bessere Untersuchbarkeit der Dicke eingebrachter Schichten über  $N_2$ -Physisorption als es für Poren mit  $d_p < 2.5$  nm aufgrund der Grenzen des Messbereiches möglich ist.

Um Schichten von  $SiO_2$  gezielt in die Poren einzubringen, wird der in Schema 4.21 dargestellte Ansatz verfolgt: An freie Silanolgruppen an der Materialoberfläche werden durch Pfropfung, unter Verwendung von Trimethylsilylchlorid (TMS-Cl) als Reaktand, TMS-Reste kovalent



Schema 4.21 - Aufbringen von Inseln oder dünnen Schichten  $SiO_2$  auf die Oberfläche eines Silikatmaterials: a) Aufbringen von TMS-Gruppen durch Reaktion von TMS-Cl mit Silanolgruppen. b) Oxidation der TMS-Gruppen zu  $SiO_2$ .

angebunden (a). In einem nachfolgenden Kalzinierungsschritt werden die Silizium-haltigen TMS-Reste in  $\text{SiO}_2$  überführt (b). Durch den Zwischenschritt der Immobilisation der Silizium-haltigen Vorläuferverbindung sollte die Bildung von  $\text{SiO}_2$  dabei nur an der Oberfläche der Poren stattfinden.

Da zur Reaktion mit der Oberfläche freie Silanolgruppen notwendig sind, ist es sinnvoll eine grobe Abschätzung der Stoffmenge an maximal verfügbaren Gruppen vorzunehmen. Geht man idealisierterweise von einem Material aus, das nur  $Q^3$ -Zentren aufweist, ist die höchstmögliche Anzahl an Silanolgruppen an der Oberfläche durch die Anzahl der Siliziumatome an der Oberfläche gegeben. Nimmt man den kovalenten Radius von Silizium ( $r_{\text{kov}} = 111 \text{ pm}$ ) als Mindestmaß für den Platzbedarf eines Siliziumatoms an der Oberfläche, ergibt sich bei einer inneren Oberfläche von  $A_{\text{BET}} = 639 \text{ m}^2/\text{g}$  eine für die Silanolgruppen höchstmögliche Stoffmenge von  $27.4 \text{ mmol/g}$ . Auf dieser grob abgeschätzten Basis erscheint es sinnvoll, für die Reaktion mit TMS-Cl Stoffmengen von höchstens  $10 \text{ mmol/g}$  bezogen auf die Masse an eingesetztem Material zu verwenden.

Führt man nun die Funktionalisierungsreaktionen mit anschließender Kalzinierung für unterschiedliche Stoffmengen durch, so kann der in Abbildung 4.2.35 a aufgetragene Verlauf der Porengröße in Abhängigkeit von der eingesetzten Stoffmenge an TMS-Cl beobachtet werden. Mit zunehmender Menge an eingebrachten TMS-Gruppen verringert sich die Porengröße, was auf die Bildung der erwünschten Silikatschicht während der Kalzinierung zurückzuführen ist. Materialien mit vergleichbaren Porengrößen können auch erhalten werden, wenn Funktionalisierung und Kalzinierung in mehreren sukzessiven Zyklen durchgeführt werden. Die durchschnittlichen Dicken der erhaltenen Schichten liegen dabei teilweise in einem Größenbereich kleiner als dem kovalenten Atomdurchmesser von Silizium ( $d_{\text{kov}}(\text{Si}) = 222 \text{ pm}$ , Abbildung 4.2.35 b). Dies spricht für das Vorliegen von  $\text{SiO}_2$ -Inseln anstelle geschlossener Schichten und unterstützt die Vorstellung der in Form von TMS-Gruppen oberflächengebundenen Siliziumatome, die direkt an ihrer jeweiligen Position in eine „einlagige“ Schicht Siliziumdioxid überführt werden.

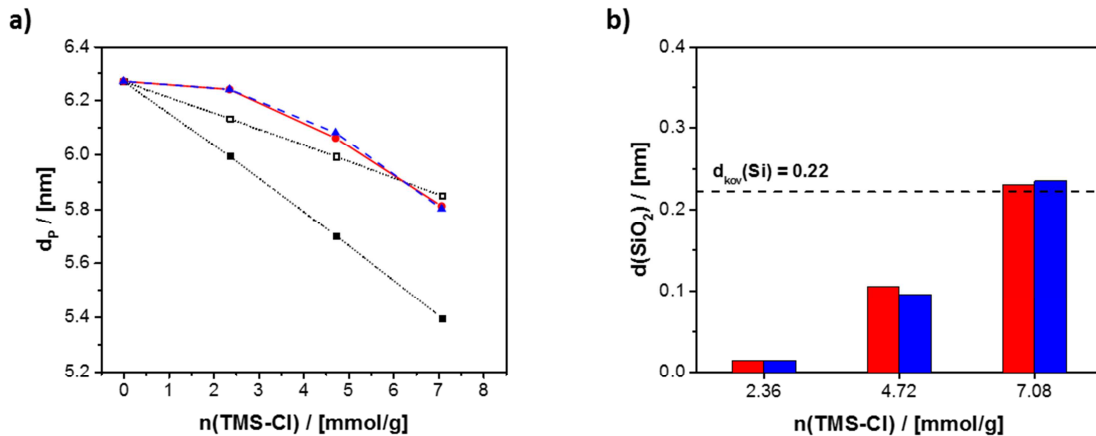


Abbildung 4.2.35 - a) Porengröße  $d_p$  nach Reaktion mit unterschiedlichen Stoffmengen an TMS-Cl und nachfolgender Kalzination (rot, gefüllte Kreise), sowie nach mehrstufiger Reaktion mit konstanter Stoffmenge an TMS-Cl und jeweils nachfolgender Kalzination (blau, gefüllte Dreiecke). Theoretisch abgeschätzte Porengröße bei Umsatz von 50 % (schwarz, ungefüllte Quadrate) und 100 % (schwarz, gefüllte Quadrate) des eingesetzten TMS-Cl in den Poren. b) Durchschnittliche Dicke der  $\text{SiO}_2$ -Schichten auf den Porenoberflächen für die Materialien aus a) im Vergleich zum kovalenten Atomdurchmesser von Silizium (schwarz, gestrichelte Linie).

Um die Ergebnisse besser bewerten zu können ist es sinnvoll, anhand der eingesetzten Stoffmenge die theoretisch zu erwartende Abnahme der Porengröße abzuschätzen. Unter der Annahme, dass alle Siliziumatome in TMS-Gruppen in Siliziumdioxid überführt werden, kann das gebildete Volumen an  $\text{SiO}_2$  abgeschätzt werden. Nähert man nun die Poren des Materials als ideale zylinderförmige Poren mit einem definierten Durchmesser, kann eine theoretische Länge des Porensystems berechnet werden, aus der wiederum mit dem nach der Kalzination resultierenden Porenvolumen der erwartete Porendurchmesser erhalten wird. In Abbildung 4.2.35 sind die jeweils erwarteten Porengrößen für die Fälle von 50 % und 100 % Umsatz des TMS-Cl innerhalb der Poren aufgetragen.

Vergleicht man den Verlauf der experimentell bestimmten Porengrößen und der theoretisch abgeschätzten Werte, ergibt sich eine grobe Übereinstimmung für den Fall von etwa 50 % Umsatz in der Oberflächenreaktion. Die nur mäßige Übereinstimmung lässt sich mit den starken Vereinfachungen und Näherungen der theoretischen Betrachtung erklären. Für den Fall des realen Materials sind während der Modifizierung des Materials komplexe Zusammenhänge zu erwarten. Ein Beispiel hierfür ist, dass in größeren Poren aufgrund des besseren Massetransports die Reaktion bevorzugt ablaufen könnte. Da dasselbe Volumen an gebildetem Material bei größeren Poren eine im Verhältnis geringere Reduktion der Porengröße mit sich bringt, könnte dies auch die relativ geringen beobachteten Schichtdicken bei niedrigen Stoffmengen an TMS-Cl erklären. Sobald die Reaktion auch vermehrt in

kleineren Poren erfolgt, wird eine größere Abnahme der Porengröße beobachtet. Insgesamt lässt sich aber schließen, dass die experimentell beobachteten Verringerungen der Porengrößen in einer plausiblen Größenordnung im Vergleich zur erwarteten Menge an gebildetem SiO<sub>2</sub>-Volumen liegen.

Nachdem damit das kontrollierte Aufwachsen dünner Schichten Siliziumdioxid in den Poren eines SBA-15-Materials erfolgreich etabliert werden konnte, sollen im nächsten Schritt Voruntersuchungen zur Erzeugung von Schichten aus Titandioxid durchgeführt werden. Um das Prinzip in vollständiger Analogie zu übertragen, ist eine Vorläuferverbindung nötig, die analog zu TMS-Cl an die Oberfläche angebunden werden kann. Allerdings weist Trimethyltitanchlorid, das für Titan molekulare Analogon zu TMS-Cl, keine ausreichende Stabilität für eine analoge Handhabung auf. Hier wird daher für die Voruntersuchungen auf die auch in den obigen Synthesen verwendete Verbindung Titantetraisopropoxid (Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>) zurückgegriffen. Bei der Verwendung von Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> als Präkursor muss jedoch bedacht werden, dass Reaktionen nicht nur an der Materialoberfläche stattfinden können, sondern auch direkt die Bildung von Titandioxid möglich ist.

Setzt man Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> im selben Stoffmengenbereich wie in den obigen Reaktionen TMS-Cl zur Modifizierung des Materials ein und kalziniert anschließend, so ergeben sich Materialien mit den in Abbildung 4.2.36 a dargestellten Porengrößen. Analog zu den obigen Betrachtungen sind wiederum die abgeschätzten theoretischen Porengrößen für 50 % und 100 % Umsatz des Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> bei Reaktion in den Poren aufgetragen.

Bei Vergleich zu Abbildung 4.2.35 zeigt sich, dass sich ein entsprechender Verlauf der Porengröße in Abhängigkeit von eingebrachter Stoffmenge Oxidmaterial zu ergeben scheint. Für eine geringere Stoffmenge an eingebrachtem Oxid wird wiederum eine geringere Verkleinerung der Porengröße beobachtet. Betrachtet man die durchschnittliche Dicke der eingebrachten Materialschichten, fällt auf, dass diese weniger als der Atomdurchmesser von Titan betragen ( $d_{\text{kov}}(\text{Ti}) = 0.32 \text{ nm}$ , Abbildung 4.2.36 b). Dementsprechend kann nicht von einer durchgehenden Materialschicht gesprochen werden. Vielmehr kann das Vorliegen isolierter Titandioxid-Inseln vermutet werden.

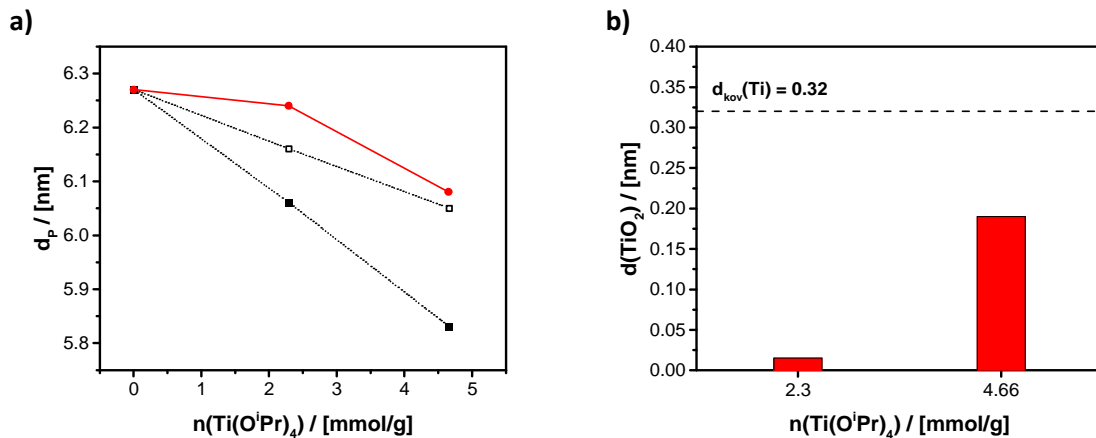
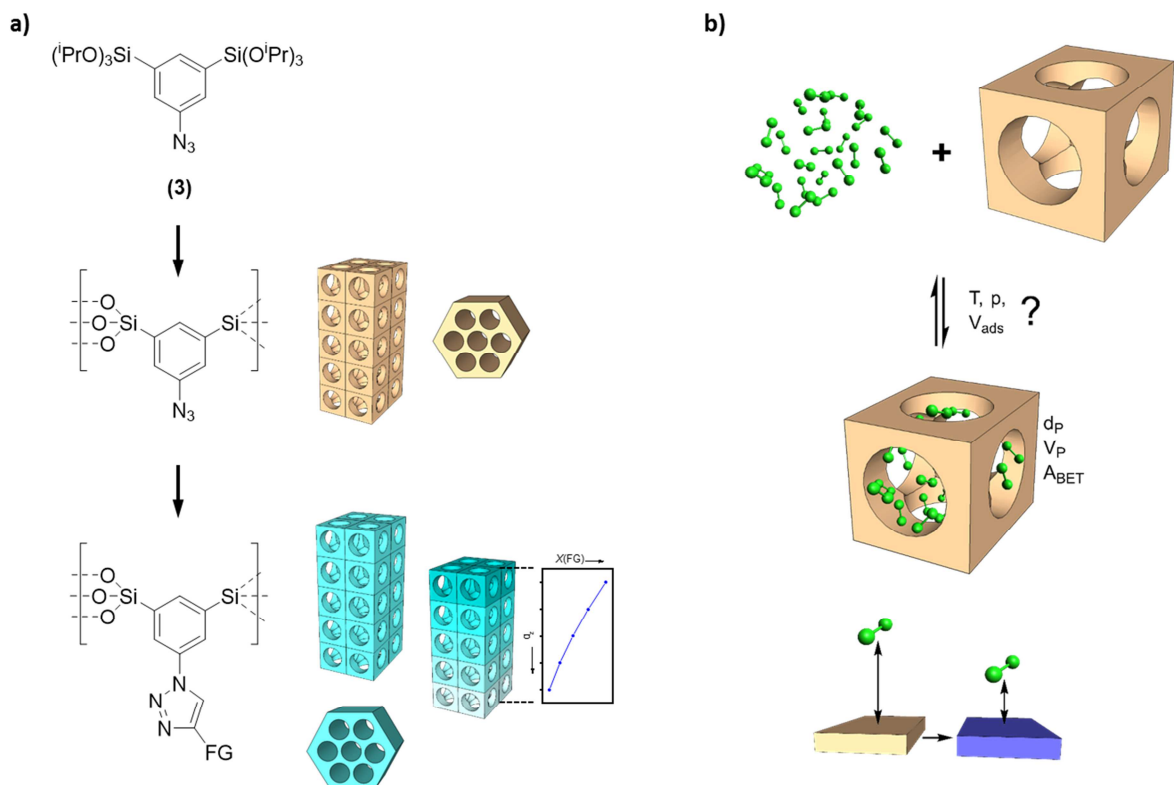


Abbildung 4.2.36 - a) Porengröße  $d_p$  nach Reaktion mit unterschiedlichen Stoffmengen an  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  und nachfolgender Kalzination (rot, gefüllte Kreise). Theoretisch abgeätzte Porengröße bei Umsatz von 50 % (schwarz, ungefüllte Quadrate) und 100 % (schwarz, gefüllte Quadrate) des eingesetzten  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  in den Poren. b) Durchschnittliche Dicke der  $\text{TiO}_2$ -Schichten auf den Porenoberflächen für die Materialien aus a) im Vergleich zum kovalenten Atomdurchmesser von Titan (schwarz, gestrichelte Linie).

Grundsätzlich lässt sich aus den Ergebnissen folgern, dass erfolgreich Material in Form von Titandioxid in die Poren eingebracht werden kann. Die beobachtete Verringerung der Porengröße steht damit in plausiblen Verhältnis zur eingesetzten Menge Stoffmenge  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  und dem daraus erwarteten Volumen an gebildetem  $\text{TiO}_2$ . Auf Grundlage dieser Vorergebnisse ist nun eine weitere Optimierung des Systems möglich. Die aus den Voruntersuchungen erhaltenen  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Materialien wurden nicht mit Chlor auf ihr Adsorptionsverhalten untersucht, daher bleibt an dieser Stelle die experimentelle Klärung der Frage offen, ob das eingebrachte  $\text{TiO}_2$  eine erhöhte Wechselwirkung zwischen Chlor und Material bewirkt. Da in Abschnitt 4.2.4.A eine Erhöhung der Wechselwirkung durch eingebrachte Ti-Atome experimentell nachgewiesen wurde, kann jedoch ein analoger Effekt vermutet werden.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In den Gebieten der Stofftrennung und Stoffspeicherung werden unter Anderem poröse Materialien verwendet. Hierbei erweist es sich jedoch als problematisch, dass Materialien, welche effizient für die genannten Zwecke verwendet werden könnten, oft nur schwer oder gar nicht zugänglich sind. Dies liegt zum einen am bisherigen Fehlen eines einfachen allgemeinen Zugangs zu chemisch variabel funktionalisierbaren Materialien. Zum anderen stellt es häufig ein Problem dar, Materialien mit ausreichend großen Adsorptionskapazitäten für die jeweilige Anwendung zur Verfügung zu stellen. In dieser Arbeit wurde nun demonstriert, dass ausgehend von porösen Silikaten Materialien zugänglich sind, die vielseitige Möglichkeiten der chemischen Funktionalisierung bieten. Außerdem können maßgeschneiderte Materialien für die Adsorption von Stoffen hergestellt werden, wie am Beispiel der Adsorption von Chlor gezeigt wurde.



Schema 5.1 - Überblick über die beiden Kapitel der Dissertation. a) Synthese von porösen Organosilikaten mit breit variierbarer chemischer Funktionalität (FG = funktionelle Gruppe). b) Synthese von maßgeschneiderten porösen Silikaten für die Adsorption von Chlor.

Im ersten Kapitel wurde die Synthese von organofunktionalisierten Silikatmaterialien mit einfach zu variierender chemischer Funktionalität in hoher Dichte auf der Materialoberfläche verfolgt, um einen Zugang zu Materialien mit maßgeschneiderter Funktionalität zu eröffnen (Schema 5.1 a).

Hierzu wurde im ersten Schritt gezeigt, dass aus einem Präkursor des UKON-Typs mit Azid-Funktionalität Gelmonolithe mit definierter Form und Struktur synthetisiert werden können. Dabei wurde auf Basis der Ergebnisse aus der Untersuchung der Hydrolyse des Präkursors ein zweistufiger Syntheseweg zu den Gelen verwendet. Über die Konzentration der Reaktionslösung kann die Porosität der gebildeten Gele beeinflusst werden, wobei die konzentrationsabhängige Schrumpfung der Materialien während der Trocknung berücksichtigt werden muss.

In die Materialien können über CuAAC funktionelle Alkine eingeführt werden, woraus sich eine breite Palette an möglichen Materialeigenschaften ergibt. Dies wurde an den Beispielen spektroskopisch gut beobachtbarer Gruppen und der Erzeugung verschiedener Eigenschaften des Materials wie Hydrophobizität oder Photolumineszenz gezeigt. Anhand des Alkins Ethylpropiolat wurde hierzu exemplarisch die Zeitabhängigkeit der Klick-Reaktion untersucht. Zudem wurde die Bestimmung von Funktionalisierungsgraden über verschiedene gravimetrische sowie spektroskopische Methoden untersucht. Es wurde auch gezeigt, dass die Einführung von organischen Resten einen Einfluss auf die resultierende Materialstruktur nach der Trocknung besitzt. Unter Verwendung anderer funktioneller Alkine konnten superhydrophobe Materialien, sowie Materialien mit photolumineszenten Eigenschaften, immobilisierten persistenten Radikalen oder Säure- und Basengruppen erzeugt werden.

Der vorgestellte Ansatz zu funktionellen Materialien erlaubt jedoch nicht nur eine Kontrolle über die chemische Funktionalität der Materialien, sondern ermöglicht auch eine gewisse räumliche Kontrolle über die eingebrachten funktionellen Reste. Es wurde demonstriert, dass funktionelle Gradientenmaterialien synthetisiert werden können. Die gebildete Gradientenstruktur wurde über mehrere Methoden wie orts aufgelöste EPR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie sowie graphische Analyse unabhängig voneinander nachgewiesen. Neben der Bildung eines funktionellen Gradienten ist zudem die Erzeugung eines zweiten gegenläufigen Gradienten mit weiterer Funktionalität möglich. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit der Nutzung kooperativer Effekte, was anhand von Förster-Resonanz-

Energietransfer (FRET) zwischen zwei immobilisierten Fluoreszenzfarbstoffen gezeigt wurde. Als weiterer Aspekt wurde gezeigt, dass die vorgestellten funktionellen Gradientenmaterialien überdies genutzt werden können, um Materialien mit strukturellen Gradienten herzustellen.

Im letzten Abschnitt des ersten Kapitels wurde die Synthese von periodisch geordneten mesoporösen Organosilikaten (PMOs) aus dem Präkursor des UKON-Typs verfolgt. Hierbei konnten PMOs mit Strukturen unterschiedlicher Symmetrie erhalten werden. Es wurde außerdem gezeigt, dass an den erhaltenen Materialien analog zu den obigen Gelmaterialien eine Funktionalisierung über Klick-Chemie möglich ist.

Im zweiten Kapitel der Dissertation wurde das Ziel verfolgt, Materialien mit maßgeschneiderter Mikrostruktur für die Adsorption von Chlor herzustellen (Schema 5.1 b). Hierbei wurde ausgenutzt, dass für poröse Silikate auf eine gute Kontrolle der porösen Materialmikrostruktur zurückgegriffen werden kann.

Da Chlor eine hohe chemische Reaktivität aufweist und somit viele Materialien angreift, wurde im ersten Schritt untersucht, welche Materialien eine ausreichende chemische und strukturelle Stabilität gegenüber Chlor aufweisen. Neben den im ersten Kapitel vorgestellten organofunktionalisierten Silikaten wurden dabei mehrere weitere potentielle Materialien betrachtet. Hierzu wurde eine Gruppe an vielversprechenden Kandidaten zusammengestellt und die Materialien in aufeinanderfolgenden Expositionsstufen Chlor unter zunehmend härteren Bedingungen ausgesetzt. Aus den Untersuchungen folgte, dass nichtfunktionalisierte Silikate mit einem ausreichend großen Kondensationsgrad eine adäquate Stabilität aufweisen. Als ebenfalls stabil erwies sich überwiegend in Rutil-Konfiguration vorliegendes poröses  $\text{TiO}_2$ . Auf Basis der Abwägung der Vor- und Nachteile dieser beiden Materialien wurden die porösen Silikate als vielversprechendste Materialien für die weiteren Schritte gewählt.

Im nächsten Abschnitt lag der Fokus auf der Untersuchung der Adsorption von Chlor an porösen Materialien. Aufgrund der erwähnten hohen chemischen Reaktivität des Chlors wurden hierbei zwei parallele Ansätze verfolgt. Unter Verwendung von Magnetschwebewaagen wurden zwei Verfahren zur Messung von Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Chlor etabliert. Es wurde über temperaturabhängige Messungen gezeigt, dass gemessene Isothermen auf andere Temperaturen übertragen werden können. Dies ermöglicht die Abschätzung von Adsorptionskapazitäten für konkrete Anwendungsbedingungen und erleichtert den Vergleich von Materialien untereinander.

Unter Verwendung des dynamischen Messverfahrens konnten zudem Adsorptions- und Desorptionskinetiken gemessen werden.

Zusätzlich wurden Physisorptionsmessungen mit  $\text{N}_2\text{O}$  als Modellsystem durchgeführt. Die hierbei erhaltenen Daten lassen sich auf die Adsorption von Chlor extrapolieren. Ein direkter Vergleich mit Daten aus der Messung mit Chlor zeigt Abweichungen für den Bereich der Mono- und Multilagenadsorption, wobei die Adsorption von Chlor aufgrund der geringeren Messtemperatur bei Messungen mit  $\text{N}_2\text{O}$  überschätzt wird. Der relative Druck, bei dem Kapillarkondensation auftritt, wird in etwa richtig wiedergegeben, während sich die Gesamtadsorptionskapazität korrekt bestimmen lässt. Neben den Informationen zu Isothermen erlaubt dieser Ansatz auch grobe Abschätzungen zur Adsorptions- und Desorptionskinetik. Für das Modellsystem wurde weiter gezeigt, dass  $\text{N}_2\text{O}$  aufgrund der ähnlichen Eigenschaften zu Chlor anderen Analytgasen wie beispielsweise Stickstoff überlegen ist. Darüber hinaus kann neben Messungen mit dem Modellgas auch über eine Simulation der Adsorptionsisotherme auf Basis der aus  $\text{N}_2$ -Physisorption bestimmten Porengrößenverteilung eine grobe Abschätzung des Verlaufs der Isotherme gewonnen werden.

Die etablierten Methoden zur Untersuchung der Chloradsorption wurden nachfolgend dazu verwendet, um die poröse Mikrostruktur der Silikatmaterialien schrittweise anzupassen. Hierbei galt es einen optimalen Kompromiss zwischen den einzelnen Strukturparametern des Porensystems einzustellen, um Adsorptionsbedingungen, -kapazitäten sowie -kinetiken zu optimieren. Hierzu wurden zunächst Porengröße, innere Oberfläche und Porenvolumen optimiert. Für beschleunigte Adsorptions- und Desorptionskinetiken wurden verschiedene Ansätze wie die Einführung zusätzlicher Transportporen oder die Synthese von Partikeln verfolgt. Für die vorgestellten Materialien wurden experimentell Adsorptionskapazitäten von bis zu  $1.35 \text{ g}_{\text{Chlor}}/\text{g}_{\text{Material}}$  beobachtet, während darüber hinaus bis zu  $1.95 \text{ g}_{\text{Chlor}}/\text{g}_{\text{Material}}$  theoretisch möglich sind. Dies übertrifft die im Stand der Technik bisher bekannten Kapazitäten von  $0.26 \text{ g/g}$  für Silikatmaterialien<sup>[89]</sup> bzw. die insgesamt höchste berichtete Kapazität von  $0.45 \text{ g/g}$  für Carbon Nanotubes<sup>[92]</sup> bei weitem.

Als weitere Möglichkeit zur Beeinflussung der Adsorption von Chlor an den Materialien wurde die chemische Anpassung der Materialien verfolgt, um die Wechselwirkung zwischen Chlor und Material zu erhöhen. Es wurden erfolgreich Silizium-/Titan-Mischoxidmaterialien mit

analoger Struktur zu den im vorigen Abschnitt erhaltenen Partikeln hergestellt. Über Bestimmung der Adsorptionenthalpien für die Chloradsorption an Materialien mit unterschiedlichen Titangehalten konnte eine erhöhte Wechselwirkung zwischen Chlor und Material nachgewiesen werden. Die erhöhte Wechselwirkung schlägt sich in verstärkter Adsorption bei niedrigen relativen Drücken nieder. Als Alternative zu den Mischoxidmaterialien wurden erste Vorversuche zur Erzeugung von Materialschichten auf Porenoberflächen verfolgt.

Zusammenfassend wurde in den beiden Kapiteln der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass ausgehend von den bekannten porösen Silikaten neue Materialien zugänglich sind, die für effiziente Stofftrennung oder Stoffspeicherung eingesetzt werden könnten. Die erhaltenen Materialien eröffnen einerseits den Zugang zu vielfältigen Materialien mit einfach zu variierender chemischer Funktionalität und andererseits zu maßgeschneiderten Materialien mit hohen Kapazitäten für die Stoffadsorption.

Aus den vorgestellten Ergebnissen ergeben sich jedoch auch offene Punkte sowie Möglichkeiten für weitergehende Untersuchungen. Für die im ersten Kapitel diskutierten organofunktionalisierten Silikatmaterialien wäre ein konsequenter nächster Schritt die Verwendung der Materialien für Stofftrennungsanwendungen. Hierbei ist der Einsatz in verschiedenen Chromatographiemethoden oder zur selektiven Adsorption von Verbindungen vorstellbar. Die Materialien könnten dabei in Form von Monolithen, Gradientenmaterialien oder als Materialpartikel eingesetzt werden. Die Synthese entsprechender Partikel aus den Materialien könnte analog zu etablierten Syntheserouten mit direkt verwandten UKON-Präkursoren erfolgen.<sup>[48i, 49b, 49c]</sup> Der Einsatz der Materialien in Form von Materialpartikeln würde dabei zusätzlich die beliebige Kombination unterschiedlich funktionalisierter Materialien in wählbaren Verhältnissen erlauben. Neben den erwähnten Möglichkeiten zur Verwendung in der Stofftrennung sollen an dieser Stelle mehrere weitere Aspekte erwähnt werden. Vorstellbar wäre die Synthese von selektiven Membranen aus den Organosilikatmaterialien oder die Ausnutzung von kooperativen Effekten, die durch entsprechende Funktionalisierung der Materialien erzeugt werden könnten. Als ein Beispiel sei hier die selektive Entfernung von Reaktionsprodukten aus dem Porensystem als Reaktionsraum genannt, wie in der Literatur beispielweise für Wasser als Nebenprodukt

beschrieben wurde.<sup>[154]</sup> Materialien mit Gradienten in Funktionalität oder Struktur könnten andererseits auch unter Ausnutzung von gerichtetem Transport oder Diffusion verwendet werden.

Über die erwähnten Punkte hinaus sind auch noch weitere Möglichkeiten für die Verwendung der vorgestellten Materialien denkbar. Eine interessante Möglichkeit wäre die räumliche Nachverfolgung von Materialpartikeln mit immobilisierten persistenten Radikalen über orts aufgelöste EPR-Spektroskopie. Dies würde neue Möglichkeiten in den Gebieten der gezielten Pharmakotherapie (drug-delivery) oder der selektiven Markierung von Gewebe eröffnen. Materialien mit Säure- oder Basengruppen könnten dagegen in Katalyseanwendungen oder der Aufbereitung von Trinkwasser oder Abwässern genutzt werden.

Neben den möglichen Anwendungen der Materialien ergeben sich aus den Ergebnissen dieser Dissertation auch verschiedene offene Fragestellungen. Ein Aspekt ist beispielsweise die genauere Untersuchung der thermischen Zersetzung der Organosilikatmaterialien mit Azid-Gruppen. Aus den TGA-Daten geht hervor, dass bei ca. 188°C Stickstoff aus den Gruppen abgespalten wird. Entsprechend der Stöchiometrie bleibt somit ein einzelnes Stickstoffatom pro Gruppe zurück, das in Form einer immobilisierten Nitren-Spezies vorliegen könnte. Gelänge der Nachweis einer solchen Spezies, würde sich eine Vielfalt an Möglichkeiten zur Umsetzung der hochreaktiven Nitren-Spezies ergeben.

Aus dem zweiten Kapitel ergeben sich ebenfalls verschiedene offene Punkte. Als wichtige Aspekte sind hier die Untersuchung der Langzeitstabilität der Materialien über Monate oder Jahre sowie die weitere Erhöhung der Adsorptionskapazitäten zu nennen. Auch wäre es wünschenswert, im Bereich der Untersuchung der Chloradsorption Verbesserungen zu erzielen. Für Messungen mit Magnetschwebewaagen könnte der zugängliche Messbereich durch Anpassung der experimentellen Aufbauten vergrößert werden, um Adsorption sowie Desorption für den gesamten relativen Druckbereich messen zu können. Erreichbar wäre dies durch Erweiterung des für die Messungen nutzbaren Temperaturbereichs bzw. durch Ergänzung des verwendeten statischen Messsystems mit der Möglichkeit zur Erzeugung definierter Unterdrücke. Ein weiterer Punkt wäre die Verbesserung der Qualität der Kinetikmessungen. Zum einen würde eine schnellere Gashomogenisierung innerhalb der Apparatur zu aussagekräftigeren Daten führen. Zum anderen könnten Messungen bei

verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden, um die Temperaturabhängigkeit der Kinetiken zu untersuchen. Über diesen Ansatz könnte die Übertragbarkeit der gemessenen Daten auf andere Temperaturen überprüft werden. In Hinblick auf die als Alternative verwendeten Ansätze des Modellsystems und der Simulation von Isothermen bestehen ebenfalls Verbesserungsmöglichkeiten. Hierbei erscheint es beispielweise sinnvoll, die Messungen mit dem Modellgas bei höheren Temperaturen durchzuführen. Dies brächte zwar die Handhabung höherer Drücke mit sich, allerdings sollten ähnlichere Ergebnisse für die Mono- und Multilagenadsorption im Vergleich zu Chlor erzielt werden können. Als weiterer Aspekt wäre es wünschenswert, aussagekräftigere Kinetikmessungen mit dem Modellsystem zu ermöglichen, die nicht nur eine ungefähre Aussage über die Zeiträume der Prozesse liefern. Beim Ansatz der Simulation von Isothermen könnten die Ergebnisse durch die bereits erwähnte Berücksichtigung von Mono- und Multilagenadsorption verbessert werden.

Neben den angesprochenen Punkten zur Verbesserung und Weiterentwicklung der Materialien und analytischen Untersuchungsmethoden können die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse jedoch vor allem auch als Grundlage zur Verwendung der erhaltenen Materialien verwendet werden. Nächste Schritte zur Verwendung der Materialien wären zum einen die Erzeugung von makroskopischen Speicherkörpern, die sowohl als lose Packung oder vernetzte Struktur von Materialpartikeln realisierbar wären. Diese Speicherkörper könnten dann hinsichtlich der Speicherung von Chlor untersucht und verwendet werden. Zum anderen wäre es sinnvoll, die vorgestellten Materialien hinsichtlich ihrer Eignung zur Stofftrennung, beispielsweise über Druckwechseladsorption, zu untersuchen. Da sich abschätzen lässt, dass die zum jetzigen Zeitpunkt erzielten Adsorptionskapazitäten der Materialien für eine kommerzielle Nutzbarkeit zur Chlorspeicherung noch nicht ausreichen, erscheint die Verwendung zur Stofftrennung zudem als vielversprechender.

Neben den obigen Punkten ergeben sich weitere offene Fragen aus dem zweiten Kapitel. Hierunter fällt beispielweise die Erzeugung von neuen Mikrostrukturmotiven im Porensystem der Materialien. So wäre es vorstellbar, Stege oder Brücken in Poren einzubringen. Aufgrund der damit vorliegenden Verengung der Poren würden die relativen Drücke für Kapillarkondensation erniedrigt, während die offenen Porenbereiche den Massetransport in und aus den Poren begünstigen würde. Eine weitere Möglichkeit könnte die Anpassung einer in der Literatur beschriebenen Synthese poröser Silikatpartikel liefern, wobei unter Verwendung von Natriummetasilikat als Präkursor Materialien mit hohen inneren

Oberflächen ( $A_{\text{BET}} = 2280 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und hohen Porenvolumina ( $V_p = 1.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) erhalten werden können.<sup>[148]</sup>

Die in Abschnitt 4.2.4 vorgestellten Mischoxidnanopartikel geben ebenso Anstoß zu weiteren möglichen Untersuchungen. So könnte eine Anpassung der porösen Materialmikrostruktur etwa durch Verwendung eines alternativen Templats vorgenommen werden. Zudem erscheint es vielversprechend, die Synthese auf weitere Mischoxide von Silizium mit beispielsweise Zirkonium oder Aluminium zu übertragen. Die Synthese von Kompositmaterialien stellt eine Alternative zur Erzeugung von Mischoxiden dar. Eine Möglichkeit ist dabei das Einbringen von Materialschichten oder Inseln auf die Oberfläche eines porösen Silikatmaterials. Hierzu wurden erste Vorergebnisse gezeigt, aus denen folgt, dass das Aufbringen von Schichten aus Oxiden wie  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{ZrO}_2$  auf die Porenoberfläche verfolgt werden könnte. Eine weitere Möglichkeit wäre die Erzeugung einer Mischoxidmaterialschicht auf Porenoberflächen. Um die Wechselwirkung zwischen Chlor und Material zu erhöhen, könnte neben den angesprochenen Mischoxiden auch der Weg verfolgt werden, Lewis-azide Zentren kovalent auf der Oberfläche von Materialien zu immobilisieren.

An dieser Stelle sollen nun noch die porösen Metallfluoride erwähnt werden, welche in Abschnitt 4.2.1 diskutiert wurden. Aufgrund ihrer Struktur als Schüttung kompakter Nanopartikel wurden sie für weitere Untersuchungen nicht betrachtet. Aufgrund der erwarteten hohen Stabilität gegenüber Chlor erscheint eine weitere Untersuchung der Materialien als interessant. Hierbei müsste in einem ersten Schritt die Stabilität der Materialien gegenüber Chlor experimentell untersucht werden. Sofern sich die Materialien entsprechend als ausreichend stabil erweisen würden, könnte in weiteren Versuchen die Erzeugung passender Poren für die Adsorption von Chlor entsprechend der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse verfolgt werden. Alternativ könnten auch Schichten aus Metallfluorid auf andere poröse Materialien aufgebracht werden, um das Trägermaterial vor Reaktionen mit Chlor zu schützen.

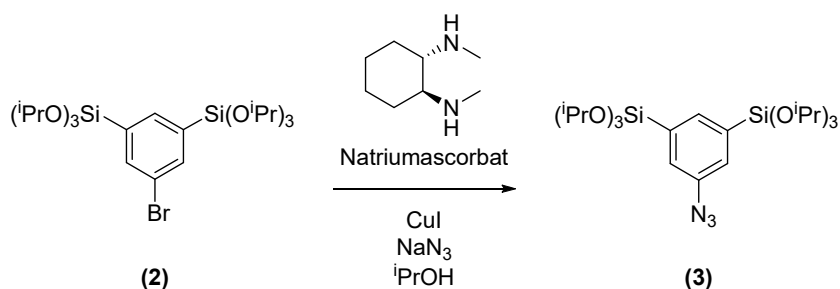
## 6 Experimenteller Anhang

### 6.1 Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.1

Teile der Synthesen und analytischen Daten wurden bereits veröffentlicht.<sup>[124]</sup> Entsprechende sinngemäße Stellen und Abbildungen sind mit dem zugehörigen Literaturverweis versehen.

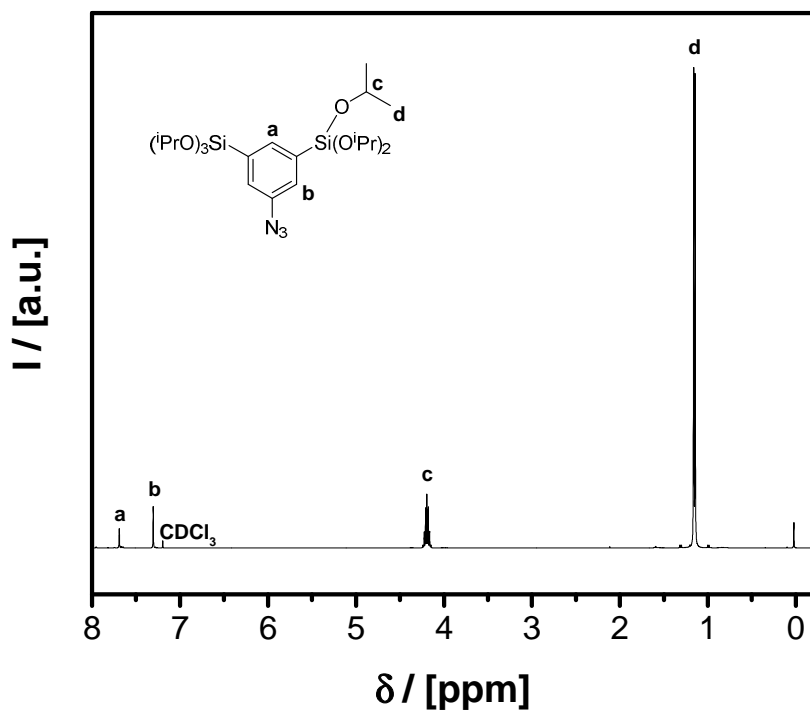
#### 6.1.1 Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.1.1

##### Synthese von 1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-azidobenzol (3) <sup>[124]</sup>

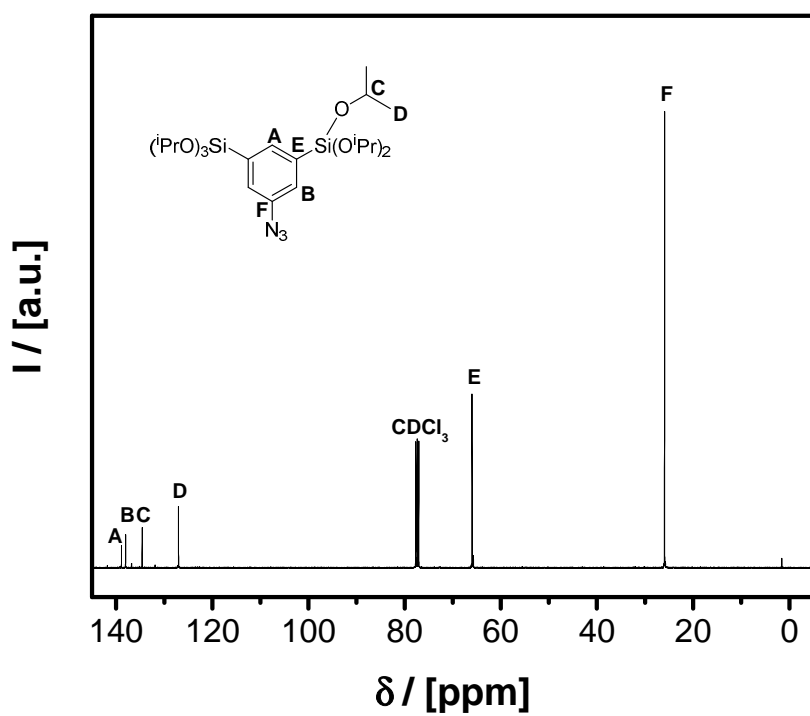


Die Synthese von 1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-azidobenzol (**3**) kann analog zur Literatur durchgeführt werden.<sup>[155]</sup> Die Synthese von 1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-bromobenzol (**2**) wurde bereits in der Literatur berichtet.<sup>[45b]</sup> 87.2 mg (0.44 mmol) Natriumascorbat, 167.6 mg (0.88 mmol) CuI und 1.1442 g (17.6 mmol) NaN<sub>3</sub> werden in 100 mL Isopropanol dispergiert. Zu der Suspension werden 200 mg (1.4 mmol) (*R,R*)-(-)-*N,N'*-Dimethyl-1,2-cyclohexanediamin zugegeben. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur werden 4.66 mL (5.0 g, 8.8 mmol) 1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-bromobenzol (**2**) zugegeben. Die leicht blaue Suspension wird anschließend unter Rühren für 40 h zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt. Es werden 3.11 g reines 1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-azidobenzol erhalten (5.9 mmol, Ausbeute: 67 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / [ppm] = 7.69 (m, 1H, *p*-arom. CH); 7.30 (m, 2H, *o*-arom. CH); 4.18 (sept, 6H,  ${}_3J = 6.1$  Hz, OCH); 1.13 (d, 36H,  ${}_3J = 6.1$  Hz, CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / [ppm] = 138.8 (CSi); 138.0 (*p*-arom. CH); 134.5 (CN<sub>3</sub>); 126.9 (*o*-arom. CH); 65.7 (OCH); 25.6 (CH<sub>3</sub>). **<sup>15</sup>N-NMR** (40.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / [ppm] = -137.6 (s, C-N-N<sup>+</sup>≡N), -148.1 (s, C-N<sup>-</sup>-N<sup>+</sup>≡N), -282.4 (s, C-N<sup>-</sup>-N<sup>+</sup>≡N). **<sup>29</sup>Si-NMR** (79.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / [ppm] = -63.2 (s, CSi). **Elementaranalyse:** berechnet: C = 54.61, H = 8.59, N = 7.96; gefunden: C = 54.52, H = 8.65, N = 7.47. **ESI-MS:** berechnet  $m/z(M+2H)^+ = 529.30$  u, 530.30 u, 531.30 u; gefunden  $m/z(M+2H)^+ = 529.38$  u, 530.34 u, 531.40 u. **FT-IR** (ATR):  $\nu$  / [cm<sup>-1</sup>] = 655-942 (C-C Deformation); 1028 (Si-O); 1116 (C-O); 1284 (N<sub>3</sub>, sym.); 1321-1610 (C=C, C-C and C-H Deformation); 2107 (N<sub>3</sub>, asym.); 2851-3047 (aliph. und arom. C-H).

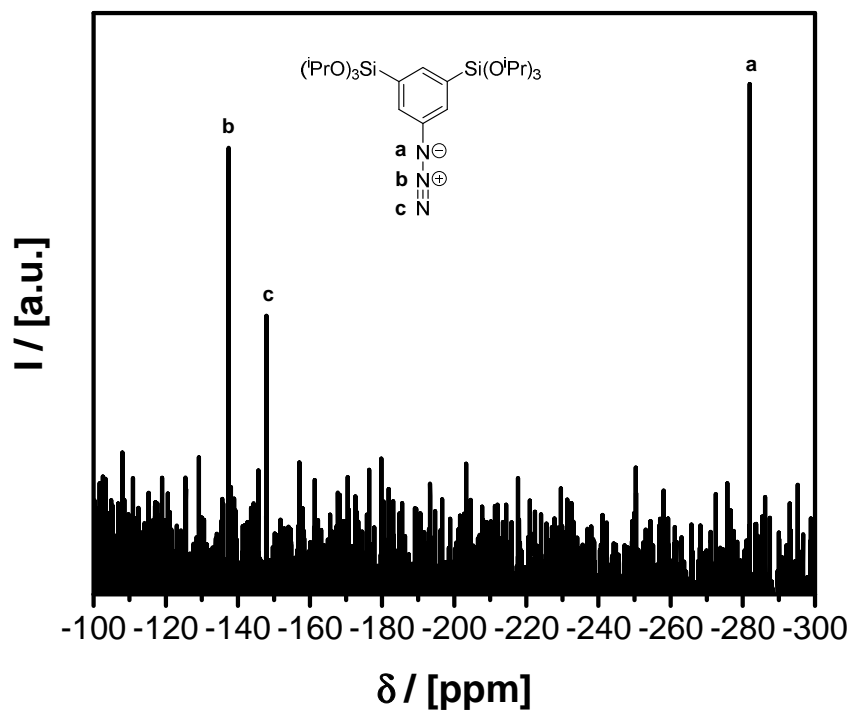
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [124]



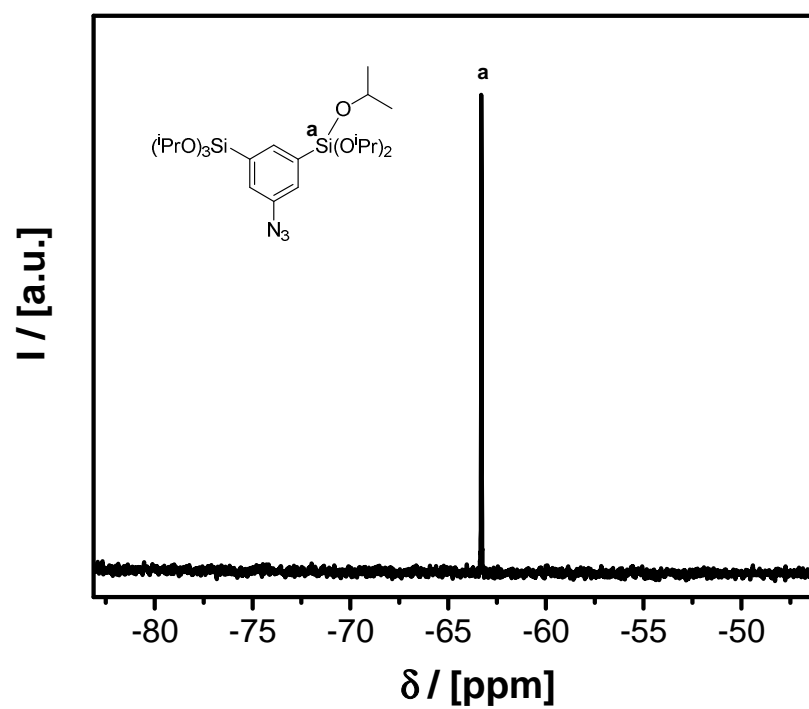
$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [124]



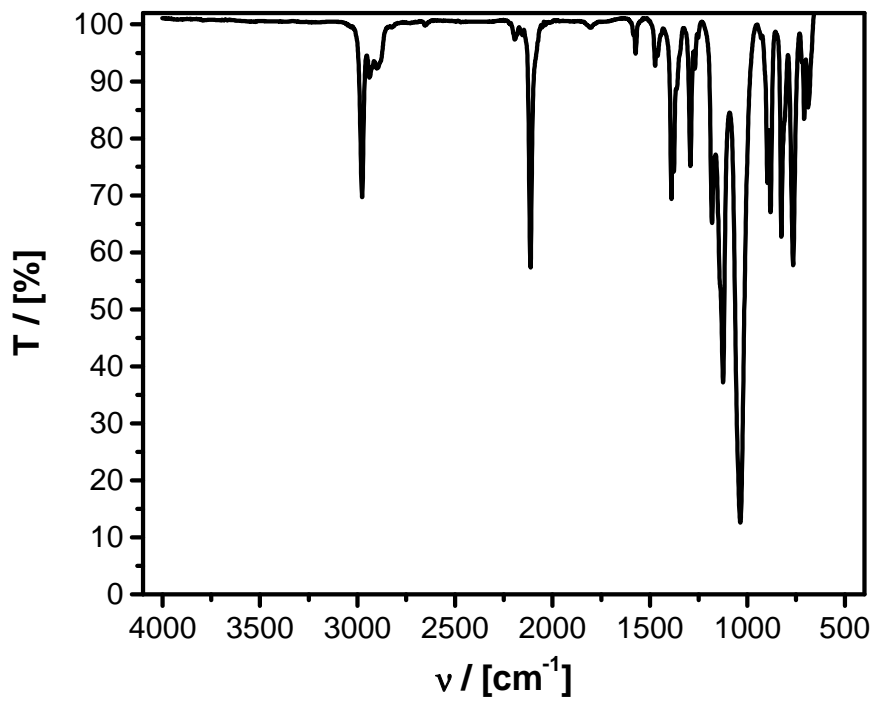
$^{15}\text{N}$ -NMR (40.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [124]



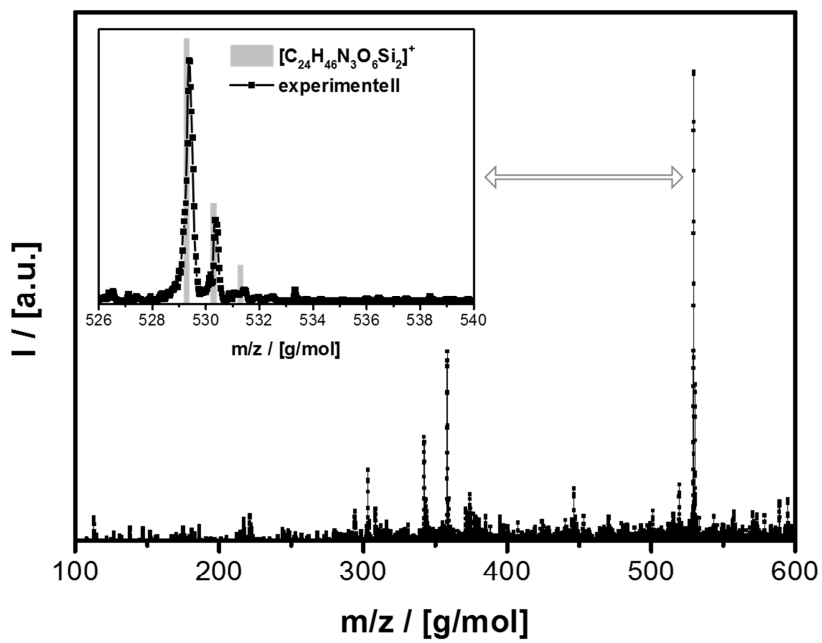
$^{29}\text{Si}$ -NMR (79.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [124]



FT-IR (ATR): [124]



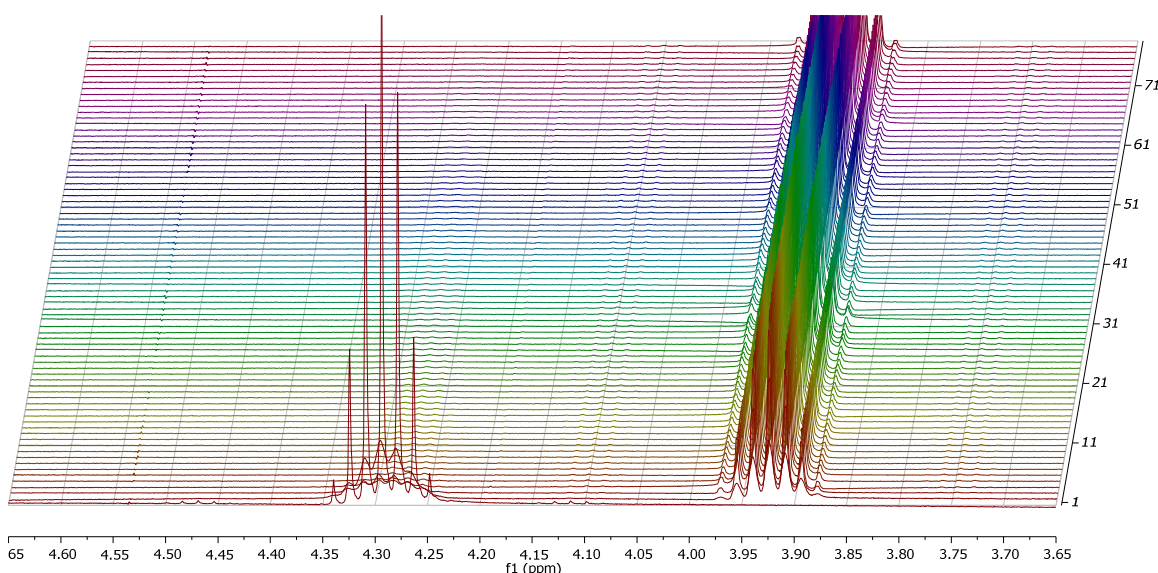
ESI-MS: [124]



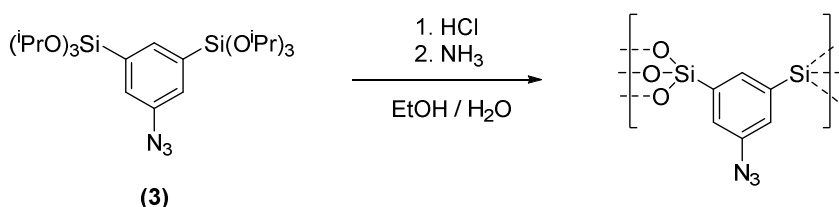
### Untersuchung der Hydrolysekinetik von 1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-azidobenzol (**3**) über $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ <sup>[124]</sup>

14.1  $\mu\text{L}$  (14 mg) 1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-azidobenzol (**3**) werden in 654  $\mu\text{L}$  Methanol- $\text{d}_4$  gelöst. Nach der Aufnahme einer  $^1\text{H-NMR-Spektrens}$  werden 6  $\mu\text{L}$  Wasser oder wässrige Lösung von  $\text{NH}_3$  oder  $\text{HCl}$  (Konzentration entsprechend pH-Wert) schnell zugegeben. Nach der Zugabe werden  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  mit definierten Zeitverzögerungen zwischen den Experimenten aufgenommen. Zur Auswertung werden die Spektren auf das Lösungsmittelsignal mit chemischer Verschiebung von  $\delta = 3.31$  ppm normiert. Um den Grad der Hydrolyse zu bestimmen, werden die relativen Integrale der Protonensignale bei 4.29 ppm und 3.93 ppm verwendet, die den CH-Gruppen der Isopropoxy-Reste im Präkursor bzw. in freiem Isopropanol zugeordnet werden können.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Methanol- $\text{d}_4$ ), pH = 0: <sup>[124]</sup>



### Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Aerogelmaterialien aus 1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-azidobenzol (**3**) <sup>[124]</sup>



In einer typischen Synthese werden 117.2  $\mu\text{L}$  (116 mg, 0.22 mmol) 1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-azidobenzol (**3**) in 1.0 mL EtOH gelöst und 50  $\mu\text{L}$  wässriger  $\text{HCl}$  (1.0 M) unter Rühren zugegeben. Das Reaktionsgefäß wird verschlossen und über Nacht auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 50  $\mu\text{L}$  wässriger Lösung von  $\text{NH}_3$  (25 gew-%) unter Rühren schnell zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 1 min weitergerührt, in eine Form

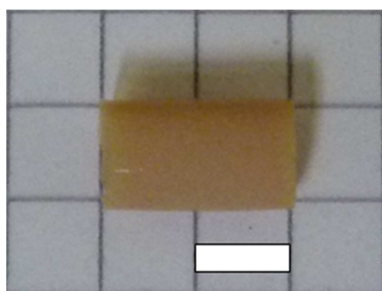
gegeben und die Form dicht verschlossen. Etwa 20 min nach der Zugabe der wässrigen  $\text{NH}_3$ -Lösung wird Gelierung beobachtet. Das Gel wird in der geschlossenen Form für 24 h bei Raumtemperatur gealtert. Anschließend wird das Lösungsmittel in den Poren gegen Aceton getauscht, indem der Monolith unter einem Überschuss an regelmäßig erneuertem Aceton gelagert wird. Durch Ersetzen des Acetons durch flüssiges  $\text{CO}_2$  und überkritische Trocknung wird ein opakes, monolithisches Aerogelmaterial erhalten. Zur Synthese von Materialien unter anderen Konzentrationen der Präkursorlösung wird das Verhältnis der Äquivalente zwischen 1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-azidobenzol,  $\text{HCl}$  und  $\text{NH}_3$  beibehalten.

Allgemeine Vorschrift zur überkritischen Trocknung von Materialien:

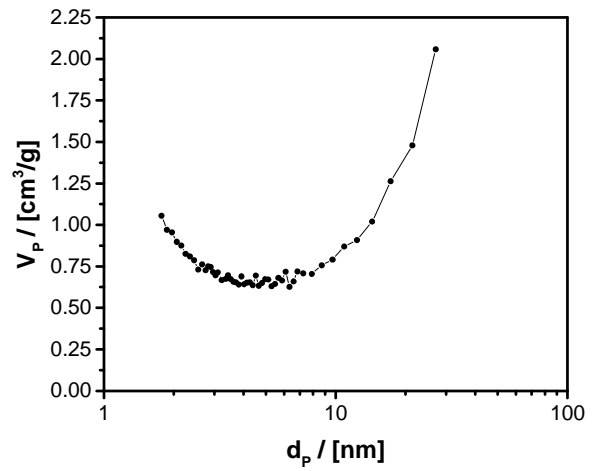
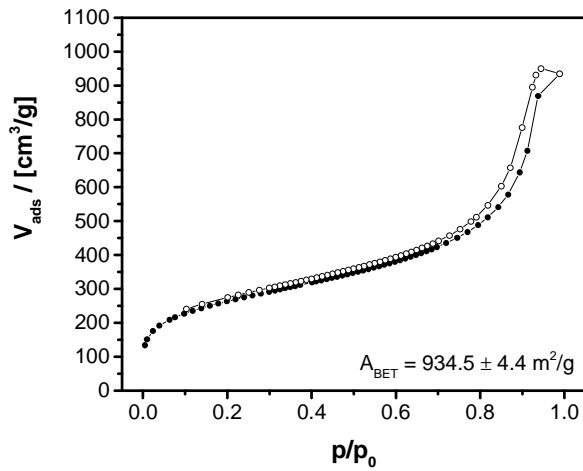
Das unter Aceton gelagerte Material wird in einen geeigneten Autoklaven gegeben. Durch Überschichten mit regelmäßig erneuertem flüssigem  $\text{CO}_2$  (62 bar, Raumtemperatur) wird das Lösungsmittel im Gel ausgetauscht. Anschließend wird das  $\text{CO}_2$  durch Erhöhung von Temperatur und Druck in den überkritischen Zustand überführt ( $T > 31.0^\circ\text{C}$ ,  $p > 73.8$  bar). Der Druck wird mit  $\sim 5$  bar/h auf Normaldruck abgesenkt, wonach das getrocknete Material entnommen werden kann.

Analytische Daten zu Material  $\text{M}^{0.40\text{M}}$  (Synthese entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit  $c(\text{Präkursor}) = 0.40 \text{ M}$ )

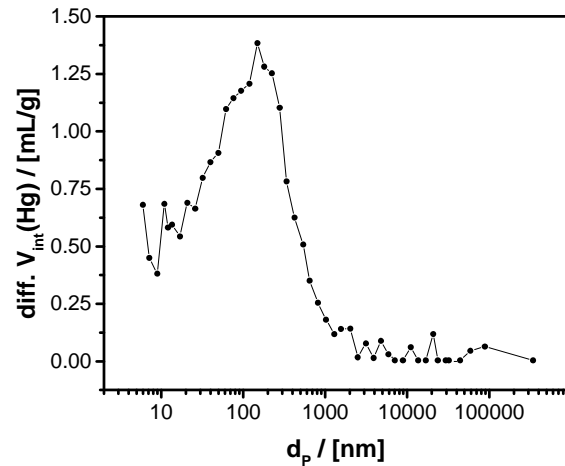
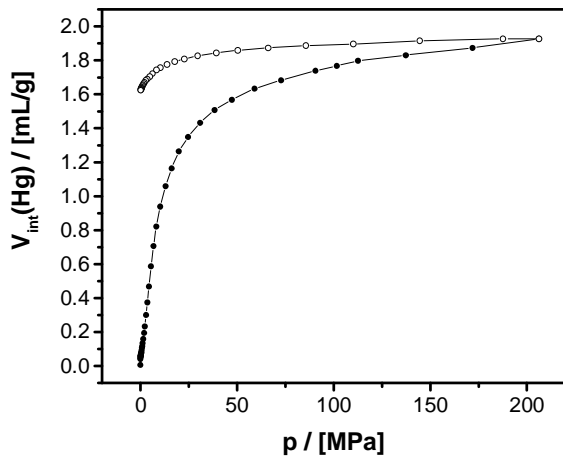
**Digitalphotographische Aufnahme** (Scalebar: 0.5 cm):



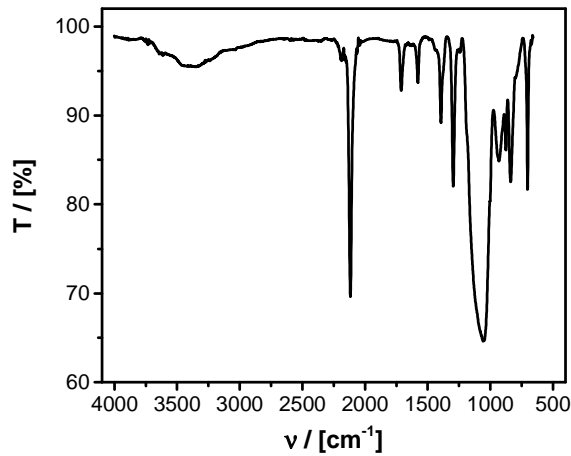
**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



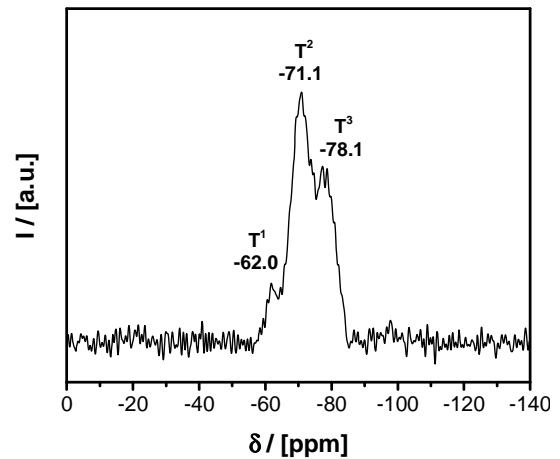
**Hg-Porosimetriemessung** (gefüllte Symbole: Intrusion, ungefüllte Symbole: Extrusion):



**FT-IR (ATR):**

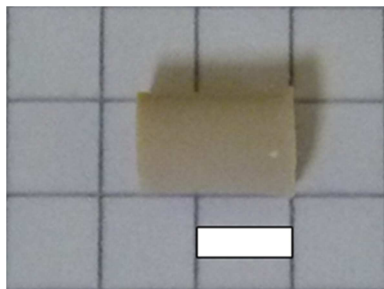


**<sup>29</sup>Si-MAS-NMR (79.5 MHz, 10 kHz, one-pulse):**

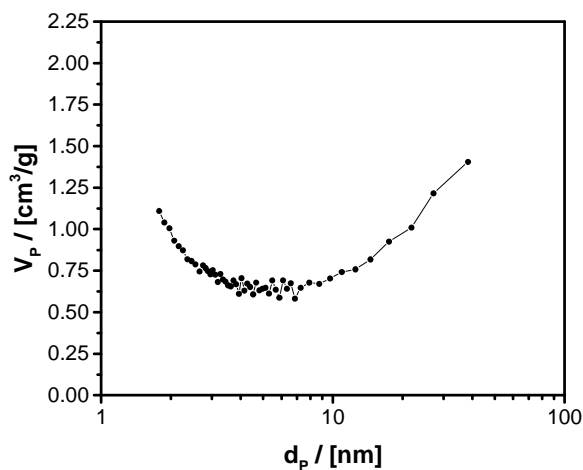
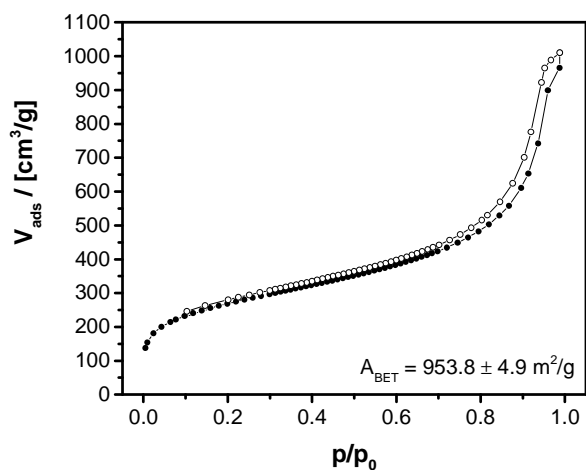


Analytische Daten zu Material M<sup>0.20M</sup> (Synthese entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit  $c(\text{Präkursor}) = 0.20 \text{ M}$ )

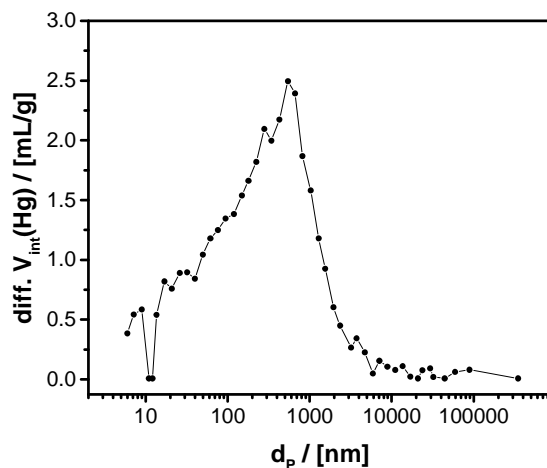
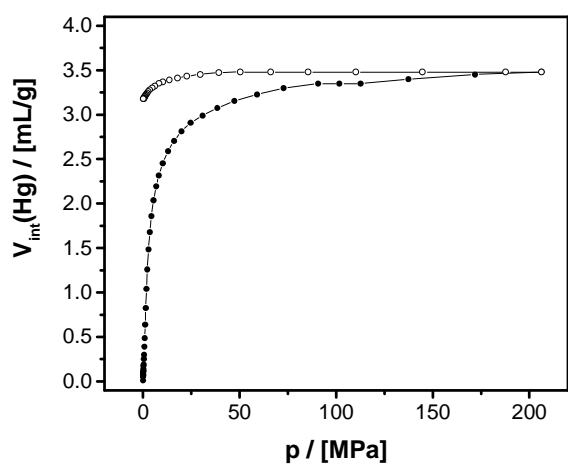
Digitalphotographische Aufnahme (Scalebar: 0.5 cm):



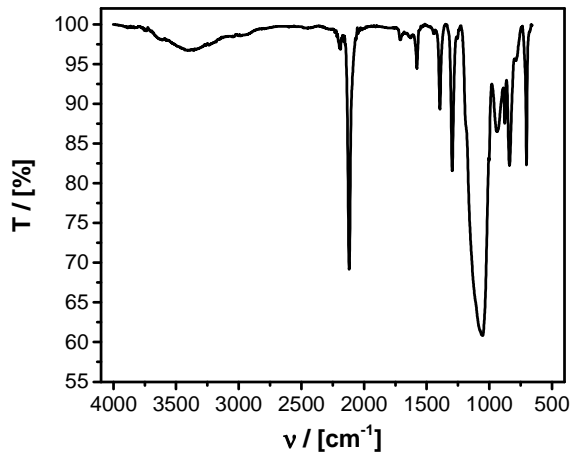
N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



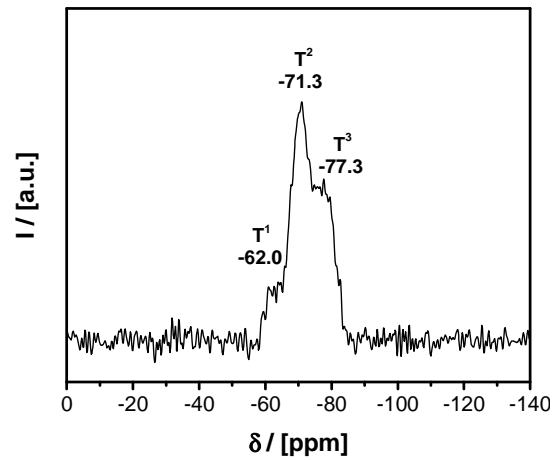
Hg-Porosimetrie (gefüllte Symbole: Intrusion, ungefüllte Symbole: Extrusion):



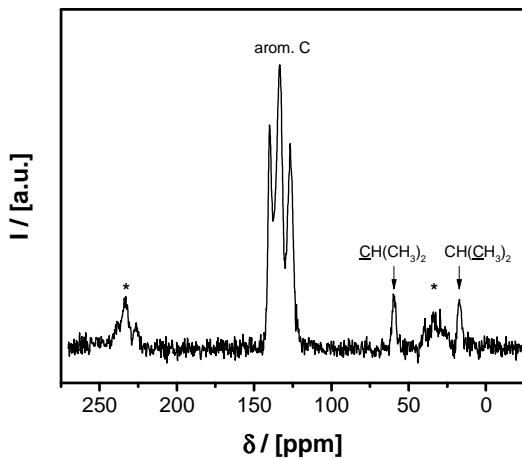
FT-IR (ATR):



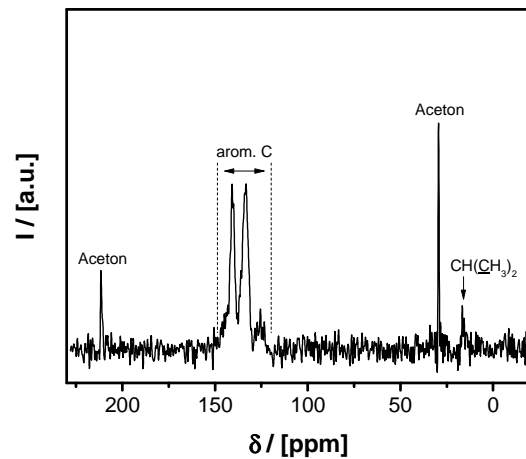
<sup>29</sup>Si-MAS-NMR (79.5 MHz, 10 kHz, one-pulse):



<sup>13</sup>C-MAS-NMR (101 MHz, 10 kHz, cp):



<sup>13</sup>C-MAS-NMR (101 MHz, 10 kHz, hpdec):



Bestimmung des Anteils an unhydrolysierten Isopropoxygruppen  $X(iPrO)$  aus dem Verhältnis zwischen der Anzahl unhydrolysierter Isopropoxygruppen pro Aromat  $N(iPrO)$  zu den sechs Isopropoxygruppen pro Aromat vor der Hydrolyse:  $X(iPrO) = N(iPrO)/6$ .

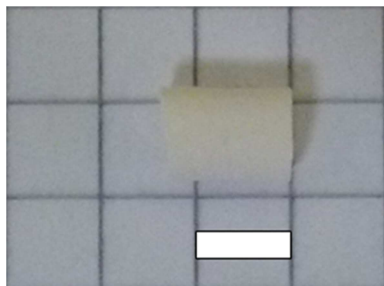
Dabei kann  $N(iPrO)$  über das Verhältnis zwischen dem Integral der jeweils zwei  $CH_3$ -Kohlenstoffatome pro Isopropoxygruppe  $I(CH_3)/2$  und dem Integral der sechs aromatischen Kohlenstoffatome  $I(C_{arom})/6$  bestimmt werden:

$$N(iPrO) = \frac{I(CH_3)/2}{I(C_{arom})/6} = \frac{0.22/2}{6.0/6} = 0.11$$

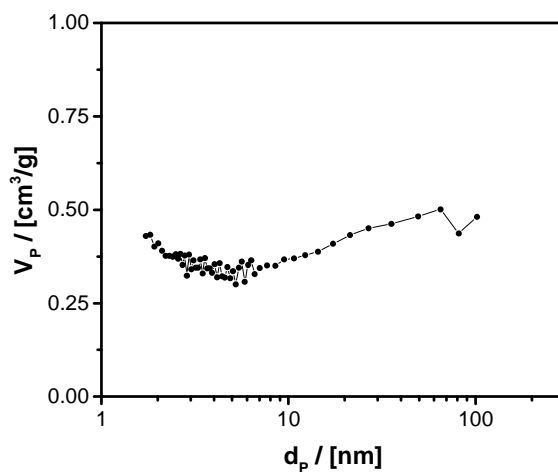
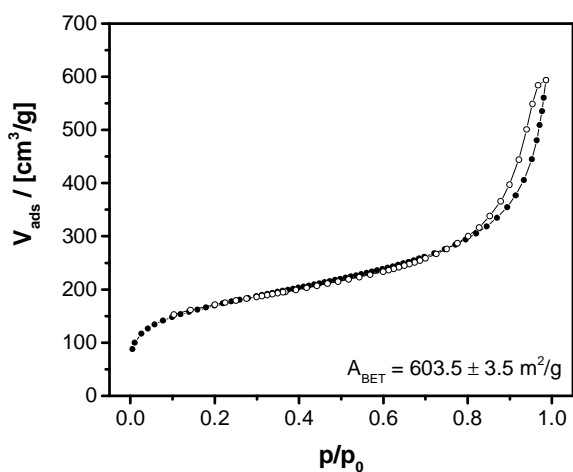
Damit folgt:  $X(iPrO) = N(iPrO)/6 = 0.018$

Analytische Daten zu Material M<sup>0.08M</sup> (Synthese entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit c(Präkursor) = 0.08 M)

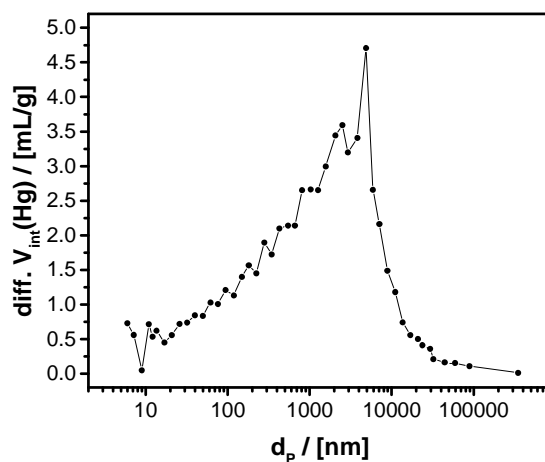
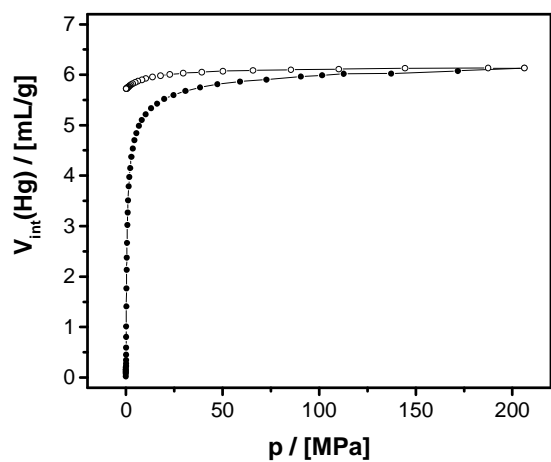
Digitalphotographische Aufnahme (Scalebar: 0.5 cm):



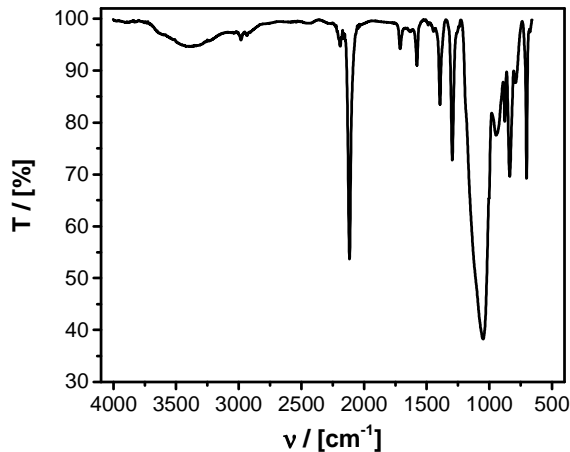
N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



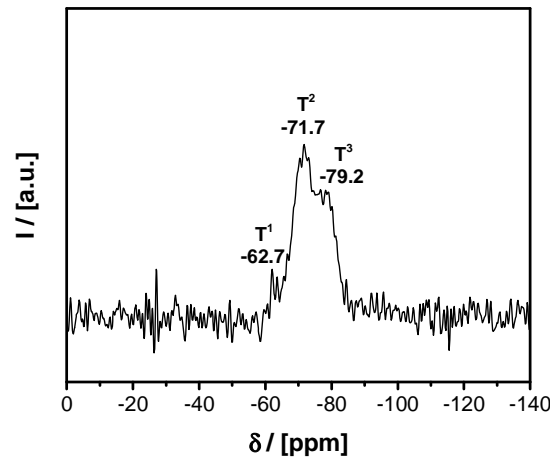
Hg-Porosimetriemessung (gefüllte Symbole: Intrusion, ungefüllte Symbole: Extrusion):



FT-IR (ATR):



<sup>29</sup>Si-MAS-NMR (79.5 MHz, 10 kHz, one-pulse):



### Untersuchung der Schrumpfung und Bestimmung der theoretischen Rohdichte

#### **Bestimmung der Schrumpfung:**

Aus dem Volumen des resultierenden Monolithen  $V_M$  und dem Volumen der Reaktionslösung  $V_{Lsg}$  ergibt sich die Schrumpfung  $\Delta V/V$  nach:

$$\Delta V/V = \frac{V_{Lsg} - V_M}{V_{Lsg}} \cdot 100\%$$

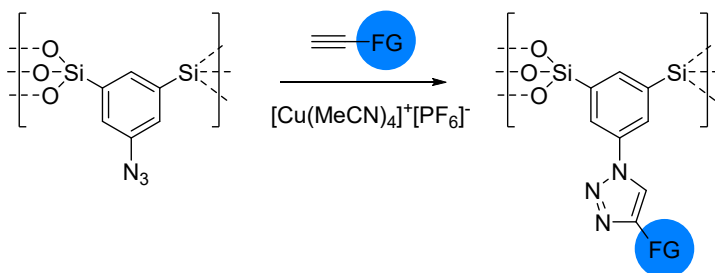
#### **Bestimmung der theoretischen Rohdichte unter Berücksichtigung der experimentell bestimmten Schrumpfung:**

Aus der Stoffmenge an eingesetztem Präkursor  $n$  und dem theoretischen Molekulargewicht für ein ideales Material  $M = 221.28 \text{ g/mol}$  ergibt sich die theoretische Masse des Monolithen  $m$ . Unter Berücksichtigung der experimentell bestimmten Schrumpfung  $\Delta V/V$  ergibt sich die theoretische Dichte  $\rho_{theo}$  aus der Masse  $m$  und dem Volumen der Reaktionslösung  $V_{Lsg}$  nach:

$$\rho_{theo} = \frac{m}{(1 - \Delta V/V) \cdot V_{Lsg}}$$

## 6.1.2 Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.1.2

### Allgemeine Vorschrift zur Funktionalisierung von Materialien über Klick-Reaktion <sup>[124]</sup>

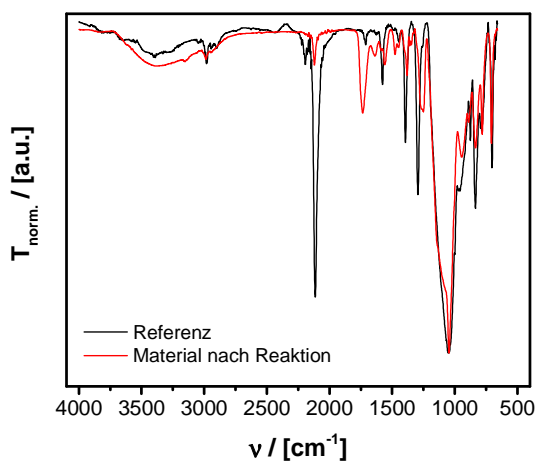


In einer typischen Reaktion werden 85 mg  $[Cu(MeCN)_4]^+[PF_6]^-$  (0.23 mmol) in 10 mL Dichlormethan dispergiert. Unter Rühren bei Raumtemperatur werden 0.66 mmol des entsprechenden Alkins zugegeben. Azid-funktionelles Material (synthetisiert aus 0.22 mmol Präkursor **(3)**, Poren gefüllt mit Aceton, oder Luft nach überkritischer Trocknung) wird in die Reaktionsmischung gegeben. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Material mit Wasser und Aceton gewaschen. Konventionelle Trocknung unter erniedrigtem Druck führt zu einem Xerogel, während durch überkritische Trocknung mit  $CO_2$  ein Aerogel erhalten wird.

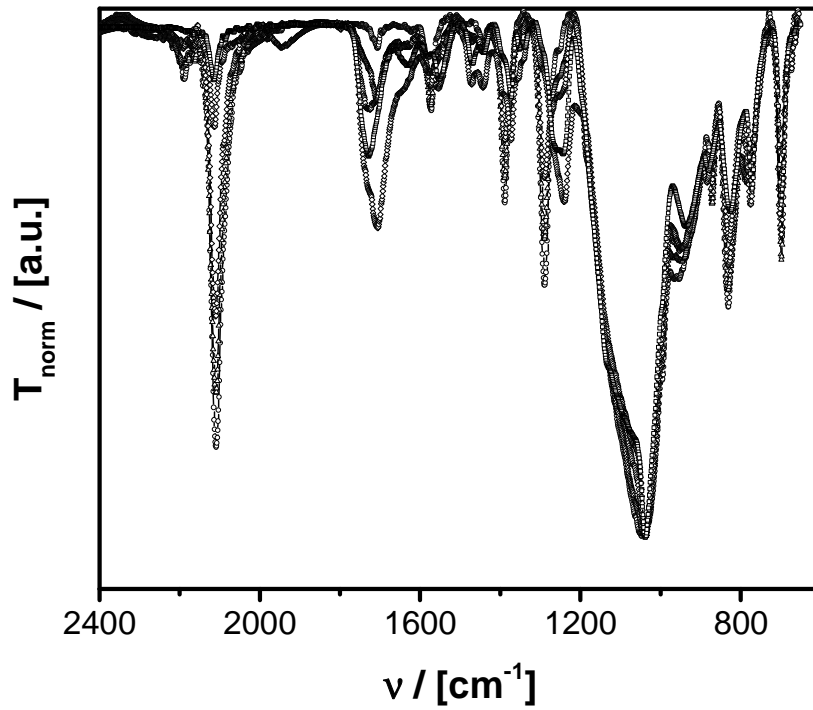
#### 6.1.2.A Funktionalisierung mit Ethylpropiolat

#### Material nach Klick-Reaktion mit Ethylpropiolat (4)

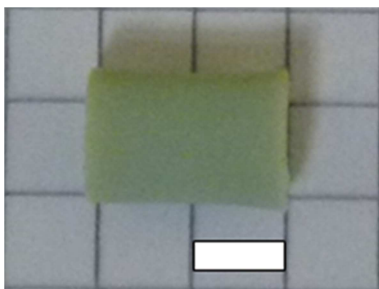
FT-IR (ATR):



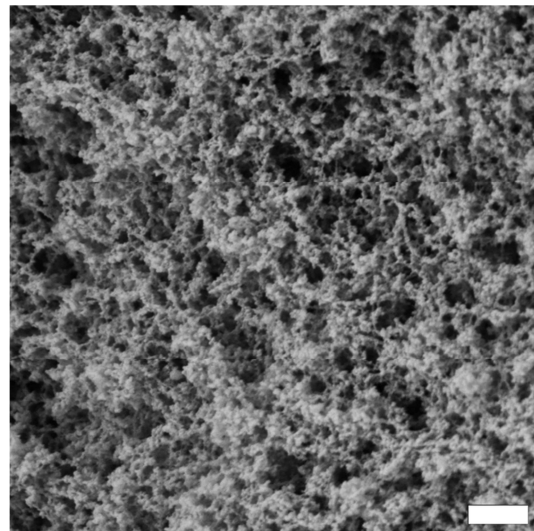
**FT-IR (ATR):** Größere Ausschnitt aus den in Abbildung 4.1.10 b) dargestellten FT-IR-Spektren zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Funktionalisierungsreaktion: <sup>[124]</sup>



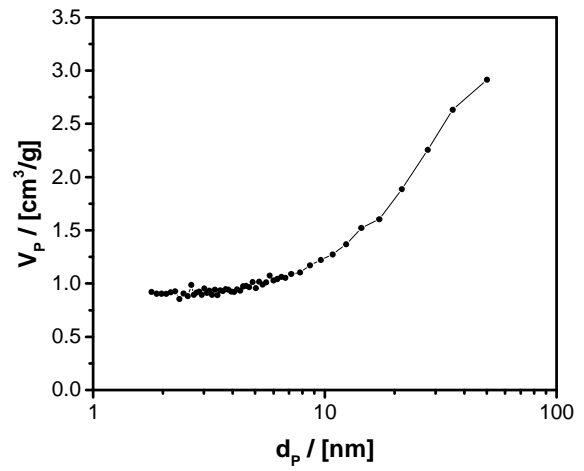
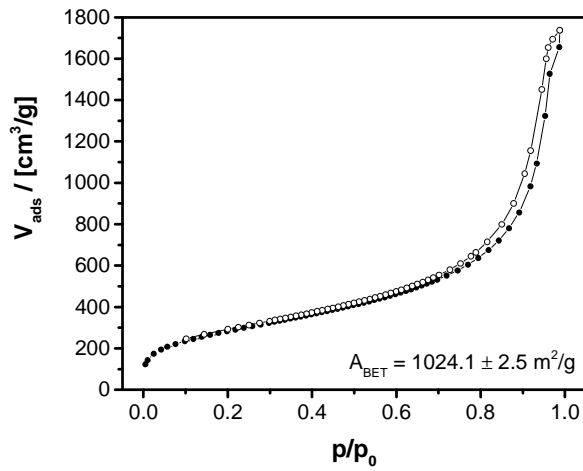
**Digitalphotographische Aufnahme**  
(Scalebar: 0.5 cm):



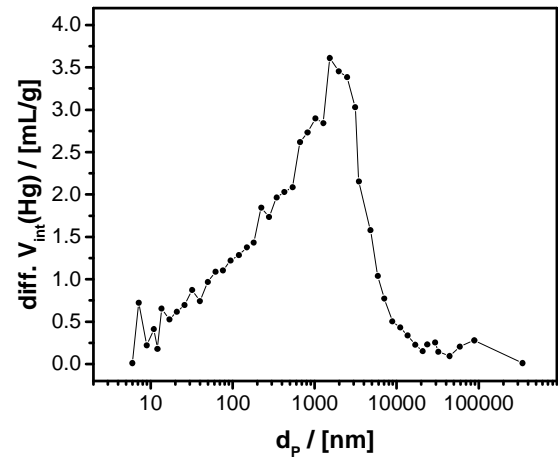
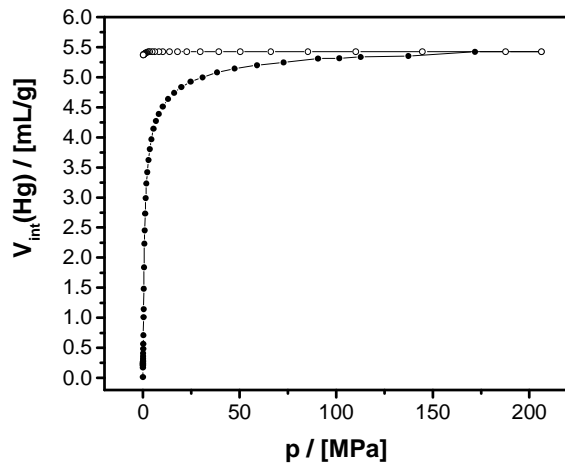
**SEM (Scalebar: 400 nm):**



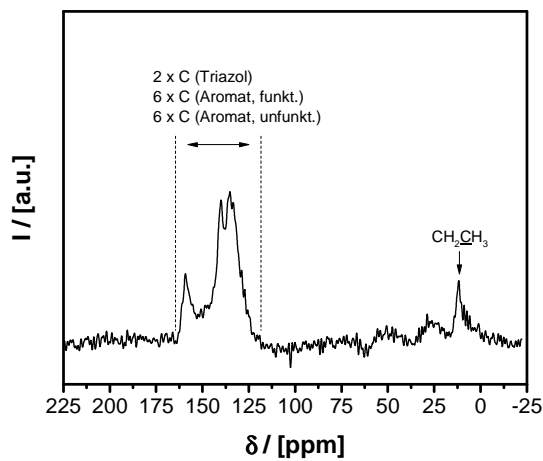
**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



**Hg-Porosimetriemessung** (gefüllte Symbole: Intrusion, ungefüllte Symbole: Extrusion):



**<sup>13</sup>C-MAS-NMR** (101 MHz, 10 kHz, hpdec):



### Bestimmung des Funktionalisierungsgrads über $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektroskopie (hpdec):

Die Bestimmung des Funktionalisierungsgrades  $X(FG)$  erfolgt aus dem Anteil unfunktionalisierter Aromaten an allen Aromaten:  $X(FG) = 1 - X(\text{Aromat}, \text{unfunkt.})$

Der Anteil unfunktionalisierter Aromaten an allen Aromaten ergibt sich dabei aus dem Verhältnis der relativen Anzahl der unfunktionalisierten Aromaten  $N(\text{Aromat}, \text{unfunkt.})$  zur Gesamtzahl an Aromaten:

$$X(\text{Aromat}, \text{unfunkt.}) = \frac{N(\text{Aromat}, \text{unfunkt.})}{N(\text{Aromat}, \text{unfunkt.}) + N(\text{Aromat}, \text{funkt.})}$$

Die relativen Anzahlen beider Spezies lassen sich aus den Integralen des hpdec  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrums bestimmen. Hierbei kann auf den  $\text{CH}_3$ -Kohlenstoff des Ethylrestes der funktionalisierten Spezies bei  $\delta = 11.2$  ppm normiert werden. Das Integral für  $\delta = 120 - 1600$  ppm im aromatischen Bereich des Spektrums geht zurück auf zwei Kohlenstoffatome im Triazol-Ring und sechs Kohlenstoffatome im Aromaten für die funktionalisierte Spezies, sowie sechs Kohlenstoffatome der unfunktionalisierten Spezies. Für das Integral der unfunktionalisierten Spezies  $I(\text{Aromat}, \text{unfunkt.})$  gilt damit:

$$I(\text{Aromat}, \text{unfunkt.}) = I(120 - 160 \text{ ppm}) - 8.0 = 8.82 - 8.0 = 0.82$$

Damit ergibt sich für die relativen Anzahlen  $N(\text{Aromat}, \text{funkt.})$  und  $N(\text{Aromat}, \text{unfunkt.})$ :

$$N(\text{Aromat}, \text{funkt.}) = 1.0$$

$$N(\text{Aromat}, \text{unfunkt.}) = \frac{I(\text{Aromat}, \text{unfunkt.})}{6.0} = 0.14$$

$$\text{Daraus folgt: } X(\text{Aromat}, \text{unfunkt.}) = \frac{0.14}{1.0 + 0.14} = 0.12$$

$$\text{Und damit: } X(FG) = 1 - 0.12 = 0.88$$

### Bestimmung des Funktionalisierungsgrads über FT-IR-Spektroskopie (ATR):

Der Funktionalisierungsgrad  $X(FG)$  kann aus der Abnahme der asymmetrischen Azid-Schwingung bei  $2107 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden. Hierzu wird auf die Si-O-Si-Schwingungsbande bei  $\sim 1046 \text{ cm}^{-1}$  referenziert. Der Funktionalisierungsgrad ergibt sich dann aus dem Verhältnis der Azid-Schwingungen vor und nach der Reaktion:

$$X(FG) = 1 - \frac{I(\text{vib}_{\text{Azid}, \text{funkt.}})}{I(\text{vib}_{\text{Azid}, \text{unfunkt.}})}$$

$$\text{Für das diskutierte Material ergibt sich damit: } X(FG) = 1 - \frac{0.089}{0.788} = 0.89$$

### Bestimmung des Funktionalisierungsgrads über Thermogravimetrische Analyse:

Die Bestimmung des Funktionalisierungsgrad  $X(FG)$  erfolgt über das Verhältnis der nach der Reaktion im Material vorliegenden Azid-Gruppen zu den vorliegenden Azid-Gruppen im unfunktionalisierten Referenzmaterial. Das Verhältnis der Gruppen kann aus dem Verhältnis der Masseverluste durch die Zersetzung der Azid-Gruppen im Temperaturbereich um  $\sim 188^\circ\text{C}$  bestimmt werden. Damit gilt:

$$X(FG) = 1 - \frac{\Delta m(\sim 188^\circ\text{C}, \text{funkt.})}{\Delta m(\sim 188^\circ\text{C}, \text{unfunkt.})}$$

Für das diskutierte Material ergibt sich damit:  $X(FG) = 0.71$

### Bestimmung des Funktionalisierungsgrads über Wägung:

Die Masse der eingebrachten funktionellen Reste  $m_{FG}$  ergibt sich aus der Differenz der Masse des getrockneten funktionalisierten Materials  $m_{Mat}$  und der Masse eines unfunktionalisierten Referenzmaterials  $m_{Ref}$  entsprechend:  $m_{FG} = m_{Mat} - m_{Ref}$

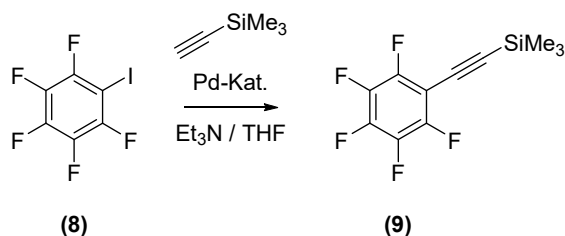
Über die Molekularmasse der eingebrachten funktionellen Gruppe ( $M = 98.10 \text{ g/mol}$  für Ethylpropiolat) wird die Stoffmenge der eingebrachten Gruppen  $n_{FG}$  bestimmt. Unter der Randbedingung, dass die Stoffmenge des bei der Materialsynthese eingesetzten Präkursors  $n_{Präkursor}$  der Stoffmenge der im Material vorliegenden  $\text{N}_3$ -Gruppen  $n_{Azid}$  vor der Reaktion entspricht, gilt für den Funktionalisierungsgrad  $X(FG)$ :

$$X(FG) = \frac{n_{FG}}{n_{Azid}}$$

Für das diskutierte Material ergibt sich damit:  $X(FG) = \frac{0.164 \text{ mmol}}{0.220 \text{ mmol}} = 0.75$

#### 6.1.2.B Funktionalisierung mit hydrophoben Resten

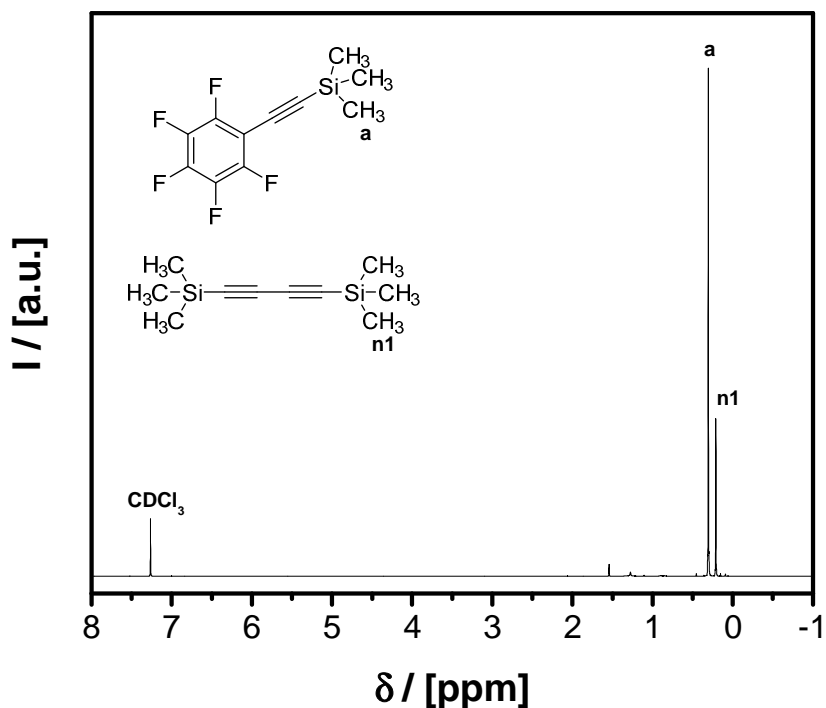
##### Synthese von Pentafluorphenyl-trimethylsilylacetylen (9) <sup>[124]</sup>



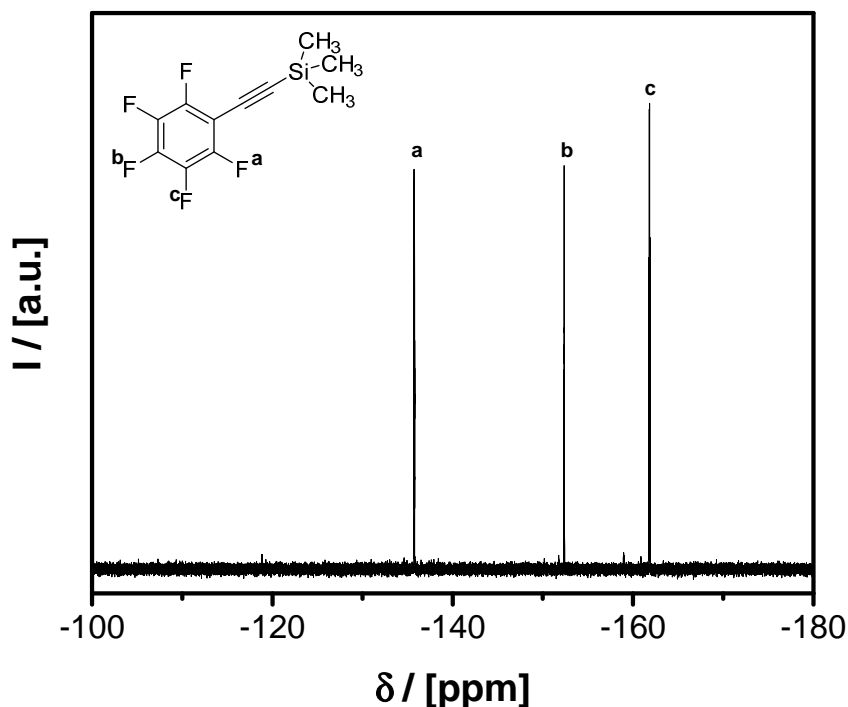
Die Synthese von Pentafluorphenyl-trimethylsilylacetylen (**9**) kann entsprechend der Beschreibung in der Literatur durchgeführt werden.<sup>[128]</sup> Zu einer Lösung von 9.16 g Iodpentafluorbenzol (31.2 mmol) in 30 mL Triethylamin werden 1.6 mol-% Pd(PPh)<sub>4</sub> und 1.4 mol-% CuI zugegeben. Nach der Zugabe von 4.75 mL Trimethylsilylacetylen (3.3 g, 33.6 mmol) wird die dunkelbraune Dispersion für 74 h auf 40°C erhitzt. Nach Abkühlen auf

Raumtemperatur werden 50 mL Diethylether zugegeben. Feste Bestandteile werden über Filtration abgetrennt. Die Lösung wird zweimal mit Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird das erhaltene verunreinigte Pentafluorophenyl-trimethylsilylacetylen über Säulenchromatographie aufgereinigt. Es werden 2.31 g Produkt erhalten (8.7 mmol, Ausbeute: 28 %).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / [ppm] = 0.28 (s, 1H,  $\text{CH}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / [ppm] = 146.5 (m,  $m\text{-CF}$ ), 140.5 (m,  $p\text{-CF}$ ), 136.5 (m,  $o\text{-CF}$ ), 109.4 (s,  $\text{C}\equiv\text{C-Si}$ ), 100.3 (s,  $\text{C-CF}$ ), 87.4 (s,  $\text{C-Si}$ ), -0.3 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / [ppm] = -135.8 (s, 2F,  $o\text{-CF}$ ), -152.5 (s, 1F,  $p\text{-CF}$ ), -162.0 (m, 2F,  $m\text{-CF}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

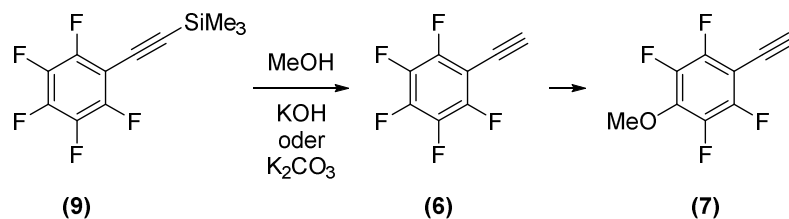


$^{19}\text{F}$ -NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):



Synthese von

Pentafluorophenylacetylen (**6**) und 2,3,5,6-Tetrafluor-4-methoxyphenylacetylen (**7**) <sup>[124]</sup>



Die Synthese von Pentafluorophenylacetylen (**6**) und 2,3,5,6-Tetrafluor-4-methoxyphenylacetylen (**7**) ist in der Literatur beschrieben.<sup>[128-129]</sup> 0.7 g Pentafluorophenyltrimethylsilylacetylen (**9**) (2.6 mmol) werden zu 200 mL einer Lösung von 1 % KOH in Methanol gegeben und für 25 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter erniedrigtem Druck entfernt und der Rückstand wird in 50 mL Diethylether aufgenommen. Die Lösung wird zweimal mit Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand über Säulenchromatographie aufgereinigt.

Als weitere Variante kann folgende Prozedur gewählt werden: 0.7 g Pentafluorophenyltrimethylsilylacetylen (**9**) (2.6 mmol) werden zu 200 mL einer Lösung von 2.0 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in Methanol gegeben und für 25 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter erniedrigtem Druck entfernt und der Rückstand wird in 50 mL Diethylether aufgenommen. Die

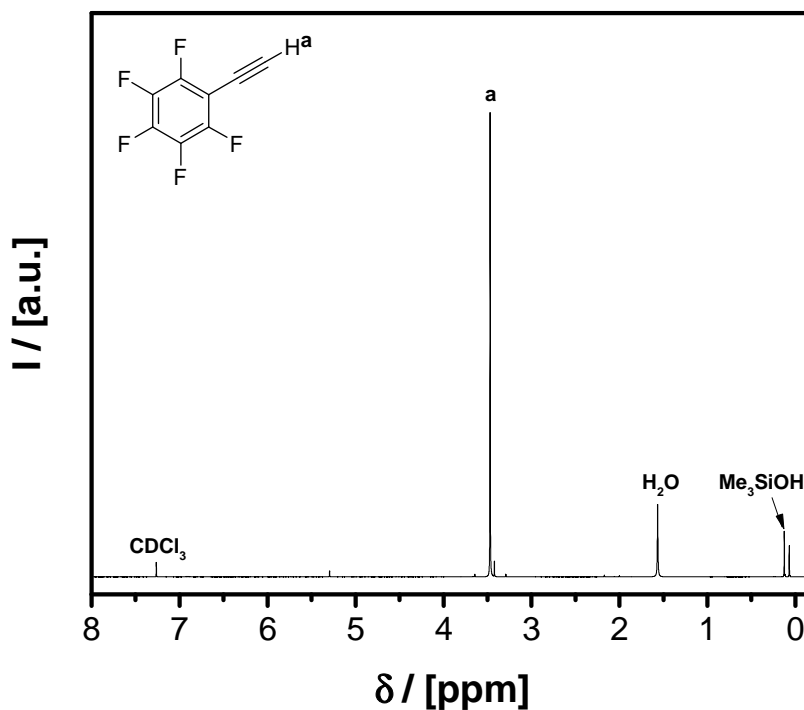
Lösung wird zweimal mit Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Über beide Varianten werden entweder Pentafluorphenylacetylen (**6**) oder 2,3,5,6-Tetrafluor-4-methoxyphenylacetylen (**7**) oder eine Mischung von (**6**) und (**7**) erhalten.

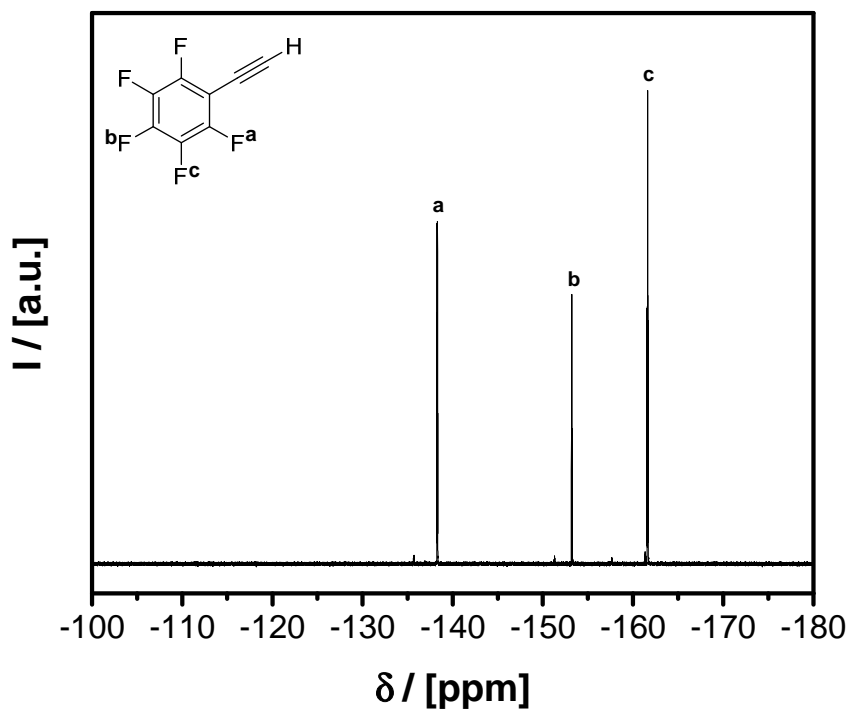
Pentafluorphenylacetylen (**6**):  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / [ppm] = 3.46 (s, 1H,  $\text{CH}$ ).  
 $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / [ppm] = -138.4 (m, 2F,  $o\text{-CF}$ ), -153.4 (m, 1F,  $p\text{-CF}$ ), -161.8 (m, 2F,  $m\text{-CF}$ ).

2,3,5,6-Tetrafluor-4-methoxyphenylacetylen (**7**):  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / [ppm] = 4.12 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.54 (s, 1H,  $\text{CH}$ ).  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / [ppm] = -138.76 (m, 2F,  $m\text{-CF}$ ), -158.57 (m, 2F,  $o\text{-CF}$ ).

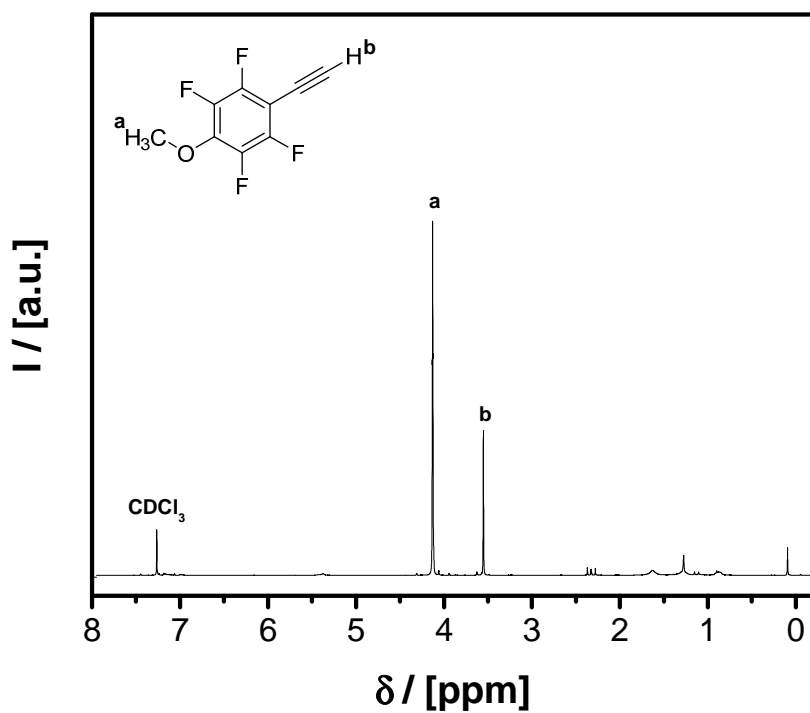
Pentafluorphenylacetylen (**6**):  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):



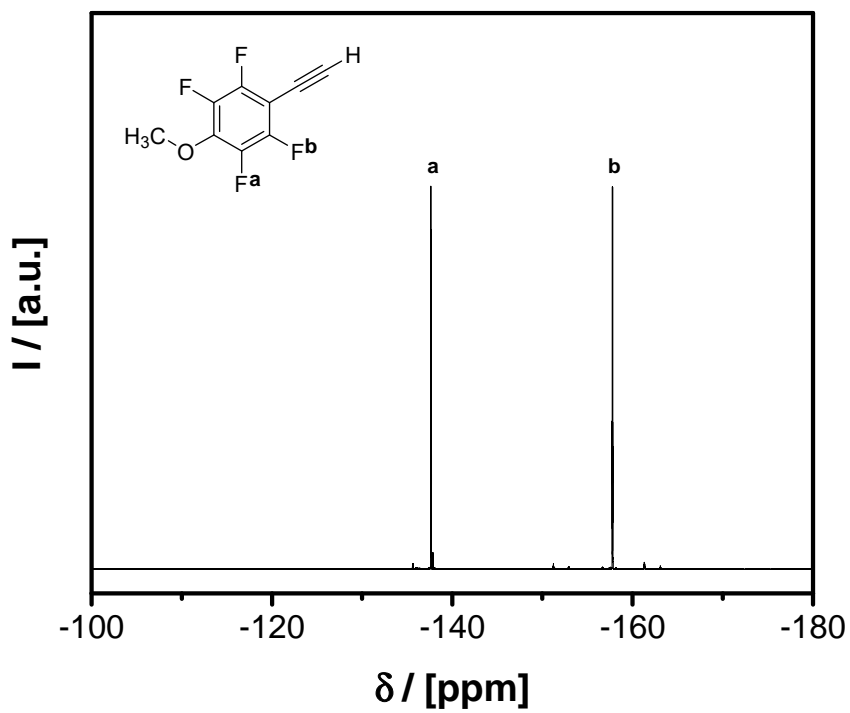
Pentafluorophenylacetylen (**6**):  $^{19}\text{F}$ -NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):



2,3,5,6-Tetrafluor-4-methoxyphenylacetylen (**7**):  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

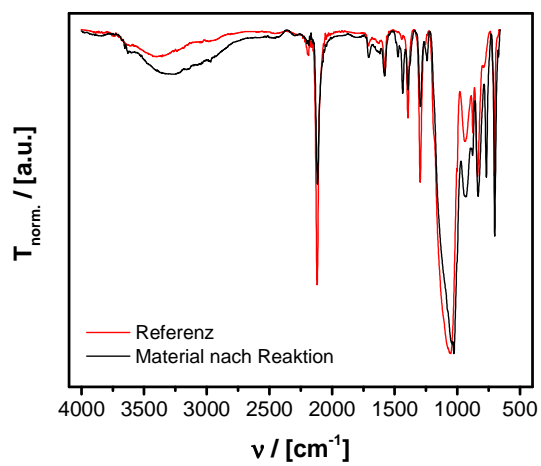


2,3,5,6-Tetrafluor-4-methoxyphenylacetylen (**7**):  $^{19}\text{F}$ -NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):



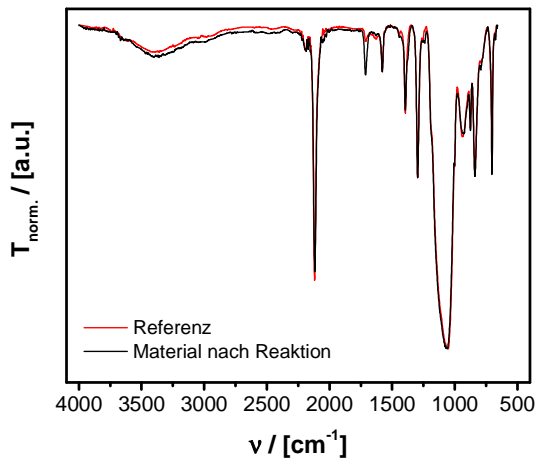
Material nach Klick-Reaktion-Reaktion mit Phenylacetylen (**5**)

FT-IR (ATR):



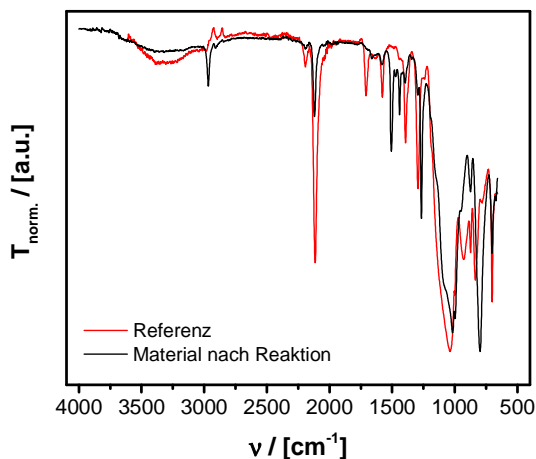
## Material nach Klick-Reaktion mit Pentafluorphenylacetylen (6)

FT-IR (ATR):



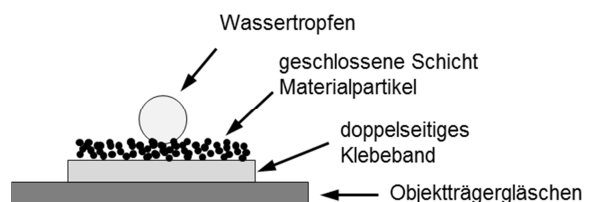
## Material nach Klick-Reaktion mit 2,3,5,6-Tetrafluor-4-methoxyphenylacetylen (7) [124]

FT-IR (ATR):



## Kontaktwinkelbestimmung

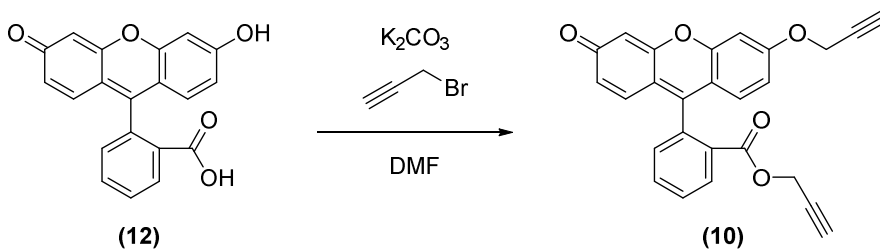
Zur Bestimmung der Kontaktwinkel von Wasser an den Materialien wird eine geschlossene Schicht Materialpartikel auf ein Objektträgergläschen aufgebracht. Es wird ein Tropfen von 5  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}$  auf die



Mithilfe einer horizontal angebrachten Kamera wird eine digitalphotographische Aufnahme des Wassertropfens auf der Materialschicht aufgenommen. Die Auswertung des Kontaktwinkels erfolgt über die Software ImageJ<sup>[156]</sup>.

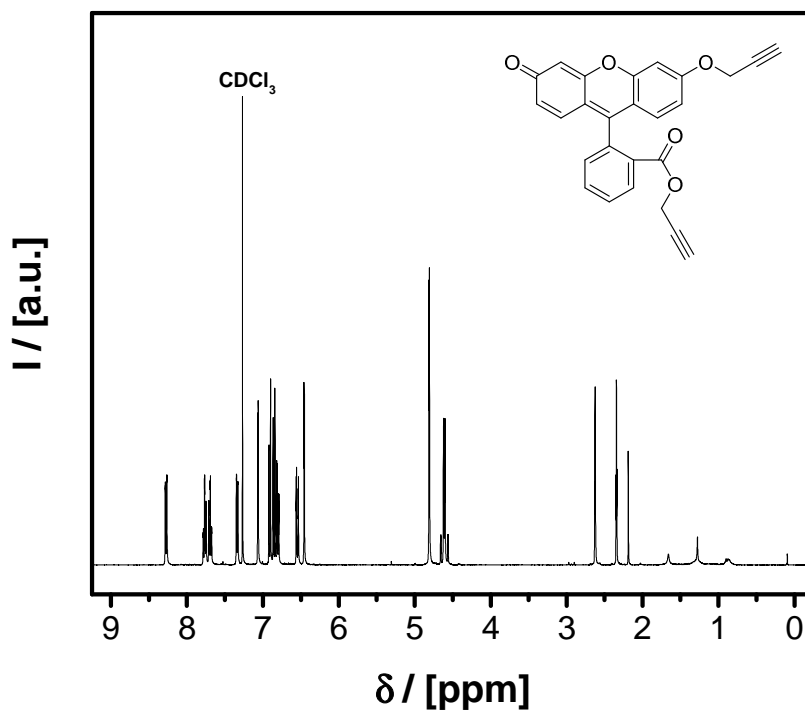
### 6.1.2.C Funktionalisierung mit Fluoreszenzfarbstoffderivaten

#### Synthese von Fluorescein-Derivat **(10)** <sup>[124]</sup>

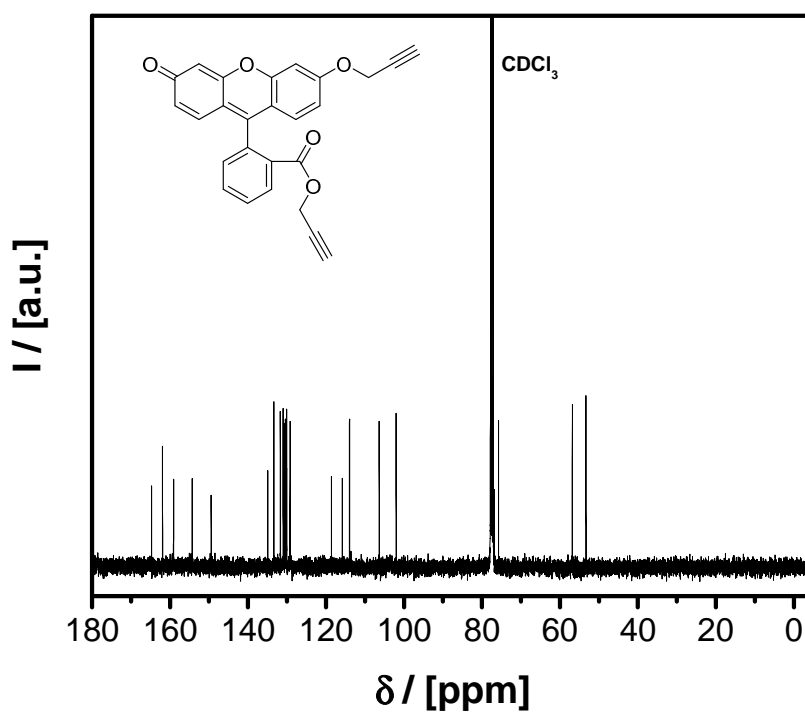


Die Synthese des Fluorescein-Derivates **(10)** erfolgt wie in der Literatur beschrieben.<sup>[131]</sup> 2.0 g Fluorescein **(12)** (6 mmol) werden in 9 mL DMF gelöst. Es werden 2.33 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (16.8 mmol) und 1.82 mL einer 80 %-igen Lösung von Propargylbromid in Toluol (24 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 2 h auf 60°C erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit 25 mL H<sub>2</sub>O verdünnt. Der Feststoff wird über Filtration von der Lösung getrennt und getrocknet. Im Feststoff enthaltene Nebenprodukte werden über Säulenchromatographie abgetrennt. Das Produkt kann anschließend mit Aceton vom Kieselgel extrahiert werden, indem das Kieselgel für 1 h in Aceton zum Rückfluss erhitzt wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 0.92 g Produkt erhalten (2.3 mmol, Ausbeute: 38 %). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / [ppm] = 8.27 (dd, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 1H), 7.76 (td, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 1H), 7.69 (td, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.33 (dd, *J* = 7.7, 1.3 Hz, 1H), 7.06 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.90 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 6.84 (d, *J* = 9.7 Hz, 1H), 6.79 (dd, *J* = 8.9, 2.5 Hz, 1H), 6.54 (dd, *J* = 9.7, 1.9 Hz, 1H), 6.45 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 4.80 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 4.69-4.51 (m, 2H), 2.61 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H), 2.32 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / [ppm] = 185.90, 164.62, 161.81, 159.00, 154.16, 149.28, 134.76, 133.19, 131.52, 130.77, 130.39, 130.26, 129.95, 129.90, 129.02, 118.38, 115.62, 113.75, 106.09, 101.75, 77.36, 76.95, 76.54, 75.46, 56.47, 52.95. **Elementaranalyse:** berechnet: C = 76.46, H = 3.95; gefunden: C = 76.27, H = 4.18. **ESI-MS:** berechnet *m/z*(*M*+*H*)<sup>+</sup> = 409.110 u, 410.111 u, 411.113 u, 412.115 u; gefunden *m/z*(*M*+*H*)<sup>+</sup> = 409.104 u, 410.106 u, 411.110 u, 412.115 u.

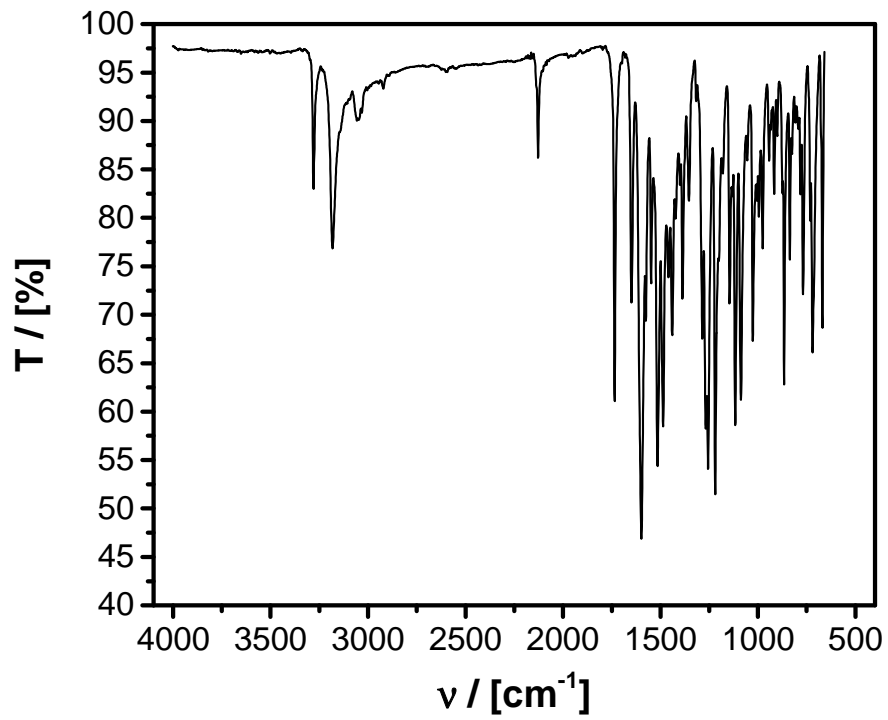
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):



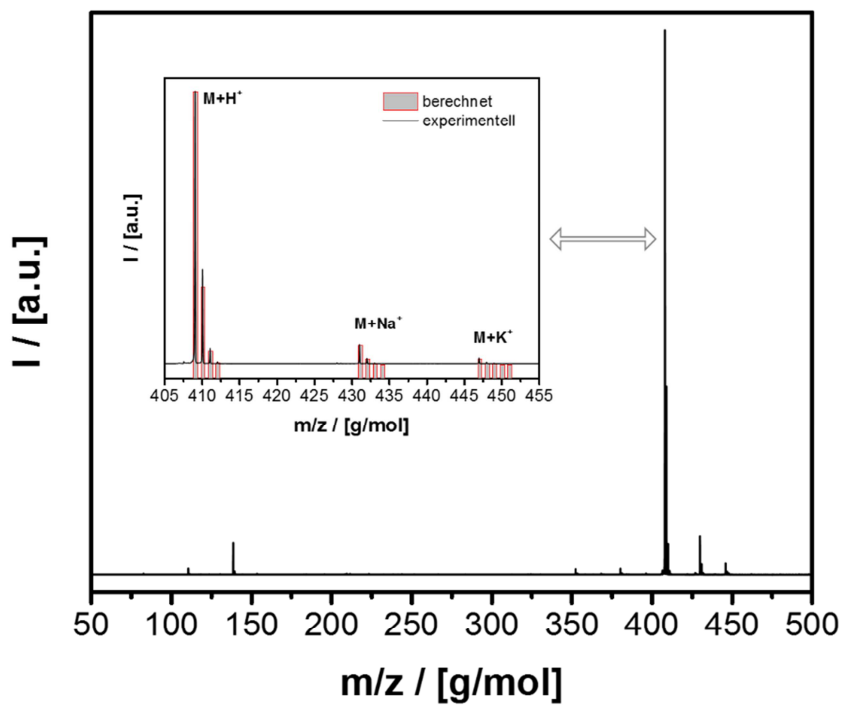
$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):



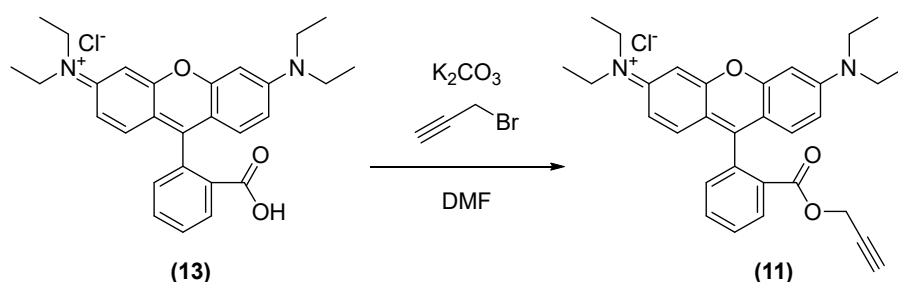
FT-IR (ATR):



ESI-MS:

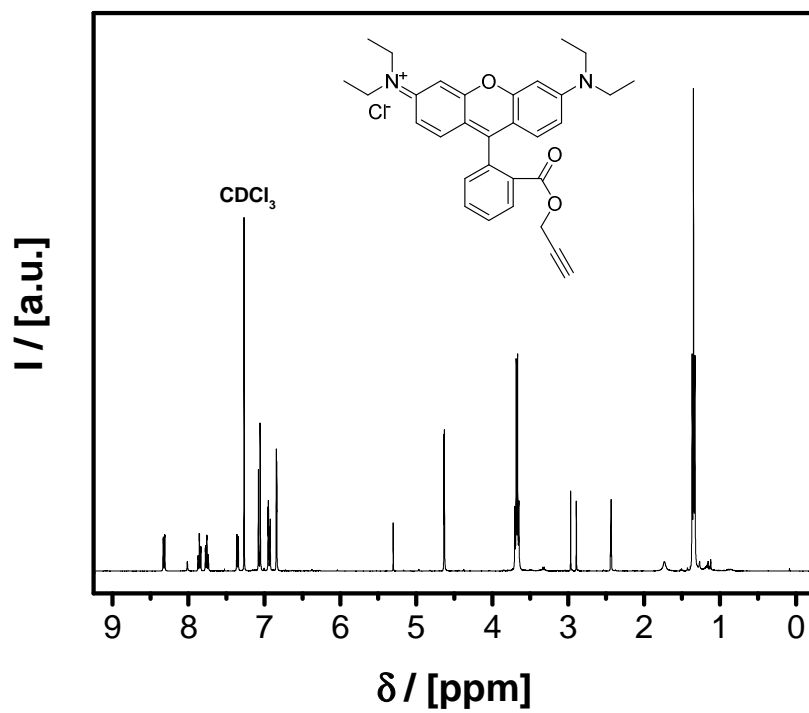


### Synthese von Rhodamin B-Derivat **(11)** <sup>[124]</sup>

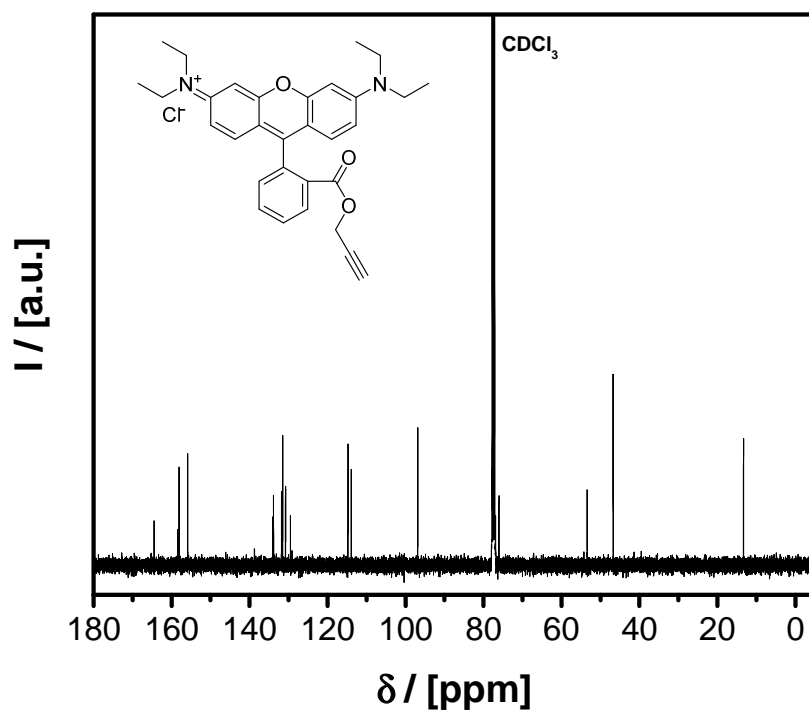


Das Rhodamin B-Derivat **(11)** ist durch analoge Synthese zugänglich wie für das Fluorescein-Derivat **(10)** in der Literatur beschreiben.<sup>[131]</sup> 2.0 g Rhodamin B **(13)** (4.16 mmol) werden in 9 mL DMF gelöst. Es werden 1.62 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (11.7 mmol) und 1.6 mL einer 80 %-igen Lösung von Propargylbromid in Toluol (16.7 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 24 h auf 60°C erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit 25 mL H<sub>2</sub>O verdünnt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wird zweimal mit H<sub>2</sub>O gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand über Säulenchromatographie aufgereinigt. Es werden 1.40 g Produkt erhalten (2.7 mmol, Ausbeute: 65 %). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / [ppm] = 8.32 (dd, *J* = 8.0, 1.3 Hz, 1H); 7.85 (td, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 1H); 7.75 (td, *J* = 7.8, 1.3 Hz, 1H); 7.36 (dd, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 1H); 7.06 (d, *J* = 9.5 Hz, 2H); 6.94 (dd, *J* = 9.5, 2.5 Hz, 2H); 6.85 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H); 5.30 (s, *J* = 8.0 Hz, 1H); 4.62 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H); 3.66 (q, *J* = 7.2 Hz, 8H); 1.33 (t, *J* = 7.1 Hz, 12H). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / [ppm] = 164.39, 158.31, 157.95, 155.72, 138.60, 133.94, 133.68, 131.65, 131.32, 130.58, 130.54, 129.31, 114.54, 113.72, 96.60, 77.36, 76.59, 75.71, 53.07, 46.38, 12.85. **Elementaranalyse:** berechnet: C = 72.01, H = 6.43, N = 5.42; gefunden: C = 64.58, H = 5.88, N = 5.22. **ESI-MS:** berechnet *m/z*(M-Cl)<sup>+</sup> = 481.251 u, 482.253 u, 483.255 u, 484.256 u; gefunden *m/z*(M-Cl)<sup>+</sup> = 481.242 u, 482.245 u, 483.250 u, 484.256 u.

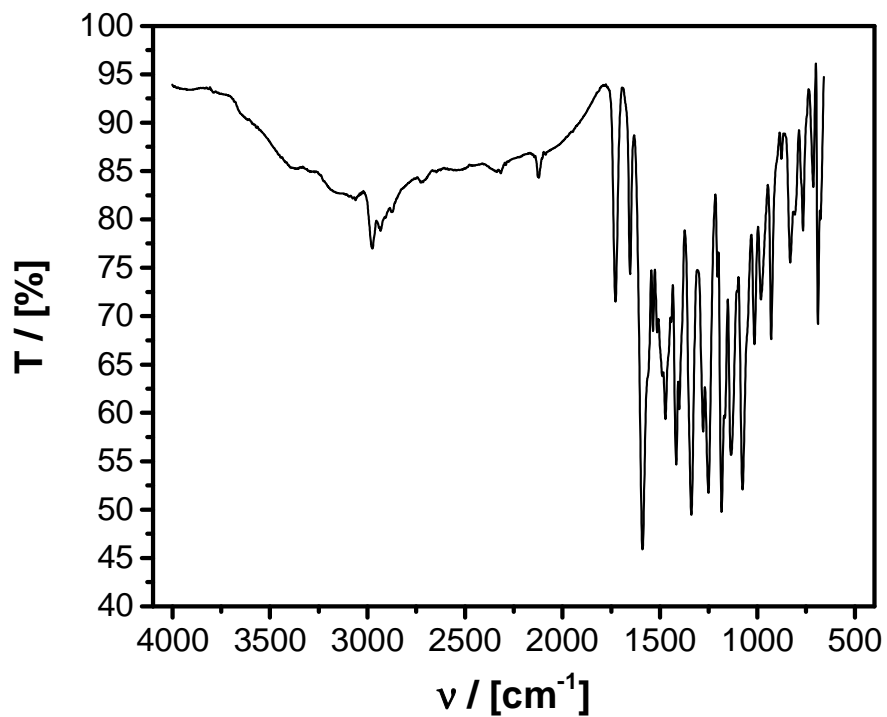
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):



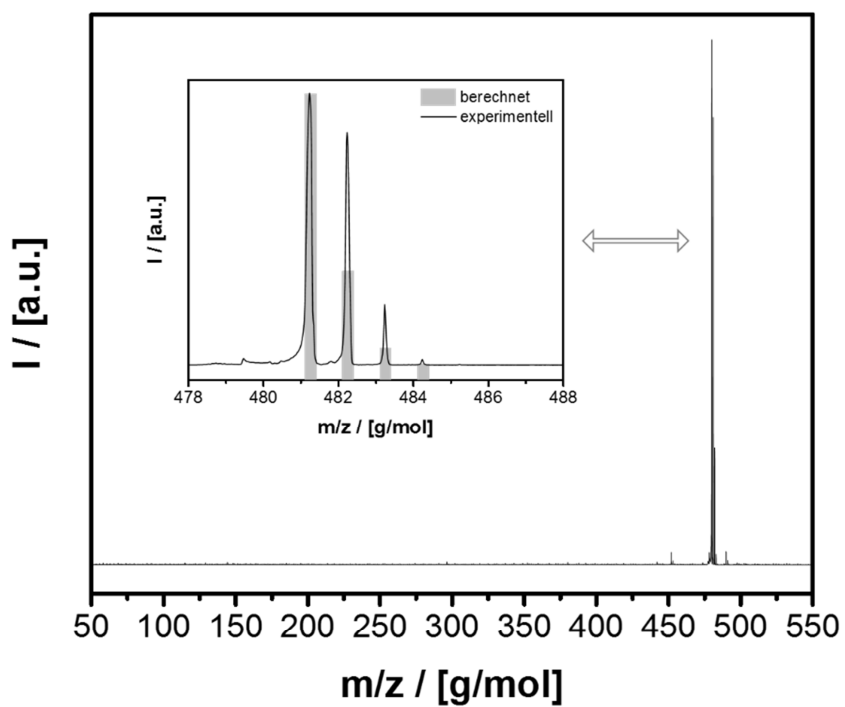
$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):



FT-IR (ATR):

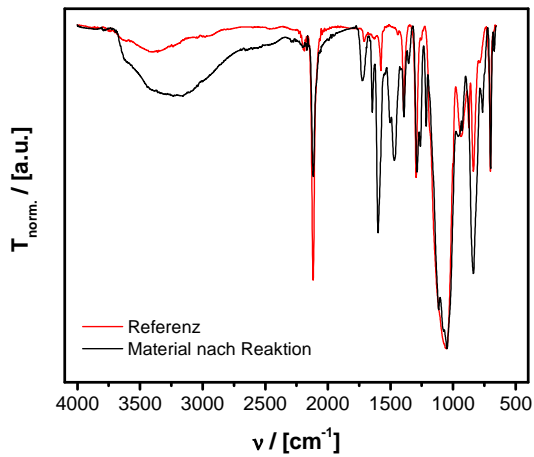


ESI-MS:



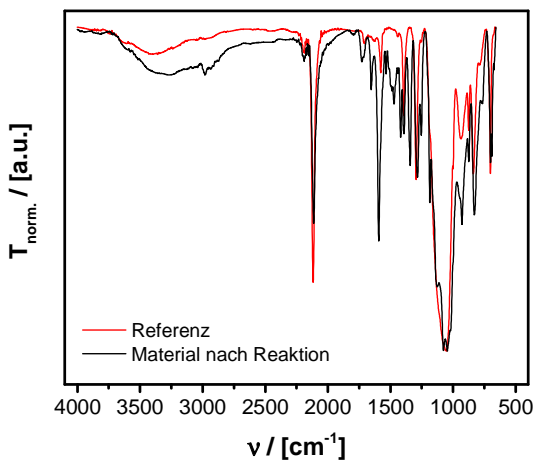
### Material nach Klick-Reaktion mit Fluorescein-Derivat (10)

FT-IR (ATR):

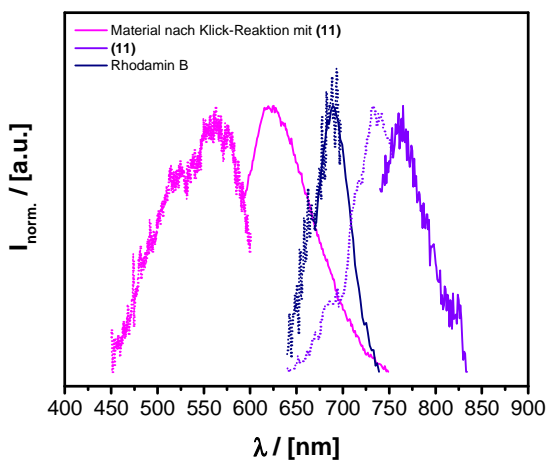


### Material nach Klick-Reaktion mit Rhodamin B-Derivat (11)

FT-IR (ATR):

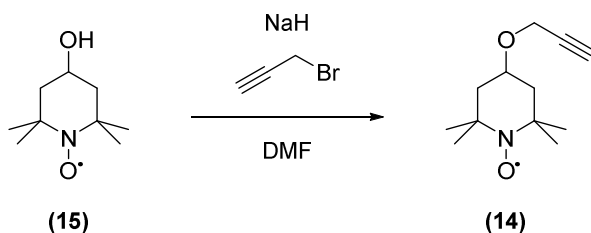


Photolumineszenzspektren von Rhodamin B, Rhodamin B-Derivat (11) und dem Material nach Klick-Reaktion mit Rhodamin B-Derivat (11): (Punkte: Extinktion, Linien: Emission)



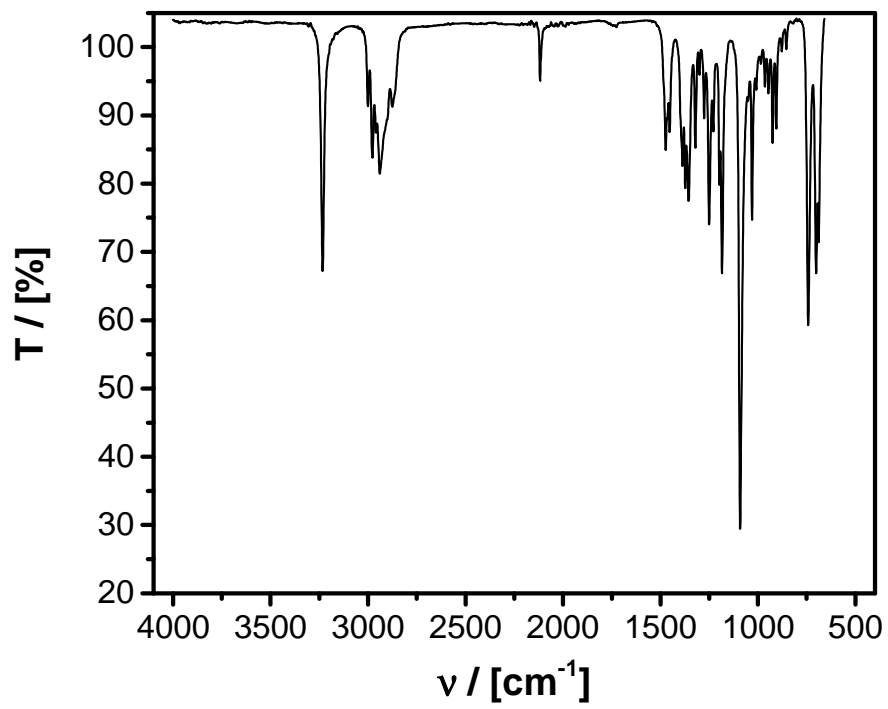
#### 6.1.2.D Funktionalisierung mit einem TEMPO-Derivat

#### Synthese von 2,2,6,6-Tetramethyl-4-(prop-2-ynyloxy)piperidin-1-oxyl (**14**)<sup>[124]</sup>

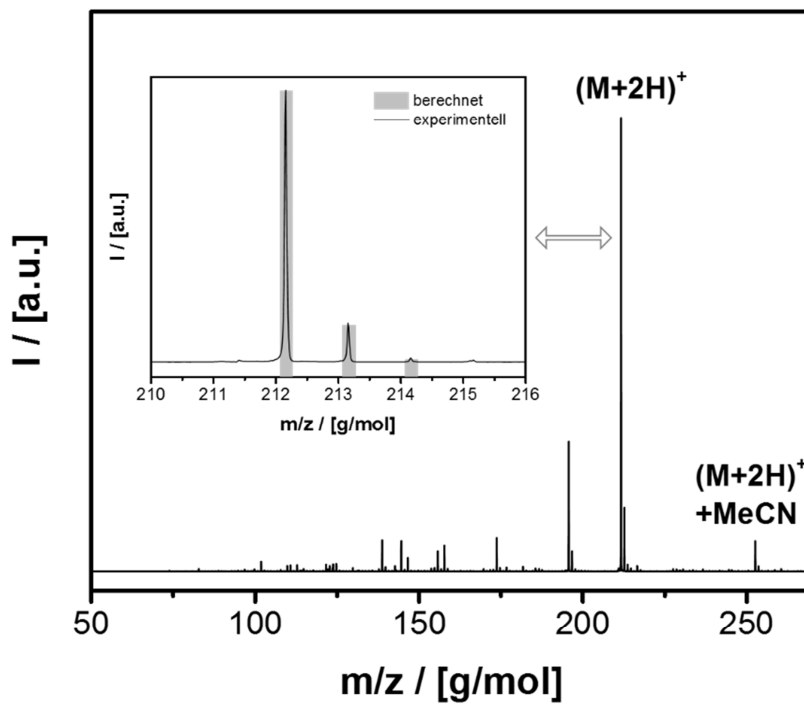


Die Synthese von 2,2,6,6-Tetramethyl-4-(prop-2-ynyloxy)piperidin-1-oxyl (**14**) kann wie in der Literatur beschrieben erfolgen.<sup>[132]</sup> 7.75 g 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl (**15**) (45.0 mmol) werden in 32 mL DMF gelöst und die Lösung für 10 min bei 0°C gerührt. Unter Rühren werden 0.71 g NaH (29.6 mmol, als 1.18 g 60 %-ige Dispersion in Mineralöl) zugegeben und für 1 h bei 0°C weitergerührt. Nach der Zugabe von 7.33 g Propargylbromid (61.6 mmol, als 80 %-ige Lösung in Toluol) wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und für 22 h weitergerührt. Anschließend werden 75 mL H<sub>2</sub>O zugegeben und die Mischung wird dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird über Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan/Ethylacetat (10:1)). Es werden 5.38 g 2,2,6,6-Tetramethyl-4-(prop-2-ynyloxy)piperidin-1-oxyl (**14**) als orangene Kristalle erhalten (25.6 mmol, Ausbeute: 86 %). Zudem können 3.10 g 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl (**15**) zurückgewonnen werden. **Elementaranalyse:** berechnet: C = 68.54, H = 9.59, N = 6.66; gefunden: C = 69.38, H = 9.44, N = 6.38. **ESI-MS:** berechnet  $m/z(M+2H)^+ = 212.166$  u, 213.168 u, 214.171 u; gefunden  $m/z(M+2H)^+ = 212.165$  u, 213.166 u, 214.168 u. **XRD-Einkristallstruktur.**

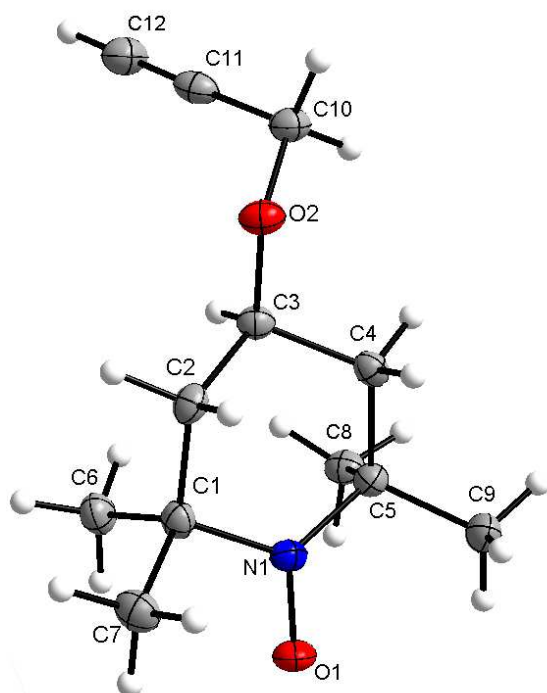
FT-IR (ATR):



ESI-MS:



### XRD-Einkristallstruktur: [124]



#### Kristalldaten, Datenaufnahme und Strukturverfeinerung:

Empirische Formel	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>2</sub>
Molekulargewicht	210.29
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Zellparameter	<i>a</i> = 7.9456(7) Å <i>b</i> = 10.1884(10) Å <i>c</i> = 14.8251(11) Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	<i>V</i> = 1200.14(18) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	460
Berechnete Dichte	1.164 mg/m <sup>3</sup>
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Reflexe für Zellparameter	7980
$\theta$	2.4 - 25.8°
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.08 mm <sup>-1</sup>
Temperatur	100 K
Kristallgröße	0.40 × 0.27 × 0.10 mm
Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Detektorauflösung	6.67 Pixel/mm <sup>-1</sup>
Absorptionskorrektur	Integration, <i>T</i> <sub>min</sub> = 0.974, <i>T</i> <sub>max</sub> = 0.989, STOE-XRED32
Gemessene Reflexe	8521
Unabhängige Reflexe	2191 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.044)
Reflexe mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	1863
Theta-Bereich	$\theta_{\min} = 2.4$ , $\theta_{\max} = 25.4^\circ$

Indexbereiche	$-9 \leq h \leq 9, -12 \leq k \leq 12, -17 \leq l \leq 17$
Verfeinerung	$F^2$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.035
$wR(F^2)$	0.066
S	0.96
Reflexe	2191
Parameter	140
Einschränkungen	0
H-Atomparameter	eingeschränkt
w	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0347P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.001
$\Delta\rho_{\max}$	$0.11 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
$\Delta\rho_{\min}$	$-0.16 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
Absolute Struktur	Flack x bestimmt mit 691 Quotienten $[(+)-(r)]/[(+)+(r)]$ <sup>[157]</sup>
Absoluter Strukturparameter	0.1 (7)

Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope oder äquivalent isotrope

Dislokationsparameter / [ $\text{\AA}^2$ ]

	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
O1	0.8936 (2)	0.76914 (14)	0.71543 (11)	0.0268 (4)
O2	0.67771 (18)	0.33798 (14)	0.52735 (10)	0.0231 (4)
N1	0.8439 (2)	0.66822 (16)	0.67028 (12)	0.0195 (4)
C1	0.7035 (3)	0.59048 (19)	0.71103 (15)	0.0203 (5)
C2	0.6330 (3)	0.4952 (2)	0.64052 (15)	0.0210 (5)
H2A	0.5563	0.4326	0.6709	0.025*
H2B	0.5658	0.5455	0.5961	0.025*
C3	0.7665 (3)	0.4190 (2)	0.59102 (15)	0.0191 (5)
H3	0.8335	0.3639	0.6338	0.023*
C4	0.8794 (3)	0.5156 (2)	0.54165 (15)	0.0191 (5)
H4A	0.8107	0.5641	0.4970	0.023*
H4B	0.9660	0.4657	0.5080	0.023*
C5	0.9675 (3)	0.6147 (2)	0.60332 (15)	0.0195 (5)
C6	0.7694 (3)	0.5179 (2)	0.79460 (15)	0.0263 (5)
H6A	0.8483	0.4492	0.7758	0.039*
H6B	0.6748	0.4780	0.8270	0.039*
H6C	0.8273	0.5801	0.8343	0.039*
C7	0.5670 (3)	0.6880 (2)	0.73934 (17)	0.0280 (6)
H7A	0.6127	0.7484	0.7845	0.042*
H7B	0.4714	0.6401	0.7651	0.042*
H7C	0.5294	0.7378	0.6865	0.042*
C8	1.1160 (3)	0.5537 (2)	0.65404 (16)	0.0233 (5)

H8A	11.572	0.6157	0.6995	0.035*
H8B	12.066	0.5337	0.6113	0.035*
H8C	10.793	0.4727	0.6837	0.035*
C9	1.0298 (3)	0.7298 (2)	0.54639 (16)	0.0252 (5)
H9A	0.9334	0.7748	0.5191	0.038*
H9B	11.043	0.6971	0.4987	0.038*
H9C	10.918	0.7914	0.5848	0.038*
C10	0.7734 (3)	0.2317 (2)	0.49206 (16)	0.0236 (5)
H10A	0.8877	0.2634	0.4770	0.028*
H10B	0.7201	0.2007	0.4356	0.028*
C11	0.7873 (3)	0.1209 (2)	0.55519 (16)	0.0244 (5)
C12	0.7980 (3)	0.0296 (2)	0.60452 (16)	0.0287 (5)
H12	0.8067	-0.0435	0.6440	0.034*

Atomdislokationsparameter / [ $\text{\AA}^2$ ]

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
O1	0.0335 (9)	0.0196 (8)	0.0273 (10)	-0.0034 (7)	0.0010 (7)	-0.0067 (7)
O2	0.0211 (8)	0.0210 (7)	0.0272 (9)	-0.0002 (7)	-0.0048 (7)	-0.0047 (6)
N1	0.0219 (9)	0.0161 (8)	0.0204 (10)	0.0012 (7)	-0.0014 (8)	-0.0011 (8)
C1	0.0186 (11)	0.0209 (11)	0.0214 (12)	0.0015 (10)	0.0035 (9)	0.0010 (9)
C2	0.0180 (10)	0.0215 (10)	0.0234 (12)	-0.0034 (9)	-0.0003 (9)	0.0026 (9)
C3	0.0183 (11)	0.0191 (11)	0.0200 (12)	0.0000 (9)	-0.0019 (10)	-0.0015 (8)
C4	0.0191 (10)	0.0205 (10)	0.0177 (11)	0.0037 (9)	0.0007 (9)	-0.0008 (9)
C5	0.0197 (11)	0.0190 (11)	0.0197 (12)	-0.0008 (9)	0.0003 (9)	0.0002 (9)
C6	0.0293 (12)	0.0283 (12)	0.0213 (12)	0.0016 (10)	0.0030 (10)	0.0021 (10)
C7	0.0244 (12)	0.0302 (13)	0.0295 (15)	0.0046 (10)	0.0032 (10)	-0.0038 (10)
C8	0.0196 (10)	0.0236 (10)	0.0268 (13)	-0.0013 (9)	-0.0017 (10)	-0.0034 (10)
C9	0.0265 (11)	0.0231 (11)	0.0261 (14)	-0.0021 (10)	0.0052 (10)	0.0012 (10)
C10	0.0264 (12)	0.0205 (10)	0.0239 (13)	-0.0015 (9)	-0.0022 (10)	-0.0037 (9)
C11	0.0216 (10)	0.0261 (12)	0.0255 (13)	0.0004 (9)	-0.0032 (9)	-0.0095 (11)
C12	0.0331 (13)	0.0244 (12)	0.0285 (14)	0.0015 (10)	-0.0049 (11)	-0.0035 (11)

Bindungslängen / [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel / [ $^\circ$ ]

O1-N1	1.289 (2)
O2-C10	1.423 (3)
O2-C3	1.439 (3)
N1-C5	1.499 (3)
N1-C1	1.496 (3)

C1-C7	1.529 (3)
C1-C2	1.532 (3)
C1-C6	1.535 (3)
C2-C3	1.506 (3)
C3-C4	1.519 (3)
C4-C5	1.532 (3)
C5-C9	1.527 (3)
C5-C8	1.531 (3)
C10-C11	1.471 (3)
C11-C12	1.186 (3)

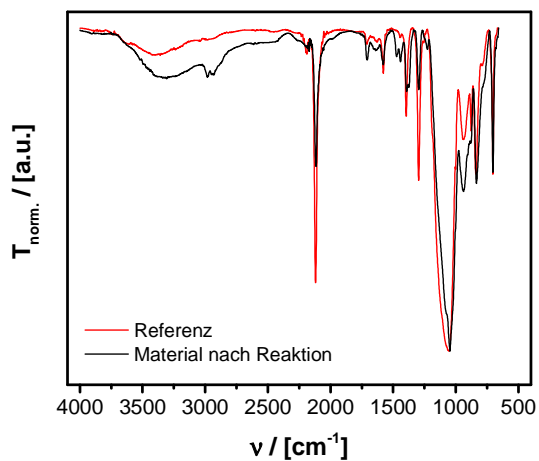
C10-O2-C3	114.56 (15)
O1-N1-C5	115.69 (17)
O1-N1-C1	116.17 (17)
C5-N1-C1	124.32 (16)
N1-C1-C7	107.22 (16)
N1-C1-C2	109.43 (18)
C7-C1-C2	109.84 (18)
N1-C1-C6	109.05 (19)
C7-C1-C6	109.48 (19)
C2-C1-C6	111.72 (17)
C3-C2-C1	113.67 (17)
O2-C3-C2	105.65 (15)
O2-C3-C4	110.18 (18)
C2-C3-C4	108.46 (17)
C3-C4-C5	114.17 (18)
N1-C5-C9	107.42 (16)
N1-C5-C8	109.10 (17)
C9-C5-C8	109.48 (17)
N1-C5-C4	109.60 (17)
C9-C5-C4	108.95 (18)
C8-C5-C4	112.18 (17)
O2-C10-C11	112.97 (19)
C12-C11-C10	178.5 (2)

O1-N1-C1-C7	47.9 (2)
C5-N1-C1-C7	-155.10 (19)
O1-N1-C1-C2	167.02 (17)
C5-N1-C1-C2	-36.0 (3)
O1-N1-C1-C6	-70.5 (2)
C5-N1-C1-C6	86.5 (2)
N1-C1-C2-C3	47.5 (2)

C7-C1-C2-C3	165.00 (18)
C6-C1-C2-C3	-73.3 (2)
C10-O2-C3-C2	-162.69 (17)
C10-O2-C3-C4	80.4 (2)
C1-C2-C3-O2	-178.87 (17)
C1-C2-C3-C4	-60.8 (2)
O2-C3-C4-C5	174.75 (16)
C2-C3-C4-C5	59.6 (2)
O1-N1-C5-C9	-49.8 (2)
C1-N1-C5-C9	153.10 (19)
O1-N1-C5-C8	68.7 (2)
C1-N1-C5-C8	-88.3 (2)
O1-N1-C5-C4	-168.07 (17)
C1-N1-C5-C4	34.9 (3)
C3-C4-C5-N1	-45.0 (2)
C3-C4-C5-C9	-162.28 (18)
C3-C4-C5-C8	76.3 (2)
C3-O2-C10-C11	77.9 (2)

**Material nach Klick-Reaktion mit TEMPO-Derivat (14)**

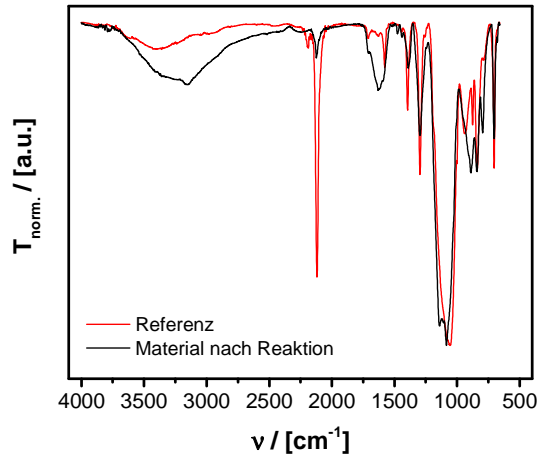
**FT-IR (ATR):**



6.1.2.E Funktionalisierung mit Säure- und Basengruppen

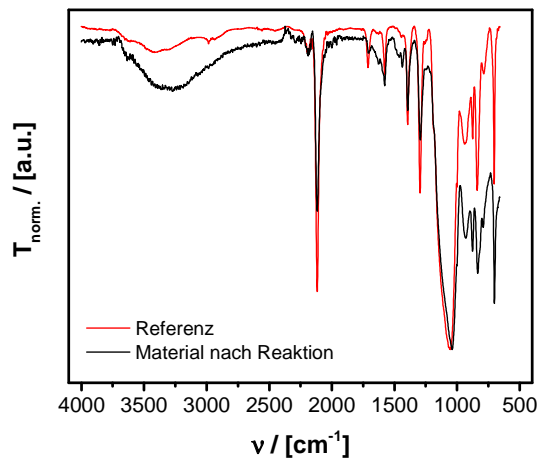
Material nach Klick-Reaktion mit Propinsäure (16)

FT-IR (ATR):



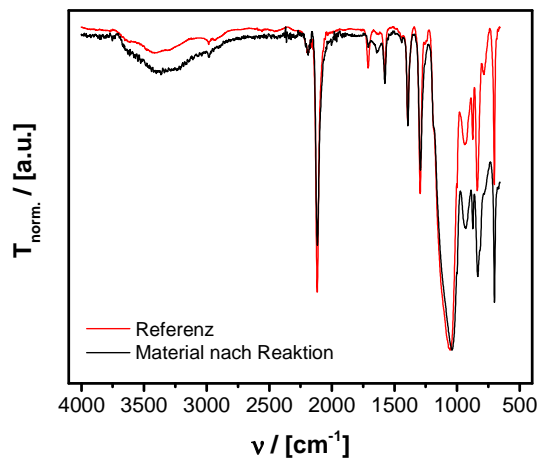
Material nach Klick-Reaktion mit 3-Hydroxyphenylacetylen (17)

FT-IR (ATR):



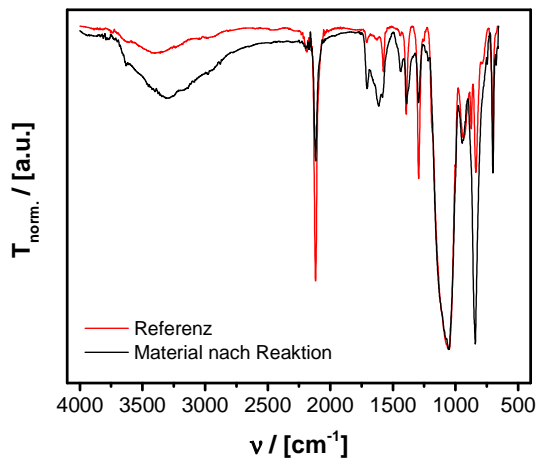
Material nach Klick-Reaktion mit 3-Ethynylbenzoesäure (18)

FT-IR (ATR):



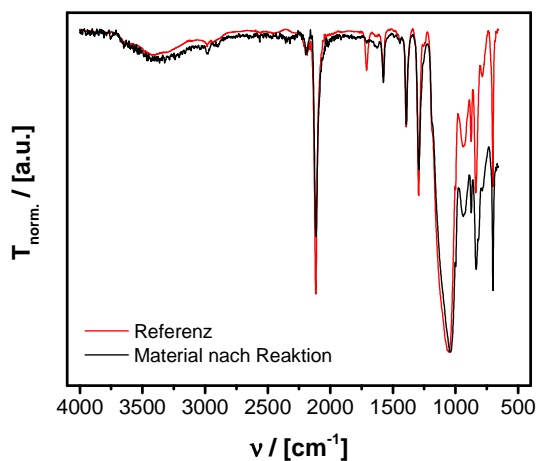
Material nach Klick-Reaktion mit Propargylamin (19)

FT-IR (ATR):



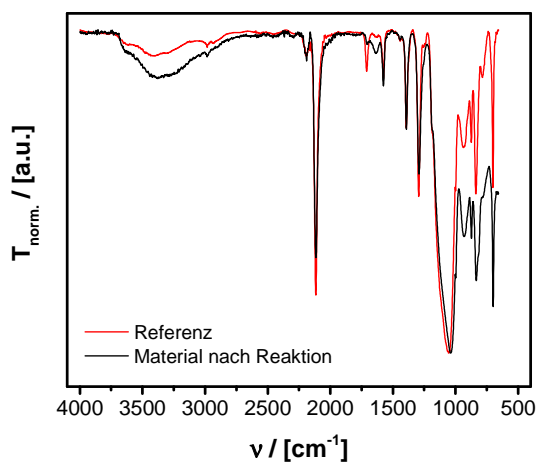
Material nach Klick-Reaktion mit 4-Ethynylpyridin (20)

FT-IR (ATR):



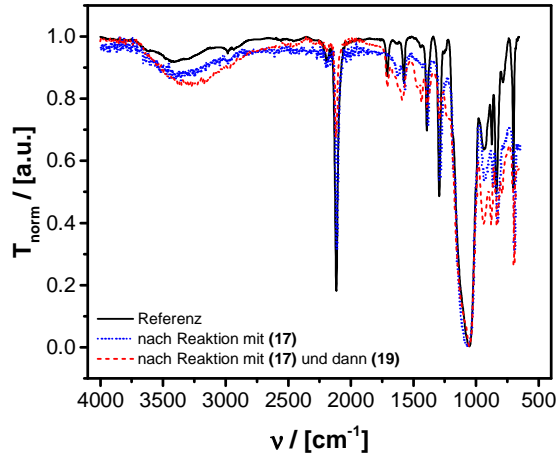
Material nach Klick-Reaktion mit D,L-Propargylglycin (21)

FT-IR (ATR):



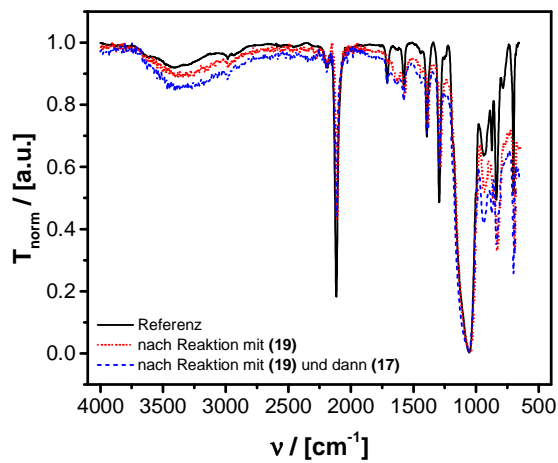
Material nach zweifacher Funktionalisierung mit 3-Hydroxyphenylacetylen (17) und anschließend Propargylamin (19)

FT-IR (ATR):



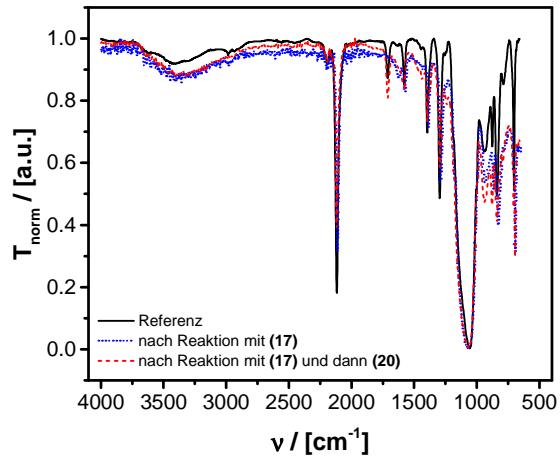
Material nach zweifacher Funktionalisierung mit Propargylamin (19) und anschließend 3-Hydroxyphenylacetylen (17)

FT-IR (ATR):



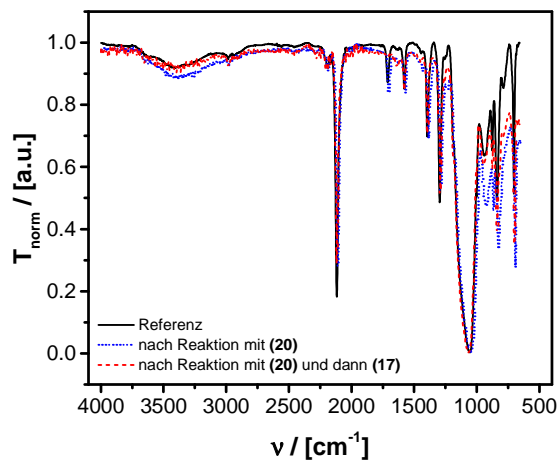
Material nach zweifacher Funktionalisierung mit 3-Hydroxyphenylacetylen (17) und anschließend 4-Ethynylpyridin (20)

FT-IR (ATR):

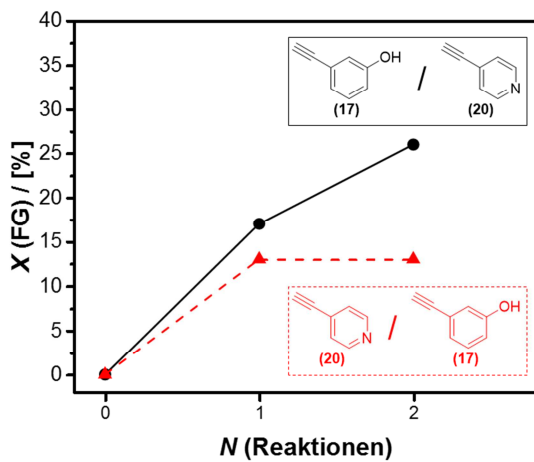


Material nach zweifacher Funktionalisierung mit 4-Ethynylpyridin (20) und anschließend 3-Hydroxyphenylacetylen (17)

FT-IR (ATR):



Vergleich der Umsätze  $X(\text{FG})$  für die Funktionalisierung eines Materials mit 3-Hydroxyphenylacetylen (**17**) und 4-Ethynylpyridin (**20**) in unterschiedlicher Reihenfolge



6.1.3 Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.1.3

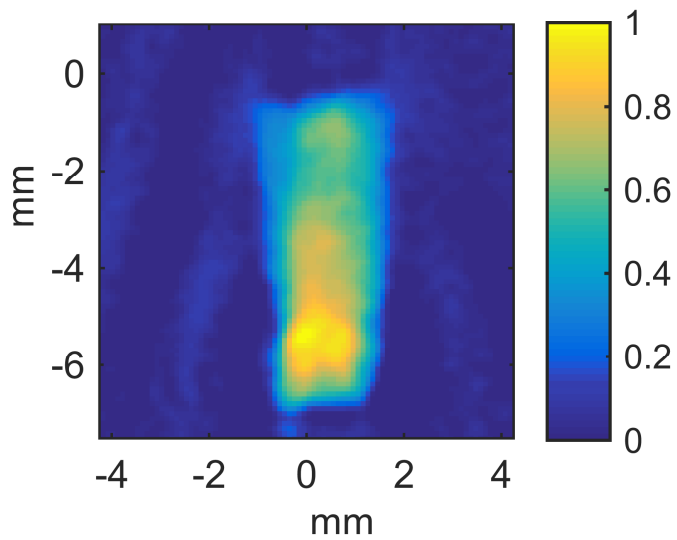
Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Gradientenmaterialien <sup>[124]</sup>

Die Synthese von Gradientenmaterialien erfolgt analog zur Funktionalisierung des gesamten Materials über Klick-Reaktion, wobei jedoch nur der unterste Teil des Materialmonolithen in die Reaktionslösung eingetaucht wird.

In einer typischen Reaktion werden 85 mg  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+[\text{PF}_6]^-$  (0.23 mmol) in 10 mL Dichlormethan dispergiert. Unter Rühren bei Raumtemperatur werden 0.66 mmol des entsprechenden Alkins zugegeben. Ein Monolith aus Azid-funktionellem Material (synthetisiert aus 0.22 mmol Präkursor (**3**), Poren gefüllt mit Aceton) wird mit einem Ende in die Reaktionsmischung eingetaucht. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Material mit Wasser und Aceton gewaschen. Überkritische Trocknung mit  $\text{CO}_2$  führt zum Aerogelmaterial.

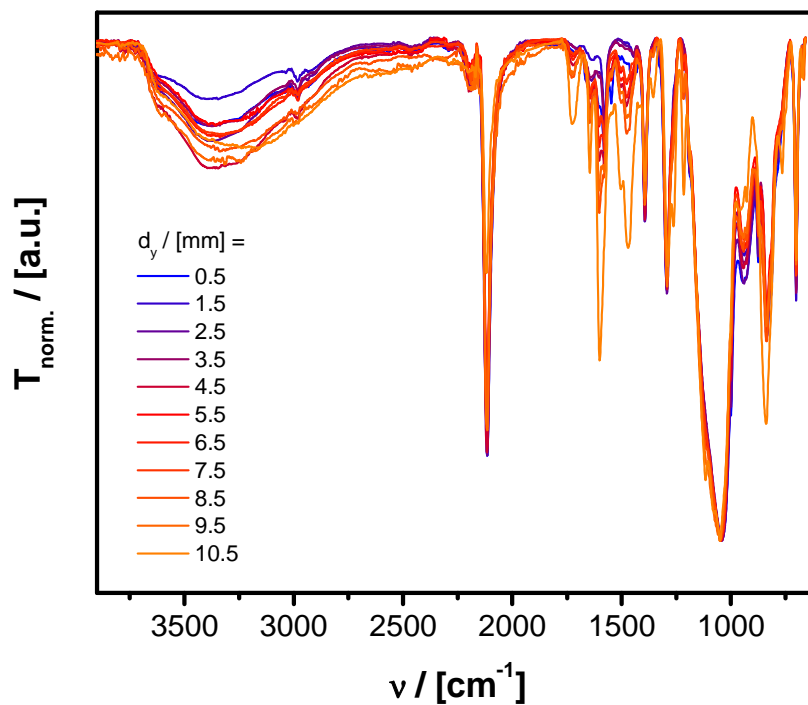
Gradientenmaterial aus der Reaktion mit TEMPO-Derivat (14)

**Ortsaufgelöste EPR-Spektroskopie:** Spindichte eines weiteren Materialmonolithen <sup>[124]</sup>



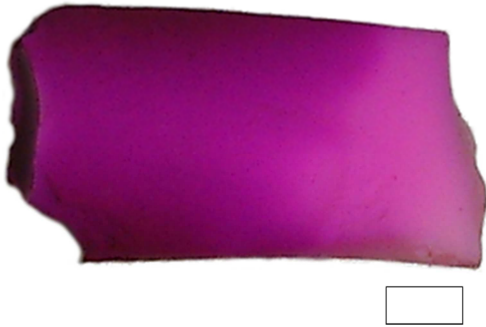
Gradientenmaterial aus der Reaktion mit Fluorescein-Derivat (10)

**FT-IR (ATR),** vollständige Spektren des Materials:



Gradientenmaterial aus der Reaktion mit Rhodamin B-Derivat (11)

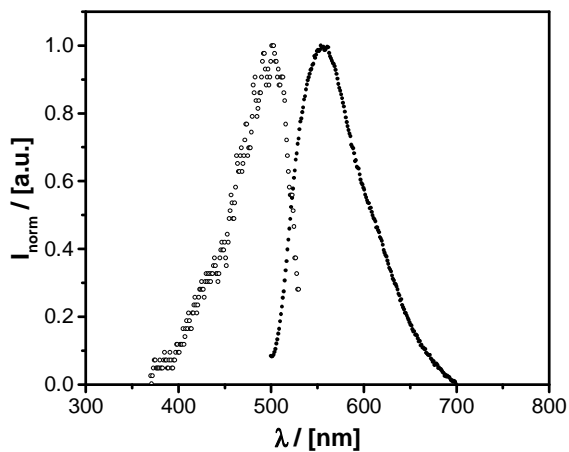
**Digitalphotographische Aufnahme:** (Schnittfläche des Monolithen aus Abbildung 4.1.23, Scalebar: 2 mm lang, 1 mm hoch)



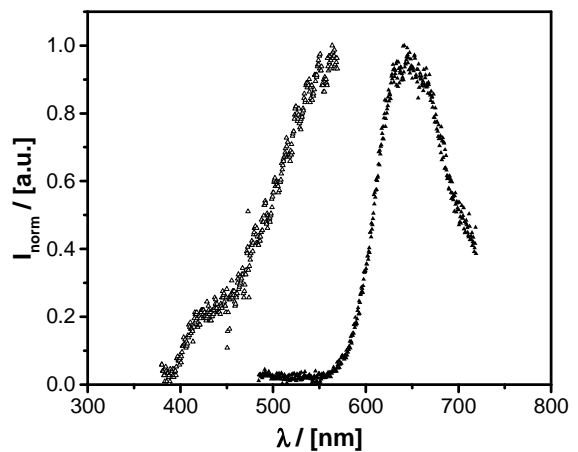
Doppel-Gradientenmaterial aus der Reaktion mit Fluorescein-Derivat (10) und Rhodamin B-Derivat (11)

**Photolumineszenzspektren:** (Spektren zu Abbildung 4.1.24, ungefüllte Symbole: Extinktion, gefüllte Symbole: Emission)

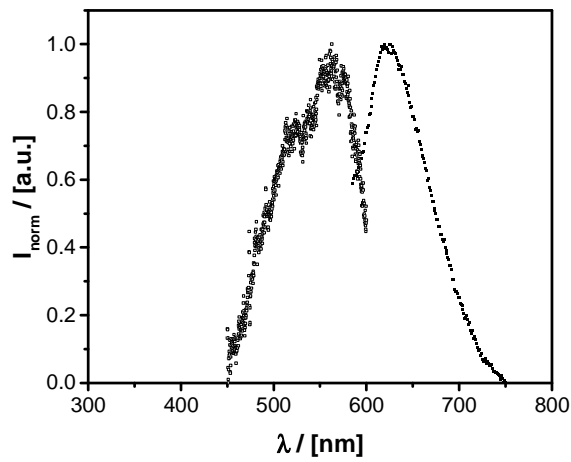
Fluorescein-Derivat (10) -reiches Ende des Monolithen:



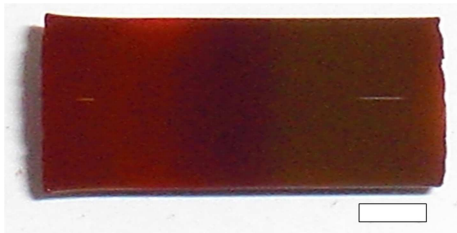
Mittlerer Teil des Monolithen:



Rhodamin B-Derivat (**11**) -reiches Ende des Monolithen:



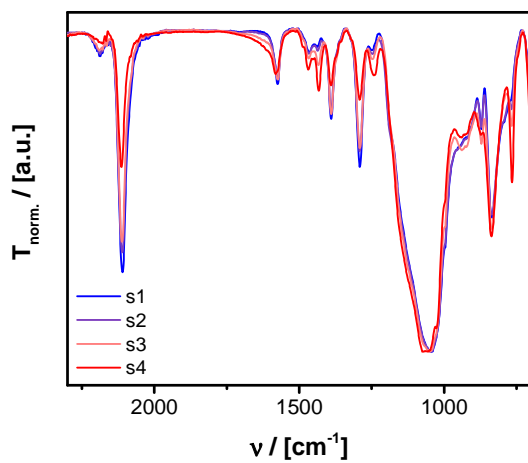
Digitalphotographische Aufnahme (Scalebar: 0.2 cm): <sup>[124]</sup>



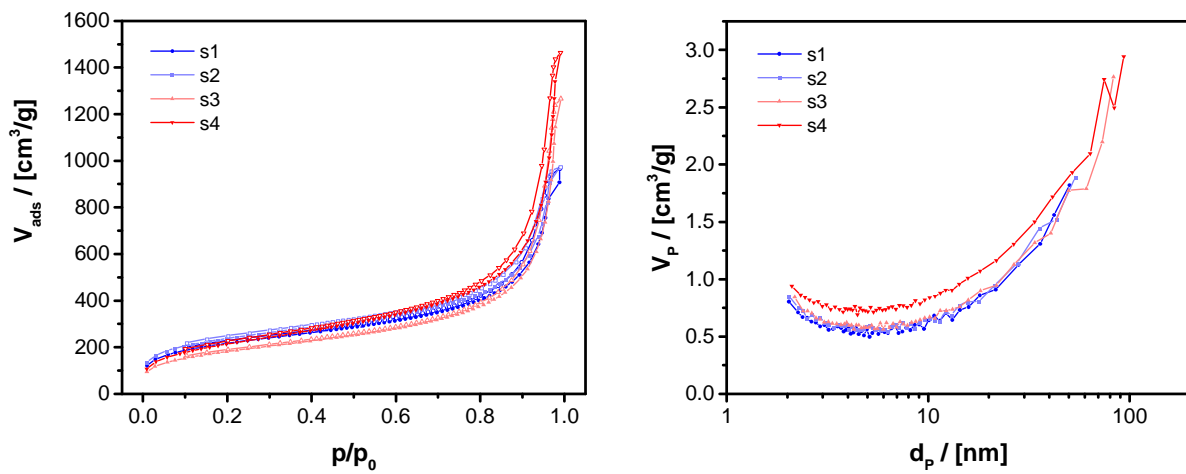
6.1.4 Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.1.4

Gradientenmaterial aus der Reaktion mit Phenylacetylen (5)

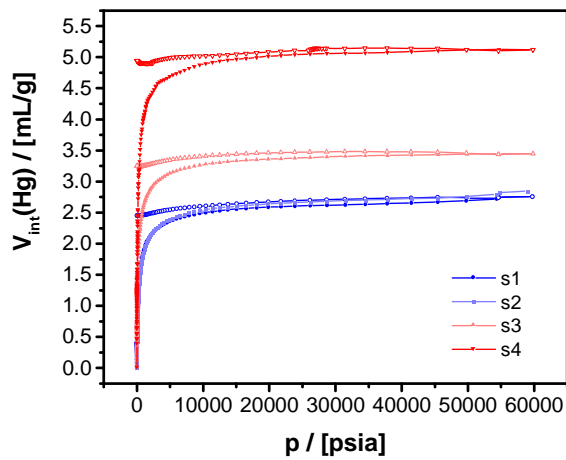
FT-IR (ATR), Ausschnitt der Spektren der Materialsegmente s1 bis s4 (s1: größte Schrumpfung, s4: geringste Schrumpfung):



**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption),  
 Materialsegmente *s1* bis *s4* (*s1*: größte Schrumpfung, *s4*: geringste Schrumpfung): <sup>[124]</sup>



**Hg-Porosimetriemessung** (gefüllte Symbole: Intrusion, ungefüllte Symbole: Extrusion),  
 Materialsegmente *s1* bis *s4* (*s1*: größte Schrumpfung, *s4*: geringste Schrumpfung): <sup>[124]</sup>

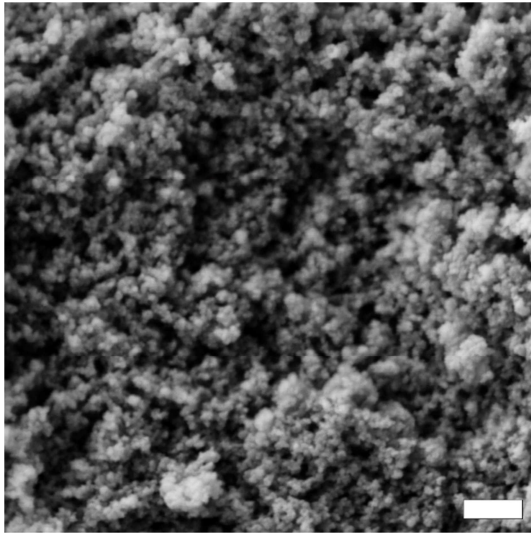


**Vergleich der Porenvolumina und inneren Oberflächen** der Materialsegmente *s1* bis *s4*  
 (*s1*: größte Schrumpfung, *s4*: geringste Schrumpfung): <sup>[124]</sup>

Segment	$V_P$ (Hg-Porosimetrie) / $[\text{cm}^3/\text{g}]$	$V_P$ (N <sub>2</sub> -Physisorption) / $[\text{cm}^3/\text{g}]$	$A_{BET}$ (N <sub>2</sub> -Physisorption) / $[\text{m}^2/\text{g}]$
s1	2.7	1.4	773
s2	2.8	1.4	844
s3	3.4	2.0	759
s4	5.1	2.3	774

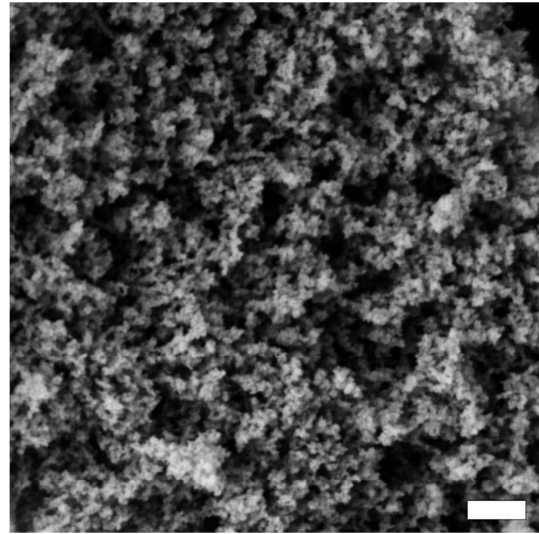
SEM (Scalebar: 400 nm): <sup>[124]</sup>

(Materialsegment s1: größte Schrumpfung)

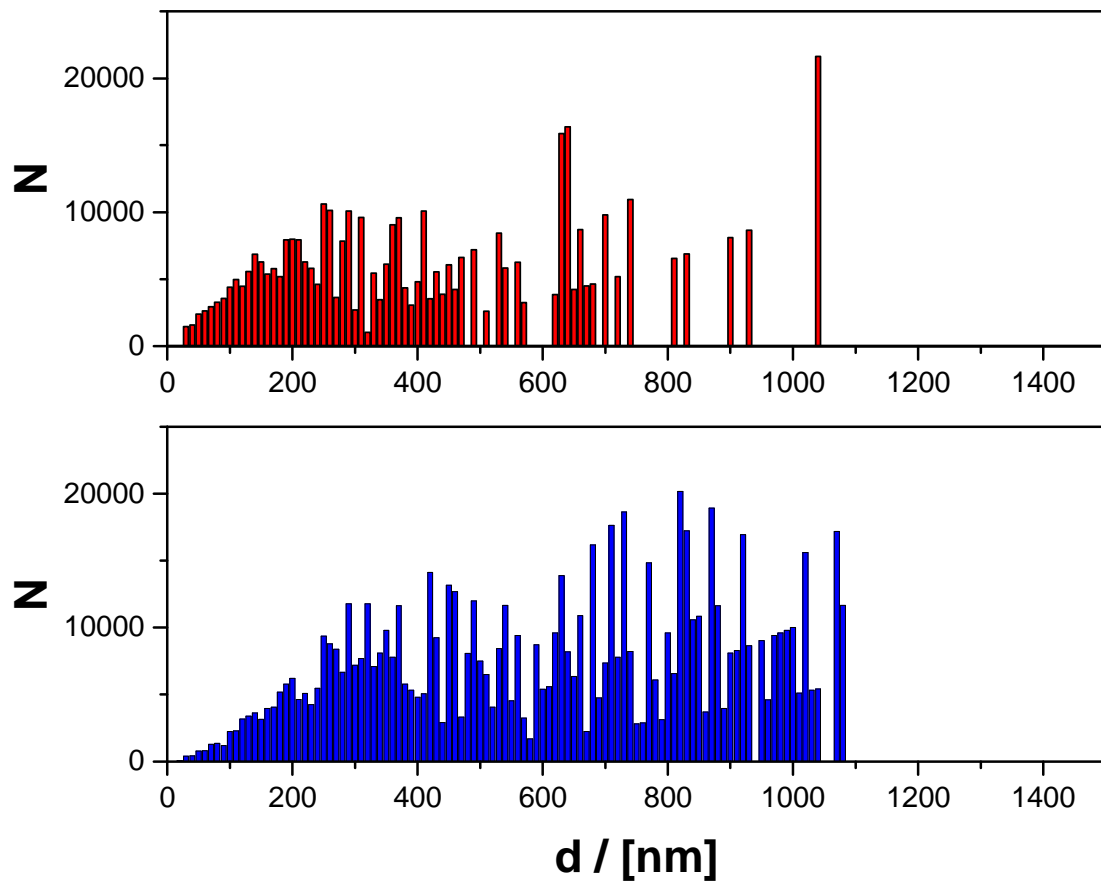


SEM (Scalebar: 400 nm): <sup>[124]</sup>

(Materialsegment s4: geringste Schrumpfung)

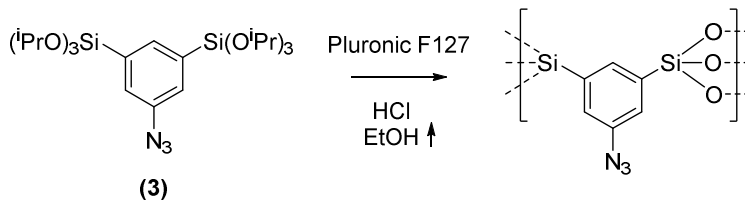


**Statistische Auswertung der SEM-Aufnahmen** (rote Säulen: Materialsegment s1: größte Schrumpfung; blaue Säulen: Materialsegment s4: geringste Schrumpfung): <sup>[124]</sup>



### 6.1.5 Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.1.5

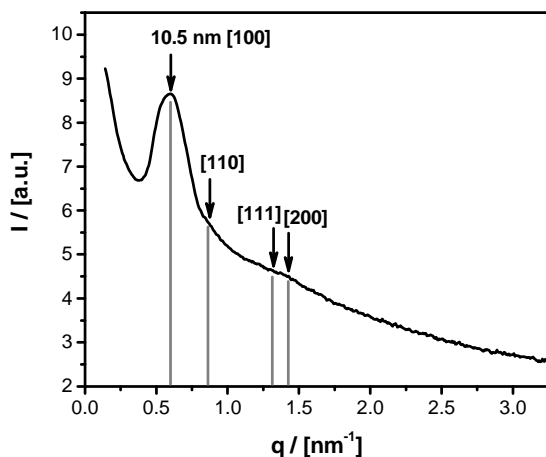
#### Allgemeine Vorschrift zur Synthese von PMO-Materialien aus 1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-azidobenzol (3) <sup>[124]</sup>



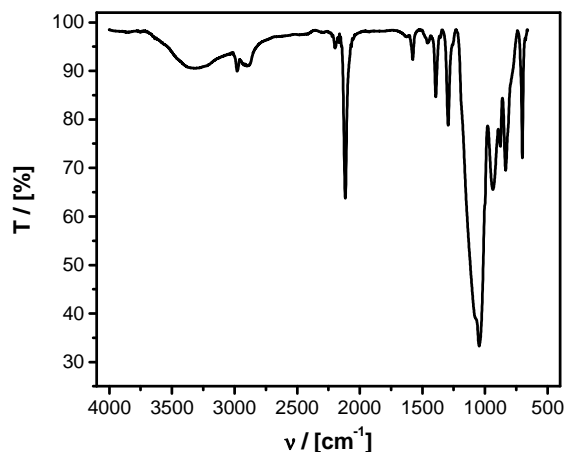
In einer typischen Synthese werden 101  $\mu\text{L}$  1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-azidobenzol (**3**) (100 mg, 0.19 mmol) und 57.5 mg Pluronic F127 (Poloxamer 407, Poly-(ethylenglycol)-*block*-poly(propylenglycol)-*block*-poly-(ethylenglycol),  $M_n \sim 12500$ ) in 1.1 mL Ethanol gelöst. Unter Rühren werden 57.1  $\mu\text{L}$  wässrige HCl tropfenweise zugegeben (Konzentration entsprechend pH-Wert). Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur 10 d offen gealtert. Zur Extraktion des Templates aus dem erhaltenen klaren gelblichen Festkörper werden die monolithischen Bruchstücken 14 d unter Rühren in einer Mischung aus 10 mL Ethanol und 10 mL wässriger HCl (konz.) auf 60°C erhitzt. Das Material wird über Filtration abgetrennt, mit 10 mL Ethanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

#### Material aus der Synthese bei pH = 0.5

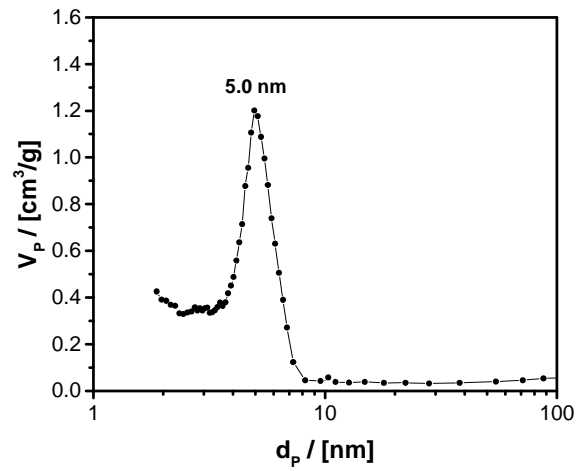
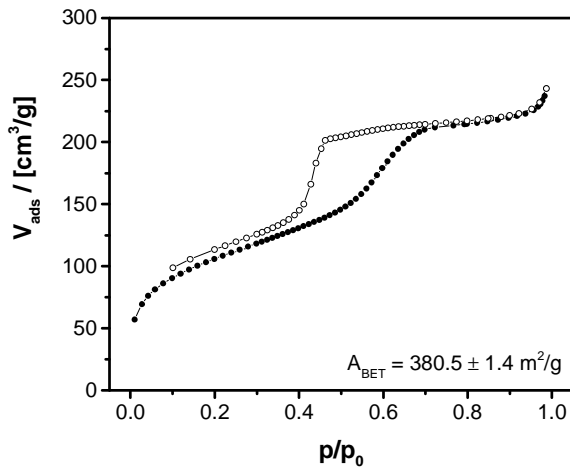
SAXS: P4mm



FT-IR (ATR):

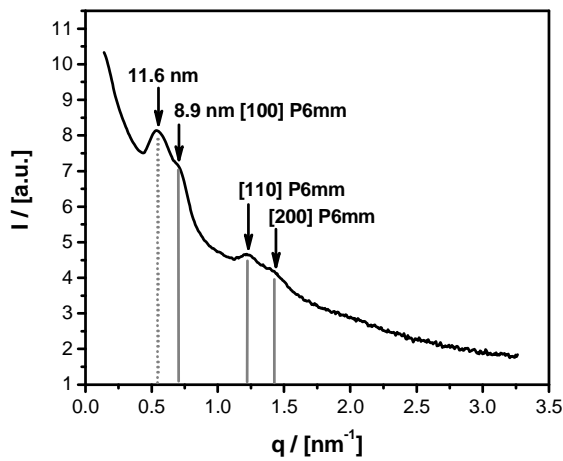


**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):

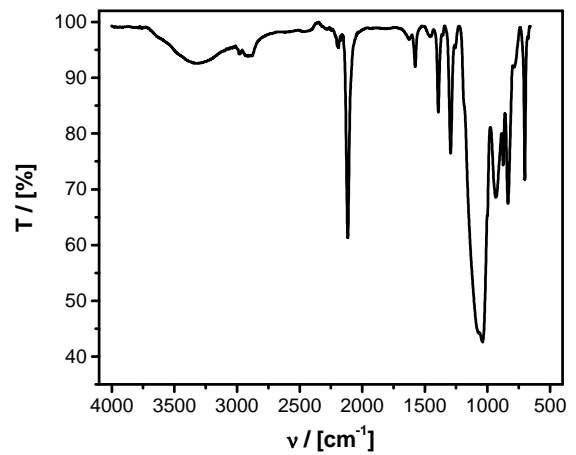


Material aus der Synthese bei pH = 1.0

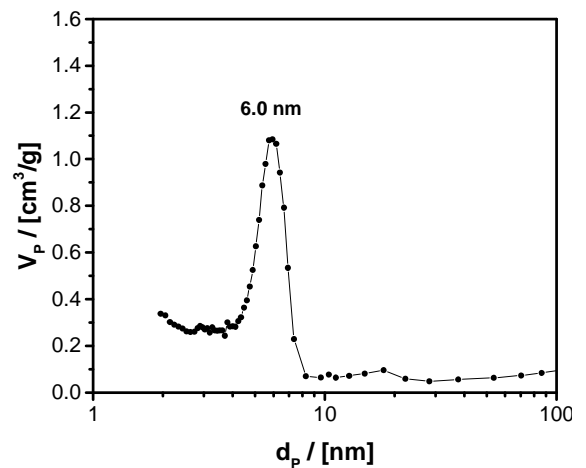
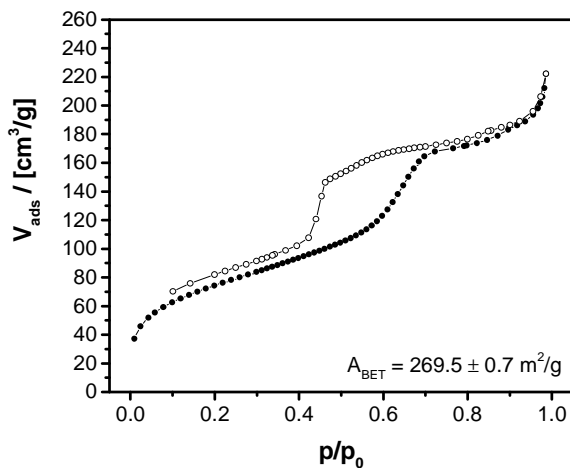
**SAXS: P6mm**



**FT-IR (ATR):**

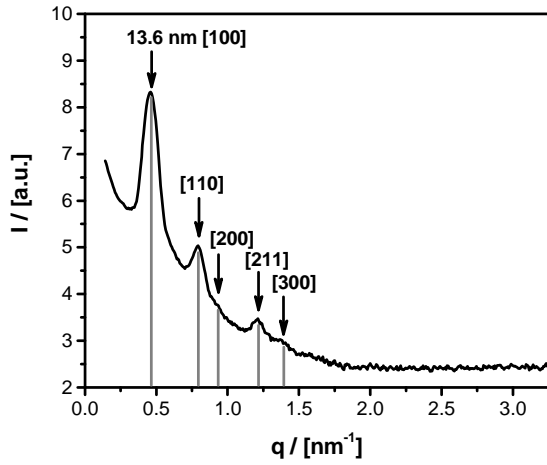


**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):

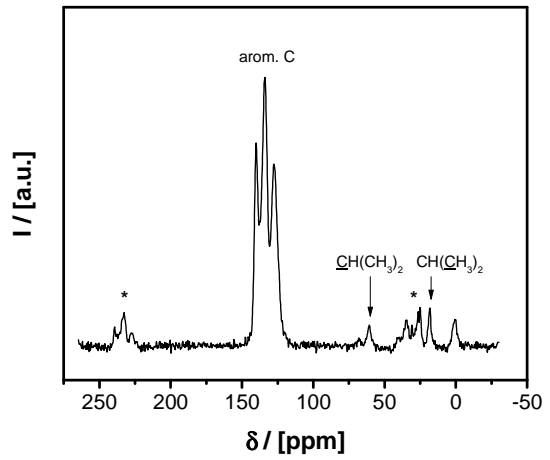


Material aus der Synthese bei pH = 1.5

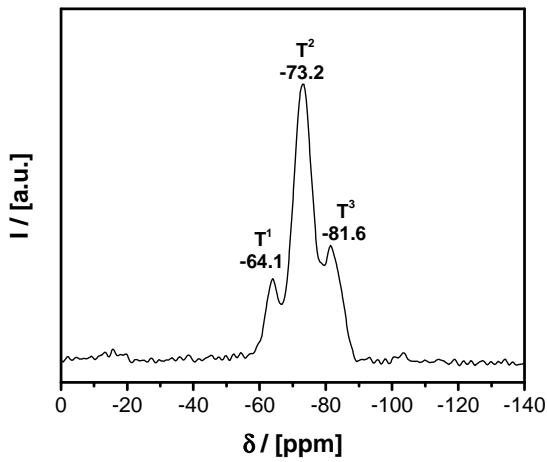
SAXS: P6mm



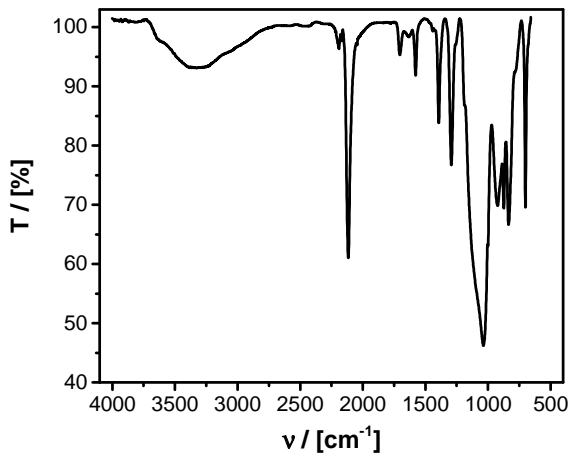
$^{13}\text{C}$ -MAS-NMR (101 MHz, 10 kHz, hpdec):



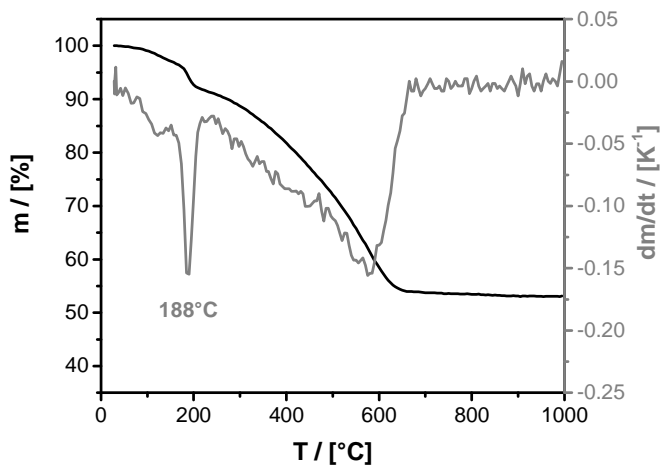
$^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR (79.5 MHz, 10 kHz, cp):



FT-IR (ATR):

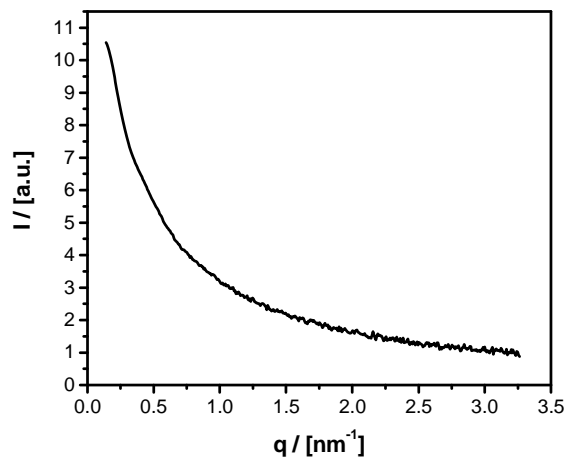


TGA (unter  $\text{O}_2$ ):

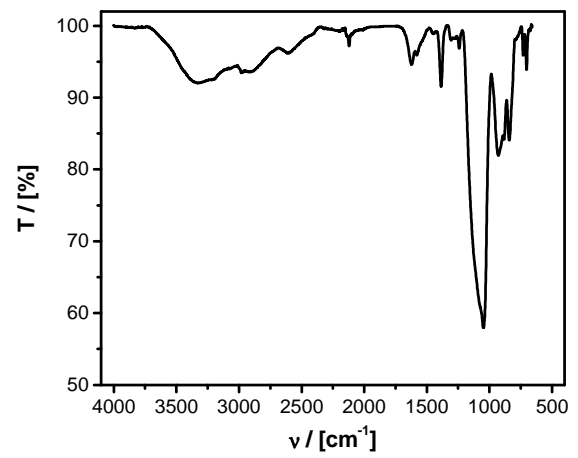


### Material aus der Synthese bei pH = 2.0

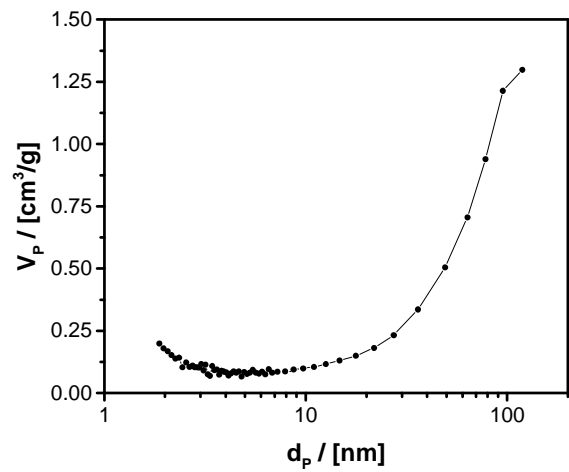
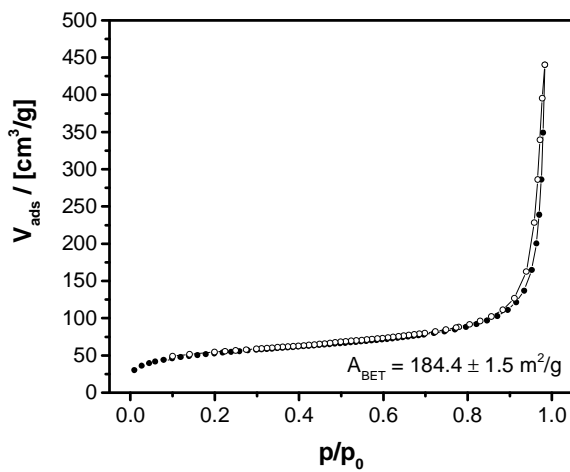
SAXS:



FT-IR (ATR):

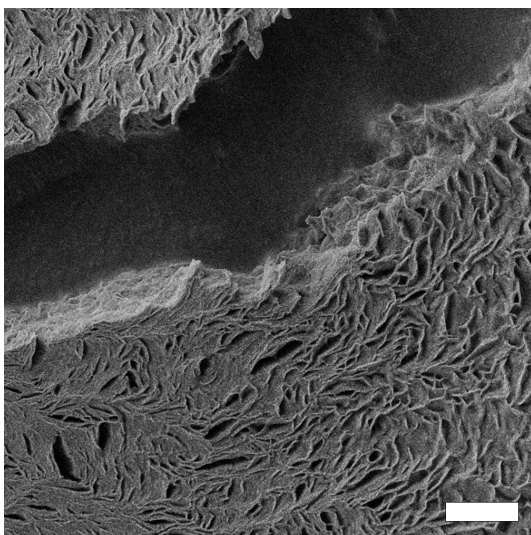


**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



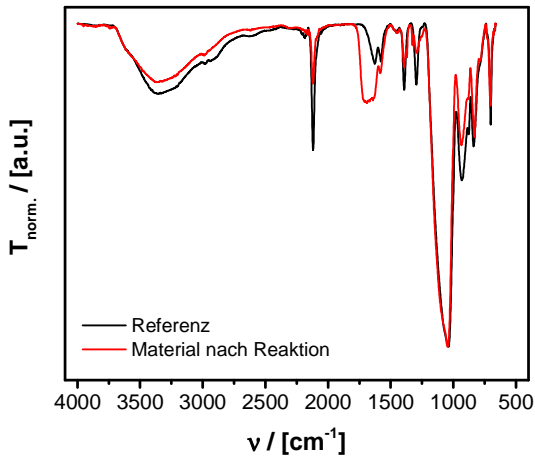
### Materialsynthese bei pH = 2.5

SEM (Material vor Extraktion des Templates, Scalebar: 10  $\mu\text{m}$ ):

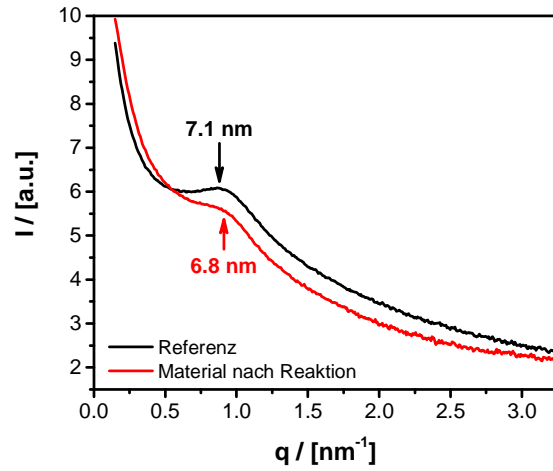


## Material nach Klick-Reaktion mit Ethylpropiolat (4)

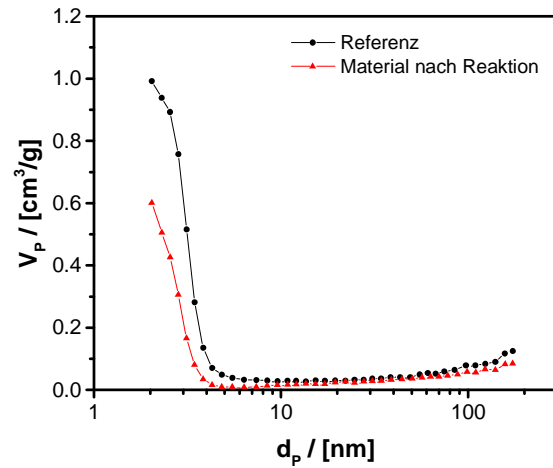
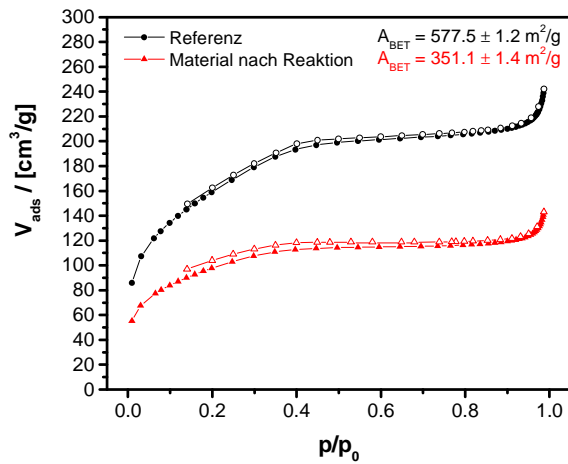
FT-IR (ATR):



SAXS:



N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



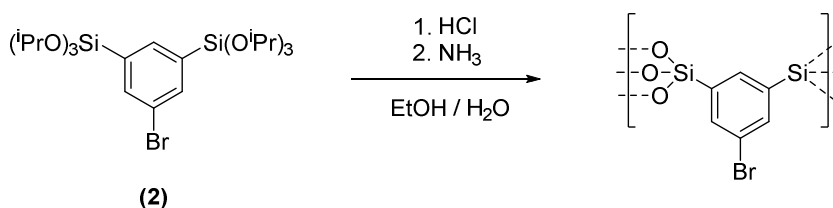
## 6.2 Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.2

Teile der Synthesen und analytischen Daten wurden bereits in einen Patentantrag einbezogen.<sup>[140]</sup> Entsprechende sinngemäße Stellen und Abbildungen sind mit dem zugehörigen Literaturverweis versehen.

### 6.2.1 Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.2.1

#### 6.2.1.A Organosilikat-Aerogelmaterial (Tabelle 4.6, Eintrag 1)

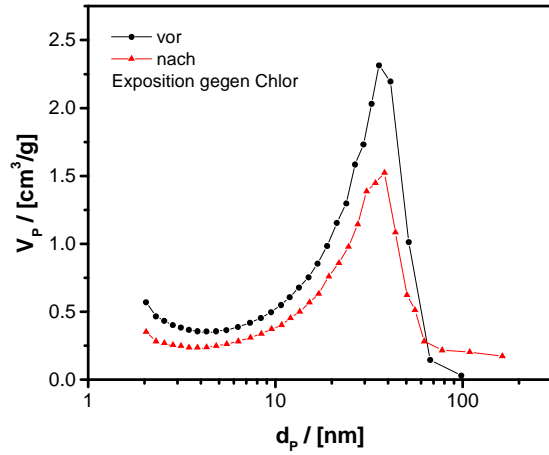
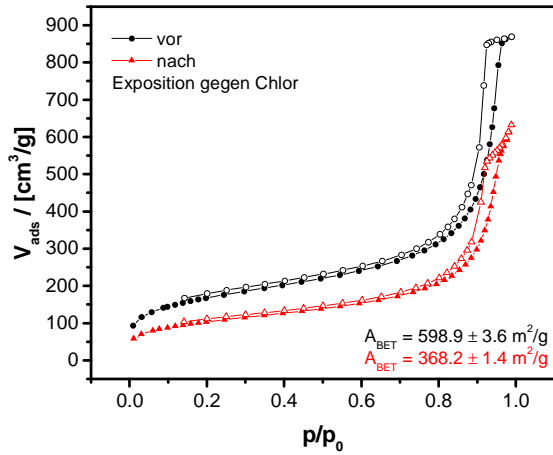
##### Synthese:



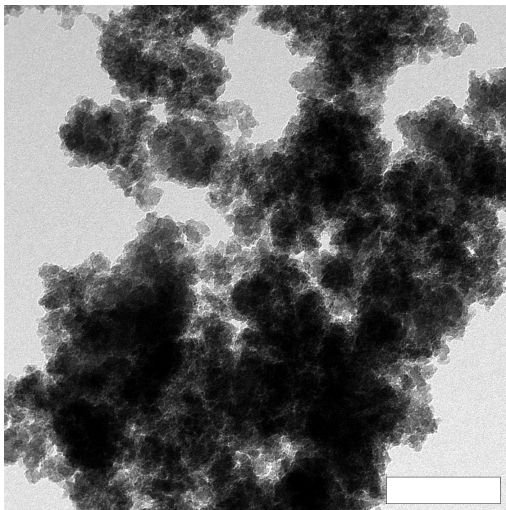
Die Synthese des Materials erfolgt entsprechend der in den Vorarbeiten beschriebenen Ergebnisse.<sup>[93]</sup> Es werden 446  $\mu\text{L}$  (0.5 g, 0.88 mmol) 1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-bromobenzol (**2**) in 2.0 mL Ethanol gelöst und 100  $\mu\text{L}$  wässriger HCl (1.0 M) unter Rühren zugegeben. Das Reaktionsgefäß wird verschlossen und für 60 h auf 60°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 100  $\mu\text{L}$  wässriger Lösung von  $\text{NH}_3$  (0.1 M) unter Rühren schnell zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 1 min weitergerührt, in eine Form gegeben und die Form dicht verschlossen. Etwa 75 min nach der Zugabe der wässrigen  $\text{NH}_3$ -Lösung wird Gelierung beobachtet. Das Gel wird in der geschlossenen Form für 24 h bei Raumtemperatur gealtert. Anschließend wird das Lösungsmittel in den Poren gegen Aceton getauscht, indem der Monolith unter einem Überschuss an regelmäßig erneuertem Aceton gelagert wird. Durch Ersetzen des Acetons durch flüssiges  $\text{CO}_2$  und überkritische Trocknung wird ein opakes Aerogelmaterial erhalten.

Exposition des Materials gegenüber Chlor (1. Stufe):

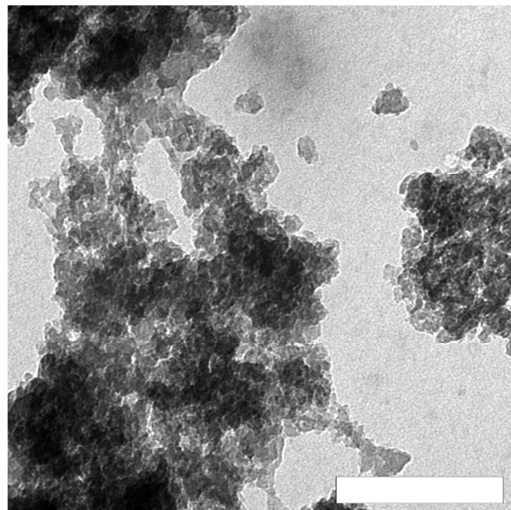
**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



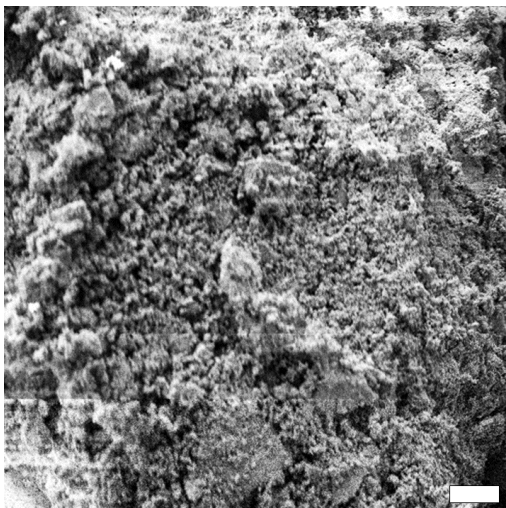
**TEM (vor Exposition gegen Chlor):**  
(Scalebar: 200 nm)



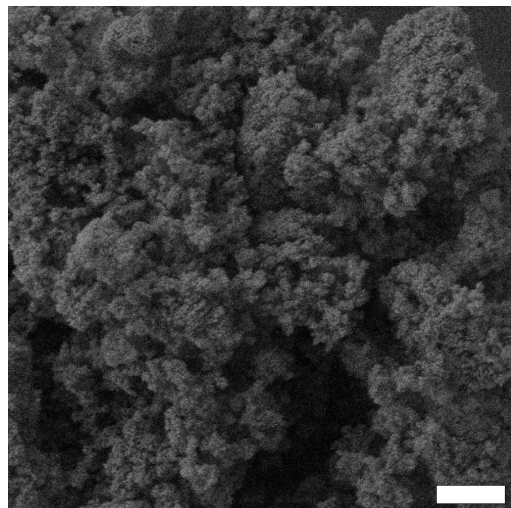
**TEM (nach Exposition gegen Chlor):**  
(Scalebar: 200 nm)



**SEM (vor Exposition gegen Chlor):**  
(Scalebar: 10  $\mu\text{m}$ )

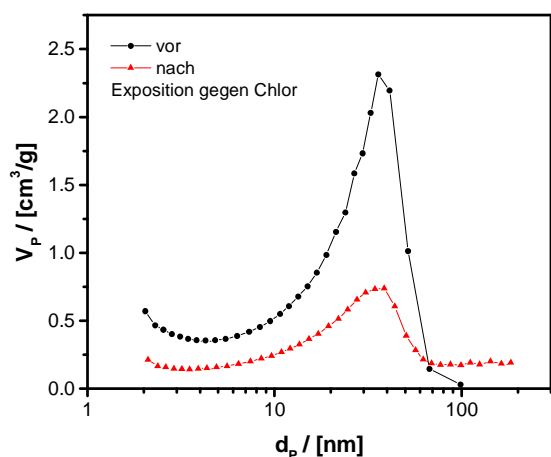


**SEM (nach Exposition gegen Chlor):**  
(Scalebar: 1  $\mu\text{m}$ )

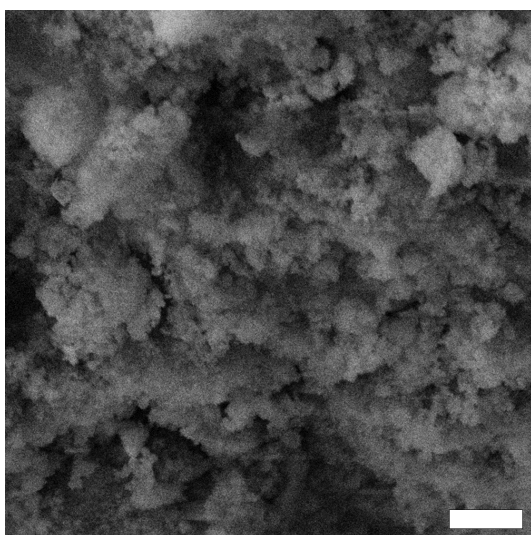


## Exposition des Materials gegenüber Chlor (2. Stufe):

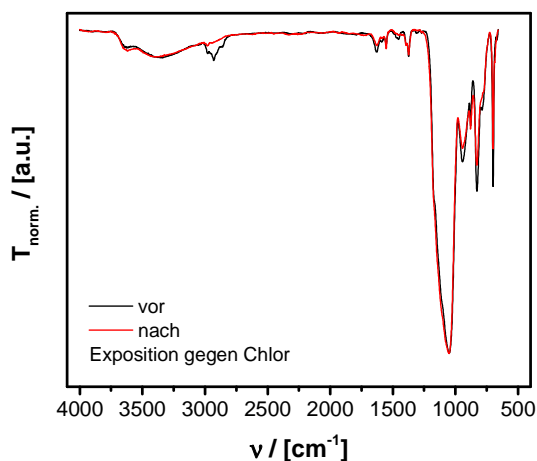
**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



**SEM** (nach Exposition gegen Chlor):  
(Scalebar: 1  $\mu$ m)

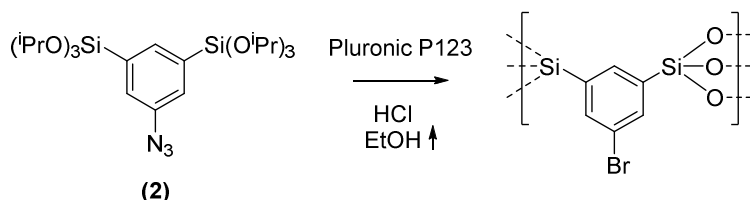


**FT-IR (ATR):**



### 6.2.1.B Mesoporöses Organosilikatmaterial (Tabelle 4.6, Eintrag 2)

#### Synthese:

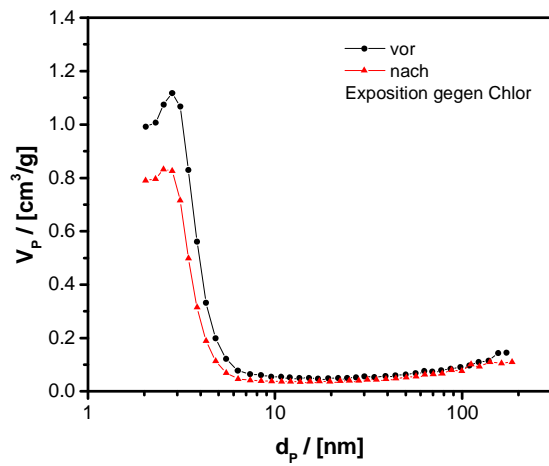
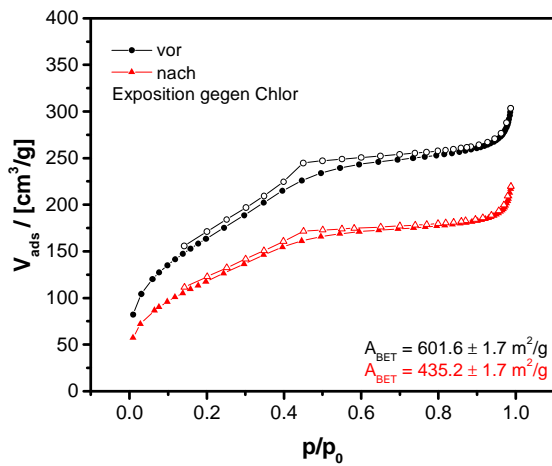


Die Synthese des Materials erfolgt wie in den Vorarbeiten beschrieben.<sup>[93]</sup> Es werden 200 mg 1,3-Bis-tri(isopropoxy)silyl-5-bromobenzol (**2**) (0.35 mmol) und 115 mg Pluronic P123 (Poly(ethylenglycol)-*block*-poly(propylenglycol)-*block*-poly-(ethylenglycol),  $M_n \sim 5800$  g/mol) in 0.59 mL Ethanol gelöst. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 15 min werden 114.2  $\mu$ L

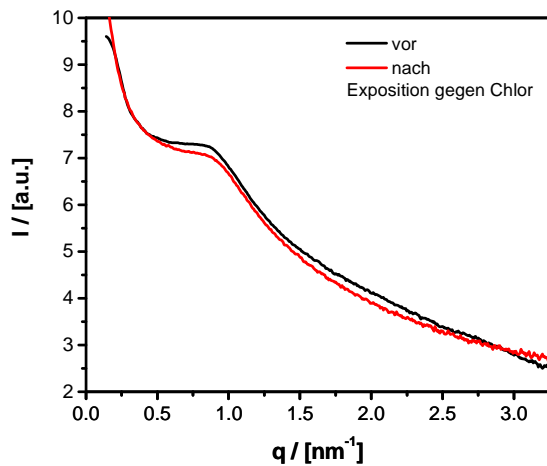
wässrige HCl (1.0 M) unter Rühren tropfenweise zugegeben. Die klare farblose Reaktionsmischung wird weitere 20 min gerührt und anschließend bei Raumtemperatur offen gealtert. Innerhalb 16 h bildet sich ein klarer, farbloser Festkörper der für 6 d bei 60°C gealtert wird. Zur Extraktion des Templates wird das Gel 14 d unter Rühren in einer Mischung aus 10 mL Ethanol und 10 mL wässriger HCl (konz.) auf 60°C erhitzt. Das Material wird über Zentrifugation abgetrennt, dreimal mit 20 mL Ethanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Exposition des Materials gegenüber Chlor (1. Stufe):

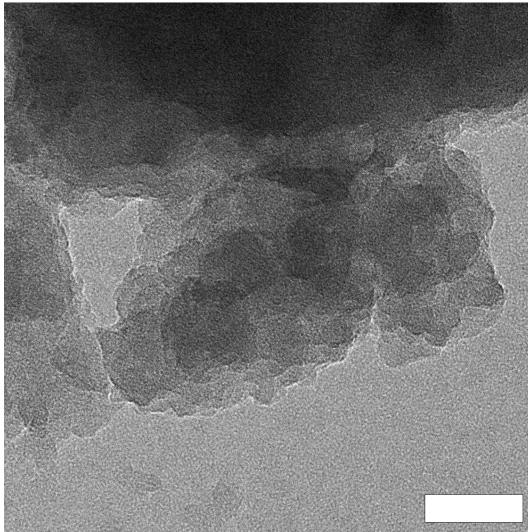
**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



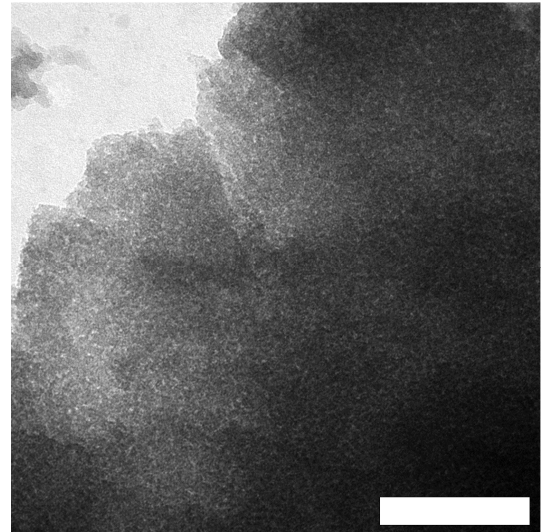
**SAXS:**



**TEM** (vor Exposition gegen Chlor):  
(Scalebar: 50 nm)

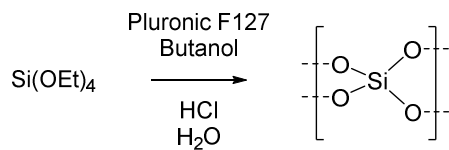


**TEM** (nach Exposition gegen Chlor):  
(Scalebar: 100 nm)



### 6.2.1.C Mesoporöses Silikatmaterial (Tabelle 4.6, Eintrag 3)

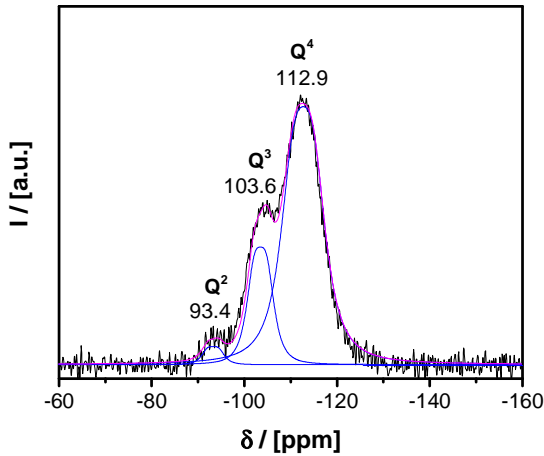
#### Synthese:



Die Synthese des mesoporösen Silikatmaterials erfolgt analog zur Literatur.<sup>[158]</sup> Es werden 2.0 g Pluronic F127 (Poloxamer 407, Poly-(ethylenglycol)-*block*-poly(propylenglycol)-*block*-poly-(ethylenglycol),  $M_n \sim 12500$ ) unter Rühren bei 35°C in einer Mischung aus 76.23 g wässriger HCl (72.3 g H<sub>2</sub>O / 3.93 g konz. HCl (~ 35 gew-%)) und 2.0 g 1-Butanol gelöst. Nach Rühren für 1 h bei 35°C werden 4.3 g Tetraethylorthosilikat (TEOS) zugegeben und es wird für weitere 24 h bei 35°C gerührt. Anschließend wird die Mischung 24 h bei 100°C gealtert. Das Material wird über Filtration abgetrennt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und bei 100°C getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird unter Luft in 5 h auf 550°C erwärmt und dann für 6 h bei 550°C erhitzt.

Bestimmung des Kondensationsgrades über  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR:

$^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR (79.5 MHz, 10 kHz, hpdec; schwarz: gemessenes Spektrum, blau: dekonvolvierte Spektren der verschiedenen  $Q^n$ -Zentren, magenta: aus den dekonvolvierten Spektren resultierendes Summenspektrum):



Über Integration der dekonvolvierten Spektren ergeben sich die Anteile der  $Q^n$ -Zentren im Material  $X(Q^n)$  aus den Integralen der einzelnen Zentren  $I(Q^n)$  nach:

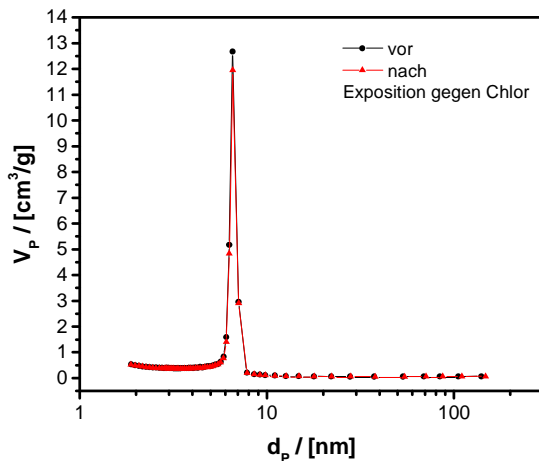
$$X(Q^n) = \frac{I(Q^n)}{\sum_n I(Q^n)}$$

Der Kondensationsgrad ergibt sich aus dem Anteil der Si-OSi-Bindungen an allen Si-OR-Bindungen:

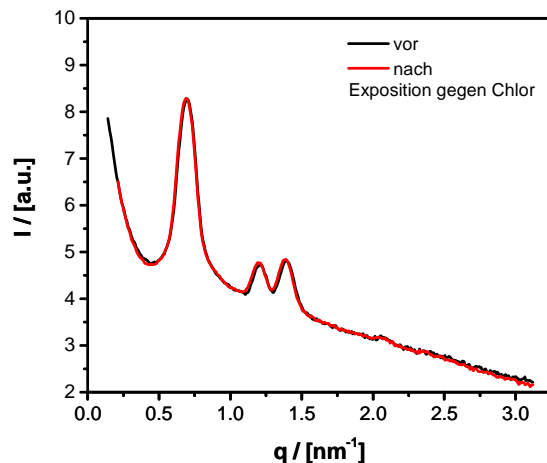
$$X([\text{SiOSi}]/[\text{SiOR}]) = \frac{\sum_n (I(Q^n) \cdot n)}{\sum_n (I(Q^n) \cdot 4)}$$

Exposition des Materials gegenüber Chlor (3. Stufe):

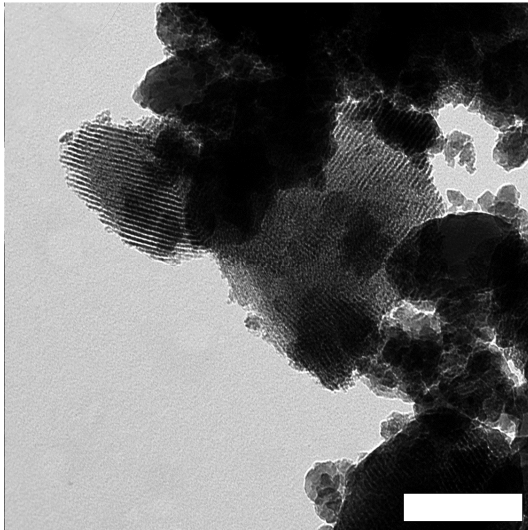
**$\text{N}_2$ -Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



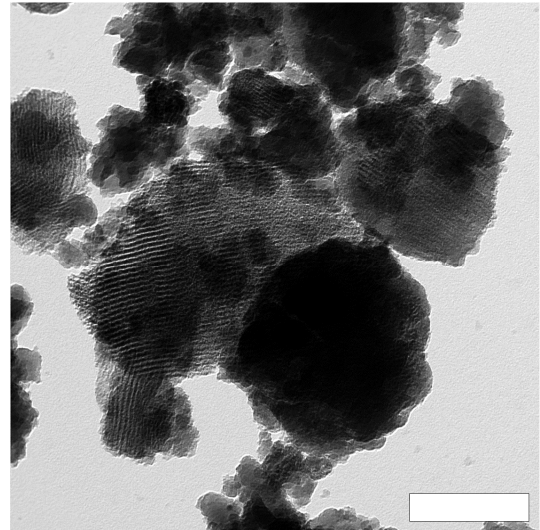
**SAXS:**



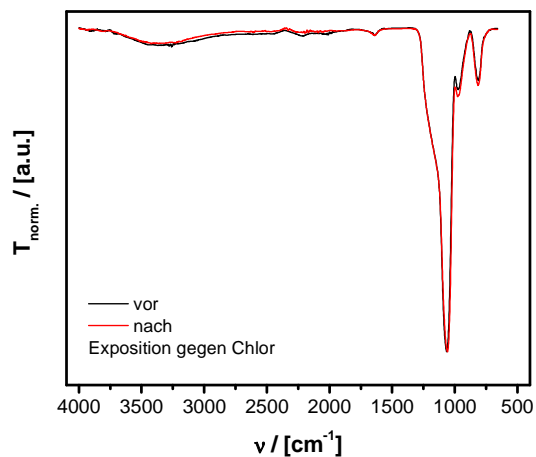
**TEM** (vor Exposition gegen Chlor):  
(Scalebar: 200 nm)



**TEM** (nach Exposition gegen Chlor):  
(Scalebar: 200 nm)

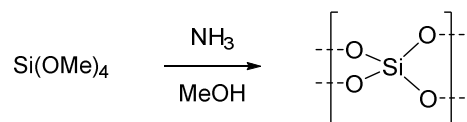


**FT-IR (ATR):**



#### 6.2.1.D Silikat-Aerogelmaterial (Tabelle 4.6, Eintrag 4)

Synthese: <sup>[140]</sup>

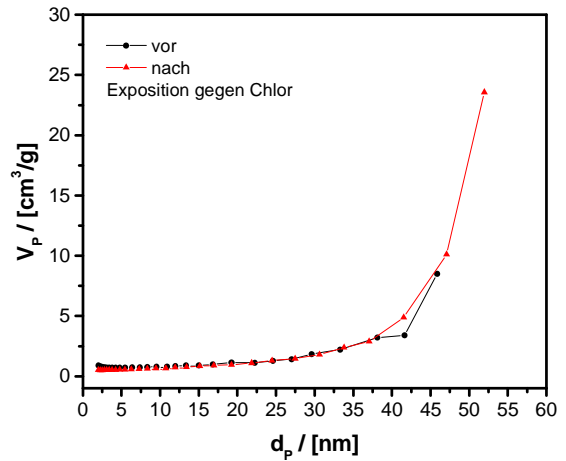
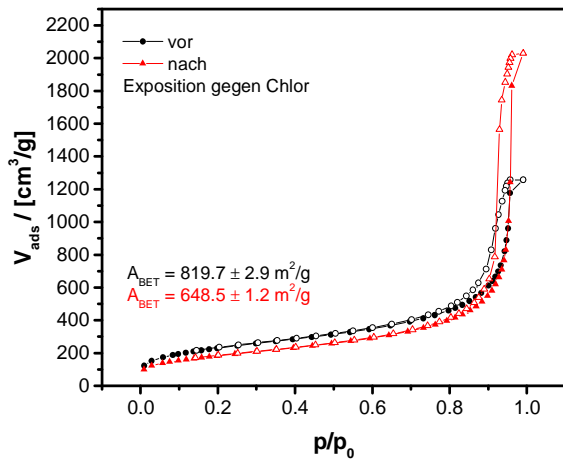


Die Synthese des Silikataerogels erfolgt analog zu den Vorarbeiten.<sup>[93]</sup> Es werden 4.0 mL Tetramethylorthosilikat (TMOS) in 3.0 mL Methanol unter Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Anschließend wird eine Lösung aus 2.0 mL wässrigem NH<sub>3</sub> (0.1 M) und 3.0 mL Methanol unter Rühren schnell zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 1 min weitergerührt, in eine Form gegeben und die Form dicht verschlossen. Etwa 20 min nach der Zugabe der wässrigen NH<sub>3</sub>-Lösung wird Gelierung beobachtet. Das Gel wird in der geschlossenen Form für 24 h bei Raumtemperatur gealtert. Anschließend wird das

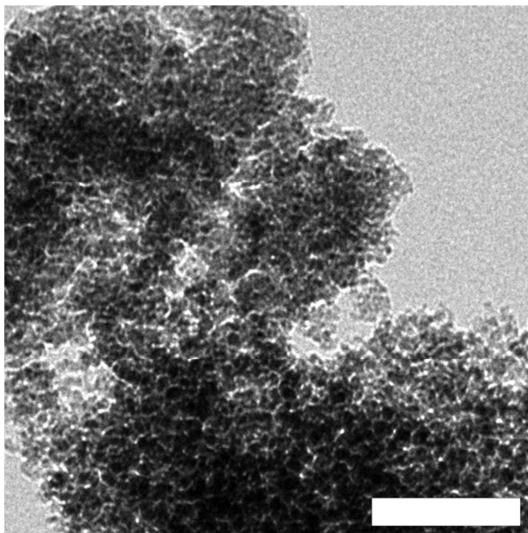
Lösungsmittel in den Poren gegen Aceton getauscht, indem der Monolith unter einem Überschuss an regelmäßig erneuertem Aceton gelagert wird. Durch Ersetzen des Actons durch flüssiges CO<sub>2</sub> und überkritische Trocknung wird ein farbloses Aerogelmaterial erhalten.

Exposition des Materials gegenüber Chlor (1. Stufe):

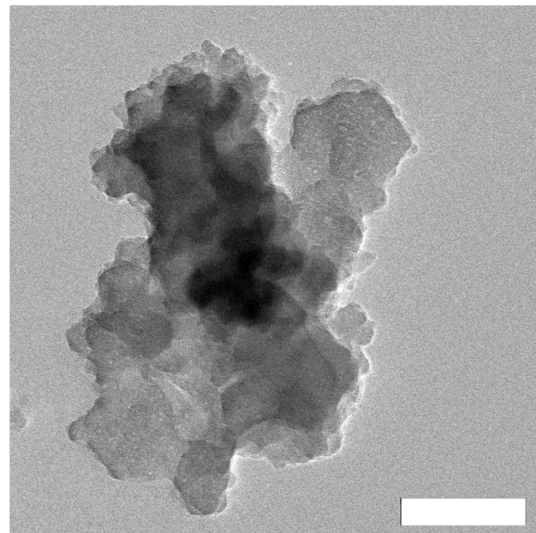
**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



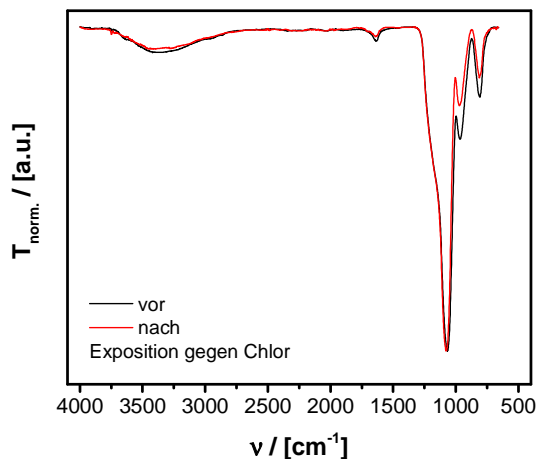
**TEM** (vor Exposition gegen Chlor):  
(Scalebar: 100 nm)



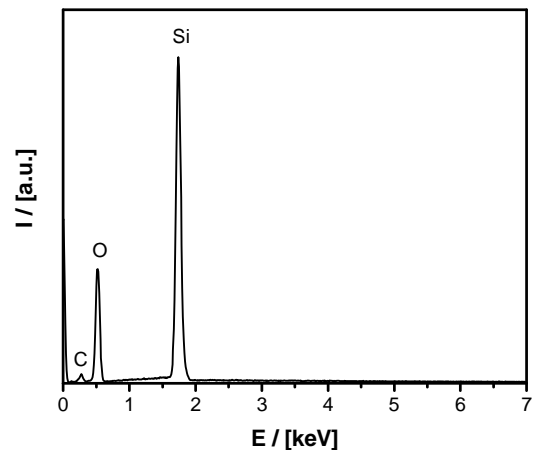
**TEM** (nach Exposition gegen Chlor):  
(Scalebar: 100 nm)



FT-IR (ATR):



EDX (nach Exposition gegen Chlor):



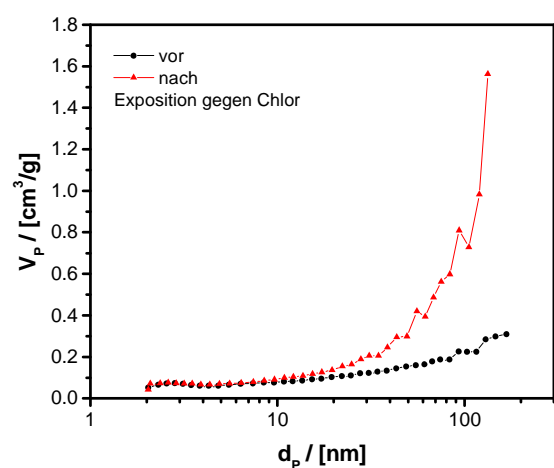
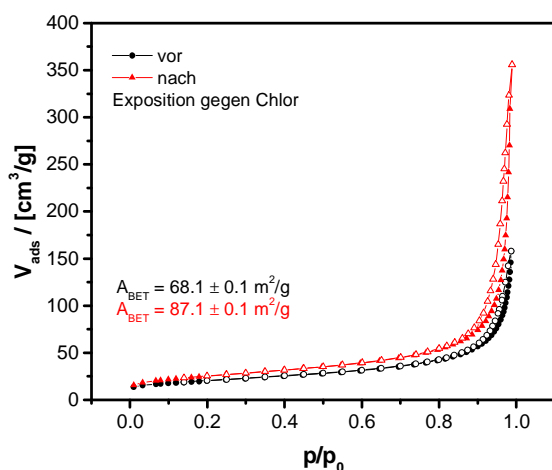
Die Detektion von Kohlenstoffatomen kann durch den verwendeten kohlenstoffhaltigen Probenträger erklärt werden.

#### 6.2.1.E Poröses $\text{TiO}_2$ aus Gasphasensynthese (Tabelle 4.6, Eintrag 5 und 6)

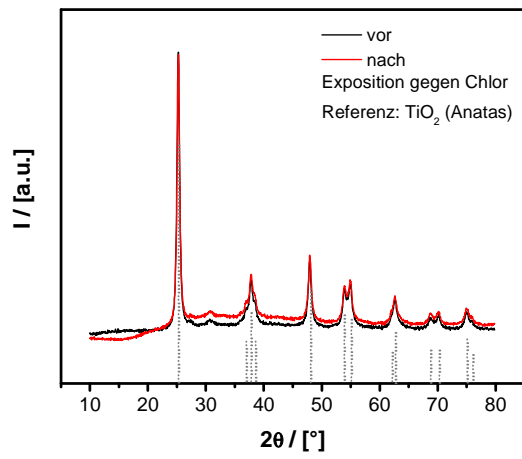
Die verwendeten porösen Materialien aus der Gasphasensynthese wurden innerhalb der Arbeitsgruppe zur Verfügung gestellt. Die Synthese der Materialien erfolgt wie in der Literatur beschrieben.<sup>[151]</sup> Zur Nachbehandlung über Sinterung werden die Materialien unter Luft für 15 - 30 min bei 1000°C erhitzt. Die vorliegenden quantitativen Anteile an Anatas- und Rutil-Konfiguration werden über Riedveld-Verfeinerung mit der Software TOPAS (Bruker) bestimmt.<sup>[159]</sup>

Poröses  $\text{TiO}_2$  (Anatas): Exposition des Materials gegenüber Chlor (1. Stufe):

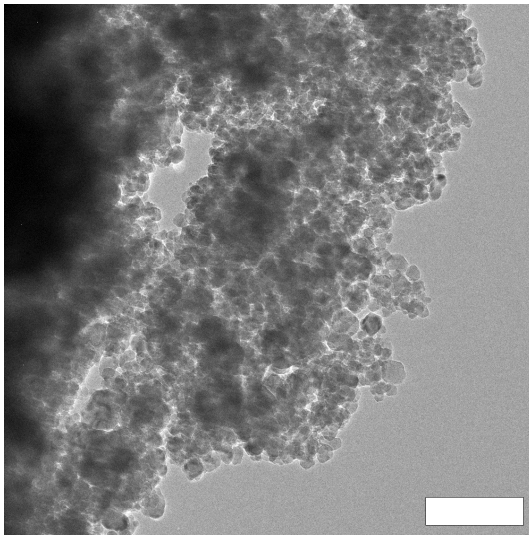
**$\text{N}_2$ -Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



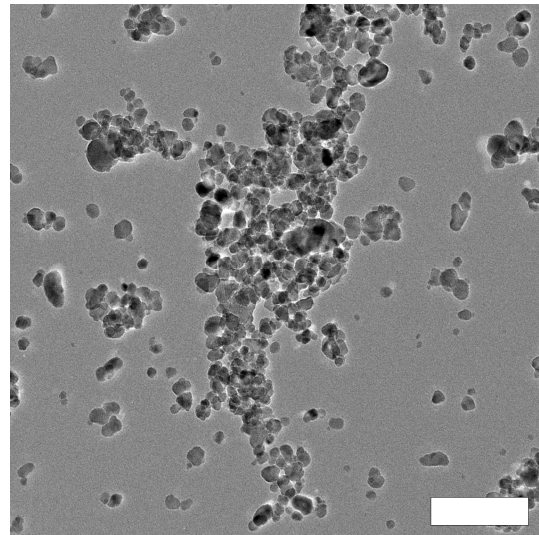
**PXRD:**



**TEM (vor Exposition gegen Chlor):**  
(Scalebar: 100 nm)

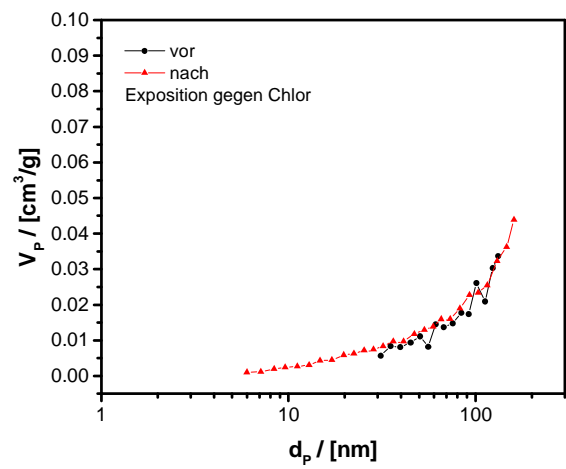
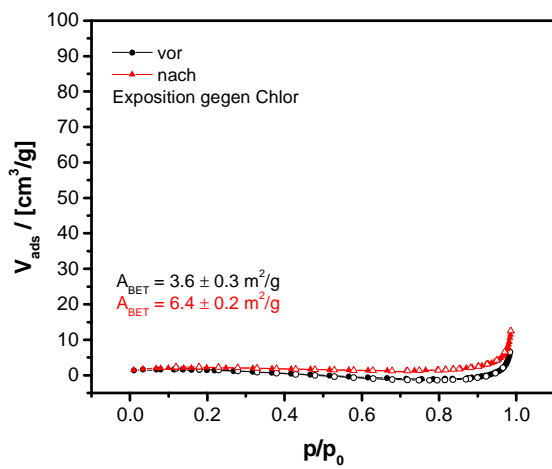


**TEM (nach Exposition gegen Chlor):**  
(Scalebar: 100 nm)

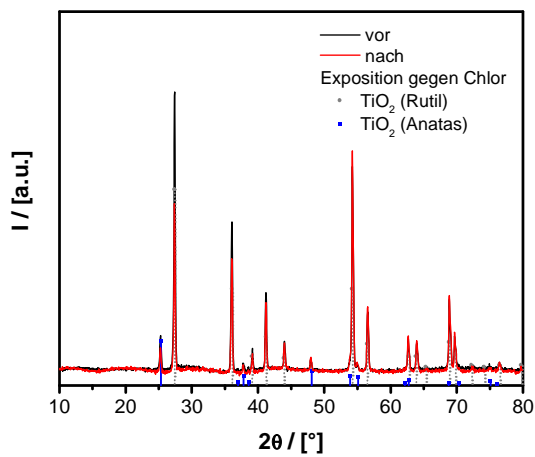


Poröses TiO<sub>2</sub> (92.4 % Rutil, 7.6 % Anatas): Exposition des Materials gegenüber Chlor (2. Stufe):

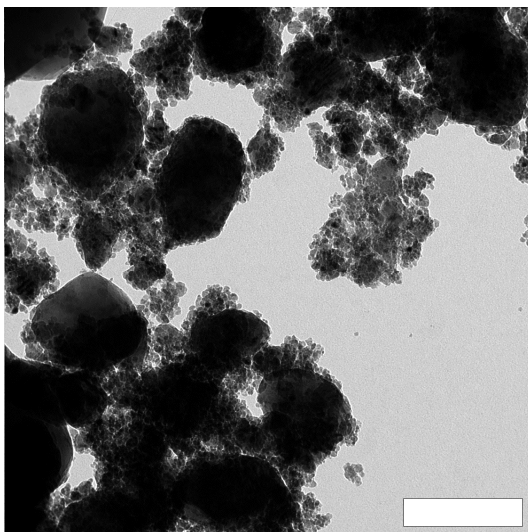
**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



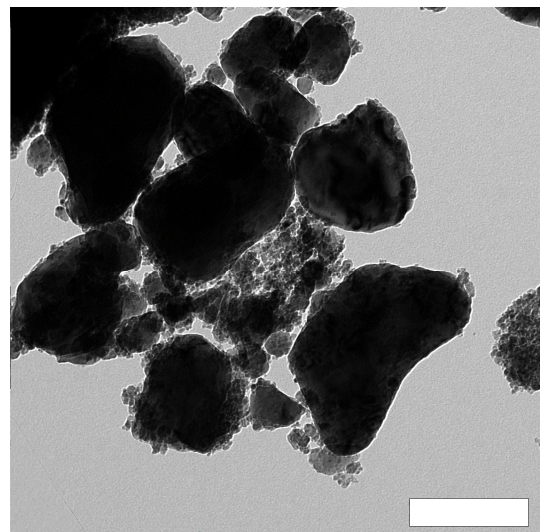
**PXRD:**



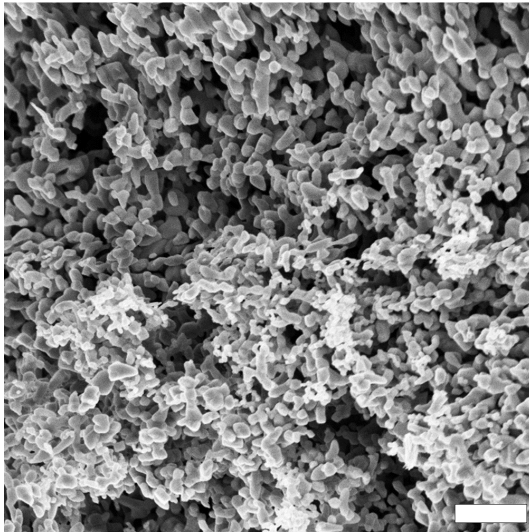
**TEM (vor Exposition gegen Chlor):**  
(Scalebar: 200 nm)



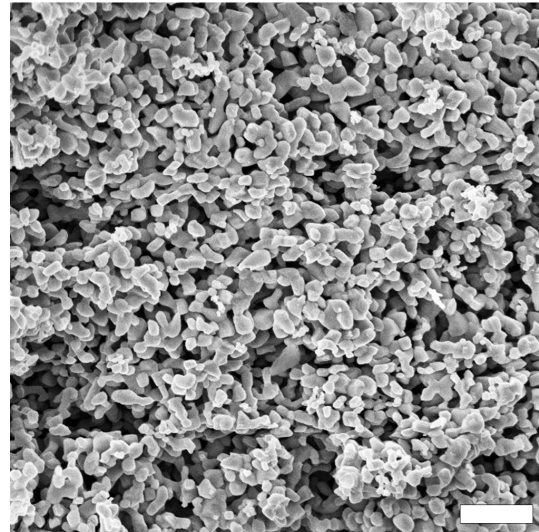
**TEM (nach Exposition gegen Chlor):**  
(Scalebar: 200 nm)



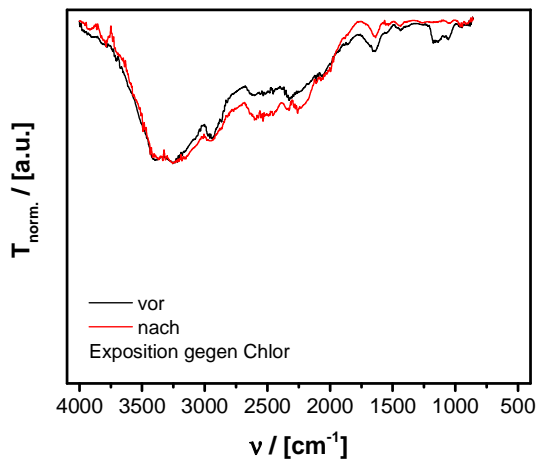
**SEM** (vor Exposition gegen Chlor):  
(Scalebar: 1  $\mu\text{m}$ )



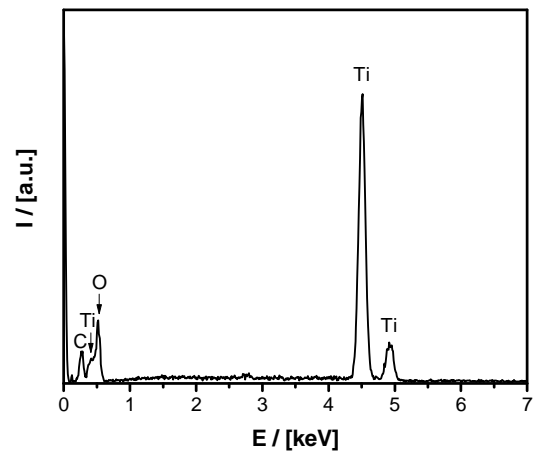
**SEM** (nach Exposition gegen Chlor):  
(Scalebar: 1  $\mu\text{m}$ )



**FT-IR** (ATR):



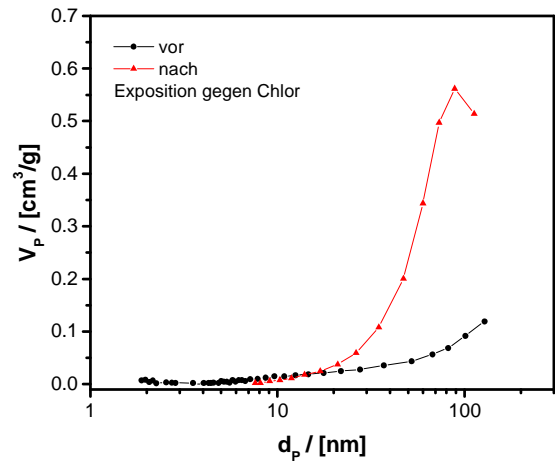
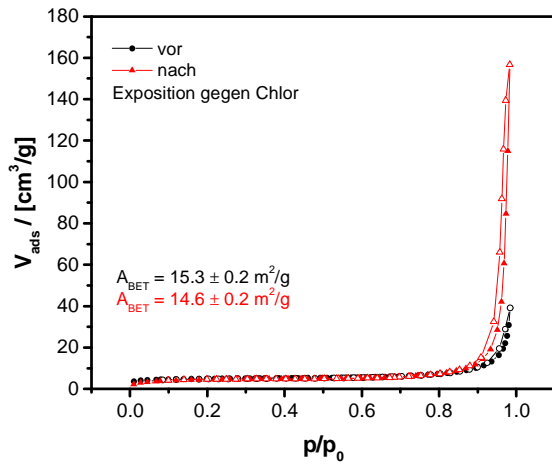
**EDX** (nach Exposition gegen Chlor):



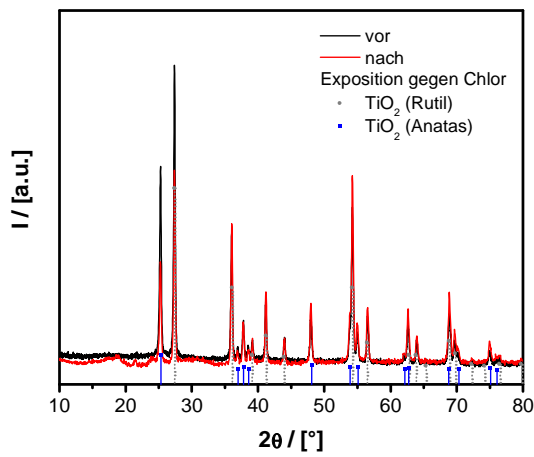
Die Detektion von Kohlenstoffatomen kann durch den verwendeten kohlenstoffhaltigen Probenträger erklärt werden.

Poröses TiO<sub>2</sub> (68.0 % Rutil, 32.0 % Anatas): Exposition des Materials gegenüber Chlor (3. Stufe):

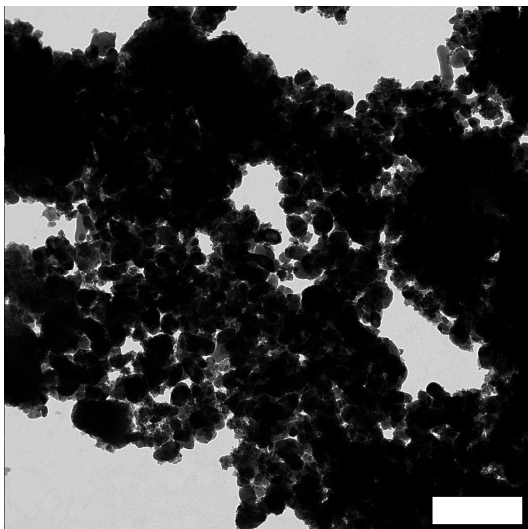
**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



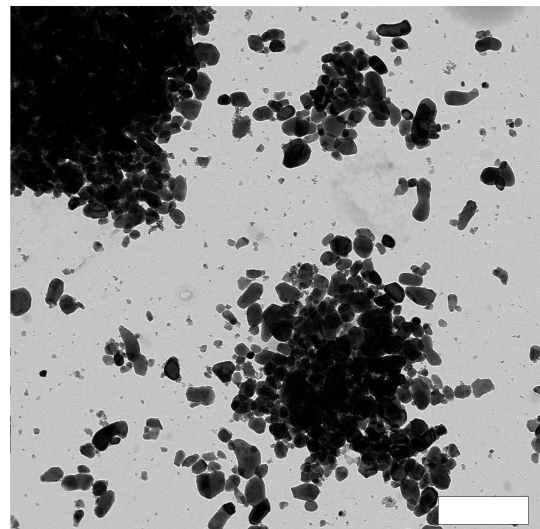
**PXRD:**



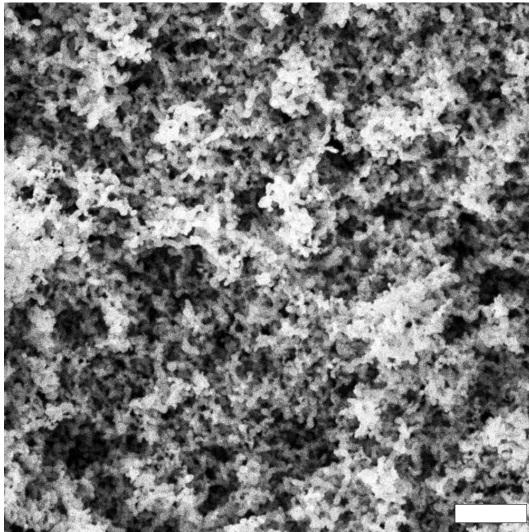
**TEM (vor Exposition gegen Chlor):**  
(Scalebar: 500 nm)



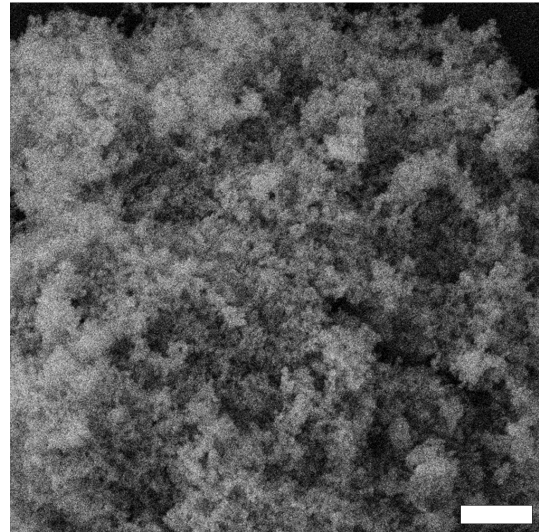
**TEM (nach Exposition gegen Chlor):**  
(Scalebar: 500 nm)



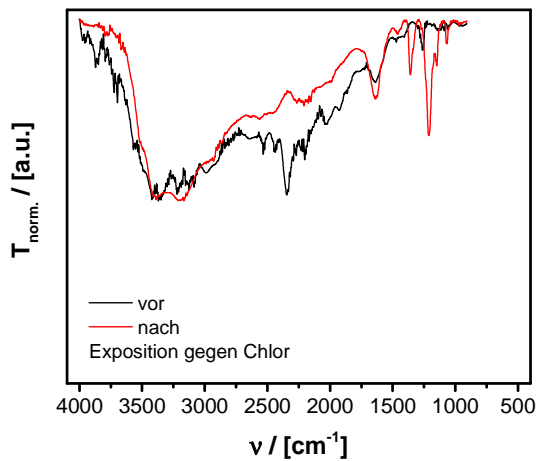
**SEM** (vor Exposition gegen Chlor):  
(Scalebar: 1  $\mu\text{m}$ )



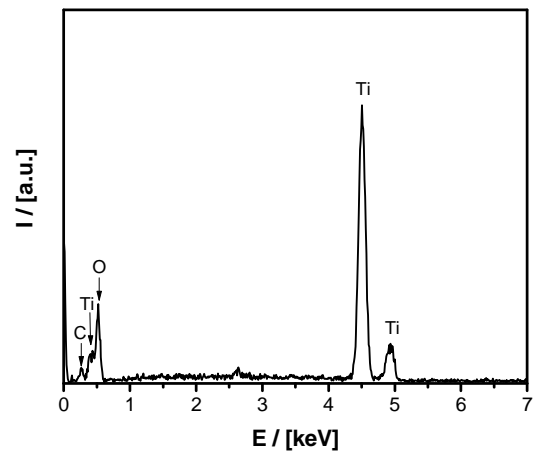
**SEM** (nach Exposition gegen Chlor):  
(Scalebar: 1  $\mu\text{m}$ )



**FT-IR (ATR):**



**EDX:**



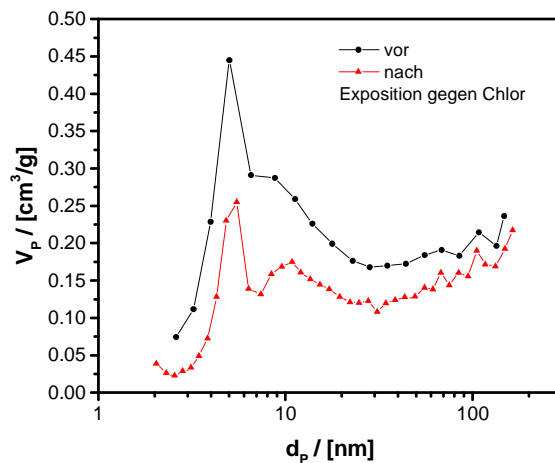
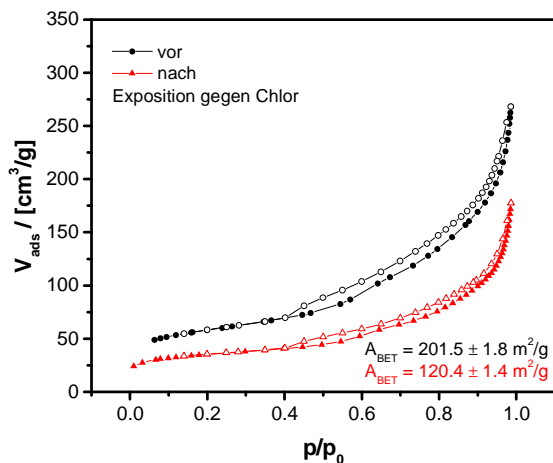
Die Detektion von Kohlenstoffatomen kann durch den verwendeten kohlenstoffhaltigen Probenträger erklärt werden.

### 6.2.1.F Mesoporöses ZnO (Tabelle 4.6, Eintrag 7)

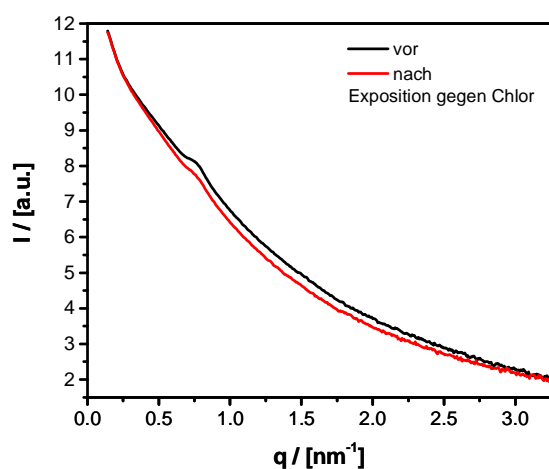
Das mesoporöse ZnO wurde innerhalb der Arbeitsgruppe zur Verfügung gestellt. Die Synthese des Materials erfolgt wie in der Literatur beschrieben.<sup>[17]</sup>

Exposition des Materials gegenüber Chlor (1. Stufe):

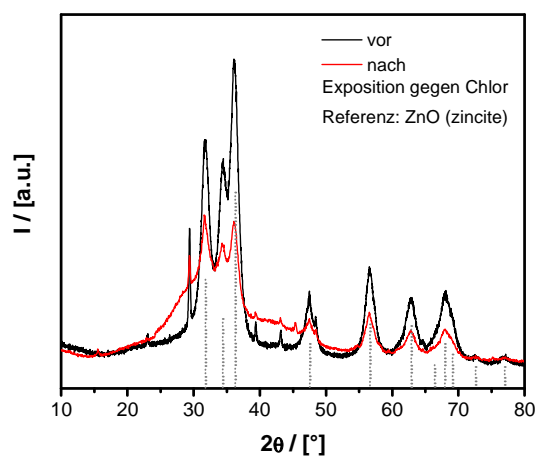
**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



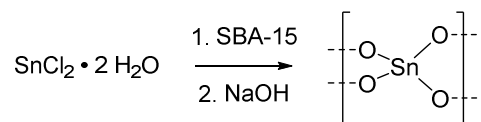
**SAXS:**



**PXRD:**



### 6.2.1.G Mesoporöses SnO<sub>2</sub> (Tabelle 4.6, Eintrag 8)

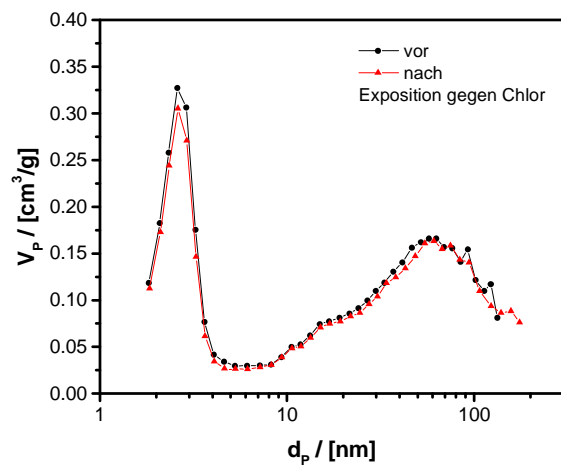
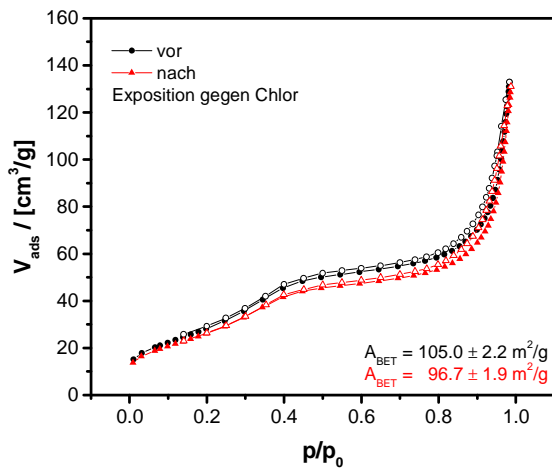


Das mesoporöse SnO<sub>2</sub> wurde innerhalb der Arbeitsgruppe zur Verfügung gestellt. Die Synthese des Materials erfolgt analog zur Literatur über hard-templating mit einem mesoporösem Silikatmaterial.<sup>[160]</sup> Zur Synthese wird das mesoporöse Silikatmaterial (SBA-15) für 5 h bei 80°C im Vakuum ausgeheizt. Anschließend werden 0.3 g des Materials in einem

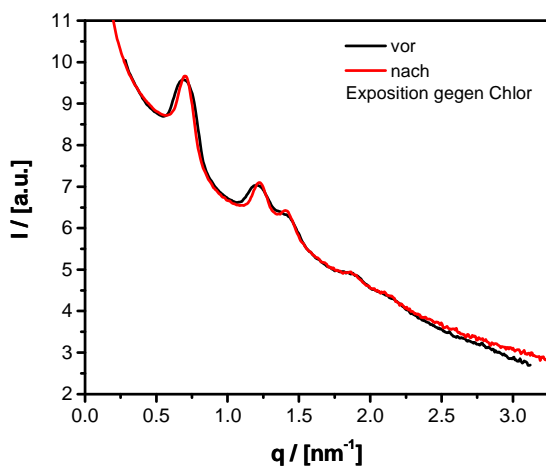
Achatmörser mit 0.36 mL einer gesättigten wässrigen Lösung von  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  verrieben. Der Feststoff wird für 24 h bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet und anschließend unter Luft für 4 h auf  $450^\circ\text{C}$  erhitzt. Das erhaltene Material wird nochmals mit 0.36 mL der gesättigten wässrigen Lösung von  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  verrieben, 24 h bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet und unter Luft für 4 h auf  $450^\circ\text{C}$  erhitzt. Die Entfernung der Silkatmatrix erfolgt durch Rühren des Materials in 30 mL wässriger Lösung von  $\text{NaOH}$  (2.0 M) für 24 h. Der Feststoff wird durch Filtration abgetrennt, mehrmals gründlich mit Wasser und Ethanol gewaschen und bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet.

Exposition des Materials gegenüber Chlor (1. Stufe):

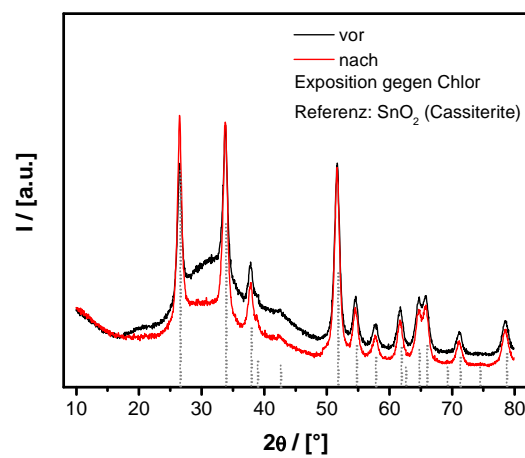
**$\text{N}_2$ -Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



**SAXS:**

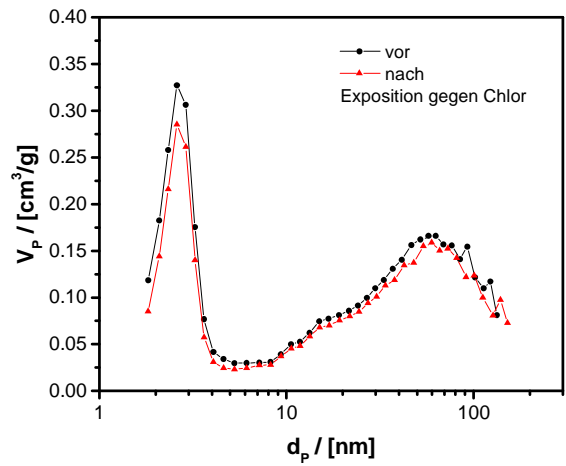
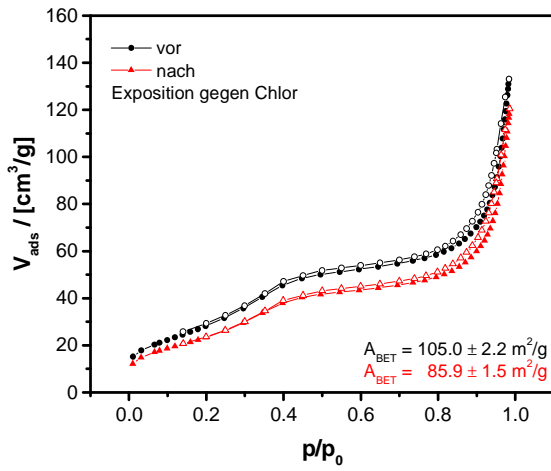


**PXRD:**

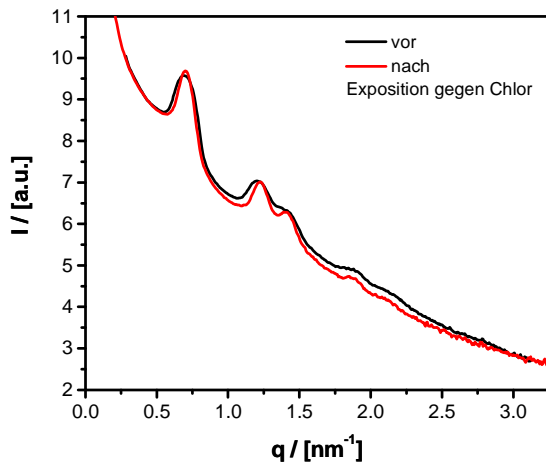


Exposition des Materials gegenüber Chlor (2. Stufe):

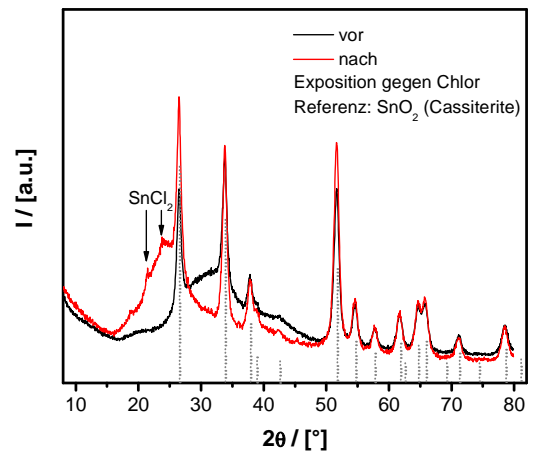
**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



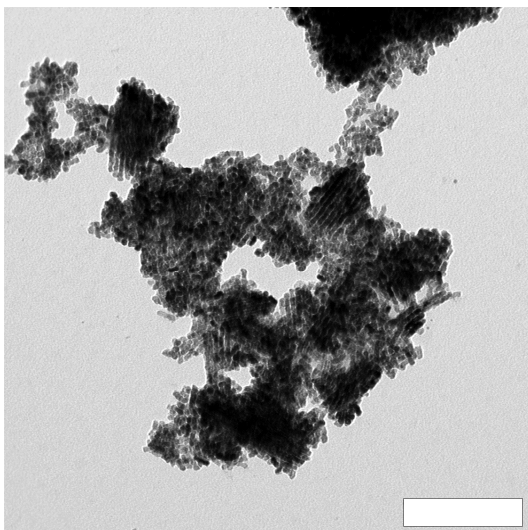
**SAXS:**



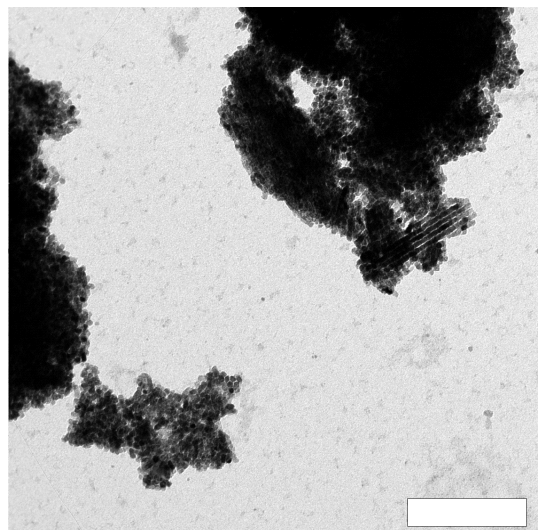
**PXRD:**



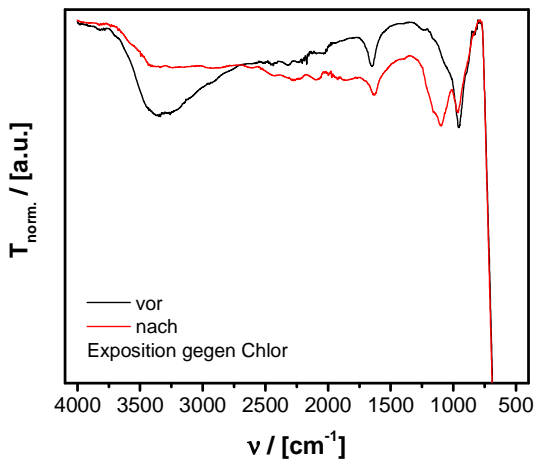
**TEM (vor Exposition gegen Chlor):**  
(Scalebar: 200 nm)



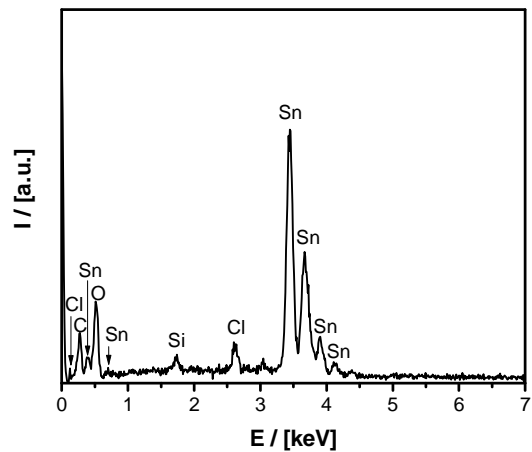
**TEM (nach Exposition gegen Chlor):**  
(Scalebar: 200 nm)



FT-IR (ATR):



EDX (nach Exposition gegen Chlor):

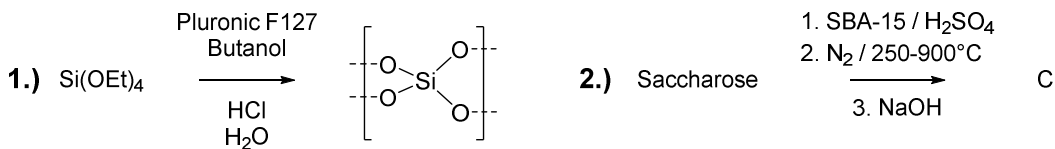


Im Material vorhandene Siliziumatome lassen sich durch das Templatierungsverfahren bei der Materialsynthese erklären. Die Detektion von Kohlenstoffatomen kann durch den verwendeten kohlenstoffhaltigen Probenträger erklärt werden.

#### 6.2.1.H Mesoporöser Kohlenstoff (Tabelle 4.6, Eintrag 9)

Das mesoporöse Kohlenstoffmaterial wurde innerhalb der Arbeitsgruppe zur Verfügung gestellt.

Synthese:



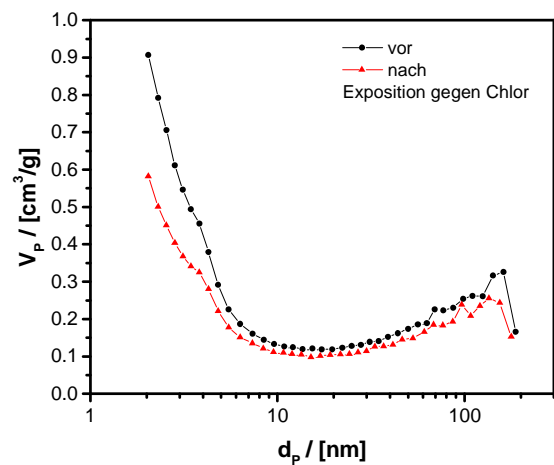
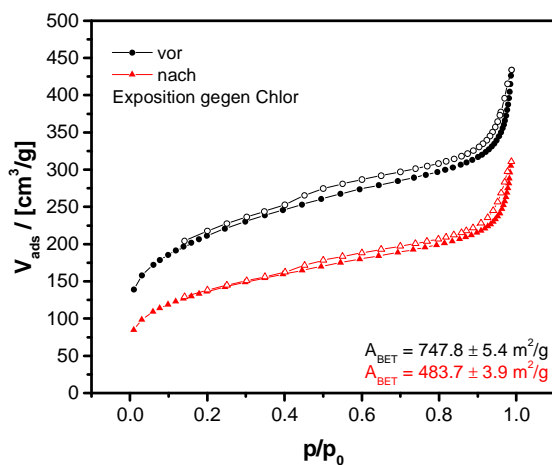
Die Synthese des Materials gelingt analog zu in der Literatur beschriebenen Verfahren über hard-templating mit einem mesoporösen Silikatmaterial.<sup>[158, 161]</sup> Zur Synthese des mesoporösen Silikatmaterials werden 2.0 g Pluronic F127 (Ploxamer 407, Poly-(ethylenglycol)-*block*-poly(propylenglycol)-*block*-poly-(ethylenglycol),  $M_n \sim 12500$ ) unter Rühren bei 35°C in einer Mischung aus 76.23 g wässriger HCl (72.3 g H<sub>2</sub>O / 3.93 g konz. HCl (~ 35 gew-%)) und 2.0 g 1-Butanol gelöst. Nach Rühren für 1 h bei 35°C werden 4.3 g Tetraethylorthosilikat (TEOS) zugegeben und es wird für weitere 24 h bei 35°C gerührt. Anschließend wird die Mischung 24 h bei 100°C gealtert. Das Material wird über Filtration abgetrennt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und bei 100°C getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird unter Luft in 5 h auf 550°C erwärmt und dann für 6 h bei 550°C erhitzt.

Zur Synthese des mesoporösen Kohlenstoffmaterials werden 1.0 g des Silikatmaterials in einer Lösung aus 0.94 g Saccharose und 0.11 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.) in 5.0 mL Wasser durch starkes Rühren dispergiert. Im Vakuum wird über 3 h bis zur Trockne eingengt und der Feststoff für 6 h bei 100°C und 6 h bei 160°C an Luft erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der

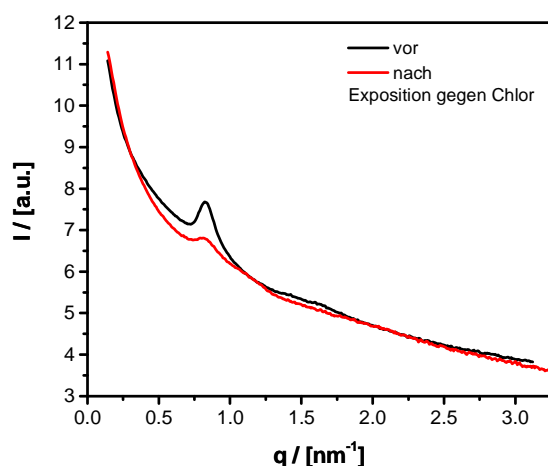
Rückstand im Mörser zerkleinert und in einer Lösung aus 0.6 g Saccharose und 0.07 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.) in 5.0 mL Wasser durch starkes Rühren dispergiert. Im Vakuum wird über 3 h bis zur Trockne eingengt und der Feststoff für 6 h bei 100°C und 6 h bei 160°C an Luft erhitzt. Der erhaltene Rückstand wird wiederum im Mörser zerkleinert und unter Stickstoff erhitzt. Hierzu wird zunächst für 1 h auf 250°C erhitzt, gefolgt von 1 h bei 500°C und 3 h bei 900°C. Nach Abkühlen wird der Feststoff zweimal für 24 h in 400 mL wässriger NaOH (25 gew-%) gerührt. Der Feststoff wird über Filtration abgetrennt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und bei 120°C getrocknet.

Exposition des Materials gegenüber Chlor (1. Stufe):

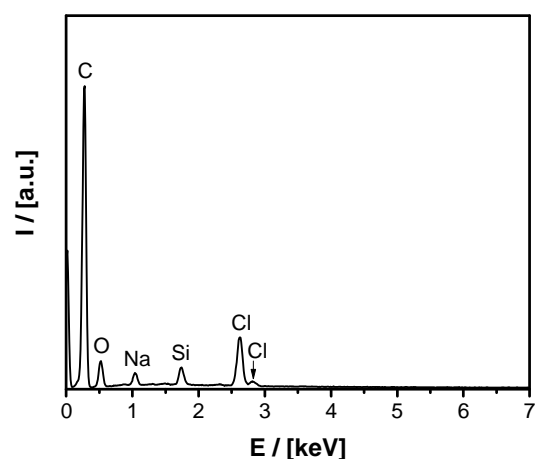
**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



**SAXS:**



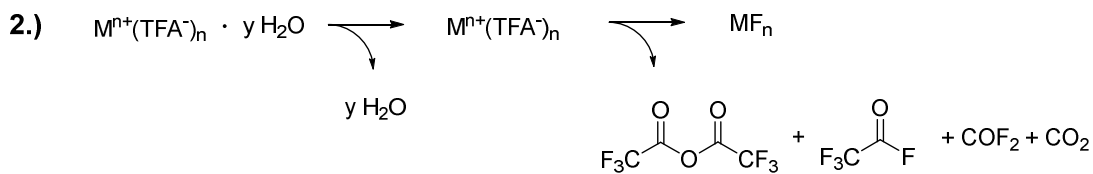
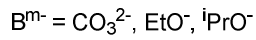
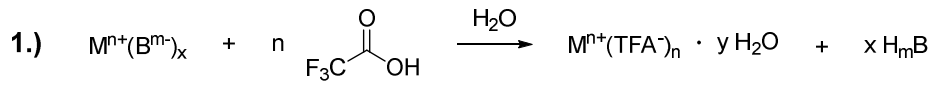
**EDX (nach Exposition gegen Chlor):**



Im Material vorhandene Natrium-, Silizium- und Sauerstoffatome lassen sich durch das Templatierungsverfahren bei der Materialsynthese erklären.

### 6.2.1.1 Synthese und Untersuchung poröser Metallfluoride

#### Synthese:



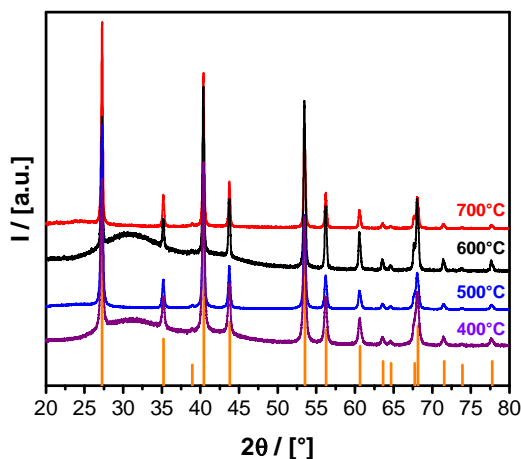
Die Synthese der Metalltrifluoracetate und die nachfolgende thermische Zersetzung erfolgt analog zur Literatur.<sup>[20]</sup>

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Metalltrifluoracetate: Zu einer Lösung von 50 mL Trifluoressigsäure (0.65 mol) in 50 mL Wasser werden 10 g des entsprechenden basischen Metallsalzes  $M(\text{B})_x$  gegeben und die klare Lösung für 10 min bei Raumtemperatur gerührt (mit  $M(\text{B})_x = \text{Mg}(\text{OEt})_2, \text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3, \text{CaCO}_3$ ). Durch Einengen im Vakuum bis zur Trockne wird das Metalltrifluoracetat in quantitativer Ausbeute erhalten.

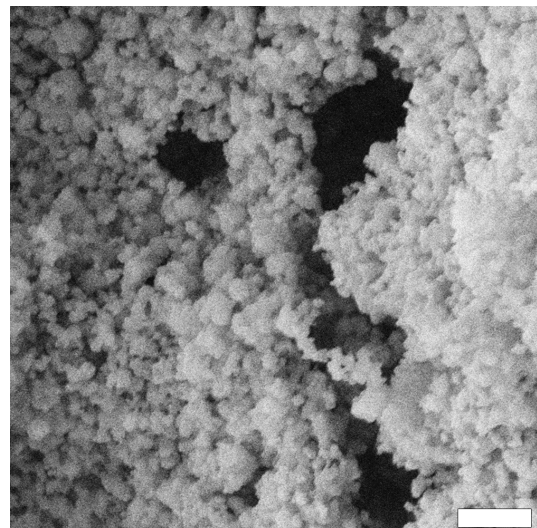
Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von Metallfluoriden durch thermische Zersetzung von Metalltrifluoracetaten: 2.5 g des entsprechenden Metalltrifluoracetats werden unter Stickstoff innerhalb von 1.5 h auf 350°C erwärmt und für 2 h bei 350 C erhitzt. Anschließend wird mit 100°C/h auf die entsprechende Temperatur zur Kalzinierung erwärmt und für dann für 2 h bei dieser Temperatur erhitzt.

#### MgF<sub>2</sub> aus thermischer Zersetzung von Mg(TFA)<sub>2</sub>:

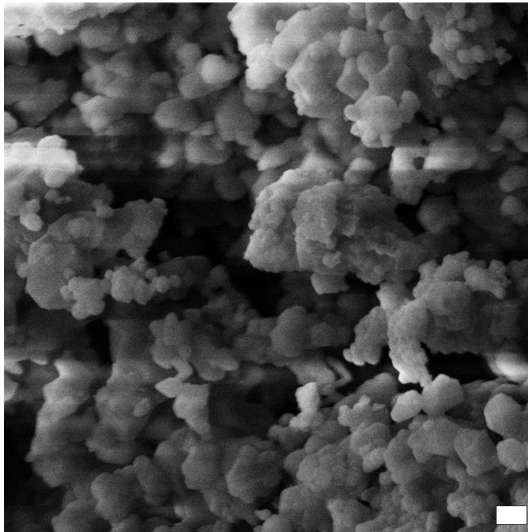
**PXRD:**



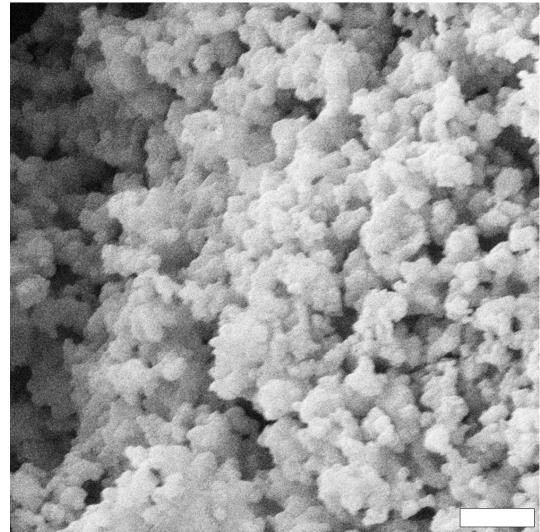
**SEM (Kalzinierung bei 500°C):**  
(Scalebar: 1 μm)



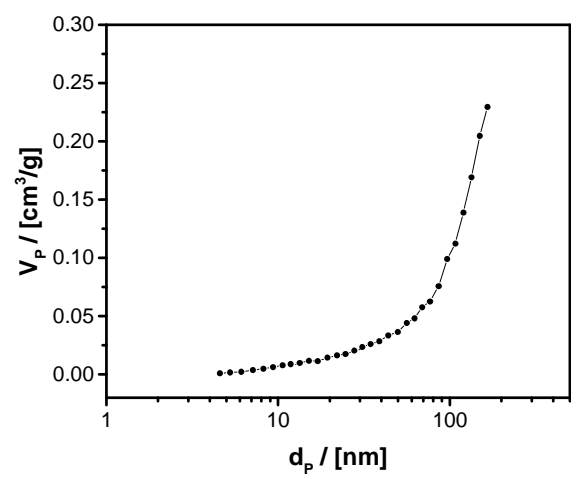
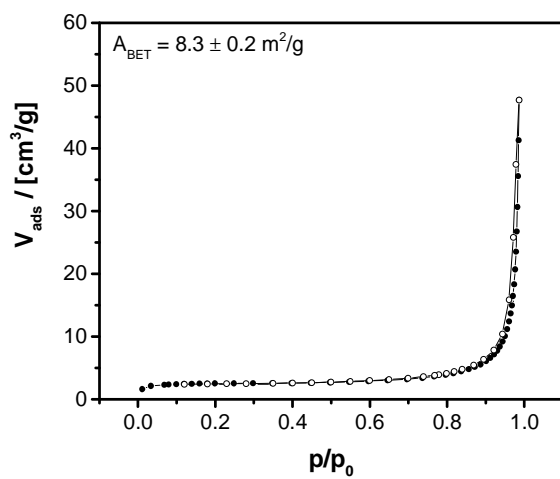
**SEM** (Kalzinierung bei 600°C):  
(Scalebar: 200 nm)



**SEM** (Kalzinierung bei 700°C):  
(Scalebar: 1 µm)

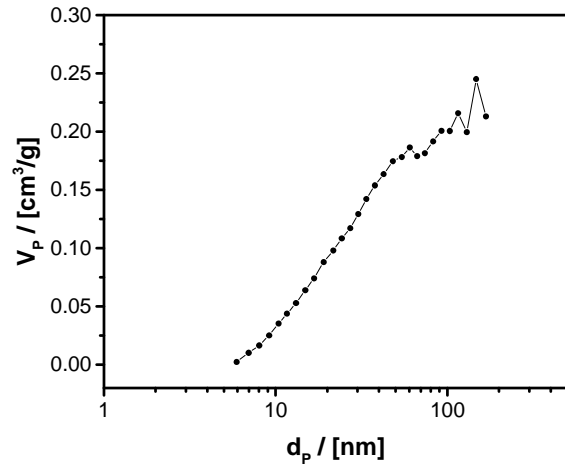
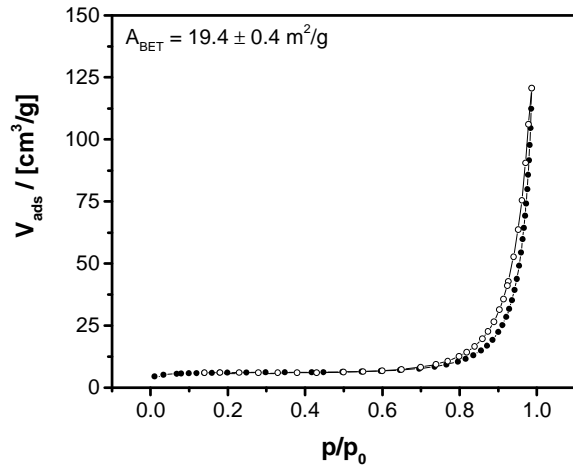


**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (Kalzinierung bei 500°C; gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



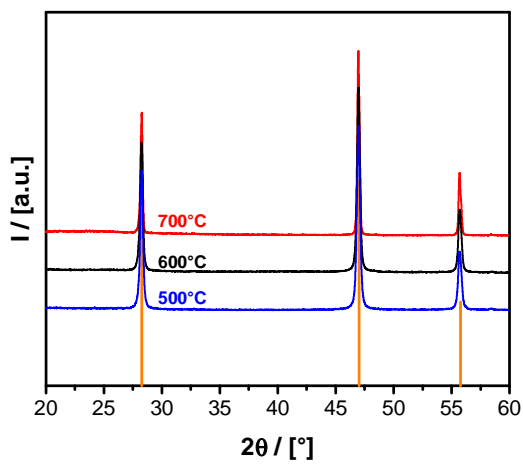
AlF<sub>3</sub> aus thermischer Zersetzung von Al(TFA)<sub>3</sub>:

**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (Kalzinierung bei 500°C; gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):

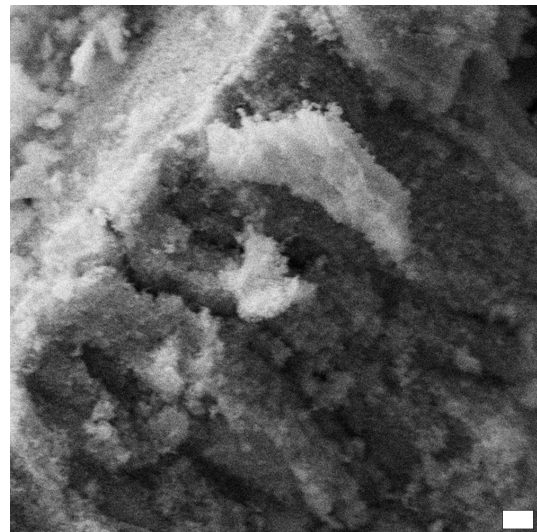


CaF<sub>2</sub> aus thermischer Zersetzung von Ca(TFA)<sub>2</sub>:

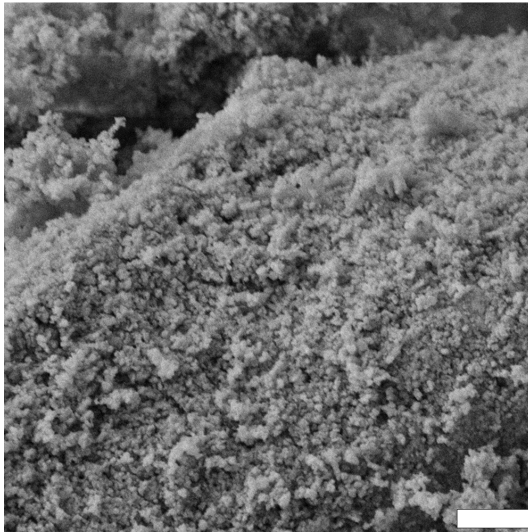
**PXRD:**



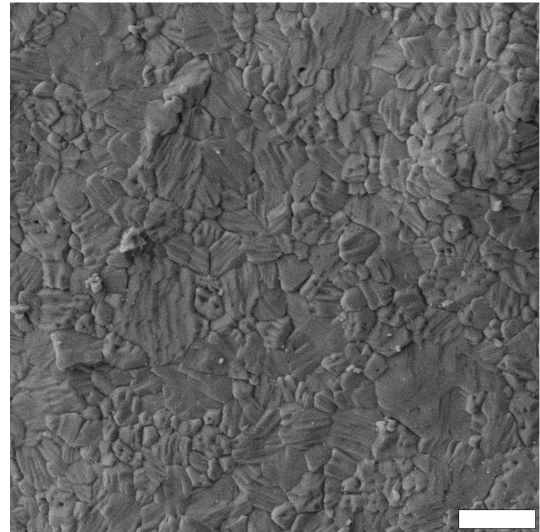
**SEM** (Kalzinierung bei 500°C):  
(Scalebar: 1 μm)



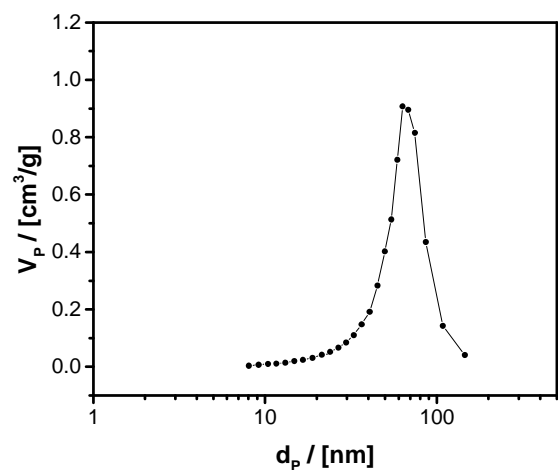
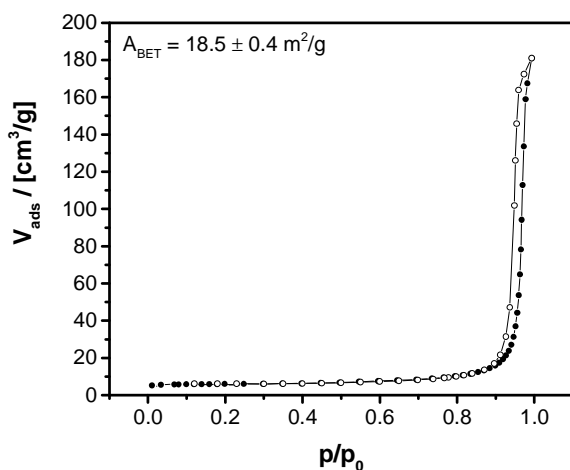
**SEM** (Kalzinierung bei 600°C):  
(Scalebar: 1 µm)



**SEM** (Kalzinierung bei 700°C):  
(Scalebar: 2 µm)



**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (Kalzinierung bei 600°C; gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



## 6.2.2 Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.2.2

### Bestimmung von Chloradsorptions- und Chlordesorptionsisothermen durch dynamische Messung der adsorbierten Chlormasse:

#### **Allgemeine Vorschrift zur Messung der Chloradsorption an porösen Materialien**

In einer typischen Untersuchung werden etwa 100 mg des zu untersuchenden Materials für 16 h bei 150°C im Vakuum getrocknet. Die Probe wird in die Magnetschwebewaage eingebracht und bei Atmosphärendruck bis zur Gewichtskonstanz bei 100°C mit Stickstoff umströmt (130 sccm). Nach Abkühlen auf -26°C werden definierte Volumenanteile des Gastromes durch Chlor ersetzt und die Massenänderung der Probe bis zur Gewichtskonstanz detektiert. Anschließend wird die Zusammensetzung des Gastromes schrittweise für die

folgenden Messpunkte angepasst, wobei jeweils bis zum Erreichen von Gewichtskonstanz detektiert wird. Nach Erreichen des maximalen Chlorgasanteils von 88.5 Vol.-%, wird der Anteil analog zu den vorigen Messpunkten schrittweise auf 0°Vol.-% erniedrigt. Bei der Aufnahme aller Massenänderungen ist die Korrektur des Auftriebs für die jeweilige Zusammensetzung des Gasgemisches zu berücksichtigen.

### **Berechnung von Isothermen aus der gemessenen Adsorption**

Aus der Messung wird die adsorbierte Masse  $m_{ads}$  bei definierten Volumenanteilen Chlorgas im Gasstrom  $X_{Vol}(Cl_2)$  erhalten. Zur Umrechnung der Volumenanteile in den entsprechenden relativen Druck wird der jeweilige Stoffmengenanteil von Chlor im Gasstrom  $X_n(Cl_2)$  berechnet:

$$X_n(Cl_2) = \frac{n(Cl_2)}{n(Cl_2) + n(N_2)}$$

$$X_n(Cl_2) = \frac{(\rho(Cl_2)/M(Cl_2)) \cdot X_{Vol}(Cl_2)}{(\rho(Cl_2)/M(Cl_2)) \cdot X_{Vol}(Cl_2) + (\rho(N_2)/M(N_2)) \cdot (1 - X_{Vol}(Cl_2))}$$

(Mit:  $\rho(Cl_2) = 0.003215 \text{ g/cm}^3$ ,  $M(Cl_2) = 70.906 \text{ g/mol}$ ,  $\rho(N_2) = 0.00125 \text{ g/cm}^3$ ,  $M(N_2) = 28.0134 \text{ g/mol}$ )

Aus dem Stoffmengenanteil Chlor  $X_n(Cl_2)$  ergibt sich der Chlorpartialdruck  $p(Cl_2)$  mit dem Gesamtdruck ( $p_{ges} = 1.013 \text{ bar}$ ):

$$p(Cl_2) = X_n(Cl_2) \cdot p_{ges}$$

Unter Berücksichtigung des Dampfdrucks von Chlor bei der Temperatur von  $-26^\circ\text{C}$  ( $p_0 = 1.3758 \text{ bar}$ ) wird der relative Druck als  $p(Cl_2)/p_0$  erhalten. Durch Auftragung der gemessenen adsorbierten Masse  $m_{ads}$  gegen  $p(Cl_2)/p_0$  wird die Isotherme erhalten.

### Bestimmung von Chloradsorptions- und Chlordesorptionsisothermen durch statische Messung der adsorbierten Chlormasse:

#### **Allgemeine Vorschrift zur Messung der Chloradsorption an porösen Materialien**

In einer typischen Untersuchung werden etwa 100 mg des zu untersuchenden Materials bei  $150^\circ\text{C}$  im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anschließend wird bei definierten Temperaturen ein definierter Chlorgasdruck eingestellt und der Probenraum verschlossen. Bei Erreichen von Gewichtskonstanz der Probe wird die adsorbierte Masse in Korrelation zum Gleichgewichtsdruck in der Apparatur aufgenommen. Die Messung wird für die gewünschten Messpunkte bis zum Erreichen des Maximaldrucks (höchstens der Dampfdruck von Chlor bei der entsprechenden Temperatur) wiederholt. Für die weiteren Messpunkte wird jeweils der Druck im Probenraum auf einen definierten Wert gesenkt und der Probenraum erneut verschlossen. Die Aufnahme der adsorbierten Masse und der weiteren Messpunkte erfolgt

analog zu den vorigen Punkten bis zum Erreichen von Atmosphärendruck. Bei der Aufnahme aller Massenänderungen ist die Korrektur des jeweiligen Auftriebs zu berücksichtigen.

### **Berechnung von Isothermen aus der gemessenen Adsorption**

Aus der Messung wird die adsorbierte Masse  $m_{ads}$  bei definiertem Druck von Chlor  $p(Cl_2)$  erhalten. Unter Berücksichtigung des Dampfdrucks von Chlor bei der jeweiligen Temperatur ergibt sich der relative Druck als  $p(Cl_2)/p_0$ . Durch Auftragung der gemessenen adsorbierten Masse  $m_{ads}$  gegen  $p(Cl_2)/p_0$  wird die Isotherme erhalten.

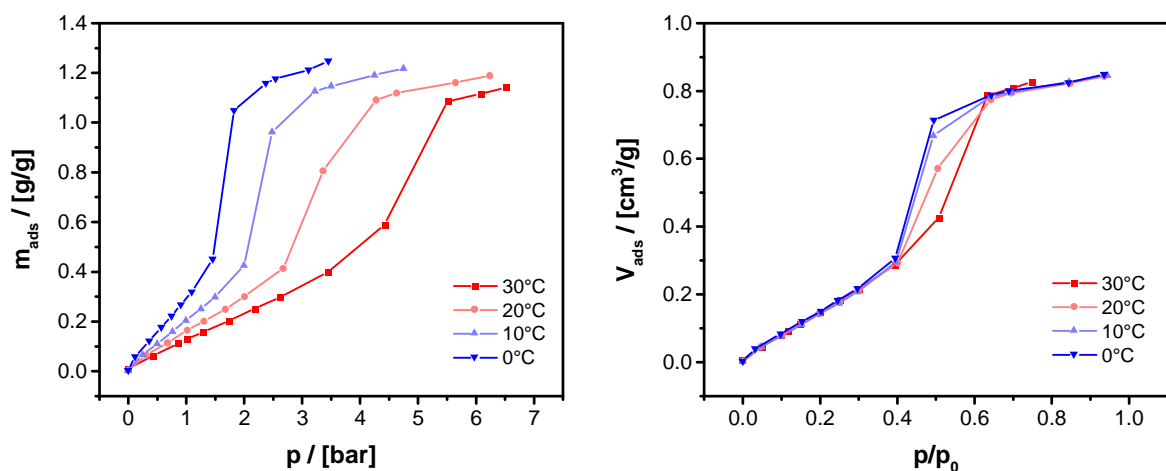
### Berechnung einer durchschnittlichen Dichte von in Poren adsorbiertem Chlor:

Die Berechnung einer durchschnittlichen Dichte erfolgt aus der Masse der adsorbierten Chlors  $m_{ads}$  und dem Porenvolumen des jeweiligen Materials  $V_p$  gemäß:  $\rho(Cl_2) = m_{ads}/V_p$ .

### Extrapolation von Isothermen auf volumenbezogene Chloradsorption

Zur Extrapolation von Chlorisothermen auf volumenbezogene Chlorisothermen wird die jeweils adsorbierte Masse  $m_{ads}$  adsorbiertes Volumen  $V_{ads}$  umgerechnet und über dem zugehörigen relativen Druck  $p/p_0$  aufgetragen. Unter der Annahme, dass die Dichte des adsorbierten Chlors  $\rho(Cl_2, ads.)$  der Dichte von flüssigem Chlor bei der jeweiligen Temperatur  $\rho(Cl_2, T)$  entspricht, gilt:  $V_{ads} = m_{ads}/\rho(Cl_2, T)$ .

### Isothermen der Chloradsorption an einem kommerziellen porösen Silikatmaterial bei unterschiedlichen Temperaturen:



Links: Auftragung in adsorbierter Masse  $m_{ads}$  über absolutem Druck  $p$ . Rechts: Auftragung in adsorbiertem Volumen  $V_{ads}$  über relativen Druck  $p/p_0$ .

Allgemeine Vorschrift zur zeitabhängigen Messung der Chloradsorption und -desorption an porösen Materialien:

Die zeitabhängige Messung der Chloradsorption und -desorption erfolgt analog zur dynamischen Messung der Adsorption zur Bestimmung von Chloradsorptions- und Chlordesorptionsisothermen. Hierbei wird der Chlorgehalt des Gasstromes direkt von 0 Vol.-% auf 88.5 Vol.-% erhöht und die zeitabhängige Massenänderung detektiert. Entsprechend wird nach dem Erreichen von Massenkonstanz der Chlorgehalt direkt von 88.5 Vol.-% auf 0 Vol.-% verringert und wiederum die zeitabhängige Massenänderung detektiert.

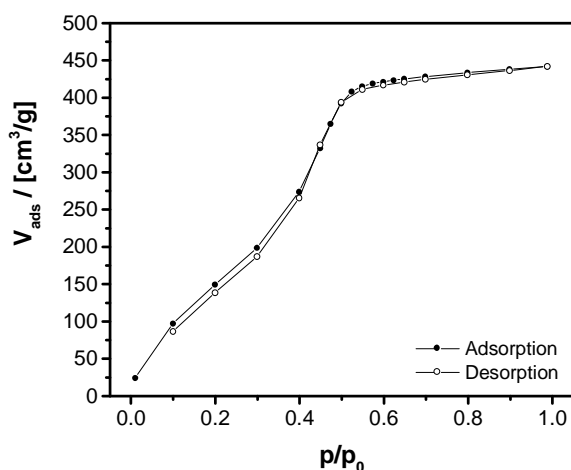
Bei dieser Messmethode ist neben der entsprechenden Auftriebskorrektur auch die Zeit für die Homogenisierung des Gasgemisches im Volumen des Probenraumes zu beachten, wie in Abschnitt 4.2.2.B diskutiert.

Extrapolation von Chloradsorptionsisothermen aus Adsorptionsisothermen von N<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub>:

Zur Extrapolation von Chloradsorptionsisothermen aus Isothermen anderer Gase wird angenommen, dass das adsorbierte Volumen des Gases dem theoretisch adsorbierten Volumen an Chlor entspricht. Entsprechend obigem Vorgehen wird dann aus dem angenommenen Chlorvolumen die entsprechende Chlormasse berechnet. Durch Auftragung der Chlormassen über dem zugehörigen relativen Druck wird die Chlorisotherme erhalten.

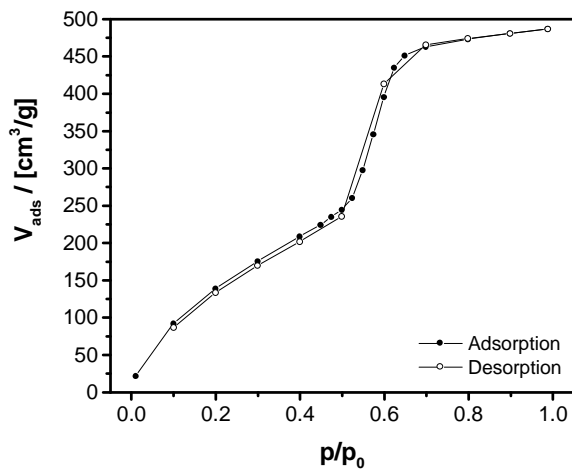
exemplarisches Material:

**N<sub>2</sub>O-Physisorptionsisothermen:**

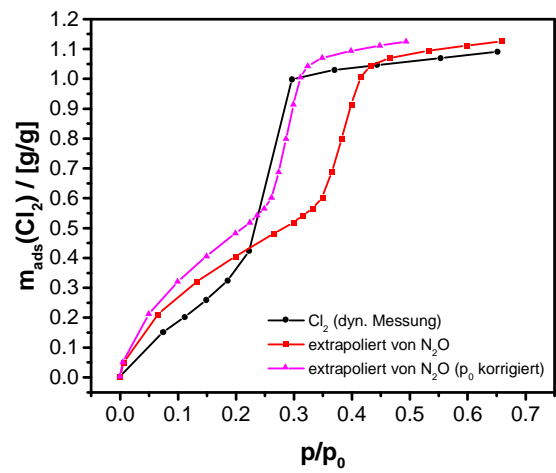


Material mit  $d_p = 2.5 \pm 0.4$  nm:

**N<sub>2</sub>O-Physisorptionsisothermen:**

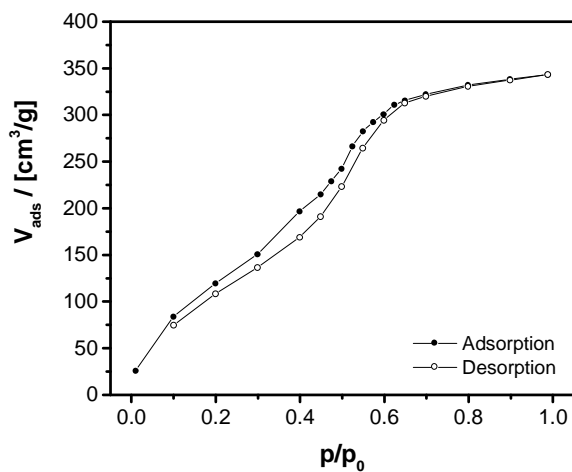


**Cl<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen:**

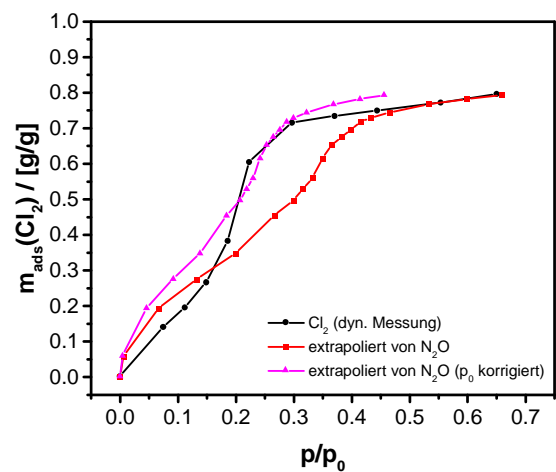


Material mit  $d_p = 2.3 \pm 0.5$  nm:

**N<sub>2</sub>O-Physisorptionsisothermen:**



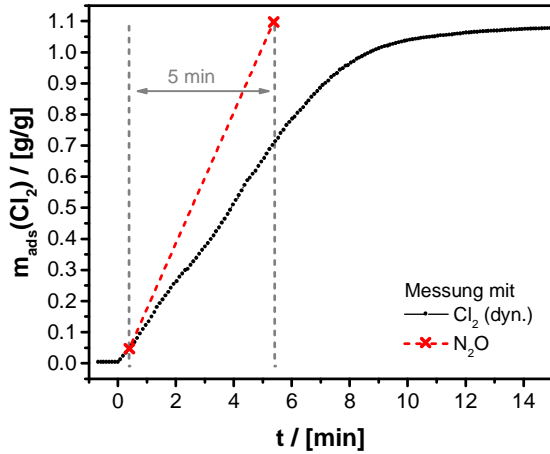
**Cl<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen:**



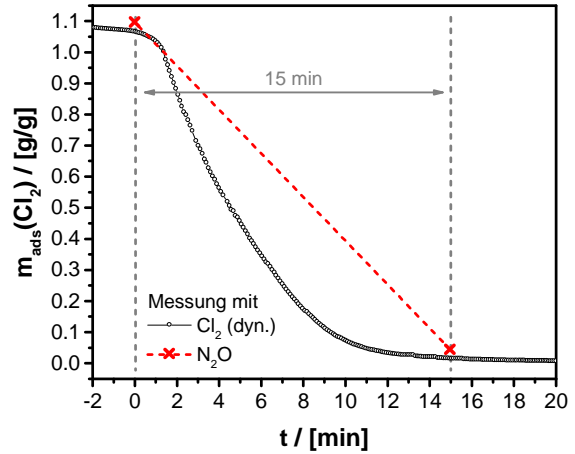
Vergleich der zeitabhängigen Adsorption und Desorption von N<sub>2</sub>O und Cl<sub>2</sub>:

Material mit  $d_p = 2.5 \pm 0.4$  nm:

**Adsorption:**

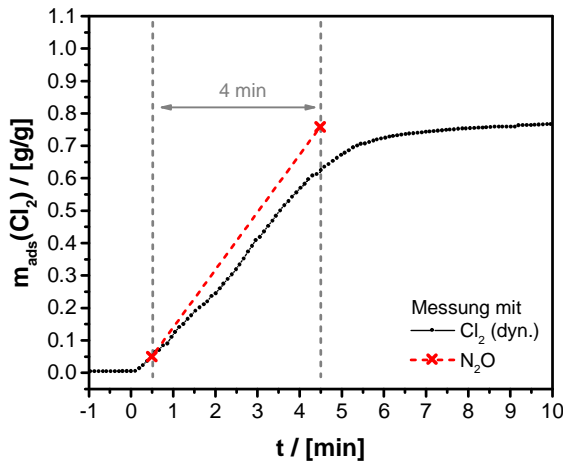


**Desorption:**

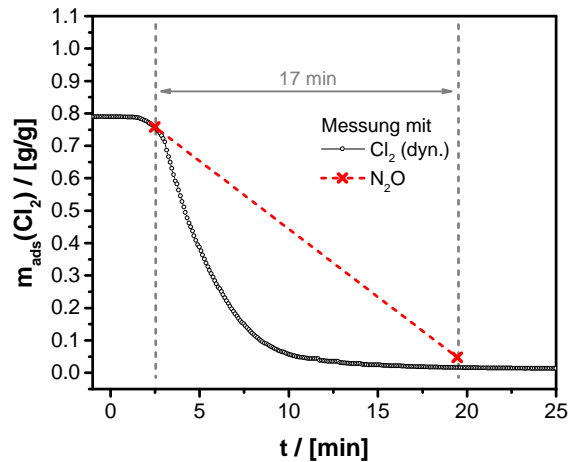


Material mit  $d_p = 2.3 \pm 0.5$  nm:

**Adsorption:**



**Desorption:**



Simulation einer Chloradsorptionsisotherme aus der über N<sub>2</sub>-Physisorption bestimmten Porengrößenverteilung und dem Gesamtporenvolumen:

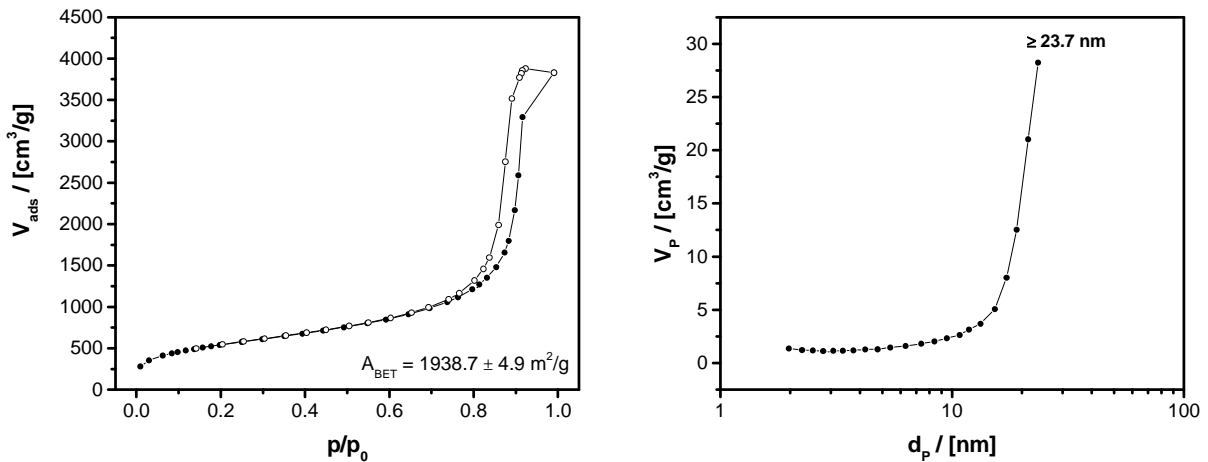
Zur Simulation der Chlorisotherme wird das über N<sub>2</sub>-Physisorption gemessene Porenvolumen in der Porengrößenverteilung über die Porengröße  $d_p$  integriert. Über Berechnung des jeweils relativen Drucks  $p/p_0$  mit der Kelvin-Gleichung wird das integrierte Porenvolumen über  $p/p_0$  aufgetragen. Durch Normierung auf die aus dem Gesamtporenvolumen berechnete theoretisch mögliche Gesamtadsorptionskapazität wird die simulierte Isotherme erhalten.

### 6.2.3 Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.2.3

#### Synthese eines Silkataerogels

Synthese analog zum Silikataerogel in Abschnitt 6.2.1.D mit 1.0 M wässrigem  $\text{NH}_3$ .

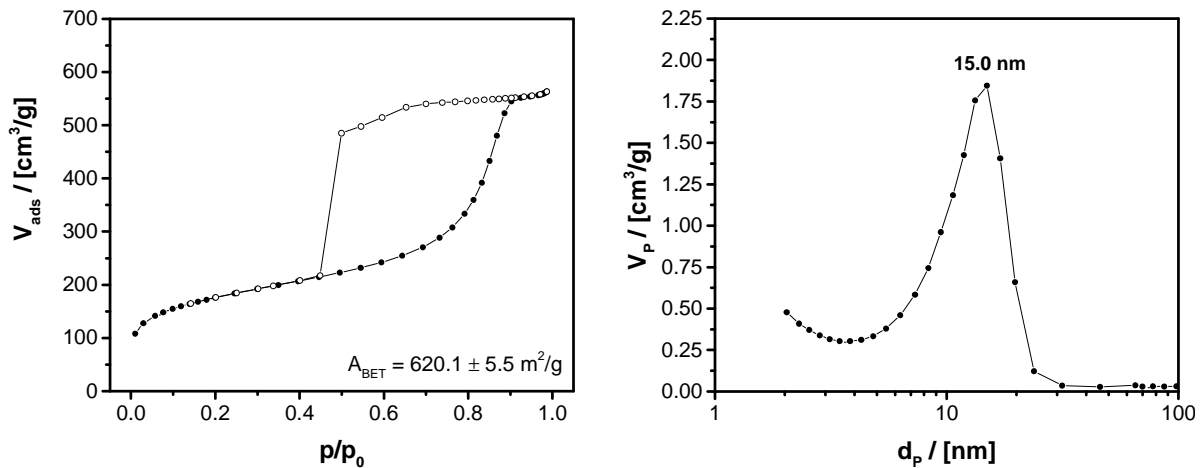
**$\text{N}_2$ -Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



#### Synthese von porösen Silikatmaterialien unter Templatierung mit geschwollenen flüssigkristallinen Phasen (Poloxamer und Mesitylen):

Die Synthese der Materialien erfolgt analog zur Literatur.<sup>[162]</sup> Es werden 4.0 g Pluronic P123 (Poly-(ethylenglycol)-*block*-poly(propylenglycol)-*block*-poly-(ethylenglycol),  $M_n \sim 5800 \text{ g/mol}$ ) und 6.0 g Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol, 6.98 mL) zu einer Mischung aus 30 mL Wasser und 130 mL wässriger HCl (2.0 M) gegeben und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Unter Rühren werden 8.5 g Tetraethylthosilikat (TEOS) zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 min bei Raumtemperatur weitergerührt. Das Gemisch wird anschließend für 18 h auf  $35^\circ\text{C}$  und dann für 24 h auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Der entstandene farblose Feststoff wird über Filtration abgetrennt, zweimal mit 50 mL Wasser und einmal mit 50 mL Ethanol gewaschen. Der erhaltene Feststoff wird unter Luft für 30 h bei  $500^\circ\text{C}$  kalziniert.

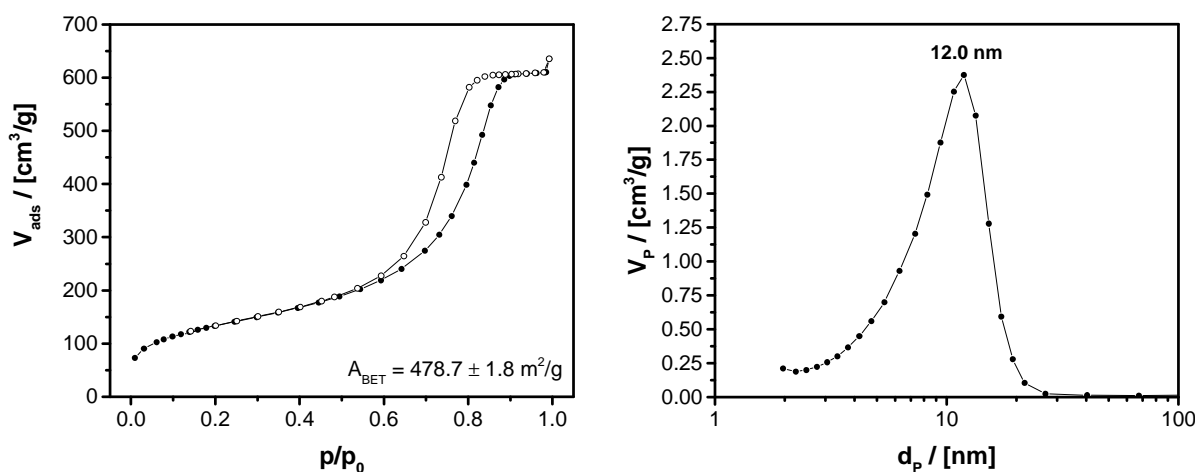
**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



Synthese von porösen Silikatmaterialien unter Templatierung mit Polyethylenglycol:

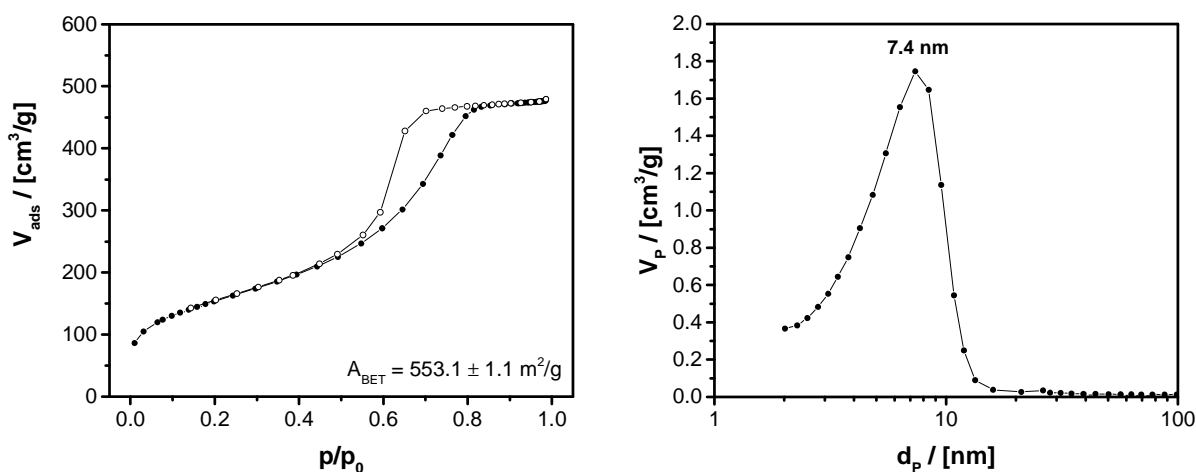
**1. Variante:** Die Synthese des Materials erfolgt analog zur Literatur.<sup>[163]</sup> Unter Rühren bei 0°C werden 4.5 mL Tetramethylorthosilikat (TMOS) schnell zu einer Lösung von 1.02 g Polyethylenglycol ( $M_n \sim 10000 \text{ g/mol}$ ) in 10.0 mL wässriger Essigsäure (0.01 M) gegeben. Nach 5 min Rühren bei 0°C wird die Reaktionsmischung in eine Form gegeben und die Form dicht verschlossen. Nach 16 h bei Raumtemperatur wird das gebildete farblose opake Gel mit 25 mL wässrigem  $\text{NH}_3$  (1.0 M) überschichtet und für 3 d bei Raumtemperatur gealtert. Die Lösung wird abdekantiert und das Gel für 6 h bei Raumtemperatur und anschließend 12 h bei 60°C an Luft getrocknet. Das erhaltene Material wird unter Luft für 2 h bei 600°C kalziniert.

**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



**2. Variante:** Die Synthese des Materials erfolgt analog zur Literatur.<sup>[144b]</sup> Unter Rühren bei 0°C werden 4.0 mL Tetramethylorthosilikat (TMOS) schnell zu einer Lösung von 0.88 g Polyethylenglycol ( $M_n \sim 10000$  g/mol) und 0.90 g Harnstoff in 10.0 mL wässriger Essigsäure (0.01 M) gegeben. Nach 45 min Rühren bei 0°C wird die viskose farblose klare Reaktionsmischung in eine Form gegeben und die Form dicht verschlossen. Nach 16 h bei Raumtemperatur wird für 3 h auf 120°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das gebildete farblose opake Gel entnommen und mit 25 mL H<sub>2</sub>O überschichtet. Zweimal nach jeweils 20 min wird das Wasser erneuert. Die Lösung wird abdekantiert, das Gel mit Methanol überschichtet und das Methanol nach 20 min erneuert. Die Lösung wird erneut abdekantiert und das Gel für 16 h bei 60°C an Luft getrocknet. Das erhaltene Material wird unter Luft für 25 h bei 330°C kalziniert.

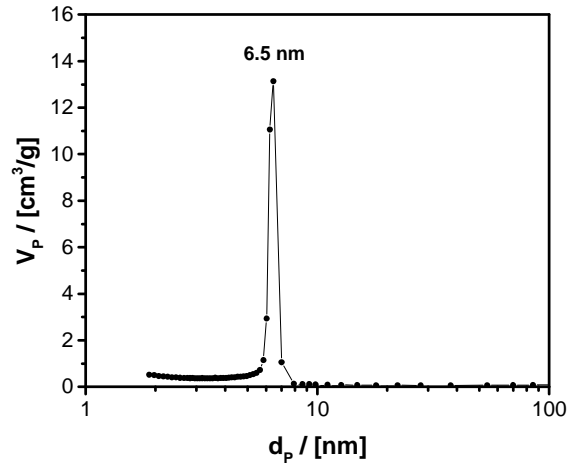
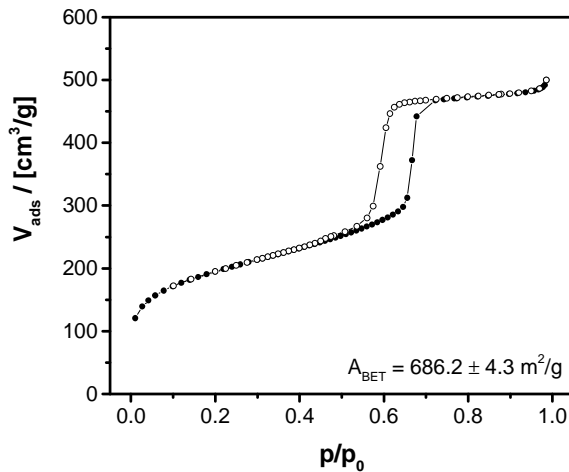
**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



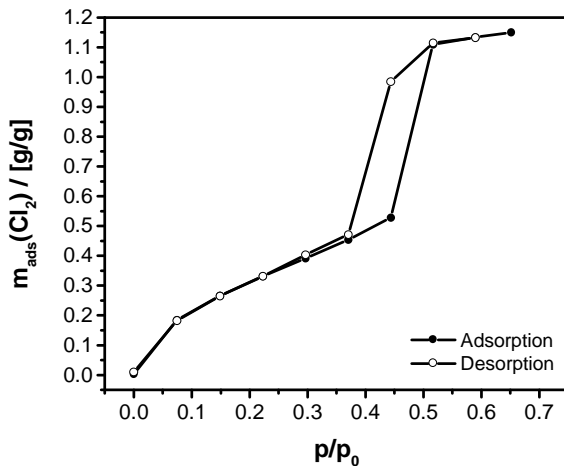
Synthese eines SBA-15-Silikatmaterials unter Templatierung mit einer flüssigkristallinen Phasen (Ploxamer):<sup>[140]</sup>

Die Synthese erfolgt analog zur Literatur.<sup>[162]</sup> In einer Mischung aus 30 mL Wasser und 130 mL wässriger HCl (2.0 M) werden 4.0 g Pluronic P123 (Poly-(ethylenglycol)-*block*-poly(propylenglycol)-*block*-poly-(ethylenglycol),  $M_n \sim 5800$  g/mol) unter Rühren bei Raumtemperatur für 30 min gelöst. Unter Rühren werden 8.5 g Tetraethylorthosilikat (TEOS) zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 min bei Raumtemperatur weitergerührt. Das Gemisch wird anschließend für 18 h auf 35°C und dann für 24 h auf 80°C erhitzt. Der entstandene farblose Feststoff wird über Filtration abgetrennt, zweimal mit 50 mL Wasser und einmal mit 50 mL Ethanol gewaschen. Der erhaltene Feststoff wird unter Luft für 30 h bei 500°C kalziniert.

**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



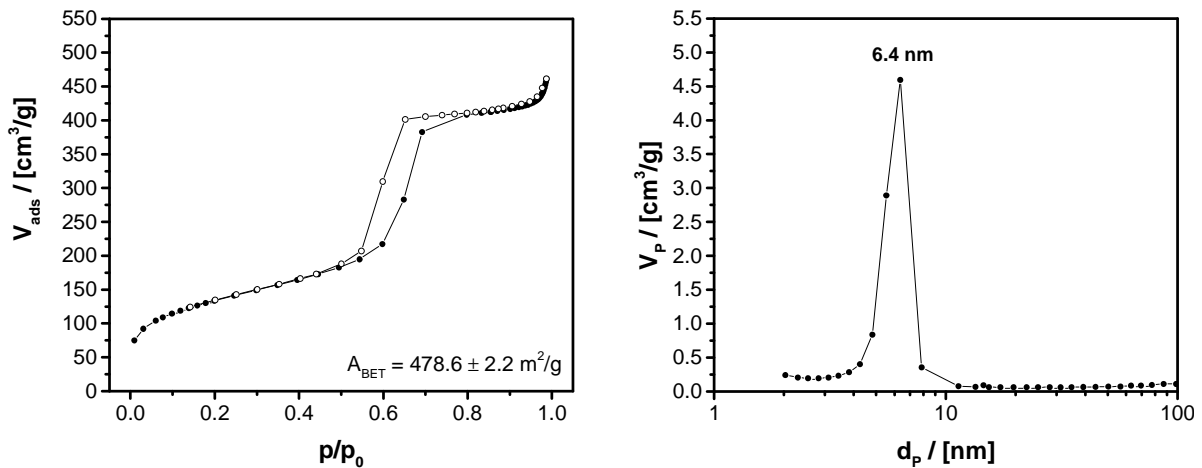
**Cl<sub>2</sub>-Isotherme** (dynamische Messung, -26°C):



Gasphasensynthese von porösen Silikatnanopartikeln über verdampfungsinduzierte Selbstanordnung (EISA):

Die Synthese des Materials erfolgt analog zur Literatur.<sup>[49b, 164]</sup> Zu einer Lösung von 8.33 g Tetraethylorthosilikat (TEOS) in 16.33 mL Ethanol und 0.72 mL H<sub>2</sub>O werden unter Rühren 20 µL wässrige HCl (0.1 M) zugegeben. Die Lösung wird unter Rühren für 90 min auf 60°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird eine Lösung von 2.23 g Pluronic P123 (Poly(ethylenglycol)-*block*-poly(propylenglycol)-*block*-poly(ethylenglycol),  $M_n \sim 5800 \text{ g/mol}$ ) in 34.99 mL Ethanol, 2.88 mL H<sub>2</sub>O und 158 µL wässriger HCl (1.0 M) unter Rühren zugegeben. Zur Gasphasensynthese des Materials aus der Reaktionslösung wird ein Aerosol-Reaktor (TSI Inc., Model 3076) mit einem Volumenstrom von 1.7 - 2.0 L/min und einer Ofentemperatur von 400°C verwendet. Das Material wird über ein Filtersystem aufgefangen und anschließend unter Luft für 15 h bei 500°C kalziniert.

**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



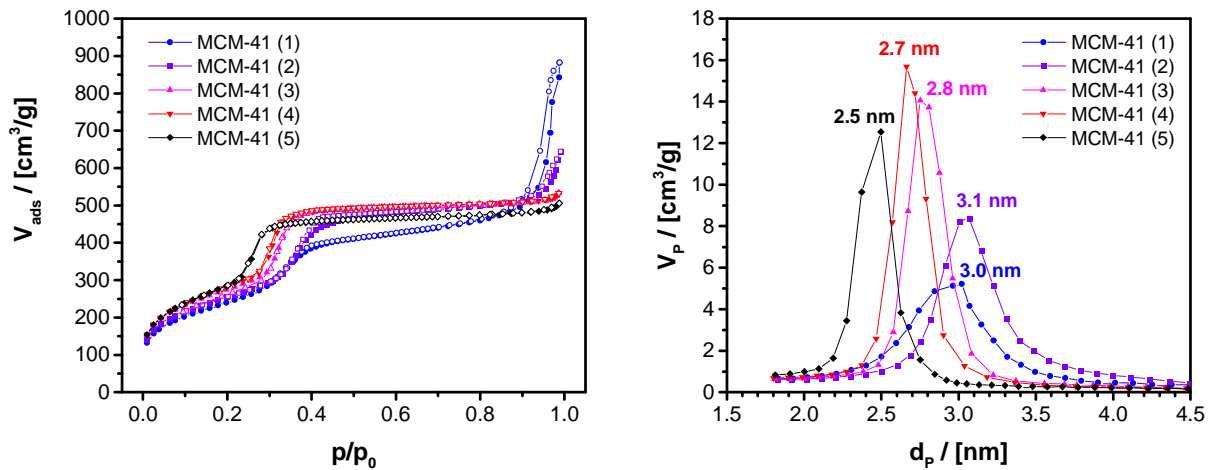
Synthese von porösen Silikatmaterialien unter Templatierung mit CTAB:

Die Synthese der CTAB-templatierten porösen Materialien erfolgt analog zur Literatur.<sup>[165]</sup> In einer typischen Synthese werden 1.75 g Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB, 4.8 mmol) unter Rühren bei Raumtemperatur in 102.91 mL H<sub>2</sub>O (5.717 mol) gelöst. Es werden 7.91 mL wässriger NH<sub>3</sub> (konz., 25 gew.-%) zugegeben (0.1 mol NH<sub>3</sub>, 0.283 mol H<sub>2</sub>O) und für weitere 20 min gerührt. Nach der schnellen Zugabe von 8.33 g Tetraethylorthosilikat (TEOS, 40 mmol) wird die Reaktionsmischung für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wird über Filtration abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Anschließend wird das Material unter Luft für 15 h bei 500°C kalziniert. Über analoge Synthese unter Variation der Äquivalente im Bereich 1 : 0.06-0.60 : 60-600 : 1.0-10.0 (TEOS : CTAB : H<sub>2</sub>O : NH<sub>3</sub>) werden weitere Materialien erhalten.

Die Materialien aus Abbildung 4.2.23 a) mit unterschiedlichem Verhältnis zwischen H<sub>2</sub>O/NH<sub>3</sub> und TEOS werden durch Synthese mit den folgenden Äquivalenten erhalten:

Material	TEOS	CTAB	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	A <sub>BET</sub> / [m <sup>2</sup> /g]
MCM-41 (1)	1	0.12	60	1.0	864.0 ± 1.9
MCM-41 (2)	1	0.12	90	1.5	920.2 ± 1.5
MCM-41 (3)	1	0.12	150	2.5	989.5 ± 1.6
MCM-41 (4)	1	0.12	300	5.0	1013.0 ± 1.8
MCM-41 (5) <sup>[140]</sup>	1	0.12	600	10.0	1035.8 ± 4.7

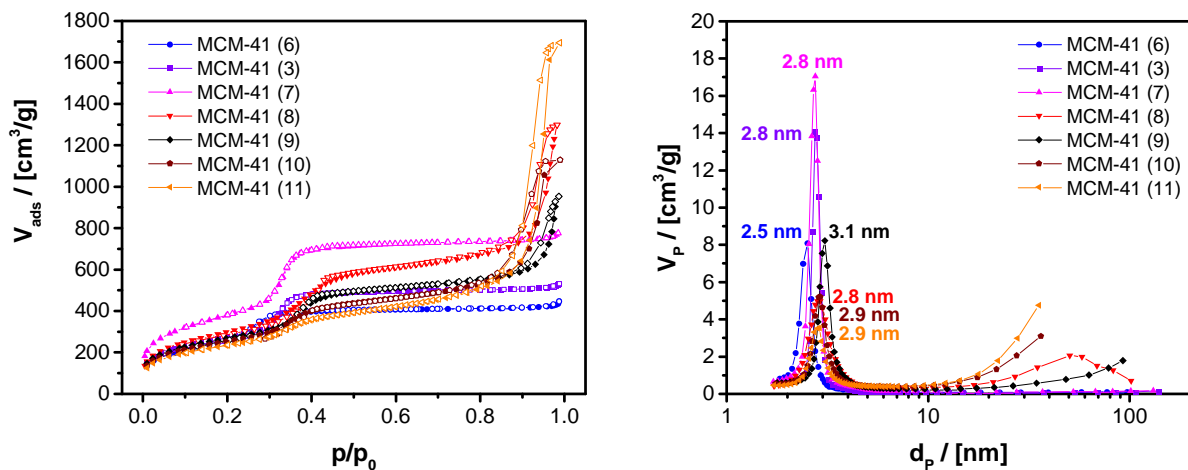
**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



Die Materialien aus Abbildung 4.2.23 a) mit unterschiedlichem Verhältnis zwischen CTAB und TEOS werden durch Synthese mit den folgenden Äquivalenten erhalten:

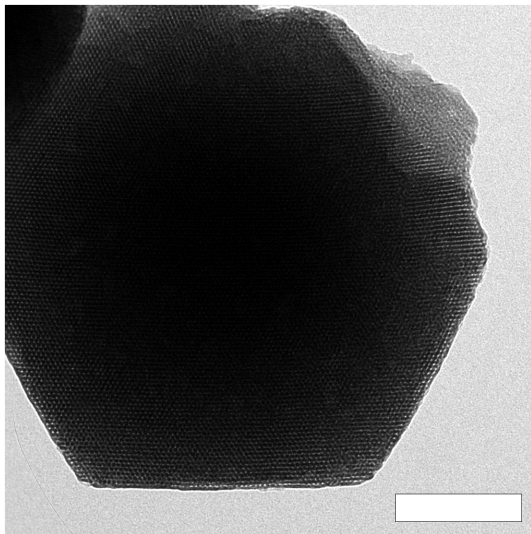
Material	TEOS	CTAB	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	A <sub>BET</sub> / [m <sup>2</sup> /g]
MCM-41 (6)	1	0.06	150	2.5	914.2 ± 8.0
MCM-41 (3)	1	0.12	150	2.5	989.5 ± 1.6
MCM-41 (7)	1	0.20	150	2.5	1368.2 ± 3.0
MCM-41 (8)	1	0.25	150	2.5	1078.4 ± 3.1
MCM-41 (9)	1	0.30	150	2.5	956.7 ± 1.9
MCM-41 (10)	1	0.45	150	2.5	902.7 ± 1.9
MCM-41 (11)	1	0.60	150	2.5	838.9 ± 1.9

**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):

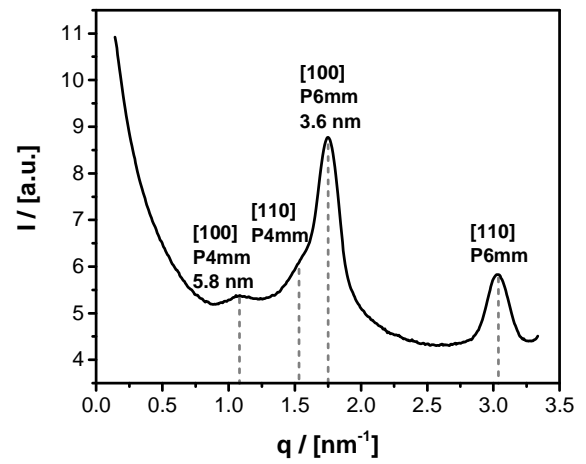


Exemplarische Charakterisierung des typischen Materials *MCM-41* (5):

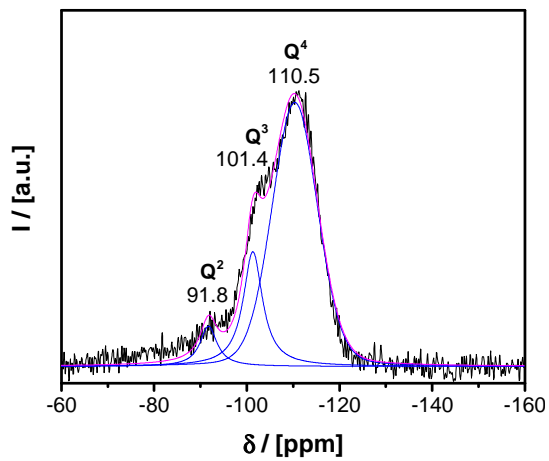
TEM: (Scalebar: 100 nm)



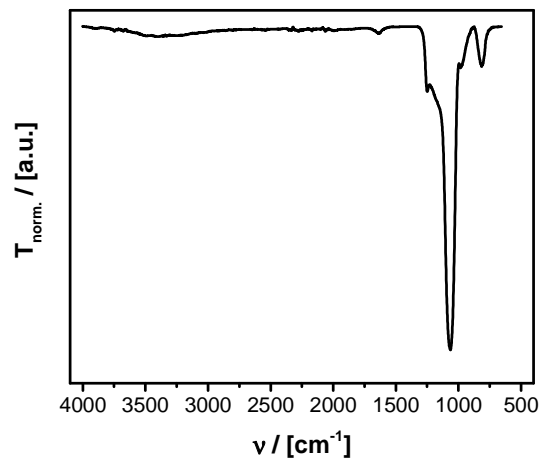
SAXS:



$^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR (79.5 MHz, 10 kHz, hpdec):

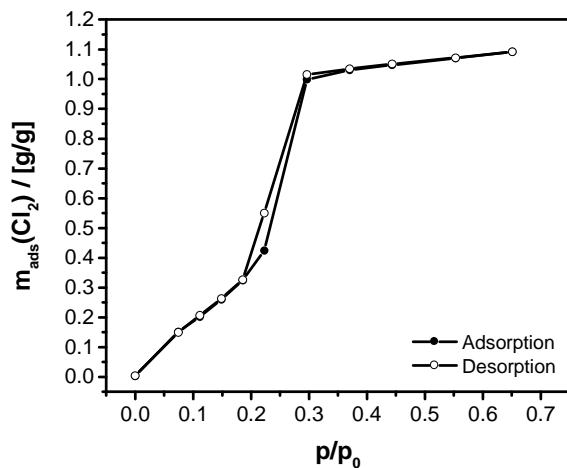


FT-IR (ATR):



$X(\text{Q}^2) = 0.062$ ,  $X(\text{Q}^3) = 0.201$ ,  $X(\text{Q}^4) = 0.775$   
 Kondensationsgrad = 0.922

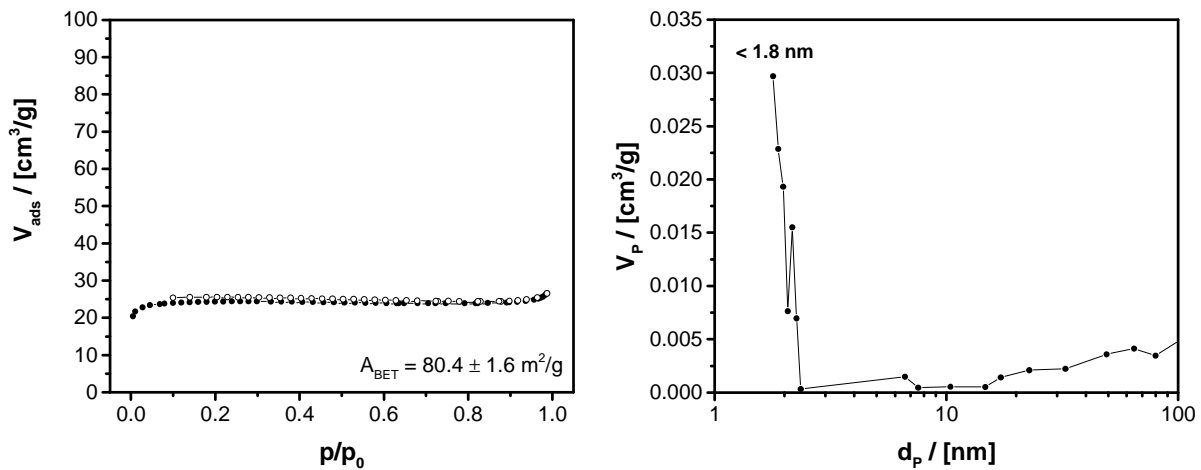
$\text{Cl}_2$ -Isotherme (dynamische Messung,  $-26^\circ\text{C}$ ):



### Synthese von porösen Silikatmaterialien unter Templatierung mit Cyclodextrin:

Die Synthese des Materials erfolgt analog zur Literatur.<sup>[147]</sup> Unter starkem Rühren bei Raumtemperatur werden 4  $\mu\text{L}$  wässriger HCl (konz., 37 gew.-%) zu einer Lösung von 1.50 g  $\alpha$ -Cyclodextrin in 3.76 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Nach 2 min werden 3.0 g Tetramethylorthosilikat (TMOS) zugegeben und es wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei 40°C im Vakuum entfernt und das gebildete Material für 16 h bei 60°C an Luft gealtert. Der erhaltene Feststoff wird unter einem Sauerstoffstrom von 0.1 L/min für 15 h bei 500°C kalziniert.

### **$\text{N}_2$ -Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



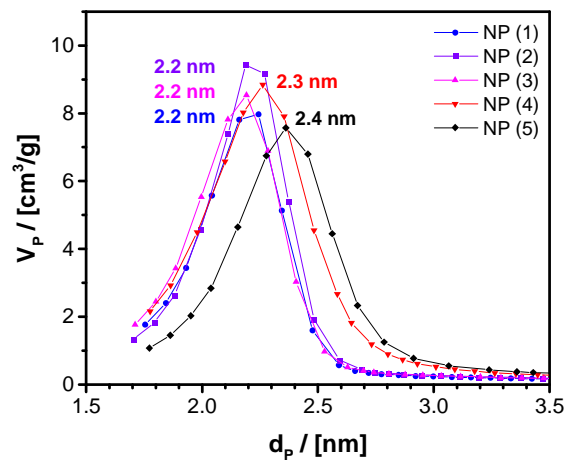
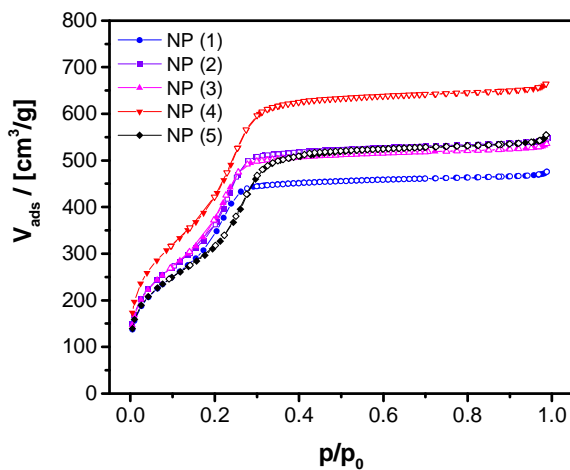
### Synthese von porösen Silikatnanopartikeln (SNP) unter Templatierung mit CTAB:

Die Synthese der CTAB-templatierten porösen Nanopartikel erfolgt analog zur Literatur.<sup>[37d]</sup> In einer typischen Synthese werden 2.83 g Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB, 7.8 mmol) in einer Mischung aus 87.5 mL Ethanol, 70.3 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und 7.91 mL wässrigem  $\text{NH}_3$  (konz., 25 gew.-%) unter Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Es werden 5.42 g Tetraethylorthosilikat (TEOS, 26.0 mmol) schnell zugegeben und 2 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Der gebildete farblose Feststoff wird durch Zentrifugation (10 min bei  $6000 \text{ min}^{-1}$ ) abgetrennt, in 40 mL Ethanol redispersiert und erneut durch Zentrifugation (10 min bei  $6000 \text{ min}^{-1}$ ) abgetrennt. Anschließend wird das Material für 16 h bei 50°C an Luft getrocknet dann unter Luft für 15 h bei 500°C kalziniert. Über analoge Synthese unter Variation der Äquivalente im Bereich 1 : 0.15-0.35 (TEOS : CTAB) werden weitere Materialien erhalten.

Die CTAB-templatierten Nanopartikel (NP) aus Abbildung 4.2.27 mit unterschiedlichem Verhältnis zwischen CTAB und TEOS werden durch Synthese mit den folgenden Äquivalenten erhalten:

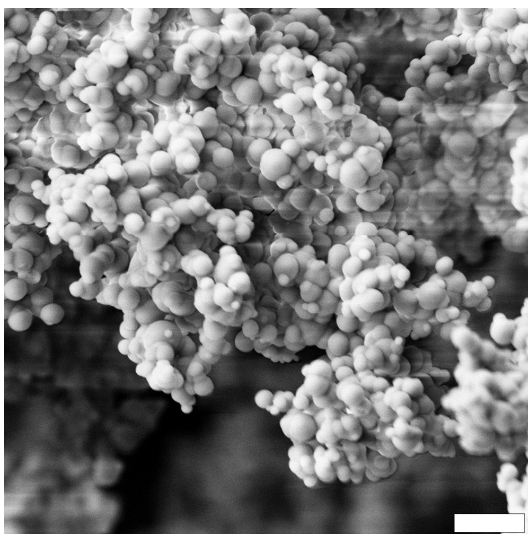
Material	TEOS	CTAB	$A_{\text{BET}} / [\text{m}^2/\text{g}]$
SNP (1)	1	0.15	$1351.5 \pm 74.7$
SNP (2)	1	0.20	$1406.3 \pm 65.8$
SNP (3)	1	0.25	$1470.7 \pm 79.3$
SNP (4) <sup>[140]</sup>	1	0.30	$1635.8 \pm 64.1$
SNP (5)	1	0.35	$1168.0 \pm 22.3$

**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):

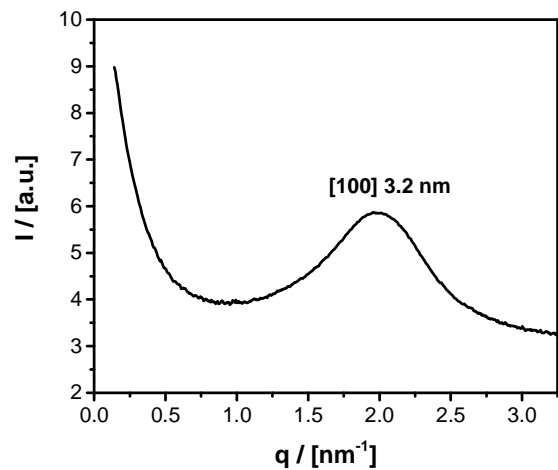


Exemplarische Charakterisierung eines typischen Materials mit 1 : 0.30 (TEOS : CTAB):

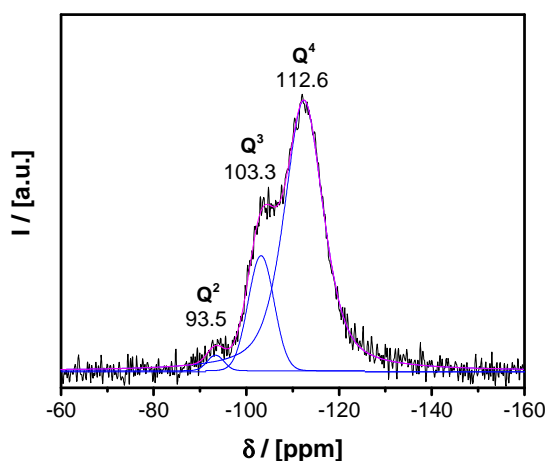
**SEM:** (Scalebar: 2  $\mu\text{m}$ )



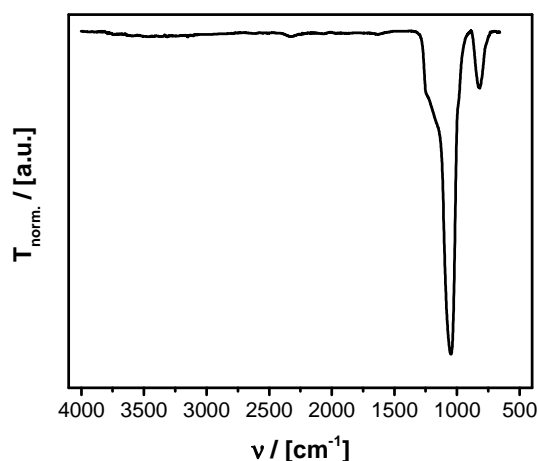
**SAXS:**



$^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR (79.5 MHz, 10 kHz, hpdec):

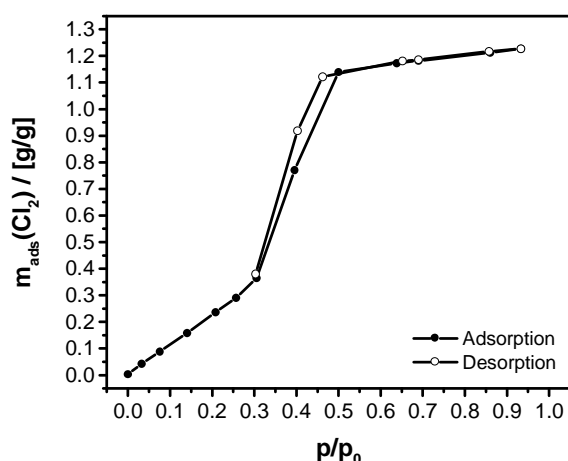


FT-IR (ATR):



$X(\text{Q}^2) = 0.016$ ,  $X(\text{Q}^3) = 0.179$ ,  $X(\text{Q}^4) = 0.806$   
Kondensationsgrad = 0.948

$\text{Cl}_2$ -Isotherme (statische Messung,  $0^\circ\text{C}$ ):

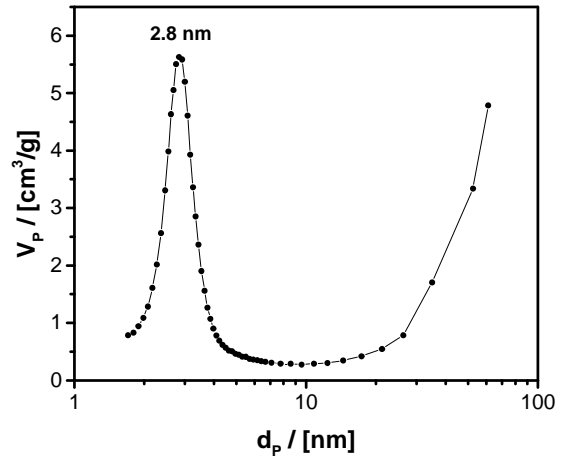
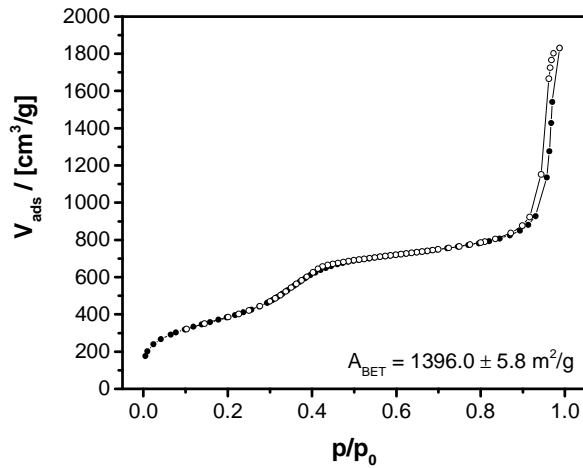


### Synthese von porösen Silikatnanopartikeln unter Templatierung mit CTAB bei Katalyse durch Triethanolamin (TEA)

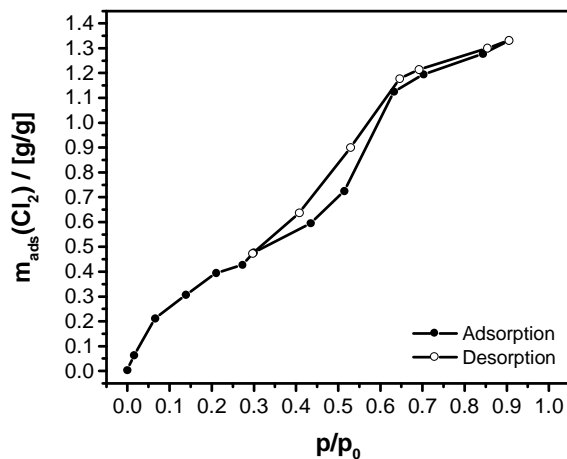
Die Synthese der CTAB-templatierten porösen Nanopartikel unter Katalyse durch Triethanolamin (TEA) erfolgt analog zur Literatur.<sup>[57a]</sup> Zur Synthese werden 1.09 g Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in einer Mischung aus 24.66 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und 3.62 mL Ethanol gelöst. Es werden 4.62 mL Triethanolamin zugegeben und die Mischung bis zur Bildung einer homogenen Lösung unter Rühren auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach der Zugabe von 2.22 mL Tetraethylorthosilikat (TEOS) wird für 2 h bei  $60^\circ\text{C}$  weitergerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der gebildete farblose Feststoff durch Zentrifugation (8 min bei  $10000 \text{ min}^{-1}$ ) abgetrennt, in 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$  redispergiert und erneut durch Zentrifugation (8 min

bei  $10000 \text{ min}^{-1}$ ) abgetrennt. Anschließend wird das Material für 16 h bei  $60^\circ\text{C}$  an Luft getrocknet dann unter Luft für 15 h bei  $550^\circ\text{C}$  kalziniert.

**$\text{N}_2$ -Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



**$\text{Cl}_2$ -Isotherme** (statische Messung,  $0^\circ\text{C}$ ):



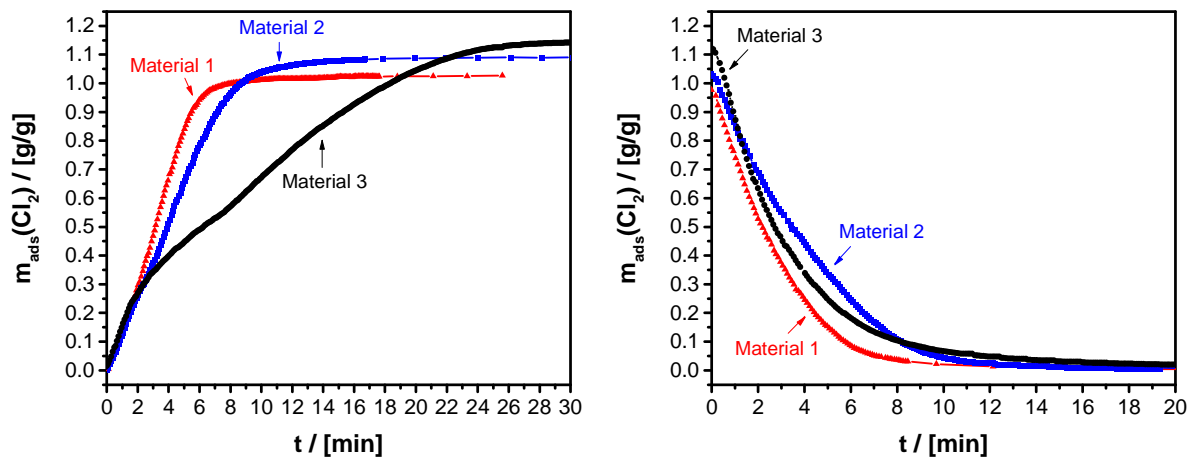
Diskutierte Materialien zur Untersuchung der zeitabhängigen Adsorption und Desorption von Chlor (siehe Tabelle 4.11):

**Material 1:** Die Synthese der CTAB-templatierten porösen Silikatnanopartikel *SNP (4)* erfolgt entsprechend obiger Vorschrift mit einem molaren Verhältnis 1 : 0.3 (TEOS : CTAB).

**Material 2:** Die Synthese des CTAB-templatierten Materials *MCM-41 (5)* erfolgt entsprechend obiger Vorschrift mit den Äquivalenten 1 : 0.12 : 600 : 10 (TEOS : CTAB :  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{NH}_3$ ).

**Material 3:** Die Synthese des SBA-15-Silikatmaterials erfolgt entsprechend obiger Vorschrift.

## Zeitabhängige Adsorption und Desorption von Chlor (ohne Normierung der Kurven): <sup>[140]</sup>

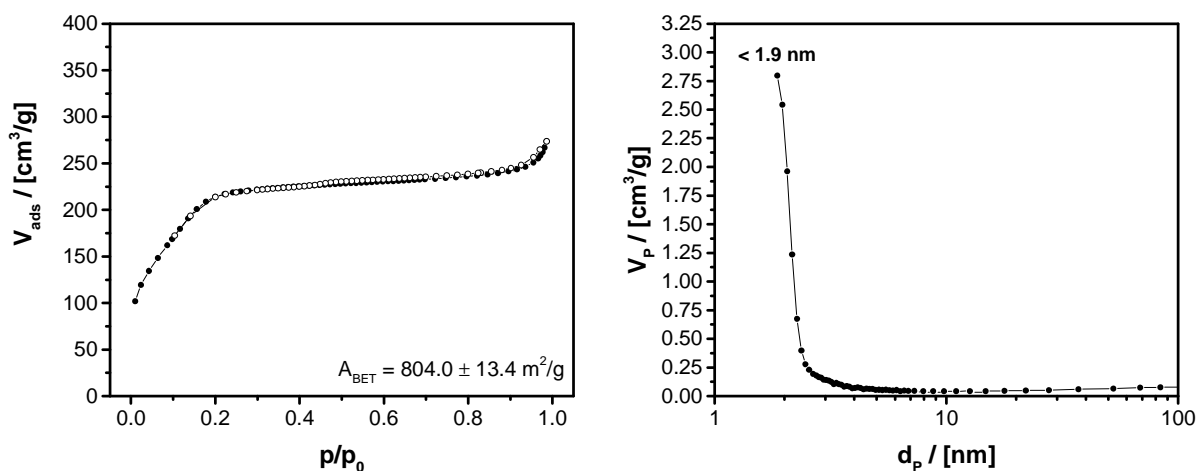


### 6.2.4 Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.2.4

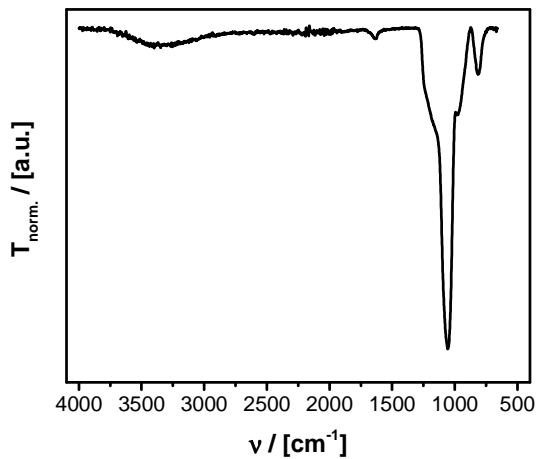
#### Synthese von Mischoxidpartikeln nach der ersten Variante (Katalyse durch $\text{NH}_3$ )

Die Synthese der CTAB-templatierten porösen Mischoxidpartikel erfolgt analog zur obigen Synthese der CTAB-templatierten porösen Silikat-Nanopartikel *SNP (4)* mit einem molaren Verhältnis 1 : 0.3 (TEOS : CTAB). Abweichend von obiger Vorschrift werden definierte Stoffmengenanteile Tetraethylorthosilikat (TEOS) durch Tetra-*iso*-propoxytitan ( $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ) ersetzt. Die entsprechenden Volumina TEOS und  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  werden gemischt und anstelle des reinen TEOS zugeben.

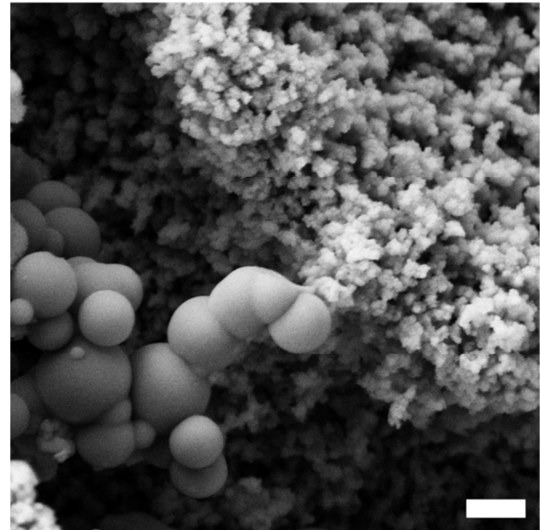
**$\text{N}_2$ -Physisorptionsmessung** (20 mol-%  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ , gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



FT-IR (ATR, 20 mol-% Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>):



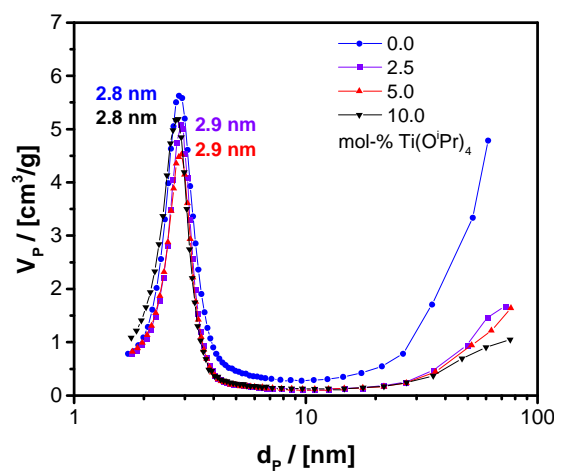
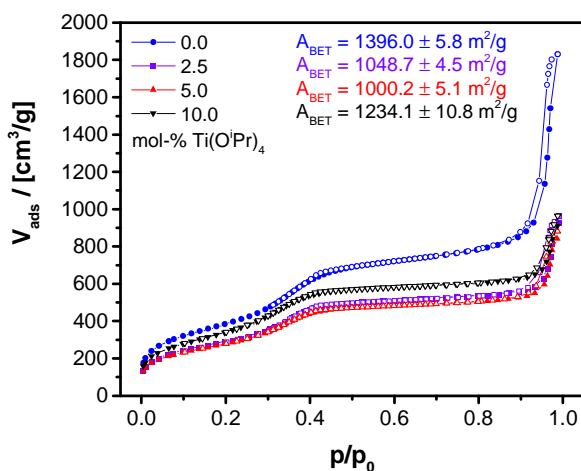
SEM (20 mol-% Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>, Scalebar: 400 nm):



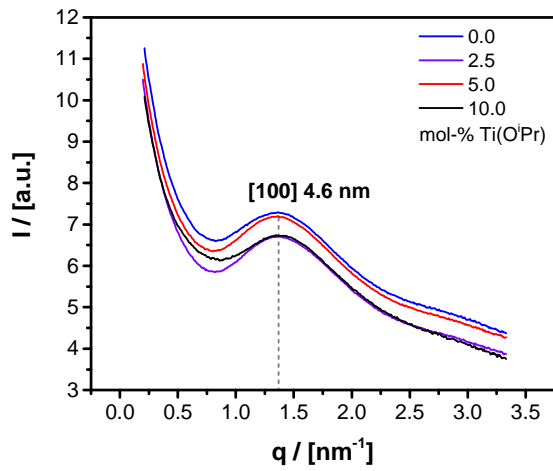
Synthese von Mischoxidpartikeln nach der zweiten Variante (Katalyse durch Triethanolamin)

Die Synthese der CTAB-templatierten porösen Mischoxidnanopartikel unter Katalyse durch Triethanolamin (TEA) erfolgt analog zur obigen Synthese des reinen Silikatmaterials. Abweichend von obiger Vorschrift werden definierte Stoffmengenanteile Tetraethylorthosilikat (TEOS) durch Tetra-*iso*-propoxytitan (Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>) ersetzt. Die entsprechenden Volumina TEOS und Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> werden gemischt und anstelle des reinen TEOS zugeben.

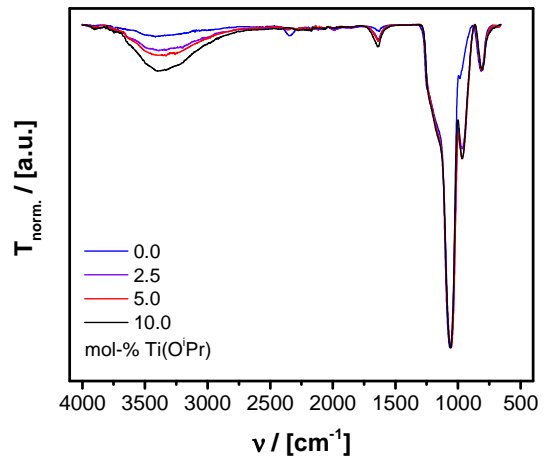
**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



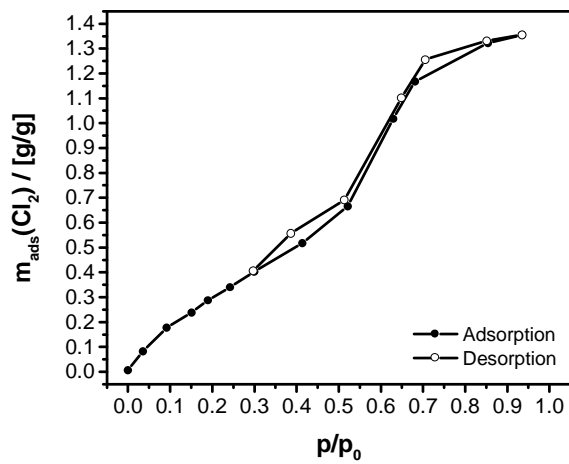
**SAXS:**



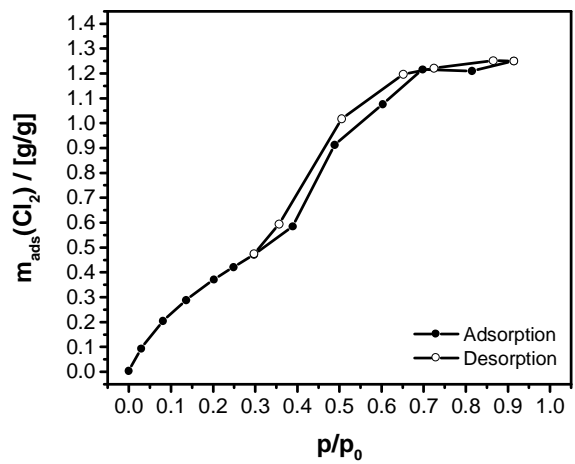
**FT-IR (ATR):**



**Cl<sub>2</sub>-Isotherme (statische Messung, 0°C):**  
(5.0 mol-% Ti(OiPr)<sub>4</sub>)

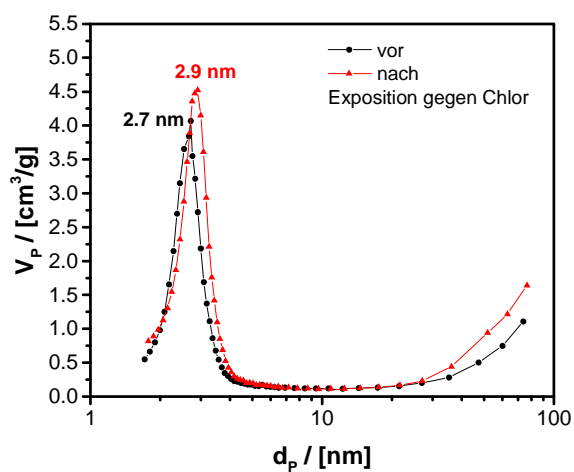
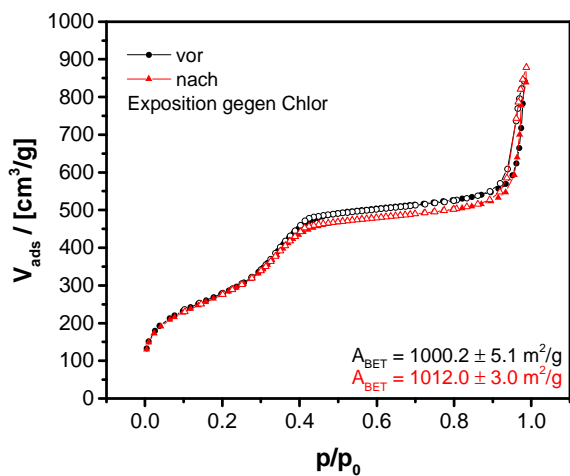


**Cl<sub>2</sub>-Isotherme (statische Messung, 0°C):**  
(10.0 mol-% Ti(OiPr)<sub>4</sub>)

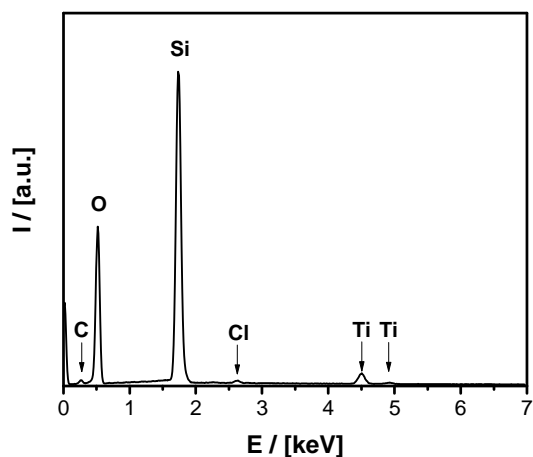


## Untersuchung der Materialien nach Exposition gegen Chlor

**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (4.7 mol-% Ti, gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):

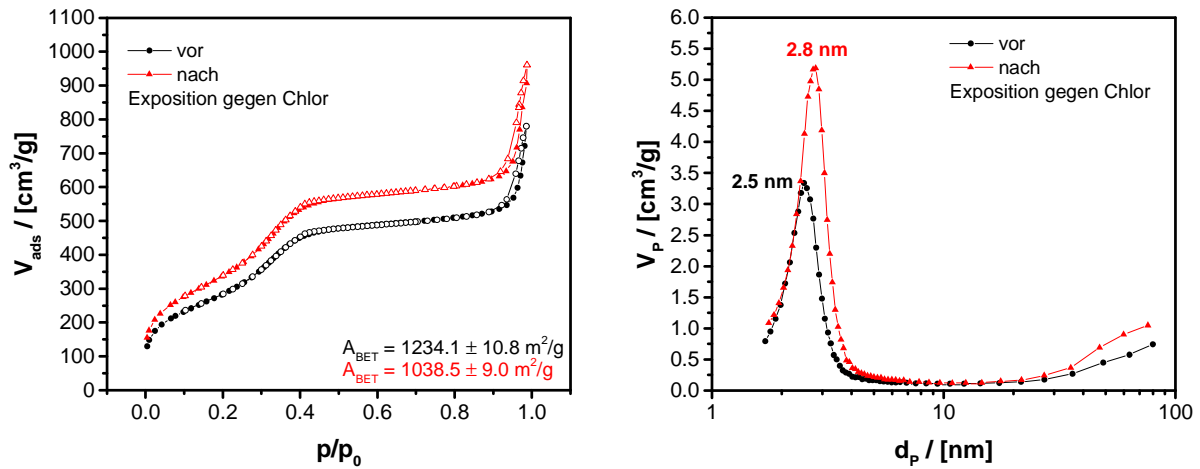


**EDX** (4.7 mol-% Ti, nach Exposition gegen Chlor):

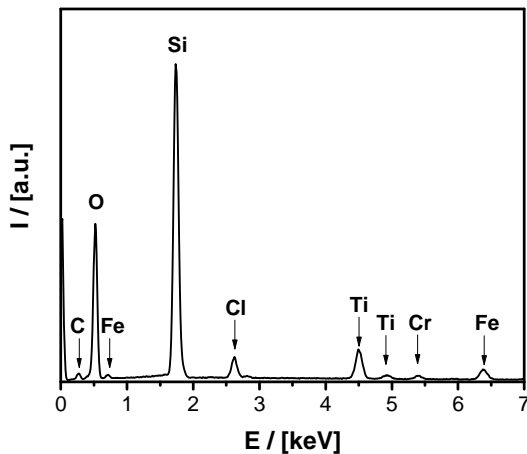


Die Detektion von Kohlenstoffatomen kann durch den verwendeten kohlenstoffhaltigen Probenträger erklärt werden.

**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (10.7 mol-% Ti, gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



**EDX** (10.7 mol-% Ti, nach Exposition gegen Chlor):



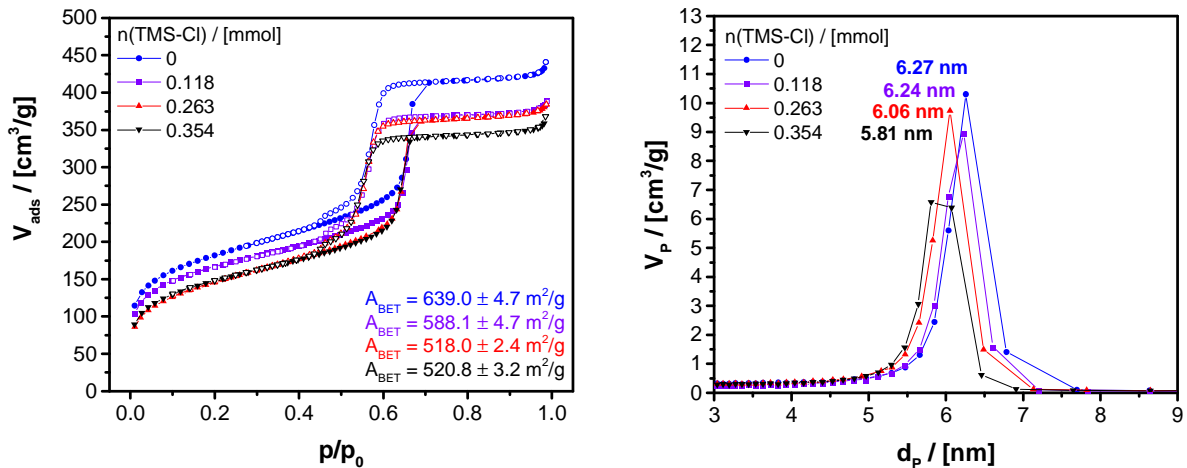
Die Detektion von Kohlenstoffatomen kann durch den verwendeten kohlenstoffhaltigen Probenträger erklärt werden. Die Anwesenheit von Eisen- und Chromatomen in der Probe könnte auf Verunreinigung der Probe beim Ausbau aus der Messapparatur zurückzuführen sein.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von SiO<sub>2</sub> in den Poren eines SBA-15-Materials:

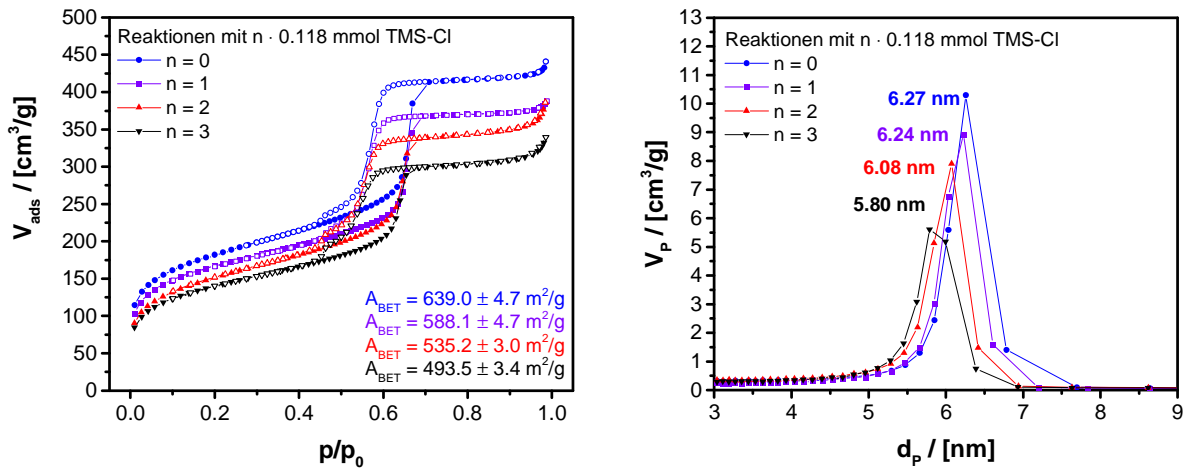
In einer typischen Synthese werden 50 mg eines für 2 h im Vakuum getrockneten porösen SBA-15-Materials in einer Mischung aus 5 mL Hexan und 1 mL Pyridin dispergiert. Unter Rühren bei Raumtemperatur werden 15  $\mu\text{L}$  Trimethylsilylchlorid (TMS-Cl, 0.12 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt, der Feststoff über Zentrifugation (10 min bei 6000  $\text{min}^{-1}$ ) abgetrennt, in 5 mL Hexan redispersiert und erneut durch Zentrifugation (10 min bei 6000  $\text{min}^{-1}$ ) abgetrennt. Anschließend wird das

Material unter Luft für 15 h bei 500°C kalziniert. Zur Synthese von SiO<sub>2</sub> in einer mehrstufigen Reaktion werden die Arbeitsschritte nach der Kalzinierung wiederholt.

**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (einstufige Reaktionen; gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



**N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung** (mehrstufige Reaktion; gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



Abschätzung des theoretischen Porendurchmessers nach der Reaktion:

Unter der Annahme eines idealen zylindrischen Porensystems kann aus dem Porenvolumen  $V_p$  und der Porengröße  $d_p$  des eingesetzten Materials die theoretische Länge des Porensystems  $L_p$  über die Querschnittsfläche  $A_p$  der Poren berechnet werden:

$$L_p = V_p / A_p \quad \text{mit} \quad A_p = \pi \cdot (d_p / 2)^2$$

Aus der Stoffmenge des in der Reaktion theoretisch gebildeten Materials wird das Volumen  $V_{Mat}$  des neu gebildeten Materials erhalten. Unter der Annahme, dass das neue Material gleichmäßig innerhalb der Poren gebildet wird, ergibt sich das Porenvolumen nach der Reaktion  $V_{P,2}$  aus der Differenz des ursprünglichen Porenvolumens und dem Volumen des neu gebildeten Materials:

$$V_{P,2} = V_P - V_{Mat}$$

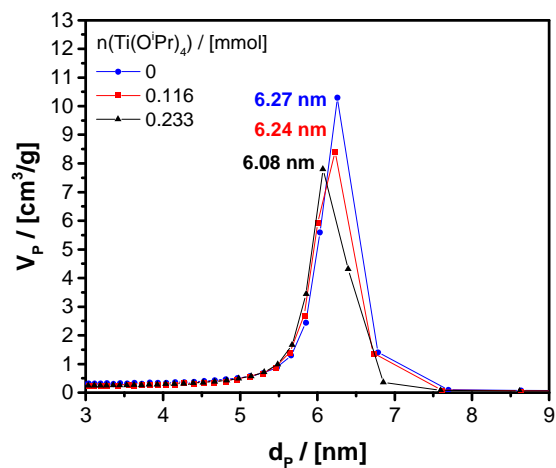
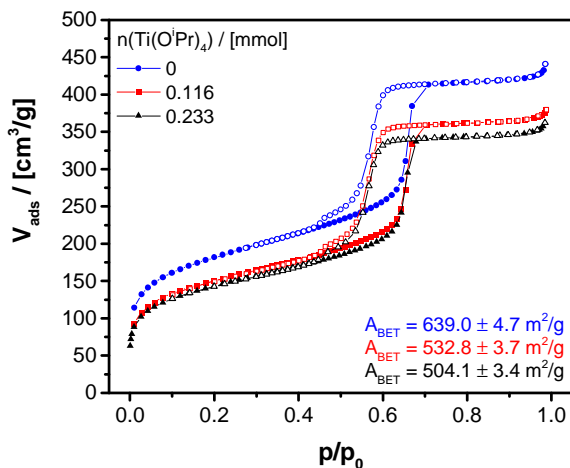
Über die berechnete Länge des Porensystems werden somit der neue Porenquerschnitt  $A_{P,2}$  und der neue Porendurchmesser  $d_{P,2}$  erhalten:

$$d_{P,2} = 2 \cdot \sqrt{A_{P,2}/\pi} \quad \text{mit } A_{P,2} = V_{P,2}/L_P$$

### Allgemeine Vorschrift zur Synthese von $TiO_2$ in den Poren eines SBA-15-Materials:

In einer typischen Synthese werden 50 mg eines für 2 h im Vakuum getrockneten porösen SBA-15-Materials in 5 mL Hexan und dispergiert. Unter Rühren bei Raumtemperatur werden 35  $\mu$ L Tetra-*iso*-propoxytitan ( $Ti(O^iPr)_4$ , 0.12 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt, der Feststoff über Zentrifugation (10 min bei  $6000 \text{ min}^{-1}$ ) abgetrennt, in 5 mL Hexan redispersiert und erneut durch Zentrifugation (10 min bei  $6000 \text{ min}^{-1}$ ) abgetrennt. Anschließend wird das Material unter Luft für 15 h bei  $500^\circ\text{C}$  kalziniert.

### **$N_2$ -Physisorptionsmessung** (gefüllte Symbole: Adsorption, ungefüllte Symbole: Desorption):



## 7 Materialien und analytische Methoden

Die verwendeten Chemikalien wurden von Sigma-Aldrich Chemie GmbH (München) als Teil von Merck KGaA (Darmstadt) sowie von der abcr GmbH (Karlsruhe) und Acros Organics (Fisher Scientific GmbH, Niederau) bezogen. Soweit notwendig, wurden die Verbindungen getrocknet und dann ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Reaktionen auf molekularer Ebene unter Schutzgasbedingungen mithilfe von Schlenktechnik durchgeführt.

NMR-Spektren wurden mit Bruker Avance III 400 Spektrometern bei Raumtemperatur aufgenommen. MAS-NMR-Spektren wurden mit Bruker DRX 400 Spektrometer bei einer Rotationsfrequenz von 10 kHz detektiert.

ESI-MS-Spektren wurden mit einem Bruker Esquire 3000 Plus Spektrometer und einem Bruker micrOTOF II Spektrometer aufgenommen.

Die Messung von FT-IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin Elmer Spectrum 100 Spektrometer mit ATR-Einheit.

Photolumineszenzspektren wurden mit einem PicoQuant FluoTime 300 Spektrometer gemessen.

SEM-Aufnahmen wurden mit einem Zeiss 249 CrossBeam 1540XB Rasterelektronenmikroskop bei 2 - 5 kV Beschleunigungsspannung angefertigt. Das Zeiss 249 CrossBeam 1540XB wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 15 - 25 kV ebenfalls zur Aufnahme von EDX-Spektren verwendet.

TEM-Aufnahmen wurden mit einem Zeiss Libra 120 Transmissionselektronenmikroskop bei 120 kV Beschleunigungsspannung und einem JEOL JEM 2200FS Transmissionselektronenmikroskop bei 200 kV Beschleunigungsspannung aufgenommen. Das JEOL JEM 2200FS Elektronenmikroskop wurde bei 200 kV im STEM-Modus für die Detektion der EDX-Linienscans verwendet.

Röntgenkleinwinkelstreuung (Small-angle X-ray scattering, SAXS) wurde an einem Bruker AXS Nanostar gemessen.

Pulverröntgendiffraktometrie (Powder X-ray diffraction, PXRD) wurde mit einem Bruker AXS D8 Advance powder Diffraktometer gemessen.

Zur Röntgeneinkristallstrukturanalyse wurde ein STOE IPDS 2T Diffraktometer mit Mo K $\alpha$ -Strahlung verwendet.

Für N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessungen wurde eine Micromeritics Tristar 3000 und eine Micromeritics Tristar 3020 Apparatur verwendet. N<sub>2</sub>O-Physisorptionsmessungen wurden auf einem Micromeritics Gemini V Instrument durchgeführt.

Chloradsorptionsmessungen wurden durch Bayer Technology Services (Leverkusen) mit einer individuell angefertigte Messapparatur mit integrierter Magnetschwebewaage sowie durch die RUBOLAB GmbH (Düsseldorf) mit einer Rubotherm Magnetschwebewaage Typ Sartorius und einer manuell zu bedienenden Gasdosiereinheit durchgeführt.

Für Quecksilberintrusionsporosimetriemessungen wurde eine Micromeritics AutoPore V 9600 Instrument verwendet.

Thermogravimetrische Messungen wurden mit einem Netzsch STA F3 Jupiter Setup durchgeführt.

EPR-Spektren wurden mit einem X-Band Spektrometer MiniScope MS 400 (Magnet-Tech) mit Temperaturregelung H03 (MagnetTech) aufgenommen.

Die räumlich aufgelöste Detektion von Spindichten wurde durch räumlich aufgelöste EPR-Spektroskopie im X-Band mit einem Bruker E 580 Spektrometer mit einem E540 GCX2 Gradientenspulensystem und ER 4180 TMHS-Resonator erreicht. Vor den EPR-Experimenten wurde das Material fünfmal für mehrere Stunden mit Ethanol überschichtet.

Digitalfotographische Aufnahmen von Materialien bei selektiver Anregung wurden unter Beleuchtung mit Strahlung im Wellenlängenbereich von 457.6 - 482.5 nm aufgenommen. Hierzu wurde eine Lampe mit kontinuierlichem Emissionsspektrum und ein 470/25 nm Bandpassfilter verwendet. Zur Filterung des Anregungslichtes wurde ein 500 nm Langpassfilter vor der Kamera platziert.

## 8 Abkürzungsverzeichnis

BET	Brunauer, Emmet, Teller
BJH	Barrett, Joyner und Halenda
cp	cross-polarization
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CuAAC	Cu-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition
CVD	chemical vapor deposition
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy, Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ESI-MS	Electrospray Ionization Mass Spectrometry
FGM	functional gradient material
FRET	Förster-Resonanz-Energietransfers
hpdec	high-power-decoupling
HSAB	hard and soft acids and bases
IEP	Isoelektrischen Punkt
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
EISA	evaporation induced self-assembly
EPR	electron paramagnetic resonance
FT-IR	Fourier-Transformation Infrared
MAS	Magic Angle Spinning
MCM-41	Mobil Composition of Matter No. 41
MOF	Organic-Framework-Materialien
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PMO	Periodisch geordnete mesoporöse Organosilikate
PSA	Pressure Swing Adsorption
PXRD	powder X-ray diffraction

Q <sup>n</sup>	Siliziumatom mit der Verknüpfung $\text{Si}(-\text{OSi})_n(-\text{OH})_{4-n}$
RLCA	reaction limited cluster aggregation
RLMC	reaction limited monomer cluster growth
SAXS	small angle X-ray scattering
SBA-15	Santa Barbara Amorphous - 15
SCA	Synergistic-co-assembly
SEM	scanning electron microscopy
SNP	Silikat-Nanopartikel
T <sup>x</sup>	Siliziumatom mit der Verknüpfung $\text{R-Si}(-\text{OSi})_x(-\text{OH})_{3-x}$
TEA	Triethanolamin
TEM	transmission electron microscopy
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TFA	Trifluoracetat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMOS	Tetramethylorthosilikat
TMS	Trimethylsilyl
UKON	Universität Konstanz

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] a) B. L. Smith, T. E. Schaffer, M. Viani, J. B. Thompson, N. A. Frederick, J. Kindt, A. Belcher, G. D. Stucky, D. E. Morse, P. K. Hansma, *Nature* **1999**, 399 (6738), 761-763; b) S. Polarz, B. Smarsly, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, 2 (6), 581-612.
- [2] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57 (4), 603-619.
- [3] a) A. Feinle, M. S. Elsaesser, N. Husing, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45 (12), 3377-3399; b) C. Triantafillidis, M. S. Elsaesser, N. Husing, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (9), 3833-3846; c) C. M. A. Parlett, K. Wilson, A. F. Lee, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (9), 3876-3893; d) D. P. Serrano, J. M. Escola, P. Pizarro, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (9), 4004-4035; e) K. Moller, T. Bein, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (9), 3689-3707; f) K. Egeblad, C. H. Christensen, M. Kustova, C. H. Christensen, *Chem. Mater.* **2008**, 20 (3), 946-960; g) J. Perez-Ramirez, C. H. Christensen, K. Egeblad, C. H. Christensen, J. C. Groen, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (11), 2530-2542; h) S. Lopez-Orozco, A. Inayat, A. Schwab, T. Selvam, W. Schwieger, *Adv. Mater.* **2011**, 23 (22-23), 2602-2615; i) J. Vernimmen, V. Meynen, P. Cool, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2011**, 2, 785-801; j) M. S. Holm, E. Taarning, K. Egeblad, C. H. Christensen, *Catal. Today* **2011**, 168 (1), 3-16; k) L.-H. Chen, X.-Y. Li, J. C. Rooke, Y.-H. Zhang, X.-Y. Yang, Y. Tang, F.-S. Xiao, B.-L. Su, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (34), 17381-17403; l) V. Meynen, P. Cool, E. F. Vansant, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 104 (1-3), 26-38.
- [4] M. A. Aegerter, *Aerogels Handbook*, 1st ed. ed., Springer Science+Business Media LLC, New York, **2011**.
- [5] M. Hartmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43 (44), 5880-5882.
- [6] a) C. S. Cundy, P. A. Cox, *Chem. Rev.* **2003**, 103 (3), 663-702; b) M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, 4 (4), 756-768; c) M. E. Davis, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26 (3), 111-115.
- [7] a) M. Eddaoudi, H. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (7), 1391-1397; b) M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34 (4), 319-330; c) *Chem. Soc. Rev.* **2009** (5), 1201-1508; d) Y. Cui, B. Li, H. He, W. Zhou, B. Chen, G. Qian, *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49 (3), 483-493; e) H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, 341 (6149); f) H.-C. J. Zhou, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (16), 5415-5418.
- [8] a) D. Tarn, C. E. Ashley, M. Xue, E. C. Carnes, J. I. Zink, C. J. Brinker, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46 (3), 792-801; b) M. Hartmann, X. Kostrov, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (15), 6277-6289.
- [9] a) Y. Chen, J. Shi, *Adv. Mater.* **2016**, 28 (17), 3235-3272; b) P. Van Der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F. J. Romero-Salguero, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (9), 3913-3955.
- [10] a) K. Ariga, A. Vinu, Y. Yamauchi, Q. Ji, J. P. Hill, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, 85 (1), 1-32; b) Q. Zhang, E. Uchaker, S. L. Candelaria, G. Cao, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (7), 3127-3171; c) D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **2012**, 112 (7), 3959-4015; d) R. Dawson, A. I. Cooper, D. J. Adams, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 37 (4), 530-563.
- [11] M. E. Davis, *Nature* **2002**, 417 (6891), 813-821.
- [12] F. Schüth, *Handbook of porous solids*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [13] a) K. Nakanishi, N. Tanaka, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40 (9), 863-873; b) P. Liu, G.-F. Chen, *Porous Materials, Processing and Applications*, 1st ed., Elsevier Inc., **2014**.

- [14] F. Schüth, *Angew. Chem.* **2003**, *115* (31), 3730-3750.
- [15] a) T. Froschl, U. Hormann, P. Kubiak, G. Kucerova, M. Pfanzelt, C. K. Weiss, R. J. Behm, N. Husing, U. Kaiser, K. Landfester, M. Wohlfahrt-Mehrens, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (15), 5313-5360; b) X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2007**, *107* (7), 2891-2959; c) B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.* **2004**, *104* (9), 3893-3946; d) F. J. Heiligtag, M. D. Rossell, M. J. Suess, M. Niederberger, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (42), 16893-16899; e) C. Yu, B. Tian, D. Zhao, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2003**, *7* (3), 191-197; f) B. Mandlmeier, J. M. Szeifert, D. Fattakhova-Rohlfing, H. Amenitsch, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (43), 17274-17282; g) J. B. Joo, M. Dahl, N. Li, F. Zaera, Y. Yin, *Energy. Environ. Sci.* **2013**, *6* (7), 2082-2092; h) B. Buesser, S. E. Pratsinis, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2012**, *3* (1), 103-127; i) S. Dilger, C. Hintze, M. Krumm, C. Lizandara-Pueyo, S. Deeb, S. Proch, S. Polarz, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (44), 10032-10040.
- [16] a) S. Dilger, C. Lizandara-Pueyo, M. Krumm, S. Polarz, *Adv. Mater.* **2012**, *24* (4), 543-548; b) M. Krumm, C. L. Pueyo, S. Polarz, *Chem. Mater.* **2010**, *22* (18), 5129-5136; c) M. Krumm, F. Pawlitzek, J. Weickert, L. Schmidt-Mende, S. Polarz, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (12), 6522-6529; d) J. Zheng, Z.-Y. Jiang, Q. Kuang, Z.-X. Xie, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182* (1), 115-121; e) D. Xiang, F. Qu, X. Chen, Z. Yu, L. Cui, X. Zhang, J. Jiang, H. Lin, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2014**, *69* (2), 370-377; f) K. Sowri Babu, A. Ramachandra Reddy, C. Sujatha, K. Venugopal Reddy, A. N. Mallika, *J. Adv. Ceram.* **2013**, *2* (3), 260-265; g) I. Kontopoulou, A. Angelopoulou, N. Bouropoulos, *Mater. Lett.* **2016**, *165*, 87-90; h) Y. Z. Mao, S. Y. Ma, W. Q. Li, J. Luo, L. Cheng, D. J. Gengzang, X. L. Xu, *Mater. Lett.* **2015**, *157*, 151-154; i) M. Ge, T. Xuan, G. Yin, J. Lu, D. He, *Sens. Actuators B Chem.* **2015**, *220*, 356-361.
- [17] S. Polarz, A. V. Orlov, F. Schüth, A.-H. Lu, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13* (2), 592-597.
- [18] a) H. Wang, A. L. Rogach, *Chem. Mater.* **2014**, *26* (1), 123-133; b) F. Cheng, Z. Tao, J. Liang, J. Chen, *Chem. Mater.* **2008**, *20* (3), 667-681; c) M. Tiemann, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13* (30), 8376-8388.
- [19] a) M. Inagaki, M. Toyoda, Y. Soneda, S. Tsujimura, T. Morishita, *Carbon* **2016**, *107*, 448-473; b) M. Antonietti, N. Fechner, T.-P. Fellinger, *Chem. Mater.* **2014**, *26* (1), 196-210; c) L. Borchardt, M. Oschatz, S. Kaskel, *Mater. Horiz.* **2014**, *1* (2), 157-168; d) L. Chuenchom, R. Kraehnert, B. M. Smarsly, *Soft Matter* **2012**, *8* (42), 10801-10812; e) Y. Xia, Z. Yang, R. Mokaya, *Nanoscale* **2010**, *2* (5), 639-659; f) C. Liang, Z. Li, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (20), 3696-3717; g) J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2006**, *18* (16), 2073-2094.
- [20] a) C. Rüssel, *J. Non-Cryst. Solids* **1993**, *152* (2), 161-166; b) S. Fujihara, S. Ono, Y. Kishiki, M. Tada, T. Kimura, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *105* (1), 65-70; c) S. Fujihara, M. Tada, T. Kimura, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, *19* (1-3), 311-314; d) S. Fujihara, M. Tada, T. Kimura, *Thin Solid Films* **1997**, *304* (1), 252-255.
- [21] a) S. Rudiger, E. Kemnitz, *Dalton Trans.* **2008** (9), 1117-1127; b) S. Rüdiger, U. Groß, E. Kemnitz, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128* (4), 353-368; c) A. Rehmer, K. Scheurell, E. Kemnitz, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (8), 1716-1723; d) K. Scheurell, E. Kemnitz, P. Garcia-Juan, J. Eicher, B. Lintner, J. Hegmann, R. Jahn, T. Hofmann, P. Löbmann, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2015**, *76* (1), 82-89; e) E. Kemnitz, S. Wuttke, S. M. Coman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011* (31), 4773-4794.
- [22] a) S. S. Kistler, *Nature* **1931**, *127*, 741-741; b) S. S. Kistler, *J. Phys. Chem.* **1932**, *36* (1), 52-64.
- [23] S.-H. Wu, C.-Y. Mou, H.-P. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (9), 3862-3875.

- [24] a) R. K. Iler, *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, 1st. ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, **1955**; b) W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26* (1), 62-69.
- [25] a) A. J. P. Martin, R. L. M. Synge, *Biochem. J.* **1941**, *35*, 91-121; b) A. J. P. Martin, R. L. M. Synge, *Biochem. J.* **1941**, *35*, 1358-1368.
- [26] a) C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Elsevier Science, **2013**; b) S. Sakka, *Handbook of sol-gel science and technology. 1. Sol-gel processing*, Kluwer Academic Publishers, **2005**.
- [27] N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37* (1-2), 22-45.
- [28] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, Wiley, **1979**.
- [29] a) W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1900**, *34*, 495-503; b) C. Wagner, *Z. Elektrochem.* **1961**, *65* (7-8), 581-591; c) I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* **1961**, *19* (1), 35-50.
- [30] P. H. Tewari, A. J. Hunt, K. D. Lofftus, *Mater. Lett.* **1985**, *3* (9-10), 363-367.
- [31] N. Hüsing, U. Schubert, *Aerogels in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**.
- [32] A. Walcarius, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (9), 4098-4140.
- [33] a) 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* (5126), 1299-1303; b) A. Steel, S. W. Carr, M. W. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994** (13), 1571-1572; c) A. Steel, S. W. Carr, M. W. Anderson, *Chem. Mater.* **1995**, *7* (10), 1829-1832; d) G. Pérez-Sánchez, S.-C. Chien, J. R. B. Gomes, M. N. D. S. Cordeiro, S. M. Auerbach, P. A. Monson, M. Jorge, *Chem. Mater.* **2016**, *28* (8), 2715-2727.
- [34] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359* (6397), 710-712.
- [35] a) C. G. Goltner, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1997**, *9* (5), 431-436; b) C. Göltner, H. Cölfen, M. Antonietti, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, *33* (4), 200-205.
- [36] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279* (5350), 548-552.
- [37] a) V. Valtchev, L. Tosheva, *Chem. Rev.* **2013**, *113* (8), 6734-6760; b) Q. Cai, Z.-S. Luo, W.-Q. Pang, Y.-W. Fan, X.-H. Chen, F.-Z. Cui, *Chem. Mater.* **2001**, *13* (2), 258-263; c) C. E. Fowler, D. Khushalani, B. Lebeau, S. Mann, *Adv. Mater.* **2001**, *13* (9), 649-652; d) R. I. Nooney, D. Thirunavukkarasu, Y. Chen, R. Josephs, A. E. Ostafin, *Chem. Mater.* **2002**, *14* (11), 4721-4728; e) C.-Y. Lai, B. G. Trewyn, D. M. Jeftinija, K. Jeftinija, S. Xu, S. Jeftinija, V. S. Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (15), 4451-4459; f) Y. Lu, H. Fan, A. Stump, T. L. Ward, T. Rieker, C. J. Brinker, *Nature* **1999**, *398* (6724), 223-226.
- [38] B. Sun, G. Zhou, H. Zhang, *Prog. Solid State Chem.* **2016**, *44* (1), 1-19.
- [39] a) B. G. Trewyn, I. I. Slowing, S. Giri, H.-T. Chen, V. S. Y. Lin, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40* (9), 846-853; b) I. I. Slowing, J. L. Vivero-Escoto, C.-W. Wu, V. S. Y. Lin, *Adv. Drug Delivery Rev.* **2008**, *60* (11), 1278-1288; c) Z. Li, J. C. Barnes, A. Bosoy, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (7), 2590-2605; d) T. L. Doane, C. Burda, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (7), 2885-2911; e) K. C. W. Wu, Y. Yamauchi, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (4), 1251-1256; f) J. L. Vivero-Escoto, R. C. Huxford-Phillips, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (7), 2673-2685; g) P. Yang, S. Gai, J. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (9), 3679-3698; h) D. P. Estes, C. Bittner, Ò. Àrias, M. Casey, A. Fedorov, M. Tamm, C. Copéret, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (45), 13960-13964.

- [40] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (20), 3216-3251.
- [41] a) D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.* **1995**, *95* (5), 1431-1442; b) K. J. Shea, D. A. Loy, *Chem. Mater.* **2001**, *13* (10), 3306-3319.
- [42] a) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (41), 9611-9614; b) B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11* (11), 3302-3308; c) T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *402* (6764), 867-871.
- [43] N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (2), 789-800.
- [44] a) G. Dubois, C. Reyé, R. J. P. Corriu, S. Brandès, F. Denat, R. Guillard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (6), 1087-1090; b) R. J. P. Corriu, E. Lancelle-Beltran, A. Mehdi, C. Reyé, S. Brandès, R. Guillard, *Chem. Mater.* **2003**, *15* (16), 3152-3160; c) E.-Y. Jeong, A. Burri, S.-Y. Lee, S.-E. Park, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (48), 10869-10875; d) A. Corma, D. Das, H. García, A. Leyva, *J. Catal.* **2005**, *229* (2), 322-331.
- [45] a) A. Kuschel, Dissertation, Universität Konstanz **2010**; b) A. Kuschel, S. Polarz, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (8), 1272-1280.
- [46] a) S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **2002**, *416* (6878), 304-307; b) M. Sasidharan, S. Fujita, M. Ohashi, Y. Goto, K. Nakashima, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **2011**, *47* (37), 10422-10424; c) D. Esquivel, C. Jimenez-Sanchidrian, F. J. Romero-Salguero, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (3), 724-733.
- [47] a) J. Ouwehand, J. Lauwaert, D. Esquivel, K. Hendrickx, V. Van Speybroeck, J. W. Thybaut, P. Van Der Voort, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016* (13-14), 2144-2151; b) F.-X. Zhu, W. Wang, H.-X. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (30), 11632-11640; c) A. Kuschel, M. Drescher, T. Kuschel, S. Polarz, *Chem. Mater.* **2010**, *22* (4), 1472-1482; d) S. Shylesh, A. Wagener, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (1), 184-187; e) J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reyé, R. J. P. Corriu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (27), 8718-8719.
- [48] a) H. Djojoputro, X. F. Zhou, S. Z. Qiao, L. Z. Wang, C. Z. Yu, G. Q. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (19), 6320-6321; b) L. Zhang, S. Z. Qiao, Y. G. Jin, Z. G. Chen, H. C. Gu, G. Q. Lu, *Adv. Mater.* **2008**, *20* (4), 805-809; c) C. X. Lin, Z. Li, S. Brumbley, L. Petrasovits, R. McQualter, C. Yu, G. Q. Lu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (21), 7565-7571; d) S. Z. Qiao, C. X. Lin, Y. Jin, Z. Li, Z. Yan, Z. Hao, Y. Huang, G. Q. Lu, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (20), 8673-8682; e) E.-B. Cho, D. Kim, M. Jaroniec, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120* (3), 252-256; f) J. Liu, S. Bai, H. Zhong, C. Li, Q. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (2), 953-961; g) C. Urata, H. Yamada, R. Wakabayashi, Y. Aoyama, S. Hirosawa, S. Arai, S. Takeoka, Y. Yamauchi, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (21), 8102-8105; h) B. Guan, Y. Cui, Z. Ren, Z.-a. Qiao, L. Wang, Y. Liu, Q. Huo, *Nanoscale* **2012**, *4* (20), 6588-6596; i) J. Gehring, B. Trepka, N. Klinkenberg, H. Bronner, D. Schleheck, S. Polarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (9), 3076-3084.
- [49] a) Y. F. Lu, H. Y. Fan, N. Doke, D. A. Loy, R. A. Assink, D. A. LaVan, C. J. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (22), 5258-5261; b) J. Gehring, D. Schleheck, M. Luka, S. Polarz, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (8), 1140-1150; c) J. Gehring, D. Schleheck, B. Trepka, S. Polarz, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (1), 1021-1029; d) A. Pauletti, G. Moskowicz, T. Millan, C. Fernandez-Martin, C. Boissiere, C. Gervais, F. Babonneau, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81* (8), 1449-1457.
- [50] J. G. Croissant, X. Cattoen, M. Wong Chi Man, J.-O. Durand, N. M. Khashab, *Nanoscale* **2015**, *7* (48), 20318-20334.

- [51] a) S. Rasalingam, R. Peng, R. T. Koodali, *J. Nanomater.* **2014**, *2014*, 42; b) H. S. Kibombo, R. Peng, S. Rasalingam, R. T. Koodali, *Catalysis Science & Technology* **2012**, *2* (9), 1737-1766.
- [52] V. Torma, H. Peterlik, U. Bauer, W. Rupp, N. Hüsing, S. Bernstorff, M. Steinhart, G. Goerigk, U. Schubert, *Chem. Mater.* **2005**, *17* (12), 3146-3153.
- [53] J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 233-295.
- [54] a) S. Cabrera, J. El Haskouri, C. Guillem, J. Latorre, A. Beltrán-Porter, D. Beltrán-Porter, M. D. Marcos, P. Amorós, *Solid State Sci.* **2000**, *2* (4), 405-420; b) D. Ortiz de Zárate, L. Fernández, A. Beltrán, C. Guillem, J. Latorre, D. Beltrán, P. Amorós, *Solid State Sci.* **2008**, *10* (5), 587-601.
- [55] N. Thanabodeekij, S. Sadthayanon, E. Gulari, S. Wongkasemjit, *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *98* (1), 131-137.
- [56] G. García, M. Falco, P. Crespo, S. Cabrera, U. Sedran, *Catal. Today* **2011**, *166* (1), 60-66.
- [57] a) K. Möller, J. Kobler, T. Bein, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (4), 605-612; b) Y. Eisuke, K. Kazuyuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89* (5), 501-539.
- [58] J. Kobler, K. Möller, T. Bein, *ACS Nano* **2008**, *2* (4), 791-799.
- [59] a) *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (4), 1221-1408; b) W. Xi, T. F. Scott, C. J. Kloxin, C. N. Bowman, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (18), 2572-2590; c) V. K. Tiwari, B. B. Mishra, K. B. Mishra, N. Mishra, A. S. Singh, X. Chen, *Chem. Rev.* **2016**, *116* (5), 3086-3240; d) P. Thirumurugan, D. Matosiuk, K. Jozwiak, *Chem. Rev.* **2013**, *113* (7), 4905-4979; e) H. Li, R. Aneja, I. Chaiken, *Molecules* **2013**, *18* (8); f) D. M. Patterson, L. A. Nazarova, J. A. Prescher, *ACS Chem. Biol.* **2014**, *9* (3), 592-605; g) Craig S. McKay, M. G. Finn, *Chem. Biol.* **2014**, *21* (9), 1075-1101; h) B. Schulze, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (8), 2522-2571.
- [60] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (11), 2004-2021.
- [61] R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc. (London)* **1961** (October), 357-396.
- [62] a) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (14), 2596-2599; b) C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (9), 3057-3064.
- [63] T. Posner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38* (1), 646-657.
- [64] a) Y. Jiang, J. Chen, C. Deng, E. J. Suuronen, Z. Zhong, *Biomaterials* **2014**, *35* (18), 4969-4985; b) S. Shen, F. Ye, C. Zhang, Y. Xiong, L. Su, S. Zhao, *Analyst* **2015**, *140* (1), 265-271.
- [65] a) C. Chu, R. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (5), 2177-2188; b) J. Ou, Z. Liu, H. Wang, H. Lin, J. Dong, H. Zou, *Electrophoresis* **2015**, *36* (1), 62-75; c) J. Ou, H. Lin, Z. Zhang, G. Huang, J. Dong, H. Zou, *Electrophoresis* **2013**, *34* (1), 126-140; d) T. Hong, X. Yang, Y. Xu, Y. Ji, *Anal. Chim. Acta* **2016**, *931*, 1-24; e) J. Urban, *J. Sep. Sci.* **2016**, *39* (1), 51-68.
- [66] A. E. Fernandes, A. M. Jonas, O. Riant, *Tetrahedron* **2014**, *70* (9), 1709-1731.
- [67] a) A. E. Fernandes, S. Devillez, C. d'Haese, G. Deumer, V. Haufroid, B. Nysten, O. Riant, A. M. Jonas, *Langmuir* **2012**, *28* (41), 14822-14828; b) J. Nakazawa, T. Hori, T. D. P. Stack, S. Hikichi, *Chem. Asian J.* **2013**, *8* (6), 1191-1199.
- [68] F. Santoyo-Gonzalez, F. Hernandez-Mateo, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (12), 3449-3462.
- [69] a) M. Keppeler, N. Husing, *New J. Chem.* **2011**, *35* (3), 681-690; b) M. Keppeler, J. Holzbock, J. Akbarzadeh, H. Peterlik, N. Hüsing, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2011**, *2*, 486-498.
- [70] a) A. Schlossbauer, D. Schaffert, J. Kecht, E. Wagner, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (38), 12558-12559; b) Y. Khaniani, A. Badiiei, G. M. Ziarani, *J. Mater. Res.* **2012**, *27*

- (6), 932-938; c) A. Schlossbauer, S. Warncke, P. M. E. Gramlich, J. Kecht, A. Manetto, T. Carell, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (28), 4734-4737.
- [71] a) J. Nakazawa, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (44), 14360-14361; b) B. Malvi, B. R. Sarkar, D. Pati, R. Mathew, T. G. Ajithkumar, S. Sen Gupta, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (10), 1409-1416; c) J. Nakazawa, B. J. Smith, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (5), 2750-2759.
- [72] R. Turgis, G. Arrachart, C. Delchet, C. Rey, Y. Barré, S. Pellet-Rostaing, Y. Guari, J. Larionova, A. Grandjean, *Chem. Mater.* **2013**, *25* (21), 4447-4453.
- [73] G. Jin, D. Yu, Z. Guo, D. Yang, H. Zhang, A. Shen, J. Yan, X. Liang, *RSC Adv.* **2016**, *6* (11), 8584-8587.
- [74] A. T. Dickschat, F. Behrends, M. Bühner, J. Ren, M. Weiß, H. Eckert, A. Studer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (52), 16689-16697.
- [75] a) J. Gao, X. Zhang, S. Xu, F. Tan, X. Li, Y. Zhang, Z. Qu, X. Quan, J. Liu, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (7), 1957-1963; b) J. G. Croissant, S. Picard, D. Aggad, M. Klausen, C. Mauriello Jimenez, M. Maynadier, O. Mongin, G. Clermont, E. Genin, X. Cattoen, M. Wong Chi Man, L. Raehm, M. Garcia, M. Gary-Bobo, M. Blanchard-Desce, J.-O. Durand, *J. Mater. Chem. B* **2016**, *4* (33), 5567-5574.
- [76] M. Ide, E. De Canck, I. Van Driessche, F. Lynen, P. Van Der Voort, *RSC Adv.* **2015**, *5* (8), 5546-5552.
- [77] K. Bürglová, A. Nouredine, J. Hodačová, G. Toquer, X. Cattoën, M. Wong Chi Man, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (33), 10371-10382.
- [78] D. Esquivel, O. van den Berg, F. J. Romero-Salguero, F. Du Prez, P. Van Der Voort, *Chem. Commun.* **2013**, *49* (23), 2344-2346.
- [79] S. Clerick, E. De Canck, K. Hendrickx, V. Van Speybroeck, P. Van Der Voort, *Green Chem.* **2016**, *18* (22), 6035-6045.
- [80] B. H. Rabin, I. Shiota, *MRS Bull.* **1995**, *20* (1), 14-18.
- [81] a) F. Nogata, H. Takahashi, *Compos. Eng.* **1995**, *5* (7), 743-751; b) E. C. N. Silva, M. C. Walters, G. H. Paulino, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41* (21), 6991-7004; c) S. Amada, S. Untao, *Compos. Part B Eng.* **2001**, *32* (5), 451-459; d) T. M. Keaveny, R. E. Borchers, L. J. Gibson, W. C. Hayes, *J. Biomech.* **1993**, *26* (8), 997-1000; e) L. J. Gibson, *J. Biomech.* **1985**, *18* (5), 317-328.
- [82] D. T. Moore, D. P. Ryan, *J. Opt. Soc. Am.* **1978**, *68* (9), 1157-1166.
- [83] a) C. C. M. Wu, M. Kahn, W. Moy, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79* (3), 809-812; b) A. Neubrand, J. Rodel, *Z. Metallkd.* **1997**, *88* (5), 358-371; c) A. Neubrand, *J. Appl. Electrochem.* **1998**, *28* (11), 1179-1188; d) Y. Einaga, G.-S. Kim, K. Ohnishi, S.-G. Park, A. Fujishima, *Mater. Sci. Eng. B* **2001**, *83* (1-3), 19-23; e) S. T. Plummer, P. W. Bohn, *Langmuir* **2002**, *18* (10), 4142-4149; f) T. Sehayek, A. Vaskevich, I. Rubinstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (16), 4718-4719; g) Y.-K. Sun, D.-H. Kim, C. S. Yoon, S.-T. Myung, J. Prakash, K. Amine, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20* (3), 485-491; h) Z. Lin, X. Gui, Z. Zeng, B. Liang, W. Chen, M. Liu, Y. Zhu, A. Cao, Z. Tang, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (46), 7173-7179; i) B. Wang, A. J. Benitez, F. Lossada, R. Merindol, A. Walther, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (20), 5966-5970; j) T.-a. Asoh, M. Matsusaki, T. Kaneko, M. Akashi, *Adv. Mater.* **2008**, *20* (11), 2080-2083; k) R. Luo, J. Wu, N.-D. Dinh, C.-H. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (47), 7272-7279; l) N. Naserifar, P. R. LeDuc, G. K. Fedder, *Adv. Mater.* **2016**, *28* (18), 3584-3591; m) A. Sola, D. Bellucci, V. Cannillo, *Biotechnol. Adv.* **2016**, *34* (5), 504-531.
- [84] a) J. H. Lee, H. W. Kim, P. K. Pak, H. B. Lee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32* (8), 1569-1579; b) B. Liedberg, P. Tengvall, *Langmuir* **1995**, *11* (10), 3821-3827; c) J. H.

- Lee, G. S. Khang, J. W. Lee, H. B. Lee, *Macromol. Symp.* **1997**, *118* (1), 571-576; d) J. H. Lee, J. W. Lee, G. Khang, H. B. Lee, *Biomaterials* **1997**, *18* (4), 351-358; e) J. H. Lee, G. Khang, J. W. Lee, H. B. Lee, *J. Biomed. Mater. Res.* **1998**, *40* (2), 180-186; f) F. Harding, R. Goreham, R. Short, K. Vasilev, N. H. Voelcker, *Adv. Healthc. Mater.* **2013**, *2* (4), 585-590; g) B. Kannan, D. A. Higgins, M. M. Collinson, *Langmuir* **2014**, *30* (33), 10019-10027; h) B. J. Jeong, J. H. Lee, H. B. Lee, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *178* (2), 757-763; i) R. H. Terrill, K. M. Balss, Y. Zhang, P. W. Bohn, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (5), 988-989; j) R. R. Fuierer, R. L. Carroll, D. L. Feldheim, C. B. Gorman, *Adv. Mater.* **2002**, *14* (2), 154-157; k) J. Zhang, L. Xue, Y. Han, *Langmuir* **2005**, *21* (1), 5-8; l) V. S. Khire, D. S. W. Benoit, K. S. Anseth, C. N. Bowman, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44* (24), 7027-7039; m) C. J. Shearer, A. V. Ellis, J. G. Shapter, N. H. Voelcker, *Langmuir* **2010**, *26* (23), 18468-18475.
- [85] M. K. Chaudhury, G. M. Whitesides, *Science* **1992**, *256* (5063), 1539-1541.
- [86] a) S. Daniel, M. K. Chaudhury, J. C. Chen, *Science* **2001**, *291* (5504), 633-636; b) X. Yu, Z. Wang, Y. Jiang, X. Zhang, *Langmuir* **2006**, *22* (10), 4483-4486.
- [87] P. Schmittinger, T. Florkiewicz, L. C. Curlin, B. Lücke, R. Scannell, T. Navin, E. Zelfel, R. Bartsch, *Chlorine in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**.
- [88] a) US 5376164 A, **1994**; b) US 5500035 A, **1996**; c) W. Q. Xiao, Dissertation, Taiyuan University of Technology **2010**.
- [89] L. H. Reyerson, C. Bemmels, *The Journal of Physical Chemistry* **1942**, *46* (1), 31-35.
- [90] J. W. Xue, H. L. Zhao, H. Wang, F. X. Li, Z. P. Lv, *Asian J. Chem.* **2012**, *24* (10), 4633-4637.
- [91] J. W. Xue, J. P. Zhang, H. L. Zhao, X. G. Wen, F. X. Li, Z. P. Lv, *Asian J. Chem.* **2013**, *25* (13), 7341-7345.
- [92] J. W. Xue, X. G. Wen, H. L. Zhao, Z. P. Lv, F. X. Li, *Asian J. Chem.* **2012**, *24* (12), 5481-5484.
- [93] A. Schachtschneider, Masterarbeit, Universität Konstanz **2012**.
- [94] a) A. Kuschel, H. Sievers, S. Polarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (49), 9513-9517; b) A. Kuschel, S. Polarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (18), 6558-6565.
- [95] A. Kuschel, M. Luka, M. Wessig, M. Drescher, M. Fonin, G. Kiliani, S. Polarz, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20* (7), 1133-1143.
- [96] M. Spitzbarth, M. Wessig, T. Lemke, A. Schachtschneider, S. Polarz, M. Drescher, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (30), 17474-17479.
- [97] a) O. H. Seeck, B. Murphy, *X-Ray Diffraction: Modern Experimental Techniques*, Pan Stanford Publishing, **2015**; b) L. Spiess, R. Schwarzer, H. Behnken, G. Teichert, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, Vieweg+Teubner Verlag, **2015**; c) R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, *Powder Diffraction: Theory and Practice*, Royal Society of Chemistry, **2008**; d) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8., überarb. und erw. Aufl. ed., Thieme, Stuttgart u.a., **2012**; e) H. Günzler, H. U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, Wiley, **2012**; f) H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung*, Wiley, **2013**; g) H. Budzikiewicz, M. Schäfer, *Massenspektrometrie: Eine Einführung*, Wiley, **2013**; h) W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer Berlin Heidelberg, **2011**.
- [98] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 4., vollst. überarb. Aufl. ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [99] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40* (9), 1361-1403.
- [100] M. Temkin, V. Pyzhev, *Acta Physicochim. U.R.S.S.* **1940**, *12* (3), 327-356.

- [101] H. Freundlich, *Z. Elektrochem.* **1909**, *15* (23), 948-948.
- [102] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (2), 309-319.
- [103] a) C. Weidenthaler, *Nanoscale* **2011**, *3* (3), 792-810; b) P. A. Webb, C. Orr, *Analytical methods in fine particle technology*, Micromeritics Instrument Corporation, **1997**; c) S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer Netherlands, **2006**.
- [104] G. Halsey, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16* (10), 931-937.
- [105] W. D. Harkins, G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66* (8), 1366-1373.
- [106] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (1), 373-380.
- [107] Horv, Aacute, G. Th, Eacute, Za, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1983**, *16* (6), 470-475.
- [108] a) A. Saito, H. C. Foley, *AIChE J.* **1991**, *37* (3), 429-436; b) A. Saito, H. C. Foley, *Microporous Mater.* **1995**, *3* (4), 531-542.
- [109] L. S. Cheng, Y. Ralph T, *Chem. Eng. Sci.* **1994**, *49* (16), 2599-2609.
- [110] M. Dubinin, in *Acad. Sci. USSR, Vol. 55*, **1947**, p. 331.
- [111] M. M. Dubinin, V. A. Astakhov, *Description of Adsorption Equilibria of Vapors on Zeolites over Wide Ranges of Temperature and Pressure in Molecular Sieve Zeolites-II, Vol. 102*, American Chemical Society, **1971**, pp. 69-85.
- [112] a) A. V. Neimark, *Langmuir* **1995**, *11* (10), 4183-4184; b) P. I. Ravikovitch, S. C. O. Domhnaill, A. V. Neimark, F. Schueth, K. K. Unger, *Langmuir* **1995**, *11* (12), 4765-4772; c) P. I. Ravikovitch, D. Wei, W. T. Chueh, G. L. Haller, A. V. Neimark, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (19), 3671-3679; d) P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Colloids Surf., A* **2001**, *187-188*, 11-21; e) P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (29), 6817-6823.
- [113] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, surface area, and porosity*, Academic Press, **1982**.
- [114] a) B. C. Lippens, J. H. de Boer, *J. Catal.* **1965**, *4* (3), 319-323; b) J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. van den Heuvel, T. J. Osinga, *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, *21* (4), 405-414.
- [115] R. S. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26* (1), 45-53.
- [116] F. Dreisbach, R. Seif A.H, H. W. Lösch, *Chem. Ing. Tech.* **2002**, *74* (10), 1353-1366.
- [117] J. U. Keller, R. Staudt, *Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*, Springer US, **2005**.
- [118] P. T. Newsome, *Ind. Eng. Chem.* **1928**, *20* (8), 827-827.
- [119] J. W. McBain, A. M. Bakr, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48* (3), 690-695.
- [120] a) M. J. Duer, *Introduction to solid state NMR spectroscopy*, 1. publ. ed. ed., Blackwell, Oxford u.a., **2004**; b) J. Klinowski, *New Techniques in Solid-State NMR*, Springer, **2005**; c) D. C. Apperley, R. K. Harris, P. Hodgkinson, *Solid-state NMR: Basic Principles & Practice*, Momentum Press, **2012**.
- [121] D. Bell, A. Garratt-Reed, *Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope*, Taylor & Francis, **2003**.
- [122] a) G. Van Tendeloo, *Handbook of nanoscopy*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**; b) J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*, Springer US, **2012**.
- [123] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer US, **2013**.
- [124] A. Schachtschneider, M. Wessig, M. Spitzbarth, A. Donner, C. Fischer, M. Drescher, S. Polarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (36), 10465-10469.

- [125] E. Lieber, C. N. R. Rao, T. S. Chao, C. W. W. Hoffman, *Anal. Chem.* **1957**, *29* (6), 916-918.
- [126] G. N. Kalantzopoulos, A. Enotiadis, E. Maccallini, M. Antoniou, K. Dimos, A. Policicchio, E. Klontzas, E. Tylanakis, V. Binas, P. N. Trikalitis, R. G. Agostino, D. Gournis, G. E. Froudakis, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39* (5), 2104-2114.
- [127] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. Cheminformatics* **2012**, *4* (1), 1-17.
- [128] a) T. X. Neenan, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1988**, *53* (11), 2489-2496; b) Y. Zhang, J. Wen, *Synthesis* **1990**, *1990* (08), 727-728.
- [129] J. J. Parlow, R. D. Clark, *J. Agric. Food Chem.* **1994**, *42* (11), 2600-2609.
- [130] S. Wang, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2007**, *19* (21), 3423-3424.
- [131] R. Berscheid, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1992**, *125* (11), 2539-2552.
- [132] K. Matsumoto, T. Iwata, M. Suenaga, M. Okudomi, M. Nogawa, M. Nakano, A. Sugahara, Y. Bannai, K. Baba, *Heterocycles* **2010**, *81* (11), 2539-2553.
- [133] a) S. Ruthstein, D. Goldfarb, *An EPR tool box for exploring the formation and properties of ordered template mesoporous materials in Electron Paramagnetic Resonance: Volume 21, Vol. 21*, The Royal Society of Chemistry, **2008**, pp. 184-215; b) M. Okazaki, S. Anandan, S. Seelan, M. Nishida, K. Toriyama, *Langmuir* **2007**, *23* (3), 1215-1222; c) M. Wessig, M. Drescher, S. Polarz, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (6), 2805-2816; d) M. Wessig, M. Spitzbarth, M. Drescher, R. Winter, S. Polarz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (24), 15976-15988.
- [134] G. N. Ramachandran, A. V. Lakshminarayanan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1971**, *68* (9), 2236-2240.
- [135] R. Markuszewski, H. Diehl, *Talanta* **1980**, *27* (11), 937-946.
- [136] T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, *437* (1-2), 55-75.
- [137] a) S. Förster, A. Timmann, M. Konrad, C. Schellbach, A. Meyer, S. S. Funari, P. Mulvaney, R. Knott, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (4), 1347-1360; b) S. Forster, L. Apostol, W. Bras, *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43* (3), 639-646; c) S. Förster, C. Burger, *Macromolecules* **1998**, *31* (3), 879-891.
- [138] J. P. Thielemann, F. Girgsdies, R. Schlögl, C. Hess, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2011**, *2*, 110-118.
- [139] C. G. Göltner, B. Smarsly, B. Berton, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2001**, *13* (5), 1617-1624.
- [140] EP16175348, **2016**.
- [141] M. J. B. Evans, E. Halliop, S. Liang, J. A. F. MacDonald, *Carbon* **1998**, *36* (11), 1677-1682.
- [142] L. H. Reyerson, C. Bemmels, *J. Phys. Chem.* **1942**, *46* (1), 31-35.
- [143] a) A. Lange, *Angew. Chem.* **1900**, *13* (28), 683-686; b) *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Vol. 84*, 193-194.
- [144] a) K. Nakanishi, H. Minakuchi, N. Soga, N. Tanaka, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *13* (1-3), 163-169; b) M. Motokawa, H. Kobayashi, N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, H. Jinnai, K. Hosoya, T. Ikegami, N. Tanaka, *J. Chromatogr. A* **2002**, *961* (1), 53-63.
- [145] B. L. Su, C. Sanchez, X. Y. Yang, *Hierarchically Structured Porous Materials: From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science*, Wiley, **2012**.
- [146] 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, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (27), 10834-10843.
- [147] S. Polarz, B. Smarsly, L. Bronstein, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (23), 4417-4421.
- [148] Q. Qu, Z. Gu, *Anal. Methods* **2014**, *6* (5), 1397-1403.

- [149] a) M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27* (2–3), 207-216; b) G. H. Bogush, C. F. Zukoski Iv, *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142* (1), 1-18.
- [150] W. Zulehner, B. Neuer, G. Rau, *Silicon in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [151] J. El Haskouri, S. Cabrera, M. Caldés, J. Alamo, A. Beltrán-Porter, M. D. Marcos, P. Amorós, D. Beltrán-Porter, *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, *3* (8), 1157-1163.
- [152] a) D. C. M. Dutoit, M. Schneider, A. Baiker, *J. Catal.* **1995**, *153* (1), 165-176; b) X. Gao, I. E. Wachs, *Catal. Today* **1999**, *51* (2), 233-254.
- [153] Y. Zhang, J. R. G. Evans, S. Yang, *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56* (2), 328-337.
- [154] C.-H. Tsai, H.-T. Chen, S. M. Althaus, K. Mao, T. Kobayashi, M. Pruski, V. S. Y. Lin, *ACS Catal.* **2011**, *1* (7), 729-732.
- [155] J. Andersen, U. Madsen, F. Bjorkling, X. F. Liang, *Synlett* **2005** (14), 2209-2213.
- [156] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, *Nat. Methods* **2012**, *9* (7), 671-675.
- [157] S. Parsons, H. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **2004**, *60* (a1), s61-s61.
- [158] F. Kleitz, S. Hei Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* **2003** (17), 2136-2137.
- [159] a) H. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2* (2), 65-71; b) H. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22* (1), 151-152; c) H. M. Rietveld, in *Zeitschrift für Kristallographie Crystalline Materials, Vol. 225*, **2010**, p. 545.
- [160] T. Waitz, T. Wagner, T. Sauerwald, C.-D. Kohl, M. Tiemann, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (4), 653-661.
- [161] a) R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* **2001**, *13* (9), 677-681; b) S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (43), 10712-10713; c) R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (37), 7743-7746; d) A. Lu, A. Kiefer, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater.* **2004**, *16* (1), 100-103.
- [162] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (24), 6024-6036.
- [163] K. Nakanishi, H. Minakuchi, N. Soga, N. Tanaka, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, *8* (1-3), 547-552.
- [164] C. Schlipf, Masterarbeit, Universität Konstanz **2011**.
- [165] T. R. Gaydhankar, V. Samuel, R. K. Jha, R. Kumar, P. N. Joshi, *Mater. Res. Bull.* **2007**, *42* (8), 1473-1484.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei verschiedensten Personen bedanken, die mich während meiner Promotion unterstützt und begleitet haben.

Der erste Dank gilt hierbei Prof. Dr. Sebastian Polarz für die Aufnahme als Doktorand in seine Arbeitsgruppe. Durch die intensive und lehrreiche Betreuung während der Bearbeitung des interessanten Themas ermöglichte er es mir, mich fachlich und persönlich enorm weiterzuentwickeln.

Ich möchte mich außerdem bei Prof. Dr. Wittmann für die Übernahme der Zweitbetreuung meiner Promotion bedanken.

Bei Prof. Dr. Cölfen bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Prof. Dr. Winter danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Günter Schatz für die administrative Abwicklung des Kooperationsprojektes über das Steinbeis-Transferzentrum.

Herrn Vinh Trieu danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit und die hilfreichen Diskussionen und Vorschläge im Rahmen des Kooperationsprojektes. Hierbei sind auch die Zusammenarbeit bei der Erstellung des Patentantrages und die hilfreichen Rückmeldungen zur Dissertation zu erwähnen. Weiterer Dank gilt auch Herrn Gerhard Langstein und Frau Yuliya Schiesser, die das Projekt mit begleitet und zum Gelingen beigetragen haben.

Ich möchte mich zudem bei verschiedenen weiteren Personen von Covestro und Bayer Technology Services bedanken, die am Projekt beteiligt waren: Herr Martin Hammer für die gute Zusammenarbeit bei den Chloradsorptionsmessungen, Herr Elmar Bramer-Weger für die Unterstützung mit dem Patentantrag, sowie Stefanie Eiden, Rainer Weber, Andreas Bulan, Daniel Duff und Verena Haverkamp. Dank gilt auch Herrn Jens Rother für die gute Zusammenarbeit bei den Chloradsorptionsmessungen bei der RUBOLAB GmbH.

Für die erfolgreiche Zusammenarbeit im Bereich des EPR-Imaging bedanke ich mich herzlich bei Prof. Dr. Drescher und Martin Spitzbarth.

Ulrich Haunz und Anke Friemel danke ich für die Hilfe und Unterstützung bei den MAS-NMR-Messungen und den NMR-Kinetikmessungen.

Matthias Hagner und Marina Krumova danke ich für die Einführung und Unterstützung an SEM und TEM.

Johannes Boneberg und Philipp Grauß danke ich für die Nutzung der Apparatur zur Anfertigung von Aufnahmen für Kontaktwinkelmessungen.

Prof. Dr. Giso Hahn danke ich herzlich dafür, dass ich über längere Zeit einen Büroplatz in seiner Arbeitsgruppe nutzen konnte.

Alexander Klaiber danke ich für die lange gemeinsame Zeit und den Spaß im Labor und für ein allzeit offenes Ohr.

Bei Martin Luka möchte ich mich herzlich für die tiefere Einführung in das Gebiet der PMOs und hilfreiche Diskussionen und Tipps bedanken.

Julia Gehring möchte ich ebenfalls für viele hilfreiche Diskussionen und Hilfestellungen zu Fragen im Gebiet der Organosilikate bedanken. Außerdem danke ich ihr und Bastian Trepka für die Einführung und Tipps zur Synthese von Silikatpartikeln über den EISA-Prozess.

Martin Wessig danke ich ebenfalls für hilfreiche Diskussionen zu den Organosilikaten, sowie für hilfreiche Tipps bei der Synthese der EPR-aktiven Substanzen. Außerdem danke ich ihm für EPR-Messungen und für seine Schlüsselrolle in den Kooperationen zum EPR-Imaging.

Bei Tom Kollek möchte ich mich für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse bedanken.

Kay Hagedorn möchte ich für Aufnahme von HR-TEM-Bildern und EDX-Linienscans danken. Außerdem bedanke ich mich für die gemeinsamen Arbeitsstunden mit den Physisorptionsgeräten und der Hg-Porosimetrie, die Synthese der TiO<sub>2</sub>-Materialien und die Durchführung der Rietveld-Verfeinerungen. Nicht zuletzt möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit bei der Anfertigung seiner Publikation bedanken.

Yvonne Binder danke ich für die Synthese des SnO<sub>2</sub>- und des Kohlenstoffmaterials.

Steve Landsmann, Sebastian Theiß und Marius Kunkel danke ich für gemeinsam verbrachte Zeit im Labor.

Nele Klinkenberg möchte ich für die engagierte Weiterführung des Themas und die dabei aufgetauchten hilfreichen Fragen, Diskussionen und Denkanstöße bedanken.

Neben all diesen Einzelpersonen gilt ein besonderer Dank der gesamten Arbeitsgruppe. Vielen Dank für die tolle Zeit, die Hilfsbereitschaft, den Zusammenhalt und die gemeinsamen Erlebnisse!

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Studenten, die unter meiner Betreuung an dem Entstehen dieser Dissertation mitgewirkt haben. Ein großer Dank geht an Adrian Donner, Sebastian Sutter und Felizitas Kirner, die ihre Bachelorarbeiten bei mir angefertigt haben. Adrian Donner danke ich außerdem für seine engagierte Arbeit im Rahmen eines HiWis. Mein Dank gilt außerdem Marcella Günther, Sina Richter, Christian Fischer, Jochen Bahner und Christian Jenewein, die als Mitarbeiterpraktikanten bei mir mitgearbeitet haben.

Ein großer Dank gilt außerdem meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht haben und mich in den letzten Jahren immer unterstützt haben! Ihnen und meiner Schwester danke ich auch besonders für den familiären Rückhalt während meines Studiums.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Frau Christiane. Ich danke dir für den tollen Rückhalt, deine Unterstützung und deine Hilfe rund um mein Studium und die Promotion! Vielen Dank für die schöne Zeit mit dir!