

Phasenverhalten reiner Stoffe in mesoporösen Silika-Materialien

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Andreas Schreiber
aus Hagen/Westf.

von der Fakultät II- Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Berichter: Prof. Dr. G.H. Findenegg

Berichter: Prof. Dr. R. Schomäcker

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 19. April 2002

Berlin 2002

D 83

Zusammenfassung

Schreiber, Andreas:

Phasenverhalten reiner Stoffe in mesoporösen Silika-Materialien

Zum Studium des Phasenverhaltens von reinen Stoffen in Poren wurden in dieser Arbeit geordnete mesoporöse Materialien (MCM-41 und SBA-15, Porenweiten 2 -10 nm) mit nativen und modifizierten Oberflächen hergestellt. Die erhaltenen Materialien wurden mittels N₂-Adsorption, XRD, NMR, REM und TEM charakterisiert.

Der fest/flüssig Phasenübergang von Wasser, Benzol und halogenierten Benzolen in den Porenräumen von MCM-41 und SBA-15 wurde mittels DSC untersucht. Für die Verschiebung der Schmelztemperatur, $\Delta T = T_m - T_{mP}$, in vollständig gefüllten Poren wurde eine Abhängigkeit vom Porenradius R gemäß einer modifizierten Gibbs-Thomson-Gleichung $\Delta T = K/(R - t)$ gefunden, wobei der Wert von K mit dem aus thermodynamischen Daten ermittelten Gibbs-Thomson-Koeffizienten gut übereinstimmt und die Korrekturgröße t einer Schichtdicke von nicht gefrierendem Wasser von 1-2 Molekülaggen entspricht. In nicht vollständig gefüllten Poren wurden neben dem Gefrierübergang der vollständig gefüllten Poren zwei weitere Phasenübergänge gefunden, von welchen einer dem Frieren des an der Porenwand adsorbierten Films zugeordnet wird. Für Hexachlorbenzol wurde ein Einfluß der Porenwand auf die Lage des fest/flüssig Phasenübergangs gefunden.

Die Adsorption und Porenkondensation von Gasen in den mesoporösen Materialien wurde in einem Temperaturbereich von unterhalb des Tripelpunktes bis zur kritischen Temperatur T_c mittels einer gravimetrischen Analysemethode untersucht. Es wurde eine charakteristische Temperaturabhängigkeit des relativen Porenkondensationsdrucks gefunden, die sowohl von der Porenweite als auch von der chemischen Natur der Porenoberfläche beeinflusst wird. Ferner konnte gezeigt werden, daß die Hysterese der Porenkondensation bei einem von der reduzierten Temperatur abhängenden bestimmten relativen Druck $(p/p_0)_H$ verschwindet. Er ist unabhängig vom verwendeten Meßgas und der Porenoberfläche. Für die Sorptionsisothermen von Gasen in Materialien, die einen *pore blocking* Effekt zeigen, wurde gefunden, daß der relative Druck der Porenentleerung (Poren-Verdampfung) eine nahezu universelle Funktion der reduzierten Temperatur T/T_c ist und innerhalb der experimentellen Genauigkeit die gleiche Abhängigkeit wie das Auftreten von Sorptionshysterese in Materialien mit offenen Zylinderporen zeigt.

Mit Röntgen- und Neutronen-Kleinwinkelstreuung (SAXS und SANS) wurde der Mechanismus der Adsorption von Gasen in den geordneten mesoporösen Silika-Materialien untersucht. Die SANS-Kurven für Stickstoff (77 K) zeigen mit zunehmender Dicke des adsorbierten Films eine charakteristische Entwicklung der Intensitäten einzelner Bragg-Peaks des 2D-hexagonalen Gitters, die mit einem kristallographischen Modell simuliert werden kann. Das benutzte Modell erlaubt erstmals eine direkte Ermittlung der Dicke des an den Porenwänden adsorbierten Filmes. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß sich die tatsächliche Porenweite von mesoporösen Materialien nicht aus der einfachen Kombination von Mehrschicht-Adsorption und Kelvin-Gleichung erhalten läßt.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Zielsetzung	4
2. Materialien	7
2.1. Herstellung von MCM-41	9
2.1.1. Eigene Synthesen	12
2.2. Herstellung von SBA-15	14
2.2.1. Eigene Synthesen	16
2.3. Oberflächenmodifikationen der Materialien	19
2.3.1. Eigene Synthesen	20
2.4. Charakterisierung der Materialien	22
2.4.1. Stickstoff-Adsorption	22
2.4.2. Gerüstdichte-Bestimmung	29
2.4.3. Elektronenmikroskopie	31
2.4.4. Röntgendiffraktometrie	36
2.4.5. Kernspinresonanz	37
2.4.6. Thermogravimetrie	42
2.5. Zusammenfassung	43
3. DSC	45
3.1. Einleitung	45
3.2. Grundlagen	48
3.2.1. Thermodynamischer Ansatz	48

3.2.2.	Simulationen	50
3.2.3.	Wasser	52
3.3.	Experimentelles	53
3.3.1.	Probenvorbereitung	53
3.3.2.	DSC-Messungen	54
3.4.	Ergebnisse	55
3.4.1.	Schmelzen-Gefrieren in gefüllten Poren	55
3.4.2.	Gefrieren von Wasser in teilweise gefüllten Poren	60
3.4.3.	Weitere Porenfluide	65
3.5.	Diskussion	78
3.5.1.	Gefrieren von Wasser in teilweise gefüllten Poren	78
3.5.2.	Die Gibbs-Thomson Gleichung	85
3.5.3.	Thermoporometrie	86
3.6.	Zusammenfassung	91
4.	Gasadsorption	93
4.1.	Sorptionsmessungen	94
4.2.	Theorie	96
4.2.1.	Kelvin-Gleichung	96
4.2.2.	Porenkritischer Punkt	97
4.2.3.	Sorptionshysterese	99
4.2.4.	Modell-Rechnungen zur Porenauffüllung	101
4.3.	Experimentelles	102
4.3.1.	Meßgase	104
4.3.2.	Mikrowaagen-Meßapparaturen	105
4.3.3.	Durchführung der Messungen	108
4.3.4.	Fehlerbetrachtung	109
4.4.	Ergebnisse	111
4.4.1.	Adsorptionsisothermen in geordneten Materialien	111
4.4.2.	Adsorptionsisothermen mit <i>pore-blocking</i> Effekt	124
4.5.	Diskussion	127

4.5.1.	Gas-Flüssig Phasenübergänge in Zylinderporen	127
4.5.2.	Sorptionshysterese in geordneten Materialien	138
4.5.3.	Sorptionshysterese in Materialien mit pore-blocking Effekt - Homogene Nukleation der Gasphase?	144
4.5.4.	Porenkondensationshysterese mit und ohne pore-blocking .	149
4.5.5.	Der porenkritische Punkt	151
4.6.	Zusammenfassung	153
5.	In-situ Kleinwinkelstreuung	155
5.1.	Theoretische Grundlagen	156
5.1.1.	Kristallographischer Ansatz	158
5.1.2.	Nahordnungsansatz	160
5.2.	Experimentelles	163
5.2.1.	Neutronen-Kleinwinkelstreuung	163
5.2.2.	Röntgen-Kleinwinkelstreuung	166
5.3.	Ergebnisse	167
5.3.1.	Porenweiten aus SAXS-Streukurven	167
5.3.2.	Filmdicken aus SANS-Streukurven	171
5.3.3.	Entwicklung von SAXS-Streukurven bei der Adsorption . .	193
5.4.	Diskussion	197
5.4.1.	Anwendbarkeit der verwendeten Auswertemodelle	197
5.4.2.	Bestimmung der <i>t</i> -Schichtdicken	199
5.4.3.	Die Gültigkeit der Kelvin-Gleichung	205
5.4.4.	Korrigierte Porenweiten	207
5.4.5.	Streukurven der evakuierten Proben und die Wandstruktur der Proben	209
5.5.	Zusammenfassung	211
6.	Ausblick	213
7.	Literatur	217

A. Abkürzungen	229
B. Reaktionsbedingungen weiterer Synthesen	231
B.1. MCM-41	231
B.2. SBA-15	234
C. Charakterisierung der Materialien	237
C.1. MCM-41	238
C.2. SBA-15	239
C.3. Beschichtete Proben	241
C.4. Gemini Meßprotokoll	242
D. Meßdaten	249
D.1. Gasadsorption	249
D.1.1. Bestimmung der Temperatur über den Dampfdruck	249
D.1.2. Bestimmung der Gasdichte von CHF ₃	251
D.1.3. Auswertung von Adsorptionsisothermen unter Einbeziehung der Gasdichte für CHF ₃	251
D.1.4. Adsorptionsisothermen der Gase	256
D.2. SANS	272
D.2.1. Berechnete Peak-Intensitäten nach dem kristallographischen Modell	272

1. Einleitung

Poröse Materialien spielen in Natur und Technik eine große Rolle. So ist die Porosität von Böden maßgebend für ihre Wasserdurchlässigkeit und die Fähigkeit, Wasser oder Erdöl zu speichern, die Porosität von Baustoffen hat einen maßgebenden Einfluß auf die Wärmedämmung und den Feuchtigkeitsaustausch, Ähnliches gilt für die Porosität von Textilgeweben. In der Technik spielen poröse Materialien unter anderem in der Stofftrennung und in der heterogenen Katalyse eine wichtige Rolle. Die Leistungsfähigkeit von Filtern hängt einerseits von ihrer Porosität, andererseits der Einheitlichkeit der Porenweite ab. In vielen technischen Anwendungen sind poröse Materialien mit internen Porennetzwerken erwünscht, die aus relativ weiten Zuleitungsporen und engen Poren bestehen, in welchen die Komponenten eines Stoffgemisches durch Adsorption oder andere Effekte zurückgehalten werden. Solche bimodalen Porensysteme sind z.B. für Katalysator-Träger erwünscht.

Die bewußte Ausnutzung poröser Materialien und das Verständnis des Verhaltens dieser Stoffe begann allerdings erst im 19. Jahrhundert. Neben den vielen natürlich vorkommenden porösen Stoffen ist poröser Kohlenstoff (Aktivkohle) eines der ersten künstlich hergestellten Materialien, so daß viele der ersten Untersuchungen zur Eigenschaft poröser Materialien an verbrannten Kokosnußschalen und Ähnlichem durchgeführt wurden. Aktivkohle ist auch heute noch ein wichtiges Adsorptionsmittel und kommt bei vielen Filtersystemen zum Einsatz.

Der Begriff Phasenverhalten bezieht sich primär auf die Verschiebung von Phasenübergängen, hauptsächlich das Schmelzen bzw. Erstarren und die Kondensation bzw. das Verdampfen von reinen Stoffen in Poren. Diese Phasenübergänge können in engen Poren gegenüber dem bulk-Fluid verschoben sein. Auf der Basis der klassischen Thermodynamik hängt das Ausmaß der Verschiebung von der Weite der Poren ab, in denen sich die Substanz befindet; mit abnehmender Po-

renweite nimmt nach diesen Gesetzen die Verschiebung der Phasenübergänge zu. Die Hauptursache der Veränderung des Verhaltens von Stoffen in engen Poren liegt darin, daß das Stoffverhalten nicht nur durch die Wechselwirkung zwischen den Molekülen, sondern in zunehmendem Maße auch durch die Wechselwirkung der Moleküle mit der Porenwand bestimmt wird. Hinzu kommt stets eine Verbreiterung des Phasenübergangsbereiches aufgrund des Umstandes, daß die betrachteten Stoffmengen in den Poren in ihrer Größe beschränkt sind. Dieses, auch unter dem englischen Begriff *finite size effect* bekannte Verhalten, ist in Makroporen (Definition siehe Tabelle 1.1), in denen sich in einer Pore immerhin noch einige zehntausend Moleküle befinden, nur schwach ausgeprägt. Die Substanz in den Poren wird sich im wesentlichen wie die bulk-Substanz verhalten und da das Volumen im Verhältnis zur Porenoberfläche sehr klein ist, wird auch die Beschaffenheit der Porenwände keinen großen Einfluß auf das Verhalten der Substanz haben. In mikroporösen Materialien wie z.B. Zeolithen liegen dagegen Cluster von nur noch einigen Molekülen vor. Hier können teilweise sogar die Eigenschaften von einzelnen Molekülen untersucht werden und auch die Porenwand hat einen großen Einfluß auf die Moleküle. Aus den Eigenschaften der sich in einem Zeolith-Käfig befindlichen Moleküle kann auf deren genauen Ort bzw. die chemische Umgebung zurückgeschlossen werden.

Die Porenweite von Mesoporen liegt, wie schon die griechische Vorsilbe *meso* sagt, *zwischen* der von Mikro- und Makroporen. Dieser Porenweitenbereich ist deshalb interessant, weil nur eine überschaubare Anzahl von Molekülen in einer Pore vorliegen, die in Materialien mit enger Porenweitenverteilung genau definiert ist. Man kann somit den Übergang des Verhaltens einiger Moleküle zu dem der bulk-Substanz beobachten und bei dem Verhalten starke Abweichungen vom normalen Verhalten erwarten. Auch der Einfluß der Porenwände auf die sich in dem porösen Material befindlichen Substanz ist bei Mesoporen im Vergleich

Tabelle 1.1.: Einteilung von Poren nach deren Weiten [Greg67].

	Porenweite	Beispiel
Mikroporen	$d \leq 2nm$	Zeolithe, Carbon nanotubes
Mesoporen	$2nm < d \leq 50nm$	MCM-41
Makroporen	$d > 50nm$	Poröse Gläser

zu Mikro- und Makroporen von besonderer Bedeutung, da hier eine eventuelle Schichtbildung an der Wand ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Wandschicht und der Phase im Poreninneren ergibt. In Mikroporen tritt eine Schichtbildung nicht auf, da die Poren zu eng sind und bei Makroporen ist das Mengenverhältnis von der Wandschicht zur Phase im Poreninneren dagegen sehr klein.

Für das Studium des Verhaltens von Fluiden in Poren ist die Qualität des porösen Materials von entscheidender Bedeutung. So ist eine enge Porenweitenverteilung Voraussetzung für die Zuordnung von Effekten, die von der Porenweite abhängen. Ebenso wichtig wie die Porenweite ist auch die Form der Poren für einen Vergleich mit theoretische Vorhersagen zu Modell-Poren (Porennetzwerk, Zylinderporen, ink-bottle-Effekt). In Abbildung 1.1 sind exemplarisch die Porenweitenverteilungen und Größenordnung einiger poröser Materialien verglichen. Im Mikroporenbereich sind schon seit längerer Zeit Materialien mit idealen Porensystemen (Zeolithe) verfügbar. Die auch in der freien Natur vorkommenden Zeolithe sind kristalline Materialien, bei denen das Porensystem zur Kristallstruktur gehört und somit eindeutig definiert ist. Neben den Zeolithen gibt es auch Tonminerale (Schichtsilikate), die nach entsprechender Behandlung (*pillared clays*)

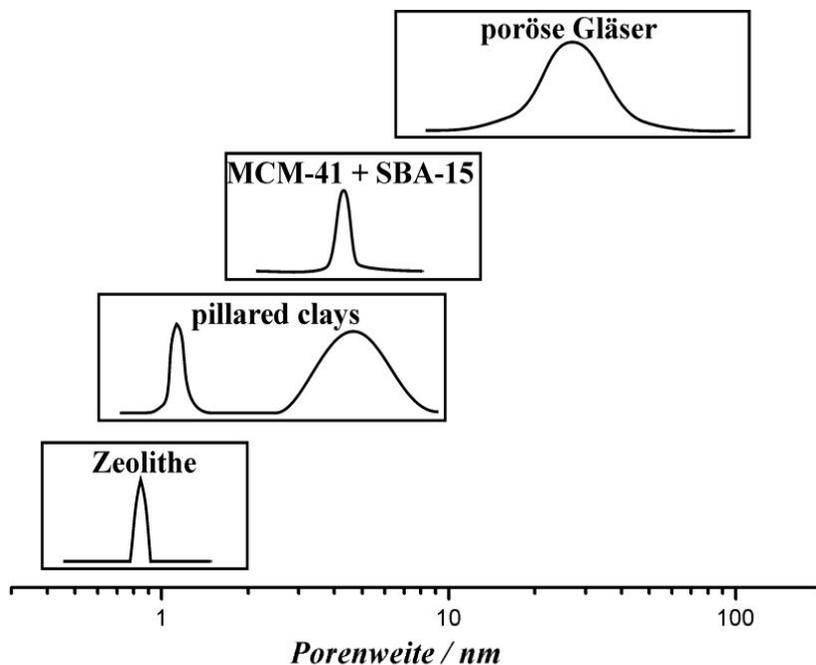


Abbildung 1.1.: Längenskala und Porenweitenbereiche einiger poröser Silikat-Materialien. Das jeweilige Rechteck gibt den Porenweitenbereich an, die Kurve symbolisiert die Porenweitenverteilung [Behr93].

eine relativ enge Porenweitenverteilung im Mikroporenbereich und eine weitere im Mesoporenbereich zeigen. Neben diesen natürlich vorkommenden Materialien gibt es auch poröse Gläser, die aus einem bikontinuierlichem Porensystem bestehen und eine symmetrische, meist etwas weitere Porenweitenverteilung im großen Mesoporen bis Makroporenbereich besitzen.

Neben diesen *klassischen* porösen Materialien wurden erstmals 1992 von einer Forschungsgruppe der Mobil Oil Corporation (Beck et al.) die Synthese von geordneten mesoporösen Materialien veröffentlicht. Diese boten zum ersten mal die Möglichkeit, das Verhalten von Stoffen in definierten Porensystemen im kleineren Mesoporenbereich zu studieren.

1.1. Zielsetzung

In dieser Arbeit soll das Phasenverhalten reiner Stoffe in mesoporösen Materialien untersucht werden. Da die Grundlage dieser Untersuchung die Materialien selbst sind, wird zuerst in Kapitel 2 die Synthese geordneter mesoporöser Materialien behandelt. Ziel ist hier zum einen, Materialien mit unterschiedlichen Porenweiten und engen Porenweitenverteilungen herzustellen und zum anderen, die Porenwände zu modifizieren, um den Einfluß der Porenwand auf das Phasen-

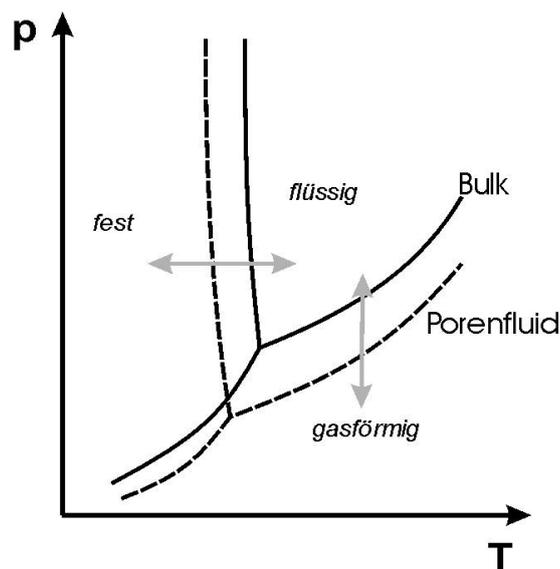


Abbildung 1.2.: Verschiebung des Phasendiagramms eines reinen Fluides in begrenzter Geometrie, die Doppelpfeile markieren den Weg bei einer DSC Messung (horizontal) und der Messung einer Isothermen (vertikal).

verhalten der Stoffe in den Poren zu studieren. Neben der eigentlichen Synthese ist dabei auch die nachfolgende Charakterisierung von besonderer Bedeutung, da nur bei gut charakterisierten Proben die Ergebnisse der nachfolgenden Untersuchungen richtig interpretiert werden können.

In den folgenden Kapiteln wird die Verschiebung des Phasendiagramms von reinen Stoffen in Mesoporen (siehe Abb. 1.2) mittels verschiedener Methoden untersucht. In der Abbildung ist die Verschiebung des Phasendiagramms schematisch dargestellt, wobei die Art der Verschiebung aber von der Porenweite, der Art der Pore, der Porenwand und dem Stoff in der Pore selbst abhängt.

Im Kapitel 3 wird die Verschiebung des Schmelzpunktes und Gefrierpunktes von Stoffen in den Poren mittels DSC beschrieben. Kapitel 4 behandelt die Adsorption von Gasen in mesoporösen Materialien. Hier wird mit verschiedenen Meßgasen der Einfluß der Porenweite und der Gas-Wand-Wechselwirkung auf die Adsorption untersucht. In Kapitel 5 schließlich wird der Verlauf der Gasadsorption mit Neutronen- und Röntgenkleinwinkelstreuung verfolgt.

2. Geordnete mesoporöse Materialien

Das Studium der Porosität von anorganischen Materialien war bis zum Beginn des letzten Jahrhunderts hauptsächlich auf natürlich vorkommende Mineralien und Holzkohle beschränkt. Die Synthese poröser Materialien auf Silikat-Basis mit einer mehr oder weniger einheitlichen Porenstruktur kann durch zwei unterschiedliche Synthesekonzepte realisiert werden. Zum einen kann man über einen Sol-Gel-Prozeß Xerogele und Aerogele erhalten [Burg99](Review). Ausgehend von der Polykondensation von Wasserglas, kann das erhaltene Gel normal getrocknet werden. Bei der Trocknung wird die Silikat-Matrix des Gels durch die auftretenden Kapillarkräfte zusammengezogen und man erhält ein Xerogel (Porosität ca. 50%). Durch überkritische Trocknung wird das Auftreten von Kapillarkräften und der Kollaps des Gels vermieden und man erhält ein Aerogel (Porositäten bis zu 99,8%). Beide lassen sich durch die zurückbleibende Silikat-Matrix beschreiben. Die Struktur dieser Materialien entspricht eher einem Knäuel von verzweigten Silikatsträngen als der klassischen Vorstellung von Poren. Der Prozess der überkritischen Trocknung kann auch bei Polymergelen angewendet werden, wodurch man zu Kohlenstoff-Aerogelen gelangt [Hanz96].

Der zweite Weg führt über die spinodale Entmischung eines Natrium-Bor-Silikatglases [Schna91]. Die flüssige Mischung von Natrium-Silikat und -Borat entmischt sich unterhalb einer bestimmten Temperatur. Durch rasches Abkühlen (Quenchen) eines definiert entmischten Systems erhält man ein zweiphasiges Glas mit zwei sich durchdringenden, kontinuierlichen Phasen und einer sehr einheitlichen Längenordnung. Da sich die Boratphase in starken Laugen löst, gelangt man auf diesem Weg zu einem dreidimensionalen Porennetzwerk mit einer relativ einheitlichen Porenweite. Das für wissenschaftliche Untersuchungen am häufigsten

verwendete poröse Glas ist Vycor (Corning 7930). Es ist als monolithisches Material (Zylinder mit einigen mm Durchmesser und mehreren mm Länge) mit Porenweiten zwischen 3 und 10 nm erhältlich. Ein großes Problem bei einem Vergleich verschiedener Studien an diesem Material ist die von der Produktions-Charge abhängige Porenweite, die im allgemeinen zwischen 3,5 und 8 nm liegt, so daß ohne eine vorliegende Charakterisierung die Porenweite nicht genau bekannt ist. Für technische Anwendungen wie z.B. der Füllung von HPLC-Säulen sind *controlled pore glasses* (CPG's) weit verbreitet. Diese sind im Gegensatz zum Vycor feinkörnig und in einem Porenweitenbereich zwischen 7,5 und 1000 nm erhältlich.

Die beiden beschriebenen Ansätze zur Synthese ungeordneter Systeme führen zu mesoporösen Materialien mit einer amorphen Wandstruktur und einem dreidimensionalen Porennetzwerk, in dem alle Poren miteinander verbunden sind.

Eine große technische und wirtschaftliche Bedeutung hat die Synthese von mikroporösen Zeolithen erlangt. Zeolithe sind auch in der Natur vorkommende kristalline Alumo-Silikate mit Porenweiten im Ångström-Bereich. Bei der Synthese ordnen sich die Alumo-Silikate und Alumo-Phosphate in Anwesenheit von organischen Templat-Molekülen (Alkylamine) unter hydrothermalen Bedingungen zu den kristallinen Materialien mit hochgeordneten Porenstrukturen mit Porenweiten bis zu 13 Å bei z.B. VPI-5 [Davi88]. Die Poren in diesen Systemen haben häufig den Charakter von Käfigen und Verbindungsröhren in der kristallinen Matrix mit genau definierten Abmessungen. Aufgrund der Porenweiten, die im Bereich von Moleküldurchmessern liegen, werden Zeolithe auch als Molekularsiebe bezeichnet.

Die seit 1992 bekannte Synthese von geordneten mesoporösen Silika-Materialien mittels eines Templatmechanismus (M41S) [Beck92,Kres92], die unten genauer beschrieben wird, kann formal als Zwischenform zwischen der Zeolith-Synthese und der Synthese von Aerogelen gesehen werden. Die erhaltenen Materialien verfügen über Porensysteme wie z.B. hexagonal geordnete Zylinderporen, deren Porenweite eine Größenordnung über der der Zeolithe liegt und die - anders als die Zeolithe - einen amorphen Wandaufbau besitzen.

Annähernd zylinderförmige Poren, wie bei der templatgesteuerten Synthese, lassen sich auch über die anodische Oxidation von Aluminium erhalten [Horn97]. Bei der Abscheidung von Aluminiumoxid auf einer hochreinen Aluminiumoberfläche bilden sich in dem Aluminiumoxid durch den dynamischen Prozeß der

Abscheidung zylinderförmige Poren aus, die grob hexagonal geordnet sind. Die Porenweite läßt sich über die angelegte Spannung in einem Bereich von ca. 5 nm bis 100 nm steuern. Die so entstehenden Membranen sind zwar auf nanoskopischer Ebene nicht so gut geordnet wie die durch den Templatmechanismus hergestellten Materialien, haben aber den Vorteil, daß alle Poren senkrecht zur Ebene der Aluminium-Elektrode wachsen und damit makroskopisch geordnet sind. Sie besitzen Porositäten von 20 bis 30%.

Einzelne Hohlzylinder aus Graphit, Carbon Nanotubes oder buckytubes, können durch Abscheiden von Graphit aus einer Lichtbogenlampe oder bei der Zersetzung kohlenstoffhaltiger Gase unter definierten Bedingungen erhalten werden [Subr98]. Das so erhaltene Material besteht teilweise aus Röhren mit Wänden aus ein- oder mehrlagigen Graphitschichten. Ein Problem beim Einsatz dieser Materialien bildet die uneinheitliche Struktur der Nanotubes, d.h. es lassen sich nicht nur bestimmte Nanotubes herstellen, sondern man erhält ein Gemisch der verschiedenen Formen. Die Porenweite dieser Materialien ist auf den mikroporösen Bereich beschränkt.

2.1. Herstellung von MCM-41

Wie schon erwähnt, wurde 1992 von Beck et al. [Beck92] eine Synthese für neuartige geordnete mesoporöse Oxid-Materialien auf der Basis des Templat-Mechanismus beschrieben. Unter dem Oberbegriff M41S sind mehrere unterschiedlich strukturierte mesoporöse Molekularsiebe zusammengefaßt, von denen MCM-48 mit einer dreidimensionalen kubischen Gyroid-Struktur, MCM-50 mit einer lamellaren Struktur und vor allem MCM-41, welches über hexagonal angeordnete Zylinderporen verfügt, die bekanntesten Vertreter sind. Die drei Buchstaben MCM stehen dabei für *Mobil Composition of Matter* [Cies99] oder *Mesoporous Crystalline Material*, wie im Patent (US Pat. No. 5,057,296) beschrieben.

Die Synthese des MCM-41 geht von einem Alkyltrimethylammoniumbromid aus, bei dem die Alkylkette eine Länge von 8 bis 20 Kohlenstoffatomen haben kann. Sie hat wahrscheinlich ihren Ursprung in dem Versuch die klassische Zeolithsynthese, in der Triethylamin als Templat eingesetzt wird, zu variieren um großporige Zeolithe zu erhalten. Im Fall des MCM-41 ordnen sich die Templatmoleküle in dem Reaktionsgemisch zu hexagonal angeordneten Zylindern, die je-

weils von ortho-Kieselsäure umgeben sind und man erhält nicht eine auf atomarer Ebene kristalline Struktur, wie bei den Zeolithen. Durch Trocknung und Kalzierung wird der ortho-Kieselsäure das Wasser entzogen und die Tensidmoleküle werden aus dem Komposit-Material entfernt. Man erhält ein poröses Material, in dem die Poren die Ordnung der entfernten Tensidmizellen haben (Abbildung 2.1).

Nach der ersten Synthese erschienen in den folgenden Jahren zahlreiche Veröffentlichungen, welche sich hauptsächlich mit der Optimierung der Struktur des hexagonal geordneten MCM-41 beschäftigten, wobei zum einen die Regelmäßigkeit der Struktur [Edle97,Cai99], zum anderen die Variabilität der Porenweite [Saya98,99] im Vordergrund standen. Dies wurde u.a. durch eine Kontrolle des pH-Wertes während der Synthese (*pH-adjustment*) durch Hinzufügen organischer Säuren, oder durch spezielle hydrothermale Nachbehandlung versucht. Mit der post-synthetischen Behandlung erreichte man eine Expansion der Porenweiten auf über 6 nm.

Mit den zur Verfügung stehenden Alkyltrimethylammoniumbromiden C_8 TAB bis C_{20} TAB (die Zahl gibt die Länge der Kohlenstoffkette an) lassen sich Porenweiten von 2 nm bis 4 nm einstellen. Um zu größeren Porenweiten zu gelangen, kann man Öle wie z.B. Trimethylbenzol (TMB) zum Reaktionsgemisch hinzugeben [Beck92], das hydrophobe Öl wird in den Kern der Mizellen eingelagert und vergrößert den Durchmesser der Templat-Mizelle. Die beschriebene Vergrößerung der Porenweite wurde allerdings nur durch TEM-Bilder belegt und weder durch Röntgendiffraktogramme noch durch Adsorptionsisothermen bestätigt, so daß es keine Bestätigung darüber gibt, daß über diesen Weg geordnetes mesoporöses Material herzustellen ist.

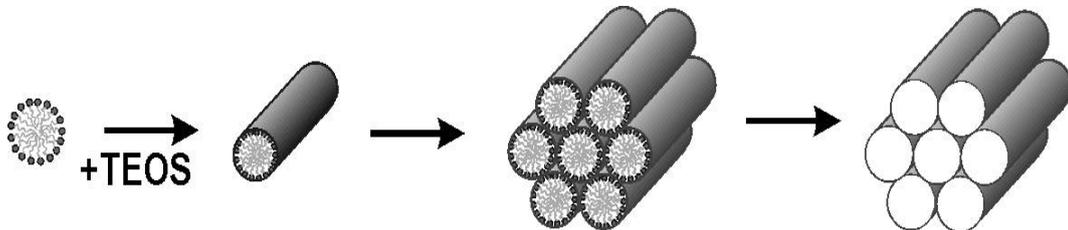


Abbildung 2.1.: Reaktionsschema der MCM-41 Synthese: aus der mizellaren Lösung von Tensiden bilden sich durch die Zugabe von dem Silika-Precursor Zylindermizellen in dem Reaktionsgemisch, die sich zu hexagonalen Arrays anordnen.

Einfluß der Tensid-Konzentration auf die Struktur des Materials

Der ursprüngliche Gedanke der MCM-Synthese war die Ausnutzung der lyotropen Phasen des Tensids, so daß im Endeffekt ein Abdruck der jeweiligen lyotropen Phase erhalten wird. Daher wurden die ersten MCM-Synthesen mit relativ hohen (16%-igen) Tensidgehalten in Autoklaven durchgeführt. Das Vermischen des Reaktionsgemisches gibt einen zähflüssigen Brei, der in den Autoklaven gefüllt wird und aus dem das Produkt nach mehrtägiger hydrothormaler Behandlung entnommen wird.

Die Synthese von Grün [Grün97] zeigt aber, daß sich ein hochgeordnetes Produkt schon bei Raumtemperatur und geringen Tensid-Konzentrationen (ca. 2 Gew.-%) bildet, weit unterhalb des Bereiches der hexagonalen flüssigkristallinen Phase (siehe Abbildung 2.2). Neuere Untersuchungen [Cai99] zeigen sogar, daß schon bei Tensid-Konzentrationen von 0,1 bis 0,5 Gew.% hochgeordnetes MCM-41 entsteht. Dieses läßt nach Cai et al. darauf schließen, daß die Bildung von MCM-41 in diesem Konzentrationsbereich durch kinetische Prozesse bestimmt wird.

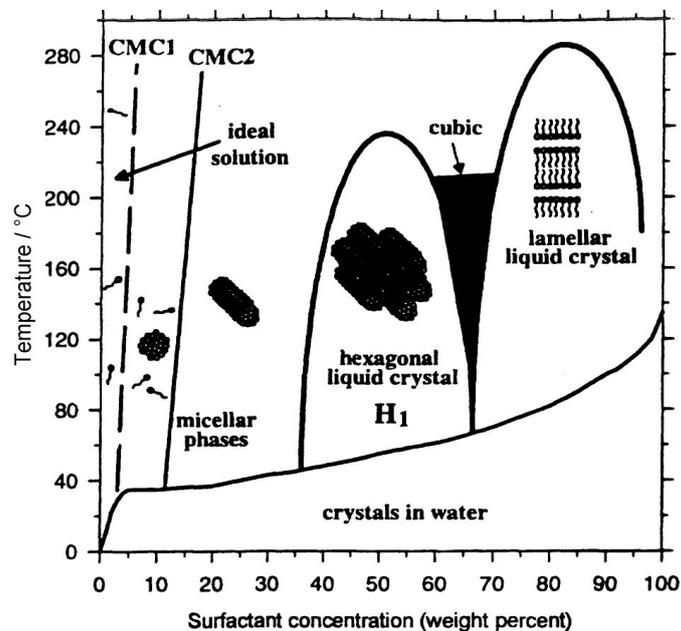


Abbildung 2.2.: Phasendiagramm des Systems C₁₆TAB und Wasser (aus [Rama96]). Die beiden Linien mit der Beschriftung CMC geben die kritischen Mizellbildungskonzentrationen an. Die hexagonale Phase erhält man bei Konzentrationen zwischen ca. 35 und 65 Gew.-% Tensid-Konzentration.

2.1.1. Eigene Synthesen

Für die Synthese der in den nachfolgenden Untersuchungen benutzten MCM-41 Materialien wurde der Ansatz von Grün et al. [Grün97] als Grundlage genommen. Diese Synthese geht im Gegensatz zu den meisten anderen in der Literatur beschriebenen MCM-41 Synthesen von einer verdünnten (5,5 mmol/l) Alkyltrimethylammoniumbromid Lösung aus und es wird Ammoniak als Katalysator und zur Hydrolyse des Tetraethylorthosilikates (TEOS, ABCR) verwendet. Entsprechend dem Ansatz von Grün et al. wurde von folgender Zusammensetzung ausgegangen:

$$x \text{ g } C_{10-18}TAB + 10,44 \text{ ml } 25\% \text{ NH}_3 \text{ aq.} + 10,7 \text{ ml TEOS} + 120 \text{ ml H}_2\text{O}$$

$$6,6 \text{ mmol } C_{10-18}TAB + 0,14 \text{ mol NH}_3 + 0,05 \text{ mol TEOS} + 6,66 \text{ mol H}_2\text{O}$$

wobei x die Masse von 6,6 mmol des verwendeten Tensids ist. Alle Synthesen wurden in einem thermostatisierbaren Glasreaktor ($V = 560$ ml) oder in einer Glasflasche mit GL-Schraubverschluß ($V = 500$ oder 1000 ml) durchgeführt, welche in einem Wasserbad thermostatisiert wurde. Zur Herstellung der wässrigen Tensidlösungen wurden die Tenside in Reinstwasser (Milli-Q ultrapure water systems) gelöst und die ammoniakalische Lösung hinzugefügt. Danach wurde die gesamte Menge TEOS unter starkem Rühren (Magnetrührer) auf einmal hinzugegeben. Durch das Rühren wird die an der Oberfläche der wässrigen Lösung schwimmende TEOS-Phase dispergiert und die klare Lösung trübt sich ein. Nach wenigen Minuten fällt dann das Produkt als weißer Niederschlag aus und setzt

Tabelle 2.1.: Charakterisierung verschiedener MCM-41 Materialien (die Zahlen in den Namen geben die C-Kettenlänge des Tensids an): w : Porenweite nach Dollimore & Heal; p/p_0 : rel. Druck der Porenkondensationsstufe; $d(100)$: Netzebenenabstand; v_P : Porenvolumen; a_s : spezifische Oberfläche (BET) .

	w / nm	$(p/p_0)_{Ads.}$	$d(100)$ / nm	v_P cm^3/g	a_s m^2/g
BG10A	2,2	0,15	3,01	0,408	
BG12A	2,4	0,19	3,28	0,605	(980)
BG14A	2,9	0,285	3,50	0,791	(1221)
BG16C	3,3	0,357	4,00	0,886	1006
BG16D	3,3	0,354	3,92	0,902	1008
BG18C	3,7	0,42	4,26	0,974	746

sich nach Abschalten des Rührers am Boden ab. Bei der nachfolgenden hydrothermalen Behandlung wurde die Lösung nicht mehr gerührt.

In Tabelle 2.1 sind wichtige Kenngrößen der auf diesem Weg gewonnenen MCM-41 Materialien zusammengefaßt. Die in der Tabelle aufgeführten Materialien wurden alle bei einer Reaktionstemperatur von 35°C synthetisiert. Die Reaktionslösung wurde bei dieser Temperatur bei langsamen Rühren 2 Stunden gehalten. Anschließend wurden die Lösungen bei einer Temperatur von ca. 80°C ohne Rühren weitere drei Tage thermostatisiert. Es zeigte sich, daß bei der Fällung aus einer verdünnten Lösung die Materialeigenschaften im Gegensatz zu Synthesen im Autoklaven sehr gut reproduzierbar sind. Als Beispiel sind in Tabelle 2.1 zwei mit C₁₆TAB templatierete Proben charakterisiert, Porenweite und Netzebenenabstand unterscheiden sich nur minimal. Das spezifische Porenvolumen und die spezifische Oberfläche der Materialien variieren in einem bestimmten Rahmen und lassen sich nicht genau kontrollieren, sie können erst nach der Synthese bestimmt werden. Des Weiteren ist die Bestimmung der Oberfläche mit Hilfe der BET-Methode unterhalb einer Porenweite von 3 nm nur eingeschränkt möglich (Werte in Klammern). Hierauf wird in Abschnitt 2.4 eingegangen.

Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigten, daß Ansätze mit noch stärker verdünnter Tensidlösung eine nochmals einheitlichere Morphologie des ausgefallenen Produktes ergaben (siehe Abb. 2.11). Bei weiteren Synthesen wurden daher die Konzentration der Tensidlösungen des Grünschen Ansatzes halbiert, d.h. es wurden die doppelten Mengen Wasser und Ammoniaklösung verwendet. Die hydrothermale Behandlung wurde bei diesen Synthesen in den Glasflaschen mit GL Schraubverschluß in einem Trockenschrank bei Temperaturen bis zu 105°C vorgenommen.

Bei den hier beschriebenen Synthesen hatte eine Variation der Synthesetemperatur zwischen 20°C und 30°C nur einen geringen Einfluß auf die Ordnung des erhaltenen Produktes. Bei einer Synthesetemperatur von 25°C zeigt das erhaltene Röntgendiffraktogramm (siehe Abbildung 2.3) die am besten ausgeprägten Bragg-Reflexe. Das Hinzufügen von etwas *as synthesized* Material zum Ansatz als Kristallisationskeim führte zu keiner Verbesserung des Röntgendiffraktogramms.

Nach der hydrothermalen Behandlung wurde der Niederschlag über einer großen Glasfritte (500 ml) abfiltriert. Die Kalzinierung des *as synthesized* Materials wurde in einem programmierbaren Muffelofen Labotherm L3/S (Nabertherm,

Lilienthal) durchgeführt. In einem Laborabzug wurde ein geringer Luftstrom über die Proben geleitet. Das Material wurde zuerst 5 Stunden bei 105°C getrocknet und danach 5 Stunden bei 550°C kalziniert. Dann wurde die Probe auf 60°C abgekühlt und bis zum Abfüllen in Probengläschen bei dieser Temperatur gehalten. Die Heizrate zum Erreichen der jeweiligen Temperaturen betrug immer 1K/min.

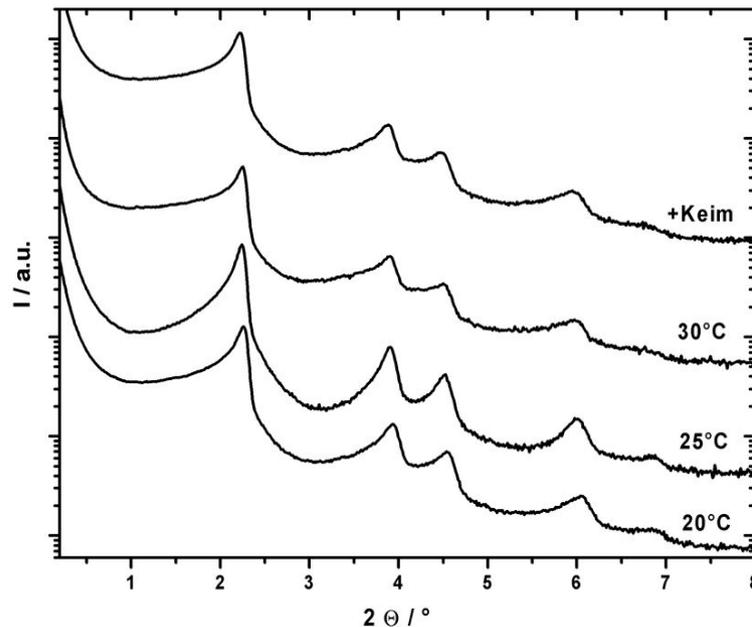


Abbildung 2.3.: Abhängigkeit der Produktqualität (Intensität der Bragg-Peaks) von der Reaktionstemperatur bei MCM-41 mit C_{16} TAB als Templat.

2.2. Herstellung von SBA-15

Eine Möglichkeit, geordnete mesoporöse Silika-Materialien mit größeren Porenweiten als bei MCM-41 zu erzielen, ist die Verwendung größerer Templatmoleküle. Mit Hilfe von amphiphilen Blockcopolymeren anstelle der Tenside lassen sich Materialien mit Porenweiten bis zu einigen 10 nm herstellen. Hierbei können grundsätzlich wieder verschiedene Wege beschrrieben werden: Entweder eine direkte Templatierung über die lyotropen Phasen des Blockcopolymeren zu *monolithischen* Proben, oder über eine Fällungsreaktion aus einer verdünnten Blockcopolymer Lösung zu pulverförmigen Produkten. Der erste Weg lässt sich durch zwei

verschiedene Ansätze realisieren: einem direkten Einbau des Silikat-*precursors* in das Blockcopolymer [Temp97], oder aber durch Hinzufügen von Alkoxy-Silanen zu einer Blockcopolymerlösung [Atta95,Gölt97,Firo97,Melo99]. Bei beiden Ansätzen bleibt aber das Problem, daß das *as synthesized* Material bei der Kalzinierung durch thermische Spannungen und das Verbrennen des organischen Templates seine monolithische Struktur verliert. Dieses kann am einfachsten bei dünnen mesoporösen Filmen verhindert werden, so daß man quasi-2D-Monolithe erhält [Zhao98c].

Für den zweiten Weg wurde 1998 von Zhao et al. [Zhao98a,b] eine Synthese mit Blockcopolymeren als Templatmolekül veröffentlicht, wobei das hexagonal strukturierte SBA-15 in den folgenden Jahren auf großes wissenschaftliches Interesse stieß. Es hat in vieler Hinsicht die gleichen Eigenschaften wie MCM-41 und läßt sich mit Porenweiten bis zu 10 nm synthetisieren. Infolge seiner dickeren Porenwände weist es gegen Wasser eine höhere Stabilität als das MCM-41 auf. Für die Synthese werden technische Polyethylen-Polypropylen-Polyethylen (PEO-PPO-PEO) Triblockcopolymere (Pluronic, BASF) verwendet. Bei dieser Synthese wird eine stark saure ($pH < 2$) Blockcopolymer Lösung mit TEOS versetzt. Das Produkt fällt, abhängig u.a. von der verwendeten Säure, nach einiger Zeit aus. Durch eine nachträgliche hydrothermale Behandlung der Reaktionslösung läßt sich zum einen der Ordnungsgrad des Materials verbessern und zum anderen die Porenweite in einem gewissen Rahmen variieren.

Obwohl der mesoskopische Aufbau von SBA-15 bekannt ist, ist der mikroskopische Aufbau noch nicht vollständig geklärt. So ist unklar, ob die Porenwände von Mikroporen durchzogen sind [Kruk00,Miya00,Shin01,Ravik01], oder ob es eine mikroporöse Corona, d.h. eine Schicht geringerer Dichte, die zwischen der leeren Pore und der Dichte des Wandmaterials außerhalb der Corona ($\rho \approx 2,2g/cm^3$) liegt, um die Mesopore herum gibt [Impé00]. Dieser mikroskopische Aufbau kann einen wesentlichen Einfluß auf die Werte des spezifischen Porenvolumens und der spezifischen Oberfläche haben.

In der ersten Veröffentlichung zur Synthese von SBA-15 [Zhao98a,b] wurde auch eine Vergrößerung der Porenweite durch Hinzufügen eines Öls (TMB) beschrieben, wobei nach Angabe der Autoren abhängig vom Ölgehalt des Ansatzes eine Porenweite bis 30 nm erreicht wird. In späteren Veröffentlichungen der Arbeitsgruppe von Stucky et al. [SchW99a,b,SchW00,Lett00] wurde allerdings mit der gleichen Versuchsvorschrift durch den Zusatz von TMB ein Übergang von der

hexagoanalen Struktur zu einem mesozellularen Schaum beschrieben, der nach dieser Untersuchung bei einem Massenverhältnis Öl/Polymer von 0,2 bis 0,3 auftritt. Die Synthese dieses *Meso Cellular Foams* ergibt ein hochporöses Material mit verbundenen kugelförmigen Poren und einer Porenweite von bis zu 30 nm.

2.2.1. Eigene Synthesen

Für die Synthese der SBA-15 Materialien wurden zwei Pluronic Materialien, P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) und P103 (EO₁₇PO₅₄EO₁₇)(BASF, Mt. Olive, NJ), benutzt. In der nachfolgenden Tabelle 2.2 sind die Synthesebedingungen einer Probenreihe zusammengefaßt. Entsprechende Angaben über weitere durchgeführte Synthesen befinden sich im Anhang B.2. In der Bezeichnung des Ansatzes steht der erste Buchstabe für das verwendete Pluronic (P ≡ P123 und T ≡ P103) und der zweite für die verwendete Säure (L: H₂SO₄, S: HCl, und P: H₃PO₄). Die Wahl der Säure hat dabei einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit [Zhao98b]. Bei der Verwendung von HCl fällt das Produkt am schnellsten aus, bei H₃PO₄ am langsamsten. Die Erfahrungen dieser Arbeit haben gezeigt, daß mit H₂SO₄ die bezüglich des Ordnungsgrades besten Produkte (REM) erhalten werden.

Die Durchführung der Reaktionen erfolgte wie bei den MCM-41 Synthesen in thermostatisierbaren Glasreaktoren, bei denen das Reaktionsgemisch mit einem Magnetrührer gerührt werden konnte. Dabei stehen T₁/t₁ für die Reaktionstem-

Tabelle 2.2.: Zusammenstellung der Synthesebedingungen für die einzelnen Proben; T₁/t₁: Reaktionstemperatur und Zeit; T₂/t₂: Temperatur und Zeit der hydrothermalen Nachbehandlung.

PS-Ansatz: 4 g P123 + 19,6 ml 36%HCl + 105,3 ml H₂O + 9,2 ml TEOS

Ansatz	T ₁ /t ₁	T ₂ /t ₂	Bemerkungen
PS-A	35°C 24h	–	
PS-B	35°C 20h	–	+ 3,5 ml TMB
PS-C	35°C 24h	85°C 24h	
PS-D	35°C 24h	82°C 48h	
PS-E	35°C 12h	95°C 12h	
PS-F	40°C 12h	95°C 12h	+ 1 ml TMB
PS-G	50°C 3h	95°C 12h	6,4 ml H ₂ SO ₄ und 9,15 ml TEOS
PS-Z	37°C 24h	55°C 24h	nicht gerührt

Tabelle 2.3.: Charakterisierung verschiedener SBA-15 Materialien: w : Porenweite nach Dollimore & Heal; p/p_0 : rel. Druck der Porenkondensationsstufe; $d(100)$: Netzebenenabstand; v_P : Porenvolumen; a_s : spezifische Oberfläche (BET)

	w / nm	$(p/p_0)_{Ads.}$	$d(100)$ / nm	v_P / cm^3/g	a_s / m^2/g
TS-D	4,4	0,502	7,21	0,596	762
TS-A	5,4	0,586	7,68	0,70	766
PS-Z	5,8	0,614	8,19	0,703	768
TS-B	6,7	0,664	8,05	0,869	761
PL-C	7,7	0,71	8,88	1,031	941
PLX-A	8,6	0,742	9,68	0,992	841
XL-C	8,9	0,75	9,59	1,06	750
PLU-E	9,4	0,764	9,83	0,947	786
SO-B	11,0	0,80	10,52	1,35	875
PS-G	11,7	0,812	10,62	1,52	909

peratur und die entsprechende Reaktionszeit, bei der die Fällungsreaktion im gerührten Gefäß durchgeführt wurden, T_2/t_2 sind die entsprechenden Angaben, bei der die Lösung mit dem gefällten Produkt nach der Reaktion gehalten wurden. Durch die unterschiedlichen Synthesebedingungen, speziell die Synthesetemperatur und die hydrothermale Nachbehandlung, konnten hexagonal geordnete Materialien mit mittleren Porenweiten von 4 nm bis 10 nm erhalten werden.

Die Aufarbeitung des *as synthesized* Materials verläuft wie bei der MCM-41 Synthese, mit der Ausnahme, daß bei der Kalzinierung nach dem Trocknen bei 105°C die Temperatur des Muffelofens für 4 Stunden bei 180°C gehalten wurde, um das Blockcopolymer *schonend*, d. h. ohne daß es verbrennt, aus den Poren zu entfernen. Dabei konnte auch keine Schwärzung des Materials durch die Verbrennungsprodukte des Tensides, wie bei der direkten Kalzinierung bei 550°C, beobachtet werden.

In Tabelle 2.3 sind wichtige Charakteristika einer Reihe der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Materialien, die bei den nachfolgenden Untersuchungen benutzt wurden, zusammengefaßt. Eine ausführlichere Zusammenstellung aller Meßdaten findet sich in den Tabellen C.1 bis C.4 im Anhang. Die Werte in Tabelle 2.3 sind Ergebnisse aus Stickstoff-Adsorption und Röntgen-Streuung. Aus den Adsorptionsdaten sieht man, daß das spezifische Porenvolumen der Materialien mit steigender Porenweite zunimmt; die BET-Oberfläche liegt im Allgemei-

2. Materialien

nen zwischen 750 und 950 m^2/g . Die gemäß der Röntgendiffraktion am besten geordneten Materialien haben eine Porenweite zwischen 7,5 und 9,5 nm. Vermutlich beruht dies auf der strukturverbessernden Wirkung der hydrothermalen Nachbehandlung (siehe auch MCM-41). Die kleinerporigen SBA-15 Materialien entstehen, wenn die Synthesansätze nicht hydrothermal nachbehandelt werden. Sie haben einen etwas geringeren Ordnungsgrad. Bei SBA-15 Materialien mit Porenweiten über 8,5 nm mußte die Synthesetemperatur erhöht werden, was sich offenbar ungünstig auf die Struktur auswirkt.

Neben den normalen Ansätzen wurden auch einige Synthesen mit einem Zusatz von Trimethylbenzol durchgeführt. Bei einem Ansatz (PLX-D) konnte dabei auch ein mesozellulärer Schaum erhalten werden. Die Stickstoff-Adsorptionsisotherme (Abb. 2.4 a)) weist auf eine hohe Porosität dieser Probe hin; es ergibt sich ein spezifisches Porenvolumen v_P von 2,34 cm^3/g und eine relativ einheitliche Porenweite von ca. 30 nm, die sich aus dem steilen Anstieg des Adsorptionsastes bei $p/p_0 \approx 0,95$ ergibt. Die Röntgen-Kleinwinkelstreu Kurve dieses Materials (Abb. 2.4 b)) weist vier Maxima auf. Streukurven dieser Art sind charakteristisch für Systeme, die keine Fernordnung aufweisen, aber aus Elemen-

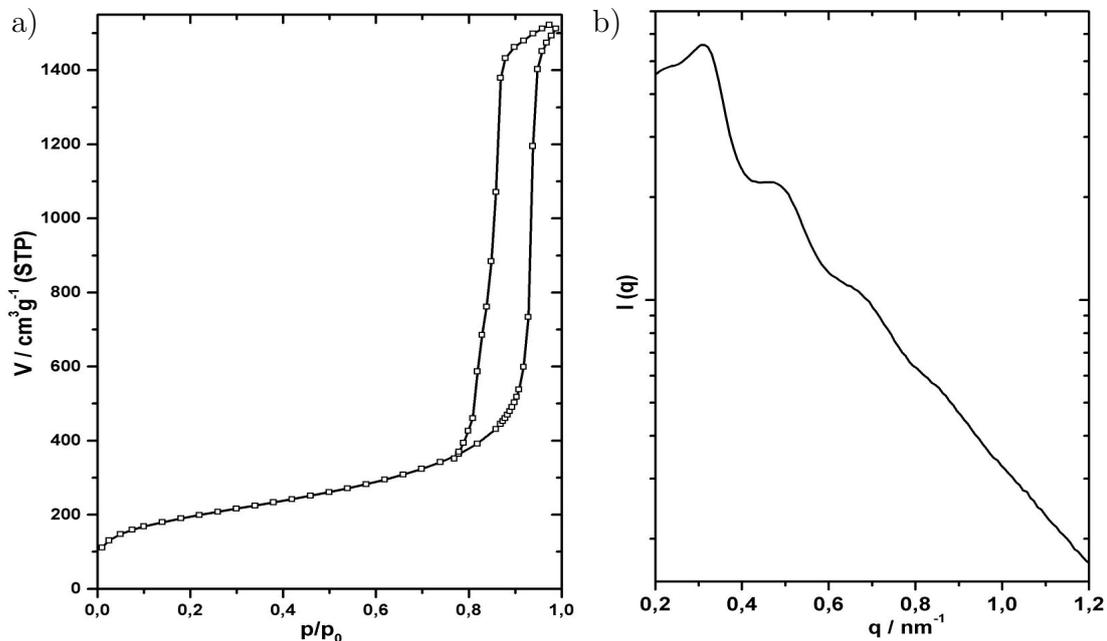


Abbildung 2.4.: a) Stickstoff-Isotherme und b) Röntgendiffraktogramm eines mesozellulären Schaumes (MCF, PLX-D) (zu den Charakterisierungsmethoden siehe Abschnitt 2.4).

ten einheitlicher Größe aufgebaut sind, wie z.B. Kugelmizellen in Lösung. In der Streukurve spiegelt sich dann Formfaktor und Strukturfaktor dieser Elemente wieder (siehe Kapitel 5). Im Hinblick auf die vier Maxima der Streukurve in Abbildung 2.4 b) kann man von einem Material mit sehr einheitlichen Kugelporen ausgehen. Die Struktur des Materials ist auch in den TEM-Aufnahmen (Abb. 2.5 a) und b)) gut zu erkennen. Die kugelförmigen Poren sind zwar nicht geordnet, zeigen aber eine relativ einheitliche Porenweite von ca. 30 nm.

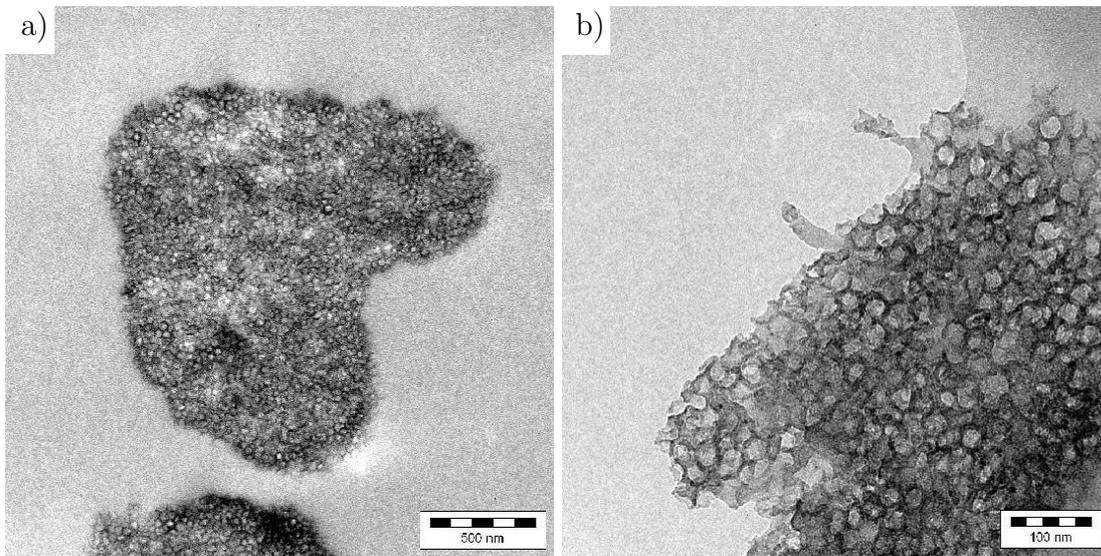


Abbildung 2.5.: TEM Aufnahmen von Ultramikrotomschnitten einer MCF-Probe (PLX-D) (zur Elektronenmikroskopie siehe Abschnitt 2.4.3).

2.3. Oberflächenmodifikationen der Materialien

Für Untersuchungen des Phasenverhaltens von Fluiden in Poren ist einerseits eine enge Porenweitenverteilung, andererseits aber auch die Oberflächenbeschaffenheit der Porenwände von besonderer Bedeutung. Die durch den Templatmechanismus synthetisierten geordneten porösen Materialien besitzen nach der Kalzinierung im allgemeinen eine komplett mit Hydroxyl-Gruppen besetzte Oberfläche [Land97].

Für den Austausch der Hydroxyl-Protonen gegen Alkylsilane sind seit vielen Jahren Austauschreaktionen bekannt, die bei der Beschichtungen von Siliziumwafern zum Einsatz kommen (OTS-Methode)[Sagi80,Gun84,Maoz84], oder auch bei der Beschichtung von Säulenmaterial für die HPLC benutzt werden [Hua92]. Als

Reaktanden eignen sich vor allem Chlorsilane und Silazane, wobei Silazane unter deutlich mildereren Bedingungen reagieren [Anwa00]. Es wurde eine Bedeckung der Oberfläche mit bis zu 1,9 Silylgruppen pro nm^2 gefunden [Zha98,Anwa00]. Brückenbildungen der Trimethylsilylgruppen mit benachbarten Hydroxylgruppen der Oberfläche treten bei dem Ausheizen der Materialien erst bei Temperaturen über 300°C auf [Slav00].

Die meisten beschriebenen Reaktionen für die hier verwendeten Substanzen werden in organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Da die Materialien sehr feinpulvrig sind, ergibt sich hier das Problem, daß die Materialien nach der Reaktion und dem Waschen des Produktes mehrfach abzentrifugiert werden müssen, und damit zum einen der Aufwand und zum anderen der Verlust an Material relativ hoch sind. Eine weitaus einfachere Methode ist das Einkondensieren des jeweiligen Reaktanden aus der Gasphase in die Poren und nachheriges Ausheizen im Vakuum.

2.3.1. Eigene Synthesen

Um den Einfluß der Porenwand auf die Adsorption zu untersuchen, wurden die Porenwände von Proben unterschiedlicher Porenweite mit verschiedenen Reagenzien chemisch modifiziert. Die dazu benutzte Beschichtungsapparatur ist in Abbildung 2.6 skizziert. Das poröse Material (ca. 1 g) wurde in ein Probengläschen

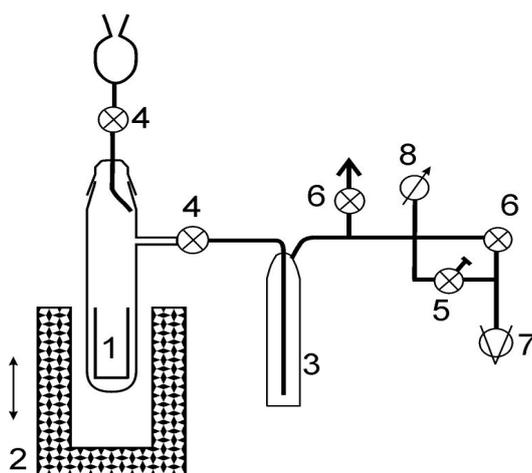


Abbildung 2.6.: Aufbau der Beschichtungsapparatur: 1. Probenglas; 2. Röhrenofen; 3. Kühlfalle; 4. Glashahn; 5. Dosierventil; 6. Absperrventil; 7. Ölpumpe; 8. Manometer.

abgefüllt. Dieses wurde offen in den Glaskolben der Apparatur gestellt und bei ca. 120°C für einige Stunden auf einen Druck von 10^{-3} Torr evakuiert, um adsorbiertes Wasser aus den Poren zu entfernen. Danach wurde der entsprechende Reaktand in den Reaktionsraum getropft und von dort kondensierte er in den Mesoporen des zu beschichtenden Materials. Bei Alkylchlorsilanen wurde der Kolben für ca. einen Tag bei 100°C, bei Silazanen dagegen bei Raumtemperatur gehalten. Danach wurde die nicht reagierte Flüssigkeit bei 120°C und 10^{-3} Torr über eine Kühlfalle abgesaugt.

NMR-Untersuchungen ergaben, daß speziell die Reaktion mit Hexamethyldisilazan (HMDS, $\text{HN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$) zu einem vollständigen Austausch der Protonen gegen Trimethylsilylgruppen führte (siehe Abschnitt 2.4.5).

Einen weiteren Hinweis für das Maß der Umsetzung der Hydroxylprotonen mit dem entsprechenden Reagenz können die Stickstoff-Adsorptionsisothermen liefern (Abb. 2.7). Bei der Auftragung der Isothermen sind die adsorbierten Mengen auf die Probenmasse bezogen, so daß bei einer zusätzlichen Schicht an der Wand das Verhältnis von Porenvolumen zu Wandmaterial durch das zusätzliche Wandmaterial und das verringerte Porenvolumen kleiner wird. Das spezifische Porenvolumen der Proben erhält man aus dem Plateauwert der Isother-

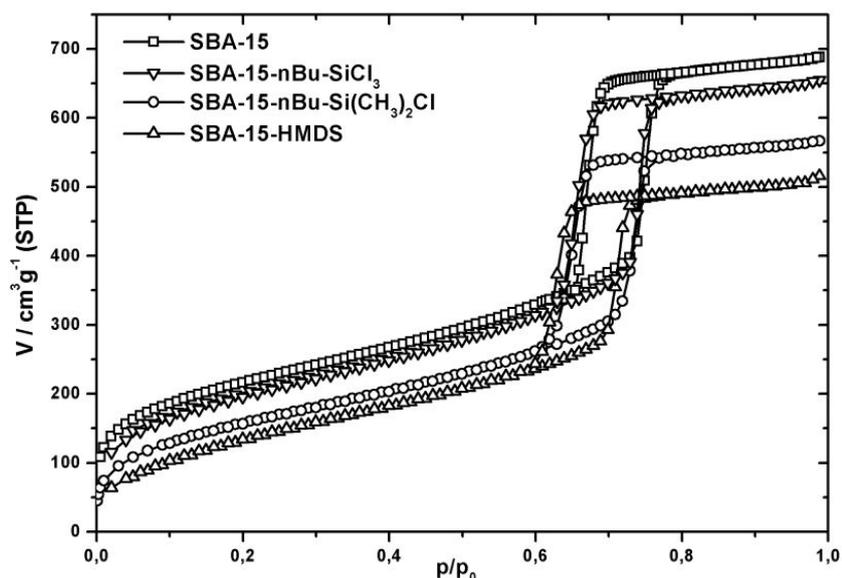


Abbildung 2.7.: Vergleich der Stickstoff-Isotherme einer unbeschichteten SBA-15 Probe (\square) mit den Isothermen der selben Proben, die mit verschiedenen Reagenzien umgesetzt wurden (\diamond : $n\text{Bu-SiCl}_3$; \circ : $n\text{Bu-Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$; \triangle : HMDS).

men. Der Grad der Beschichtung kann somit an der Verringerung der adsorbierten Mengen der jeweiligen Proben abgelesen werden. Abbildung 2.7 zeigt den Vergleich der Stickstoff-Isothermen einer unbeschichteten Probe mit drei unterschiedlich beschichteten Proben. Dabei ist zu erkennen, daß das Porenvolumen bei der mit n-Butyltrichlorsilan behandelten Probe nur wenig, bei der mit n-Butyldimethylchlorsilan behandelten schon deutlicher und bei der mit Hexamethyldisilazan behandelten Probe am meisten abnimmt, obwohl man bei einer vergleichbaren Umsetzungsrate wegen des längeren organischen Restes der Chlorsilane dort die stärkste Abnahme des Porenvolumens erwartet hätte.

Auch die Verschiebung des relativen Druckes der Porenkondensationsstufe, deren Lage ein Maß für die Porenweite ist, deutet darauf hin, daß die Umsetzung mit HMDS am größten ist, da hier die Stufe am stärksten zu einem geringeren Druck und damit zu einer kleineren mittleren Porenweite verschoben ist.

2.4. Charakterisierung der Materialien

Die synthetisierten und oberflächenmodifizierten Materialien wurden mit unterschiedlichen Methoden charakterisiert. In den Tabellen 2.1 und 2.3 wurden bereits die wichtigsten Eigenschaften einiger Materialien zusammengefaßt. Im folgenden werden die einzelnen Charakterisierungsmethoden mit einigen exemplarischen Ergebnissen ausführlicher vorgestellt.

2.4.1. Stickstoff-Adsorption

Die wichtigste Methode zur Charakterisierung mesoporöser Substanzen ist die Stickstoffadsorption bei 77 K. Die Aufnahme der Adsorptionsisothermen erfolgt bei kommerziellen Geräten nach der gasvolumetrischen Methode. Dabei befindet sich die Probe in einem kleinen Kolben, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Die adsorbierte Menge Stickstoff wird über die Abnahme des Druckes nach dem Zudosieren von gasförmigem Stickstoff berechnet, oder alternativ aus dem Volumen, das nötig ist um auf einen eingestellten Druck zu gelangen, bestimmt. Die Mengenangabe des adsorbierten Stickstoffs erfolgt bei dieser Methode meist als Gasvolumen bei Standardbedingungen [$\text{cm}^3/\text{g STP}$], d.h. Volumen des adsorbierten Stickstoffs bei 293 K und 1 bar (STP \equiv **S**tandard **T**emperature and

Pressure).

Die Messung der meisten Isothermen (Abb. 2.8) wurde mit einem leicht veränderten Gerät Gemini 2375 (Micromeritics) durchgeführt. Da das originale Gerät hauptsächlich zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche vorgesehen ist, ist es für eine Meßdauer von nur wenigen Stunden ausgelegt. Deshalb ist auf die Isolation des Dewar-Gefäßes, in das die Meßröhrchen eintauchen, kein besonderer Wert gelegt worden. Durch eine bessere Isolation des Deckels des Dewar-Gefäßes und 2 cm längere Probenröhrchen konnte die maximale Meßzeit des Gerätes von 8 Stunden auf ca. 16 Stunden verlängert werden, was für die Aufnahme einer vollständigen Isotherme im Mesoporenbereich im allgemeinen ausreichend ist. Eine weitere Verlängerung der Meßzeit wäre durch die Verwendung eines tieferen Dewars und noch längerer Probenröhrchen möglich. Der Geräteparameter für die Einstellung des Gleichgewichtes wurde bei den Messungen auf 5 Sekunden eingestellt, was sich als ausreichend erwies, da die Meßpunkte bei schrittweise zunehmendem und abnehmendem Druck außerhalb des Hysteresebereiches zusammenfielen. Das Totvolumen der Apparatur wurde vor jeder Messung neu

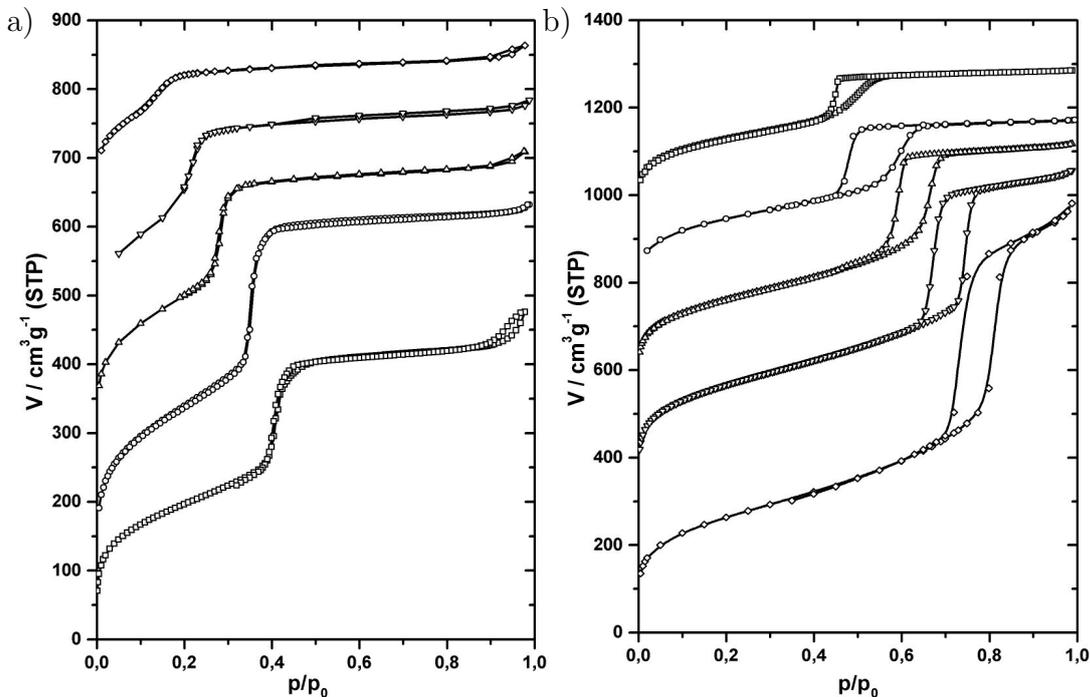


Abbildung 2.8.: Stickstoff-Isothermen einiger Proben von a) MCM-41 und b) SBA-15. In den Abbildungen sind die einzelnen Isothermen um 150 bzw. 300 cm^3/g STP gegeneinander versetzt aufgetragen.

bestimmt.

Ein Nachteil dieses Gerätes ist, daß der Luftdruck, von dem die Siedetemperatur des Stickstoffs in dem Dewargefäß abhängt, nur zu Beginn der Messung ermittelt wird, nicht aber bei jedem einzelnen Meßpunkt. Damit werden Änderungen des äußeren Luftdrucks, und damit des tatsächlichen Sättigungsdruckes p_0 nicht berücksichtigt. Da diese Schwankungen des Luftdruckes im Laufe einer Messung (normalerweise ca. 12h) allerdings selten mehr als 3-4 mbar betragen, liegt der Fehler des relativen Druckes meist unter 0,5 %.

Der größte Fehler, der sich auf die Meßergebnisse direkt auswirkt, ist der Fehler der Einwaage der Silika-Probe. Da aufgrund des von diesem Meßgerät bestimmbaren Maximalvolumens die Einwaage bei den verwendeten Substanzen auf ca. 30 mg beschränkt ist und ein Wägefehler von ca. 0,3 mg anzunehmen ist, liegt der Einwaagefehler im Prozentbereich. Des weiteren muß durch *Materialinhomogenitäten* (z.B. nichtporöse Silika-Körner) auch mit einem geringen Fehler gerechnet werden, so daß alle auf die Masse des Adsorptionsmittels bezogenen Größen einen relativen Fehler von bis zu 5 % aufweisen.

Für einige Substanzen konnten die mit dem Gemini-Meßgerät erhaltenen Adsorptionsisothermen mit Messungen an anderen Geräten, ASAP 2010 (Micromeritics) und Sorptomatic 1900 (Carlos Erba), die an der Bundesanstalt für Materialprüfung (Berlin, Adlershof) vorgenommen wurden, verglichen werden. Dabei zeigten sich Abweichungen bei den adsorbierten Volumina um einige Prozent. Diese Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen dieser Messungen.

spezifische Oberfläche a_s

Eine wichtige Kenngröße, die aus Stickstoffisothermen gewonnen wird, ist die spezifische Oberfläche gemäß der Isothermengleichung nach Brunauer, Emmett und Teller [Bruna38,DIN66131], welche in folgender Form geschrieben werden kann:

$$\frac{p/p_0}{n(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (p/p_0) \quad (2.1)$$

Dabei bedeutet n die adsorbierte Menge beim relativen Druck (p/p_0), n_m ist die Monoschicht-Kapazität und C eine Konstante. Bei einer Auftragung von $(p/p_0)/(n(1-p/p_0))$ gegen (p/p_0) können durch lineare Regression aus der Steigung und dem Achsenabschnitt die Parameter n_m und C bestimmt werden. Mit

Hilfe der Querschnittsfläche σ des adsorbierten Gasmoleküls kann aus der adsorbierten Menge auf die spezifische Fläche des Adsorbens zurückgeschlossen werden.

Der C-Wert gibt Auskunft über die Stärke der Wechselwirkung zwischen Gasmolekül und Porenwand: je größer C ist, desto höher ist die Adsorptionsenergie in der ersten adsorbierten Schicht in Bezug auf die Kondensationsenergie des Adsorptivs. Dieses zeigt sich auch deutlich bei einem Vergleich der C-Werte aus Isothermen von unbehandelten Silika-Materialien mit einer hydroxylierten Oberfläche mit Isothermen von Materialien mit HMDS beschichteter Oberfläche. Wie in Tabelle 2.4 zu sehen ist, sind die C-Werte der beschichteten Proben um einen Faktor 5 bis 10 kleiner als die der unbeschichteten Probe, was auf die schwächere Wechselwirkung der Stickstoffmoleküle mit den Trimethylsilyl-Gruppen zurückzuführen ist. Da die BET-Methode nur im Fall von hohen C-Werten verlässliche Werte der spezifischen Oberfläche liefert, sind die a_s -Werte der beschichteten Materialien mit einem großen systematischen Fehler behaftet.

Ein Problem bei der Bestimmung der tatsächlichen Oberfläche von Materialien mit der BET-Methode bildet der Einfluß von Mikroporen und der Oberflächenrauigkeit auf den Wert für die Oberfläche. Beide Faktoren erhöhen den Wert für die Oberfläche, was bei Berechnungen bezüglich der Oberfläche von Mesoporen beachtet werden muß. Es kann zwar mit Hilfe der t -plot Methode (siehe z.B. [Roqu99] S.176ff) der Betrag der Mikroporen herausgerechnet werden, der Betrag der BET Oberfläche bleibt aber eher eine Vergleichsgröße als eine tatsächliche Größenangabe.

In dieser Arbeit wird bei der BET-Methode der Platzbedarf eines adsorbier- ten Stickstoff-Moleküls mit $\sigma(N_2) = 0,162 \text{ nm}^2$ angenommen. Der tatsächliche Platzbedarf von Gasmolekülen auf Oberflächen hängt allerdings vom Adsorbens

Tabelle 2.4.: Vergleich der C-Werte aus Stickstoff-Isothermen von nicht beschichteten und beschichteten Materialien, $w(D\&H)$: Porenweite der nicht beschichteten Materialien (siehe auch Tabelle C.4).

	$w(D\&H) / \text{nm}$	C-Wert -OH	C-Wert -HMDS
BG16D	3,3	119	9
TS-B	6,7	196	35
PS-E	7,5	405	40
PS-C	7,7	295	32
SO-B	11,0	170	27

selbst ab, so daß ein Absolutwert nicht gegeben werden kann [McCl67]. So wurde für den Platzbedarf eines Stickstoffmoleküls abweichend vom Standardwert auch der Wert $\sigma(N_2) = 0,135 \text{ nm}^2$ für die hier verwendeten Materialien vorgeschlagen [Luke99].

Porenweite w

Eine weitere wichtige Kenngröße poröser Festkörper ist die Porenweitenverteilung des Materials. Es gibt mehrere Ansätze zur Ermittlung der Porenweitenverteilung aus den gemessenen Gasadsorptions-Isothermen. Neben der klassischen Methode auf Basis der Kelvin-Gleichung sind dies vor allem die Potenzialtheorie von Horvath und Kawazoe und die Dichte-Funktional Theorie.

Die Dichte-Funktional Theorie [Evan86b,Ravi01] basiert auf einer molekularen Theorie der statistischen Thermodynamik. Dabei wird das Teilchenzahl-Dichteprofil $\rho(r)$ des adsorbierten Gases im Gleichgewicht gefunden, indem das Minimum des Funktionals des großkanonischen Potentials Ω in Abhängigkeit von dem Dichteprofil ermittelt wird. Aus den erhaltenen Dichteprofilen des Gases für gegebene idealisierte Porengeometrien können Isothermen berechnet werden; man erhält so für jede Porenweite eine Modellisotherme. Experimentelle Isothermen können nun durch Superposition von Modellisothermen simuliert werden, so daß die Verteilungsfunktion der Porenweiten erhalten wird.

Die Horvath-Kawazoe Methode [Horv64] stellt die Wechselwirkung zwischen Gas und Festkörper in den Vordergrund. Durch Annahme eines 4-10 Potentials zwischen Gas und Festkörper erhält man für verschiedene Porenweiten unterschiedliche rel. Drücke der Kondensation. Obwohl ursprünglich für Kohlenstoff Schlitzporen entwickelt, gibt es von Saito-Fowley auch eine Erweiterung für die Berechnung von Oxidischen Zylinderporen (Zeolithe) [Sait91]. Diese Methoden sind primär auf die Charakterisierung von Mikroporen beschränkt, werden aber teilweise auch für die Ermittlung der Porenweitenverteilung mesoporöser Materialien herangezogen.

Die Kelvin-Gleichung bildet die Grundlage des am häufigsten gebrauchten Formalismus zur Bestimmung der Porenweitenverteilung mesoporöser Materialien. Nach der Kelvin-Gleichung hängt der Quotient von Porenkondensations- und

Sättigungsdruck vom mittleren Krümmungsradius des Flüssigkeitsmeniskus in der Pore ab. Neben der Porenweite und Porengeometrie hängt der relative Porenkondensationsdruck $(p/p_0)_{pc}$ auch von der Temperatur und der Oberflächenspannung σ , dem Molvolumen des flüssigen Adsorptivs v_m und dem Kontaktwinkel ϑ des Porenfluids an der Porenwand ab. Für zylinderförmige Poren mit Porenradius r_K gilt:

$$RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)_{pc} = \frac{2\gamma v_m \cos \vartheta}{r_K} \quad (2.2)$$

Für Stickstoff bei 77 K ergibt sich mit $\gamma = 8,85 \text{ mN/m}$, $V_m = 34,71 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [Roqu99] unter der Voraussetzung der vollständigen Benetzung ($\cos \vartheta = 1$) der sogenannte Kelvin-Radius:

$$r_K/nm = -\frac{0,415}{\log(p/p_0)_{pc}} \quad (2.3)$$

Zu dem Kelvin-Radius r_K muß noch die Schichtdicke t_a des an den Porenwänden adsorbierten Gases hinzugerechnet werden, um zur tatsächlichen Porenweite zu gelangen. Bezüglich der Ermittlung dieser Schichtdicke unterscheiden sich nun die verschiedenen Ansätze zur Bestimmung der Porenweite. Je nachdem, ob t_a nach der Frenkel-Halsey-Hill Gleichung [Doll64] oder der Harkins-Jura Gleichung [Hark43,44] ermittelt wird, kann sich die ermittelte Porenweite um einige Zehntel Nanometer verändern (siehe Abbildung 2.9).

Für Poren über 4 nm Weite, bei welchen man das Auftreten der Sorptionshysterese findet, ist es entscheidend, ob der Adsorptionsast oder der Desorptionsast zur Bestimmung der Porenweite herangezogen wird. Allgemein üblich zur Bestimmung der Porenweite (und auch in einer DIN Norm [DIN 66134] festgelegt) ist die Methode von Barret, Joyner und Halender (BJH Modell [Barr51]). Obwohl sie einen zu geringen Wert für die Porenweite angibt, hat sich ihr Gebrauch als Industrienorm und Vergleichswert für technische Produkte bewährt. Realistischere Modelle stammen von Dollimore & Heal [Doll64] und Broekhoff & de Boer [Brok65], wobei Letzteres auch die Abhängigkeit der Krümmung der Porenwände bei der adsorbierten Schicht mit berücksichtigt. Kruk et al. [Kruk97] unternahmen den Versuch, die Kelvin-Gleichung mittels der Adsorptionsdaten verschiedener MCM-41 Materialien an aus der Röntgenstruktur berechnete Porenweiten anzupassen. Mit Hilfe des Netzebenenabstandes d_{100} , dem Mesoporenvolumen v_p und der Dichte des Wandmaterials ρ_w erhält man aus einer rein geometrischen

Betrachtung für die Porenweite:

$$w_d = \sqrt{\frac{8}{\sqrt{3} \pi}} d_{100} \sqrt{\frac{\rho_w v_p}{1 + \rho_w v_p}} \quad (2.4)$$

Ein Vergleich der so erhaltenen Porenweiten mit den relativen Drücken der Stickstoffadsorption führte zu einem zusätzlichen Korrekturterm von 0,3 nm. Damit erhält man die Porenweite r_P aus der Beziehung $r_P = r_K + t_a + 0,3nm$. Dieser Formalismus führt in der vorliegenden Arbeit bei sehr weitporigen SBA-15 Materialien (PS-G) allerdings zu Werten für die Porenweite, die im Widerspruch zu den vorhandenen Röntgendaten stehen, so daß diese Gleichung nur in dem sehr begrenzten Bereich, in dem sie an gemessenen Isothermen angepaßt wurde ($w = 3$ bis 6 nm), sinnvolle Ergebnisse liefert.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß es gerade im Hinblick auf die neuen geordneten mesoporösen Materialien keine einheitliche Methode zur Ermittlung einer korrekten Porenweite gibt. Entscheidend für die Angabe der Porenweite ist auf jeden Fall das zur Bestimmung zugrunde liegende Modell. Ohne Angabe des benutzten Modells ist eine Angabe der Porenweite wenig aussagekräftig. Alle in dieser Arbeit verwendeten Porenweiten sind nach dem Modell von Dollimore &

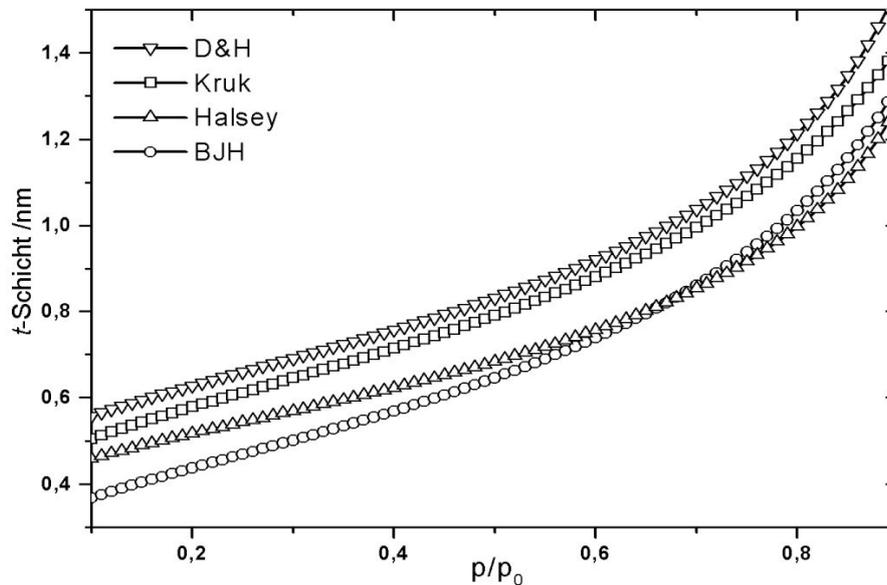


Abbildung 2.9.: Vergleich der unterschiedlichen t -Schichtmodelle: Schichtdicken in Abhängigkeit vom relativen Druck. Es zeigt sich ein Unterschied von ca. 0,2 nm über den gesamten Druckbereich zwischen maximaler und minimaler Schichtdicke.

Heal aus dem *Adsorptionsast* der N_2 -Isothermen bestimmt. Für die verwendeten Materialien liefert dieses Modell die realistischsten Werte der Porenweite im Vergleich zu den geometrischen Parametern, wie sie aus der Röntgenbeugung und Elektronenmikroskopie erhalten werden. Der *Desorptionsast* der Isothermen ist nicht geeignet zur Bestimmung von Porenweiten, da er für Porenweiten von 4 - 5 nm eine Unstetigkeit aufweist, d.h. für unterschiedliche Adsorptionsäste ist der Desorptionsast der Isothermen absolut identisch. Unterhalb einer Porenweite von ca. 3 nm geben alle Modelle zu weite Porenweitenverteilungen, da Stickstoff bei 77 K in solch engen Poren *überkritisch* ist, d.h. auch einheitliche Poren würden keine steile Isotherme geben (siehe Kapitel 3).

spezifisches Porenvolumen v_p

Bei Sorptionsisothermen, die oberhalb der Porenkondensationsstufe eine konstante Beladung zeigen, kann das spezifische Porenvolumen direkt aus der Stickstoff-Isotherme bei einem relativen Druck nahe 1 bestimmt werden. Über einen sogenannten *conversion factor* (mit $\rho(liq.N_2) = 808,6 kg/m^3$ ist dieser $1,5468 \times 10^{-3}$) kann die adsorbierte Gasmenge in ein Flüssigkeitsvolumen umgerechnet werden.

$$v_p/cm^3/g = v_p(STP) \times 1,5468 \times 10^{-3} \quad (2.5)$$

In der Regel erhält man damit für verschiedene Fluide ein gut übereinstimmendes Porenvolumen. Bei dem Auftreten von Mikroporen können allerdings erhebliche Differenzen in Abhängigkeit von der Molekülgröße des Fluides auftreten ([Rouq99] S.197). Eine dem spezifischen Porenvolumen v_p äquivalente Angabe ist die Porosität ε . Sie ist definiert als:

$$\varepsilon = \frac{v_p}{v_p + v^s} \quad (2.6)$$

mit dem spezifischen Volumen des Festkörpers v^s . Mit einer mittleren Dichte von $2,2 g/cm^3$ für das Silikat-Gerüst der synthetisierten Materialien (s.u.) ergeben sich damit Porositäten von $\varepsilon = 0,52$ für ein Porenvolumen von $V_p = 0,5 cm^3/g$, $\varepsilon = 0,69$ für $v_p = 1 cm^3/g$ und $\varepsilon = 0,76$ für $v_p = 1,5 cm^3/g$.

2.4.2. Gerüstichte-Bestimmung

Für die gravimetrische Messung von Adsorptionsisothermen bei erhöhten Gasdichten ist die Gerüstichte der verwendeten mesoporösen Materialien von erheb-

2. Materialien

licher Bedeutung zur Ermittlung des Auftriebes der Probe im Meßgas. Messungen der Gerüstdichte der hier hergestellten Materialien wurden von M. Thommes (Fa. Quantachrome/Odelshausen) und von D. Engke, Universität Halle (Ultrapyknometer, Micromeritics) an normalen und modifizierten Materialien durchgeführt. In beiden Fällen wurde die Gerüstdichte durch die Verdrängung von Helium durch das Gerüstmaterial bestimmt.

Die mit dieser Methode erhaltenen Gerüstdichten sind in Tabelle 2.5 zusammengefaßt. Generell wurden für die MCM-41 Materialien ($\rho_w=2,30 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$) etwas höhere Dichten gefunden als für die SBA-15 Materialien ($\rho_w=2,16 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$). Dieser Unterschied kann vielleicht damit zusammenhängen, daß SBA-15 Materialien im Vergleich zu den MCM-41 Materialien dickere Porenwände besitzen, da durch die dünnen Wände des MCM-41 keine nicht dichte Struktur gebildet werden kann.

Für je eine mit HMDS beschichtete Probe von MCM-41 und SBA-15 wurde eine Dichte von ca. $1,86 \text{ g/cm}^3$ gefunden (PLU-B/HMDS: $1,8615 \text{ g/cm}^3$ und C14A/HMDS: $1,8620 \text{ g/cm}^3$). Die Dichte der beschichteten Materialien hängt direkt von der Größe und chemischen Natur der Oberfläche der unbehandelten Materialien ab. Da die Oberfläche von unbehandelten Silika-Materialien einheitlich mit Hydroxyl-Gruppen besetzt ist, die alle frei zugänglich sind [Land97], wird das Gerüstmaterial mit einer definierten Schicht geringerer Dichte (Trimethylsilyl) versehen. Bei gleich großer Oberfläche, wie im Fall von PLU-B ($840 \text{ m}^2/\text{g}$ und C14A ($856 \text{ m}^2/\text{g}$), sollte sich unabhängig von der Porenweite auch eine gleiche Dichte bei den beschichteten Materialien ergeben. Da alle synthetisierten Mate-

Tabelle 2.5.: Gerüstdichten nicht beschichteter und beschichteter Proben, $w(D\&H)$: Porenweite; ρ_w : Gerüstdichte; δ_{ρ_w} : Standardabweichung.

	$w(D\&H)$	ρ_w	δ_{ρ_w}
	nm	g/cm^3	g/cm^3
C14A	2,9	2,3408	0,0031
BG16C	3,3	2,2486	0,0037
PLU-B	8,6	2,1542	0,0072
PLU-E (1. Messung)	9,4	2,1941	0,0022
PLU-E (2. Messung)	9,4	2,1544	0,0042
SO-B	11,0	2,1523	0,0144
C14A-HMDS	2,4	1,8620	0,0030
PLU-B-HMDS		1,8615	0,0029

rialien erstaunlicherweise eine recht ähnliche spezifische Oberfläche von ca. $850 \text{ m}^2/\text{g}$ mit Abweichungen von nur $\pm 20\%$ haben, können also diese beiden Werte als mittlere Dichte der mit HMDS beschichteten Proben angenommen werden.

2.4.3. Elektronenmikroskopie

Eine wichtige Charakterisierungsmethode, gerade im Bezug auf die geordneten mesoporösen Materialien, ist die Elektronenmikroskopie. Dabei liefert die Transmissionselektronenmikroskopie direkte Abbildungen der Poren und deren Anordnung zueinander (z.B. [Zhou98]) und die Rasterelektronenmikroskopie direkte Abbildungen der Partikeloberflächen (z.B. [Schü98]), so daß Korn- und Domänengrößen und Porenlänge abgeschätzt werden können.

Die in dieser Arbeit gezeigten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM) wurden mit einem hochauflösenden Feldemissionsmikroskop (S4000, Hitachi) an der TU Berlin (U. Gernert/Zelmi) gemacht. Die feinpulvrigen Proben wurden direkt auf eine selbstklebende Kohlenstoffolie gestreut und ohne weitere Vorbehandlung (sputtern) in den Probenraum des Mikroskops gebracht. Bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und 20 kV konnten so Bilder mit bis zu 300.000-facher Vergrößerung erhalten werden.

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (TEM) von drei Proben (BG16C, PLX-A und PLX-D) und die dafür notwendige Probenvorbereitung wurden von M. Dreja (Henkel KGAA, Düsseldorf) zur Verfügung gestellt. Die pulverförmigen Proben wurden in einem Kunstharz (Agar 100-Kit, Plano) eingebettet, mit einem Ultramikrotom zu dünnen Scheibchen (einige 10 nm) geschnitten und auf Kupfer-Grids abgelegt. Die Aufnahmen wurden mit einem CM 12 Gerät (Philips) mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV aufgenommen.

In Abbildung 2.10 sind TEM-Aufnahmen je einer MCM-41 und einer SBA-15 Probe zusammengefaßt. Die Bilder zeigen jeweils Schnitte senkrecht zur Porenachse, so daß die wabenartigen Muster der hexagonal angeordneten Poren zu erkennen sind. Die aus der Aufnahme abgeschätzte Porenweite von 3 nm stimmt mit der aus der Gasadsorption erhaltenen von 3,3 nm gut überein. Die beiden unteren Bilder der Abb.: 2.10 zeigen die Porenstruktur der SBA-15 Probe. Deutlich erkennbar sind die sehr viel dickeren Porenwände im Vergleich zu der MCM-41 Probe. Genaue Bestimmungen der Porenwanddicke und der Porenweite sind mit dieser Methode aber nicht möglich, da die Dicke der durchstrahlten Probe sehr

2. Materialien

viel größer als die Porenweite ist. Bei einer leichten Kippung der Porenachse gegen den Elektronenstrahl erscheint eine zu dicke Porenwand.

In Abbildung 2.11 sind REM-Aufnahmen zweier MCM-41 Proben zusammengefaßt. Die hochaufgelösten Bilder a) und b) zeigen die Morphologie des Materials. Es lassen sich teilweise hexagonale Querschnitte erkennen, die auf die regelmäßige Anordnung der Poren in dieser Ebene zurückzuführen sind. In diesem Fall entspricht die Domänengröße der geordneten Bereiche somit dem Querschnitt der Teilchen (bis zu $1\ \mu\text{m}$), was bedeutet, daß ca. 50.000 Poren parallel

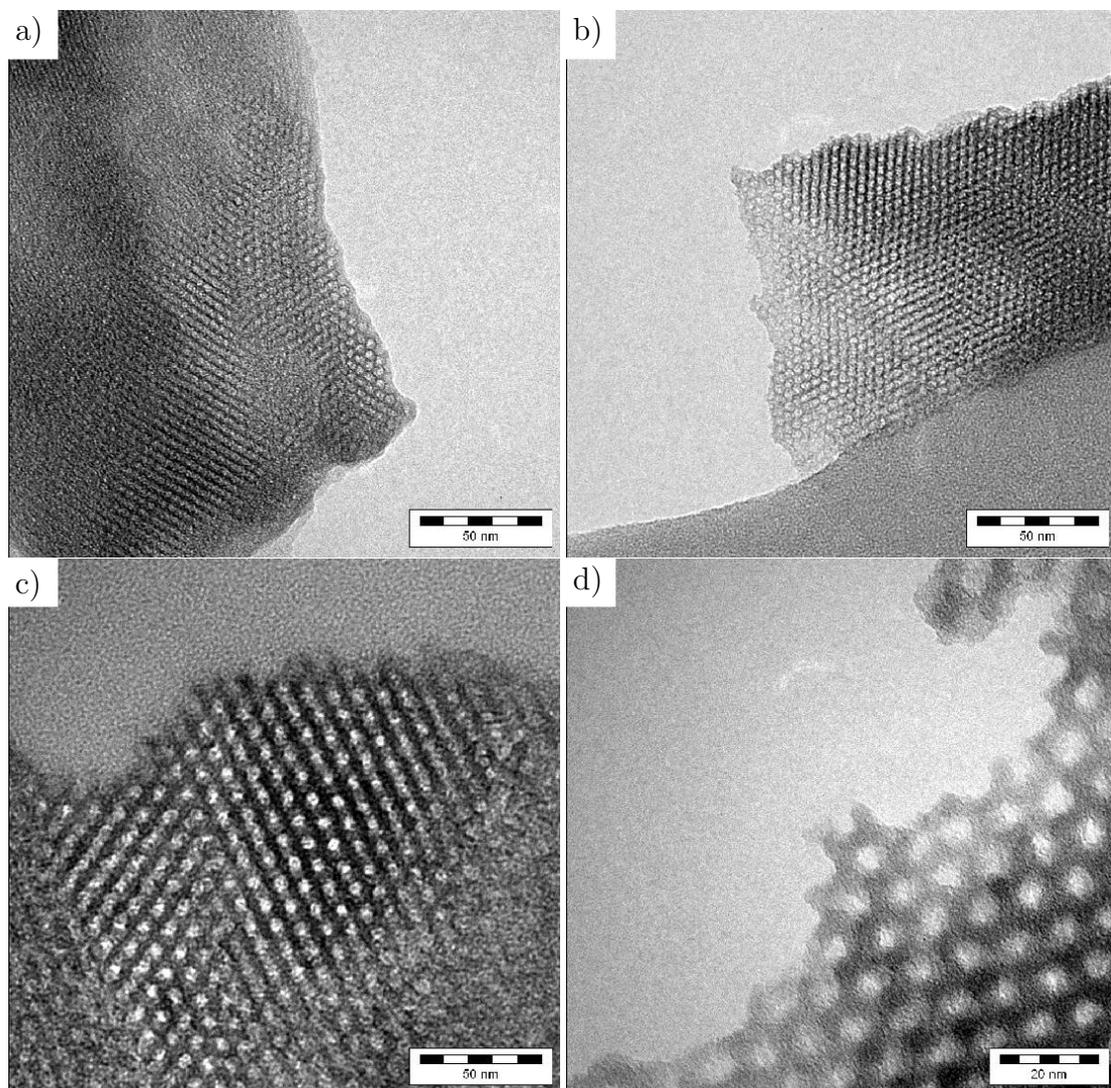


Abbildung 2.10.: TEM Abbildungen einer MCM-41 Probe (BG16C) (Abb. a) und b)) und einer SBA-15 Probe (PLX-A) (Abb. c) und d)).

gebündelt verlaufen. Aus den unteren beiden Abbildungen lässt sich die Länge der Poren abschätzen, man kann mehrere μm lange 2D-Kristallite erkennen, die nur schwach gekrümmt an der Kohlenstoffolie haften.

In Abbildung 2.12 sind vier REM-Aufnahmen einer SBA-15 Probe gezeigt, die fortlaufend von a) nach d) einen Zoom zeigen, wobei jeweils ein vergrößerter Ausschnitt der vorherigen Abbildung dargestellt ist. Bild a) zeigt eine Übersicht, man kann auch hier längliche nadelartige Gebilde mit mehreren μm Länge erkennen. Bild b) zeigt einige solcher *Kristallite* etwas größer, es lässt sich wiederum

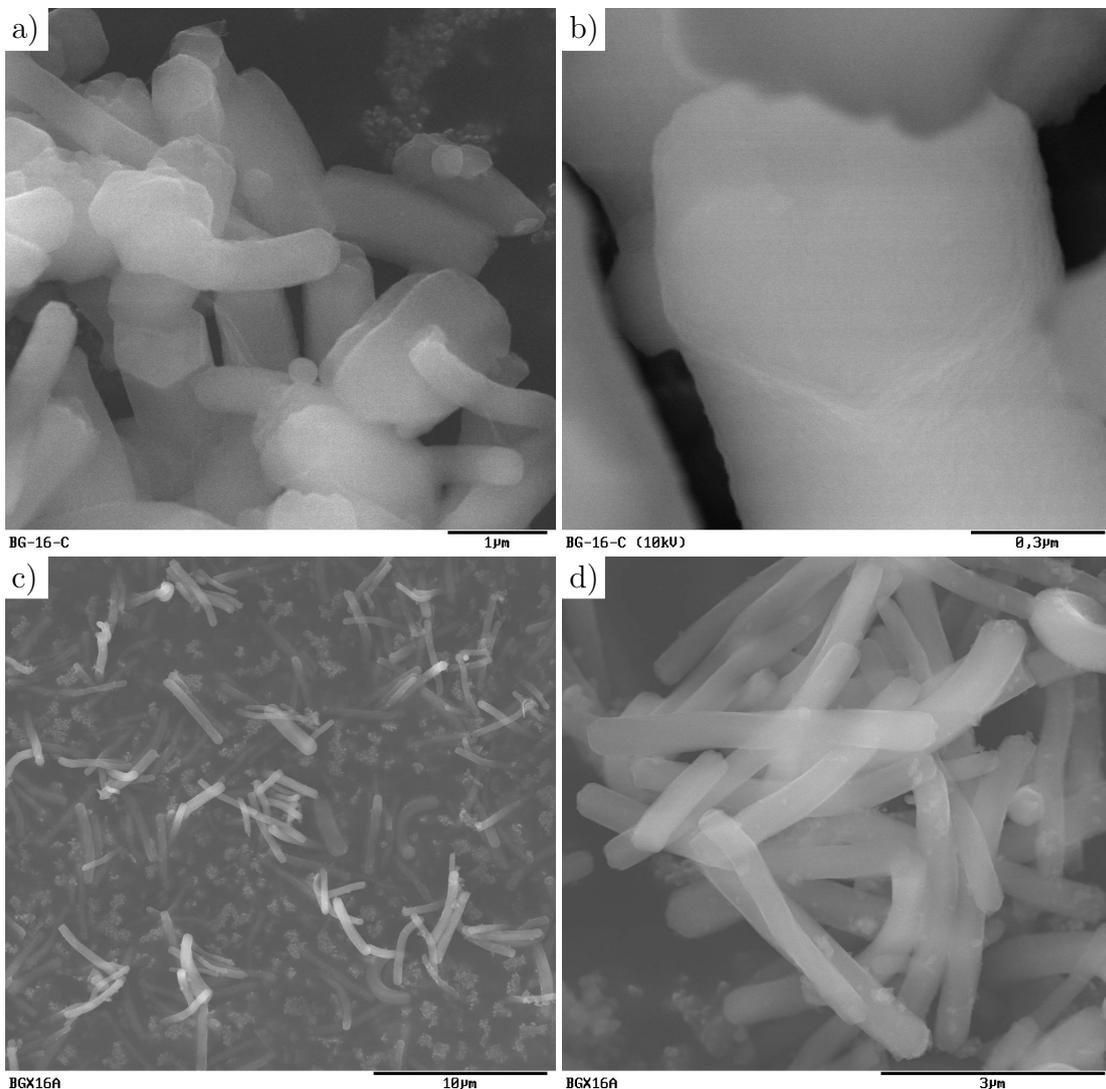


Abbildung 2.11.: REM Abbildungen zweier MCM-41 Proben (BG16C a) und b), BGX16A c) und d)).

2. Materialien

ein hexagonaler Querschnitte der Partikel erkennen und glatte Flächen an der Außenwand, die in Bild c) einen streifenartigen Verlauf senkrecht zur hexagonalen Querschnittsfläche zeigen. In Bild d) sind schließlich in der oberen Ecke einige Porenöffnungen mit hexagonaler Anordnung zu sehen. Die Domänengröße der geordneten Bereiche entspricht auch hier der gesamten Querschnittsfläche der Teilchen und beträgt in diesem Fall ca. $0,5 \mu\text{m}$, so daß ca. 2000 Poren parallel gebündelt verlaufen. Infolge der größeren Porenweite im Vergleich zum MCM-41 sind hier also bei gleicher Korngröße deutlich weniger Poren parallel angeordnet.

Neben der Domänengröße läßt sich auch hier die Porenlänge abschätzen. Es

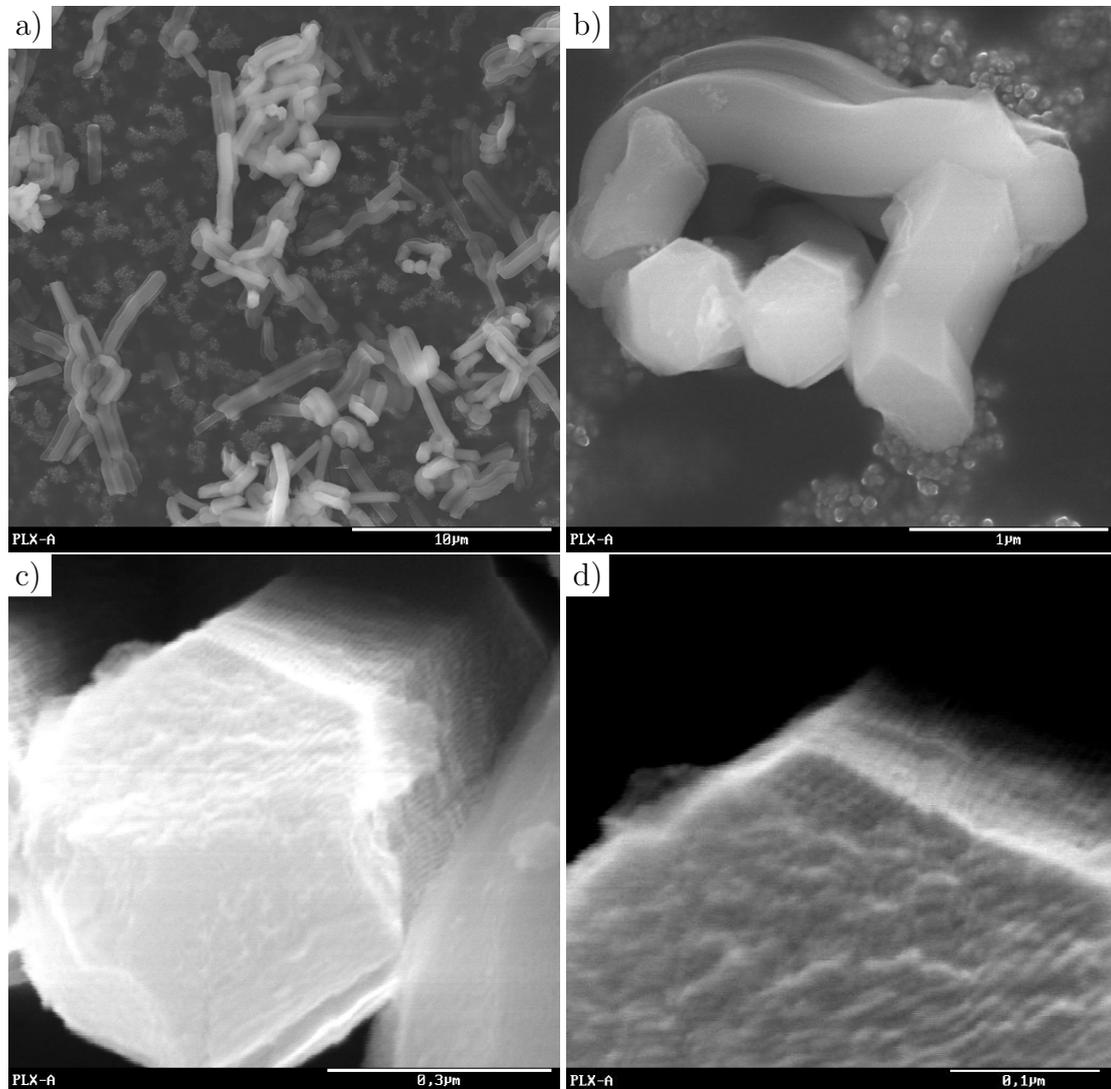


Abbildung 2.12.: REM Abbildungen einer SBA-15 Probe (PLX-A).

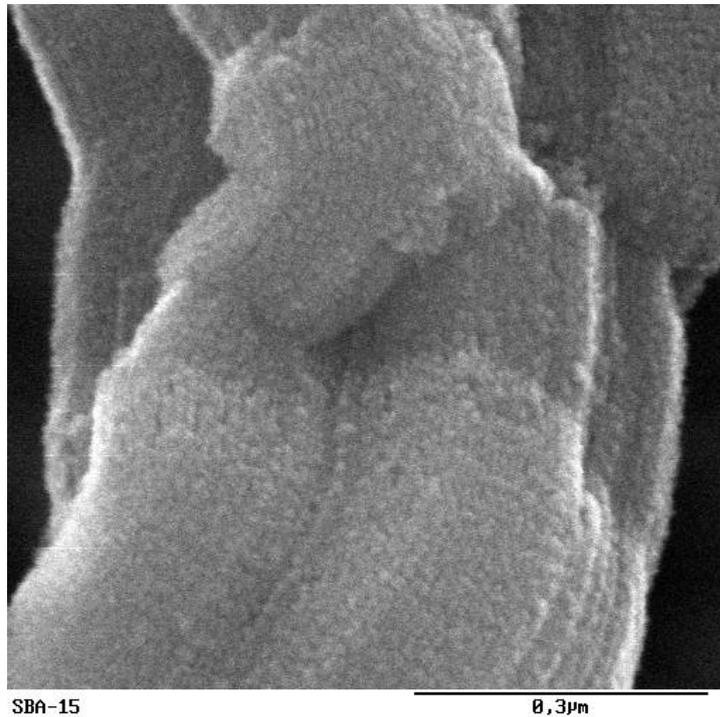


Abbildung 2.13.: REM-Aufnahme einer gesputterten SBA-15 Probe, man kann die auf der Oberfläche abgeschiedenen Metallpartikel erkennen, die durch ihre streifenförmige Anordnung auf eine Strukturierung der Oberfläche schließen lassen.

ist anzunehmen, daß die Poren in den Bereichen der Kristallite ohne Knick oder starker Krümmung durchgehend verlaufen, und somit die Porenlänge im μm -Bereich liegt. Einen eindeutigen Nachweis der Struktur der äußeren Oberfläche der Partikel kann die REM nicht erbringen, da die bildgebenden Sekundärelektronen auch aus tieferliegenden Materialsichten stammen können und somit die in Bild 2.12 c) und d) erkennbaren Streifen nicht eindeutig gedeutet werden können. Die in Abbildung 2.13 dargestellte Aufnahme zeigt eine gesputterte Probe (auf der Oberfläche abgeschiedener Metaldampf). Hier kann die Anordnung des abgeschiedenen Metalls, das ein gleiches Streifenmuster wie Bild 2.12 c) zeigt, ein Hinweis darauf sein, daß auch die äußere Oberfläche der Kristallite durch die Anlagerung von Mizellen, die nicht vollständig von ortho-Silikat umgeben sind, während der Synthese strukturiert wird.

2.4.4. Röntgendiffraktometrie

Eine Besonderheit der geordneten mesoporösen Substanzen gegenüber ungeordneten Materialien ist die Möglichkeit der Charakterisierung durch Röntgendiffraktometrie. Dabei ist hervorzuheben, daß die Materialien auf atomarer Ebene amorph sind und die beobachtbaren Bragg-Reflexe von der vorhandenen Überstruktur erzeugt werden.

Die Röntgendiffraktogramme wurden mit einer Kratky-Kamera aufgenommen, die für Streuuntersuchung im Kleinwinkelbereich konstruiert ist. Dies ist speziell bei den weitporigen SBA-15 Materialien von Vorteil, da dort wegen der großen Netzebenenabstände der erste Bragg-Reflex bei Winkeln von $2\Theta < 1^\circ$ auftritt. Für die Untersuchung wurden die feinpulvrigen Materialien leicht gemörsert und in Mark-Röhrchen mit 1 mm Innendurchmesser eingefüllt. Die verwendete CuK_α -Strahlung wurde durch eine Nickel-Folie monochromatisiert und vor den

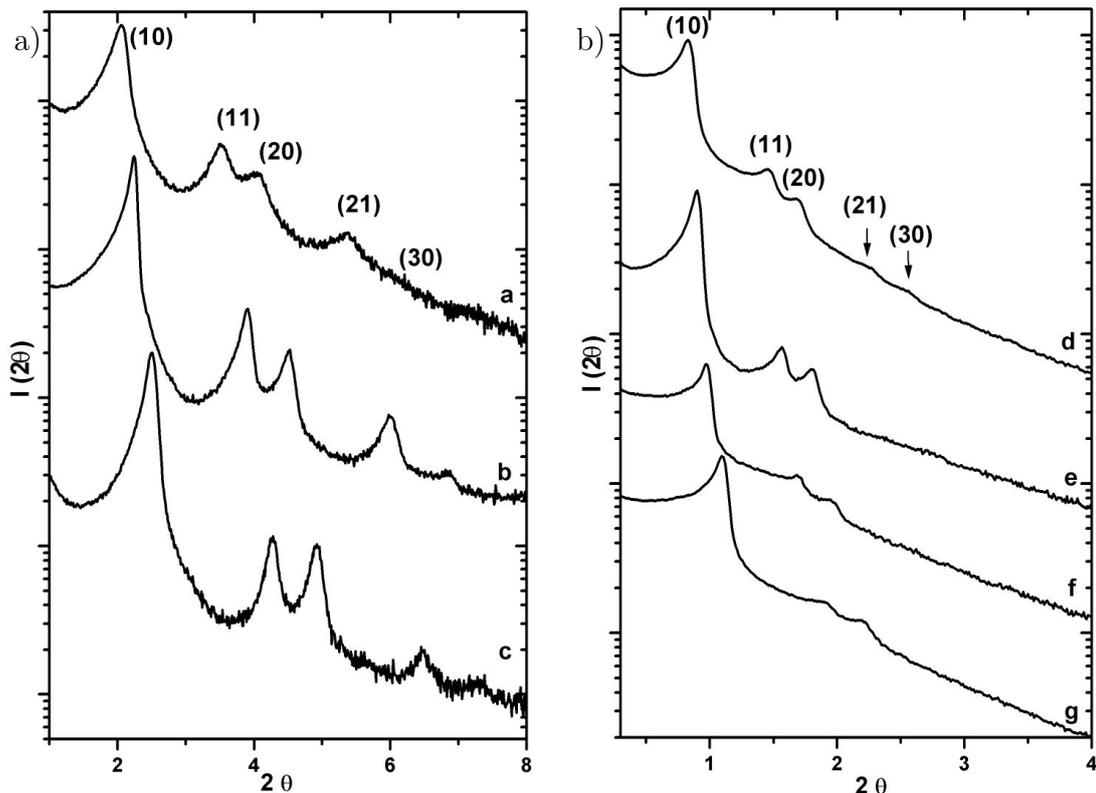


Abbildung 2.14.: Röntgendiffraktogramme einiger a) MCM-41 (a BGX18A, b BGX16C(25), c BG14A) und b) SBA-15 Proben (d PS-G, e PLU-E, f TS-C, g TS-B). In den einzelnen Abbildungen sind die Diffraktogramme gegeneinander verschoben.

Probenhalter wurde eine Bleiblende geschoben, so daß nur ca. 2 mm des Röhrchens im Strahl lagen. Die Blende bewirkt eine gewisse *Entschmierung* der Streukurve, so daß die auftretenden Bragg-Reflexe deutlicher zu beobachten sind.

In Abbildung 2.14 sind Röntgendiffraktogramme einiger ausgewählter Proben gezeigt. In Bild (a) sind Diffraktogramme von drei MCM-41 Proben dargestellt, die mit C_{14} TAB, C_{16} TAB bzw. C_{18} TAB als Templatmolekül hergestellt wurden (siehe Tab. 2.1). Man kann deutlich je fünf Bragg-Reflexe erkennen, die einem hexagonalen 2-dimensionalen Gitter zugeordnet werden können. Mit zunehmender Länge der Alkylketten wird auch der Netzebenenabstand größer. Mit C_{16} TAB templatierte Proben zeigen dabei die am deutlichsten ausgeprägten Diffraktogramme. Bei der Verwendung von C_{12} TAB als Templat kann man im Diffraktogramm nur noch drei Reflexe beobachten, bei C_{10} TAB zeigt sich nur noch ein breiter Korrelationspeak, aus dem somit nicht mehr auf eine hexagonale Ordnung geschlossen werden kann. In Bild 2.14 (b) sind die Diffraktogramme einiger SBA-15 Proben dargestellt. Bei einigen gut geordneten Proben lassen sich auch hier fünf Bragg-Reflexe erkennen, die hexagonal zugeordnet werden können. Die etwas schwächeren Intensitäten der Peaks lassen sich zum einen mit der geringeren Domänengröße begründen (siehe Abschnitt 2.4.3), da diese bei gleicher Kristallitgröße nur ca. ein Viertel der Poren enthalten. Zum anderen ist die geringere Intensität mit der etwas rauheren Oberfläche bei den SBA-15 Materialien zu begründen (Abschnitt 2.4.5, Abb. 2.17 und Abb. 2.18). Des weiteren hat auch noch die Verteilung der Materie in der Elementarzelle einen Einfluß auf die Intensitäten der einzelnen Bragg-Reflexe (siehe Kapitel 5).

2.4.5. Kernspinresonanz

Eine wichtige Charakterisierungsmethode bezüglich der Modifizierung der Porenoberflächen mit organischen Reagenzien und der Struktur der Porenwände ist die Festkörper-NMR-Spektroskopie. Mit Hilfe der ^{29}Si -NMR läßt sich die Koordination der Si-Atome in den Porenwänden bestimmen. Durch ^1H -NMR lassen sich die Hydroxyl-Gruppen und die organischen Reste, die durch Austausch der Oberflächen Hydroxyl-Gruppen an die Porenwände gebunden wurden, nachweisen und der Grad der Umsetzung der Hydroxyl-Gruppen mit siliziumorganischen Verbindungen abschätzen. Bei Untersuchungen zur Dynamik von Pyridin-Molekülen in den Porensystemen läßt sich eine Aussage über die Oberflächenbeschaffenheit

der Porenwände machen. Alle NMR-Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Limbach/Buntkowsky (FU Berlin) mit einem MSL300 Festkörper-NMR (Bruker) durchgeführt [Geda01].

¹H-NMR

In Abbildung 2.15 sind die ¹H-NMR-Spektren einer mit unterschiedlichen Reagenzien behandelten SBA-15 Probe zu sehen. Die einzelnen Spektren zeigen bei einer MAS-Frequenz von 11 kHz eine recht gute Auflösung der unterschiedlichen Protonen. Das obere Spektrum in Abb. 2.15 a) zeigt das unbehandelte Ausgangsmaterial, die chemische Verschiebung der Hydroxyl-Protonen beträgt ca. 1,8 ppm. Das obere Spektrum in Abbildung 2.15 b) zeigt die mit HMDS behandelte Probe. Hier ist kein Peak bei 1,8 ppm vorhanden, dafür aber ein großes Signal bei -0,2 ppm, welches den Protonen der Trimethylsilyl-Gruppe zuzuordnen ist. Es hat somit eine praktisch vollständige Umsetzung der Hydroxyl-Gruppen stattgefunden. Bei allen anderen Spektren sind neben den Protonen der Alkyl-Gruppen auch noch Hydroxyl-Protonen zu erkennen, wobei man feststellen kann, daß Monochlorsilane eine bessere Umsetzung ergeben als Dichlorsilane, und diese wiederum besser als Trichlorsilane reagieren.

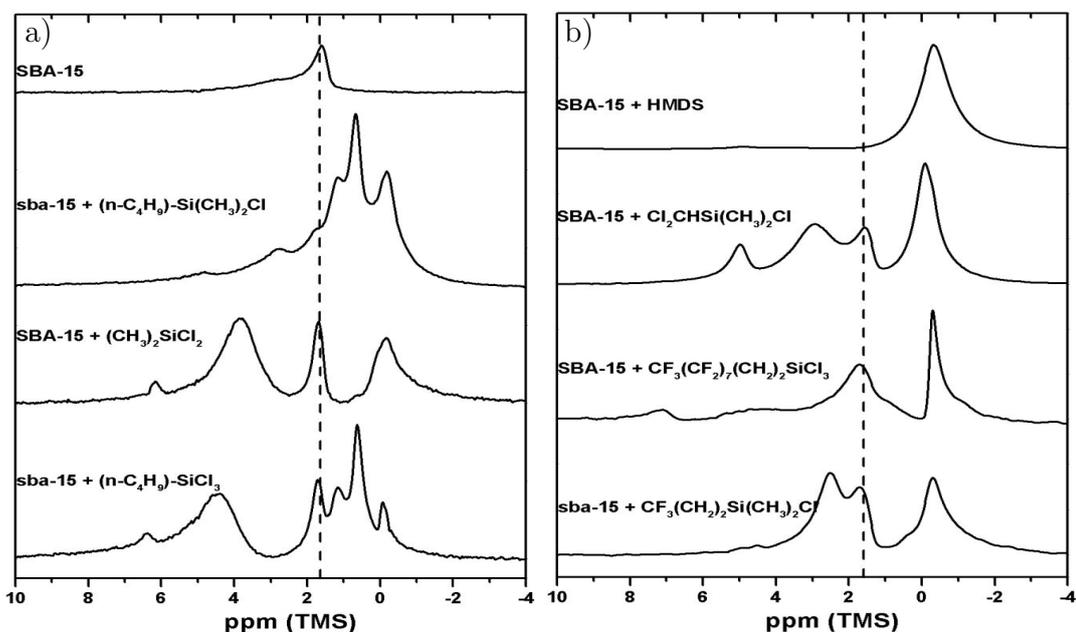


Abbildung 2.15.: ¹H-MAS-Spektren unterschiedlich modifizierter SBA-15 Probe, es sind deutlich die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der jeweiligen Protonen zu erkennen. Die senkrechten gestrichelten Linien markieren die Position der Silanollinie.

²⁹Si-NMR

In Abbildung 2.16 sind ²⁹Si-NMR Spektren des Silikat-Gerüsts von MCM-41 und SBA-15 gezeigt. Die Bezeichnungen Q², Q³ und Q⁴ [Melo99] zeigen dabei die Koordinierung der Silizium-Atome an. Q⁴ steht für Silizium-Atome, die über Sauerstoff-Atome mit vier weiteren Silizium-Atomen verbunden sind, d.h. diese Atome befinden sich mitten in der Silikat-Wand. Q³-Atome besitzen eine Hydroxyl-Gruppe und liegen damit an der Porenwand. Q²-Atome besitzen zwei Hydroxyl-Gruppen und können somit nicht in einer ebenen Porenwand liegen, sondern müssen am Rand von Stufen innerhalb der Porenwand liegen (siehe auch Abb.2.18 b)). Für ein Silika-Material mit einer vollständig mit Hydroxyl-Gruppen bedeckten Oberfläche und ebenen Porenwänden würde man nur Q³ und Q⁴ Atome erwarten.

Abbildung 2.16 zeigt, daß bei den beiden MCM-41 Proben nur sehr wenige Q²-Atome vorhanden sind, und somit die Porenoberfläche der Proben vergleichsweise glatt sein muß. Bei der SBA-15 Probe hingegen sieht man einen deutlich höheren Anteil an Q²-Atomen und kann damit auch auf eine unebene Porenober-

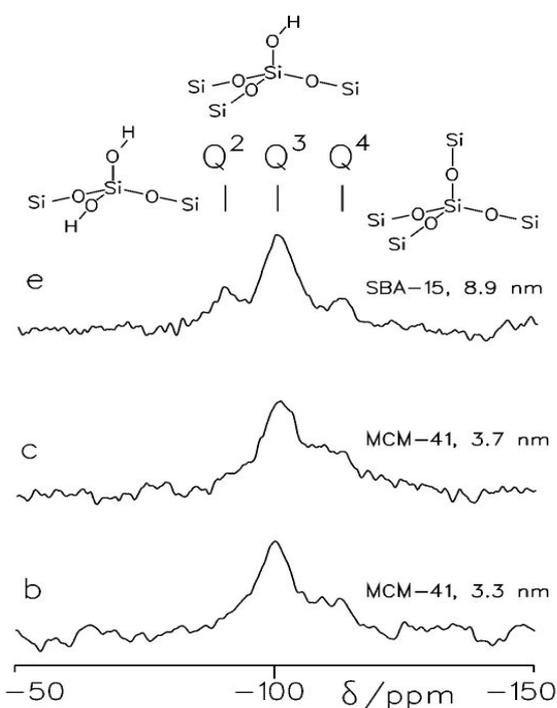


Abbildung 2.16.: Festkörper $\{^1H\}$ -²⁹Si CP/MAS Spektren zweier (MCM-41) Proben und einer (SBA-15) Probe bei Raumtemperatur.

fläche schließen. Die Intensitäten der einzelnen Peaks sind allerdings nicht direkt proportional zur Zahl der vorhandenen Atome, so daß sich keine direkte Aussage zu den prozentualen Verteilung der Silizium-Atome machen läßt.

¹⁵N-NMR (Dynamik von Pyridin)

Auch aus ¹⁵N-NMR-Messungen zur Dynamik von an der Porenoberfläche adsorbierten Pyridinmolekülen kann auf die Beschaffenheit der Porenoberfläche geschlossen werden [Shen01].

Pyridin-Moleküle werden an die Oberfläche über Wasserstoffbrücken (Si-O-H···N(Py)) gebunden. Die Orientierung wird durch die N-H-Wasserstoffbrücke bestimmt, die sich zwischen den Hydroxylgruppen der Oberflächen und dem Ringstickstoff des Pyridins ausbilden. Wie in Abbildung 2.17 (a) dargestellt, können die Pyridin-OH-Wasserstoffbrücken auf einer glatten Oberfläche nur einen eingeschränkten Winkelbereich zur Oberflächennormalen einnehmen. Wenn die Oberfläche rauh ist und Siliziumoxid-Inseln oder Stufen auftreten (siehe Abb. 2.18 (b)), können die an eine der beiden Hydroxylgruppen der Q²-Siliziumatome gebundenen Pyridinmoleküle praktisch parallel zur Oberfläche liegen und damit

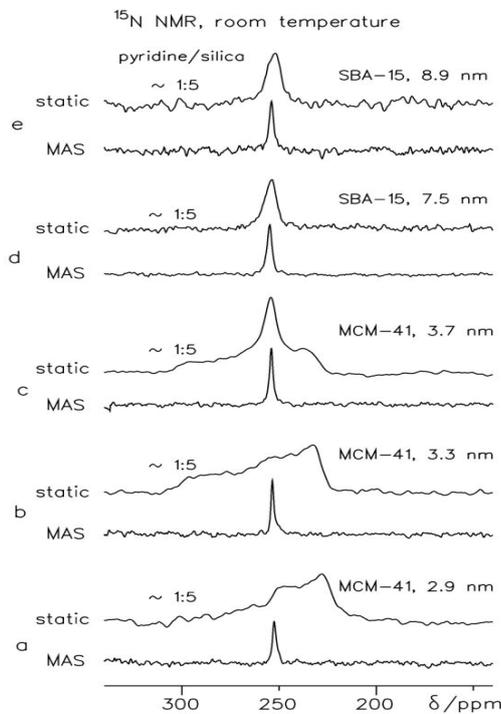


Abbildung 2.17.: ¹⁵N-NMR von Pyridin in Mesoporen: Isotrope chemische Verschiebung in SBA-15 Materialien, anisotrope chemische Verschiebung in MCM-41 Materialien

alle Raumwinkel einnehmen.

Wenn das Pyridinmolekül auf der Oberfläche sämtliche Orientierungen annehmen kann, ist die chemische Verschiebung des ^{15}N -Kerns im Mittel isotrop, so daß das statische NMR-Spektrum einen symmetrischen Peak zeigt. Im Gegensatz dazu ist die chemische Verschiebung von adsorbierten Molekülen anisotrop, wenn diese nicht jede Richtung einnehmen können. Im statischen Spektrum ist in diesem Fall ein unsymmetrischer Peak zu sehen.

Die Spektren einiger SBA-15 und MCM-41 Proben sind in Abbildung 2.17 gezeigt. Die isotrope Verteilung der beiden oberen Spektren gehören zu SBA-15 Proben, hier liegt dementsprechend eine raue Porenwand vor. Die drei unteren Spektren von MCM-41 zeigen eine deutliche Anisotropie und besitzen damit auch eine relativ ebene Porenwand, die allerdings bei der mittleren Probe (mit C_{18}TAB templatiert) nicht mehr ideal ist, da neben dem anisotropen auch ein isotroper Anteil in dem auftretenden Peak beobachtet werden kann.

Diese Beschreibung der Oberfläche wird auch durch die ^{29}Si -NMR Messungen des vorangegangenen Absatzes bestätigt, die nur bei den SBA-15 Proben

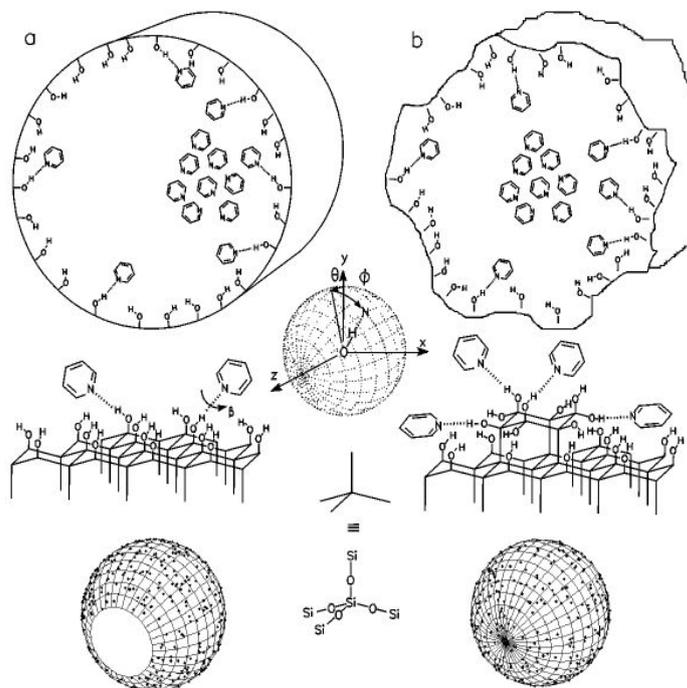


Abbildung 2.18.: Orientierung der Pyridinmoleküle an einer ebenen Porenwand a) (MCM-41) und an einer rauhen Porenwand b) (SBA-15).

einen deutlichen Q²-Silizium Peak zeigten. Dies bestätigt, daß die ¹⁵N-NMR eine gute Meßmethode zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit in mesoporösen Silikaten ist.

2.4.6. Thermogravimetrie

Eine für die Handhabung von beschichteten Materialien (z. B. Ausheizen) wichtige Eigenschaft ist die thermische Stabilität der Beschichtung. Mit einer in der Arbeitsgruppe Schöllhorn (TU Berlin) verfügbaren Simultanen Thermoanalysenapparatur STA 409 (Netzsch) wurde der Gewichtsverlust einer mit HMDS beschichtete SBA-15 Probe in normaler Luft und unter Schutzgas in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die TG-Messungen (Abb. 2.19) zeigen eine erstaunliche Temperaturstabilität der mit HMDS beschichteten Probe. Unter normaler Atmosphäre (Luft) beginnt eine Zersetzung erst über 300 °C und die Oxidation der organischen Gruppen findet bei über 400 °C statt. Unter Argon-Atmosphäre verläuft die Meßkurve bis 300 °C fast identisch mit der Luft-Messung. Darüber erfolgt bis ca. 500 °C eine deutlich schwächere Gewichtsabnahme als in Luft, und erst bei einer Temperatur von 650 °C zeigt ein Knick in der Meßkurve die vollständige Zersetzung der Trimethylsilyl-Schicht an.

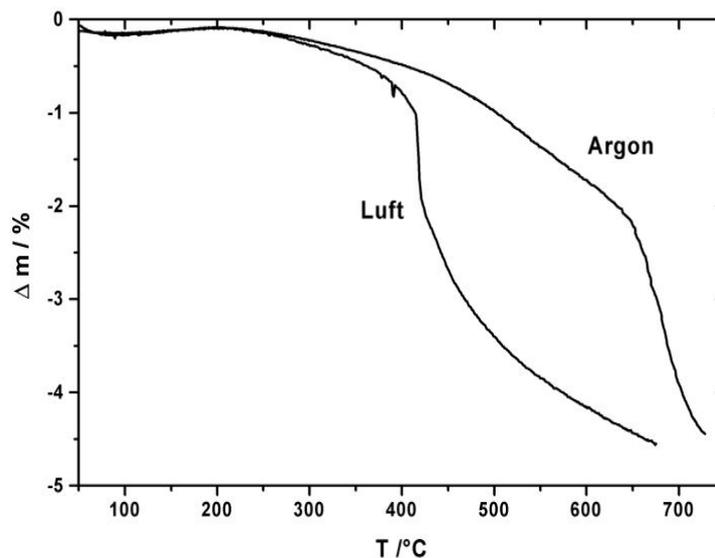


Abbildung 2.19.: Thermogravimetrische Meßkurven einer mit HMDS beschichteten SBA-15 Probe in Luft und in einer Argon-Atmosphäre.

2.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Synthese geordneter mesoporöser Silika-Materialien mit hexagonal geordneten Zylinderporen und Porenweiten von 2 nm bis 10 nm (MCM-41 und SBA-15) vorgestellt. Die MCM-41 Materialien wurden nach einer Synthese von Grün et al. [Grün97] mit kationischen Tensiden hergestellt, die SBA-15 Materialien nach einer Synthese von Zhao et al. [Zhao98] unter Verwendung von PEO-PPO-PEO-Triblock-Copolymeren (Pluronic). Die Porenoberfläche dieser Materialien wurde mit Silazanen und Chlorsilanen chemisch modifiziert. Dabei wurden Materialien erhalten, die statt der vollständig hydroxylierten Porenoberfläche in den nativen Materialien, eine vollständig methylierte Oberfläche (nach der Behandlung mit HMDS) aufwiesen. Neben den Materialien mit methylierter Oberfläche wurde auch ein Material mit einer annähernd perfluorierten Alkanoberfläche hergestellt (siehe Abb. 2.15 b)).

Die Materialien wurden mit unterschiedlichen Methoden charakterisiert. Durch Stickstoffadsorption konnte die Porenweitenverteilung und BET-Oberfläche der synthetisierten Materialien ermittelt werden. Mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung konnte die hexagonale Anordnung der Zylinderporen in den MCM-41 und SBA-15 Proben nachgewiesen werden und die Elektronenmikroskopie (REM und TEM) ermöglichte Aussagen über Porenlänge und Domänengröße der hexagonal geordneten Bereiche zu machen. Bei den beschichteten Proben konnte mit der Festkörper-NMR der Grad der Beschichtung abgeschätzt werden.

3. Schmelz- und Gefrierverhalten reiner Stoffe in Poren

3.1. Einleitung

Wie schon in Kapitel 1 beschrieben wird, ist das Phasenverhalten von Stoffen, die sich in einer begrenzenden Geometrie befinden, gegenüber der bulk-Substanz verschoben, wobei die Verschiebung des Phasendiagramms in mesoporösen Materialien besonders deutlich ist. Die ersten systematischen Untersuchungen zur Schmelzpunktverschiebung von reinen Stoffen in porösen Materialien wurden Anfang des letzten Jahrhunderts (z.B. [Patr38]) durchgeführt. Dabei wurden anfangs vor allem das Schmelz- und Gefrierverhalten von Wasser untersucht, da dieser Phasenübergang, zumindest im Winter in unseren Breitengraden, für jeden allgegenwärtig ist und auch wirtschaftliche Auswirkungen durch z.B. an Mauerwerken auftretende Frostschäden hat.

In den darauf folgenden Jahrzehnten gab es weitere kalorimetrische Untersuchungen [Hodg60, Anto64, Litv66, Renn76], bei denen die Abhängigkeit verschiedener physikalischer Eigenschaften des Wassers von der Porenweite (wie z.B. Schmelzwärme und Oberflächenspannung) berechnet wurden. Diese Berechnungen wurden unter der Annahme der bekannten Porenweite der untersuchten Substanzen durchgeführt. Schließlich erkannten Brun et al. [Brun77] die Möglichkeit, mit Hilfe der Schmelz- und Gefrierpunktverschiebung von Substanzen in porösen Materialien die Porenweitenverteilung dieser Materialien zu bestimmen. Dieses Verfahren wird als *Thermoporometrie* bezeichnet und als Substanzen werden Wasser und Benzol verwendet.

Speziell das Schmelz-/Gefrierverhalten von Wasser wurde mit den unter-

schiedlichsten Methoden, wie Kalorimetrie [Milt93,Taka97,Hans97], NMR Spektroskopie [Over93] und Neutronen-Kleinwinkelstreuung [Taka97,Bell93,Bake97] untersucht. Die anfänglichen Untersuchungen wurden an Silikagelen und porösen Aluminaten durchgeführt, während bei den späteren Untersuchungen schon das bekannte Vycor-Glas (Corning 7930) zur Verfügung stand. Bei diesen Untersuchungen wurden neben Wasser und Benzol speziell in Vycor auch das Gefrieren von Wasserstoff und Sauerstoff [Soko92,Awsc87,Schin96,Tell83], Edelgasen [Molz93,Dash82,Bitt94] und auch Metallen [Unru93,Char98,Bori97] analysiert. Neben Vycor-Glas, welches nur in einem begrenzten Porenweitenbereich zur Verfügung steht, wurden aber auch systematische Untersuchungen zur Schmelzpunktverschiebung von organischen Fluiden in CPG's (Controlled Pore Glass) [Jack90,91,96,Mu91] durchgeführt, die mit Porenweiten von einigen nm bis zu 1000 nm kommerziell erhältlich sind.

Alle diese experimentellen Untersuchungen von Fluiden in mesoporösen Materialien zeigen eine Verschiebung der Schmelztemperatur zu tieferen Temperaturen. Eine Untersuchung weist aber auch auf die Erhöhung des Schmelzpunktes hin. Kaneko et al. [Kane99] fanden, daß der Schmelz- und Gefrierpunkt von Tetrachlormethan in mikroporösen Aktivkohlen (aktivierten Kohlenstofffasern) zu höheren Temperaturen verschoben ist. Bei dieser DSC-Untersuchung zeigten sich keine Abhängigkeit der Verschiebung von der Porenweite und es wurden nur äußerst geringe Peak-Intensitäten beobachtet. Da es sich bei den Poren in diesen Materialien um Mikroporen handelt, in denen nur wenige Moleküle nebeneinander Platz haben, kann diese Effekte aber auch als Oberflächeneffekt diskutiert werden, der nicht direkt mit der Verschiebung des Schmelzpunktes in Mesoporen vergleichbar ist.

Ein großes Problem bei der Interpretation der meisten Untersuchungen ist allerdings die uneinheitliche Porenform und breite Porenweitenverteilungen der untersuchten mesoporösen Materialien. Bei Untersuchungen an ungeordneten Systemen können die auftretenden Effekte nicht eindeutig interpretiert werden, da nicht zwischen Effekten in einzelnen Poren und Netzwerkeffekten unterschieden werden kann, und auch der Einfluß enger Porenöffnungen auf das Verhalten der Stoffe in den Poren nicht genau beurteilt werden kann.

Erst mit der Synthese von MCM-41 standen Materialien mit einheitlicher Gestalt und bekannter Porenweite zur Verfügung, in denen die beobachtete Effekte auch zugeordnet werden konnten. Die ersten Versuche zum Schmelz-/ Gefrierver-

halten von Wasser in geordneten Porensystemen wurden mit NMR Spektroskopie [Schmi95,Hans96,97] und Röntgendiffraktometrie [Mori97,99] gemacht. Bei den Arbeiten von Schmidt et al. [Schmi95] wurde die Verschiebung des Schmelzpunktes von Eis in verschiedenen MCM-41 Proben mit Porenweiten von 2 bis 4 nm mit Hilfe der NMR Spektroskopie untersucht. Dazu wurde bei mit Wasser gesättigten Proben die Intensität des Protonensignals in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Aus der Ableitung des Intensitätsverlaufs mit der Temperatur konnte somit auch eine Porenweitenverteilung ermittelt werden. Für die Verschiebung des Schmelzpunktes wurde eine modifizierte Gibbs-Thomson Beziehung $\Delta T_m = K/(R - t)$ gefunden, bei der eine Schicht von nicht gefrorenem Wasser der Dicke t an den Porenwänden vom tatsächlichen Porenradius R abgezogen wird, um die Gleichung an die experimentellen Daten anzupassen.

Die gleiche Beziehung wurde auch von Morishige und Kawano [Mori99] bei der Untersuchung des Schmelz-/Gefrierungsverhaltens von Wasser in MCM-41 Proben mit Porenweiten von 2,8 bis 5,8 nm mittels Röntgendiffraktometrie gefunden. Dabei wurde das Auftreten, die Halbwertsbreite und die Verschiebung der Bragg-Peaks von kubischem Eis beobachtet. Die Schicht nicht gefrorenen Wassers ist allen Untersuchungen gemein, ob geordnete oder ungeordnete Materialien. Sie wird im allgemeinen mit einer Schichtdicke von zwei bis drei Lagen Wasser [Over93]

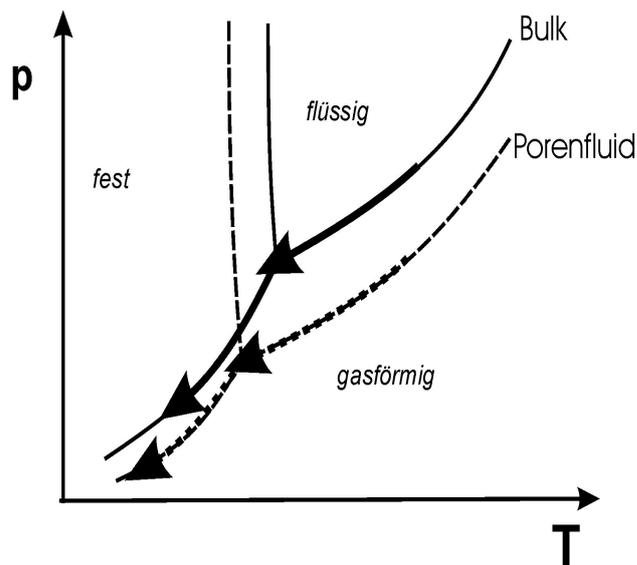


Abbildung 3.1.: Verlauf der DSC-Messungen: in gefüllten Poren mit überschüssigem bulk Fluid folgt der Meßverlauf dem Bulk-Phasendiagramm, in teilweise gefüllten Poren dem Phasendiagramm des Porenfluids.

angenommen und sie zeigt keinen direkten Phasenübergang im NMR Experiment sondern eine abnehmende Magnetisierung bis hinunter zu 120 K.

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zum Schmelz- und Gefrierverhalten von einfachen Fluiden in MCM-41 und SBA-15 Materialien mit Porenweiten von 3 bis 10 nm mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetry (DSC) durchgeführt. Es wurde die Abhängigkeit des Schmelz-/Gefrierpunktes von der Porenweite in vollständig gefüllten Poren und der Einfluß des Füllungsgrades der Poren auf das Gefrierverhalten von Fluiden untersucht. Neben normalem Wasser wurde schweres Wasser speziell zur Untersuchung des Isotopeneffektes und Benzol verwendet. Um den Einfluß der Wechselwirkung zwischen Porenwand und Porenfluid zu untersuchen, wurden außerdem Messungen mit Benzolderivaten (Fluor- und Chlorbenzole) durchgeführt.

Bei den Untersuchungen hängt der Verlauf der Messung von dem Vorhandensein von bulk-Substanz ab. Bei dessen Fehlen folgt die Messung nicht der Dampfdruckkurve der bulk-Substanz sondern der des Porenfluids, die gegenüber dem bulk verschoben ist. Der Verlauf ist noch einmal in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Messungen folgen den jeweiligen Koexistenzlinien und verlaufen genau genommen nicht isobar, da sich sowohl Partialdruck der Substanz als auch der Gesamtdruck in dem Meßbehälter mit der Temperatur ändert.

3.2. Grundlagen

3.2.1. Thermodynamischer Ansatz

Eine einfache thermodynamische Betrachtung für die Schmelzpunktverschiebung in Poren erhält man aus der Anwendung der Gibbs-Thomson Gleichung [Gelb00]. Wenn das gefrorene Porenfluid im Kern der Pore mit einer flüssigen Schicht an den Porenwänden umgeben ist, und das chemische Potential der flüssigen und der festen Phase am Schmelzpunkt gleich ist, ergibt sich für den Betrag der vom Porenradius abhängenden Temperaturverschiebung:

$$\Delta T_m = T_{mb} - T_m = \frac{2 T_{mb}(\gamma_{ws} - \gamma_{wl})v_l}{R \Delta_s h} = \frac{K_{GT}}{R} \quad (3.1)$$

wobei T_{mb} und T_m die Schmelzpunkte des Fluids im bulk bzw. in der Pore, γ_{ws} und γ_{wl} die Oberflächenspannungen Wand-fest und Wand-flüssig, v_l das Molvolumen

der Flüssigkeit, R der Porenradius und $\Delta_{sl}h$ die molare Schmelzwärme sind. Nach Gleichung 3.1 ist der Schmelzpunkt in den Poren erniedrigt ($\Delta T_m > 0$), wenn $\gamma_{ws} - \gamma_{wl} > 0$ ist, d.h. wenn die Wand die flüssige Phase bevorzugt. Im Fall der vollständigen Benetzung durch die flüssige Phase bei fest/flüssig Koexistenz, wenn $\gamma_{ws} - \gamma_{wl} = \gamma_{sl}$ ist, reduziert sich Gleichung 3.1 zu:

$$K_{GT} = \frac{2T_{mb}\gamma_{sl}v_l}{\Delta_{sl}h} \quad (3.2)$$

Gleichung 3.1 sagt einen linearen Zusammenhang zwischen ΔT_m und dem Kehrwert des Porenradius $1/R$ voraus. Hierbei sind allerdings mehrere Vereinfachungen gemacht worden: so werden generell die Temperaturabhängigkeiten der Größen γ_{sl} und $\Delta_{sl}h$ vernachlässigt so daß Gleichung 3.2 eigentlich nur für kleine Temperaturverschiebungen gilt [Faiv99].

Eine weitere Möglichkeit der Beschreibung der Schmelzpunktverschiebung in Poren ist die Betrachtung der freien Energie von kleinen Flüssigkeitstropfen F_l und Eiskristallen F_s , die am Schmelzpunkt dieser Kristalle gleich sein sollte. Für einen sphärischen Kristall erhält man für die freie Energie:

$$\Delta F_{Kugel} = \frac{4}{3}\pi r^3 F_s + 4\pi r^2 \gamma_{sv} - \left(\frac{4}{3}\pi r^3 F_l + 4\pi r^2 \gamma_{lv} \right) \quad (3.3)$$

mit dem Radius r des Partikels und den beiden Grenzflächenspannungen γ_{lv} und γ_{sv} . Im thermodynamischen Gleichgewicht ($\Delta F = 0$) erhält man mit

$$F_s - F_l = \frac{\Delta H_{sl}}{v_s} \frac{(T_e - T_0)}{T_0} \quad (3.4)$$

die Verschiebung des Gefrierpunktes

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{T_e - T_0}{T_0} = -3 \frac{(\gamma_{sv} - \gamma_{lv})v_s}{r \Delta H_{sl}} = -\frac{3\gamma_{sl}}{r} \frac{v_s}{\Delta H_{sl}} \quad (3.5)$$

Für einen Zylinder mit Radius r und Länge L ergibt sich folgender Ansatz:

$$\Delta F_{Zylinder} = \pi r^2 L F_s + 2\pi r L \gamma_{sv} - (\pi r^2 L F_l + 2\pi r L \gamma_{sv}) \quad (3.6)$$

Damit erhält man eine ähnliche Gleichung wie die Gibbs-Thomson Gleichung nur mit anderen Koeffizienten. Für sphärische Poren erhält man hier 3 statt 2 und für Zylinderporen 2 statt 1 [Faiv99].

Brun et al. [Brun77] beschreiben die Gefrierpunktverschiebung mit Hilfe der *Gefrierentropie*:

$$\Delta S_f dT + v_l d \left(\gamma_{sl} \frac{dA_{sl}}{dV_l} \right) = 0 \quad (3.7)$$

Für eine spärliche Grenzfläche erhält man:

$$\text{mit } \frac{dA_{sl}}{dV_l} = -\frac{2}{R_n} \quad (3.8)$$

$$\frac{1}{R_n} = \frac{1}{2\gamma_{sl}} \int_{T_0}^T \frac{\Delta S_f}{v_l} dT \quad (3.9)$$

mit der vorherigen Bestimmung von ΔS_f erhielten Brun et al. nun durch Integration von Gleichung 3.9 mit γ_{sl} , R_n und $\Delta T = (T_0 - T)$ als Unbekannten:

$$1,81 \times 10^{-4} \left(\frac{\gamma_{sl}}{R_n} \right)^2 + 1569 \frac{\gamma_{sl}}{R_n} + \Delta T = 0 \quad (3.10)$$

Da diese Gleichung noch die nicht genau bekannte fest-flüssig Grenzflächenspannung γ_{sl} enthält, mußte mit Hilfe der Gefrierpunktverschiebung von Wasser in Materialien bekannter Porenweite die Temperaturabhängigkeit von γ_{sl} ermittelt werden. Damit erhielten sie eine Gleichung, die die Temperaturverschiebung in Abhängigkeit vom Porenradius ausdrückt. Im Prinzip ist dies also nur ein Fit von experimentell ermittelten Werten der Temperaturverschiebung des Gefrierpunktes an Porenweiten, die mit anderen Methoden bestimmt wurden. Diese zur damaligen Zeit aktuellen Methoden zur Bestimmung der Porenweite (z.B. BJH-Methode, Verwendung von Adsorptions- oder Desorptionsast der Adsorptionsisotherme, Kapitel 2.4.1) sind heute überholt und liefern bekannter Weise falsche Porenweiten [Ravi01].

3.2.2. Simulationen

Neben der thermodynamischen Betrachtung wurden auch Monte Carlo Simulationen zum Verhalten des fest-flüssig Phasenübergangs von Lennard-Jones-Fluiden in Poren durchgeführt [Kand00,Rhad00]. Dort wurde gefunden, daß die Gefrierpunktverschiebung von der Stärke der Wechselwirkung des Porenfluids mit der Porenwand und dem Vorhandensein einer Kontaktschicht des Fluids an der Porenwand abhängt. Maßgebend für das Verhalten ist der Parameter α , der das Verhältnis der Pore-Wand Wechselwirkungen zu den Fluid-Fluid Wechselwirkungen beinhaltet:

$$\alpha = \frac{\rho_w \epsilon_{fw} \sigma_{fw}^2 \Delta}{\epsilon_{ff}} \quad (3.11)$$

Hier bedeuten σ und ϵ Größen- und Energieparameter des Lennard-Jones-Potenzials für Fluid f und Wand w und dem Abstand aufeinander folgender Wandebenen Δ .

Die Verschiebung des Gefrierpunktes in Schlitzporen ist von dem Betrag von α abhängig. Im Fall von $\alpha > 1,15$ erwartet man eine Gefrierpunkterhöhung, für $\alpha < 0,85$ dagegen eine Gefrierpunkterniedrigung. Bei $0,85 < \alpha < 1,15$ erwartet man keine große Abhängigkeit des Phasenübergangs von der Porenweite und bei $\alpha < 0,5$ liegen zwei Phasen des Porenfluids vor und man erwartet eine Gefrierpunkterniedrigung.

In Abbildung 3.2 ist der Parameter α für einige Fluidmoleküle bezüglich Silika und Graphit dargestellt. Bei der Untersuchung von Zylinderporen anstelle der in den Simulationen verwendeten Schlitzporen muß mit einer Verringerung der α -Werte wegen der zusätzlichen sterischen Beeinflussung des Porenfluids gerechnet werden. Eine tatsächliche Erhöhung des Schmelzpunktes in Poren wurde bisher allerdings nur für Tetrachlormethan (CCl_4) in *activated carbon fibers* gefunden

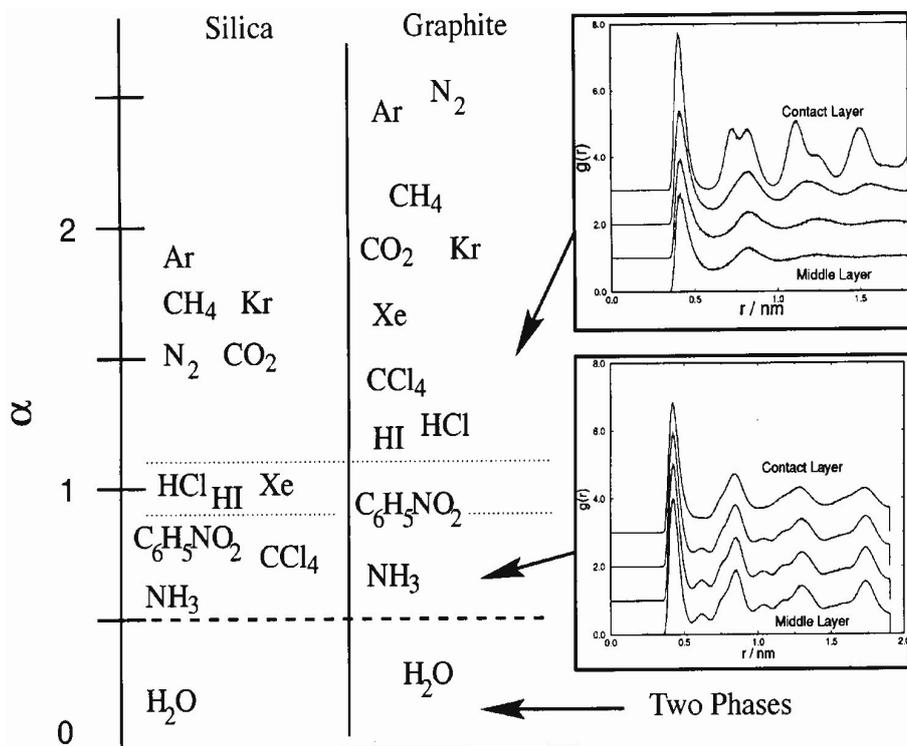


Abbildung 3.2.: Relative Stärke der Anziehung der Porenwände im Vergleich zu den Fluid-Fluid Wechselwirkungen α : im Fall von $\alpha > 1,15$ erwartet man eine Gefrierpunkterhöhung, für $\alpha < 0,85$ eine Gefrierpunkterniedrigung (aus [Radh00]).

[Kane99]. Dort wird bei drei untersuchten Materialien (Porenweite 0,75 bis 1,13 nm) eine Gefrierpunkterhöhung um ca. 58 K, die unabhängig von der Porenweite ist, gefunden.

3.2.3. Wasser

Da in dieser Arbeit die meisten Untersuchungen an Wasser durchgeführt wurden, werden an dieser Stelle kurz einige bulk Eigenschaften von Wasser zusammengefaßt. Eine wichtige Eigenschaft im Hinblick auf die durchgeführten Experimente ist die Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur (siehe Abb. 3.3 a)). Wie allgemein bekannt, hat Wasser seine Größte Dichte bei 4°C. Zu höheren Temperaturen hin nimmt die Dichte langsam ab, im Bereich des unterkühlten Wassers bei $T < 0^\circ\text{C}$ wird dagegen eine starke Dichteabnahme beobachtet, die bei einer Temperatur unter -30°C über zwei Prozent beträgt. Wasser läßt sich zwar bis ca. -38°C unterkühlen, Dichtemessungen sind aber wegen der kurzen Lebenszeit des unterkühlten Wassers nur bis -30°C möglich. Extrapoliert man die Meßdaten der Dichte zu tieferen Temperaturen hin, schneiden sich die beiden Kurven für Wasser und Eis. Der Grund, warum die Dichte von Wasser nicht bei tieferen Temperaturen gemessen werden kann, ist das Gefrieren durch heterogene Nukleation durch Verunreinigung oder an der Gefäßwand. Eine untere Grenze für Messungen an flüssigem Wasser ist die homogene Nukleationstemperatur bei ca. -41°C

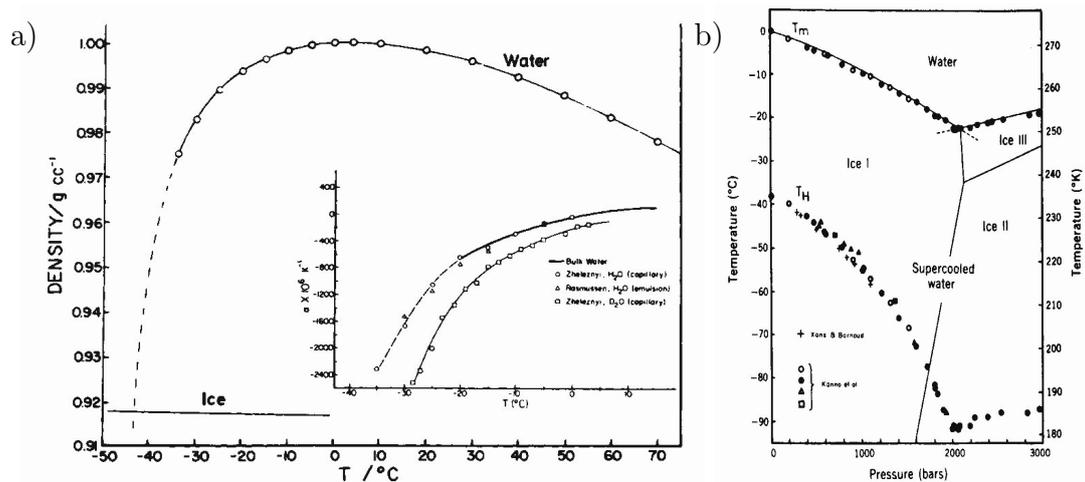


Abbildung 3.3.: Eigenschaften des Wassers: a) Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur, b) Abhängigkeit der homogenen Nukleationstemperatur von dem Druck (aus [Ange83]).

(Abb. 3.3 b)), bei welcher sich im Wasser selbst Kristallisationskeime bilden, d.h. tiefere Temperaturen können beim Abkühlen von Wasser nicht erreicht werden. Unterhalb der homogenen Nukleationstemperatur befindet sich ein Bereich im Phasendiagramm des Wassers, der experimentell nicht zugänglich ist. Erst unterhalb von ca. -120°C kann man glasartige Wasserkonformationen erhalten, wobei zwischen einem Zustand hoher und einem geringer Dichte unterschieden wird.

3.3. Experimentelles

3.3.1. Probenvorbereitung

Die MCM-41 und SBA-15 Materialien wurden nach der Synthese und dem Kalzinieren bei 60°C im Ofen gehalten um eine übermäßige Adsorption von Wasser zu vermeiden. Danach wurden die Proben in kleinen luftdicht verschlossenen Probengläser aufbewahrt. Für die DSC-Messungen wurden jeweils ca. 3 mg Substanz in Aluminiumpfännchen eingewogen. Im Fall von Flüssigkeiten wurde mit einer Mikroliterspritze die gewünschte Menge der Flüssigkeit hinzugegeben und die Masse der Flüssigkeit durch eine weitere Wägung ermittelt, bei Feststoffen wurde die entsprechende Menge eingewogen. Danach wurde ein Aluminiumdeckel auf das Pfännchen mit der Substanz gepreßt und damit abgedichtet. Die Dichtung durch das *kalt verschweißte* Aluminium war allerdings in den meisten Fällen (durch Substanz in der Dichtfläche?) nicht vollständig, so daß in den meisten Fällen eine leichte Verdampfung der Flüssigkeit aus dem Pfännchen eintrat. Der Zustand konnte allerdings gut durch das Nachwiegen der Proben kontrolliert werden.

Der Füllungsgrad der Proben mit Flüssigkeit wird als Volumenbruch dargestellt: $\Phi = V_W/v_P$, wobei v_P das aus der Stickstoffadsorption bei 77 K ermittelte Porenvolumen der Proben und V_W das Volumen der zugegebenen Flüssigkeit bei 293 K darstellt. Aus den eingewogenen Massen der Flüssigkeit (m_W) und Substanz (m_S) kann nun (mit $\rho_W = 1\text{g/cm}^3$ für Wasser) der Füllungsgrad $\Phi = m_W/(m_S\rho_W V_P)$ bestimmt werden. Ein Problem der genauen Bestimmung des Füllungsgrades ist, daß eine gewisse Menge Wasser, die von der Luftfeuchtigkeit abhängt, an der Probenoberfläche adsorbiert ist und somit zusätzlich zur eingewogenen Flüssigkeit Wasser vorhanden ist. Es hat sich aber bei der Durchführung der Gasadsorptionsexperimente und bei der Vorbereitung der Pro-

ben zur Charakterisierung durch die Stickstoffadsorption gezeigt, daß ein konstanter Anteil von 4 ± 1 Gewichtsprozent der Probe Wasser sind. Dieses Wasser wurde bei der Berechnung des Füllungsgrades berücksichtigt.

3.3.2. DSC-Messungen

Alle Messungen zum Schmelzen und Gefrieren in Poren wurden mit einem Differential Scanning Calorimeter (DSC 7, Perkin-Elmer) durchgeführt. Das Kalorimeter ist mit einer Flüssig-Stickstoff Kühlung für den Meßkopf ausgerüstet, so daß Messungen hinunter bis ca. 120 K durchführbar sind. Ein wichtiger Parameter bei der Durchführung von Tieftemperaturmessungen mit der DSC ist die Blocktemperatur des Meßkopfes, die bei allen Messungen auf 180 K eingestellt wurde, so daß immer ein Unterschied von mindestens 20 K zwischen der Blocktemperatur und dem Meßbereich gewährleistet war.

Für die Untersuchung vollständig gefüllter Porensysteme, $\Phi > 1$, bei denen der Einfluß der Porenweite auf den *Gleichgewichtsphasenübergang* studiert wurde, wurden die Meßkurven mit einer Scan-Geschwindigkeit von 0,5 K/min durchgeführt. In Abbildung 3.4 ist der Einfluß der Scan-Geschwindigkeit auf Peak-

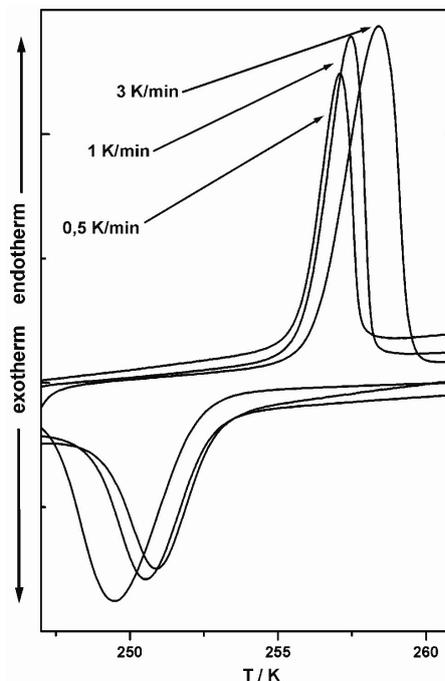


Abbildung 3.4.: Abhängigkeit der Kurvenform und Lage der Schmelz- und Gefrierpeaks von Wasser in einer SBA-15 Probe bei unterschiedlichen Scan-Geschwindigkeiten.

Form und -Lage gezeigt. Eine Verringerung der Geschwindigkeit von 3 K/min auf 1 K/min bewirkt eine deutliche Verschiebung der Lage des Peaks und eine Verringerung der Halbwertsbreite. Bei einer weiteren Reduzierung auf 0,5 K/min ist die Auswirkung schon geringer. Noch geringere Scan-Geschwindigkeiten bewirken keine weitere Verschiebung und haben keinen signifikanten Einfluß auf die Meßkurven.

Messungen, bei denen der Einfluß des Füllungsgrades auf das Gefrierverhalten in Poren untersucht wurde, wurden mit einer Scan-Geschwindigkeit von 3 K/min durchgeführt, da in diesem Fall die Empfindlichkeit der Messungen deutlich besser war als bei geringerer Scan-Geschwindigkeit. Sehr kleine Umwandlungspeaks konnten auf diese Weise noch nachgewiesen werden.

Bei der Auswertung der DSC-Scans wurde der Untergrund durch einen linearen Fit abgezogen, der möglichst weit von den auftretenden Peaks entfernt an die Scan Kurve angepaßt wurde. Die Temperaturskala der DSC Apparatur wurde im Tieftemperaturbereich mit den Schmelzpunkten von Wasser und Quecksilber kalibriert ($T_m(\text{H}_2\text{O})=273,2$ K, $T_m(\text{Hg})=235$ K). Für den Hochtemperaturbereich wurde die Standardkalibrierung mit Indium ($T_m(\text{In})=445$ K) vorgenommen.

3.4. Ergebnisse

3.4.1. Verschiebung des Schmelz- und Gefrierpunktes von Wasser in vollständig gefüllten Poren

Für die Ermittlung des Schmelz-/Gefrierpunktes von Wasser in vollständig gefüllten Poren, wurden die Proben mit einem 50- bis 100-%igen Überschuß an Wasser versetzt, um eine vollständige Füllung zu gewährleisten. Damit kann angenommen werden, daß die überschüssige Flüssigkeit die porösen Partikel benetzt und einen Flüssigkeitsfilm um die Partikel herum bildet. Dieser Film hätte für zylindrische Partikel mit einem Durchmesser von 500 nm (siehe Elektronenmikroskopie, Abschnitt 2.4.3) und einer Porosität von 50 % eine Dicke größer 50 nm und wäre damit eine Größenordnung größer als die Porenweite.

Bei vollständig gefüllten Poren wurde keine Abhängigkeit der Schmelz- und Gefrierpeaks von der Menge des Überschusses festgestellt. Eine mehrfache Wiederholung des Schmelz- und Gefrierzyklus an einer einzelnen Probe zeigte keine

3. DSC

nennenswerten Änderungen der Peakposition und der Form der Peaks. Es konnten auch keine Alterung bei präparierten Proben beobachtet werden. Proben mit noch ausreichender Flüssigkeitsmenge zeigten keine wesentlichen Änderungen gegenüber frisch präparierten Proben. Daraus kann geschlossen werden, daß die Proben gegenüber Wasser stabil sind und daß auch das Gefrieren von Wasser in den Poren diese trotz der teilweise sehr dünnen Porenwände nicht zerstört. Dies ist auf den ersten Blick überraschend, da Wasser und Eis bei 273 K einen großen Dichteunterschied ($1,00 \text{ g/cm}^3$ und $0,917 \text{ g/cm}^3$) aufweisen. Wie aber in Abschnitt 3.2.3 erklärt wurde, nimmt die Dichte von unterkühltem Wasser mit abnehmender Temperatur immer stärker ab, während die Dichte von Eis nahezu konstant bleibt. Eine Extrapolation der experimentellen Daten ergibt, daß die unterkühlte Flüssigkeit in der Nähe von 225 K die gleiche Dichte wie Eis erreichen sollte. Da der Schmelzpunkt von Wasser in den verwendeten MCM-41 Materialien teilweise sogar bei Temperaturen unterhalb 225 K lag, erwartet man beim Gefrieren auch keine Volumenzunahme mehr und es sollte somit auch keine Zerstörung der Porenwände erfolgen.

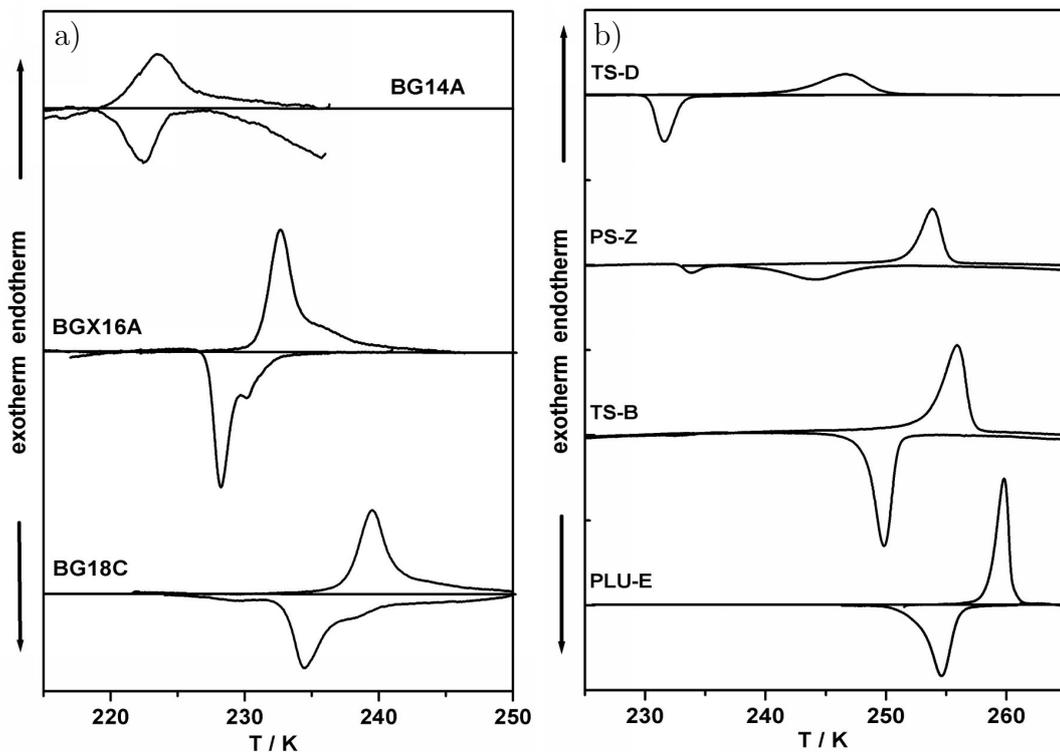


Abbildung 3.5.: DSC-Scans von Wasser in verschiedenen mesoporösen Materialien, a) MCM-41 und b) SBA-15.

In Abbildung 3.5 sind die DSC-Scans einiger mit Wasser gefüllter Proben gezeigt. In den beiden Teilen der Abbildung sind unterschiedliche Temperaturbereiche abgebildet. Im Teil a) sind die Schmelz-/Gefrierkurven für drei MCM-41 Materialien zu sehen, im Teil b) vier Kurven für unterschiedliche SBA-15 Materialien. In der gesamten Arbeit sind alle Schmelzkurven, d.h. endotherme Übergänge so abgebildet, daß die Peaks nach oben zeigen, und alle exotherme Übergänge nach unten zeigen. Wie zu sehen ist, lag in allen Fällen die Gefriertemperatur (T_f) unterhalb der Schmelztemperatur (T_m). Der Betrag der Schmelz-/Gefrierhysterese des Porenfluids hängt allerdings in charakteristischer Weise von der Porenweite ab. Für die weiterporigen SBA-15 Materialien war der Betrag der Hysterese $\Delta T_h = T_m - T_f$ nahezu unabhängig von der Porenweite, bei den kleinerporigen SBA-15 Materialien nahm die Hysterese zu. Bei den MCM-41 Materialien nahm die Hysterese mit abnehmender Porenweite dagegen ab, so daß bei dem MCM-41 mit einer nominellen Porenweite von 2,9 nm praktisch keine Hysterese mehr zu beobachten war.

Die Schmelz- und Gefriertemperaturen von Wasser in einigen Proben sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt. In Abbildung 3.6 sind die Schmelz- und Gefrierpunkterniedrigungen (ΔT_m und ΔT_f) gegen den Porenradius aufgetragen. Die experimentellen Werte der Schmelzpunkterniedrigung können im gesamten

Tabelle 3.1.: Schmelz- und Gefriertemperaturen von Wasser in porösen Materialien mit unterschiedlichen Porenweiten $2R$.

Probe		$2R / nm$	T_m / K	T_f / K
MCM-41	1 (C ₁₄ TAB)	2,9	223,6	222,6
	2 (C ₁₆ TAB)	3,3	232,7	228,4
	3 (C ₁₈ TAB)	3,7	239,0	236,4
SBA-15	TS-D (P103)	4,4	246,6	231,6
	PS-Z (P123)	5,8	252,8	243,1
	TS-B (P103)	6,7	256,0	249,9
	PL-C (P123)	7,7	257,5	248,8
	PLX-A (P123)	8,6	259,0	253,4
	TS-C (P103)	9,0	259,2	254,3
	PLU-B (P123)	9,4	259,9	254,7
	PS-G (P123)	11,7	262,4	258,0

untersuchten Porenweitenbereich mit der folgenden Gleichung angepaßt werden:

$$\Delta T_m = \frac{\mathbf{K}}{R - t} \quad (3.12)$$

mit $\mathbf{K} = (52 \pm 2) \text{ K nm}$, $t = (0,38 \pm 0,06) \text{ nm}$.

Der Verlauf der Fit-Kurve nach Gleichung 3.12 ist in Abbildung 3.6 als durchgezogene Linie dargestellt. Eine Anpassung der Meßdaten ohne Berücksichtigung der Korrekturgröße t liefert für große Porenweiten eine gute Anpassung (Abb. 3.6, gestrichelte Linie), bei Porenweiten unterhalb von 4 nm ergibt sich aber eine Abweichung zu den experimentellen Daten. Die Größe t im Nenner von Gleichung 3.12 läßt sich als Schichtdicke einer an der Porenwand existierenden Schicht von nicht frierendem Wasser vorstellen, so daß der effektive Radius des in den Poren vorliegenden Wasserzylinders von R auf $R - t$ reduziert ist.

Um eine Einschätzung über die Sinnhaftigkeit des ermittelten Wertes von \mathbf{K} zu erlangen, kann dieser Wert mit einem aus den Konstanten für Wasser berechneten Wert der Gibbs-Thomson Konstante verglichen werden. Die Gibbs-Thomson

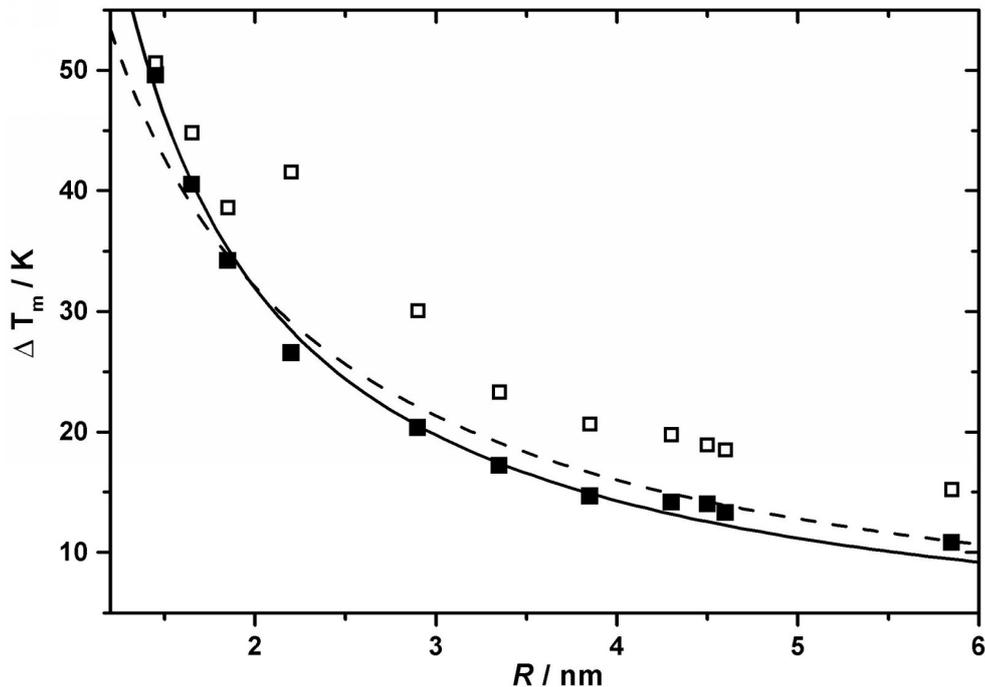


Abbildung 3.6.: Abhängigkeit des ■ Schmelz- und des □ Gefrierpunktes von der Porenweite; die durchgezogene Linie ist ein Fit der Schmelzpunkte mit der modifizierten Gibbs-Thomson Gleichung, die gestrichelte Linie ein Fit mit einfacher $1/R$ Abhängigkeit.

Konstante berechnet sich unter der Annahme der vollständigen Benetzung der Porenwand durch das Fluid zu:

$$K_{GT} = \frac{2T_{mb}\gamma_{sl}v_l}{\Delta_{sl}h} = 52,4Knm \quad (3.13)$$

Dabei wurden für Wasser folgende Werte verwendet: Schmelztemperatur $T_{mb} = 273$ K, Oberflächenspannung $\gamma_{sl} = 32$ mJm^{-2} [Hill98], Molvolumen $v_l = 18$ cm^3mol^{-1} und molare Schmelzwärme $\Delta_{sl}h = 6,0$ $kJmol^{-1}$. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Temperatur von 273 K, die Temperaturabhängigkeiten von γ_{sl} , v_l und $\Delta_{sl}h$ wird dabei somit vernachlässigt.

Neben der Analyse der Schmelzpunktverschiebung über den gesamten Mesoporenbereich ist auch eine getrennte Betrachtung der MCM-41 und der SBA-15

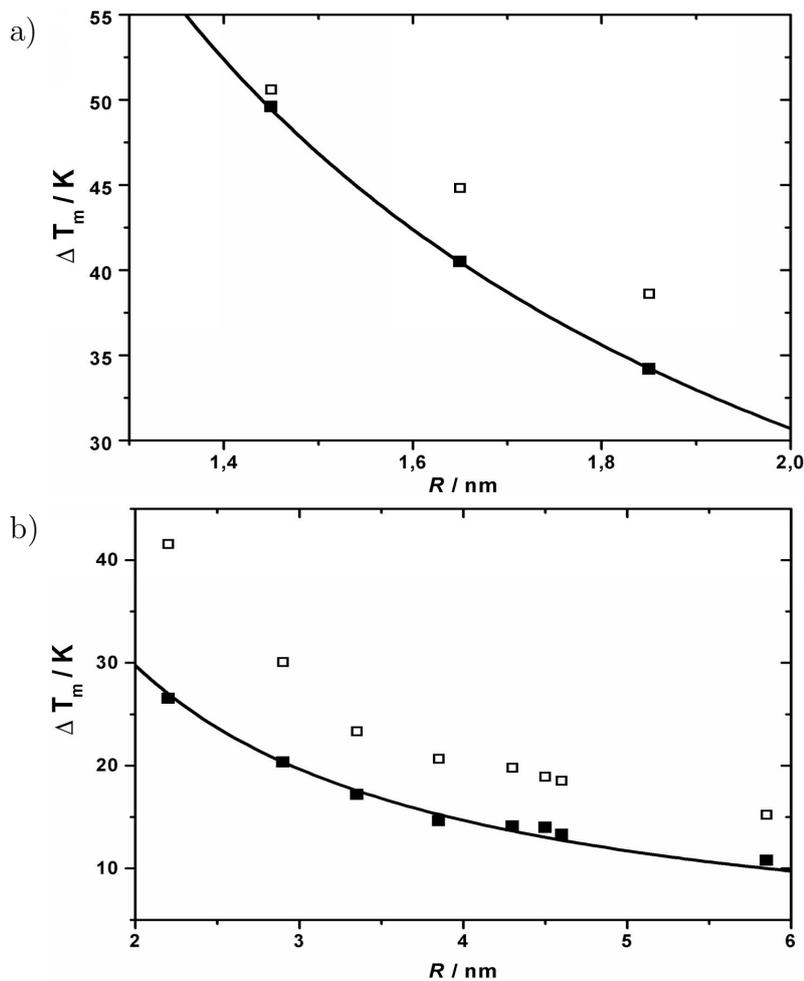


Abbildung 3.7.: Getrennte Auftragung der ■ Schmelz- und □ Gefrierpunkte von a) MCM-41 und b) SBA-15 .

Materialien möglich. Diese Vorgehensweise ist im Hinblick auf die unterschiedlich ausgeprägte Hysterese in den beiden Materialien, aber auch die Tatsache, daß Wasser im bulk-Zustand eigentlich nur bis zur homogenen Nukleationstemperatur von ca. 235 K vorliegt und bei tieferen Temperaturen das sogenannte *no man's land* liegt [Stan00], sinnvoll. Abbildung 3.7 zeigt getrennte Anpassungen von Gleichung 3.12 an die beiden Datensätze. Es ergeben sich folgende Werte:

$$\text{MCM-41: } \mathbf{K} = 44,5 \text{ nmK}; t = 0,55 \text{ nm}$$

$$\text{SBA-15: } \mathbf{K} = 58 \text{ nmK}; t = 0,05 \text{ nm}$$

Man sieht, daß bei einem Fit der MCM-41 Proben allein der effektive Porenradius um einen Wert von ca. 0,5 nm zu korrigieren ist, während bei den SBA-15 Proben auch mit der einfachen Gibbs-Thomson Gleichung ($t = 0$) eine sehr gute Anpassung möglich ist. Allerdings ist festzustellen, daß die Ergebnisse an den SBA-15 Materialien weniger empfindlich bezüglich der Größe t sind als jene der MCM-41 Materialien.

3.4.2. Gefrieren von Wasser in teilweise gefüllten Poren

Im vorangegangenen Abschnitt wurde auf das Schmelz- und Gefrierverhalten von Wasser in vollständig gefüllten Poren eingegangen. In diesem Fall wurde stets nur ein Schmelz- und ein Gefrierpeak gefunden. Im Fall von nicht vollständig gefüllten Poren wird der Schmelzvorgang kaum beeinflusst während dem gegenüber für das Gefrieren ein komplexeres Verhalten beobachtet wurde. In Abbildung 3.8 ist das beobachtete Verhalten für ein SBA-15 Material mit einer Porenweite von 7,7 nm exemplarisch dargestellt. Wie in Abbildung 3.8 a) zu sehen ist, nimmt die Peakintensität des Schmelzpeaks mit abnehmendem Füllungsgrad Φ ab. Die Peak-Position und Peak-Form verändern sich nur geringfügig mit dem Füllungsgrad (bis $\Phi = 0,6$ wird der Peak nur kleiner, und ab einem Füllungsgrad $\Phi \leq 0,4$ verlagert sich das Peak-Maximum zu einer etwas höheren Temperatur). Aus der Abnahme der Peakfläche mit Φ kann man abschätzen, daß für $\Phi < 0,15$ kein Peak mehr zu erwarten ist.

In Abbildung 3.8 b) sind die Gefrierkurven bei den entsprechenden Füllungsgraden dargestellt. Diese Peaks können mit vier verschiedenen Prozessen korreliert werden. In der Scan-Kurve der Probe mit einem Füllungsgrad größer eins sind zwei Peaks mit Maxima bei 258 K und 248 K zu sehen. Der Peak bei

258 K wird im folgenden mit **I** bezeichnet, und wird auf das Gefrieren von überschüssigem bulk-Wasser zurückgeführt. Das plötzliche Ausfrieren der unterkühlten Flüssigkeit spiegelt sich charakteristisch in einem fast stufenförmigen Einsetzen des Frierens und dem sehr schmalen Peak wieder. Der zweite Peak dieses Scans (Peak **II**) wird dem Gefrieren des Porenwassers zugeschrieben. Er kann in Poren, die nicht durch Verengungen nach außen blockiert sind (siehe pore-blocking bei der Gasadsorption) mit der Porenweitenverteilung korreliert werden.

Auch für Proben mit nicht vollständig gefüllten Poren (dann mit **II*** bezeichnet) mit einer Füllung oberhalb eines charakteristischen Wertes Φ_{min} (in Abb. 3.8 a) bei der Probe mit $\Phi = 0,6$) wird dieser dem Porenwasser zugeschriebene Peak gefunden, allerdings ist er in den meisten Fällen zu einer etwas tieferen Temperatur (hier 245 K) verschoben und seine Form entspricht nicht mehr dem Verlauf, wie er in Proben mit vollständig gefüllten Poren beobachtet wird. Der *Onset* des Peaks ist hier ähnlich steil wie der eines unterkühlten Peaks **I** und die Lage des Peaks **II** ist (im Gegensatz zu **II***) im allgemeinen nicht genau reproduzierbar.

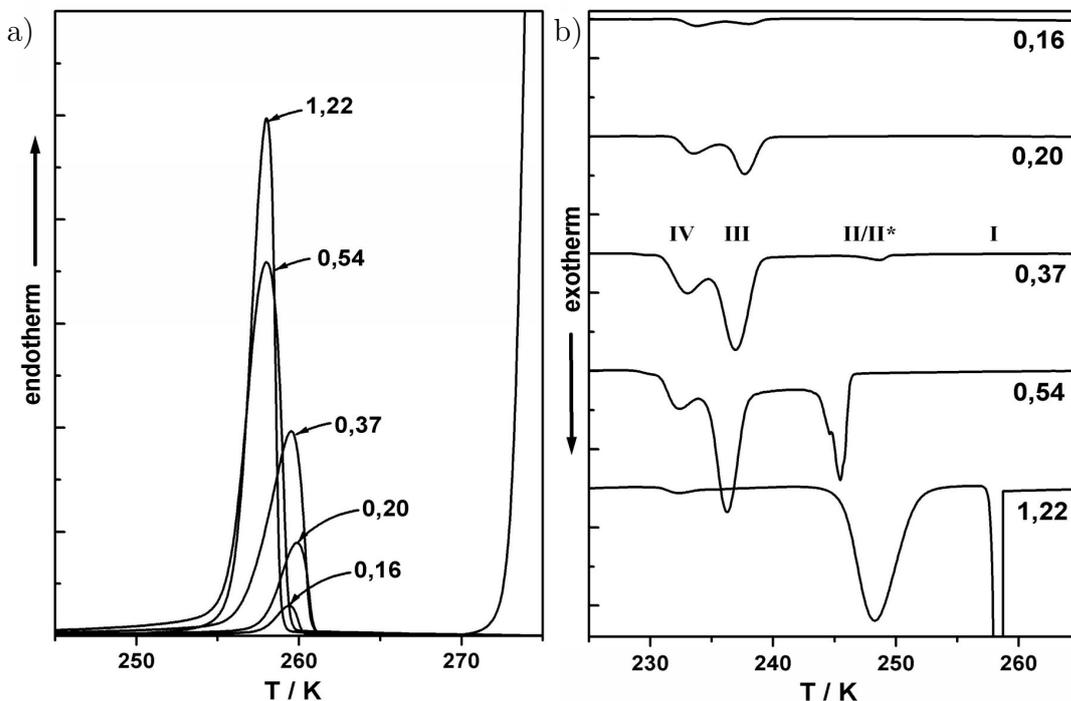


Abbildung 3.8.: DSC scans von Wasser in einem porösen Material bei verschiedenen Füllungsgraden Φ , bei $\Phi < 1$ treten in den Gefrierkurven neue Phasenübergänge auf, währenddessen kein Einfluß auf den Schmelzvorgang zu erkennen ist.

In der Probe mit dem Füllungsgrad $\Phi = 0,6$ treten nun noch zwei weitere Peaks bei 236 K und 233 K auf, die nachfolgend als Peak **III** und Peak **IV** bezeichnet werden. Peak **III** kann bei allen Füllungsgraden $\Phi < 1$ gefunden werden und ist damit charakteristisch für teilgefüllte Porensysteme. Im Bereich $1 > \Phi > \Phi_{min}$ koexistiert dieser Peak **III** mit dem Peak **II*** des unterkühlten Porenfluids. Unterhalb von Φ_{min} werden nur noch die beiden Peaks **III** und **IV** gefunden, wobei mit abnehmendem Füllungsgrad Peak **III** im Verhältnis zu Peak **IV** stärker abnimmt. Peak **IV** ist bis zu sehr geringen Füllungsgraden zu beobachten. Speziell bei Proben mit relativ engen Poren ist dieser Peak aber auch bei vollständig gefüllten Poren vorhanden (siehe Abb. 3.9).

In Abbildung 3.9 ist der Einfluß der Porenweite von SBA-15 Materialien auf das Gefrierverhalten von Wasser dargestellt. Für drei Materialien mit Poren-

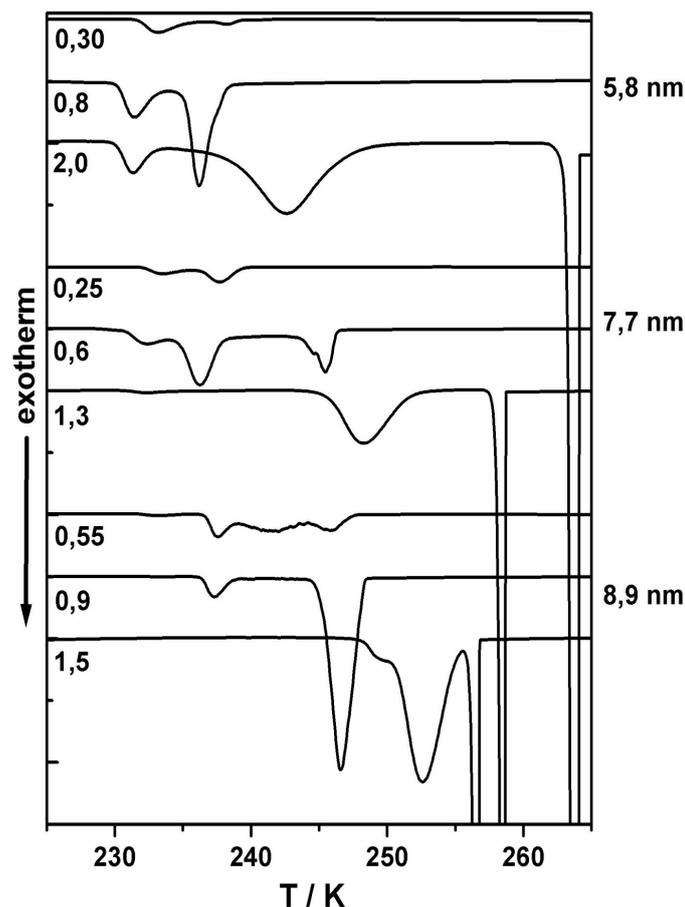


Abbildung 3.9.: Einfluß der Porenweite auf das Auftreten der verschiedenen Peaks bei unterschiedlichem Füllungsgrad für drei Materialien mit Porenweiten von 5,8 nm, 7,7 nm und 8,9 nm.

weiten von 5,8 nm, 7,7 nm und 8,9 nm sind jeweils drei Gefrierkurven gezeigt. Bei den Scan-Kurven der vollständig gefüllten Poren sind jeweils der Peak für das unterkühlte bulk-Wasser (Peak **I**) und der nicht-unterkühlte Gefrier-Peak des Porenfluids (Peak **II**), der mit der Porenweitenverteilung des Materials korreliert, zu sehen. Auch der Peak **IV** tritt in den Scan-Kurven der vollständig gefüllten Proben auf. Er ist aber bei der Probe mit den größten Poren schon fast nicht mehr zu erkennen und nur bei der Probe mit einer Porenweite von 5,8 nm ausgeprägt. Die nicht mehr vollständig gefüllten Proben ($1 > \Phi > \Phi_{min}$) sind zum einen an dem Fehlen des bulk-Peaks **I** und zum anderen an der Verschiebung des Peaks **II*** gegenüber dem ursprünglichen Peak **II** zu tieferen Temperaturen hin zu erkennen. An der Peakform des Peaks **II***, dem scharfen Onset (abruptes Ansteigen der Peakintensität) und der nicht mehr genau reproduzierbaren Lage, läßt sich erkennen, daß es sich um das Ausfrieren eines unterkühlten Fluids und nicht um das Gefrieren eines sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Fluids handelt. Neben dem verschobenen Peak **II*** tritt bei allen Proben, die nicht vollständig gefüllte Poren aufweisen, Peak **III** auf. Peak **IV** ist im Vergleich zu den vollständig gefüllten Proben speziell bei den größeren Porenweiten jetzt sehr viel deutlicher zu erkennen.

Bei einem Vergleich der drei Proben zeigt sich, daß die Position von Peak **II** bzw. Peak **II*** stark von der Porenweite abhängt. Die Position von Peak **III** und Peak **IV** ist nur gering von der Porenweite abhängig. Aber es kann eine geringe systematische Abhängigkeit der Peaklage von Peak **III** und Peak **IV** von dem Füllungsgrad der Proben beobachtet werden. Mit abnehmendem Füllungsgrad verschieben sich beide Peaks zu höheren Temperaturen. Die unterschiedlichen Abhängigkeiten der Peaks bedeutet für Proben, bei denen Peak **II** unterhalb von ca. 235 K liegt, was für die MCM-41 Materialien der Fall ist, daß das Auftreten der Peaks **III** und **VI** nicht mehr erwartet werden kann.

Die Position von Peak **III** und **VI** ist relativ konstant, aber die relative Intensität der beiden Peaks hängt von der Porenweite ab. Bei kleineren Porenweiten sind sie deutlich ausgeprägter als bei großen Porenweiten. Da die Abbildungen immer auf das Porenvolumen der Proben bezogen sind, könnte die höhere Intensität bei kleineren Porenweiten auf einen Bezug der beiden Peaks zur Oberfläche der Poren hin deuten, da das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen mit kleiner werdender Porenweite zunimmt.

Um auszuschließen, daß die beobachtete Aufspaltung des Gefrier-Peaks in

mehrere getrennte Peaks bei unvollständig gefüllten Poren auf einem rein kinetischen Effekt beruht, wurden Messungen durchgeführt, bei denen der Scan an unterschiedlichen Punkten der Abkühlkurve für eine Stunde unterbrochen wurde. In Abbildung 3.10 ist zu sehen, daß eine Unterbrechung der Messung zwischen Peak **II*** und Peak **III** (Scan a)) des Scans keinen Einfluß auf die beiden nachfolgenden Peaks hat. Auch bei einer Unterbrechung des Scans am Ende von Peak **III** (Scan b)) tritt der nachfolgende Peak **IV** noch vollständig auf. Erst eine Unterbrechung des Scans nach dem Onset von Peak **IV** (Scan c)) bewirkt ein Verschwinden dieses Peaks. Nach dieser Beobachtung kann ausgeschlossen werden, daß das Auftreten dieser Peaks durch rein dynamische Effekte bei den Scans hervorgerufen wird. Vielmehr zeigt sich, daß diese Peaks den Übergängen zwischen stabilen und metastabilen Zuständen zugeordnet werden müssen.

Eine quantitative Auswertung der Peakflächen war bei diesen Untersuchun-

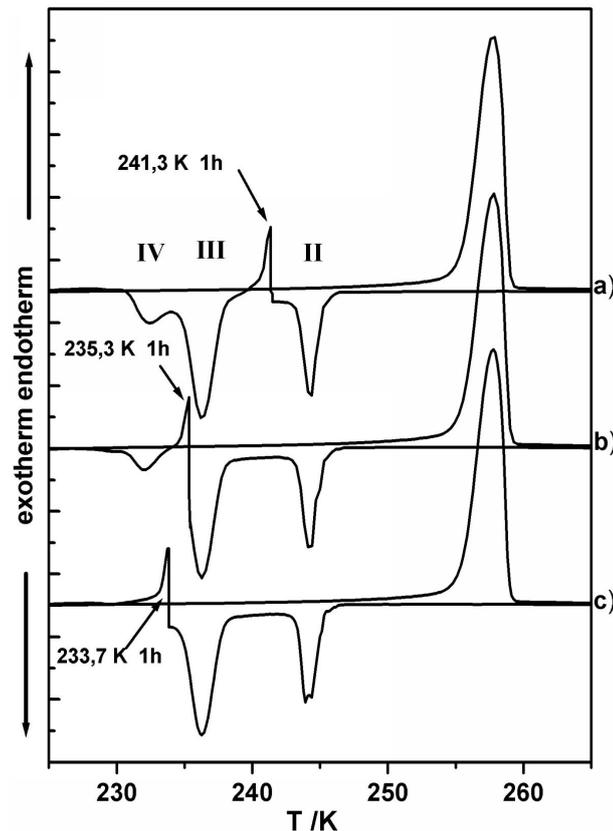


Abbildung 3.10.: Thermodynamische Stabilität der den auftretenden Peaks zugrunde liegenden Zustände. Der DSC-Gefrierscan wurde bei verschiedenen Temperaturen für eine Stunde angehalten.

gen im allgemeinen nicht möglich, da Peak **III** und Peak **IV** immer überlappen und auch Peak **III** und Peak **II*** nicht exakt voneinander getrennt werden können. Des weiteren ist eine Bestimmung der Anteile des Porenfluids, die den einzelnen Peaks zugeordnet werden nicht genau möglich, da die Schmelzwärme von bulk-Eis temperaturabhängig ist [Ange83] und bei den hier vorliegenden Temperaturen nur noch ein Bruchteil von dem Wert bei 273 K beträgt. Zusätzlich kann die räumliche Begrenzung in den Poren den Betrag der Schmelzwärme beeinflussen, so daß Berechnungen aus den Peakflächen keinen physikalischen Sinn ergeben.

3.4.3. Weitere Porenfluide

In diesem Abschnitt sind Untersuchungen zum Porenschmelzen und -gefrieren von schwerem Wasser (D_2O), von Benzol und einigen Benzolderivaten zusammengefaßt.

Schweres Wasser

D_2O hat eine um ca. 4 K höhere Schmelztemperatur im Vergleich zu H_2O [CRC85]. Es war von Interesse zu untersuchen, wie sich dieser Isotopeneffekt auf das Schmelz-/Gefrierverhalten in Poren auswirkt. In Tabelle 3.2 sind die Verschiebungen des Schmelz-/Gefrierpunktes von D_2O in zylinderförmigen Poren für mehrere MCM-41 und SBA-15 Materialien angegeben. Bei den vollständig gefüllten

Tabelle 3.2.: Schmelz- und Gefriertemperaturen von D_2O in porösen Materialien mit hexagonal geordneten Zylinderporen unterschiedlicher Porenweite 2R.

Probe	R	2R	ΔT_m	ΔT_f
	/ nm	/ nm	/ K	/ K
BG14A	1,45	2,9	50,5	51,4
BG18C	1,85	3,7	32,1	39,6
TS-D	2,20	4,4	27,3	45,6
TS-B	3,35	6,7	17,6	22,6
PL-C	3,85	7,7	16,1	23,1
PLX-A	4,30	8,6	14,2	19,9
TS-C	4,50	9,0	14,6	18,6
PS-G	5,85	11,7	12,1	15,1

Proben kann wieder eine Abhängigkeit der Gleichgewichtsübergänge Schmelzpeak und Peak **II** der Gefrierkurve beobachtet werden. In Abbildung 3.11 ist die Verschiebung des Schmelz-/Gefrierpunktes gegen den Porenradius aufgetragen. Die eingezeichnete Kurve entspricht einem Fit der experimentellen Schmelzpunktverschiebung mit der modifizierten Gibbs-Thomson Gleichung $\Delta T_m = K/(R - t)$ (Gl. 3.12). Sie liefert hier $\mathbf{K} = (53 \pm 5) \text{ Knm}$ und $t = (0,35 \pm 0,12) \text{ nm}$.

Die Berechnung der Gibbs-Thomson Konstanten ergibt:

$$K_{GT} = 2T_{mb}\gamma_{sl}v_l/\Delta_{sl}h = 51,5 \text{ Knm} \quad (3.14)$$

Hier wurden für D_2O die folgenden Werte verwendet: Schmelztemperatur $T_{mb} = 277 \text{ K}$, Grenzflächenspannung $\gamma_{sl} = 32 \text{ mJm}^{-2}$ (der selbe Wert wie bei H_2O , da keine Angaben für D_2O gefunden wurden), Molvolumen $v_l = 18,2 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ und molare Schmelzwärme $\Delta_{sl}h = 6.27 \text{ kJmol}^{-1}$ wobei die Temperaturabhängigkeiten von γ_{sl} , v_l und $\Delta_{sl}h$ auch hier vernachlässigt wurden. Wie im Fall von H_2O ergibt sich auch für D_2O eine gute Übereinstimmung des experimentellen Wertes mit der aus den thermodynamischen Daten ermittelten Konstante K_{GT} .

Neben Untersuchungen an vollständig gefüllten Proben wurden auch Messungen an nicht vollständig mit D_2O gefüllten Proben durchgeführt. In Abbildung 3.12 ist ein Vergleich der Verschiebung der unterschiedlichen Gefrierpeaks

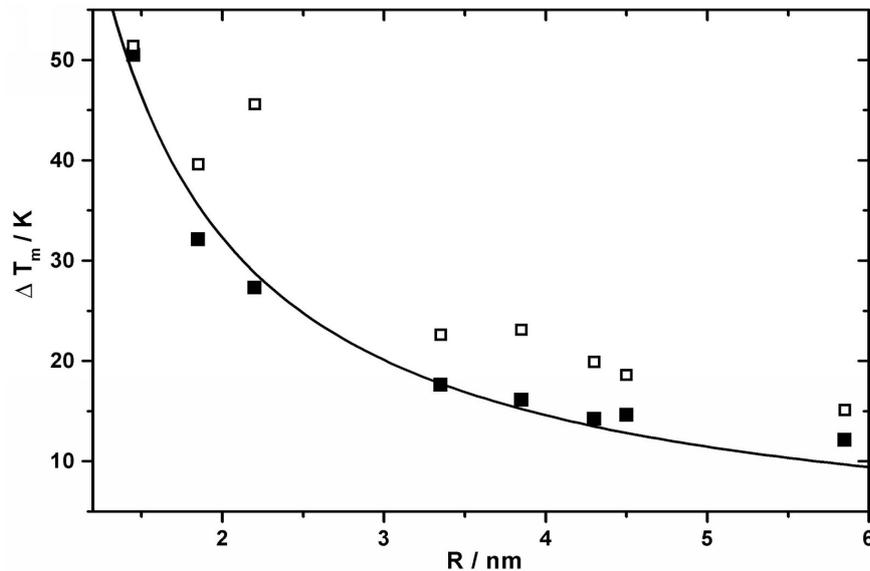


Abbildung 3.11.: Abhängigkeit des ■ Schmelz- und des □ Gefrierpunktes von D_2O von der Porenweite; die durchgezogene Linie zeigt einen Fit der Schmelzpunkte mit der modifizierten Gibbs-Thomson Gleichung.

von H_2O und D_2O in einer SBA-15 Probe gezeigt. Man sieht, daß alle drei dem Porenfluid zugehörigen Peaks (Peak **II**, **III** und **VI**) in der mit D_2O gefüllten Probe um ca. 4 K zu höheren Temperaturen verschoben sind. Um diese Verschiebung besser erkennen zu können, ist in der Abbildung eine vertikale Linie durch den Peak **IV** der D_2O -Scans gelegt. Da die verwendete Probe eine relativ kleine Porenweite besitzt, fällt hier der Peak **II*** bei den Scans der nicht vollständig gefüllten Proben (jeweils der mittlere Scan) mit dem Peak **III** zusammen, so daß deren Intensitäten nicht voneinander getrennt werden können.

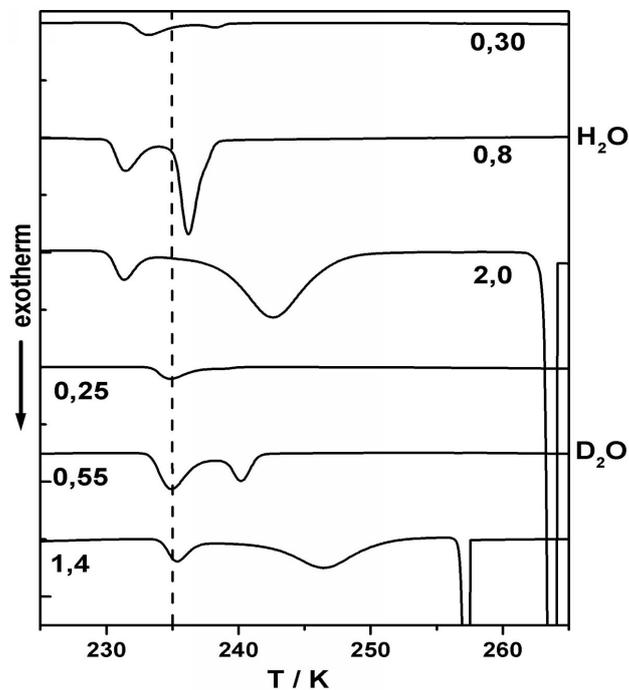


Abbildung 3.12.: Vergleich der DSC-Scans von Wasser und schwerem Wasser in einer Probe mit 5,7 nm Porenweite.

Benzol

Auch die Untersuchungen mit Benzol zeigen eine Verschiebung des Gefrier-/Schmelzübergangs in mesoporösen Materialien, allerdings ist hier die Verschiebung im Vergleich zu Wasser deutlich größer. In den Proben der MCM-41 Materialien (Porenweite kleiner 4,5 nm) konnte kein Gefrieren des Porenfluids detektiert werden. Die zu erwartende Verschiebung des Gefrierübergang ist allerdings

auch so groß, daß dieser außerhalb des experimentell erreichbaren Bereichs liegt. In Tabelle 3.3 sind die Schmelz- und Gefrierpunktverschiebungen für Benzol in einigen SBA-15 Materialien zusammengefaßt. Bei einer Porenweite von 6 nm ist der Gefrierpunkt des Porenfluids um fast 70 K verschoben.

In Abbildung 3.13 sind die Temperaturverschiebungen des Schmelz-/Gefrierpunktes gegen die Porenweite aufgetragen. Die eingezeichneten Kurven entsprechen wieder einem Fit der modifizierten GT-Gleichung und man erhält für die

Tabelle 3.3.: Schmelz- und Gefriertemperaturen von Benzol in SBA-15 Materialien mit unterschiedlichen Porenweiten $2R$.

Probe	$2R$ /nm	T_m /°C	T_f /°C
PS-Z (P123)	5,8	-37,8	-67,1
TS-B (P103)	6,7	-31,3	-45,0
PS-E (P123)	7,5	-22,9	-41,7
TLX-1 (P103)	8,0	-24,3	-39,4
XL-C (P123)	8,9	-22,4	-34,8
PLU-E (P123)	9,4	-21,4	-32,9
PS-G (P123)	11,7	-17,5	-25,3

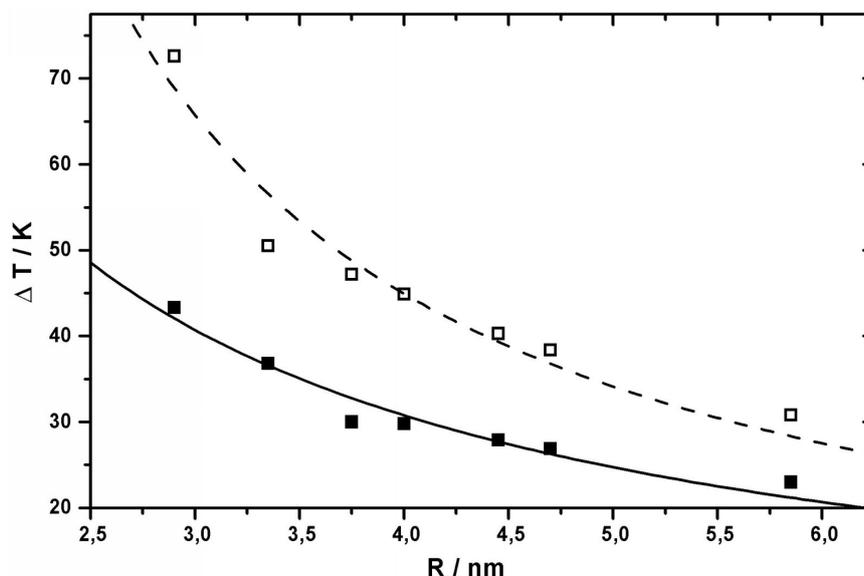


Abbildung 3.13.: Abhängigkeit des ■ Schmelz- und des □ Gefrierpunktes von Benzol von der Porenweite; die durchgezogene Linie ist ein Fit der Schmelzpunkte und die gestrichelte ein Fit der Gefrierpunkte mit der modifizierten Gibbs-Thomson Gleichung.

Schmelzpunkte: $\mathbf{K} = (126 \pm 13) \text{ Knm}$ und $t = (-0,10 \pm 0,40) \text{ nm}$ und für die Gefrierpunkte: $\mathbf{K} = (142 \pm 17) \text{ Knm}$ und $t = (0,84 \pm 0,31) \text{ nm}$. Das bedeutet, daß für die Anpassung der Schmelzpunkte eine einfache Gibbs-Thomson Gleichung ausreichend ist.

Bei dieser Auftragung ist, im Gegensatz zu Wasser, keine Veränderung der Breite der Hysterese bei den kleinen Porenweiten zu erkennen, es gibt also auch keine Unstetigkeit in der Gefrierkurve wie bei Wasser. Wenn man einen Vergleich zu den Wasser-Messungen zieht, sollte das Zusammenfallen von Schmelz- und Gefrierpunkt in den Poren aber auch erst unterhalb der entsprechenden Peaks **III** und **IV** der teilweise gefüllten Poren auftreten (Abb. 3.14). Diese zusätzliche Peaks treten hier bei sehr tiefen Temperaturen (200 K) auf, so daß das zusammenfallen von Schmelzen und Gefrieren bei den untersuchten SBA-15 Materialien mit Porenweiten über 5 nm nicht zu erwarten ist.

Eine Abschätzung der theoretischen Gibbs-Thomson Konstante für Benzol ergibt mit folgenden Werten für Schmelztemperatur $T_{mb} = 278,5 \text{ K}$, Molvolu-

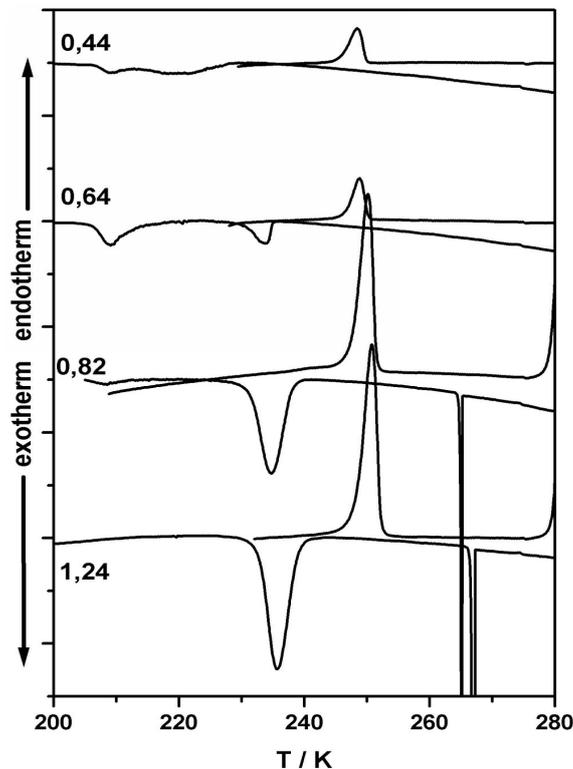


Abbildung 3.14.: Abhängigkeit der DSC-Scans (Abkühl - und Heizkurven) von Benzol in einer SBA-15 Probe mit einer Porenweite von ca. 8 nm vom Füllungsgrad.

men $v_l = 88,9 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, Grenzflächenspannung $\gamma_{sl} \approx 20 \text{ mJm}^{-2}$ und molare Schmelzwärme $\Delta_{sl}h = 9,96 \text{ kJmol}^{-1}$:

$$K_{GT} = \frac{2T_{mb}\gamma_{sl}v_l}{\Delta_{sl}h} \approx 100 \text{ Knm} \quad (3.15)$$

Die fest-flüssig Grenzflächenspannung γ_{sl} wurde von Jackson et al. [Jack90] übernommen. Sie kann unter anderem aus dem molaren Verhältnis von $\gamma_{sl}/\Delta_{sl}h = 0,33$ pro Einheitsfläche, welches für viele organische Materialien gilt, abgeschätzt werden und wurde durch verschiedene Meßmethoden bestätigt (siehe [Jack90]).

Auch bei Benzol stimmen also die Werte des experimentell bestimmten und der des berechneten Gibbs-Thomson Koeffizienten gut überein, wenn man die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Größen vernachlässigt und die groben Abschätzungen in Betracht zieht, die hierbei gemacht wurden.

Wie oben schon erwähnt, tritt auch bei Benzol eine Abhängigkeit des Gefrier- verhaltens von der Porenfüllung auf. In Abbildung 3.14 sind DSC-Scans (Abkühl- und Heizkurven) von Benzol in einem SBA-15 Material mit einer Porenweite von 8,0 nm gezeigt, bei denen der Füllungsgrad wieder in einem weiten Bereich variiert wurde. Generell findet man für Benzol ein analoges Verhalten zu den Ergebnissen mit Wasser. Bei überfüllten Poren ($\Phi > 1$) ist neben dem *Gleichgewichts-Peak* der Porenflüssigkeit auch der Peak für die bulk-Flüssigkeit zu erkennen. Sind die Poren nicht mehr vollständig gefüllt ($\Phi < 1$), so tritt wieder ein differenziertes Gefrierverhalten auf, während sich die Lage des Schmelzpeaks nur unwesentlich ändert. Die in den beiden oberen Scan-Kurven von Abbildung 3.14 auftretenden zusätzlichen Peaks lassen sich aber nicht mehr ganz eindeutig in das Schema der Wasser-Peaks einordnen, wahrscheinlich handelt es sich um die zu den Wasser-Messungen analogen Peaks **II*** und **III**. Der Peak **IV** entsprechende Phasenübergang kann nicht mehr beobachtet werden. Auch die Intensität des Peaks **III** im Vergleich zu dem Peak **II** der gefüllten Poren ist gering im Vergleich zu den DSC-Scans mit Wasser, aber auch hier tritt nur eine geringfügige Änderung der Schmelztemperatur auf.

Einfluß der Porenoberfläche auf den Schmelz-/Gefrierübergang von Benzol und seinen Chlor- und Fluor-Derivaten

Neben den nativen MCM-41 und SBA-15 Materialien standen für die Untersuchung des Schmelz- und Gefrierhaltens reiner Stoffe in den Poren auch Mate-

rialien mit modifizierter Porenoberfläche zur Verfügung. Mit Hilfe dieser Materialien kann nicht nur die Abhängigkeit des Phasenübergangs von der Porenweite, sondern auch der Einfluß der Wechselwirkung des Porenfluids mit der Porenwand untersucht werden. Als Porenfluid boten sich für diese Untersuchung neben Benzol die verschiedenen Fluor- und Chlor-Derivate des Benzols an. Durch die unterschiedlichen Substituenten am Benzolring kann der Werte des Parameters α (Gleichung 3.11), der das Verhältnis der Fluid-Wand Wechselwirkungen zu den Fluid-Fluid Wechselwirkungen angibt, sehr fein variiert werden.

Für die Untersuchungen wurden neben Benzol hauptsächlich Hexafluorbenzol und Hexachlorbenzol verwendet, da bei diesen Substanzen mit den extremsten Auswirkungen gerechnet werden kann. Durch die Verwendung von z.B. 1,3,5-Trichlorbenzol kann der Übergang zwischen den beiden Extremen beobachtet werden. Die bulk-Schmelzpunkte der Benzolderivate liegt zwischen 273 K für

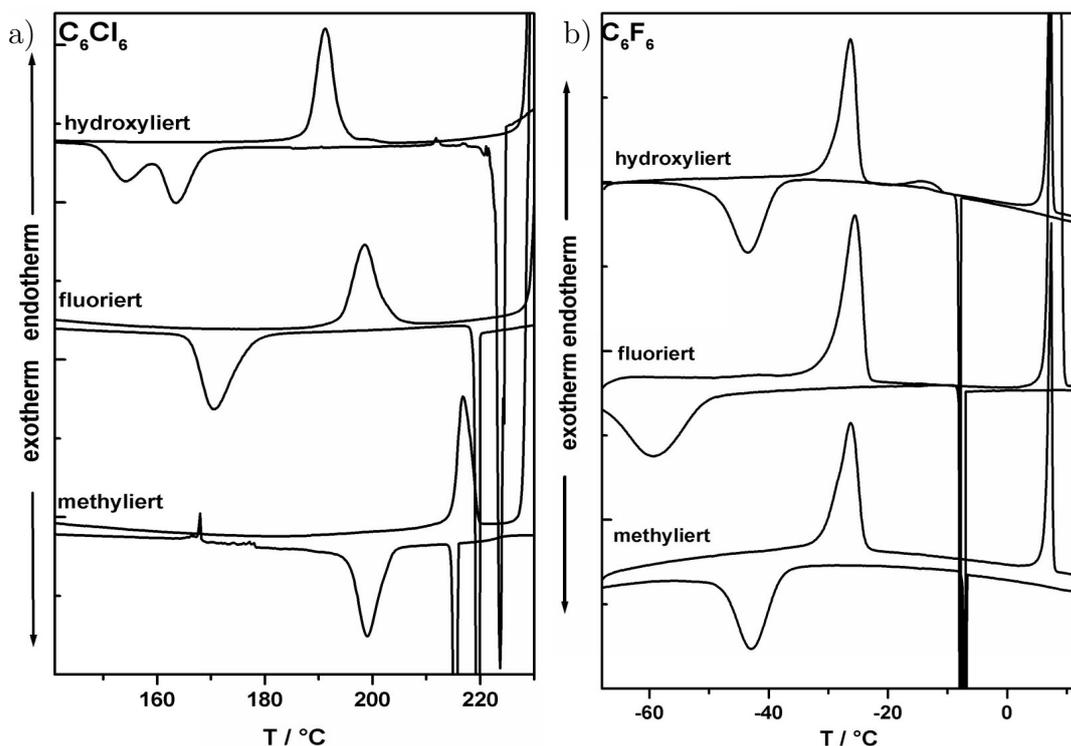


Abbildung 3.15.: Einfluß der Porenoberfläche auf die Verschiebung des Schmelzpunktes von a) Hexachlorbenzol und b) Hexafluorbenzol in einer SBA-15 Probe (XL-C, 9 nm); obere Kurven: Material ohne Beschichtung; mittlere Kurven: Material mit fluorierter Porenoberfläche ($CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(CH_3)_2$); untere Kurven: Material mit methylierter Oberfläche (HMDS).

3. DSC

1,3,5-Trifluorbenzol und 503 K für Hexachlorbenzol. Die Gefrierpunktverschiebung von Benzol beträgt in Mesoporen mit einer Weite von ca. 6 nm schon 70 K, für Benzolderivate in den untersuchten Materialien ist sie teilweise noch größer. Daher konnten bei den Substanzen mit Schmelzpunkt unterhalb oder nahe der Raumtemperatur nur die Phasenübergänge in Materialien mit Porenweiten über ca. 7 nm experimentell beobachtet werden.

Abbildung 3.15 a) und b) zeigt den Einfluß der Porenwand auf das Schmelz- und Gefrierverhalten von Hexachlorbenzol und Hexafluorbenzol in einem SBA-15 Material mit der ursprünglichen hydroxylierten Oberfläche, mit einer annähernd perfluorierten Oberfläche (Behandlung mit $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-Cl}$, siehe Abschnitt 2.3) und mit einer vollständig methylierten Oberfläche (Behandlung mit HMDS) verwendet wurde. Für Hexachlorbenzol kann man bei den beiden beschichteten Materialien deutlich die Verschiebung des Phasenübergangs zu höheren Temperaturen erkennen, obwohl der Porenradius durch die Modifizie-

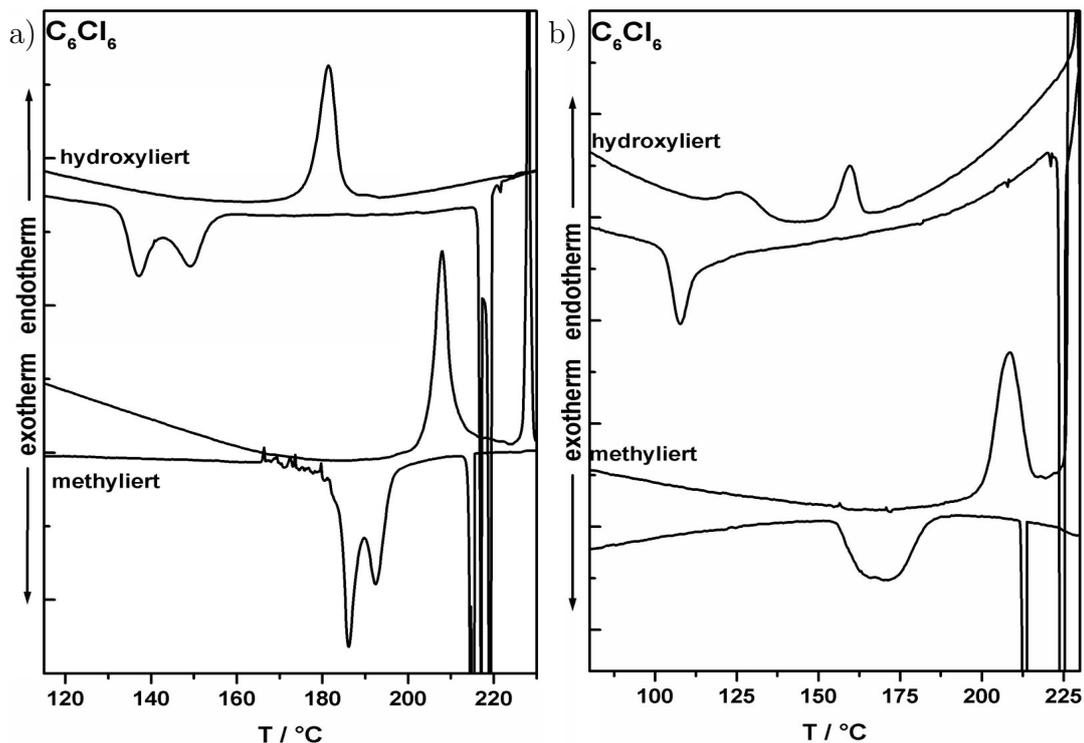


Abbildung 3.16.: Einfluß der Porenoberfläche auf die Verschiebung des Schmelzpunktes von Hexachlorbenzol in zwei SBA-15 Materialien. a) TS-B (Porenweite 6,7 nm) und b) TS-A (Porenweite 5,4 nm) jeweils bei den oberen Kurven das ursprüngliche Material und bei den unteren mit methylierter Oberfläche.

rung geringer geworden ist. Dabei ist der Unterschied zwischen hydroxylierter und methylierter Oberfläche besonders groß. Im Fall von Hexafluorbenzol ist der Einfluß der Beschichtung auf den Phasenübergang in den Poren deutlich geringer als bei Hexachlorbenzol aber im Hinblick auf die reduzierte Porenweite der modifizierten Materialien doch vorhanden. Die Schmelztemperatur in den Poren ist bei allen Oberflächen fast gleich, bei der perfluorierten Oberfläche ist allerdings eine weitere Hysterese als bei den beiden anderen Materialien zu sehen.

In den Abbildungen 3.16 und 3.18 a) sind DSC-Scans von Hexachlorbenzol in zwei weiteren SBA-15 Materialien mit 6,7 nm bzw. 5,4 nm Porenweite und in einem MCM-41 Material mit 4,2 nm Porenweite gezeigt. Die geringe Porenweite der MCM-41 Probe führt in den nativen Proben mit hydroxylierten Porenwänden zu einer Verringerung der Gefriertemperatur ΔT_f von Hexachlorbenzol um ca. 160 K, während der Gefrierpunkt in der Probe mit den methylierten Porenwänden nur ca. 60 K verschoben ist. In Proben mit noch kleinerer Porenweite ist der Phasenübergang von Hexachlorbenzol bei einer hydroxylierten Oberfläche nicht

Tabelle 3.4.: Schmelz- und Gefriertemperaturen von Hexachlorbenzol in porösen Materialien mit unterschiedlichen Porenweiten 2R und unterschiedlichen Porenwänden. Bei den beschichteten Proben wurde eine um 0,5 nm verringerte Porenweite zu den unbeschichteten Proben angenommen. T_{bulk} ist der onset des Peaks der bulk-Flüssigkeit des jeweiligen DSC-Scans.

Probe	2R	T_{bulk}	T_m	T_f
	/ nm	/ °C	/ °C	/ °C
C14A HMDS	2,5	228	167	144 & 158
BGX18A	3,7	232	148	73
BGX18A HMDS	3,2	224	193	173
TS-A	5,4	230	160	108
TS-A HMDS	4,9	226	208	170
TS-B	6,7	228	181,5	136 & 149
TS-B HMDS	6,2	232	208	185 & 192
XL-C	8,9	230	191	154 & 164
XL-C -CF ₃	8,4		199	170
XL-C HMDS	8,4	230	217	199
PS-G	11	229	199,5	175,5
PS-G HMDS	9	229	222,5	202

mehr zu beobachten, während im Falle der methylierten Oberfläche noch bei einer Porenweite von ca. 2,5 nm ein deutliches Signal für die Phasenübergänge zu erkennen ist. Dies ist noch bemerkenswerter, wenn man die Größenrelation des Hexachlorbenzol-Moleküls zur Porenweite berücksichtigt. Es ist zu vermuten, daß hier keine nicht-gefrierende Oberflächenschicht, wie sie bei Wasser in den hydroxylierten Materialien angenommen wird, vorliegen. Zusammenfassend kann man somit eine starke Abhängigkeit der Phasenübergangstemperatur von der Porenweite bei dem System Hexachlorbenzol/hydroxylierte Oberfläche, und eine sehr viel schwächere Abhängigkeit bei dem System Hexachlorbenzol/methylierte Oberfläche feststellen.

In Tabelle 3.4 sind die Schmelz- und Gefrierpunkte von Hexachlorbenzol in den untersuchten SBA-15 und MCM-41 Materialien mit modifizierter und nicht modifizierter Porenoberfläche zusammengefaßt. Die Auftragung der Schmelz-/Gefrierpunktverschiebung ΔT in Abhängigkeit von der Porenweite $2R$ (Abbil-

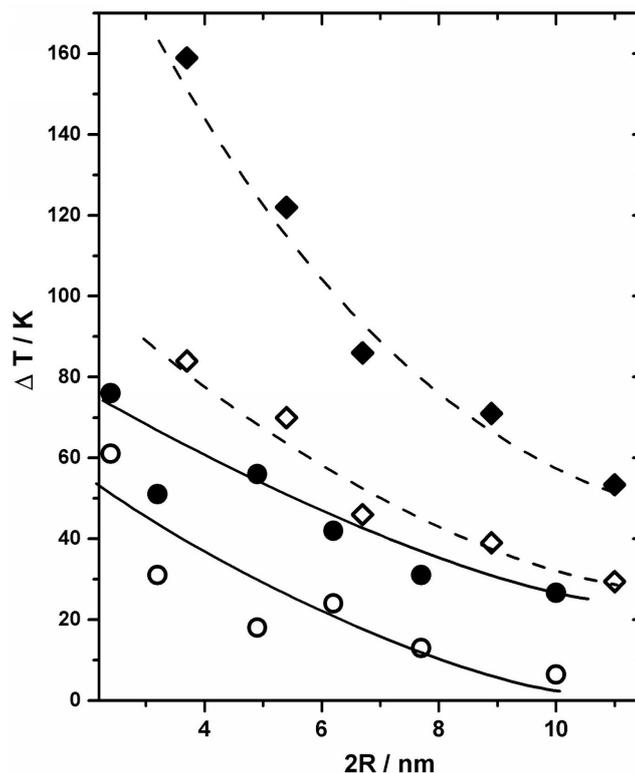


Abbildung 3.17.: Abhängigkeit der Schmelz-/Gefrierpunkte (offene/gefüllte Symbole) von Hexachlorbenzol in Materialien mit hydroxylierter \diamond und mit methylierter \circ Oberfläche von der Porenweite.

Abbildung 3.17) zeigt die unterschiedlichen Abhängigkeiten des Phasenübergangs von der Porenoberfläche. Die eingezeichneten Kurven sind hier nur ein *guide to the eyes* und bei der Porenweite muß berücksichtigt werden, daß die Werte für die modifizierten Materialien nur Abschätzungen sind. Aus dem beobachteten Verhalten kann geschlossen werden, daß durch die Beschichtung der Porenoberfläche der Parameter α (siehe Gl. 3.11 und Abb. 3.2), der eine große Rolle bei dem Ausmaß und der Richtung der Verschiebung des Phasenübergangs spielt, geändert wurde. Auf Grund der Rechnungen von Rhadakrishnan et al. ist für das System Hexachlorbenzol/Hydroxyloberfläche ein Wert für α kleiner 0,85 anzunehmen, da hier eine deutliche Gefrierpunktniedrigung vorliegt, während für das System Hexachlorbenzol/Methyloberfläche ein α -Wert in der Nähe von 0,85 zu vermuten ist, da hier die Verschiebung des Phasenübergangs deutlich schwächer ist. Aus der Auftragung in Abbildung 3.17 kann aber nicht abgeschätzt werden, ob es bei den betrachteten Systemen bei sehr großen Poren auch zu einer tatsächlichen

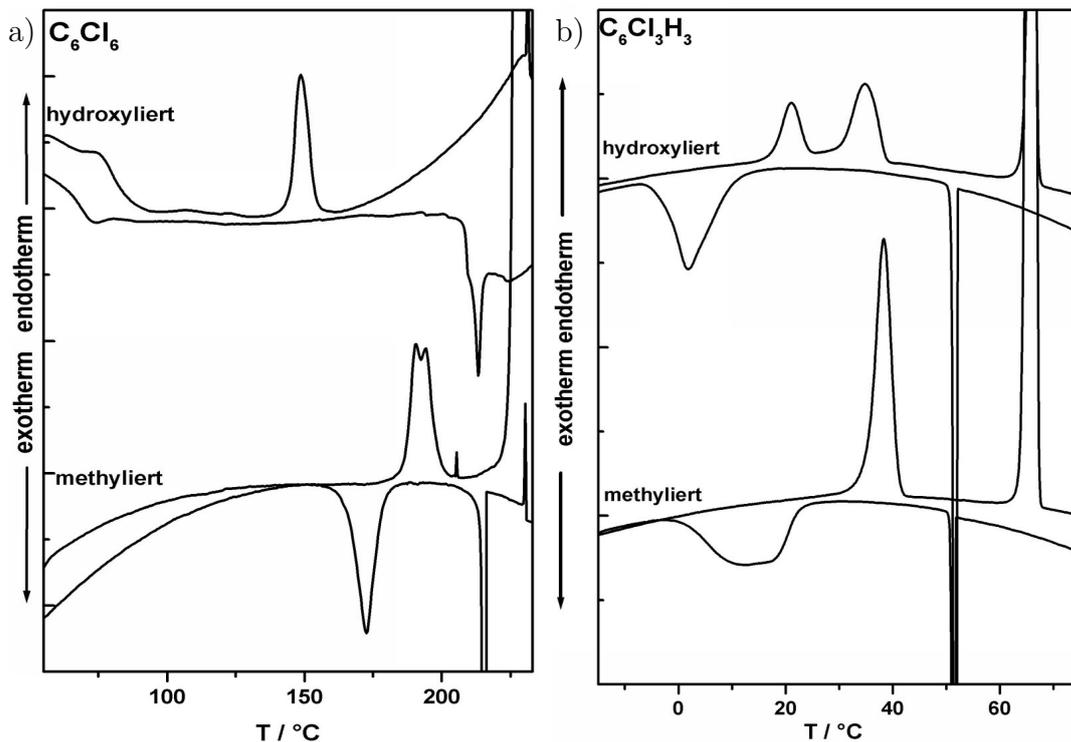


Abbildung 3.18.: Einfluß der Porenoberfläche auf die Verschiebung des Schmelz-/Gefrierpunktes: a) Hexachlorbenzol in MCM-41 (BGX18A, Porenweite 4,2 nm); b) Trichlorbenzol in SBA-15 (XL-C, Porenweite 9 nm) mit nativer Oberfläche und mit methylierter Oberfläche.

Erhöhung der Schmelztemperatur im Bezug zur bulk-Substanz kommen kann.

Auch der Grad der Chlorierung des Benzolrings hat einen Einfluß auf das Ausmaß der Verschiebung des Phasenübergangs. Dies ist in Abbildung 3.18 b) gezeigt. Hier sind die DSC-Scans von Trichlorbenzol in dem gleichen Material wie in Abbildung 3.15 für eine hydroxylierte und eine methylierte Oberfläche verglichen. Der relativ schmale Schmelz-Peak des Trichlorbenzols in dem Material mit methylierter Oberfläche liegt nur geringfügig über den beiden Schmelz-Peaks in dem ursprünglichen Material.

Ein bei einigen Proben zu beobachtender Effekt ist das Auftreten von mehreren (meist zwei) Peaks beim Schmelzen oder Gefrieren des Porenfluids. Bei den hier untersuchten Proben kann keine direkte Regelmäßigkeit dieses Effektes z.B. im Bezug auf die Porenweite gefunden werden. Untersucht man vergleichbare Materialien, so ist der Effekt aber sehr gut reproduzierbar. In Abbildung 3.19 sind

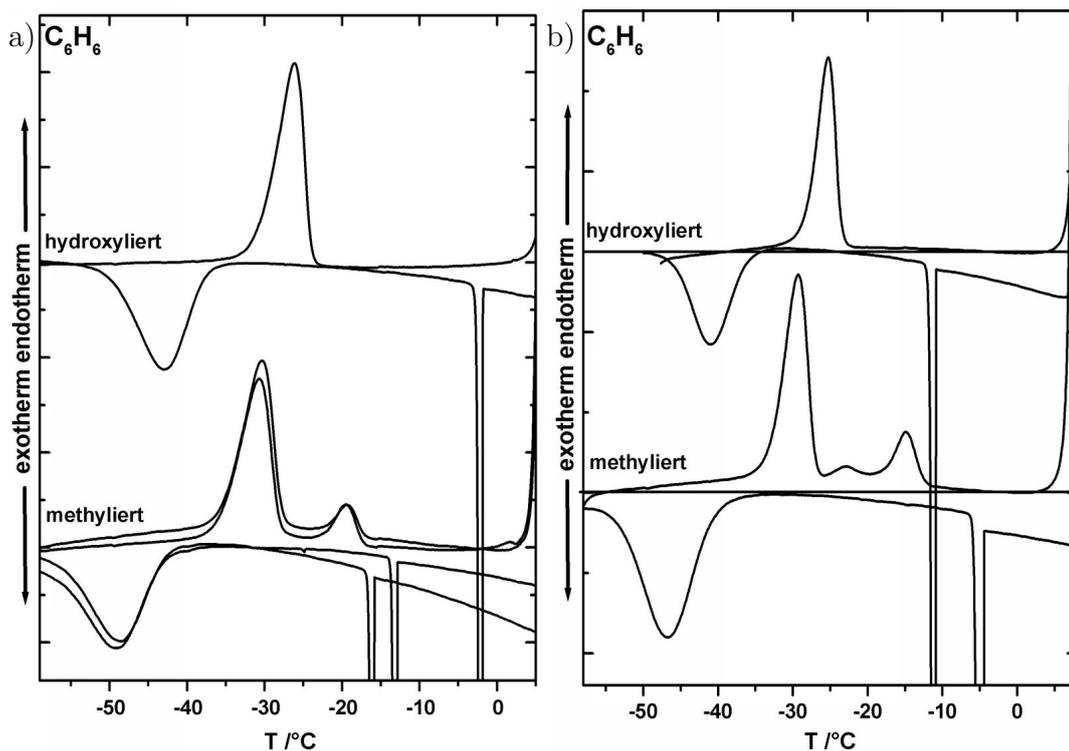


Abbildung 3.19.: Einfluß der Porenoberfläche auf die Verschiebung des Schmelzpunktes von Benzol in SBA-15. Bei den beiden fast identischen Materialien zeigt sich im unbehandelten Material für Benzol sowohl in der Schmelz- als auch in der Gefrierkurve nur ein Peak. Bei den beiden Proben mit methylierter Oberfläche findet man zwei deutliche Peaks bei den Schmelzkurven.

die DSC-Scans von Benzol in zwei SBA-15 Materialien mit annähernd gleicher Porenweite gezeigt. Die beiden oberen Schmelz-/Gefrierkurven von Benzol in den ursprünglichen Materialien zeigen jeweils nur einen Peak in der Schmelz- und Gefrierkurve. In den beiden unteren Schmelzkurven von Benzol in mit HMDS behandeltem SBA-15 kann man zwei bzw. sogar drei Peaks erkennen, während in den Gefrierkurven weiterhin nur ein Peak zu sehen ist (Teil a) der Abbildung sind zwei unabhängig gewonnene Scans der Probe gezeigt). Damit ist es sehr wahrscheinlich, daß das Auftreten mehrerer Peaks reproduzierbar von der Porenweite, der Porenoberfläche und dem Porenfluid abhängen. Dieses ungewöhnliche Verhalten des Phasenübergangs wurde auch schon von Jackson et al. [Jack90] bei dem Studium des Schmelzverhaltens einigen n-Alkanen in porösem Glas gefunden, wobei eine Verunreinigung der bulk-Flüssigkeit ausgeschlossen wurde. Die Natur dieser Peaks ist allerdings noch ungeklärt. Es könnte sich um das Auftreten von Oberflächen- und *core*-Phasen handeln, die entweder nur unter bestimmten Voraussetzungen auftreten oder die immer vorliegen, deren Übergangstemperaturen aber nur manchmal weit genug auseinander liegen. Gegen diese Erklärung spricht allerdings, daß zwei Peaks auch bei dem System Hexachlorbenzol/methylierte Oberfläche in Poren mit sehr geringer Weite (2,5 nm) auftreten, wo praktisch nur eine Oberflächenphase vorliegt. Daher könnte der Ursprung mehrerer Peaks auch in einer Umstrukturierung des Porenfeststoffes selbst liegen.

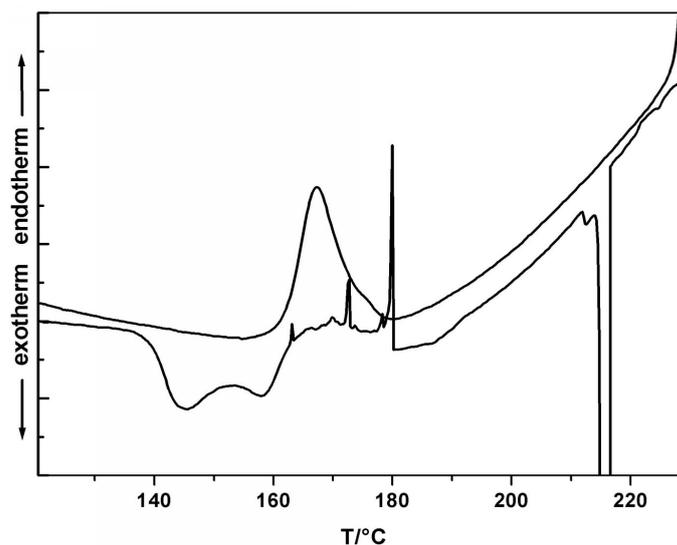


Abbildung 3.20.: Verschiebung des Schmelz-/Gefrierpunktes in einem MCM-41 Material mit methylierter Oberfläche und einer Porenweite von ca. 2,5 nm.

3.5. Diskussion

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen ein einfaches Schmelzverhalten und ein komplexeres Gefrierverhalten von Fluiden in geordneten mesoporösen Materialien. In der Diskussion wird auf das vielfältige Gefrierverhalten in teilweise gefüllten Poren und auf die Schmelz-/Gefrierpunktverschiebung in gefüllten Poren eingegangen. Danach wird die Temperaturverschiebung in Bezug auf die Gasadsorption diskutiert und es werden die daraus resultierenden Konsequenzen für die Thermoporometrie (Bestimmung der Porenweitenverteilung mittels DSC) zusammengefasst.

3.5.1. Gefrieren von Wasser in teilweise gefüllten Poren

Das Auftreten mehrerer Peaks in den Gefrierkurven von nicht vollständig gefüllten Poren deutet auf verschiedene Zustände des Porenfluids bei den entsprechenden Füllungsgraden hin. Diese Zustände werden bei der Beschreibung der Gasadsorption in mesoporösen Materialien auch als gasartiger Zustand und Flüssigkeitszustand bezeichnet. Im gasartigen Zustand existiert ein an der Porenwand adsorbierter Flüssigkeitsfilm und im Poreninnern liegt eine Gasphase vor. Im Flüssigkeitszustand ist die Pore vollständig gefüllt.

In Abbildung 3.21(a) ist eine schematische Adsorptionsisotherme mit einer

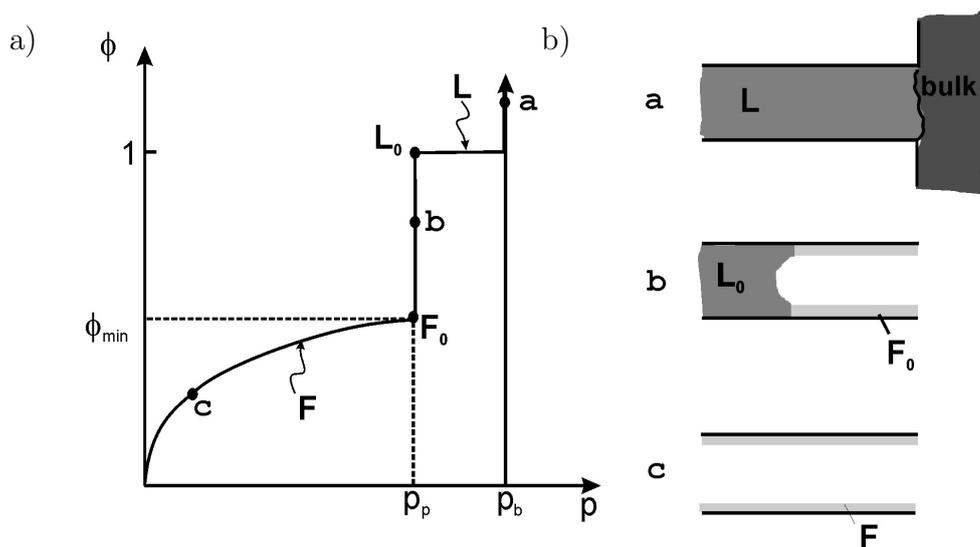


Abbildung 3.21.: a) Schematische Darstellung der Porenfüllung an Hand einer Isothermen und b) die dazugehörigen Zustände des Porenfluids.

idealisierten Kondensationsstufe des Porenfluids bei dem Druck p_p gezeigt. Diese Isotherme lässt sich in drei Füllungsbereiche unterteilen. Unterhalb des Druckes p_p und der Füllung ϕ_{min} liegt der Bereich des gasartigen Zustandes mit einem an der Porenwand adsorbierten Film der Schichtdicke \mathbf{F} vor. Der entsprechende Punkt c ist in Abbildung 3.21(a) dargestellt. Der zweite Bereich (Punkt b in Abb. 3.21(a)) entspricht der Koexistenz von gasartigem Zustand und Porenflüssigkeit beim Druck p_p . Dort koexistieren bei idealen Zylinderporen gefüllte Bereiche der Pore (\mathbf{L}_0) mit einer definierten Fluidichte und nicht gefüllte Bereiche mit einer definierten Schichtdicke \mathbf{F}_0 , wobei mit zunehmender Füllung nur das Verhältnis dieser beiden Phasen, nicht aber deren Zustände, sich ändern. Der Füllungsgrad ϕ liegt zwischen einem minimalen Füllungsgrad ϕ_{min} und einer vollständig gefüllten Pore ($\phi = 1$). Der letzte Bereich (Punkt a in Abb. 3.21(a)) bei $\phi > 1$ entspricht vollständig gefüllten Poren und dem Vorhandensein von Exzeß-Wasser, welches auf den Außenseiten des porösen Materials eine Flüssigkeitsschicht bildet. Einige der Ergebnisse für das Gefrieren in nur teilweise gefüllten Poren können mit Hilfe der Adsorptionsisotherme aus Abbildung 3.21(a) erklärt werden, wenn man Peak **II** dem Gefrieren des Porenfluids \mathbf{L}_0 zuordnet und Peak **III** dem Gefrieren der

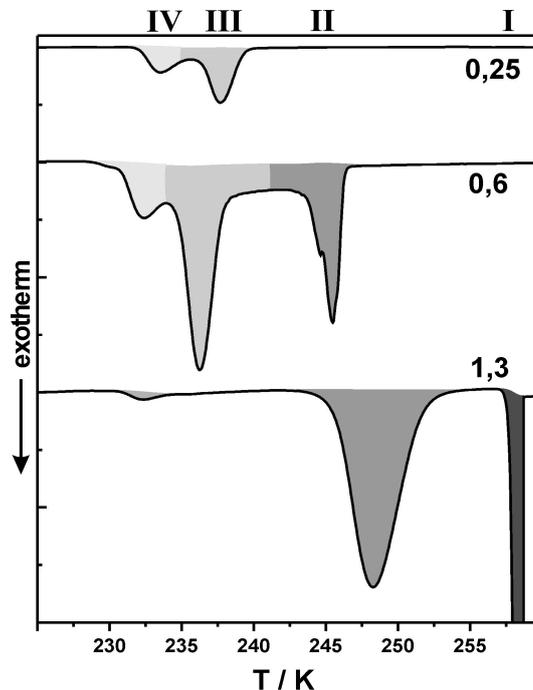


Abbildung 3.22.: Zuordnung zu den DSC-Peaks zu der schematische Darstellung aus Abbildung 3.21. Die Peaks können den von dem Füllungsgrad abhängigen unterschiedlichen Bereichen des Fluids zugeordnet werden.

adsorbierten Schicht \mathbf{F}_0 . Für einen besseren Vergleich sind in Abbildung 3.22 einige Scans noch einmal eingefärbt dargestellt.

Die unterste Scankurve in Abbildung 3.22 ($\phi = 1,3$) entspricht Punkt a in der Isotherme. Der spitze Peak **I** bei 257 K ist auf das Ausfrieren von unterkühltem Wasser zurückzuführen, worauf auch die Form des Peaks mit dem scharfen Onset hindeutet. Bei tieferen Temperaturen steht die Porenflüssigkeit **L** in Kontakt mit dem gefrorenen Exzeß-Wasser, so daß dieses nun als Keim für das Ausfrieren der Porenflüssigkeit dienen kann (Peak **II**). Darauf deutet auch die Form des Peaks hin, welche in diesem Fall eine symmetrische Form wie der Schmelzpeak aufweist. Daher kann hier auch die Form des Peaks der Porenweitenverteilung des Materials zugeordnet werden und der Phasenübergang entspricht einem Gleichgewichtsübergang. Daß die Nukleation durch das bulk-Eis für das Gefrieren der Porenflüssigkeit von Bedeutung ist, zeigen auch Messungen an Materialien mit Porenweiten, die so groß sind, daß Peak **II** oberhalb des Peaks **I** für das unterkühlte Wasser liegt. In diesem Fall zeigt sich beim Abkühlen von Raumtemperatur, daß die Porenflüssigkeit erst gemeinsam mit dem unterkühlten Exzeß-Wasser ausfriert. Wenn man die Probe dagegen erst auf 230 K abkühlt, sie dann wieder auf 272 K erwärmt und nun den Scan durchführt, so daß das Exzeß-Wasser schon als Eis vorliegt, kann man den Peak für das Gefrieren des Porenwassers bei der entsprechenden höheren Temperatur beobachten.

Bei der Nukleation des Porenwassers durch bulk-Eis muß allerdings berücksichtigt werden, daß das Poreneis, vor allem in den engporigen MCM-41 Materialien, in der kubischen Form kristallisiert [Bell93, Taka97, Mori97], während bulk-Eis in der hexagonalen Form kristallisiert. Möglicherweise ist dies eine Ursache für die auftretende Hysterese zwischen Schmelzen und Gefrieren des Porenwassers. Bellissent-Funel et al. [Bell93] fanden, daß sich das kubische Poreneis in Vycor-Glas mit 5 nm Porenweite kurz vor dem Schmelzen in die hexagonale Form umwandelt. Wenn das Gefrieren der hexagonalen Form gehindert wäre, würde sich der entsprechende Gefrierpeak zu tieferen Temperaturen verschieben und damit die Hysterese erklären. Da bei den engporigen MCM-41 Materialien die Temperaturverschiebung des Schmelz-/Gefrierübergangs und außerdem der Einfluß der begrenzenden Porenwand auf das Poreneis sehr groß sind, kann es möglich sein, daß die Umwandlung zur hexagonalen Form hier nicht mehr stattfindet. Wenn diese Umwandlung ein Grund für die Hysterese zwischen Schmelzen und Gefrieren des Porenwassers ist, sollte also bei kleiner Porenweite die Hystere-

se verschwinden und dies wird auch bei DSC-Messungen von Wasser in MCM-41 Materialien beobachtet. Messungen zur Struktur von Eis in den Poren von SBA-15 Materialien könnten Aufschluß über die Abhängigkeit des Übergangs von der kubischen zur hexagonalen Modifikation des Porenwassers von der Porenweite liefern.

Ein direkter Vergleich der Arbeiten von Bellissent-Funel et al. und der dort gezeigten DSC-Scans mit den hier durchgeführten Messungen wird erschwert durch die vergleichsweise große Probenmenge an Vycor (es handelte sich um ein Zylinder mit 7,2 mm Durchmesser und 76 mm Länge, welches auf ein Gewicht von einigen Gramm schließen läßt) und der hohen Scan-Geschwindigkeit von 2 K/min, so daß es zweifelhaft ist, daß diese Messungen unter Gleichgewichtsbedingungen stattfanden.

Die mittlere Scan-Kurve in Abbildung 3.22 läßt sich dem Punkt b aus der Isothermen von Abbildung 3.21(a) zuordnen. Bei einem Füllungsgrad im Bereich $\phi_{min} < \phi < 1$ liegen innerhalb des porösen Materials Flüssigkeitsdomänen \mathbf{L}_0 und Domänen mit einem adsorbierten Film \mathbf{F}_0 nebeneinander vor. Da hier nun kein bulk-Eis mehr vorhanden ist, kann eine Unterkühlung der Porenflüssigkeit auftreten, was sich in diesem Scan zum einen durch die Verschiebung des Peak **II*** zu tieferen Temperaturen und zum anderen durch seine Form mit dem spontanen Anstieg zeigt. Während alle anderen Peaks bei wiederholten Messungen ihre Lage nicht verändern, zeigt der Peak **II*** auch teilweise eine Veränderung in Lage und Gestalt. Man erhält teilweise bei Gefrierscans im Bereich zwischen Peak **II*** und Peak **III** sehr viele kleine scharfe Peaks. Dies ist besonders auffällig bei frisch bereiteten Proben (bis zu einigen Stunden zwischen Präparation und Messung). Möglicherweise liegen in frisch bereiteten Proben viele unabhängige Flüssigkeitsdomänen vor und die kleinen Peaks lassen auf das Gefrieren der einzelnen Domänen schließen.

Peak **III** wird mit dem Gefrieren des an der Porenwand adsorbierten Filmes gedeutet. Im Bereich der koexistierenden Domänen, $\phi_{min} < \phi < 1$, sollten die Peakfläche der Peaks **II*** und **III** im Verhältnis zu den Stoffmengenanteilen der beiden Domänen stehen. Diese Erwartung trifft aber nur eingeschränkt zu. Zwar ist ein genereller Trend des Abnehmens von Peak **II*** mit abnehmendem Füllungsgrad zu beobachten, aber da die beiden Peaks abhängig von der Porenweite mehr oder weniger stark überlappen, muß man davon ausgehen, daß auch Teile von Peak **II*** erst mit Peak **III** ausfrieren. Unterhalb einer minimalen

3. DSC

Füllung $\phi < \phi_{min}$ tritt kein Peak **II*** mehr auf, was auf die Abwesenheit von Flüssigkeitsdomänen schließen läßt. Dieser Zustand entspricht dem Punkt c der Isotherme, wo nur noch ein adsorbierter Film **F** vorliegt. Die Temperatur des Maximums von Peak **III** hängt, wie in Abbildung 3.9 b) zu sehen ist, geringfügig vom Füllungsgrad und von der Porenweite ab. Das Maximum verschiebt sich mit abnehmendem Porenradius zu geringeren Temperaturen und mit sinkender Schichtdicke **F** zu höheren Temperaturen. Dasselbe Verhalten kann man auch für Peak **IV** beobachten.

Das Auftreten mehrerer Peaks in den Gefrierkurven von Wasser in Abhängigkeit vom Füllungsgrad der Poren wurde bereits von Takamuku et al. [Taka97] beschrieben, aber dort nicht den Zuständen des Porenfluids zugeordnet. In dieser Arbeit wurden die Struktur, die thermischen Eigenschaften und die Dynamik von Wasser in zwei porösen Gläsern (Develosil 30 und 100) mit nominellen Porenweiten von 3 nm und 10 nm untersucht. In dem engporigen Material wurden bei Füllungsgraden von 1,0 und 0,86 zwei Gefrierpeaks bei 233 K und 237 K bzw. 238 K beobachtet. In dem weitporigen Material wurden bei einem Füllungsgrad von 0,91 ein scharfer Peak bei 252 K und bei einem Füllungsgrad von 0,21 zwei Peaks bei 231 K und 236 K beobachtet. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den

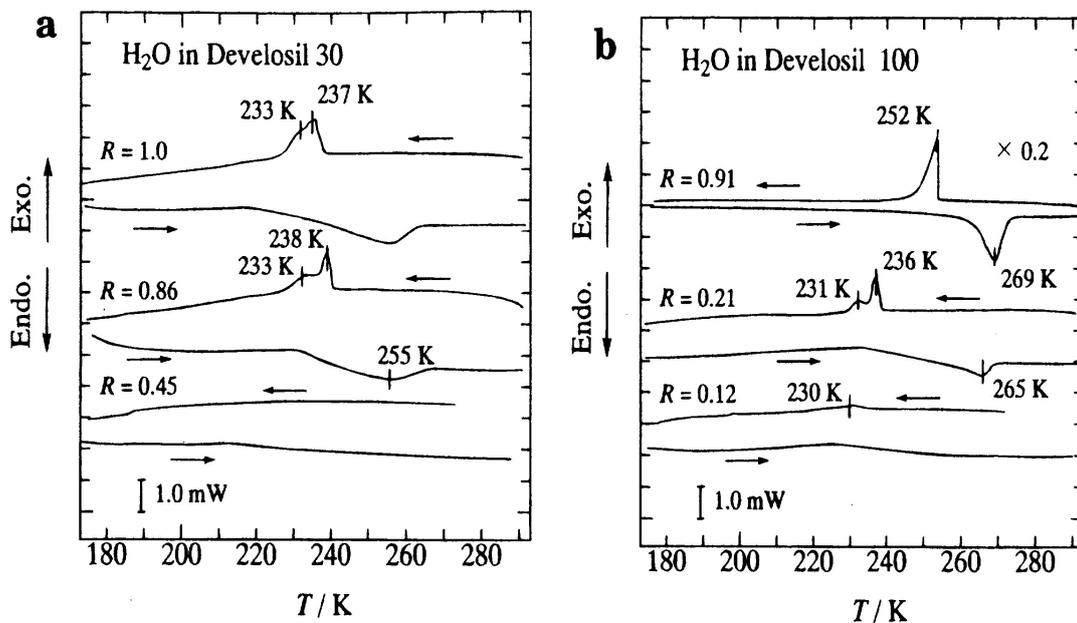


Abbildung 3.23.: DSC scans von Wasser in den porösen Gläsern Develosil 30 und Develosil 100 (aus [Taka97]).

Messungen an den geordneten Materialien läßt vermuten, daß die angegebenen Füllungsgrade in Develosil 30 zu hoch sind, da z.B. für Develosil 30 in der oberen Kurve von Abb. 3.23 a) kein Peak **II*** zu beobachten ist, und der Füllungsgrad der oberen Kurve von Develosil 100 in Abb. 3.23 b) höher ist als angegeben, da bei dem angegebenen Füllungsgrad von 0,91 der scharfe Onset von unterkühltem bulk und das Fehlen von Peak **III** auf einen Füllungsgrad über 1 hindeuten. Außerdem ist zu vermuten, daß die Porenweiten von Develosil 30 und 100 größer als angegeben sind. Ein Vergleich der Schmelzpeaks aus Abbildung 3.23 mit der Auftragung der Schmelzpunktverschiebung in Zylinderporen in Abbildung 3.6 ergibt Porenweiten von 6,5 nm und >13 nm für die beiden Proben. Des weiteren sind durch die verwendeten großen Substanzmengen (bei Kügelchen mit 3 mm Durchmesser ergeben sich mit $V = 4/3\pi r^3$ und einer gesamt Dichte von 1 g/cm^3 ca. 15 mg pro Probe) und der angegebenen Scangeschwindigkeiten die Peaks wahrscheinlich erheblich aus den Gleichgewichtspositionen verschoben.

Neben Messungen an teilweise gefüllten mesoporösen Materialien lassen sich auch Untersuchungen an fumed-Silica (nicht poröses SiO_2 mit sehr großer Oberfläche und kleiner Korngröße) durchführen (siehe Abb. 3.24). Die Gefrierscans

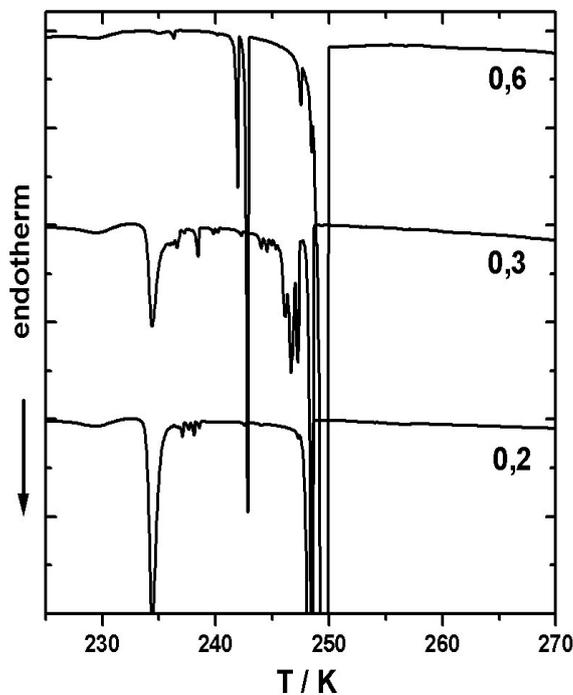


Abbildung 3.24.: DSC-Scans von Wasser auf fumed-Silica mit Teilchengröße (mesh size) von ca. 6 nm, die Zahlen geben das Massenverhältnis von Wasser zu Silika an.

zeigen neben vielen scharfen Peaks auch einen kleinen breiten Peak bei ca. 230 K und einen spitzeren Peak bei 234 K. Das Auftreten eines Phasenübergangs beim Gefrieren eines Wasserfilms auf nichtporösen Oberflächen wurde von Bogdan et al. beschrieben [Bogd98]. Diese Autoren untersuchten die Enthalpie- und Temperaturänderung des Phasenübergangs des an Silika-Oberflächen adsorbierten Wasserfilms in Abhängigkeit von der Schichtdicke und fanden, daß die Gefriertemperatur mit abnehmender Schichtdicke sinkt (von 252 K (4 Monolagen) zu 230 K (1 Monolage)) und in der gleichen Richtung auch der Wert der molaren Schmelzenthalpie abnimmt. Die Autoren vermuten, daß das Wasser nicht als Schicht, sondern in Form kleiner Mikrotröpfchen an der Oberfläche vorliegt und ausfriert. Im Vergleich zu den Messungen an den geordneten Materialien kann der von Bogdan beobachtete Peak bei 233 K dem Peak **IV** in den teilgefüllten Proben zugeordnet werden. Der in der Arbeit von Bogdan bei der höchsten Wasserbeladung beobachtete Übergang bei ca. 252 K ist dabei aber vermutlich auf das Ausfrieren von Zwischenkorn-Wasser zurückzuführen. In den hier durchgeführten Untersuchungen an den geordneten Materialien wurde auch eine leichte Verschiebung der Peakposition von Peak **IV** mit abnehmender Füllung beobachtet welche durch die abnehmende Schichtdicke der adsorbierten Schicht an den Porenwänden verursacht werden könnte.

Bei der Diskussion um den Ursprung des Peak **IV** ist hervorzuheben, daß das Schmelzverhalten von Wasser in den Poren im Gegensatz zum Gefrierverhalten, das abhängig vom Füllungsgrad mehrere Peaks zeigen kann, stets nur einen Übergang zeigt (siehe Abb. 3.8 b)). Dieses deutet darauf hin, daß beim Schmelzen des Porenfluids nur noch eine homogene Phase vorliegt. Des weiteren wird das chemische Potential einer festen Schicht Eis an der Porenwand mit zumindest einer Lage flüssigen Wassers größer sein, als bei einer Konfiguration mit nur einem gefrorenen Porenkern ohne fester Schicht. Damit kann die Ursache für Peak **IV** ein Phasenübergang sein, bei dem durch Umlagerung über die Gasphase der schon gefrorenen Multilayerschicht an den Porenwänden zu dem gefrorenen restlichen Porenfluid Energie abgegeben wird. Ein Schema für das Auftreten der Peaks ist in Abbildung 3.25 gegeben.

In Arbeiten von Kruk et al. [Kruk00] und Ravikovitsch et al. [Ravi01] werden bei der Porenstruktur von SBA-15 Materialien auch Mikroporen beschrieben. Das Auftreten des Peak **IV** läßt sich jedoch nicht durch das Frieren von Wasser in Mikroporen in den Wänden der SBA-15 Materialien erklären. Mikroporen mit

Porenweiten bis 2 nm würden gemäß der Abhängigkeit der Porenkondensation von der Porenweite zuerst mit Flüssigkeit gefüllt, doch wäre für Wasser in diesen Poren eine Gefrierpunktverschiebung von weit mehr als 40 K zu erwarten, da sich schon bei einer Porenweite von 2,9 nm eine Verschiebung von 50 K ergibt (siehe Abb. 3.6). Da der Phasenübergang bei ca. 233 K bei unterschiedlichen Systemen (Zylinderporen, regelmäßig geformte Poren bzw. nicht poröses Substrat) und geringen Wassergehalten auftritt, liegt es nahe, ihn eher auf einen Oberflächeneffekt zurückzuführen.

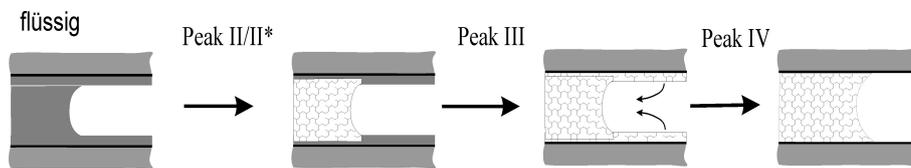


Abbildung 3.25.: Mögliche Zuordnung der Peaks bei nicht vollständig gefüllten Poren. Peak II Ausfrieren der Porenflüssigkeit, Peak III Ausfrieren der Multilayerschicht und Peak IV Umlagerung der gefrorenen Multilayerschicht.

3.5.2. Die Gibbs-Thomson Gleichung

Die Abbildungen 3.6 und 3.11 zeigen, daß sich die Gleichgewichts-Schmelztemperaturen von Wasser und schwerem Wasser mit einer modifizierten Gibbs-Thomson Gleichung beschreiben lassen, wenn der tatsächliche Porenradius um ca. 0,4 nm verringert wird. Dieses entspricht einer Schicht von ein bis zwei Monolagen von Wasser, die nicht gefrieren und so den effektiven Radius verringern.

Ein Vergleich des aus einer Anpassung von Gl. 3.12 an sämtliche Meßdaten ermittelten Parameters $\mathbf{K} = (52 \pm 2) \text{ Knm}$ mit dem aus thermodynamischen Daten ermittelten Gibbs-Thomson Koeffizienten $K_{GT} = 52,4 \text{ Knm}$ zeigt eine überraschend gute Übereinstimmung. Bei der Abschätzung von K_{GT} wurden die Werte der fest/flüssig-Grenzflächenspannung γ_{sl} , der Schmelzwärme $\Delta_{sl}h$ und des Volumens bei 273 K benutzt und die Temperaturabhängigkeit sämtlicher Größen vernachlässigt. Die gute Übereinstimmung der Werte kann darauf hindeuten, daß sich die jeweiligen Temperaturabhängigkeiten gegenseitig aufheben.

Die für den Gibbs-Thomson Koeffizienten K und die Dicke der Wasserschicht ermittelten Werte stimmen gut mit Ergebnissen einer Arbeit von Schmidt et al. [Schmi95] überein ($\mathbf{K} = (49, 5 \pm 2, 0) \text{ Knm}$; $t = (0, 349 \pm 0, 36) \text{ nm}$). Hier wurden

die Schmelzpunkte von Wasser in MCM-41 Materialien mit Porenweiten zwischen 2 und 4 nm mittels NMR-Spektroskopie ermittelt, indem die Signalintensität des geschmolzenen Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet wurde.

Die Annahme einer nicht gefrierenden Wasserschicht an den Porenwänden von Silika wird auch durch NMR-Messungen gestützt [Over93, Schmi95], bei denen eine Abnahme der Signalintensität bis hinunter zu 120 K gefunden wurde. Das bedeutet, daß das Wasser an den Porenwänden bis zu dieser Temperatur noch teilweise fluiden Charakter haben muß.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich somit in befriedigender Weise mittels der klassischen Gibbs-Thomson Gleichung mit einer temperaturunabhängigen Konstante K_{GT} erklären, wenn man den Porenradius R durch einen effektiven Radius $R_{eff} = R - t$ ersetzt. Ein alternativer Erklärungsversuch für die nicht direkte Proportionalität zwischen ΔT_m und $1/R$ wäre die Annahme einer Temperaturabhängigkeit der Größen $\Delta_{sl}h$, γ_{sl} und v_l . Hansen et al. [Hans97] untersuchten die Schmelzpunktverschiebung von Wasser in verschiedenen Zementen und analysierten die Ergebnisse mit der unkorrigierten GT-Gleichung, unter der Annahme einer Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Größen. Sie kommen zu dem Schluß, daß in dem Temperaturbereich von 273 K bis 250 K $\Delta_{sl}h$ um ca. 25% und γ_{sl} um 7% abnimmt. Die bekannte Abhängigkeit der Dichte $\rho(T)$ von Wasser, die in dem betrachteten Temperaturbereich auch einige Prozent beträgt, wurde dabei aber vernachlässigt. Des weiteren ist bei diesen Messungen die Zusammensetzung der Zemente aus sehr vielen Komponenten zu berücksichtigen, welcher einen erheblichen Einfluß auf die Messungen haben kann. So können mineralische Bestandteile der Zemente sich in Wasser lösen oder Wasser unterschiedlich stark adsorbieren. Die eindeutige Interpretation der Daten ist daher nicht mehr möglich.

3.5.3. Thermoporometrie

Thermoporometrie ist die Charakterisierung eines porösen Materials mit Hilfe der DSC, und wurde von Brun et al. [Brun77] erstmals als Methode eingeführt. Da für DSC-Messungen nur geringe Substanzmengen erforderlich sind und sich die Messungen in wenigen Stunden durchführen lassen, stellt diese Methode eine Alternative zur Charakterisierung poröser Materialien durch N_2 -Sorptionisothermen

dar.

Mittels DSC-Messungen läßt sich in vielen Fällen eine deutlich bessere Auflösung der Weitenverteilung erreichen als bei der Stickstoffadsorption, da die Anzahl der Meßpunkte nur von der Geräteeinstellung abhängt und keinen Einfluß auf die Meßzeit hat. Bei der Gasadsorption wäre die Aufnahme von beispielsweise 1000 Meßpunkten pro Isotherme sehr zeitaufwendig.

Da zur Einführung der Thermoporometrie als Methode aber nur ungeordnete mesoporöse Materialien bei Vergleichsmessungen zur Verfügung standen, waren die Messungen oft schlecht zu deuten und es wurden verschiedene Effekte falsch zugeordnet. So wurde für die Bestimmung der Porenweitenverteilung in der Regel die Gefrierkurve der Materialien herangezogen und aus dem Vergleich zur Schmelzkurve ein *shape-factor* ermittelt. Brun et al. nahmen an, daß das Schmelzen von der mittleren Krümmung C_{sl} der Kristallite abhängt (siehe Gleichungen 3.8 und 3.9).:

$$C_{sl} = \frac{-dA_{sl}}{dV_l} \quad (3.16)$$

Die mittlere Krümmung der Kristallite hängt von der Porengeometrie ab. Für sphärische Poren gilt:

$$C_{ls} = \frac{1}{R_n} + \frac{1}{R_n} = \frac{2}{R_n} \quad (3.17)$$

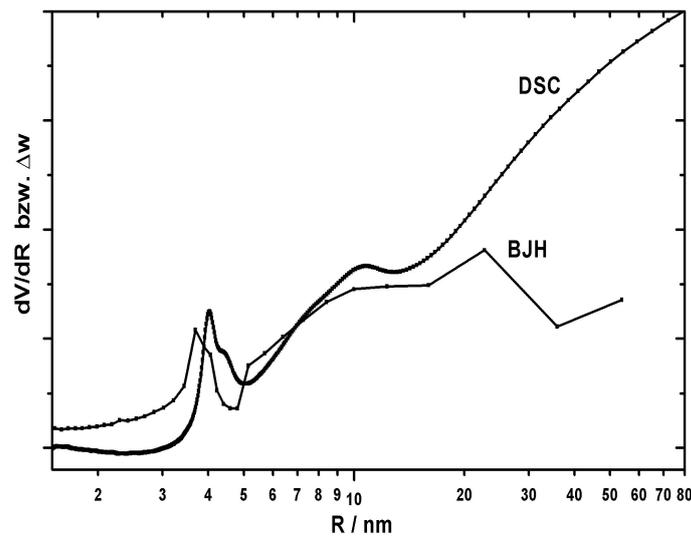


Abbildung 3.26.: Vergleich der Bestimmung einer Porenweitenverteilung aus einer DSC-Messung (Schmelzkurve, Wärmefluß Δw) und dem Adsorptionsast der Stickstoff-Isothermen dV/dR (siehe Abb. 3.29).

für zylindrische Poren gilt:

$$C_{ls} = \frac{1}{R_n} + \frac{1}{\infty} = \frac{1}{R_n} \quad (3.18)$$

Da die mittlere Krümmung für sphärische Poren somit doppelt so groß wie für Zylinderporen ist, erwartet man für Zylinderporen eine maximale und für kugelförmige Poren eine minimale Schmelz-Gefrier-Hysterese.

Wie die Ergebnisse von Abschnitt 3.4.2 gezeigt haben, hängt das Gefrieren von Wasser in den Poren jedoch von der Nukleation durch Exzeß-Eis ab. Dementsprechend geben die Gefrierkurven eine Größenverteilung der Porenöffnungen wieder; die Schmelzkurven repräsentieren dagegen die Porenweitenverteilung, da das Schmelzen nur durch die Kristallitgröße des Poreneises beeinflusst wird. Des Weiteren läßt sich die Existenz eines *shape-factor's* nicht im Sinne von Brun bestätigen, da gerade die geordneten Materialien über Zylinderporen verfügen, aber eine sehr geringe Hysterese zeigen, während sphärische Poren a priori über kleinere Öffnungen als der maximalen Porenweite verfügen und somit durch die gehemmte Nukleation eine größere Hysterese zeigen.

Ein Problem der Thermoporometrie ist die Zuordnung der Signalintensitäten bzw. der Peakflächen zu den entsprechenden Porenvolumina, da die Schmelzenthalpie von der Temperatur [Hans97] und der Porenweite [Brun77] abhängt. Da außerdem noch eine Schicht nicht gefrierenden Wassers an den Porenwänden vor-

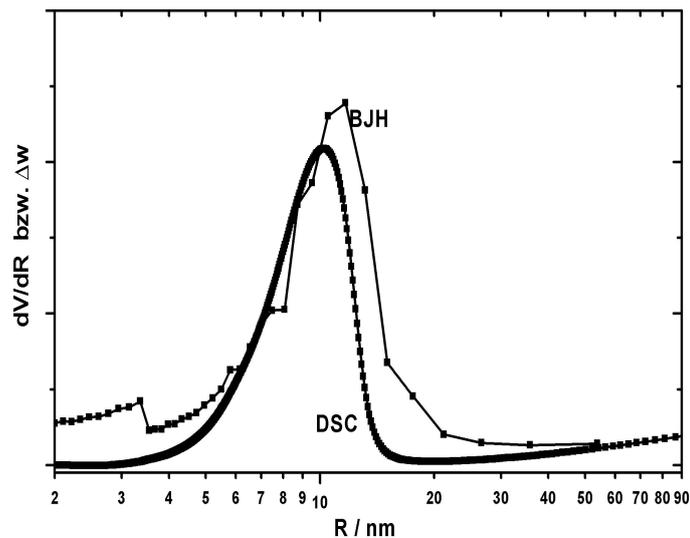


Abbildung 3.27.: Vergleich der Bestimmung einer Porenweitenverteilung aus einer DSC-Messung (Schmelzkurve, Wärmefluß Δw) und dem Adsorptionsast der Stickstoff-Isothermen dV/dR (siehe Abb. 3.28).

liegt ist eine genaue Analyse des Porenvolumens nicht möglich. Ein Vergleich von Messungen an verschiedenen geordneten porösen Materialien birgt zusätzlich das Problem, daß vorhandene Mikroporen die Bestimmung der Volumina beeinflussen. Trotz der genannten Unsicherheiten ist eine Abschätzung des gesamten Porenvolumens über die Einwaage und der vorhandenen Menge an Exzeß-Wasser sehr einfach.

Wie in den Abbildungen 3.26 und 3.27 zu sehen ist, ist die Analyse der Porenweitenverteilung mittels DSC eine hervorragende Alternative zur Gasadsorption. Details der Weitenverteilung (Abb. 3.26) sind in der DSC deutlicher zu erkennen, als in der entsprechenden Weitenverteilung aus der Gasadsorption. Für die Halbwertsbreiten der Weitenverteilungen ergeben sich aus den beiden Meßmethoden (Abb. 3.27) ähnliche Ergebnisse.

Das Schmelz- und Gefrierverhalten von Flüssigkeiten in porösen Materialien weist in einigen Punkten eine interessante Analogie zur Porenkondensation von Gasen in den Poren auf. Generell entsprechen sich dabei Adsorptionsast und Schmelzkurve bzw. Desorptionsast und Gefrierkurve der beiden Meßmethoden.

In den Abbildungen 3.28 und 3.29 sind Stickstoff-Adsorptionsisothermen und

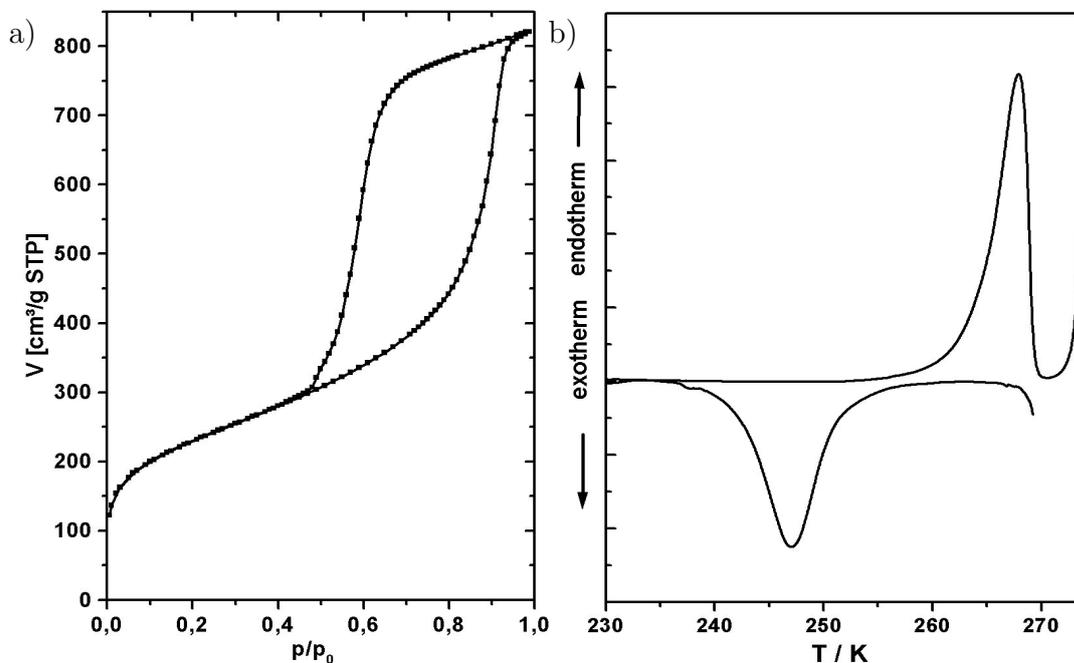


Abbildung 3.28.: Vergleich der a) N_2 -Sorptionsisothermen bei 77 K und b) einer DSC-Messung mit Wasser als Porenfluid für das Material PS-B.

3. DSC

DSC-Scans von Wasser in zwei Silika-Materialien mit einer ungeordneten Struktur bzw. mit einer heterogenen Porenstruktur dargestellt. Anhand der beiden Meßkurven werden die entsprechenden Analogien erläutert. DSC-Kurven stellen in erster Näherung die Temperaturableitung des in einem differentiellen Temperaturinkrements geschmolzenen Stoffmengenanteils des Porenfluids dar und haben insofern eine Analogie zur Druckableitung von Sorptionsisothermen im Bereich der Porenkondensation.

In Abbildung 3.28 ist die N_2 -Adsorptionsisotherme und der DSC-Scan von Wasser einer Probe mit einer größeren Hysterese gezeigt. Die Desorption bzw. das Gefrieren sind durch die im Vergleich zu der Porenweite geringeren Porenöffnungen behindert. Die Hysterese charakterisiert die Zugänglichkeit der Poren, sie ist bei beiden Meßmethoden größer als die jeweils minimal auftretende Hysterese. Aus dem Adsorptionsast der Isotherme und der Schmelzkurve des Porenwassers kann man die Porenweitenverteilung der Probe ermitteln.

Aus den Ergebnisse aus Abbildung 3.29 kann auf ein Material mit einem Anteil eines offenen Porensystems mit einer engen Porenweitenverteilung um ca. 10 nm und einer breiten Verteilung von größeren Poren, die zum großen Teil nur über

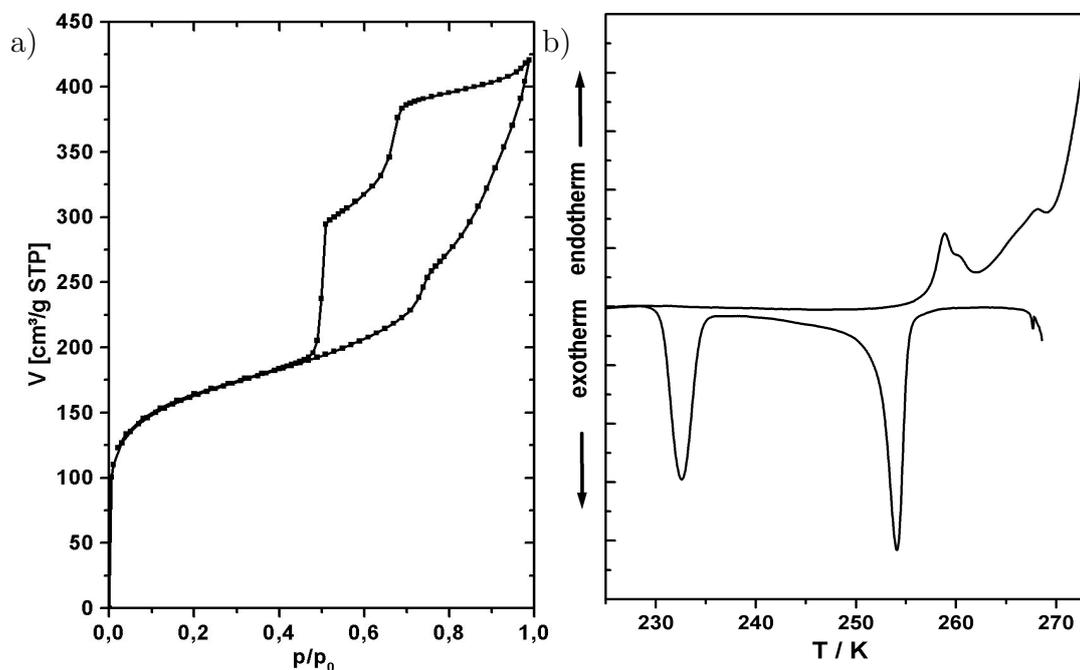


Abbildung 3.29.: Vergleich der a) N_2 -Sorptionsisothermen bei 77 K und b) einer DSC Messung mit Wasser als Porenfluid (für das Material PL-D).

Mikroporen zugänglich sind und zum Teil auch über die 10 nm Poren geöffnet sind, geschlossen werden. Die Anteile des geöffneten Porensystems erhält man aus den beiden Anstiegen des Adsorptionsastes bei $p/p_0 \approx 0,71$ und des Desorptionsastes bei $p/p_0 \approx 0,64$, die die minimale Hysterese geöffneter Porensysteme mit einer Porenweite über 6 nm repräsentieren. Der Anteil des geschlossenen Porensystems läßt sich auf den abrupten Abfall des Desorptionsastes und das Zusammenfallen der Sorptionsäste bei geschlossenen Poren (lower closure point [Burg74]) zwischen einem relativen Druck p/p_0 von 0,4 und 0,5 zurückführen. Die Entsprechung für die geschlossenen Poren ist bei den DSC-Scans ein relativ scharfer Peak bei ca. 233 K. Dieser Peak in der Gefrierkurve ist auf die homogene Nukleationstemperatur von Wasser zurückzuführen (siehe Abb. 3.3 b)). Das Gefrieren von Wasser hängt, wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben, von dem Vorhandensein von Kristallisationskeimen ab. Wenn große Poren nur über Mikroporen zugänglich sind, können keine Kristallisationskeime vom bulk-Eis in das poröse Material eindringen und das Porenwasser wird bis zur homogenen Nukleationstemperatur unterkühlt. Aber auch die homogene Nukleationstemperatur hängt wie in Abb. 3.3 b) gezeigt, vom Druck ab, so daß sich dieser Peak in einer Hochdruck-DSC zu tieferen Temperaturen verschieben müßte.

3.6. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der fest/flüssig Phasenübergang von Wasser, sowie von Benzol und halogenierten Benzolen in den Porenräumen von MCM-41 und SBA-15 mit Hilfe der DSC untersucht. Ein Hauptaugenmerk bei den Untersuchungen galt dabei dem Verhalten von Wasser in den Poren. Zum einen wurde die Schmelz-/Gefrierpunktverschiebung in vollständig gefüllten Poren über einen Porenweitenbereich von 3 bis 10 nm untersucht. Es wurde eine Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Porenradius R gefunden, der sich mit einer modifizierten Gibbs-Thomson-Gleichung $\Delta T = K/(R - t)$ beschreiben läßt. Der experimentelle Wert für K stimmt mit dem Wert des Gibbs-Thomson-Koeffizienten für Wasser überein, wenn man in die Formel die Werte der thermodynamischen Größen für die normale Schmelztemperatur (273 K) einsetzt. Für die Korrekturgröße t ergibt sich ein Wert entsprechend 1-2 Moleküldurchmessern von Wasser. Diese Ergebnisse lassen sich durch die Existenz einer Randschicht von nichtfrierendem Wasser

der Dicke t deuten.

Es wurde auch das Schmelz- und Gefrierverhalten von Wasser in nicht vollständig gefüllten Poren untersucht. Hierbei wurden neben dem Gefrierübergang der vollständig gefüllten Poren zwei weitere Phasenübergänge gefunden, von denen bisher nur einer [Bogd98] einer Oberflächenphase des Wassers auf Silika-Material zugeordnet war und der zweite bisher in der Literatur noch nicht diskutiert wurde. Aus den Untersuchungen an den geordneten Silika-Materialien konnten außerdem wichtige Schlußfolgerungen in Bezug auf die Thermoporometrie, wie z.B. die Wichtigkeit des Vorhandenseins eines Kristallisationskeimes für das Gefrieren des Porenfluids, gezogen werden.

Neben der Abhängigkeit des fest/flüssig Phasenübergangs von der Porenweite wurde auch der Einfluß der Porenwand auf diesen Phasenübergang untersucht. Hier wurde ein experimenteller Nachweis dieses Einflusses für Substanzen in mesoporösen Materialien gefunden. Hexachlorbenzol zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit dieses Phasenübergangs von der Porenoberfläche. Dabei ist die Verschiebung in Poren mit hydroxylierter Oberfläche deutlich größer als in Poren mit einer methylierten Oberfläche.

4. Gravimetrische Untersuchung der Gasadsorption

Neben der Verschiebung des Schmelzpunktes fester Stoffe ist die Verschiebung der Dampfdruckkurve von Flüssigkeiten in porösen Materialien ein Effekt der begrenzenden Geometrie. Dabei bezeichnet man den Druck, bei dem infolge der Porenkondensation eine Stufe in der Adsorptionsisotherme des Gases in dem porösen Material auftritt, als Dampfdruck der Porenflüssigkeit.

Das Auftreten von Porenkondensation und die Verschiebung des Porenkondensationsdrucks gegenüber dem Sättigungsdruck des Bulk-Fluids hängen von der Temperatur ab. Wie im Falle des Porenschmelzens/-gefrierens zeigt sich bei genauerer Betrachtung auch hier ein komplexeres Verhalten, als es in der Einleitung skizziert wurde (Abb. 1.2), da der Phasenübergang des Porenfluids von Hystereseeffekten begleitet sein kann. Die konkreten Ursachen der Sorptionshysteresis und das Vorhandensein eines unteren Grenzwertes der Hysteresis bezüglich des Druckes p/p_0 (*lower closure point*) sind aber abhängig von der Natur des Porensystems und werden in der Literatur bis heute kontrovers diskutiert. Auch die Existenz bzw. Definition des *porenkritischen Punktes* ist noch unklar. Gerade im Hinblick auf diese offenen Fragen sind systematische Untersuchungen zur Porenkondensation in geordneten mesoporösen Materialien mit Poren einheitlicher Größe in einem größeren Bereich von Porenweiten von besonderem Interesse, da hier ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit theoretischen Vorhersagen sinnvoll und möglich ist.

Nachdem in der Literatur schon einige Untersuchungen zur Kondensation von Gasen in MCM-41 Materialien beschrieben sind [Mori97a,98,Sonw98], steht in dieser Arbeit ein Vergleich des Verhaltens von Gasen bei der Adsorption und Porenkondensation in MCM-41 und in den weiterporigen SBA-15 Materialien,

sowie der Einfluß der Porenoberfläche auf das Kondensationsverhalten im Vordergrund der Untersuchungen.

Zusätzlich zu den schon in vorangegangenen Untersuchungen [Schr98] verwendeten Gasen Schwefelhexafluorid (SF_6) und Kohlendioxid (CO_2), die wegen ihrer einfachen Molekülgeometrie als Modellfluide gesehen werden können, wurden in dieser Arbeit auch Hexafluorethan (C_2F_6) und Trifluormethan (CHF_3) als Adsorptive eingesetzt. Da die Tripelpunkte dieser beiden Gase bei tieferen reduzierten Temperaturen liegen, kann der Verlauf des relativen Kondensationsdrucks hier über einen größeren Bereich gemessen werden und damit auch besser mit theoretischen Vorhersagen zum Kondensationsverhalten von Gasen in begrenzender Geometrie [Bock01] verglichen werden. Während Hexafluorethan wie SF_6 und CO_2 unpolar ist, steht mit Trifluormethan ein sehr polares Gas (Dipolmoment $1,65 \mu$) zur Verfügung. Damit ist es möglich, den Einfluß der Polarität von Molekülen an den hydrophilen und hydrophobisierten Silika-Materialien zu studieren.

4.1. Sorptionsmessungen

Adsorptionsisothermen einfacher Gase (N_2 , Ar) bilden die wichtigste Grundlage zur Charakterisierung der Porensysteme von mikro- und mesoporösen Materialien. Aus ihrer Form lassen sich Rückschlüsse auf die Porenform, die Porenweite und die Wechselwirkung des adsorbierten Gases mit der Porenwand ziehen. Man kann dabei sechs Haupttypen von Isothermen unterscheiden (siehe Abbildung 4.1), die sich in mehrere Kategorien einteilen lassen: Isothermen mit starker Wechselwirkung des Gases zum Substrat (Typ I, II, IV und VI) bzw. schwacher Wechselwirkung zum Substrat (Typ III und V); Isothermen für mikroporöse (Typ I), mesoporöse (Typ IV und V) oder nicht-poröse Materialien (Typ II, III und VI). Im Hinblick auf neue Adsorbentien, und damit differenzierterem Adsorptionsverhalten, sind die Typen I, II und IV noch weiter unterteilt (siehe Abbildung 4.2).

Als Standardadsorbentien sind bis 1992 in der Literatur im Mikroporenbereich Holzkohlen [Bail71], Silikagele [Mach89,90] und Zeolithe [Rath96,Kenn91] und im Mesoporenbereich Silikagele [Mach92], *controlled-pore-glasses* [Thom94,95] und Vycor (Corning7930) [Burg89,90] verwendet

worden. Graphitierte Ruße (z.B. Vulcan 3G) stellen wichtige unporöse Adsorbentien dar [Lewa90,Mach89].

Als Standard Gase für die Charakterisierung von Adsorbentien wurden neben Stickstoff die Edelgase Helium, Argon, Xenon, Krypton aber auch Alkane, Benzol, CO₂, SF₆ und Wasser eingesetzt. Dabei wurden nur selten Messungen der Adsorption über einen weiten Temperaturbereich durchgeführt [Burg89,90,Thom94,95]. Die meisten Untersuchungen waren wegen der Anwendung volumetrischer Methoden zur Messung der Adsorption auf den Bereich des Dampfdrucks unterhalb des normalen Luftdrucks beschränkt.

Nach der Beschreibung der Synthese von geordneten mesoporösen Materialien sind zahllose Veröffentlichungen zur Stickstoffadsorption erschienen (u.A. Kruk et al. [Kruk97a,b,c,99a,b,00a,b]), in denen der Einfluß der Porenweite auf den Verlauf der Adsorptionsisothermen untersucht wurde. Aber auch das Adsorptionsverhalten unterschiedlicher Gase wie z.B. Ar, O₂, N₂, H₂, CO₂, C₂H₄, CCl₄, SO₂ und H₂O wurde von einigen Arbeitsgruppen untersucht [Mori97a,98,Bran93,94,95,97,Sonw98,00]. Fast alle diese Untersuchungen wurden mit

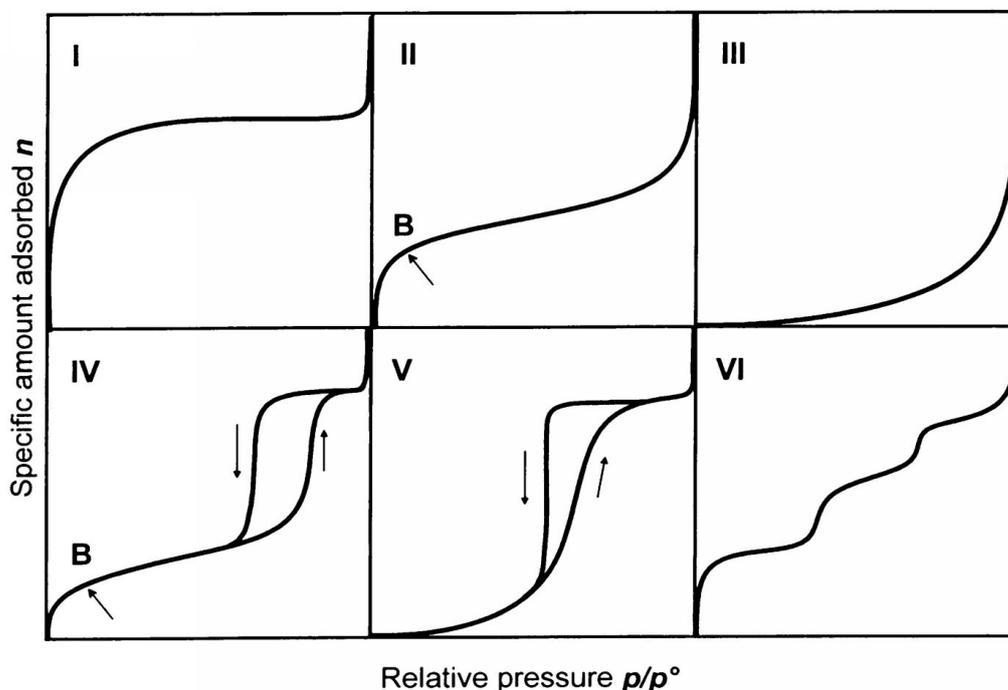


Abbildung 4.1.: Allgemeine Einteilung der Adsorptionsisothermen in verschiedene Kategorien (IUPAC 1983) [Sing83,Rouq99].

kommerziellen Meßapparaturen durchgeführt, bei welchen der Meßbereich auf Drücke unterhalb von einem bar beschränkt war.

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zur Adsorption von Gasen mit zwei Mikrowaagen-Meßanordnungen durchgeführt, wobei die eine für Messungen im Tieftemperatur/Niederdruckbereich (bis 1 bar) und die andere für Messungen im Hochdruckbereich (bis 75 bar) ausgelegt ist.

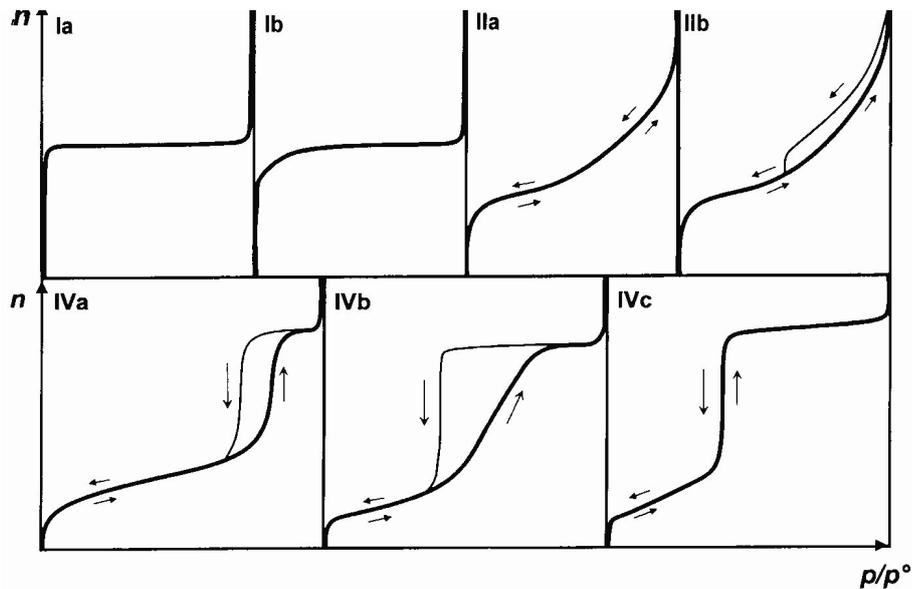


Abbildung 4.2.: Differenziertes Isothermenschema: Typ I a,b: Mikroporen mit starker und schwacher Wechselwirkung zwischen Gas und Substrat; Typ II a,b: nicht porös, mit großer Oberfläche ohne und mit Zwischenkornvolumen; Typ IV a,b,c: mesoporös mit offenem Porensystem, enger Weitenverteilung und Hysterese, mit weiter Weitenverteilung und ink bottle Effekt und mit enger Weitenverteilung ohne Hysterese [Rouq99].

4.2. Theorie

4.2.1. Kelvin-Gleichung

Die Kelvin-Gleichung geht von der Abhängigkeit des Dampfdrucks einer Flüssigkeit von der Krümmung der Oberfläche aus und liefert so eine klassische Beschreibung der Porenkondensation. Im Fall der vollständigen Benetzung der Porenwand

erhält man:

$$RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)_{pc} = -\frac{\sigma}{\Delta\rho r} \quad (4.1)$$

Dabei bezeichnet r den Porenradius und damit auch den Krümmungsradius der Flüssigkeit, σ die Oberflächenspannung der bulk-Flüssigkeit und $\Delta\rho$ die Dichtedifferenz von Flüssigkeit und Gas.

Da Porenkondensation meist erst eintritt, wenn schon eine bestimmte Menge des Gases an den Porenwänden adsorbiert ist, muß vom eigentlichen Porenradius noch die Schichtdicke L des adsorbierten Films bei Einsetzen der Porenkondensation abgezogen werden [Coha44]. Im Fall der Porenkondensation in Zylinderporen ergibt sich für den Fall der vollständigen Benetzung

$$RT \ln \left(\frac{p_{pc}}{p_0} \right) = -\frac{x \sigma}{\Delta\rho(r - L)} \quad (4.2)$$

dabei ist $x = 1$ für die Adsorption, und $x = 2$ für die Desorption und der Annahme einer konkaven Oberfläche bezüglich des Porenfluids.

4.2.2. Porenkritischer Punkt

Nach der Kelvin-Gleichung ist zu erwarten, daß sich die Dampfdruckkurve des Porenfluids mit steigender Temperatur der Dampfdruckkurve des bulk-Fluids immer weiter annähert und schließlich am kritischen Punkt mit dieser gemeinsam endet. Dies ergibt sich aus dem Umstand, daß der in Gl. 4.1 und 4.2 auftauchende Quotient $\sigma/\Delta\rho$ mit Annäherung an den kritischen Punkt ($T \rightarrow T_c$) nach einem Potenzgesetz gegen Null geht, $\sigma/\Delta\rho \propto (T_c - T)^{0,9}$, so daß am kritischen Punkt $\ln(p/p_0)_{pc} = 0$ bzw. $p_{pc}(T_c) = p_0(T_c) = p_c$ wird. Dementsprechend ist nach der Kelvin-Gleichung der porenkritische Punkt gleich dem kritischen Punkt des bulk-Fluids. Experimentell wurde jedoch beobachtet [Thom94,95], daß bereits bei Temperaturen unterhalb von T_c die Porenauffüllung nicht mehr sprunghaft bei einem Druck $p_{pc}(T)$, sondern graduell erfolgen kann. Dies bedeutet, daß die porenkritische Temperatur T_c^{Pore} niedriger ist, als die kritische Temperatur des bulk-Fluids. Operationell entspricht der porenkritische Punkt den Bedingungen

$$\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial p} \right)_{pc} = 0 ; \left(\frac{\partial^2\Gamma}{\partial p^2} \right)_{pc} = 0 \quad (4.3)$$

Nach der Theorie der kritischen Phänomene ist ein echter porenkritischer Punkt nur in Schlitzporen zu erwarten. Evans et al. erhielten aus theoretischen Über-

legungen auf der Basis der Dichtefunktional-Theorie [Evan86a,b] eine Beziehung für die Abhängigkeit eines kritischen Wandabstandes H_c in Schlitzporen von der reduzierten Temperatur T/T_c :

$$\frac{T}{T_c} = 1 - \frac{1 - \exp(-\lambda H_c)}{\lambda H_c} \quad (4.4)$$

wobei λ^{-1} die Abklinglänge des verwendeten Teilchen-Wand-Potenzials ist. Im Grenzfall für $\lambda H_c \gg 1$ erhält man damit einen Ausdruck für die Verschiebung des kritischen Punktes des Fluids in der Pore in Abhängigkeit von der Porenweite H gemäß

$$\frac{T_c - T_c^{Pore}}{T_c} = \frac{\Delta T_c}{T_c} \sim \frac{1}{\lambda H} \quad (4.5)$$

Abbildung 4.3 zeigt den Verlauf des porenkritischen Druckes als Funktion der Breite der Pore bei verschiedenen Temperaturen T/T_c (nach [Evan86b]). Bei einer reduzierten Temperatur von 0,65 durchläuft der kritische Druck $p_{pc}/p_0 \approx 0,66$ ein Minimum bei einem Wandabstand von ca. drei Moleküllagen.

Ein anderer Ansatz zur Vorhersage des kritischen Punktes in Schlitzporen beruht auf der Theorie von Fischer und Nakanishi [Naka83]. Danach erwartet

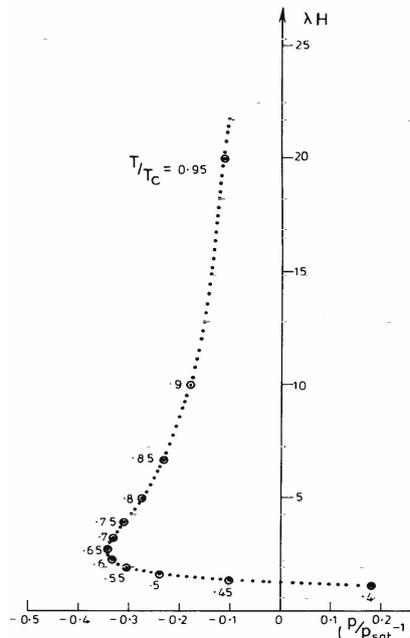


Abbildung 4.3.: Kritischer Wandabstand in Abhängigkeit vom relativen Druck für verschiedene reduzierte Temperaturen [Evan86b].

man eine exponentielle Abhängigkeit des kritischen Punktes von der Porenweite d , für Schlitzporen gilt:

$$\Delta T_c/T_c \sim \frac{1}{H^\nu} \quad \text{mit } \nu = 1,6 \quad (4.6)$$

Entscheidend für den Vergleich von Theorie und Experiment ist allerdings die Definition des kritischen Punktes im Experiment. So wird in der Literatur häufig die von Evans entwickelte Gleichung 4.5 herangezogen und der kritische Punkt in den Poren mit dem Verschwinden der Sorptionshysterese in Verbindung gebracht [Mach94,Murd94,Mori97,98,Bran97,Sonw98]. Thommes et al. [Thom94] hingegen nahmen das Verschwinden einer Stufe in den Adsorptionsisothermen (bzw. Isochoren) als Kriterium für den kritischen Punkt. Ravikovitch et al. [Ravi95] fanden bei theoretischen Untersuchungen mit DFT keinen Zusammenhang zwischen kritischem Punkt und Auftreten von Hysterese. Problematisch ist auf jeden Fall der Vergleich von porenkritischen Punkten in einem Diagramm, bei denen unterschiedliche Kriterien für den kritischen Punkt (Stufe in der Isotherme oder das Auftreten von Sorptionshysterese) verwendet werden, wie es Morishige et al. [Mori97] gezeigt haben.

4.2.3. Sorptionshysterese

Neben der Verschiebung des kritischen Punktes von Fluiden in Poren ist auch das Auftreten von Sorptionshysterese, deren Abhängigkeit von der Porengeometrie und die Weite der Hystereseschleife ein noch nicht vollständig geklärtes Phänomen. Der Ursprung der Sorptionshysterese wird auf verschiedene Ursachen zurückgeführt:

- auf den *ink bottle-Effekt*, der bewirkt, daß bei der Porenfüllung die Kondensation von der tatsächlichen Porenweite abhängt, während die Verdampfung des Porenfluids von der Weite des Zugangs zur Pore abhängt.
- auf Perkolations Effekte in real vorhandenen Porennetzwerken [Maso82,88].
- auf die unterschiedlichen Menisken des Porenfluids in einer Zylinderpore, bei Ad- bzw. Desorption tritt der Faktor $x = 1$ oder 2 in der Kelvin-Gleichung 4.2 auf.

- durch das Durchlaufen von metastabilen Zuständen während der Ad- und Desorption.

Wie der Porenkondensationsdruck p_{pc} verschiebt sich auch der obere und untere Schließungspunkt der Hystereseschleife für ein gegebenes System mit sinkender Temperatur zu geringeren relativen Drücken. Allerdings ist schon seit langem bekannt, daß der untere Schließungspunkt der Hystereseschleife von Stickstoff-Isothermen bei 77 K praktisch niemals bei relativen Drücken $p/p_0 \lesssim 0,4$ liegt, unabhängig von der Beschaffenheit des mesoporösen Materials. Diese Beobachtung eines unteren Grenzwertes des unteren Schließungspunkts (in der Literatur oft einfach als *lower closure point of hysteresis loops* bezeichnet) ist insofern überraschend, weil dieser Punkt scheinbar nur vom Meßgas und der Temperatur, nicht aber von der Porenweite und -geometrie abhängt.

Ein Erklärungsversuch für dieses Phänomen ist das Auftreten einer negativen Zugspannung (*tensile strength* τ_0) in der Porenflüssigkeit [Burg70]. Ausgehend von der Young-Laplace-Gleichung ist die Druckdifferenz einer Gasblase in einer Flüssigkeit:

$$p^g - p^l = 2\sigma/r_m \quad (4.7)$$

Wenn der Radius r_m klein und der Gasdruck p^g nicht groß ist, ist die Flüssigkeit einem negativen Druck ($\tau = -p^l = 2\sigma/r_m$) ausgesetzt. Dieses in die Kelvin-Gleichung eingesetzt ergibt für eine maximale Spannung:

$$\ln(p/p_0)_h = - \left(\frac{v_l}{RT} \right) \tau_0 \quad (4.8)$$

Daraus wurde der Schluß gezogen, daß alle Poren kleiner

$$r_{m,h} = - \left(\frac{2\gamma v_l}{RT} \right) \ln(p/p_0)_h \quad (4.9)$$

unterhalb des Druckes $(p/p_0)_h$ geleert werden [Greg82,Burg70]. Diese Annahme widerspricht aber der Beobachtung, daß der *lower closure point* nicht vom Material abhängt.

4.2.4. Modell-Rechnungen zur Porenauffüllung

Neben der klassischen Beschreibung der Porenkondensation lassen sich die experimentellen Beobachtungen auch durch Computersimulationen (Monte Carlo oder Molekular-Dynamik Simulationen) und theoretische Modelle z.B. auf Basis der Dichtefunktional-Theorie (DFT) beschreiben. Bei der DFT wird das Funktional der großkanonischen Gesamtheit in Abhängigkeit von der Dichte aufgeschrieben

$$\Omega[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \sum \rho(r)[\Phi(r) - \mu] \quad (4.10)$$

Durch Minimierung dieses Funktionals $\Omega[\rho(r)]$

$$\frac{\partial \Omega[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = 0 \quad (4.11)$$

erhält man stabile und metastabile Konfigurationen des Porenfluids.

Wie Kierlik et al. [Kier01], die mit der DFT die Adsorption von Gasen in ungeordneten Porennetzwerken untersuchten, gezeigt haben, lassen sich mit der DFT auf der Basis eines einfachen Gittergasmodells, die wesentlichen Beobachtungen von experimentellen Adsorptionsisothermen darstellen. Wegen des Auftretens vieler metastabiler Zustände bei ihren Berechnungen kommen diese Autoren zu dem Schluß, daß das einfache van der Waals Bild der Metastabilität bei porösen Materialien nicht zutrifft. Des weiteren fanden sie auch, daß das Auftreten von Sorptionshysterese nicht mit dem porenkritischen Punkt zusammenhängt, sondern daß sich dieser Punkt unter Umständen sogar unterhalb des Auftretens von Sorptionshysterese befinden kann ($T_{cc} < T_h$).

Monte Carlo Simulationen von Vishnyakov et al. [Vish01], hingegen zeigen, daß Phasendiagramme vom van der Waals-Typ konstruiert werden können, mit denen in guter Übereinstimmung auch experimentelle Argon-Isothermen in MCM-41 Materialien beschrieben werden können.

Die in dieser Arbeit erhaltenen experimentellen Daten wurden im Rahmen einer Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. M. Schoen mit den Ergebnissen aus Rechnungen zu einem einfachen Gittergas, wie in Abbildung 4.4 skizziert, verglichen. Damit läßt sich Gleichung 4.10 exakt schreiben als:

$$\begin{aligned} \Omega(\vec{\rho}) =: & -\beta^{-1} \sum_{i=1}^N [\rho_i \ln \rho_i + (1 - \rho_i) \ln(1 - \rho_i)] \\ & - \frac{\epsilon_{ff}}{2} \sum_{i=1}^N \sum_j^{\nu_i} \rho_i \rho_j - \sum_{i=1}^N (\mu - \Phi_i) \rho_i \end{aligned} \quad (4.12)$$

mit dem Wechselwirkungsparameter ϵ_{ff} der Gasmoleküle untereinander und $\Phi_i = \epsilon_{fs}$ für die Wechselwirkung der Wand mit den Molekülen der ersten Schicht. Diese Theorie [Bock01] liefert mit einer Variation des Verhältnisses $\alpha = \epsilon_{fs}/\epsilon_{ff}$ Phasenübergänge innerhalb des Porenfluids.

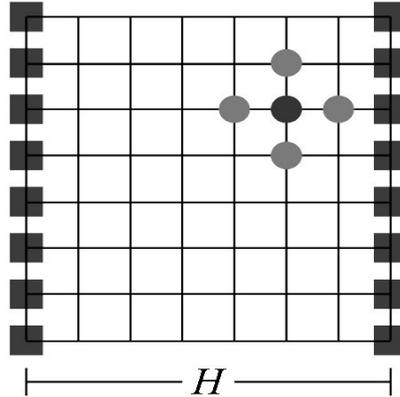


Abbildung 4.4.: Darstellung des Modells für die Rechnungen zu einem Gittergas in einer Schlitzpore. Alle Gitterpunkte haben nur eine Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn (der mittlere Kreis mit den sechs benachbarten Plätzen, vier in der Ebene, einer vor und einer hinter der Papierebene) und an den Gitterplätzen der Schlitzporenwand (Quadrate) eine Wechselwirkung mit der Porenwand.

4.3. Experimentelles

Die Adsorptionsmessungen wurden mittels zweier Mikrowaagen-Meßanlagen durchgeführt, deren Aufbau in früheren Arbeiten genau beschrieben wurde [Schr98, Groß97]. Ein grundsätzliches Problem bei solchen Messungen, speziell bei Messungen in der Nähe des bulk-kritischen Punktes der Gase, bildet bei gravimetrischen Messungen die Berücksichtigung des Auftriebs der Pore. Bei Quarzfederwaagen oder unsymmetrischen Balkenwaagen kann der Auftrieb der Probe im Meßgas bei großen Gasdichten zu einer starken Beeinträchtigung der Meßwerte führen. Bei symmetrischen Balkenwaagen, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, kann dieser Auftrieb durch entsprechende Tarier- und Ausgleichsgewichte minimiert werden, so daß er keinen großen Einfluß auf den Meßwert der Masse des adsorbierten Gases hat.

Neben dem Auftrieb kann grundsätzlich auch die Adsorption an den Tarier-

gewichten und Wägeschälchen eine Rolle spielen. Da im vorliegenden Fall die Probe bei typischen Einwaagen von 50 mg eine innere Oberfläche von ca. 50 m^2 hat, sind die genannten anderen Oberflächen in dem System mit typischerweise einigen cm^2 Oberfläche dagegen vernachlässigbar.

Gravimetrische und volumetrische Adsorptionsmessungen liefern stets den Grenzflächenüberschuß des adsorbierten Gases. Im Fall der Adsorption an äußeren Oberflächen ist dies die einzige operationell klar definierte Meßgröße. Im Fall der Adsorption in Poren ist bei bekanntem Porenvolumen aber auch die Gesamtmenge des Gases im Porenraum klar definiert. Der durch den *Auftrieb* hervorgerufene Unterschied zwischen Überschuß- und Gesamtmasse des Gases im Porenraum kann bei Temperaturen in der Nähe des kritischen Punktes der Gase erheblich sein, da hier die Messungen bis zu hohen Gasdichten (bis maximal zur kritischen Dichte) geführt werden. Bei Temperaturen weit unterhalb des kritischen Punktes ist dieser Unterschied dagegen vernachlässigbar (z.B. hat Stickstoff-Gas bei 77 K ($T/T_c = 0,61$) nur ca. $1/1000$ der Dichte der Flüssigkeit).

Da bei den hier durchgeführten Messungen das Phasendiagramm des Porenfluids und damit die Gesamtmenge des in den Poren vorhandenen Gases im Vordergrund stand, wurden alle Proben so tariert, daß der Gesamtauftrieb der beiden Waagenseiten für die Messung der Gesamtmasse des adsorbierten Gases minimal war. Die tatsächlich angezeigte Masse m' ergibt sich dann zu:

$$m' = (m_S^\sigma - a_S) - (m_T^\sigma - a_T) + a_{Asy}. \quad (4.13)$$

mit den adsorbierten Massen m^σ und den Auftrieben a auf der S Substrat und der T Tara Seite. Die Masse des Gases in den Poren ist also bei Vernachlässigung der Adsorption am Tariergewicht ($m_T^\sigma = 0$) gegeben durch

$$m_S^\sigma = m' + a_S - a_T - a_{Asy}. \quad (4.14)$$

Die Auftriebe ergeben sich jeweils aus den entsprechenden Volumina multipliziert mit der Dichte des Gases. Dabei müssen die Volumina der verwendeten Tariergewichte, eines Quarzringes V_{Quarz} und des Goldes V_{Gold} , das Porenvolumen V_{Pore} und das Volumen des Gerüsts $V_{Gerüst}$ der verwendeten mesoporösen Substanz und das Asymmetrievolumen V_{Asy} der Waage berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned} a_S &= \rho_{Gas}(V_{Pore} + V_{Gerüst} + V_{Gold}) \\ a_T &= \rho_{Gas}V_{Quarz} \\ a_{Asy} &= \rho_{Gas}V_{Asy}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Damit läßt sich Gleichung 4.14 zusammenfassen zu:

$$m_S^\sigma = m' + \rho_{Gas} (V_{Pore} + V_{Gerüst} + V_{Gold} - V_{Quarz} - V_{Asy.}) \quad (4.16)$$

Im Experiment werden die Volumina auf der rechten Seite von Gl. 4.16 so gewählt, daß der Wert der Klammer gleich Null wird (Prinzip der Volumen-Kompensation). In diesem Fall ist die gewogene Masse gleich der Gesamtmasse des Gases im Porenraum.

4.3.1. Meßgase

Die vier Gase Schwefelhexafluorid SF₆, Kohlendioxid CO₂, Hexafluorethan C₂F₆ und Trifluormethan CHF₃ wurden in Stahldruckflaschen bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Einige wichtige Eigenschaften sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

Um eine Abschätzung des Einflusses der Gasdichte auf die Messungen machen zu können, wurde für ein Gas (Trifluormethan) einige Auswertungen unter Berücksichtigung der Gasdichte vorgenommen und im Anhang tabelliert (D.1.2).

Da sich gezeigt hat, daß andere Einflüsse, wie z.B. das tatsächliche Mesoporenvolumen und die Einwaage sehr viel größere Auswirkungen auf die Auswertung der Meßergebnisse haben, wurde bei den meisten Auswertungen die Gasdichte nicht berücksichtigt.

Trifluormethan CHF₃

Linde, Reinheit: 99,95%, O₂+N₂ ≤ 400 vpm, H₂O ≤ 5 vpm, C_nH_mX_o ≤ 100 vpm, Säure ≤ 1 ppm

Tabelle 4.1.: Bulk-Eigenschaften der verwendeten Meßgase; σ : cross-sectional area (aus [McCl67]); δ : mittlerer Moleküldurchmesser; T_c : kritische Temperatur, T_{Tr} : Tripelpunkt Temperatur; p_c : kritischer Druck, ρ_c : kritische Dichte. (*Sonw98)

	σ /Å ²	δ /Å	μ /D	T_c /K	T_{Tr} /K	p_c /bar	p_{Tr} /bar	ρ_c /gcm ⁻³
SF ₆	33	5,4	0	318,7	222,4	37,79		0,729
CO ₂	21,8	3,941*	0	304,2	216,6	73,8	5,134	0,468
C ₂ F ₆	31		0	292,9	173,1	30,29		
CHF ₃	20??	4,2	1,646	299,1	118,0	48,35		0,525

Die Bestimmung der Gasdichte erfolgte über eine extended Benedict-Webb-Rubin Gleichung [Mors70]. Damit läßt sich der reduzierte Druck P_r in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur T_r und der reduzierten Dichte D_r darstellen:

$$\begin{aligned}
 P_r = & \frac{T_r d_r}{Z_c} + \left(A_1 + A_2 T_r + \frac{A_3}{T_r^2} + \frac{A_4}{T_r^4} \right) d_r^2 \\
 & + \left(A_5 + A_6 T_r + \frac{A_7}{T_r^2} \right) d_r^3 \\
 & + \left(A_8 + \frac{A_9}{T_r^2} \right) \frac{\exp(-\beta d_r^2)}{T_r^2} (1 + \beta d_r^2) d_r^3 + A_{10} d_r^6
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

Bei einer Temperatur erhält man Wertepaare für Druck und Dichte, wobei sich die Dichte in Abhängigkeit vom Druck über ein Polynom anpassen läßt. Dieses Polynom kann nun in einer Tabellenkalkulation eingesetzt werden (siehe Anhang D.1).

Schwefelhexafluorid SF₆

Linde, Reinheit: 99,995%, $O_2 + N_2 \leq 10 \text{ vpm}$, $H_2O \leq 5 \text{ vpm}$, $CF_4 \leq 40 \text{ vpm}$, Säure $\leq 0,5 \text{ ppm}$; Soltronic, Reinheit: 99,998 %

Kohlendioxid CO₂

Linde, Reinheit: 99,9993%, $O_2 + N_2 \leq 5 \text{ vpm}$, $H_2O \leq 1 \text{ vpm}$, $CO \leq 0,5 \text{ vpm}$, $C_n H_m \leq 1 \text{ vpm}$

Hexafluorethan C₂F₆

Linde, Reinheit: 99,95 %, $O_2 + N_2 \leq 300 \text{ vpm}$, $H_2O \leq 5 \text{ vpm}$, $C_n H_m X_o \leq 200 \text{ vpm}$, Säure $\leq 1 \text{ ppm}$

4.3.2. Mikrowaagen-Meßapparaturen

Hochdruck-Apparatur

Das Gasdosiersystem der Hochdruck-Apparatur besteht aus einem 1/4 Zoll Stahlkapillarsystem mit Hochdruckventilen (NOVA). Die Waage ist eine Ultramikrowaage Typ S3D-P (Sartorius, Göttingen). Die Druckmessung erfolgt mit einem Schwingquarz-Druckaufnehmer, Modell 2900-AT (Paro-Scientific), welcher mit dem dazugehörigen Druckcomputer Typ 702 der gleichen Firma ausgelesen werden konnte. Der absolute Fehler dieses Druckmeßgerätes beträgt 0,02% vom Maximalwert (60 bar), also 12 mbar.

4. Gasadsorption

Zur Evakuierung des Meßsystems wurde ein Turbo-Pumpenstand (Pfeifer/Balzer) verwendet, mit der ein minimaler Druck von 10^{-2} Torr am Probenort erreicht wurde. Der schematische Aufbau der Meßanlage ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Das Asymmetrievolumen $V_{Asy.} = 0,004 \text{ cm}^3$ der Apparatur wurde von einer früheren Arbeit [Schr98] übernommen.

Für Messungen unterhalb -40°C sind die originalen Gehängestutzen (Abb. 4.6a)) der Waage nicht mehr verwendbar, da sich der Dichtring des Probenraumes innerhalb des Kühlbades befindet. Normale Neopren-Dichtringe werden bei Temperaturen unterhalb -30°C zu unflexibel und können das System nicht mehr abdichten und auch spezielle Silikon-Dichtringe können nur noch bei geringen Druckdifferenzen bis zu Temperaturen von -50°C verwendet werden. Um das Meßsystem bei tiefen Temperaturen und Drücken von einigen bar abzudichten wurden Gehängestutzen mit außerhalb der Kühlflüssigkeit liegenden Dichtungen konstruiert (Abb. 4.6b)), damit konnten Messungen bis -70°C durchgeführt werden. Ein grundsätzliches Problem der Hochdruck-Apparatur besteht allerdings darin, daß durch die engen Hochdruckleitungen das erreichbare Endvakuum innerhalb des Waagenraumes relativ schlecht ist (ca. 5×10^{-2} Torr), was speziell für Messungen bei relativ niedrigen Gasdrücken zu systematischen Fehlern führt.

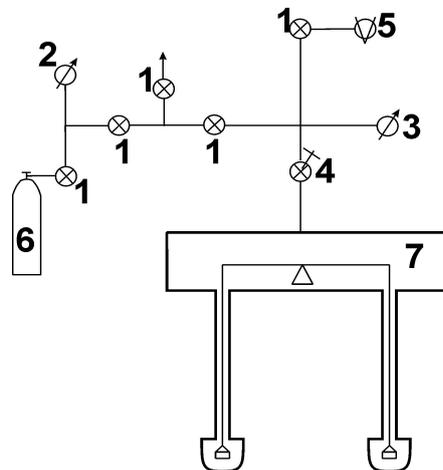


Abbildung 4.5.: Aufbau der Hochdruck-Waage: 1: Absperrventil; 2: Manometer; 3: Schwingquarz-Druckaufnehmer; 4: Dosierventil; 5: Turbopumpenstand; 6: Druckgasflasche; 7: Waage.

Niederdruck-Apparatur

Das Gasdosiersystem der Niederdruck-Apparatur ist aus einem Kleinflansch (KF-Flansche) System mit Bauelementen aus Edelstahl und Aluminium und Neoprendichtungen aufgebaut. Der Gasein- und Gasauslaß erfolgt über absperrebare Dosierventile (Pfeiffer/Balzer). Die Bauelemente sind mit Heizschnüren umwickelt, um die Apparatur ausheizen zu können. Die Evakuierung der Apparatur erfolgt mit einem Turbopumpenstand Typ TSU 171 (Pfeiffer/Balzer), der für die Evakuierung über ein Eckventil (KF40) direkt mit der Waage verbunden ist. Die Wägungen wurden mit einer Ultramikrowaage S3D-V (Sartorius, Göttingen) durchgeführt.

Die Druckmessungen erfolgen mit drei Baraton-Druckmeßdosens (MKS Instruments) Typ 220B (Meßbereich 10 und 1000 Torr) und Typ 122A (Meßbereich 100 mbar). Der absolute Fehler der Druckmessung ist mit 0,02% vom Maximaldruck angegeben. Für die bei den meisten Messungen verwendete 1000 Torr Meßdose ergibt dieses einen Fehler von 0,2 Torr. Das Endvakuum wird mit einer Kalt-Kathoden-Röhre Typ IKR 020 und Anzeigeneinheit PKG 20 (Pfeif-

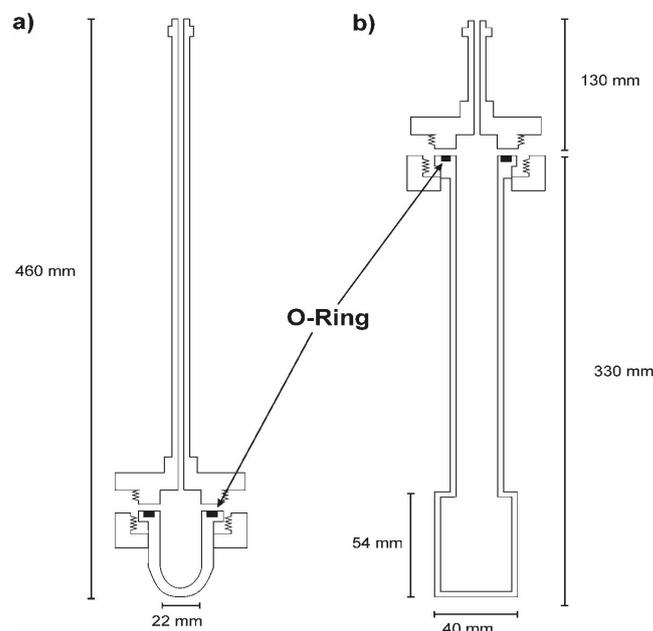


Abbildung 4.6.: Gehängestützen der Hochdruck-Waage: a) original Stützen mit Dicht-ring im Thermostatisierungsmedium, b) Stützen für Temperaturen unterhalb -30°C , der Dichtring befindet sich außerhalb des Kühlbades.

fer/Balzer) kontrolliert und betrug in der Regel 5×10^{-6} Torr. Die Leckrate der Apparatur ist kleiner 0,2 Torr/Tag bei einer Druckdifferenz von 760 Torr. Es wurde keine meßbare Asymmetrie der Waage festgestellt.

Für automatisierte Messungen ist vor die Dosierventile des Gas-ein/auslasses jeweils ein elektromagnetisches Ventil (Tylan) geschaltet, welches über die AD-Karte eines PC's angesteuert werden kann. Der Gasdruck kann auch über die AD-Karte und die Masse über die serielle Schnittstelle des PC's ausgelesen werden, so daß sich mit Hilfe eines Programms vollständige Isothermen aufnehmen lassen.

Thermostatisierung

Die Waagenköpfe der beiden Apparaturen werden jeweils mit einem Thermostaten RM 6 (Lauda) auf 30°C temperiert. Die Gehängestutzen der Waagen können im Temperaturbereich von -30°C bis +20°C mit einem Thermostaten RM 20 (Lauda) temperiert werden. Die Temperaturkonstanz dieses Gerätes beträgt $\pm 0,02$ K und der Absolutwert der Temperaturanzeige wurde mit einem geeichten Pt-25 der PTB, welches an eine F16 Meßbrücke (Automatic Systems Laboratories Limited, GB) angeschlossen war, überprüft. Die Überprüfung ergab eine über den gesamten Meßbereich konstant um 0,1°C zu hohe Anzeige des Thermostaten, die bei den Messungen berücksichtigt wurde. Für Messungen von -20 °C bis -105 °C wurden zwei Kühlbäder mit Ethanol als Kühlflüssigkeit verwendet. Durch eine Kupferspirale, die in das Kühlbecken eintaucht, wird mit einer Membranpumpe ME4 (Vakuubrand, Wertheim) flüssiger Stickstoff (77 K) gesaugt. Der Stickstofffluß wird mit einem PID-Regler (Greisinger) geregelt, der mit einem Pt-100 am unteren Ende der Kühlschlange verbunden ist und der ein elektromagnetisches Ventil in einem Bypasssystem steuert. Mit einem zweiten Pt-100, das an einem Gehängestutzen in das Kühlbecken taucht, konnten Temperaturschwankungen von maximal $\pm 0,025$ °C beobachtet werden.

4.3.3. Durchführung der Messungen

Zuerst wird die Anzeige der Waage mit leeren Wägeschälchen auf Null gestellt. Anschließend werden das Tariergewicht (Quarzringe), Gold und das Adsorbens mit einer Laborwaage (Sartorius MC 1 RC 210 D) in die Wägeschälchen eingewogen. Nach dem Verschließen der Gehängestutzen wird die gesamte Apparatur

evakuiert und die Probe ausgeheizt. Im allgemeinen war nach wenigen Stunden Gewichtskonstanz erreicht. Über das angezeigte Gesamtgewicht kann nun die Masse des Adsorbens berechnet werden. Danach wurden die gewünschten Gasdrücke eingestellt und die Gleichgewichtseinstellung abgewartet. Bei der automatisierten Messung wurde als Kriterium für die Einstellung eines neuen Druckes eine maximale Änderung der Gewichtsanzeige pro Zeit von $2\mu\text{g}/20\text{s}$ vorgegeben.

4.3.4. Fehlerbetrachtung

Wägefehler

Bei der Einwaage von Triermaterialien tritt ein absoluter Fehler von $\pm 0,05$ mg auf (Sartorius MC 1 RC 210 D). Durch Addition der Fehler bei der Einwaage der Triergewichte (Quarz und Gold) ergibt sich somit ein absoluter Fehler von bis zu 0,1 mg. Durch Chemisorption (Gasverunreinigung, wie z.B. Wasser in der Meßapparatur oder dem Eintritt von Kühlflüssigkeit bei der Hochdruckwaage) bei mehreren hintereinander folgenden Messungen ergibt sich ein absoluter Fehler von bis zu 1 mg (Hochdruckwaage) bei der Massenbestimmung. Bei typischen Einwaagen von 50 mg entspricht dies einem relativen Fehler von bis zu 2%.

Temperatur

Der Fehler der Temperaturbestimmung bei der Verwendung der Lauda Thermostate ist sehr gering ($< 0,1$ K). Er wirkt sich hauptsächlich bei Tieftemperaturmessungen aus, da für die Regelung des Kühlbeckens PT-100 Meßwiderstände der Klasse B verwendet wurden. Hier sind bei einer Meßtemperatur von 173 K Abweichungen von bis zu 0,8 K vom angezeigten Wert möglich (DIN EN60751). Des weiteren können auch Temperaturunterschiede zwischen der Position des Meßfühlers und dem Probenort im Kühlbecken vorhanden sein. Die tatsächliche Temperatur läßt sich allerdings auch durch den Dampfdruck der verwendeten Gase bei den jeweiligen Temperaturen bestimmen. Ein Vergleich von Literaturwerten für den Dampfdruck der Gase [CRC96] mit der gefundenen Temperaturabhängigkeit ergab eine Abweichung zwischen der aus dem Dampfdruck ermittelten Temperatur und der vom Meßfühler angezeigten Temperatur von ca. 1 K in dem Temperaturbereich von 170 K bis 210 K (siehe Anhang D.1.1).

Druckmessungen

Die Genauigkeit der jeweiligen Drucksensoren ist bei der Beschreibung der Apparaturen angegeben. Die Bestimmung des Absolutdrucks p ist dabei so genau, daß sich die Fehler bei den Ergebnissen nicht auswirken. Für die weitere Interpretation der Meßdaten werden diese allerdings als relative Drücke $p/p_0(T)$ bei der jeweiligen Meßtemperatur T benötigt. Da die Meßtemperatur durch den äußeren Thermostaten eingestellt wird, kann somit durch Temperaturschwankungen auch ein Fehler bei der Bestimmung des relativen Drucks auftreten. Aus diesem Grund wurde für jede Meßtemperatur auch der Dampfdruck bestimmt.

Alterung und Eigenschaften der Adsorbentien

Die Alterung der Silika-Materialien spielt speziell im Hinblick auf die Ermittlung der Dichte des Porenfluids eine Rolle. Die Messungen von Stickstoff-Isothermen frisch synthetisierter Proben und einige Jahre alter Proben haben gezeigt, daß durch die Reaktion des Silika-Gerüsts der Materialien mit Wasserdampf und damit der Zerstörung einzelner Poren sich das Porenvolumen der Materialien ändern kann, die Porenweite dagegen bleibt gleich. Auch die Messung mehrerer Isothermen nacheinander an einer Waage kann durch die Adsorption von Verunreinigungen einen Einfluß auf das tatsächliche Porenvolumen haben. Neben den Alterungserscheinungen ist die Definition des Porenvolumens selbst ein Problem. Zum einen kann das Mikroporenvolumen nicht genau berücksichtigt werden und zum anderen darf nicht das Makroporenvolumen, welches bei der Berechnung des Porenvolumen bei der Gurvitsch-Methode mit einfließen kann, mitgerechnet werden.

Gesamtbetrachtung

Zusammenfassend kann man feststellen, daß der Meßfehler bei der Bestimmung der Isothermen $\Gamma = f(p/p_0)$ durch zwei Unsicherheiten dominiert wird: zum einen ist es das Adsorbens selbst, das wegen der Unsicherheit bezüglich der Größe des *wahren* Porenvolumens einen Fehler bei der Auftriebskorrektur bewirkt (siehe Abschnitt 4.3.1), zum anderen ist es die Bestimmung des *wahren* Relativdrucks, da der Sättigungsdruck p_0 des Gases sehr stark von der Temperatur abhängt und geringe Temperaturschwankungen bei der Thermostatisierung schon große Auswirkungen auf den Dampfdruck und damit auch den relativen Druck haben.

4.4. Ergebnisse

4.4.1. Adsorptionsisothermen in geordneten Materialien

In diesem Abschnitt wird das Adsorptionsverhalten von unterschiedlichen Gasen in Materialien mit hexagonal angeordneten Zylinderporen (MCM-41 und SBA-15) gezeigt. Neben den Isothermen in den ursprünglichen Materialien mit einer vollständig hydroxylierten Oberfläche sind auch Isothermen in Materialien mit einer modifizierten Oberfläche (vollständig methyliert) aufgenommen worden. Durch die Oberflächenmodifizierung wird einerseits die Natur der Teilchen-Wand-Wechselwirkung geändert, gleichzeitig aber auch der effektive Porendurchmesser verändert, der in den hydrophobisierten Materialien durch die aufgebrachte Schicht geringer ist als in den unbehandelten Proben. Allgemein lassen sich die Adsorptionsisothermen in den unbehandelten Materialien in Abhängigkeit von Temperatur und Porenweite als Typ IVa und IVb einordnen. Die Isothermen von hydrophobisierten Proben entsprechen dem Typ V. Hierbei kann die gleiche Unterteilung wie bei den Typ IV Isothermen vorgenommen werden.

Bei allen im Folgenden dargestellten Isothermen ist die mittlere Dichte des Porenfluids gegen den relativen Druck aufgetragen. Als Porenvolumen wurde das aus den Stickstoff-Isothermen ermittelte Volumen des Plateaus der Isothermen genommen. Diese Auftragung bietet gegenüber massenbezogenen Auftragnungen (z.B. $mmol(Gas)/g(Substanz)$) den Vorteil, daß die Isothermen für die unterschiedlichen Materialien direkt vergleichbar sind und man aus ihnen das Temperatur-Dichte Phasendiagramm des Porenfluids ablesen kann.

Trifluormethan

Exemplarisch für alle Gase wird hier auf die Isothermen von Trifluormethan in den unterschiedlichen Materialien genauer eingegangen. Trifluormethan ist ein stark polares Gas, daher sind die Einflüsse der Porenoberfläche auf die Isothermen teilweise etwas deutlicher als bei den anderen Gasen (C_2F_6 , CO_2 und SF_6). Der Einfluß der Teilchen-Wand-Wechselwirkung im Zusammenhang mit dem Einfluß der begrenzenden Geometrie ist am auffälligsten bei Proben mit einer relativ kleinen Porenweite zu beobachten. In Abbildung 4.7 sind die Isothermen von CHF_3 in dem modifizierten Material mit der kleinsten Porenweite (BG12A HMDS, 1,9 nm) dargestellt. Sie zeigen einen fast linearen Verlauf bis zu einem relativen

Druck um $p/p_0 = 0,3$ und bei tiefen Temperaturen anschließend einen sehr steilen Anstieg in Folge der Porenkondensation. Betrachtet man die adsorbierten Gasmengen bei der tiefsten Temperatur (169 K), so beträgt die mittlere Dichte des Porenfluids am Fuß des Anstieges (der Porenkondensation) $0,3 \text{ g/cm}^3$ und im Plateaubereich $1,2 \text{ g/cm}^3$. Bei einer Porenweite von 1,9 nm und einem geschätzten Moleküldurchmesser von 0,42 nm (s. Tabelle 4.1) könnten sich maximal drei Lagen von adsorbierten Molekülen ausbilden.

Abbildung 4.8 zeigt noch einmal ausführlicher das unterschiedliche Adsorptionsverhalten von CHF_3 in einem MCM-41 Material mit nativer und mit methylierter Oberfläche für zwei Temperaturen. Die unteren beiden Isothermen sind bei einer Temperatur von 253 K ($T/T_c = 0,85$) und die oberen beiden, die um 0,8 Einheiten versetzt aufgetragen sind, bei einer Temperatur von 189 K ($T/T_c = 0,63$) aufgenommen. Die wesentlichen Aussagen, die aufgrund dieser Abbildung gemacht werden können, werden hier noch einmal ausführlich zusammengefaßt:

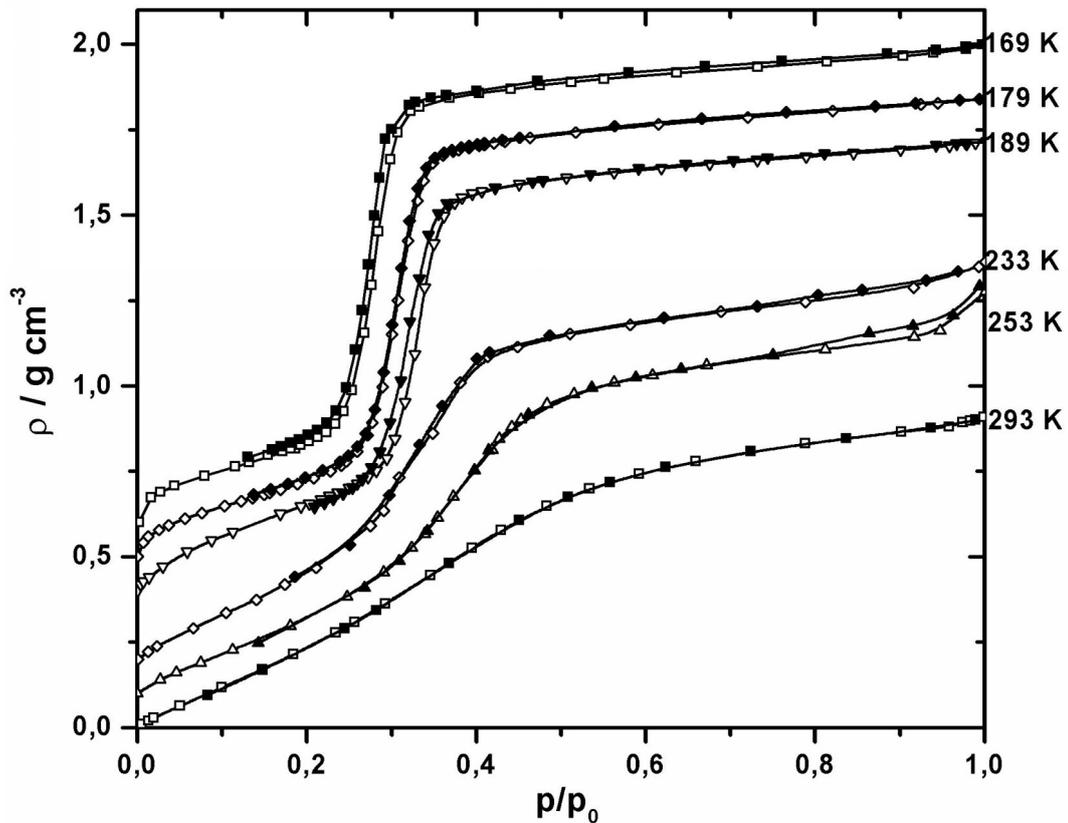


Abbildung 4.7.: Isothermen von CHF_3 in BG12A-HMDS (Porenweite ca. 1,9 nm), die Isothermen sind jeweils um 0,1 Einheiten versetzt aufgetragen.

1. Die Dichte des CHF_3 in den Poren liegt bei beiden Materialien mit methylierter Oberfläche immer unterhalb der Dichte in den Materialien mit nativer Oberfläche.
2. Bei einer reduzierten Temperatur von $T/T_c = 0,63$ (189 K) zeigt sich in beiden Materialien eine ausgeprägte Kondensationsstufe ohne Sorptionshysterese. Diese Stufe ist bei dem Material mit der methylierten Oberfläche stärker ausgeprägt und trotz kleinerer Porenweite zu einem höheren Druck verschoben.

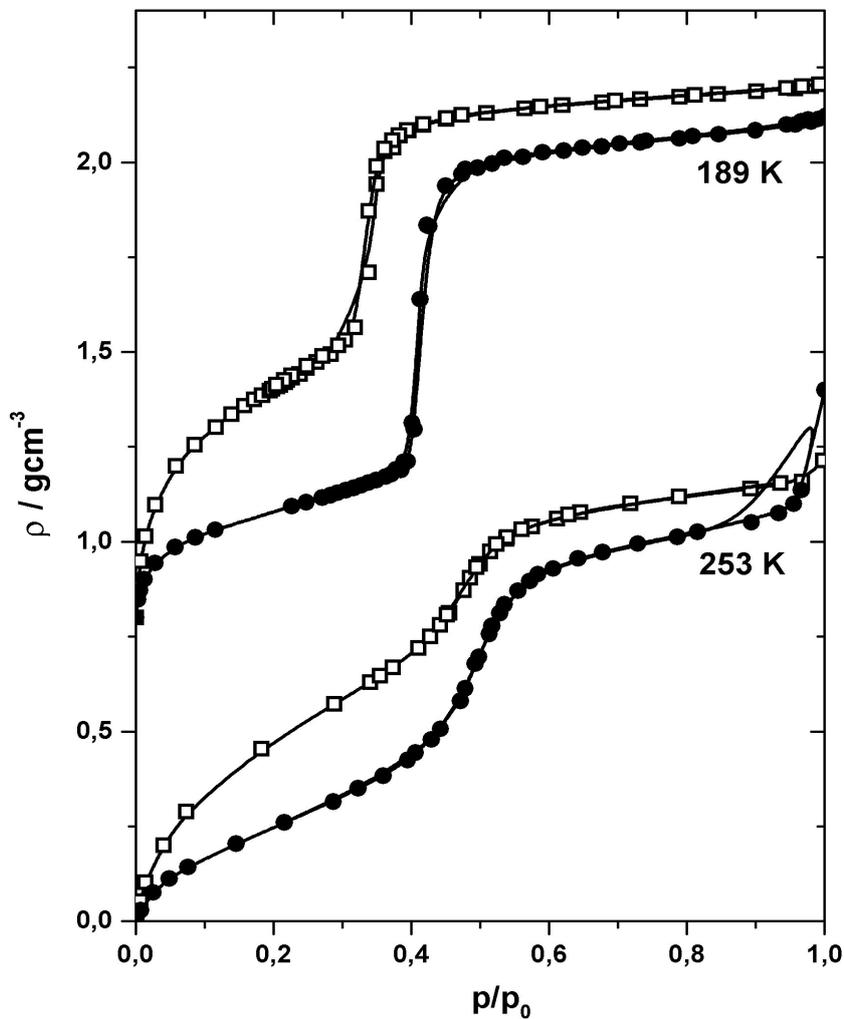


Abbildung 4.8.: Vergleich von CHF_3 Isothermen in beschichtetem (●) und unbeschichtetem (□) MCM-41 (BGX14A/ C14A HMDS) bei 189 K ($T/T_c = 0,63$) (um 0,8 Einheiten versetzt) und 253 K ($T/T_c = 0,85$). Die jeweils unteren Isothermen gehören zu dem beschichteten Material.

3. Bei einer reduzierten Temperatur von $T/T_c = 0,85$ (253 K) zeigt sich in den Isothermen für beide Oberflächen keine ausgeprägte Porenkondensationsstufe, aber doch ein stärkerer Anstieg der Dichte des Porenfluids in dem Druckbereich, in dem man die Stufe erwarten würde.

In Abbildung 4.9 sind die Isothermen von CHF_3 in einem SBA-15 Material mit nativer und methylierter Oberfläche verglichen. Hier sind zusätzlich zu den beiden Temperaturen der vorherigen Abbildung auch die Isothermen bei 293 K ($T/T_c = 0,98$) gezeigt, da durch die größere Porenweite in dem Material die

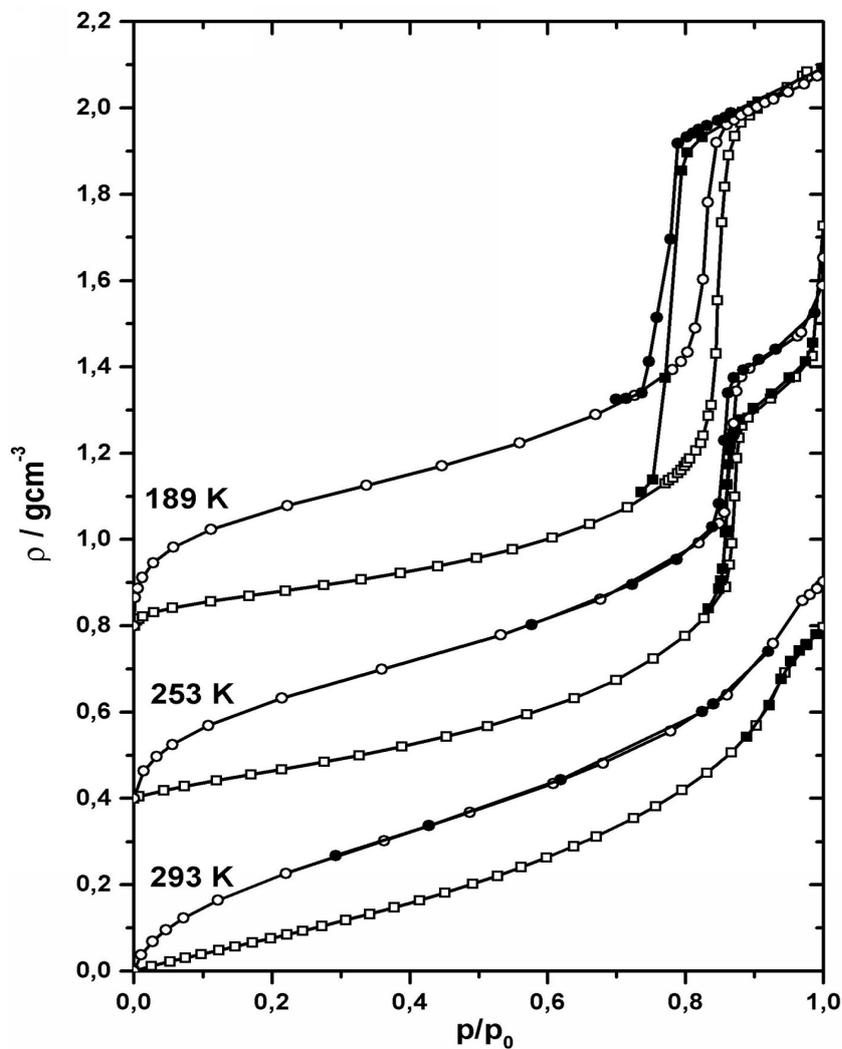


Abbildung 4.9.: Vergleich von CHF_3 Isothermen in beschichtetem und unbeschichtetem SBA-15 (PS-G/ PS-G HMDS) bei 189 K ($T/T_c = 0,63$) (um 0,8 Einheiten versetzt), 253 K ($T/T_c = 0,85$) (um 0,4 Einheiten versetzt) und 293 K ($T/T_c = 0,98$).

Kondensationsstufen auch noch bei höheren Temperaturen als bei den MCM-41 Proben zu sehen sind. Zusätzlich zu den Beobachtungen zur vorherigen Abbildung, treten hier noch folgende Effekte auf:

1. Bei den Isothermen bei einer reduzierten Temperatur von $T/T_c = 0,85$ (253 K) tritt Sorptionshysterese mit einer geringen Weite auf, die bei $T/T_c = 0,63$ (189 K) deutlich ausgeprägt ist.
2. Die Isothermen von CHF_3 in dem Material mit methylierter Oberfläche zeigen bei höheren reduzierten Temperaturen ($T/T_c = 0,98$ und $0,85$) im Anfangsbereich $p/p_0 < 0,3$ keine positive Krümmung (*Knie*).

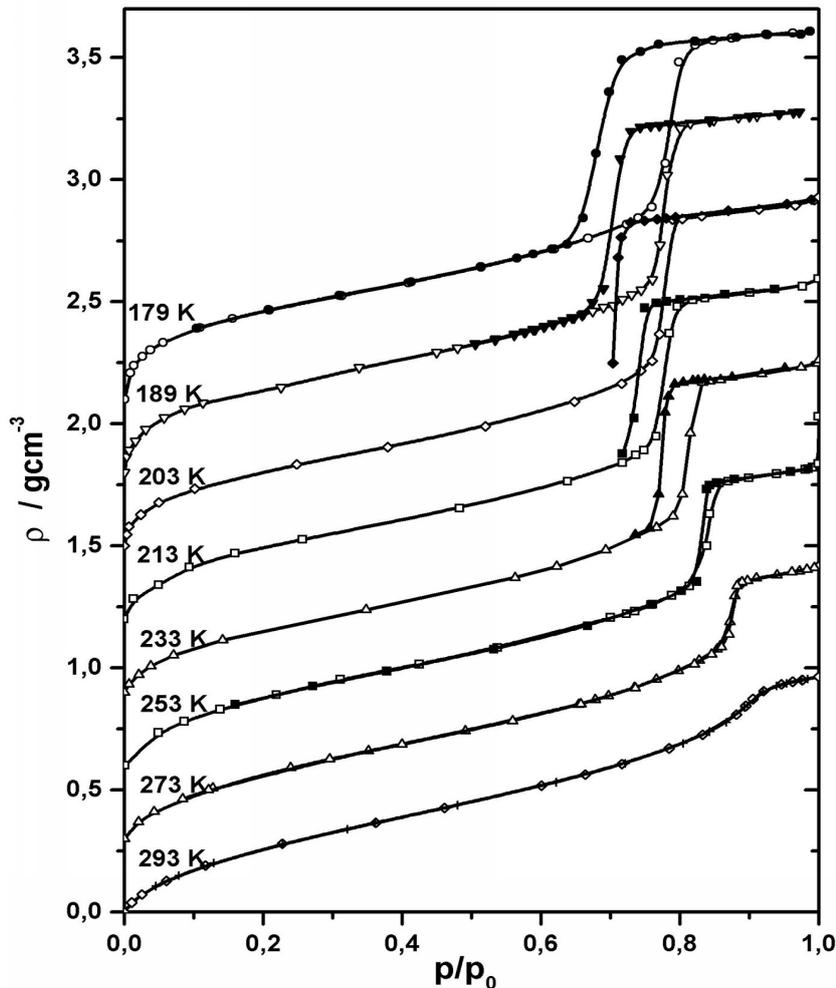


Abbildung 4.10.: Entwicklung der CHF_3 Isothermen in einer nativen SBA-15 Probe (XL-C) mit abnehmender Temperatur.

Neben dem Vergleich des Adsorptionsverhaltens in Materialien mit unterschiedlicher Porenoberfläche ist auch die Entwicklung der Isothermen mit abnehmender Temperatur charakteristisch. Dieses ist in den beiden Abbildungen 4.10 und 4.11 für ein SBA-15 Material mit nativer Oberfläche (XL-C) und mit methylierter Oberfläche (XL-C HMDS) gezeigt. In dem nativen Material (Abb. 4.10) sieht man bei der Isotherme bei 293 K eine fast gleichmäßig Zunahme der Dichte des Porenfluids mit zunehmendem Druck und bei $p/p_0 \approx 0,9$ die Andeutung einer Stufe. Diese ist bei der Isotherme bei 273 K deutlich ausgeprägt und bei der Isotherme bei 253 K erkennt man schon eine schmale Sorptionshysterese, die mit abnehmender Temperatur deutlich breiter wird. Die Positionen der Stufen in den

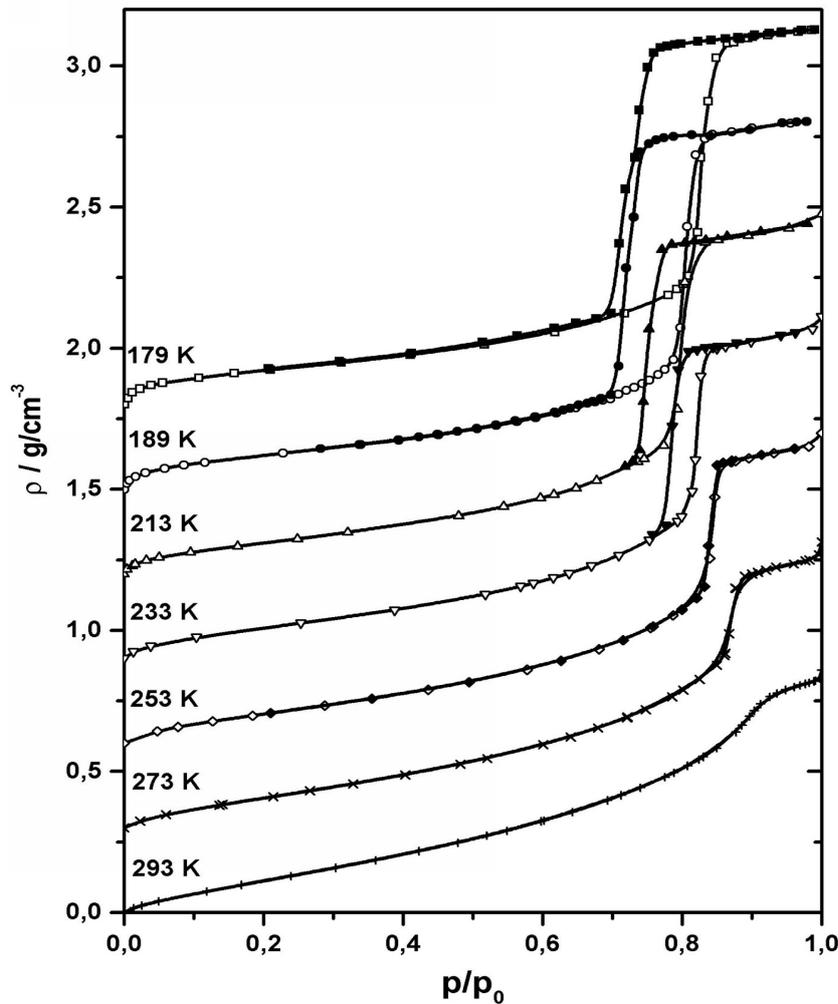


Abbildung 4.11.: Vergleich von CHF_3 Isothermen in SBA-15 mit methylierter Oberfläche.

Adsorptions- und Desorptionsästen wandern dabei zu immer geringeren relativen Drücken. In Abbildung 4.11 ist die Entwicklung der Isothermen mit der Temperatur in dem beschichteten Material zu sehen. Ein grundlegender Vergleich von Isothermen in nativen und beschichteten Materialien wurde schon in den Abbildungen 4.8 und 4.9 gegeben. Auch der Verlauf der Position der Stufen in den Adsorptions- und Desorptionsästen zeigt hier ein etwas anderes Verhalten. So scheint bei einer Temperatur von 189 K ein Minimum im relativen Druck erreicht zu sein. Die Temperaturabhängigkeit ist auf jeden Fall geringer als bei dem Material mit nativer Oberfläche.

Abbildung 4.12 zeigt einen Vergleich von CHF_3 Isothermen in mehreren Materialien bei einer Temperatur von 189 K. Die Isothermen von einem nativen Material und dem dazugehörigen Material mit methylierter Porenoberfläche sind jeweils um den gleichen Betrag gegen den Nullpunkt versetzt und die Isothermen sind nach der Porenweite sortiert aufgetragen. Die untersten beiden Kurven gehören zu den Materialien mit der größten Porenweite.

Im Anhang sind in den Abbildungen D.7 bis D.11 alle Adsorptionsisothermen von CHF_3 bei den verschiedenen Temperaturen jeweils in dem nativen Material mit einer vollständig hydroxylierten Oberfläche (Abb. a)) jenen in demselben Material mit einer vollständig methylierten Oberfläche (Abb. b)) gegenübergestellt. Im Anfangsbereich zeigen die Isothermen in den Materialien mit hydroxylierter Oberfläche stets ein deutlich ausgeprägtes *Knie* und mit zunehmender Porenweite eine Kondensationsstufe bei steigenden relativen Drücken. Auch das Auftreten von Sorptionshysterese hängt von der Porenweite ab. In MCM-41 mit einer Porenweite von 2,9 nm ist bis herunter zu einer Temperatur von 174 K keine Sorptionshysterese zu beobachten. Bei dem Material mit der nächst größeren Porenweite (3,7 nm) tritt Sorptionshysterese bei ca. 184 K und einem relativen Druck von 0,45 auf. Die Temperatur des Auftretens der Hysterese T_H kann aus den hier durchgeführten Untersuchungen nur grob bestimmt werden, da die Isothermen in einem Abstand von 10 bis 20 K gemessen wurden. Eine Abschätzung der Werte von T_H ist in Tabelle 4.2 mit den zugehörigen Werten des relativen Drucks $(p/p_0)_H$ zusammengefaßt. Die Unsicherheit der Temperaturwerte T_H beträgt ca. ± 5 K.

Bei diesen Werten muß berücksichtigt werden, daß der Punkt des Auftretens von Hysterese speziell bei tiefen Temperaturen nicht genau ermittelt werden kann, da infolge der meist sehr langen Zeiten bis zur Einstellung des Gleichgewichtes

rein meßtechnisch bedingt die Meßpunkte aus Adsorptions- und Desorptionsast niemals exakt zusammenfallen.

Betrachtet man die Isothermen in den Materialien mit den beschichteten Oberflächen, so ist das Auftreten eines *Knies* im Anfangsbereich weniger deutlich und bei den beschichteten SBA-15 Materialien fast gar nicht mehr erkennbar. Das *Knie* bei den Isothermen der beschichteten MCM-41 Materialien kann damit zusammenhängen, daß die Beschichtung hier weniger dicht als in den SBA-15 Materialien ist und Gasmoleküle in diese lose Schicht eingebaut/adsorbiert werden können. Bei allen Isothermen in den beschichteten Materialien ist eine Verschie-

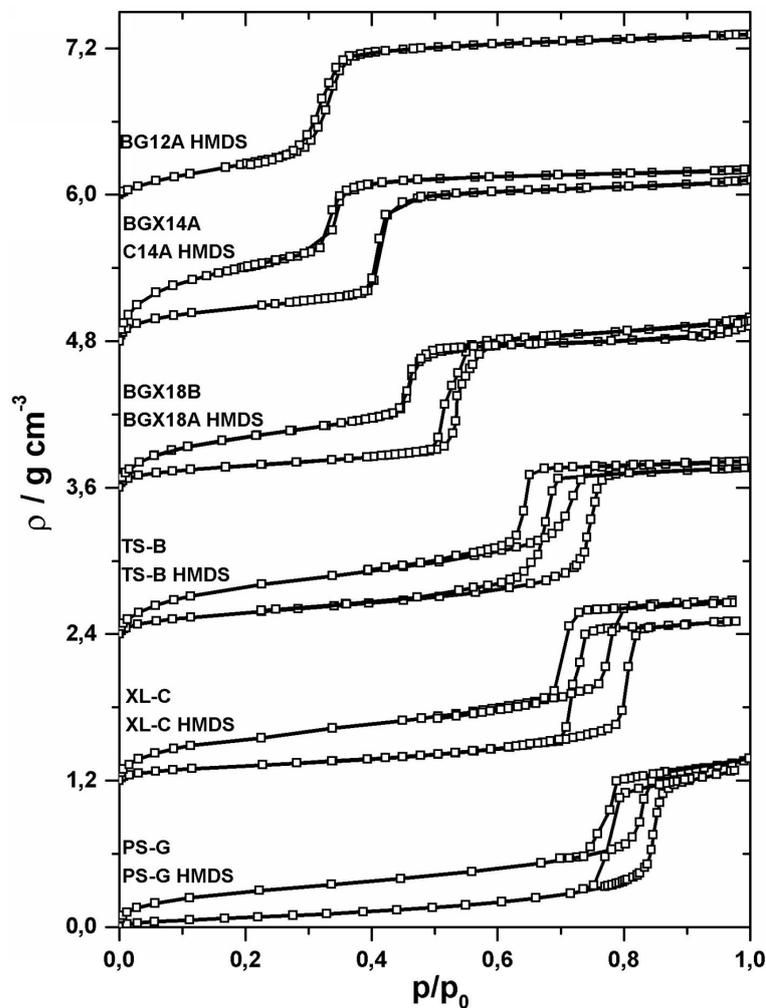


Abbildung 4.12.: CHF_3 Isothermen bei 189 K in unterschiedlichen Materialien. Die Isothermen des nativen und des dazu gehörigen modifizierten Materials sind jeweils um den gleichen Betrag (1,2 Einheiten) gegen das nächste Materialien-Paar versetzt aufgetragen.

bung der Kondensationsstufe zu höheren relativen Drücken im Vergleich zu den unbeschichteten Materialien zu erkennen, obwohl der Porendurchmesser durch die Beschichtung kleiner geworden ist.

Tabelle 4.2.: Abgeschätzte rel. Drücke $(p/p_0)_H$ und Temperaturen T_H des Auftretens von Hysterese in geordneten mesoporösen Materialien für die beiden Gase CHF_3 und C_2F_6 .

	T/T_c	$(p/p_0)_H$	T_H / K	d / nm	Probe
CHF_3	0,65	0,5	194		BGX18A-HMDS
	0,61	0,45	184	4,2	BGX18A
	0,81	0,76	243		TS-B-HMDS
	0,8	0,74	238	7,3	TS-B
	0,81	0,81	243		XL-C-HMDS
	0,85	0,82	253	8,5	XL-C
	0,86	0,87	258		PS-G-HMDS
	0,88	0,88	263	9,5	PS-G
C_2F_6	0,76	0,65	223		TS-B-HMDS
	0,76	0,68	223	7,3	TS-B
	0,81	0,77	238		XL-C-HMDS
	0,83	0,77	243	8,5	XL-C

Vergleich von CHF_3 mit C_2F_6 , CO_2 und SF_6

Die folgenden Abbildungen zeigen einen Vergleich des Adsorptionsverhaltens der vier verwendeten Meßgase in ausgewählten Materialien. Dabei wurde versucht, soweit möglich Isothermen bei ungefähr gleichen Werten der reduzierten Temperatur (T/T_c) zu vergleichen.

Abbildung 4.13 zeigt die Isothermen der vier Gase in einem modifizierten MCM-41 Material (C14A-HMDS). Im oberen Teil der Abbildung sind die Isothermen bei 293 K aufgetragen, entsprechend einer reduzierten Temperatur von 0,92 für SF_6 bis 1,00 für C_2F_6 (Zusammenstellung aller Temperaturen siehe Tabelle 4.3). Die 293 K Isotherme für C_2F_6 entspricht der kritischen Temperatur dieses Fluids. Dementsprechend ist hier nicht einmal eine angedeutete Stufe wie bei den anderen Isothermen zu erkennen. Bei allen Isothermen des unteren Teils der Abbildung, die bei einer reduzierten Temperatur um 0,65 aufgenommen wurden, ist die Kondensationsstufe deutlich zu erkennen. Dabei ist zu berücksichtigen,

4. Gasadsorption

daß die Isothermen von SF_6 und CO_2 unterhalb des bulk-Tripelpunkts gemessen wurden. Der relative Druck p/p_0 wurde in allen Fällen aus dem Verhältnis des Drucks zum Dampfdruck p_0 der jeweils thermodynamisch stabilen kondensierten Phase gebildet, im Fall von SF_6 und CO_2 also zum Sublimationsdampfdruck. Das kondensierte Gas in den Poren ist aber noch flüssig. Dementsprechend wäre es für den Vergleich mit anderen Gasen eigentlich angebracht, den relativen Druck bezüglich des Dampfdrucks der unterkühlten Flüssigkeiten zu betrachten.

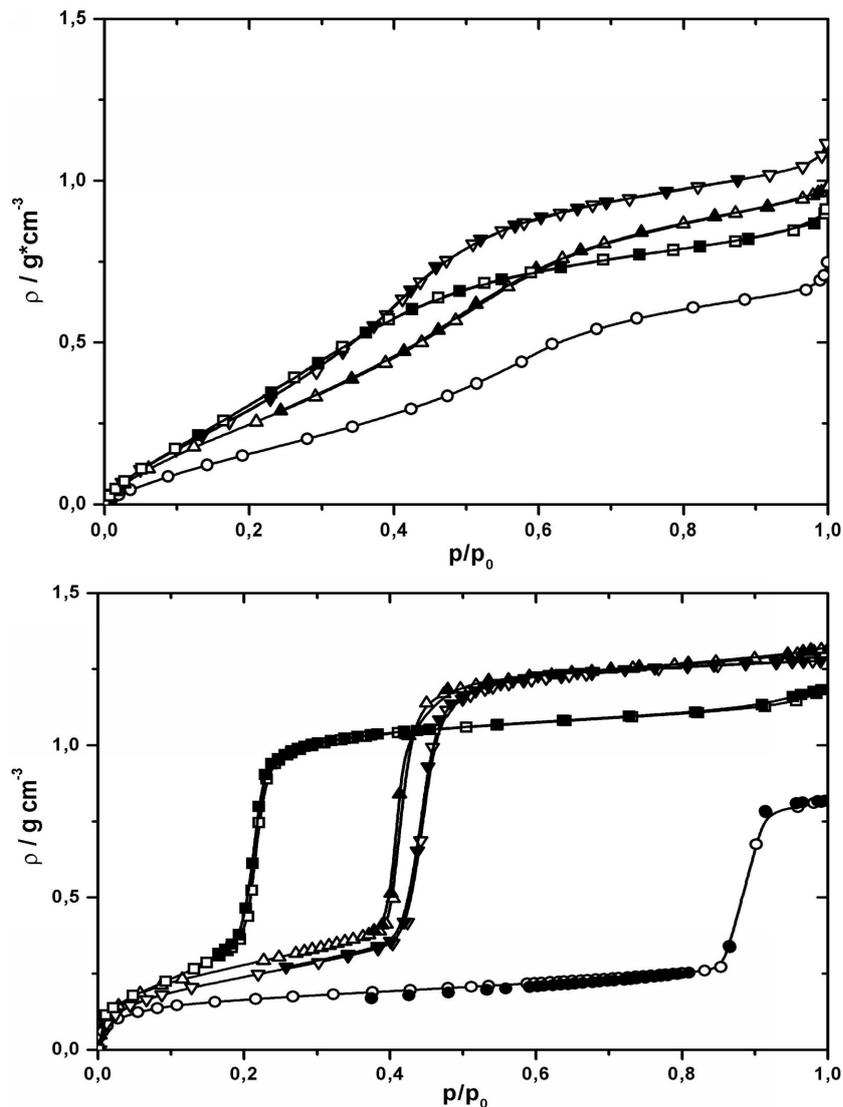


Abbildung 4.13.: Isothermen aller vier Gase ($\triangle \text{CHF}_3$, $\square \text{C}_2\text{F}_6$, ∇SF_6 , $\circ \text{CO}_2$) in einem modifizierten MCM-41 Material (C14A-HMDS) bei 293 K und um 190 K ($T/T_c \approx 0,65$) (Offene Symbole Adsorption, gefüllte Desorption).

In den Abbildungen 4.14 und 4.15 sind die Isothermen aller Gase in einem unbehandelten SBA-15 Material (TS-B) (Abb. 4.14) und einem Material mit methylierter Oberfläche (TS-B HMDS) (Abb. 4.15) miteinander verglichen. Die Isothermen in den oberen Teilen der Abbildungen wurden bei 253 K aufgenommen, entsprechend einer reduzierten Temperatur von 0,79 für SF_6 bis 0,86 für C_2F_6 . Hier zeigen sich bei allen Gasen schon ausgeprägte Kondensationsstufen und bei den Isothermen von CO_2 kann man im oberen Teil der Kondensationsstufe eine enge Hysterese erkennen. In den unteren Teilen der Abbildungen kann

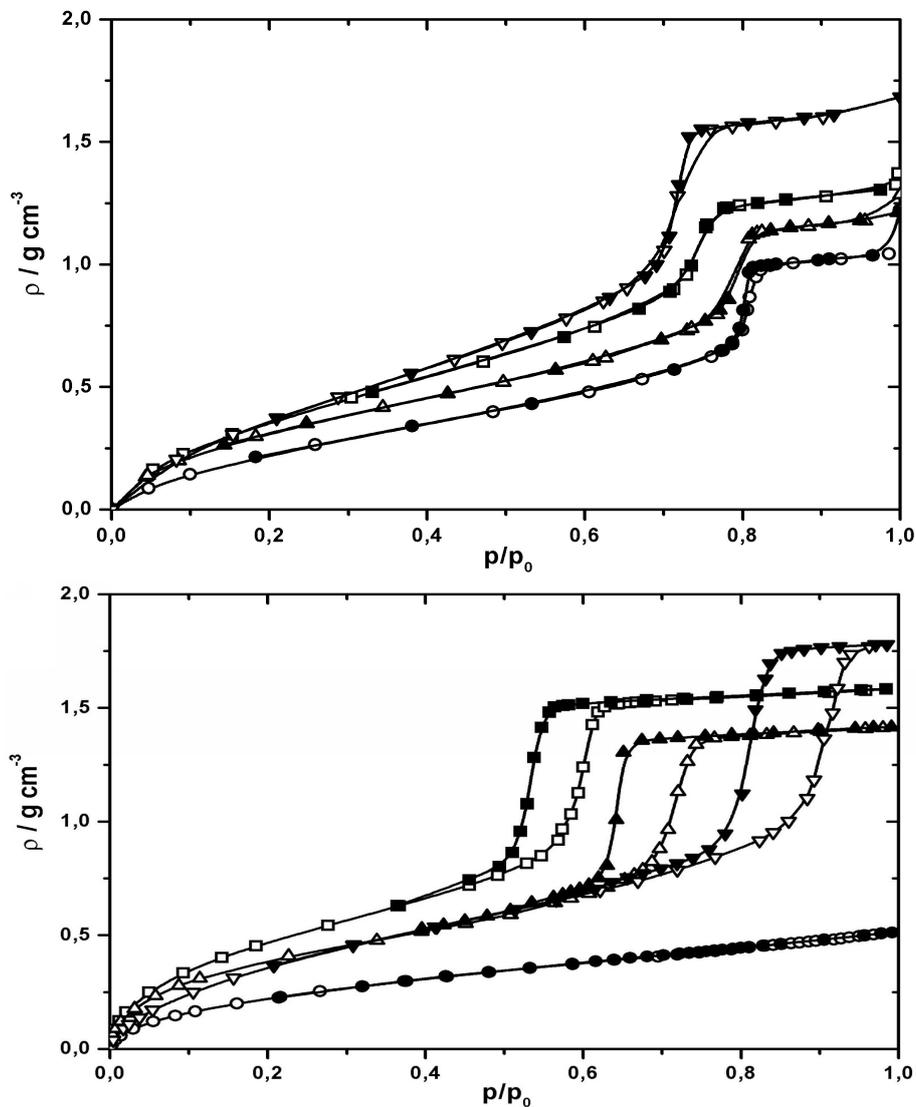


Abbildung 4.14.: Isothermen aller vier Gase ($\triangle \text{CHF}_3$, $\square \text{C}_2\text{F}_6$, ∇SF_6 , $\circ \text{CO}_2$) in TS-B bei einer reduzierten Temperatur T/T_c von ca. 0,9 (obere Abbildung) und 0,63 (untere Abbildung), siehe auch Tabelle 4.3 (Offene Symbole Adsorption, gefüllte Desorption).

4. Gasadsorption

man bei den Gasen SF_6 , C_2F_6 und CHF_3 eine ausgeprägte Sorptionshysterese beobachten, bei CO_2 tritt dagegen keine Porenkondensation mehr auf. Es ist zu vermuten, daß die Porenkondensation hier erst oberhalb des Sublimationsdampfdruckes des bulk-Fluids auftritt und damit mit der gravimetrischen Meßmethode nicht mehr zugänglich ist.

Bei einem Vergleich der Adsorptionsisothermen fällt wegen der experimentellen Ungenauigkeit und den nur sehr kleinen Unterschieden bei den Isother-

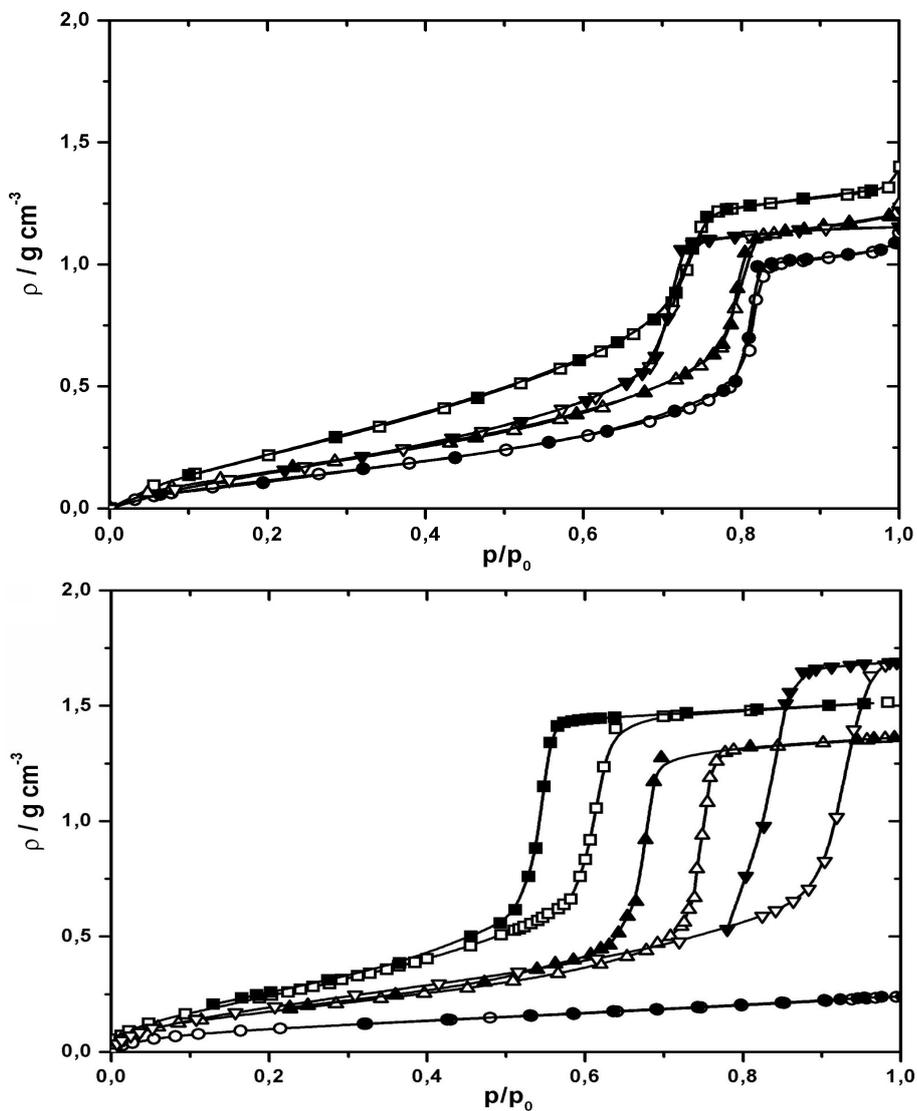


Abbildung 4.15.: Isothermen aller vier Gase (Δ CHF_3 , \square C_2F_6 , ∇ SF_6 , \circ CO_2) in TS-B HMDS, auch hier bei vergleichbaren reduzierten Temperaturen von 0,9 und 0,63 (Offene Symbole Adsorption, gefüllte Desorption).

men der verschiedenen Gase kaum ein Einfluß bei der Verwendung von polaren (CHF_3) und unpolaren Gasen (SF_6 und C_2F_6) auf. Am deutlichsten treten die Unterschiede des Adsorptionsverhaltens hervor, wenn man die adsorbierten Gas-mengen während der Porenkondensation ($\Delta\Gamma_{pc} = \Gamma_{max} - \Gamma_m$) ins Verhältnis zur adsorbierte Gasmenge beim Einsetzen der Porenkondensation (Γ_m) setzt. Dies ist in Tabelle 4.4 gezeigt. Dieses Verhältnis ist in dem unbehandelten Material für CHF_3 kleiner als für SF_6 und C_2F_6 , in dem Material mit methylierter Oberfläche dagegen deutlich größer als bei den anderen beiden Gasen.

Tabelle 4.3.: Temperaturen und reduzierte Temperaturen der Isothermen in den Abbildungen 4.13 bis 4.15 für die Gase.

		TS-B / TS-B HMDS			
		T / K	T/T_c	T / K	T/T_c
CHF_3	\triangle	253	0,79	189	0,632
C_2F_6	\square	253	0,83	184	0,628
SF_6	∇	253	0,85	199	0,624
CO_2	\circ	253	0,86	194	0,638
		C14A HMDS			
		T / K	T/T_c	T / K	T/T_c
CHF_3	\triangle	293	0,92	189	0,632
C_2F_6	\square	293	0,96	184	0,628
SF_6	∇	293	0,98	189	0,593
CO_2	\circ	293	1,0	194	0,638

Tabelle 4.4.: Verhältnis der adsorbierten Gas-mengen während der Porenkondensation $\Gamma_{pc} = \Gamma_{max} - \Gamma_m$ und in der Multilayer-Schicht Γ_m .

		CHF_3	SF_6	C_2F_6
TS-B	Γ_m	0,76	0,93	0,83
	Γ_{max}	1,36	1,78	1,52
	$\Delta\Gamma_{pc}/\Gamma_m$	0,79	0,91	0,83
TS-B HMDS	Γ_m	0,47	0,64	0,6
	Γ_{max}	1,31	1,69	1,45
	$\Delta\Gamma_{pc}/\Gamma_m$	1,79	1,64	1,42

4.4.2. Adsorptionsisothermen mit *pore-blocking* Effekt

Neben der systematischen Untersuchung der Porenkondensation in Materialien mit geordneten Zylinderporen einheitlicher Porenweite wurden auch Untersuchungen zur Adsorption von Gasen in einem Material durchgeführt, das den sogenannten *pore-blocking* Effekt zeigt. Dieses Material (PL-E) wurde durch Zusatz von Trimethylbenzol zum üblichen SBA-15 Ansatz gewonnen. In diesem Material liegen vermutlich kugelförmige Poren vor, die über Mikroporen miteinander verbunden sind. Das Material hat eine breite Porenweitenverteilung mit einem mittleren Porendurchmesser um 20 nm (aus dem Adsorptionsast der Stickstoff-Isothermen bestimmt).

Bei den Adsorptionsuntersuchungen an diesem Material stand das Studi-

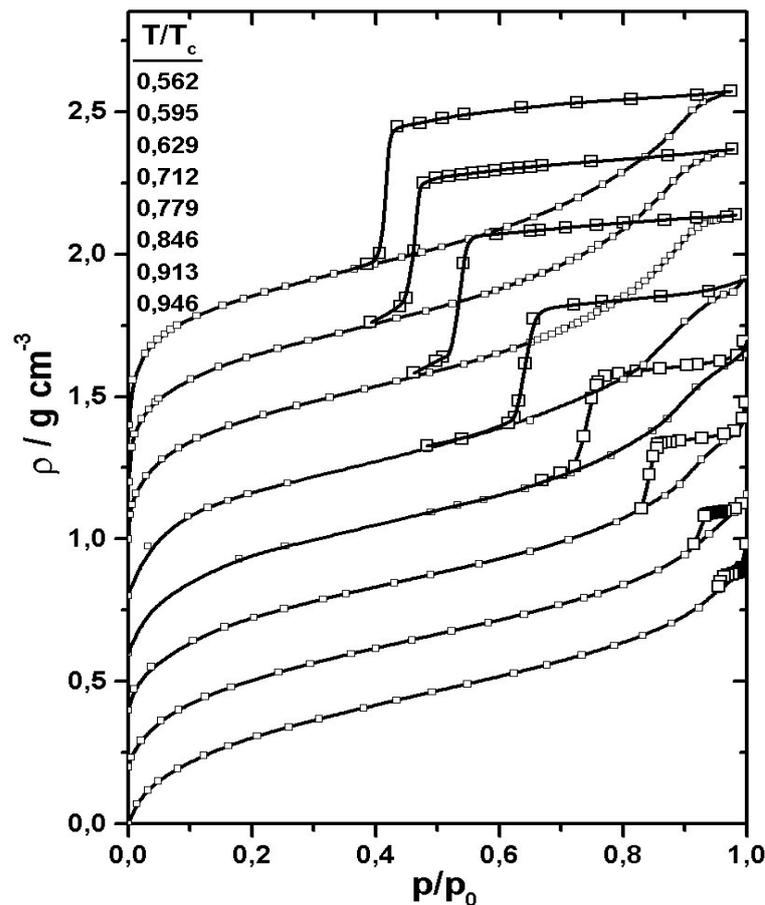


Abbildung 4.16.: Adsorptionsisothermen von CHF_3 in PL-E bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Isothermen sind mit abnehmender Temperatur jeweils um $0,2 \text{ g cm}^{-3}$ versetzt zur vorhergehenden Isotherme aufgetragen.

um der Temperaturabhängigkeit des unteren Schließungspunktes der Hystereseschleife im Mittelpunkt des Interesses. In den Abbildungen 4.16 und 4.17 sind die Adsorptionsisothermen der beiden Gase CHF_3 und C_2F_6 in diesem Material dargestellt. Die Isothermen sind gegeneinander in Richtung der Ordinate versetzt aufgetragen. In dieser Darstellung ist die Verschiebung des Desorptionsastes mit der Temperatur deutlich zu erkennen. Der Adsorptionsast steigt relativ kontinuierlich an und geht erst bei relativen Drücken $p/p_0 > 0,95$ in ein schwaches Plateau über. Der Porenentleerungsdruck im Desorptionsast verschiebt sich mit fallender Temperatur deutlich zu geringeren relativen Drücken. Bei einer reduzierten Temperatur $T/T_c = 0,59$ findet die Porenentleerung erst bei relativen Drücken $p/p_0 < 0,5$ statt.

Bei dem hier untersuchten Material fallen die Desorptionskurven im Bereich

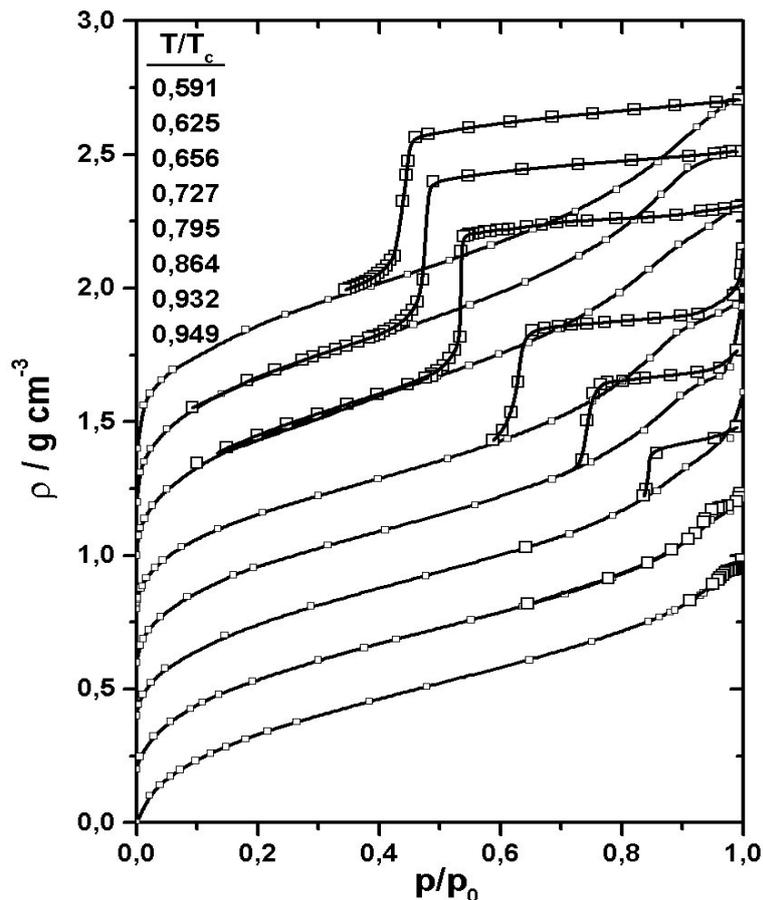


Abbildung 4.17.: Adsorptionsisothermen von C_2F_6 in PL-E bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Isothermen sind mit abnehmender Temperatur jeweils um $0,2 \text{ g cm}^{-3}$ zur vorhergehenden Isotherme aufgetragen.

4. Gasadsorption

der Porenentleerung fast stufenförmig ab, so daß der Wendepunkt des Desorptionsastes experimentell sehr gut festgelegt ist. Werte dieses Wendepunktes sind in Tabelle 4.5 zusammengefaßt. Die in der Literatur häufig angegebenen unteren Schließungspunkte der Hystereseschleife lassen sich nicht so gut festlegen, da die Desorptionskurven im Bereich des Schließungspunktes abgerundet sind.

Tabelle 4.5.: Relative Drücke der aus den beiden Abbildungen 4.16 und 4.17 ermittelten Wendepunkte der Desorptionsäste von CHF_3 und C_2F_6 in dem Material PL-E.

CHF_3			C_2F_6		
T / K	p/p_0	$T_{red.}$	T / K	p/p_0	$T_{red.}$
168,15	0,422	0,56237	173,15	0,457	0,59096
178,15	0,472	0,59582	183,15	0,48	0,62509
188,15	0,555	0,62926	194,15	0,535	0,66263
213,15	0,662	0,71288	213,15	0,65	0,72747
233,15	0,745	0,77977	233,15	0,74	0,79573
253,15	0,852	0,84666	253,15	0,85	0,86399
273,15	0,934	0,91355	273,15	0,95	0,93225
283,15	0,955	0,94699	278,15	0,97	0,94932

4.5. Diskussion

4.5.1. Gas-Flüssig Phasenübergänge in Zylinderporen

Wie schon erwähnt, bildet das Studium der Temperaturabhängigkeit der Porenkondensation einen der Schwerpunkte der hier vorgestellten Untersuchungen. Wegen der engen Porenweitenverteilung der hier eingesetzten mesoporösen Silika-Materialien weisen die Adsorptionsisothermen bei Temperaturen, die hinreichend weit vom kritischen Punkt des bulk-Fluids entfernt sind, eine steile Porenkondensationsstufe auf. Da die Materialien über offene, voneinander unabhängige Zylinderporen verfügen, muß das Auftreten der Sorptionshysterese dem intrinsischen Verhalten eines begrenzten Fluids zugeschrieben werden und kann nicht auf Netzwerkeffekte und *pore-blocking* Effekte zurückgeführt werden.

Neben den Effekten der begrenzenden Geometrie ist aber auch die Stärke der Wechselwirkung der sich in den Poren befindlichen Gasmoleküle mit der Porenwand (ϵ_{fs}) im Verhältnis zu der Wechselwirkung von Fluidmolekülen untereinander (ϵ_{ff}) von entscheidender Bedeutung für den Verlauf der Adsorptionsisotherme. Die experimentelle Realisierung der unterschiedlichen Wand-Fluid-Wechselwirkung erfolgte in dieser Arbeit durch eine Hydrophobisierung der zunächst hydrophilen Porenwand, was durch die Umsetzung der Materialien mit HMDS

Tabelle 4.6.: Eigenschaften der in diesem Teil der Diskussion betrachteten Materialien. Es wurde jeweils das native Material und das entsprechende mit HMDS umgesetzte Material verwendet. Neben den relativen Drücken der Kondensationsstufen sind die Porenweiten nach Dollimore und Heal und die C-Werte der BET-Oberflächenbestimmung angegeben.

Probe		p/p_0 (ads.)	w (D&H) <i>nm</i>	C	a_s m^2/g	v_p cm^3/g	$d(100)$ <i>nm</i>
MCM-41	A (BGX14A)	0.285	2.9	93	480	0.74	3.50
	AH	0.194	2.4	32	240	0.37	
	B (BGX18A)	0.418	3.7	139	870	0.84	4.26
	BH	0.347	3.3	27	500	0.45	
SBA-15	C (TS-B)	0.664	6.7	196	760	0.87	8.05
	CH	0.633	6.1	35	490	0.60	
	D (XL-C)	0.750	8.9	342	750	1.06	9.59
	DH	0.712	7.7	30	520	0.79	

4. Gasadsorption

erfolgte (siehe Abschnitt 2.3). Zur Übersicht sind in Tabelle 4.6 die Eigenschaften der Materialien, deren Isothermen hier diskutiert werden, zusammengefaßt. Es handelt sich um zwei MCM-41 und zwei SBA-15 Materialien mit unterschiedlichen Porenweiten, die jeweils im nativen Zustand (hydrophile Oberfläche) und im oberflächenmodifizierten Zustand eingesetzt wurden. Die nativen Materialien sind in Tabelle 4.6 mit A, B, C und D bezeichnet, die entsprechenden hydrophobisierten Materialien mit AH, BH, CH und DH. Im Fall der beiden MCM-41 Materialien wurden für die Untersuchungen an den nativen Proben und den mit HMDS behandelten Proben unterschiedliche Ausgangsmaterialien verwendet, so daß hier die spezifische Oberfläche a_s und das spezifische Porenvolumen v_p nicht direkt korreliert sind. Allerdings war die Porenweite der Ursprungsmaterialien für A und AH bzw. B und BH jeweils gleich.

Der Einfluß der Beschichtung auf die Adsorptionsisothermen des Stickstoffs

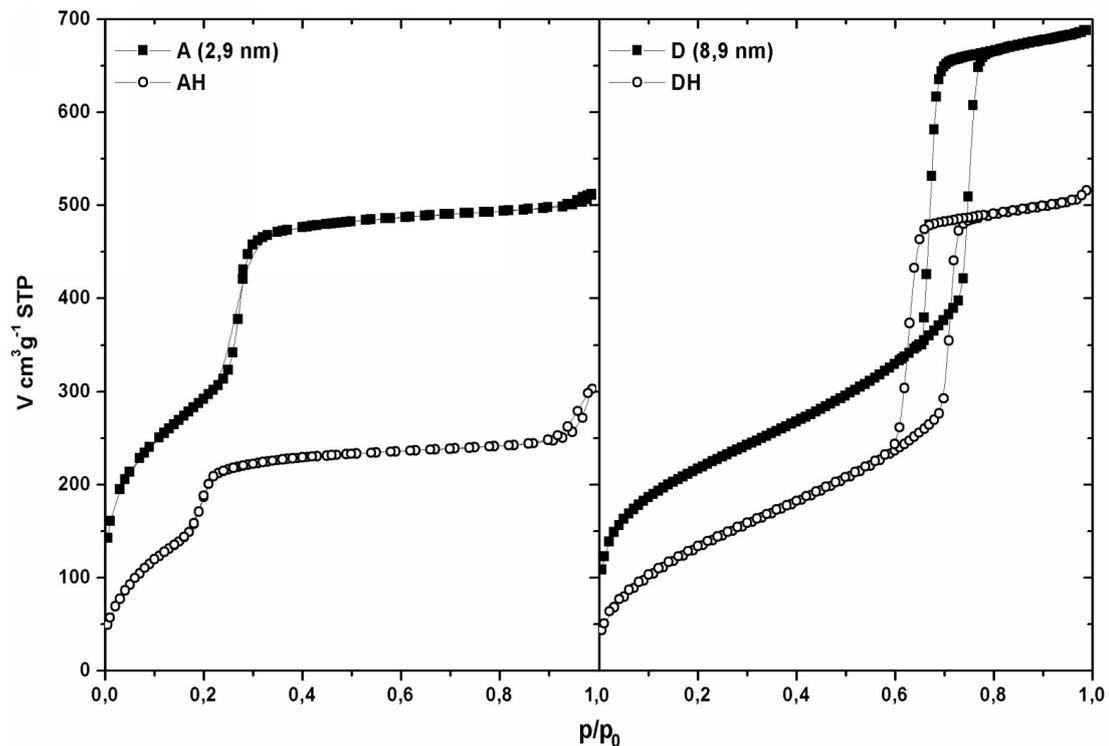


Abbildung 4.18.: Stickstoff-Adsorptionsisothermen (77 K) in zwei Materialien mit Hydroxyl-Oberfläche und mit HMDS modifizierter Oberfläche. Es sind jeweils die Stickstoff-Isothermen bei 77 K ($T/T_c = 0,61$) für die unbeschichteten (gefüllte Symbole) und die beschichteten (offene Symbole) Materialien mit der kleinsten und der größten Porenweite zusammengestellt.

bei 77 K ist in Abbildung 4.18 dargestellt. In allen Fällen liegt die Isothermen des beschichteten Materials unterhalb der Isotherme des unbeschichteten Materials. Dies ist zu erwarten, da einerseits der Porenraum durch die aufgebrauchte Trimethylsilyl-Schicht kleiner geworden ist, andererseits infolge der Beschichtung die Masse des Wandmaterials durch diese Schicht größer geworden ist und damit auf die Masse bezogene Größen abnehmen. In Abbildung 4.18 ist weiterhin zu sehen, daß die Porenkondensationsstufe der Isothermen in den modifizierten Materialien jeweils zu geringeren relativen Drücken p/p_0 verschoben ist, wie man es als Folge der Reduktion der Porenweite durch die Beschichtung erwartet. Außerdem ist zu erkennen, daß die Anfangssteigung der Isothermen für die beschichteten Materialien deutlich geringer ist und die Krümmung und das *Knie* in den Isothermen der beschichteten Materialien weniger ausgeprägt sind, als bei den Isothermen der unbeschichteten Materialien. Die Unterschiede bezüglich des Anfangsbereiches der Isothermen $p/p_0 < 0,1$ zeigen sich deutlich in den unterschiedlichen C -Werten der Mehrpunkt-BET Auswertung (Tabelle 4.6). Die Größe des Parameters C ist ein qualitatives Maß für die Adsorptionsenergie der Moleküle in der ersten adsorbierten Schicht bezogen auf die Kondensationsenergie des Fluids. Nach Tabelle 4.6 sind die C -Werte für die nativen Materialien mit hydroxylierter Oberfläche um bis zu 10 mal größer als jene für die Materialien mit der methylierten Oberfläche. Da die BET-Methode nur für Isothermen mit C -Werten zwischen 50 und 200 aussagekräftige Werte der spezifischen Oberfläche liefert, sind die in der Tabelle für die modifizierten Materialien angegebenen Werte nur eine Abschätzung und auch der angegebene Wert der Porenweite kann durch die unterschiedliche Adsorptionsenergie beeinflusst sein. So kann speziell bei engeren Poren die Berechnung der Porenweite zu große Werte ergeben, da die t -Schicht in den beschichteten Poren aus den oben genannten Gründen kleiner als in den Poren mit Hydroxyl-Oberfläche sein wird und sich damit auf die Bestimmung der Porenweite aus Kelvin-Gleichung und t -Schicht auswirkt.

Da das Stickstoffmolekül aber unpolar und annähernd kugelförmig ist, kann man erwarten, daß der Einfluß der Polarität der Porenoberfläche auf die Adsorptionsisotherme von Stickstoff relativ gering ist. Aus diesem Grund wird Stickstoff auch als bevorzugtes Meßgas bei der Charakterisierung von porösen Materialien eingesetzt. Anders verhält es sich bei Gasen mit einem polaren Molekülaufbau, wie CHF_3 . In Abbildung 4.19 sind die Adsorptionsisothermen von CHF_3 in nativen und chemisch modifizierten Materialien A und D für die Temperatur von

189 K ($T/T_c = 0,63$) dargestellt. Bei diesen Graphen ist die Dichte des Porenfluids $\rho = m/v_P$ gegen den relativen Druck aufgetragen, wobei das Porenvolumen aus der Stickstoffisotherme bestimmt wurde. Ein Vergleich der Isothermen an den beschichteten und unbeschichteten Materialien, sowie der Vergleich des Verhaltens von CHF_3 (Abb. 4.19) mit Stickstoff (Abb. 4.18) läßt folgende Verhaltensweise erkennen:

Dichte des Porenfluids im Plateau der Isothermen:

Die Dichte von CHF_3 im porenkondensierten Zustand ist im unbeschichteten und beschichteten Material nicht gleich groß. Bei gleicher relativer Dichte wie für Stickstoff müßten die Plateauwerte der Isothermen im unbeschichteten und im beschichteten Material auf gleicher Höhe liegen. Tatsächlich liegen die Dichten des Porenfluids in den beschichtete Proben aber tiefer als in den unbeschichteten Proben. Die in den unbeschichteten Proben gefundenen Dichten (jeweils extrapoliert auf den Sättigungsdruck p_0) betragen $\rho_l = 1,40 \text{ g/cm}^3$ (A) bzw. $1,48 \text{ g/cm}^3$ (D) und sind in guter Übereinstimmung mit der Dichte des flüssigen CHF_3 bei 191 K ($1,46 \text{ g/cm}^3$), wie sie aus dem von Valentine et al. [Vale66] angegebenen

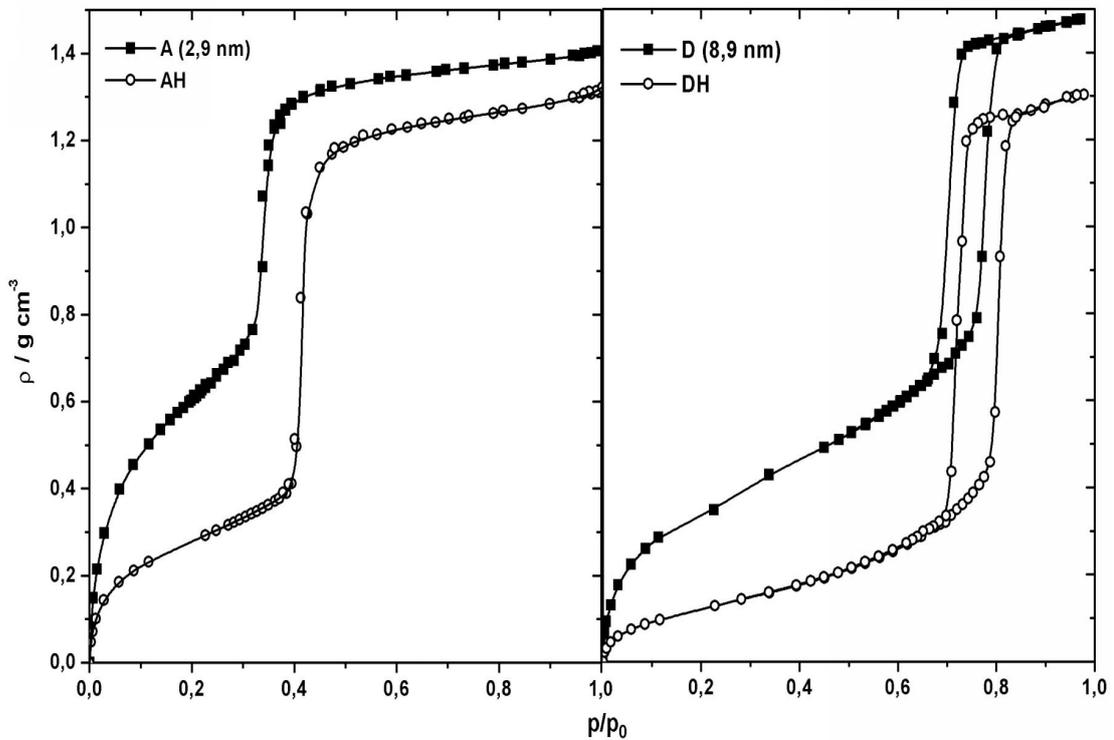


Abbildung 4.19.: CHF_3 Adsorptionsisothermen bei 189 K ($T/T_c = 0,63$) an den Materialien A, AH und D, DH deren Stickstoff-Isothermen in Abbildung 4.18 gezeigt sind.

Molvolumen von $v_l = 48 \text{ cm}^3$ bestimmt wird.

Der geringere Wert für die Dichte des porenkondensierten CHF_3 in den beschichteten Proben ($1,30 \text{ g/cm}^3$) kann eine Folge der schwächeren Wechselwirkung der CHF_3 -Moleküle mit der Porenwand sein (bezogen auf Stickstoff), und so bei vollständig gefüllten Poren zu einer Schicht geringerer Dichte an den Porenwänden führen, wodurch die mittlere Dichte des Porenfluids gegenüber dem Wert für Stickstoff verringert wird.

Lage der Porenkondensationsstufe:

Ein auffälliger Unterschied im Vergleich der Isothermen von CHF_3 mit jenen von Stickstoff ist, daß die Kondensationsstufe bei den beschichteten Materialien hier zu höheren relativen Drücken p/p_0 verschoben ist, obwohl die Porenweite durch die Beschichtung kleiner geworden ist. Diese Beobachtung ist ein eindeutiger Hinweis darauf, daß die Porenoberfläche einen entscheidenden Einfluß auf die Adsorption hat.

Höhe der Kondensationsstufe:

Einen deutlicheren Ausdruck für die unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften der einzelnen Systeme bekommt man, wenn man das Verhältnis der adsorbierten Mengen in dem adsorbierten Film (n_{layer}) und im Poreninneren ($n_{core} = n_{plateau} - n_{layer}$) am Porenkondensationsdruck beobachtet. Aus den Isothermen lassen sich diese beiden Werte bei dem Anfang der Kondensationsstufe (n_{layer}) und bei dem Beginn des Plateaubereiches ($n_{plateau}$) ablesen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß ein ungewisser Teil des so ermittelten adsorbierten Films n_{layer} Mikroporen und Oberflächenrauigkeit zuzurechnen ist, so daß das Verhältnis:

$$X_{exp} = n_{layer}/n_{core} \quad (4.18)$$

bei Berücksichtigung dieser Tatsache eine obere Grenze für das Vorhandensein einer vollständigen adsorbierten Schicht Gasmoleküle an den Porenwänden darstellt.

Der aus den Sorptionsisothermen ermittelte Wert X_{exp} kann mit jenem verglichen werden, der sich aus einem einfachen geometrischen Modell ergibt, wenn man annimmt, daß die Dichte des Fluids im adsorbierten Film gleich der Dichte des bulk-Fluids ist und die Pore im Inneren leer ist. Für eine zylindrische Pore mit Radius r_a und einer adsorbierten Schicht der Dicke $t = r_a - r_i$ erhält man

$$X_{geo} = (r_a^2 - r_i^2)/r_i^2. \quad (4.19)$$

Für CHF_3 in beiden MCM-41 Proben aus Abbildung 4.19 findet man nun die experimentellen Verhältnisse $X_{exp}(A) = 1,36$ für die unbeschichtete und $X_{exp}(AH) = 0,48$ für die beschichtete Probe. Das geometrische Modell ergibt für eine Monoschicht von CHF_3 mit einem angenommenen Moleküldurchmesser von $4,3 \text{ \AA}$ (abgeschätzt aus dem Molvolumen von $v_l = 48 \text{ cm}^3$ [Vale62]) die Werte $X_{geo}(A) = 1,02$ für die unbeschichtete und $X_{geo}(AH) = 1,43$ für die beschichtete Probe. Da das experimentelle Verhältnis bei der unbeschichteten Probe größer als der Wert von X_{geo} ist, kann man hier von einer vollständig ausgebildeten adsorbierten Monoschicht bei Einsetzen der Porenkondensation ausgehen. Bei der beschichteten Probe ist X_{exp} hingegen signifikant kleiner als X_{geo} , so daß hier beim Einsetzen der Porenkondensation keine vollständige adsorbierte Monoschicht vorliegt. Diese Schlußfolgerung ist allerdings nicht völlig konsistent mit der relativ hohen Anfangssteigung und Krümmung der Sorptionsisothermen von CHF_3 im Material AH (siehe Abb. 4.19). Dieses trotzdem auftretende *Knie* im Anfangsbereich der Isotherme könnte eine Folge der nicht wirklich idealen Trimethylsilyl-Schicht sein, in der Gasmoleküle gespeichert werden könnten.

Für das SBA-15 Material in Abbildung 4.19 ergeben sich die experimentellen Werte $X_{exp}(D) = 1,15$ und $X_{exp}(DH) = 0,47$ während das geometrische Modell $X_{geo}(D) = 0,23$ und $X_{geo}(DH) = 0,27$ für die unbeschichtete und die beschichtete Probe liefert. Damit scheint hier bei beiden Proben beim Einsetzen der Porenkondensation bereits eine vollständig ausgeprägte Monoschicht vorzuliegen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß bei diesem Material die Kondensationsstufe erst bei hohen relativen Drücken liegt. Bei der beschichteten Probe zeigt die Isotherme unterhalb der Porenkondensation bereits eine starke positive Krümmung und erst bei einem relativen Druck über $p/p_0 = 0,6$ kann man von einer vollständig ausgebildeten Monoschicht ausgehen.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß bei den beiden beschichteten Materialien bei Einsetzen der Porenkondensation entweder noch keine vollständig ausgebildete Monoschicht existiert (Probe AH) oder diese erst knapp vor der Porenkondensation erreicht wird (Probe DH). Dies deutet darauf hin, daß für CHF_3 die Benetzungstemperatur auf der beschichteten Silika-Oberfläche in der Nähe der experimentellen Temperatur (189 K) liegt, so daß die experimentellen Isothermen weder für den Fall der vollständigen Benetzung noch jenen der unvollständigen Benetzung charakteristisch sind.

Temperaturabhängigkeit der Kondensationsstufe:

Neben den Unterschieden infolge der unterschiedlichen Porenoberflächen zeigen die in dieser Arbeit erhaltenen Isothermen in geordneten mesoporösen Materialien auch eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Temperatur. Diese ist in den Isothermen des CHF_3 in den Abbildungen D.7 bis D.11 für Porenweiten von ca. 2 nm bis 10 nm und einem Temperaturbereich von 169 K bis 293 K zu sehen. Das Auftreten der Kondensationsstufe bzw. deren Lage hängt sowohl von der Porenweite als auch der Temperatur ab. Bei kleinen Porenweiten wird die Porenkondensation erst bei tiefer reduzierter Temperatur richtig ausgeprägt und der Wendepunkt der Stufe verschiebt sich mit der Temperatur. Der Plateauwert der Isotherme und damit die Dichte der Porenflüssigkeit nimmt mit zunehmender Temperatur ab, sie liegt aber in allen Fällen, auch bei den beschichteten Proben, bei dem Erreichen des Sättigungsdrucks p_0 über der kritischen Dichte des bulk-Fluids ($\rho_c = 0,525 \text{ cm}^3/\text{g}$ für CHF_3).

Die Temperaturabhängigkeit des Porenkondensationsdrucks für CHF_3 in einigen Materialien ist in den Abbildungen 4.20 und 4.21 dargestellt. Aufgetragen sind die Wendepunkte der Adsorptionsäste der Kondensationsstufen gegen

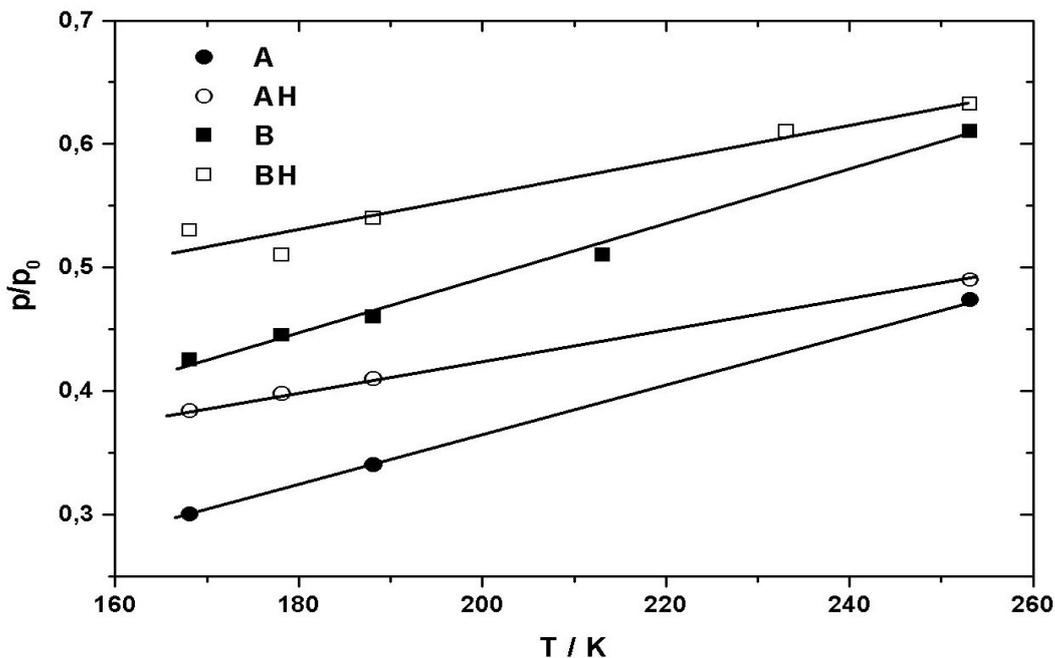


Abbildung 4.20.: Auftragung des Porenkondensationsdrucks $(p/p_0)_{pc}$ von CHF_3 gegen die Temperatur in zwei beschichteten und unbeschichteten MCM-41 Materialien (siehe Text).

die Temperatur. Zur Verdeutlichung des Verhaltens ist in dieser Abbildung bei jenen Temperaturen, wo Sorptionshysterese auftritt, nur der p/p_0 -Wert der Adsorptionsäste gezeigt, die Desorptionsäste zeigen qualitativ den gleichen Verlauf wie die Adsorptionsäste. Bei den engporigen MCM-41 Materialien ist außerdem das Auftreten von Sorptionshysterese ohnehin zu sehr niedrigen Temperaturen verschoben, so daß das Auftragen der Desorptionspunkte nur bei den tiefsten Temperaturen eine Rolle spielt.

Wie in Abbildungen 4.20 zu sehen ist, führt die Beschichtung der MCM-41 Materialien im gesamten untersuchten Temperaturbereich zu einer Verschiebung des Kondensationsdrucks p/p_0 von CHF_3 zu höheren Werten, d.h. die relativen Drücke der Kondensationsstufen liegen für die beschichteten Materialien jeweils über denen in den unbeschichteten Materialien, obwohl die Porenweiten durch die Beschichtung reduziert wurde. Die Kondensationslinien weisen eine unterschiedliche Steigung auf, wobei sich in den unbeschichteten Materialien eine stärkere Abhängigkeit des Kondensationsdrucks von der Temperatur zeigt als in den beschichteten Materialien. Diese stärkere Temperaturabhängigkeit kann dazu führen, daß sich die Kondensationslinien für die unbeschichteten und beschichte-

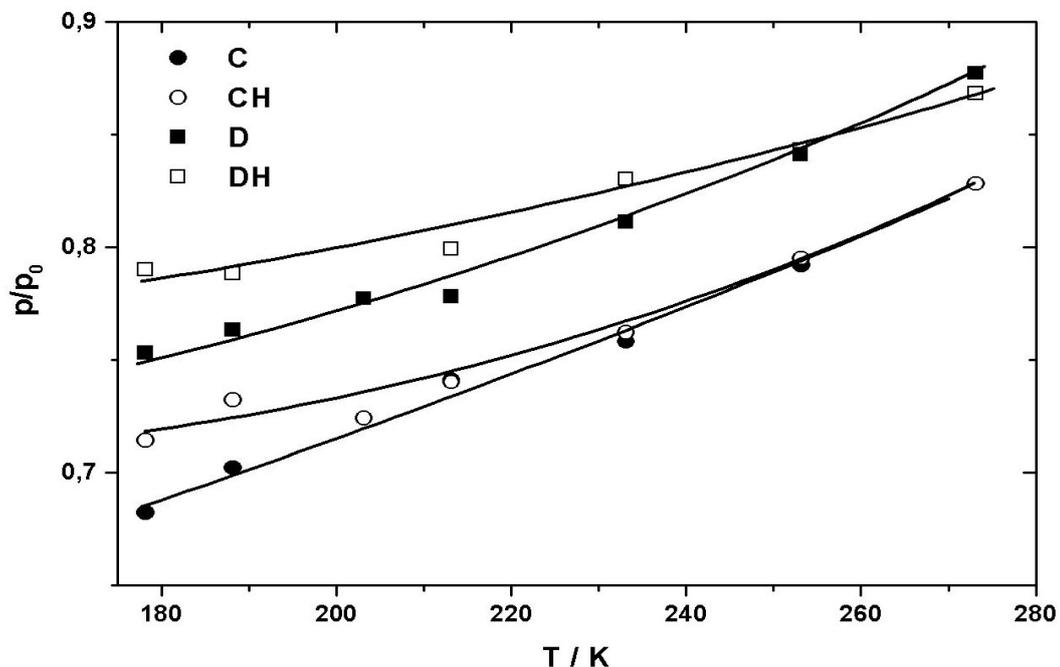


Abbildung 4.21.: Auftragung des relativen Druckes des Wendepunktes der Kondensationsstufe gegen die reduzierte Temperatur in den beiden beschichteten (offene Symbole) und unbeschichteten (geschlossene Symbole) SBA-15 Materialien.

ten Porenoberflächen schneiden, wie es für die untersuchten SBA-15 Materialien in Abbildungen 4.21 gezeigt ist. Dort führt die Verringerung der Porenweite durch die Trimethylsilyl-Schicht dazu, daß die Kondensationslinie so weit zu geringeren Drücken verschoben wird, daß sie die Kondensationslinie des unbeschichteten Materials bei ca. 260 K schneidet. Um einen besseren Vergleich dieser experimentellen Ergebnisse mit den nachfolgend dargestellten Rechnungen zu erhalten, kann man die Porenweiten auch in Vielfachen des Moleküldurchmessers ausdrücken. Bei einem Moleküldurchmesser von 4,3 Å für CHF₃ entspricht die Porenweite der unbeschichteten SBA-15 Probe (D) ca. 21 Moleküllagen, jene der beschichteten Probe (DH) ca. 18 Moleküllagen. Für die MCM-41 Probe (A) (2,9 nm Porenweite) entspricht dies ca. 7 bzw. 6 Moleküllagen für die unbeschichtete und die beschichtete Probe.

Vergleich mit DFT-Rechnungen:

Um den beobachteten Verlauf der Porenkondensation in den unbeschichteten und beschichteten Materialien besser zu verstehen, wurden im Arbeitskreis von Prof. Schoen (siehe auch [Bock01]) Modellrechnungen auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt (siehe Abschnitt 4.2.4).

Analytische Lösungen der drei Koexistenzkurven sind in Abbildung 4.22 für die Temperatur $T = 0$ gezeigt. Dort sind die chemischen Potentiale der gasförmig-flüssig μ^{gl} , gasförmig-monolayer μ^{gm} und flüssig-monolayer μ^{lm} Koexistenzkurven eines Gittergases in Abhängigkeit von dem Wand-Fluid-Wechselwirkungsparameter $\alpha = \epsilon_{fs}/\epsilon_{ff}$ aufgetragen, der durch den Fluid-Fluid-Wechselwirkungsparameter ϵ_{ff} normiert ist. Die Koexistenzkurven gelten für einen Wandabstand von $H = 14$ und für einen Wechselwirkungsparameter $\alpha \approx 1,15$ ist der Pfad einer experimentellen Isotherme als punktiertes Pfeil eingezeichnet. Hierbei entspricht das chemische Potenzial μ dem relativen Druck in der Isotherme. Die Isotherme würde also eine Stufe beim Schnittpunkt der punktierten Linie mit der gasförmig-monolayer μ^{gm} und eine Stufe beim Schnittpunkt mit der flüssig-monolayer μ^{lm} Koexistenzkurve zeigen. Unterhalb eines bestimmten Wand-Fluid-Wechselwirkungsparameters α tritt keine Schichtadsorption mehr auf und bei sehr großen Werten von α erfolgt die Schichtadsorption bei sehr kleinem chemischen Potenzial oder sehr geringem relativen Druck.

Wenn man dieses einfache Modell direkt auf die Adsorption von CHF₃ in den beschichteten und unbeschichteten Materialien übertragen würde, würde man

bei dem System aus beschichteten Proben und CHF_3 von einem Wert für $\alpha \approx 1,05$ ausgehen, da in der MCM-41 Probe (AH) keine adsorbierte Schicht bei Kondensation vorlag und bei der SBA-15 Probe (DH) die Schicht erst bei einem relativ hohen Druck gebildet wurde.

Einen interessanten Spezialfall erhält man, wenn die Porenweite der beschichteten Probe so weit reduziert wird, daß die Koexistenzlinie der beschichteten die der unbeschichteten Probe schneidet, was für die beiden Proben D und DH in Abbildung 4.21 zu sehen ist. Die Resultate der Dichtefunktional-Rechnung für dieses Verhalten ist in Abbildung 4.23 für die beiden Wechselwirkungsparameter $\alpha = 0,85$ und $1,1$ mit dem Schichtabstand $H = 14$ bzw. $H = 17$ gezeigt. Die gestrichelte Kurve im unteren Teil der Abbildung zeigt den gasförmig-monolayer Übergang, der nur für den Fluid-Wand-Wechselwirkungsparameter $\epsilon_{fs} = 1,1$ und nicht für $\epsilon_{fs} = 0,85$ auftritt. Im oberen Teil der Abbildung kann man erkennen, daß sich die monolayer-flüssig Koexistenzlinie für $\epsilon_{fs} = 1,1$ und $H = 17$ und die

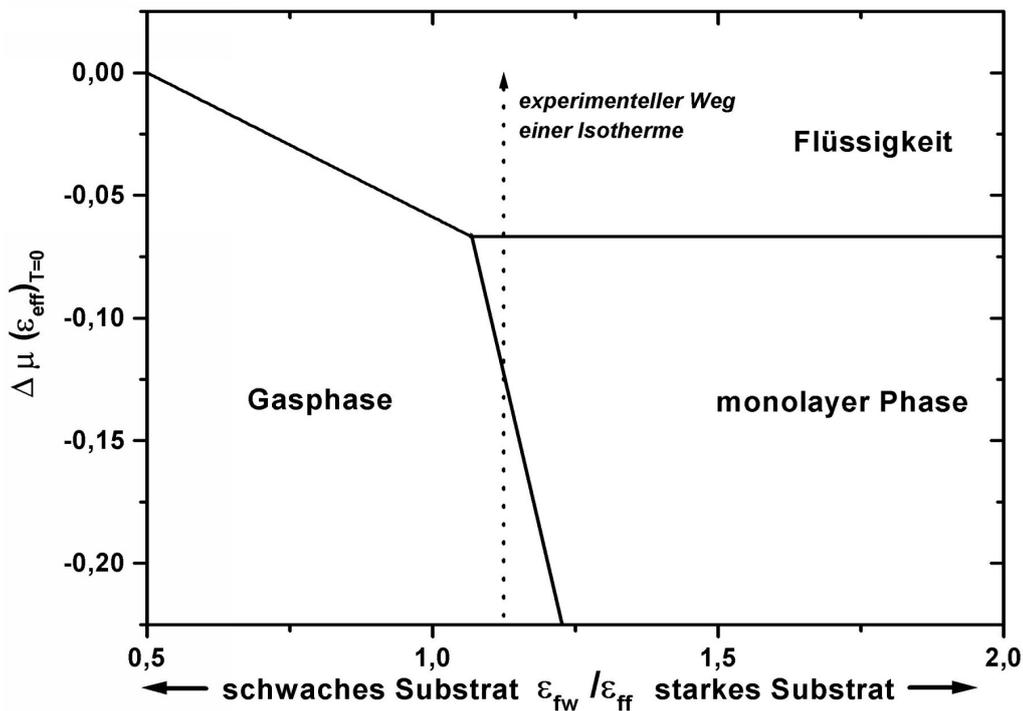


Abbildung 4.22.: Abhängigkeit des gasförmig-flüssig Phasenübergangs ($\mu_x - \mu_0$) von der relativen Stärke der Fluid-Wand-Wechselwirkung ϵ_{fs} in einer Schlitzporengeometrie; Ergebnisse einer einfachen Gittergasrechnung [Schr02]. Es sind die Phasenübergänge für drei unterschiedliche Wandabstände n_z und das Auftreten der Schichtadsorption (gestrichelte Linie) für $T = 0$ gezeigt.

gasförmig-flüssig Koexistenzlinie für $\epsilon_{fs} = 0,85$ und $H = 14$ bei einer reduzierten Temperatur von $T/T_c \approx 0,7$ schneiden.

Ein Vergleich von Theorie und Experiment gibt eine sehr gute qualitative Übereinstimmung zu dem Verhalten der Phasenübergänge in Poren. Eine Abschätzung der absoluten Werte für die Porenweite ergibt für die beiden Proben D und DH Werte für $H_{exp} = 2r/\sigma$ von ca. 20 bzw. 18. Bei diesem quantitativen Vergleich muß dabei berücksichtigt werden, daß im Experiment Zylinderporen vorlagen, während bei der theoretischen Betrachtung von Schlitzporen ausgegangen wurde. Durch die zusätzliche Begrenzung in Zylindern (quasi 1D-Fluid) im Vergleich zu parallelen Platten (2D-Fluid) muß man bei dem Experiment von einer größeren als der simulierten Porenweite ausgehen und damit zeigen die Ergebnisse aus dem einfachen Gittergas-Modell sogar quantitativ eine Übereinstimmung.

Eine bei experimentellen Arbeiten üblichere Darstellung des Phasendiagramms wird durch die $T/T_c - \rho$ -Auftragung in Abbildung 4.24 gegeben. Hier sind die beiden Phasendiagramme für die Wand-Fluid-

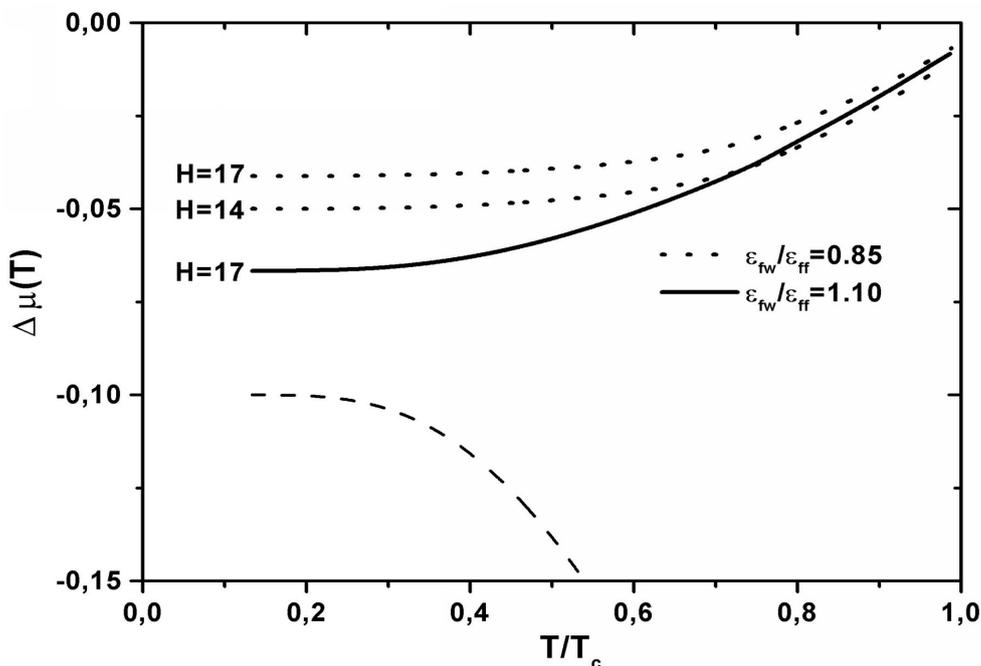


Abbildung 4.23.: Phasendiagramm eines Gittergases in der $\mu - T$ Darstellung. Es sind die Phasenübergänge für zwei unterschiedliche Fluid-Wand-Wechselwirkungsparameter $\epsilon_{fs} = 1,1$, $H = 17$ und $\epsilon_{fs} = 0,85$ mit $H = 17$ und 14 dargestellt.

Wechselwirkungsparameter $\alpha = 1,1$ und $0,85$ und einem Wandabstand von $H = 17$ gezeigt. Die gestrichelte Kurve für $\alpha = 1,1$ zeigt zwei kritische Punkte, einen für die Schichtadsorption und einen für die Porenkondensation, bei einem Wechselwirkungsparameter $\alpha = 0,85$ tritt nur der kritische Punkt der Kondensation auf.

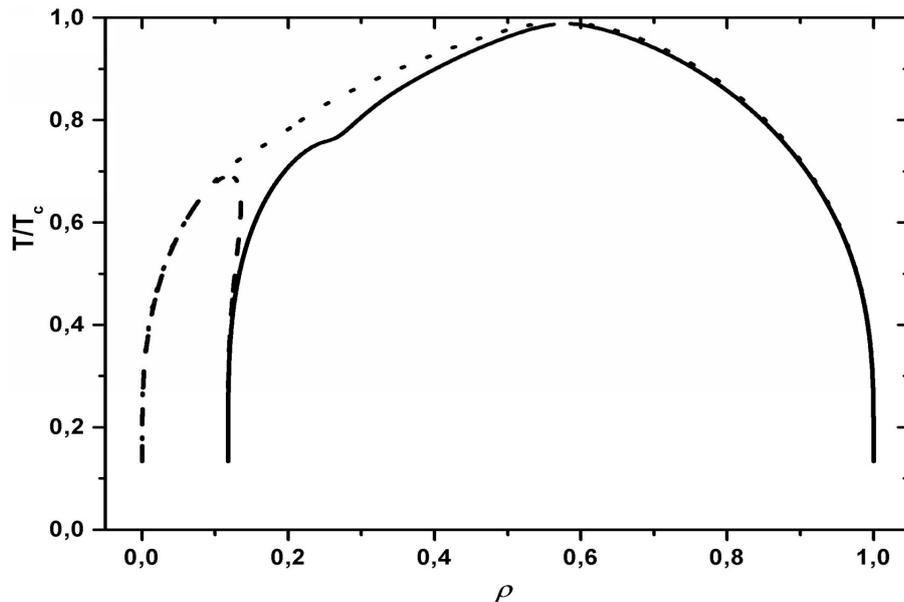


Abbildung 4.24.: Phasendiagramm des Gittergases aus Abbildung 4.23 in der $T - \rho$ Darstellung. Die punktierte Kurve entspricht dem Fall der nicht benetzten Wand und die gestrichelte und die durchgezogene Kurve dem Fall einer Schichtadsorption mit anschließender Kondensation.

4.5.2. Sorptionshysterese in geordneten Materialien

Das Auftreten von Sorptionshysterese bei mesoporösen Adsorbentien wurde in der Literatur lange Zeit durch Perkolation (*pore blocking* Effekte in Porenetzwerken) oder durch spezielle Eigenschaften wie verengte Porengänge (*ink bottle effect*) gedeutet [Maso88,Liu93]. Erst die Untersuchungen an MCM-41 Materialien haben eindeutig gezeigt, daß auch bei der Porenauffüllung von Einzelporen einheitlicher Weite Sorptionshysterese möglich ist, daß das Auftreten der Hysterese aber von der Temperatur (bzw. der Porenweite) abhängt [Fran93]. In den vergangenen 10 Jahren wurden systematische Untersuchungen zum Auftreten von Sorptionshysterese in MCM-41 Materialien mit verschiedenen Gasen durchgeführt [Mo-

ri97,Sonw98]. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum Auftreten von Sorptionshysterese in MCM-41 und SBA-15 erstrecken sich über einen weiteren Temperaturbereich und einen weiteren Bereich von Porenweiten, als die bisher in der Literatur beschriebenen Untersuchungen.

Die Temperaturabhängigkeit des Porenkondensationsdrucks, der hier operationell als Wendepunkt des Adsorptions- bzw. Desorptionsastes der Adsorptionsisothermen definiert ist, ist exemplarisch für CHF_3 in einem SBA-15 Material in Abbildung 4.25 gezeigt. Unterhalb einer bestimmten Temperatur T_H (Hysterese Temperatur) fallen die Wendepunkte von Adsorptions- und Desorptionsast der Isotherme nicht mehr zusammen. Die Hysterese Temperatur T_H nimmt mit abnehmender Porenweite ab: so liegt T_H für dieses SBA-15 Material mit 9,5 nm Porenweite bei etwa 265 K, für das MCM-41 Material mit 4,2 nm Porenweite dagegen bei etwa 185 K. Vergleicht man das Auftreten von Sorptionshysterese in Materialien mit unmodifizierten bzw. modifizierten Porenwänden, zeigen sich keine ausgeprägten Unterschiede bei der Temperaturabhängigkeit vom Auftreten der Hysterese. In Abbildung 4.26 sind die Wendepunkte der Kondensationsstufen von C_2F_6 in je zwei Materialien mit nativer (hydroxylierter) und mit HMDS modifizierter Oberfläche aufgetragen. Obwohl die Porenweite um den doppelten

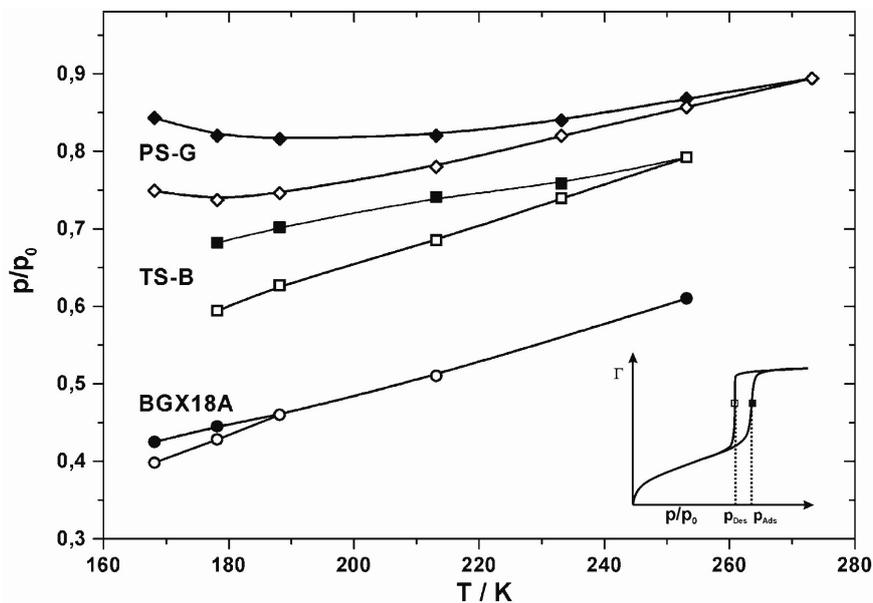


Abbildung 4.25.: Verlauf von Adsorption und Desorption von CHF_3 in SBA-15; offene Symbole: Wendepunkt des Adsorptionsastes; geschlossene Symbole: Wendepunkt des Desorptionsastes.

Moleküldurchmesser der gebundenen Trimethylsilylschicht reduziert wurde, sind die Kurven für das ursprüngliche und das modifizierte Material fast identisch, d.h. die Hysterese Temperatur T_H ist praktisch unabhängig von der chemischen Natur der Porenwand. Eine spekulative Erklärung dieses zunächst überraschenden Ergebnisses wäre, daß die Hysterese Temperatur T_H nicht mit der (Gesamt-) Porenweite r , sondern dem freien Porenradius (d.h. dem Porenradius r reduziert um die Dicke der chemisch gebundenen Schicht ζ und dem physisorbierten Film der Dicke t) korreliert ist. Da die Dicke des physisorbierten Films im Falle der chemisch modifizierten Oberfläche geringer ist als auf der nativen Oberfläche, sind die freien Porenweiten beim Auftreten der Porenkondensation in den beiden Materialien annähernd gleich groß.

Bei der Porenkondensation in Materialien mit isolierten Poren einheitlicher Größe, wie im Fall der vorliegenden MCM-41 und SBA-15 Materialien, liegt es nahe, das Auftreten bzw. Verschwinden der Hysterese bei einer bestimmten Temperatur T_H mit der porenkritischen Temperatur T_{cp} in Verbindung zu bringen. Sofern man die Porenkondensation als einen Phasenübergang erster Ordnung des Porenfluids auffassen kann, stellt die porenkritische Temperatur eine obere Grenze für das Auftreten von Sorptionshysterese dar ($T_{cp} \geq T_H$). Der Theorie von

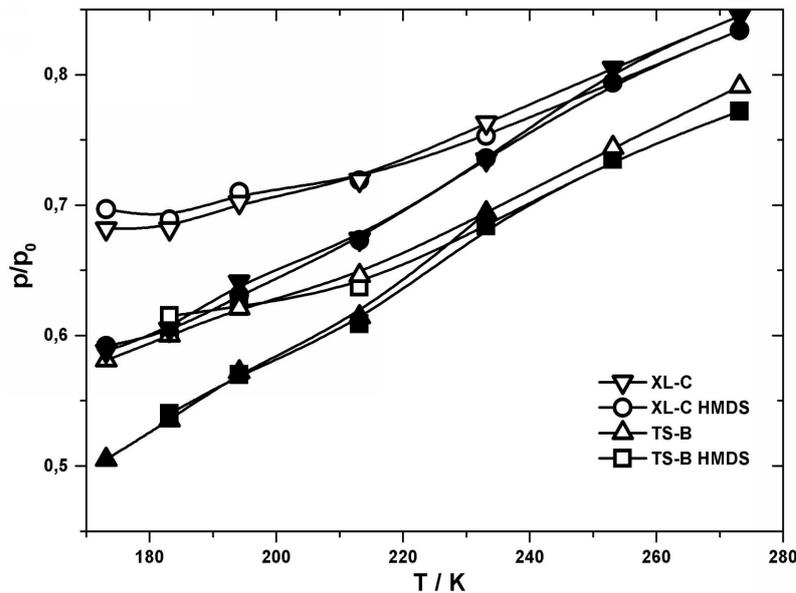


Abbildung 4.26.: Verlauf von Adsorption und Desorption von C_2F_6 in SBA-15; offene Symbole: Wendepunkt des Adsorptionsastes, geschlossene Symbole: Wendepunkt des Desorptionsastes.

Evans et al. [Evan86a] folgend, die eine Beziehung für die Abhängigkeit von T_{cp} vom Porenradius r und dem Moleküldurchmesser σ liefert (Gl. 4.5),

$$\frac{T_c - T_{cp}}{T_c} = \frac{\Delta T_c}{T_c} \sim \frac{1}{\lambda H}$$

wurde von Morishige et al. [Mori97] eine entsprechende Korrelation für die Hysterese-Temperatur für verschiedene Gase in MCM-41 Materialien mit Porenweiten ($2r$) von 2,4 bis 4,2 nm hergestellt.

Abbildung 4.27 zeigt eine entsprechende Analyse der Ergebnisse für CHF_3 und C_2F_6 in verschiedenen MCM-41 und SBA-15 Materialien. Aufgetragen ist der relative Abstand der Hysterese-Temperatur T_H von der kritischen Temperatur T_c , $(T_c - T_H)/T_c$, als Funktion der Größe σ/r (Daten aus Tabelle 4.2). Es läßt sich ein linearer Zusammenhang zwischen $\Delta T_c/T_c$ und dem inversen Porenradius erkennen, der aber nicht die Gültigkeit von Gleichung 4.5 bestätigt. Für die von Evans vorhergesagte Ungleichung erwartet man für den Koeffizienten a einen

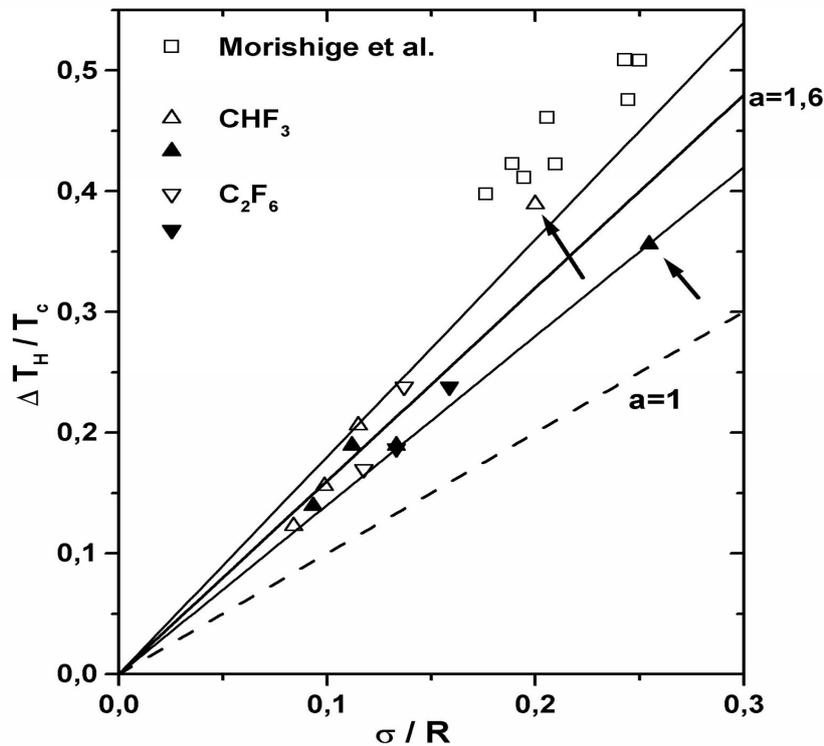


Abbildung 4.27.: Relative Verschiebung der Hysterese-Temperatur $\Delta T_H/T_c$ in Abhängigkeit von der relativen Porenweite σ/R für CHF_3 ($\triangle, \blacktriangle$) und C_2F_6 ($\nabla, \blacktriangledown$), offene Symbole native, gefüllte chemisch modifizierte Porenwand. \square Ergebnisse für verschiedene Gase in MCM-41 aus Morishige et al. [Mori97] (s. Tab. 4.7).

Wert kleiner oder gleich 1 (der Fall $a = 1$ ist in der Abbildung als gestrichelte Linie dargestellt). Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern in dem untersuchten Bereich eine annähernd lineare Abhängigkeit mit der Steigung $a = 1,6 \pm 0,2$. Für die Ergebnisse von Morishige ergibt sich eine noch größere Steigung ($a > 2$). Wenn man aber berücksichtigt, daß die Berechnungen von Evans von Schlitzporen ausgehen, bei den hier untersuchten Materialien aber Zylinderporen vorliegen, so erscheint eine stärkere Verschiebung der Hysterese-Temperatur mit dem Porenradius, d.h. ein Wert $a > 1$ nicht unplausibel. Somit stehen die Ergebnisse dieser Arbeit nicht im Widerspruch zur Theorie von Evans et al.. Allerdings wird bei dieser Art der Darstellung die Beschaffenheit der Porenoberfläche nicht berücksichtigt, sie geht in die Gleichung von Evans nicht ein. Bei den Ergebnissen dieser Arbeit hat sich gezeigt, daß gerade bei engeren Poren (siehe auch Pfeile in der Abbildung) ein deutlicher Unterschied bei der Lage der Punkte für unbeschichtete und beschichtete Materialien zu erkennen ist. Der genaue Einfluß der Porenoberfläche auf das Auftreten von Sorptionshysterese kann aber nur durch eine systematische Untersuchung mit dichter aufeinander folgenden Isothermen geklärt werden.

Simulationen und theoretische Behandlungen der Adsorption von Gasen in Poren zeigen, daß die Hysterese Temperatur T_H und die porenkritische Temperatur T_{cp} nicht zusammen hängen müssen. Kierlik et al. [Kier01] konnten zeigen, daß bei der Porenkondensation in ungeordneten Materialien Sorptionshysterese kein Anzeichen für das Vorhandensein eines Phasenübergangs ist und DFT Rechnungen zu Zylinderporen [Ravi01a] geben keinen Anhaltspunkt zum Auftreten der Hysterese, da dort auch Hystereseschleifen gefunden werden, wo experimentelle

Tabelle 4.7.: Aus den Abbildungen der beiden Veröffentlichungen von Morishige et al. ermittelten rel. Drücke bei dem Auftreten von Hysterese (T_H).

Gas	$T_{red.}$	$(p/p_0)_H$	T_H /K	T_c /K	Referenz
Stickstoff	0,539	0,3	68	126,2	[Mori97a]
Ethen	0,521	0,24	147	282,4	[Mori97a]
Sauerstoff	0,582	0,4	90	154,6	[Mori97a]
Argon	0,623	0,46	93,9	150,7	[Mori98]
Argon	0,564	0,39	85	150,7	[Mori97a]
Argon	0,517	0,31	77,9	150,7	[Mori98]
Argon	0,385	0,12	58	150,7	[Mori98]

Sorptionsisothermen keine Hysterese zeigen.

Das Verschwinden von Sorptionshysterese in Poren eines bestimmten Radius wird durch die Hysterese-Temperatur T_H und den zugehörigen Porenkondensationsdruck $(p/p_0)_H$ vollständig charakterisiert (siehe Abbildung 4.27). Abbildung 4.28 zeigt die Abhängigkeit dieses Drucks $(p/p_0)_H$ für die untersuchten MCM-41 und SBA-15 Materialien von der reduzierten Temperatur T/T_c des Fluids. Die Abbildung 4.27 und 4.28 sind nicht völlig unabhängig von einander, da $(p/p_0)_H$ z.B. über die Kelvin-Gleichung mit dem Porenradius verknüpft ist.

In Abbildung 4.28 sind wieder die Ergebnisse dieser Arbeit mit denen von Morishige verglichen. Die Werte aus der Literatur, die in Tabelle 4.7 zusammengestellt sind, wurden nur aus den tatsächlich abgebildeten Isothermen ermittelt, da in den Tabellen der Arbeiten die relativen Drücke der Kondensationsstufe bei

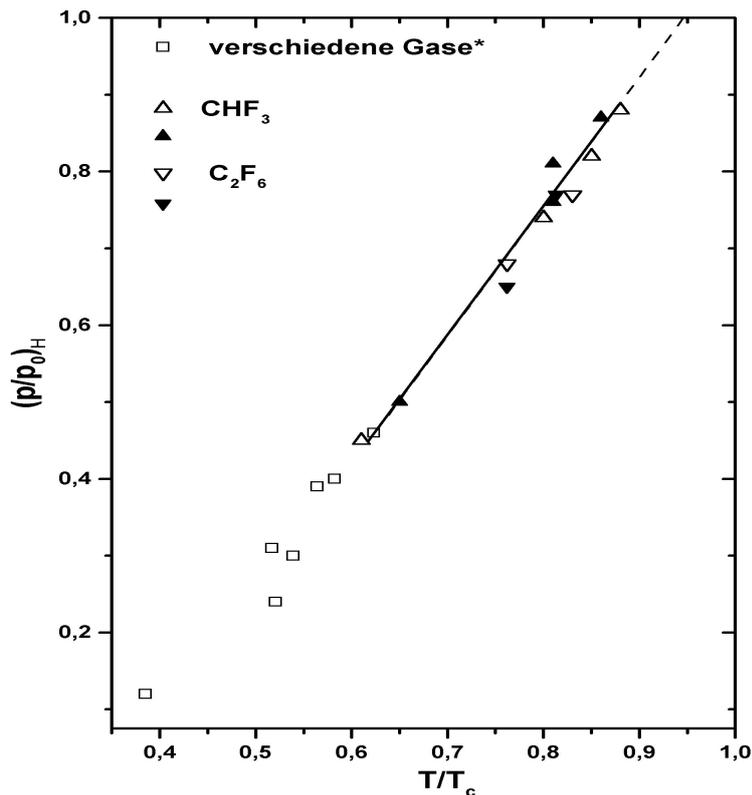


Abbildung 4.28.: Hysterese in geordneten mesoporösen Materialien: Relativer Porenkondensationsdruck bei der Hysterese-Temperatur des Gases. Auftreten der Hysterese in geordneten Materialien in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur für CHF_3 und C_2F_6 (Tabelle 4.2), und ein Vergleich mit Literaturdaten (Tabelle 4.7).

dem Auftreten von Hysterese nicht angegeben waren. Im Gegensatz zu Abbildung 4.27 ergibt diese Art der Auftragung ein einheitliches Bild der Ergebnisse der beiden verschiedenen Arbeiten. Alle Meßpunkte lassen sich durch eine universelle Kurve beschreiben, die im Bereich der reduzierten Temperatur von 0,5 bis 0,9 fast linear verläuft. Das bedeutet, daß das Verhältnis von relativem Druck zu reduzierter Temperatur beim Auftreten von Sorptionshysterese in Zylinderporen annähernd unabhängig von Gas, Art der Porenwand und Porenweite ist.

4.5.3. Sorptionshysterese in Materialien mit pore-blocking Effekt - Homogene Nukleation der Gasphase?

Wie oben gezeigt wurde, weisen die Sorptionsisothermen in Materialien mit offenen Zylinderporen einheitlicher Größe scharfe Stufen infolge der Porenkondensation auf. Die in Abschnitt 4.4.2 dargestellten Adsorptionsisothermen in einem Materialien mit *pore blocking* Effekt zeigen dagegen einen kontinuierlichen Anstieg der adsorbierten Menge bis nahe zum Sättigungsdruck. Die zugehörigen Desorptionsäste zeigen ein ausgeprägtes Plateau, gefolgt von einem scharfen Abfall bei einem stark temperaturabhängigen Wert des relativen Drucks. In der Literatur wird der Punkt, an welchem der steil abfallende Desorptionsast auf den Adsorptionsast der Isothermen trifft, *lower closure point* bezeichnet. Von zahlreichen Autoren (siehe Burgess et al. [Burg70]) wurde gefunden, daß dieser Punkt für Stickstoff bei 77 K bei ca. $p/p_0 = 0,42$ liegt, und zwar weitgehend unabhängig von der Natur des mesoporösen Materials. Die in der Literatur angegebenen Werte für diesen Punkt variieren teilweise bei verschiedenen Untersuchungen. Dieses kann zum Teil durch die Definition des Punktes verursacht werden, da sich bei realen Adsorptionsmessungen die jeweiligen Äste der Isotherme asymptotisch dem Gleichgewichtszustand nähern. Das Zusammentreffen von Adsorptionsast und Desorptionsast hängt also auch vom Ermessen des Experimentators ab. Ein besser definierter Punkt ist der Wendepunkt in der Desorptionsstufe, da er bei Adsorptionsisothermen sehr viel genauer festgestellt werden kann.

In Abbildung 4.29 sind die Werte des Desorptionsdruckes p/p_0 (definiert als Wendepunkte des Desorptionsastes der Isothermen $(p/p_0)_W(T)$) von CHF_3 und C_2F_6 in dem Material PL-E (Abb. 4.16 und 4.17) gegen die reduzierte Temperatur T/T_c aufgetragen. Diese Auftragung ergibt für beide Gase einen fast übereinstimmenden Verlauf, der in dem gemessenen Bereich $0,55 \leq T/T_c \leq 0,95$ annähernd

linear ist.

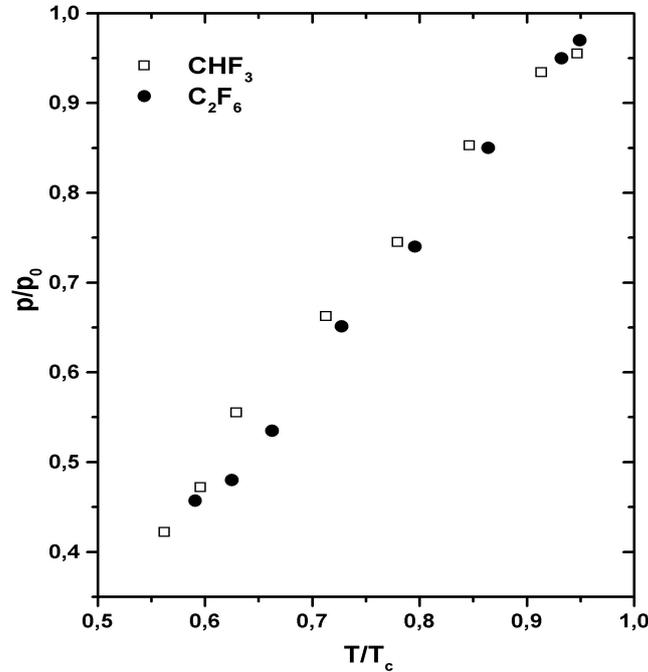


Abbildung 4.29.: Wendepunkte des Desorptionsastes bei der Verdampfung des Porenfluids gegen die reduzierte Temperatur

Tabelle 4.8.: Einige aus der Literatur ermittelte Werte für den lower closure point für Xenon ($T_c = 289,75 \text{ K}$) und Schwefelhexafluorid ($T_c = 318 \text{ K}$).

$T_{red.}$	p/p_0	T /K	Referenz
Xenon			
0,725	0,7	210	[Mach94]
0,759	0,78	220	[Mach94]
0,794	0,81	230	[Mach94]
0,828	0,85	240	[Mach94]
0,863	0,9	250	[Mach94]
0,430	0,21	124,7	[Burg70]
0,454	0,3	131,5	[Burg70]
0,480	0,27	139,2	[Burg70]
0,505	0,32	146,3	[Burg70]
0,549	0,32	159,1	[Burg70]
0,564	0,36	163,3	[Burg70]
0,581	0,38	168,3	[Burg70]

$T_{red.}$	p/p_0	T /K	Referenz
Xenon			
0,490	0,25	142	[Mach92]
0,518	0,3	150	[Mach92]
0,545	0,34	158	[Mach92]
0,573	0,39	166	[Mach92]
Schwefelhexafluorid			
0,985	0,99	-	[Mich91]
0,952	0,96	-	[Mich91]
0,919	0,94	-	[Mich91]
0,873	0,9	-	[Mich91]
0,857	0,89	-	[Mich91]

Ein Vergleich der hier gefundenen Ergebnisse (Werte aus Tabelle 4.5) mit Werten des *lower closure point* aus der Literatur (Tabelle 4.8) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung bei der Temperaturabhängigkeit dieses Punktes. Wie oben schon erwähnt, liegen der Wendepunkt des Desorptionsastes und der entsprechende *lower closure point* dicht beieinander, wobei bei der gemeinsamen Auftragung von Literaturwerten und den Ergebnissen dieser Arbeit (Abbildung 4.30) die Werte der Wendepunkte geringfügig zu geringeren relativen Drücken verschoben werden müßten. Die gemeinsame Auftragung der eigenen Daten und der Literaturwerte in Abbildung 4.30 zeigt, daß dieser Punkt für unterschiedliche Gase und unterschiedliche Substanzen durch eine universelle Abhängigkeit beschrieben werden kann. Die Kurve der Punkte verläuft zwischen $0,5 \leq T/T_c \leq 0,9$ fast linear und krümmt sich bei höheren reduzierten Temperaturen zum kritischen Punkt des bulk-Fluids.

Es ist bemerkenswert, daß der Porenentleerungsdruck (bzw. *lower closure point*) für ein gegebenes Gas alleine von der Temperatur abhängt und praktisch unabhängig von der Natur des porösen Materials ist. Diese Beobachtung führt zu dem zunächst paradoxen Schluß, daß es sich hier um eine bulk-Eigenschaft des Fluids handelt.

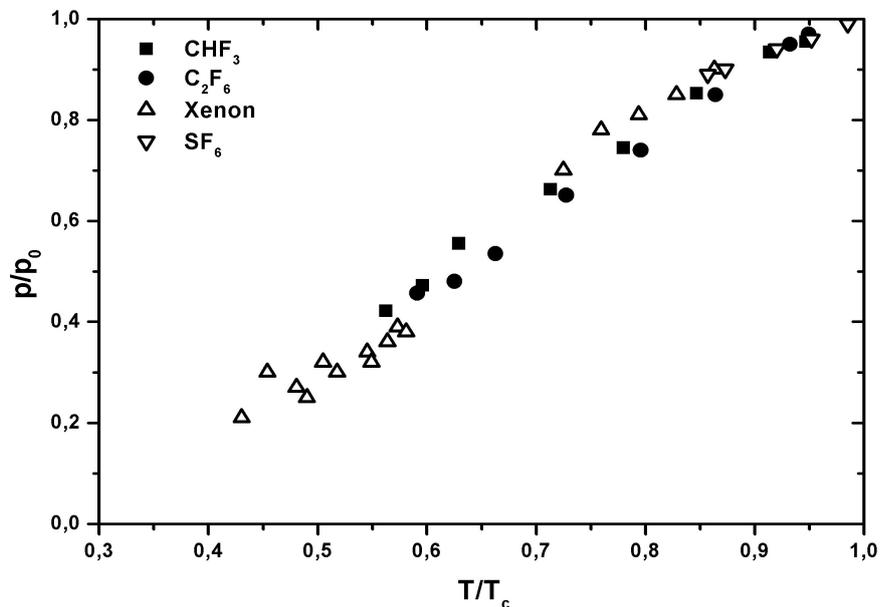


Abbildung 4.30.: Auftragung des *lower closure point* für Xenon und SF_6 in Silicagelen und Kohlenstoff (Werte aus Tabelle 4.8 und der Wendepunkt des Desorptionsastes $(p/p_0)_w(T)$) von CHF_3 und C_2F_6 in PL-E.

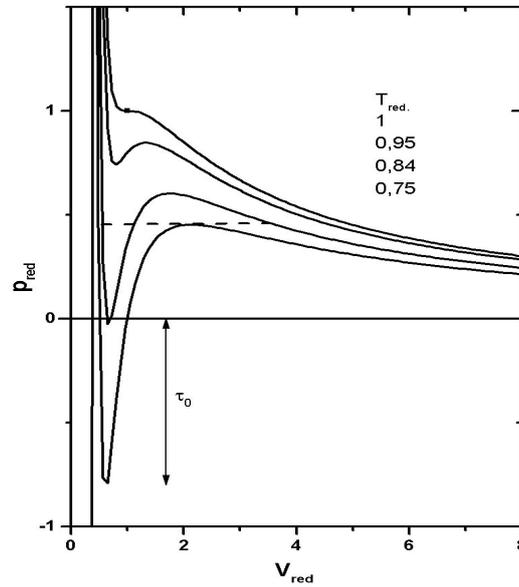
Ein Versuch, das Verschwinden der Sorptionshysterese an diesem definierten Punkte zu erklären, geht auf Schofield [Scho48] zurück. Er ging davon aus, daß die Porenflüssigkeit in den *ink bottle* Poren nur bis zu einer bestimmten Zugspannung (*tensile strength*) stabil ist, und daß bei einer weiteren Absenkung des Drucks spontane Verdampfung der Porenflüssigkeit eintritt. Der kritische Wert der Zugspannung wurde von anderen Autoren (z.B. [Burg70]) definiert als der Betrag des negativen Druckes am Minimum eines van der Waals Gases (siehe Abbildung 4.31 a)). Mit Hilfe der van der Waals Gleichung und anderer Zustandsgleichungen, die von Burgess et al. betrachtet wurden, läßt sich das Auftreten des *lower closure point* für viele Meßdaten gut beschreiben. In Abbildung 4.31 b) kann man sehen, daß die berechneten Werte der reduzierten Zugspannung zwischen der Vorhersage mittels der Berthelot- und der van der Waals-Gleichung liegen. Diese Art der Auftragung beschreibt das Verhalten für reduzierte Temperaturen $T_{red} < 0,84$ gut, erklärt aber nicht das Auftreten von Sorptionshysterese oberhalb einer reduzierten Temperatur von 0,84 (bzw. 0,92, je nach benutzter Gleichung).

Ein weiterer Punkt, der in einigen Arbeiten zu diesem Modell [Kadl69] diskutiert wurde, ist die Definition einer *limiting pore size* $r_0 = 0,97 \times d_0$, mit d_0 als Abstand zweier benachbarter Moleküle. Nach dieser Betrachtung sind alle Mesoporen nur durch Mikroporen zugänglich. Da aber die meisten untersuchten Adsorbentien eine nicht vergleichbare Struktur besitzen, ist die Annahme eines universellen Radius fragwürdig. Eine weitere Unstimmigkeit bei dieser Betrachtung ergibt sich beim Vergleich unterschiedlicher Gase. Poröse Materialien, in welchen die Stickstoff-Isothermen *pore-blocking* zeigen, dürften für Benzolmoleküle nicht mehr zugänglich sein.

Eine naheliegende Modifizierung des Ansatzes von Burgess et al. besteht darin, die kritische Zugspannung als Differenz zwischen dem Gleichgewichtsübergang und dem lokalen Minimum der van der Waals Kurve zu definieren. Mit dieser Definition ließe sich das Auftreten von Hysterese bis hin zum kritischen Punkt erklären. Damit hat der Mechanismus der Porenverdampfung von Fluiden Ähnlichkeit mit dem Gefrieren von Fluiden in *ink-bottle* Poren. Beim Gefrieren von Wasser läßt sich das Porenwasser in dieser Art von Poren bis zur homogenen Nukleationstemperatur von bulk-Wasser unterkühlen. In Analogie hierzu könnte es im Fall der Porenverdampfung einer Flüssigkeit aus diesen Poren einen spezifischen Druck geben, bei dem sich in den nur durch Mikroporen zugänglichen Meso- und Makroporen kleine Gasblasen durch homogene Nukleation bilden.

4. Gasadsorption

a)



b)

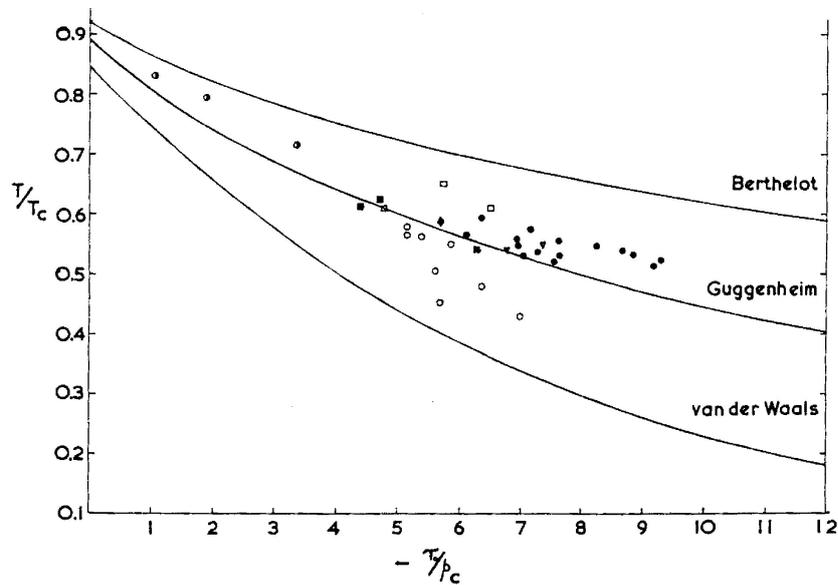


Abbildung 4.31.: a) Isothermen eines van der Waals Gases in der reduzierten Darstellung. Eine negative Zugspannung tritt bei van der Waals Kurven unterhalb einer reduzierten Temperatur von ca. 0,84 auf, wenn das lokale Minimum der Kurve die Achse des Molvolumens bei $p_{\text{red}} = 0$ schneidet. b) Reduzierte Zugspannung (τ_0/p_c) verschiedener Flüssigkeiten (aus [Burg70]).

4.5.4. Porenkondensationshysterese mit und ohne pore-blocking

Ein interessanter Zusammenhang ergibt sich, wenn man den relativen Porenkondensationsdruck $(p/p_0)_H$ bei der Hysterese-Temperatur T_H in geordneten zylinderförmigen Poren (Abbildung 4.28) und den *lower closure point* gemeinsam gegen die Temperatur aufträgt. Eine solche Darstellung zeigt Abbildung 4.32. Wie man erkennt, fallen die Meßdaten für diese beiden Phänomene in der gewählten Darstellung nahezu auf eine gemeinsame Kurve. Allerdings liegen die Meßpunkte für die offenen Zylinderporen vor allem bei hohen reduzierten Temperaturen (im Bereich $0,6 < T/T_c < 0,9$) etwas tiefer als die Daten für Materialien mit *pore-blocking*. Dennoch läßt sich feststellen, daß für beide Typen von Materialien Sorptionshysterese für gegebene Temperaturen nur oberhalb eines bestimmten relativen Drucks auftritt. Bei Materialien mit *pore-blocking* wird der relative Druck (p/p_0) nach der Theorie von Burgess et al. durch die Instabilität der Flüssigkeit in den eingeschlossenen Poren bestimmt und in Materialien mit offenen Zylinderporen ist auch damit zu rechnen, daß unterhalb dieses relativen

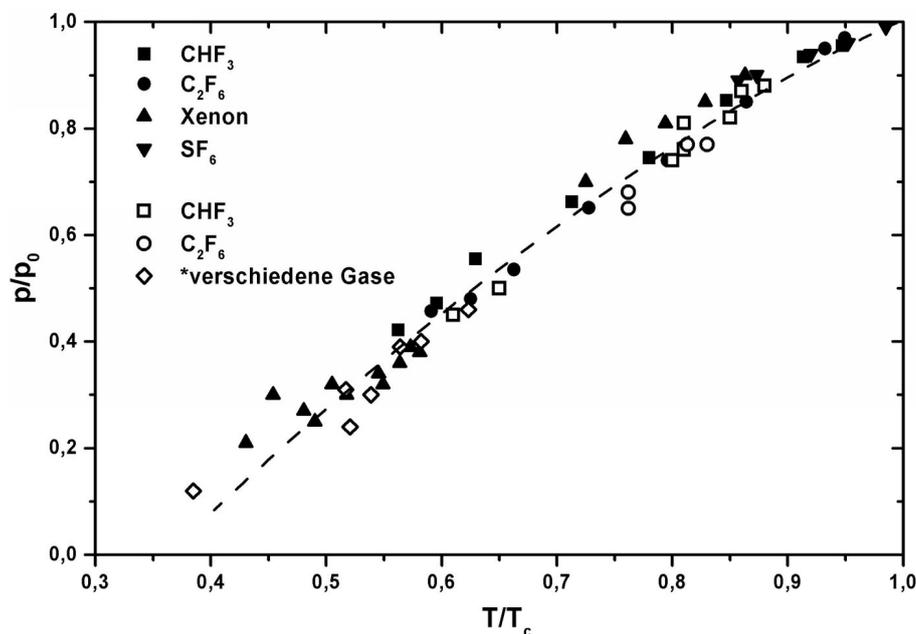


Abbildung 4.32.: Auftragung des Druckes, bei dem der Adsorptions- und Desorptionsast der Isothermen zusammenfallen, gegen die reduzierte Temperatur. Offene Symbole: Materialien mit offenen Zylinderporen; volle Symbole: Materialien mit verengten Porenzugängen.

Drucks die Porenflüssigkeit instabil wird.

Abbildung 4.33 zeigt ein schematisches Zustandsdiagramm, welches die experimentellen Beobachtungen zum Hystereseverhalten qualitativ erklären kann. Die gestrichelte Kurve markiert die Grenze der Stabilität der Porenflüssigkeit aufgrund des *tensile strength* Effekts. Oberhalb der gepunkteten Linie tritt generell in porösen Materialien Sorptionshysterese auf, unterhalb der punktierten Linie tritt keine Hysterese auf. Die durchgezogenen Linien entsprechen den in den Abschnitten 4.5.1 und 4.5.2 diskutierten Phasenübergängen von Fluiden in offenen Zylinderporen. Rechts von der punktierten Kurve tritt bei diesen Materialien Sorptionshysterese mit einer nur schwach temperaturabhängigen Weite des *Hysterese-Loops* auf. Im Fall von Stickstoff beträgt der Unterschied zwischen den Wendepunkten von Adsorptions- und Desorptionsast für diese Materialien zum Beispiel ca. $0,07 p/p_0$. Bei höheren Temperaturen laufen der Adsorptions- und Desorptionsast aufeinander zu und fallen bei der Temperatur T_H zusammen. Möglicherweise wird dieser Hysterese Punkt jedoch von der Stabilitätskurve verdeckt, wie dies in Abb. 4.33 angedeutet ist.

Materialien mit Poren, welche nur über Mikroporen zugänglich sind, wer-

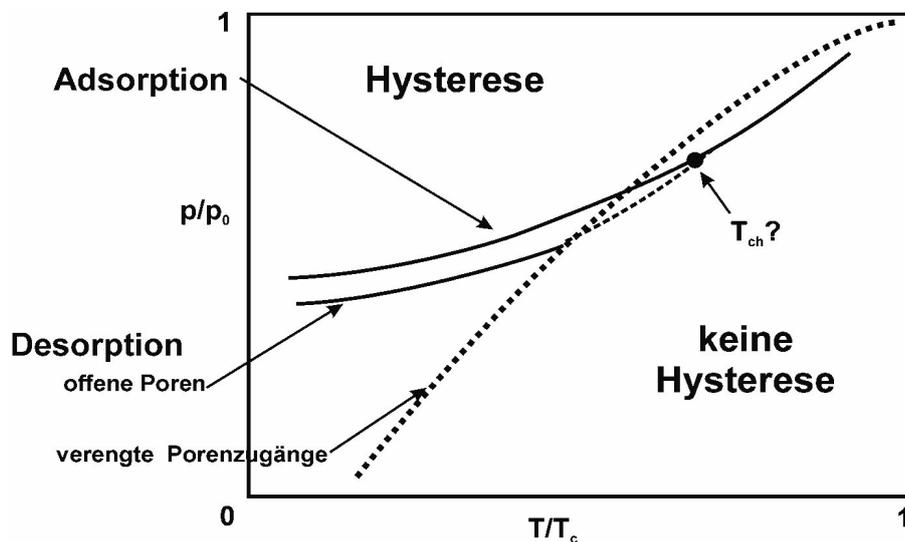


Abbildung 4.33.: Schematischer Verlauf der Adsorption und Desorption von Gasen in mesoporösen Materialien mit offenen Porensystemen. Die punktierte Linie gibt den Verlauf der homogenen Nukleation in Materialien mit verengten Porenzugängen wieder. An dem Punkt, an dem die Adsorptionslinie die Kurve der homogenen Nukleation schneidet, beginnt die Hysterese. Fraglich ist die Lage des porenkritischen Punkts.

den im Adsorptionsast der Isotherme entsprechend ihrer Porenweite bei einem bestimmten relativen Druck eine Stufe zeigen; im Desorptionsast wird die Stufe bei dem durch die punktierte Linie gegebenen Druck auftreten. Der genaue Verlauf der Adsorptions- und der Desorptionslinie bei den offenen Porensystemen im Bereich des Zusammentreffens der beiden Linien kann durch die experimentellen Daten nicht gegeben werden, da die Temperaturen der einzelnen gemessenen Isothermen zu weit auseinanderliegen. Das typische Aussehen von Isothermen in diesem Bereich (siehe z.B. Isotherme 1 in Abbildung 2.8 b)), der einer Porenweitenverteilung entsprechende Adsorptionsast der Isotherme und der relativ steile Abfall des Desorptionsastes deuten zwar darauf hin, daß die Desorption durch den *lower closure point* (*lower limit of hysteresis*) dominiert wird. Aber es kann nicht ausgeschlossen werden, daß sich Adsorptions- und Desorptionskurve in diesem Bereich von selbst annähern. Allerdings wäre es ein sehr großer Zufall, wenn das Zusammenlaufen der beiden Kurven in dem gesamten hier untersuchten Porenweitenbereich mit dem *lower limit of hysteresis* zusammenfallen würde.

4.5.5. Der porenkritische Punkt

Viel diskutierte Fragen bezüglich der Temperaturabhängigkeit von Adsorptionsisothermen beziehen sich auf die Existenz eines porenkritischen Punktes und der Möglichkeit, daß die porenkritische Temperatur T_{cp} identisch mit der Hysterese-Temperatur T_H ist (siehe Abschnitt 4.5.2). Die meisten experimentellen Arbeiten zu diesem Thema stützen sich auf Arbeiten von Evans, Marconi und Tarazona [Evan86a], die eine Verschiebung des kritischen Punktes in Abhängigkeit von der reduzierten Porenweite in Schlitzporen vorhersagen (Gleichung 4.5). Dabei wurde von den meisten Autoren (z.B. [Mori97]) aber nur die Temperaturabhängigkeit der Hysterese-Temperatur T_H von der Porenweite untersucht und die Lage des relativen Druckes des kritischen Punktes vernachlässigt.

In Tabelle 4.9 sind die aus Abbildung 4.3 ermittelten Daten der relativen Drücke bei entsprechender Temperatur und Porenweite angegeben. Ein Vergleich mit experimentellen Werten für z.B. CHF_3 (Moleküldurchmesser $\delta \approx 0,4$ nm) ergibt, daß die so berechneten kritischen Punkte bei Porenweiten von ca. 2,5 bis 5,0 nm theoretisch bei relativen Drücken größer 0,8 und reduzierten Temperaturen größer 0,9 liegen. Diese Werte sind deutlich höher, wie die Werte von $(p/p_0)_H$ bzw. T_H beim Auftreten von Sorptionshysterese (Abbildung 4.25) in Poren der

Porenweite 4 nm, für die man $p/p_0 \approx 0,45$ und $T_H/T_c \approx 0,63$ findet. Die von Evans et al. berechneten Punkte liegen eher in dem Temperaturbereich, bei dem in den Isothermen die Entwicklung einer Kondensationsstufe beginnt. Berücksichtigt werden muß aber immer, daß sämtliche Berechnungen für zweidimensionale Schlitzporen gelten und sich die Werte für Zylinderporen durch den stärkeren Einfluß der Porenwand verschieben.

Abbildung 4.34 zeigt schematisch den vermuteten Zusammenhang von porenkritischem und Hysterese-Punkt in einem Temperatur-Dichte-Diagramm. Gezeigt sind die Koexistenzkurven Flüssigkeit-Dampf für das bulk Fluid und die dagegen verschobene Koexistenzkurve des Porenfluids. Ebenfalls eingezeichnet sind die jeweiligen Spinodalen, welche die Grenze des metastabilen Bereichs zum instabilen Bereich angeben. In einem solchen Diagramm ist die Lage des porenkritischen Punktes klar definiert als Maximum der Koexistenzkurve, an welchem die Spinodale des Porenfluids mit der Porenexistenzkurve zusammenfällt. Die Lage der Hysterese Temperatur ist dagegen unklar.

Einen möglichen Einfluß bei dem Auftreten und der Weite von Sorptionshysterese könnten dabei die Spinodalen von bulk Fluid und Porenfluid haben, die punktiert eingezeichnet sind. Hier ist besonders der Bereich, in dem die Spinodale des bulk Fluids das Phasendiagramm des Porenfluids schneidet von Bedeutung (Abbildung 4.34), in diesen Bereich könnte auch das Verschwinden der Sorptions-

Tabelle 4.9.: Daten des porenkritischen Punktes aus Abbildung 4.3; λH : Porenweite in Moleküldurchmessern, d : Porenweite für ein Gas mit Moleküldurchmesser $\delta = 4$ bzw. 3 \AA , p/p_0 relativer Druck beim kritischen Punkt, $T_{red.}$ reduzierte Temperatur.

λH	$d_{4\text{\AA}} / \text{nm}$	$d_{3\text{\AA}} / \text{nm}$	p/p_0	$T_{red.}$
20	5,0	6,7	0,885	0,95
10	2,5	3,3	0,82	0,9
7	1,75	2,3	0,77	0,85
5	1,25	1,7	0,725	0,8
4	1,00	1,3	0,69	0,75
3,2	0,80	1,07	0,67	0,7
2,7	0,68	0,90	0,60	0,65
2,2	0,55	0,73	0,67	0,6
1,9	0,48	0,63	0,70	0,55
1,6	0,40	0,53	0,765	0,5
1,4	0,35	0,47	0,90	0,45

hysterese fallen. Bei dieser Betrachtung würde damit der porenkritische Punkt etwas über dem Hysterese-Punkt liegen. Eine Klärung dieser Frage war im Rahmen dieser Arbeit aber nicht möglich. Hierzu müßten exakte Messungen zur Dichte des Porenfluids und auch zur genauen Lage der bulk Spinodalen durchgeführt werden.

4.6. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Adsorption von vier unterschiedlichen Gasen (SF_6 , CO_2 , C_2F_6 und CHF_3) in mesoporösen Materialien mit einer nativen (hydroxylierten) Porenoberfläche und in Materialien mit einer modifizierten (methylierten) Oberfläche mittels einer gravimetrischen Analyseverfahren untersucht. Die Messungen erstreckten sich dabei über einen Temperaturbereich von teilweise unterhalb des Tripelpunktes bis zum kritischen Punkt der Gase.

Bei den Sorptionsisothermen der Gase in den geordneten mesoporösen Materialien wurde eine charakteristische Abhängigkeit der Lage des relativen Druckes der Kondensationsstufe in den Isothermen von der Temperatur gefunden, die

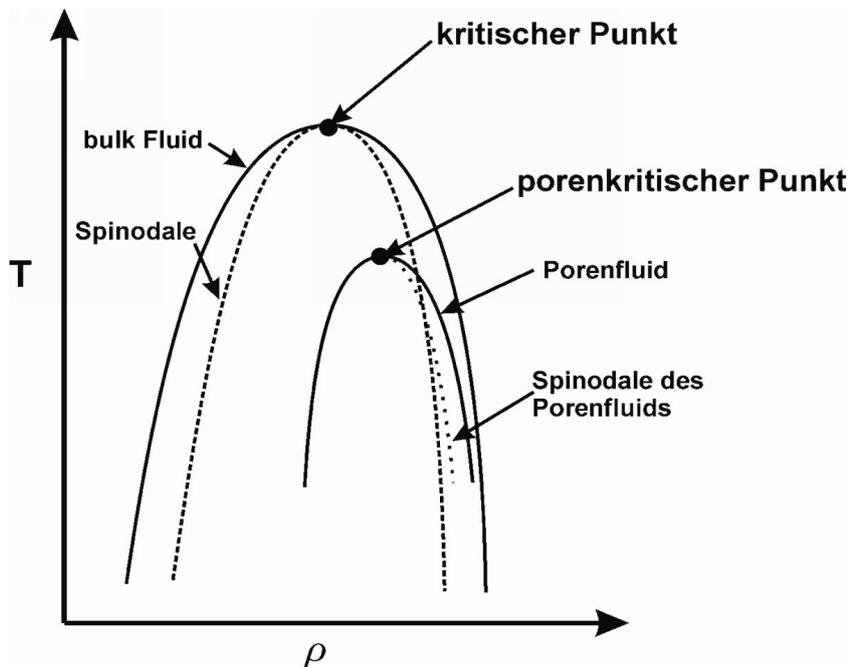


Abbildung 4.34.: Dichte-Phasendiagramm eines Gases mit eingezeichneter Binodalen und Spinodalen und die Verschiebung in Poren.

sowohl von der Porenweite als auch von der Porenoberfläche abhängt. Das gefundene Verhalten läßt sich sehr gut durch Rechnungen zur Dichtefunktional-Theorie an Hand eines einfachen Modells einer Schlitzpore beschreiben, die im Arbeitskreis von Prof. M. Schoen durchgeführt wurden.

Neben der eigentlichen Kondensationsstufe zeigt auch das Auftreten von Sorptionshysterese in geordneten mesoporösen Materialien ein charakteristisches Verhalten in Abhängigkeit von Porenweite und Porenoberfläche. Dabei wurde im Hinblick auf die Porenoberfläche gefunden, daß sich die Temperaturabhängigkeit nicht befriedigend in Abhängigkeit von der reduzierten Porenweite $2r/\sigma$, wie sie nach theoretischen Überlegungen von Evans et al. erwartet wird, darstellen läßt. Eine Darstellung des relativen Druckes bei Auftreten von Sorptionshysterese in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur des Meßgases hingegen deutet auf eine universelle Abhängigkeit hin, die anscheinend unabhängig vom verwendeten Meßgas und der Porenoberfläche ist.

Auch das spezifische Verhalten von Sorptionsisothermen in Materialien, die einen *pore blocking* Effekt zeigen, wurde untersucht. Dabei wurde gefunden, daß hier bei der Porenentleerung (Verdampfung), die bei dieser Art von Materialien stufenförmig erfolgt, der relative Druck bei der Stufe charakteristisch von der reduzierten Temperatur der untersuchten Gase abhängt und auch mit Literaturwerten diverser Gase und Materialien zum *lower closure point* gut übereinstimmt. Interessanterweise haben diese Kurve und die Kurve zur Abhängigkeit des relativen Druckes bei Auftreten von Sorptionshysterese in geordneten mesoporösen Materialien mit offenen Zylinderporen den gleichen Verlauf.

5. In-situ Kleinwinkelstreuung

Neutronen- und Röntgenkleinwinkelstreuung sind wichtige Methoden zur Untersuchung des Aufbaus von Materialien im Bereich von einigen Ångström bis zu hundert Nanometern. Beide Methoden ergänzen sich bezüglich der untersuchbaren Materialien, da die Elemente des Periodensystems in unterschiedlicher Weise zur Streuung von Röntgen- und Neutronenstrahlung beitragen. Die Streuung von Röntgenstrahlung erfolgt an der Elektronenhülle der Atome, so daß leichte Atome (speziell Wasserstoff) nur geringe Röntgenstreuquerschnitte haben. Die Streuung der Neutronen erfolgt an den Atomkernen, wobei verschiedene Isotope stark unterschiedliche Streulängen zeigen. Im Fall von festen oder flüssigen Materialien wird die Streuung durch Unterschiede der Elektronendichte ρ_{el} (Röntgenstreuung) bzw. der Streulängendichte ρ_n (Neutronenstreuung) der verschiedenen Strukturelemente hervorgerufen. Die Streuintensität ist proportional zum Quadrat der Streulängendifferenz der Strukturelemente. Besitzen zwei Strukturelemente die gleiche Streulängendichte, so verschwindet der Streukontrast zwischen ihnen. Da bei der Neutronenstreuung verschiedene Isotope eines Elementes unterschiedliche Streulängendichten haben, läßt sich hier der Fall des *contrast matching* durch geschickte Wahl des Isotopenverhältnisses einstellen.

Wichtige Anwendungsgebiete der Kleinwinkelstreuung sind z.B. die Untersuchung der Struktur von mizellaren Lösungen, Polymeren [Siem82] oder biologischen Systemen, der Eigenschaften von metallischen Werkstoffen (zerstörungsfrei) oder porösen Materialien bezüglich ihrer Oberfläche (fraktale Dimension der Oberfläche) [Sonw99] und der Porosität (Segmentlängenverteilung) [Gill00,Smar01]. Es liegen auch Untersuchungen zur Adsorption von Gasen in porösen Materialien mittels Neutronenstreuung vor [Mitr95,Hoin96,Rams96,00,Smar01]. Wichtig ist in diesen Fällen, daß das System bestehend aus Pore, adsorbierter Schicht und Wandmaterial, nicht zu komplex

wird und die Struktur einen spezifischen Kontrast bezüglich der verwendeten Strahlung aufweist.

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen zur Stickstoffadsorption in mesoporösen Materialien sind die Neutronen-Streulängendichten der Silika-Matrix ($\rho_n(\text{SiO}_2) = 3,43 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) und des flüssigen Stickstoffs bei 77 K ($\rho_n(\text{liq. N}_2) = 3,22 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) [Smar01] annähernd gleich. Die Ausbildung eines an den Porenwänden adsorbierten Films entspricht somit bei der Neutronenstreuung einer Abnahme der Porenweite in einer homogenen Silikamatrix unter Beibehaltung der Porengeometrie.

Dies ist von besonderer Bedeutung, da die N_2 -Adsorption die wichtigste Untersuchungsmethode zur Charakterisierung mesoporöser Materialien ist. Bei allen auf der Kelvin-Gleichung beruhenden Auswertemodellen wird die Existenz eines an der Porenwand adsorbierten Stickstofffilms angenommen. Bisher war es aber nicht möglich, die Dicke dieser Schicht direkt zu messen. Die Neutronenstreuung bietet die Möglichkeit, die tatsächliche Schichtdicke dieses adsorbierten Films in den Poren zu ermitteln.

Neben der Neutronenstreuung kann auch die Röntgenkleinwinkelstreuung Informationen über den Adsorptionsprozess liefern. Die hier maßgebende Elektrodichte (ρ_{el}) hängt direkt von der Massen-Dichte der verwendeten Materialien bzw. der relevanten Strukturelemente ab. Da die Silika-Materialien eine Wand-Dichte $\rho(\text{SiO}_2)$ von ca. $2,2 \text{ g/cm}^{-3}$ haben, läßt sich ein *contrast matching* der Silika-Matrix mit dem adsorbierten, flüssigkeitähnlichen Film nicht durch Fluide wie Wasser und Benzol erreichen, sondern es müssen Fluide mit hohen Dichten wie z.B. bromierte und iodierter Alkane verwendet werden. Ein Nachteil dieser Flüssigkeiten liegt in ihren geringen Dampfdrücken. Für die hier durchgeführten Untersuchungen wurde Dibrommethan ($\rho(\text{CH}_2\text{Br}_2) = 2,4 \text{ g/cm}^{-3}$) verwendet [Mitr95], da es unter den in Frage kommenden Flüssigkeiten bei Raumtemperatur den höchsten Dampfdruck besitzt.

5.1. Theoretische Grundlagen

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten mesoporösen Silika-Materialien weisen eine regelmäßige 2D-hexagonale Anordnung von annähernd zylindrischen Poren auf (siehe Kapitel 2). Während die Porenwände auf atomarer Ebene amorph

sind, besitzen die Materialien mit der Fernordnung der zylindrischen Poren auf einem 2D-hexagonalen Gitter einen kristallinen Charakter auf einer mesoskopischen Längenskala, wobei die kristallinen Domänen im Fall von SBA-15 einige hundert und im Fall von MCM-41 einige tausend Poren umfassen. Dementsprechend läßt sich die Röntgen- und die Neutronenkleinwinkelstreuung (SAXS und SANS) an diesen Materialien mit einem kristallographischen Ansatz behandeln.

Monolithische mesoporöse Silika-Materialien, wie sie z.B. nach dem Nanocasting-Verfahren mit Block-Copolymer-Templaten gewonnen werden (Göltner et al. [Gölt99]), weisen häufig eine ähnliche Porengestalt und Nahordnung der Poren auf wie SBA-15, zeigen jedoch meist keine echte Fernordnung. Zur Analyse der SAXS- und SANS-Kurven an solchen Materialien eignet sich ein Formalismus, der nicht von einer 2D-hexagonalen Packung sondern dem Strukturfaktor einer dichten Packung von Kugeln oder Scheiben ausgeht (Nahordnungsansatz) [Smar01]. Im folgenden werden die Grundlagen dieser beiden Ansätze kurz zusammengefaßt. Zur Vereinfachung wird dabei zunächst vorausgesetzt, daß der adsorbierte Film die gleiche Streulängendichte wie die Silika-Matrix besitzt, so daß das Streuverhalten durch ein Zweiphasen-Modell (Poren in einer Matrix mit adsorbiertem Film) beschrieben wird. In diesem Fall ergibt sich für die integrale Streuintensität eines Streuvolumens V (z.B. [Frat99])

$$\int I_s(q)q^2 dq = 2\pi^2 V v_1 v_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 \quad (5.1)$$

wobei $I_s(q)$ die räumlich gemittelte Streuintensität für einen gegebenen Wert des Streuvektors $q = (4\pi/\lambda)\sin\Theta$ darstellt (Θ ist hier der halbe Streuwinkel und entspricht dem Glanzwinkel in der Röntgenbeugung). In Gl. 5.1 sind v_1 und $v_2 = 1 - v_1$ die Volumenanteile (Volumenbrüche) der beiden Phasen mit den Streulängendichten ρ_1 und ρ_2 . Für große q -Werte wird das Streuverhalten durch das Porod-Gesetz

$$I_s(q) \approx 2\pi V (\rho_1 - \rho_2)^2 A_s / q^4 \quad (5.2)$$

beschrieben, wobei A_s die gesamte Grenzfläche zwischen den beiden Phasen pro Volumeneinheit der Probe darstellt.

Besteht das System aus Teilchen einheitlicher Größe und Gestalt (Phase 1), die in ein kontinuierliches Medium (Phase 2) eingebettet sind, so ergibt sich für die Streuintensität

$$I_s(q) \propto N (\rho_1 - \rho_2)^2 W^2 P(q) \times S(q) \quad (5.3)$$

wobei N die Teilchenzahl pro Volumen, W das Teilchenvolumen, $P(q)$ der Formfaktor der Teilchen und $S(q)$ der Strukturfaktor sind. Der Formfaktor ist durch die Gestalt der Teilchen bestimmt und der Strukturfaktor durch die Anordnung der Teilchen im Medium.

In dem hier vorliegenden Fall ist der Formfaktor der streuenden Teilchen eindeutig durch die Zylinderporen der Materialien vorgegeben. Der Formfaktor für Zylinder mit dem Querschnittsradius r_c ist gegeben durch (z.B. [Glat73])

$$\Phi_R(q) = 2\pi r_c \frac{J_1(q r_c)}{q} \quad (5.4)$$

Er wird dominiert durch J_1 , die Besselfunktion erster Art der Ordnung 1, die vom Radius der Zylinder r_c und dem Streuvektor q abhängt.

5.1.1. Kristallographischer Ansatz

Da die mesoporösen Silika-Materialien zwar auf atomarer Ebene amorph sind, auf einer größeren Längenskala aber kristalline Eigenschaften (z.B. Bragg-Peaks und eine hexagonale Form der Partikel (REM)) zeigen, lassen sie sich auch über eine zweidimensionale hexagonale Elementarzelle beschreiben. Die Lage der Bragg-Peaks in den Streukurven ist dabei durch die Basislänge a_0 der Elementarzelle und das vorliegende Kristallsystem genau festgelegt. Für ein zweidimensional-hexagonales Gitter ergeben sich die Netzebenenabstände der (hk) -Scharen aus der Formel

$$d_{hk} = \frac{a_0 \sqrt{3}}{2\sqrt{h^2 + hk + k^2}} \quad (5.5)$$

Für Röntgen- bzw. Neutronenstrahlung einer Wellenlänge λ ergeben sich den Netzebenen entsprechende Glanzwinkel θ_{hk} aus der Bragg-Beziehung

$$\sin \theta_{hk} = \lambda / 2d_{hk} \quad (5.6)$$

Die entsprechenden Werte des Streuvektors betragen

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_{hk} = \frac{2\pi}{d_{hk}} \quad (5.7)$$

Die Intensitäten der Peaks hängen von der Streulängendichteverteilung innerhalb der Elementarzelle ab. Für eine Anordnung von diskreten, gleichartigen Streuteilchen ergibt sich die Intensität der den Netzebenen hk entsprechenden Peaks

$$I_{hk} \propto |a|^2 N S(hk) \quad (5.8)$$

mit

$$S(hk) = \frac{1}{N} \left(\sum_{j=1}^N \exp(-ikr_j) \right)^2 \quad (5.9)$$

wobei sich die Summe über alle N Streuteilchen der Elementarzelle erstreckt und a die Wechselwirkung der Strahlung mit einem Teilchen charakterisiert. Sind die betrachteten Teilchen wiederum aus *Streuern* zusammengesetzt, so tritt in Gl. 5.8 ein zusätzlicher Faktor $|F(q)|^2$ auf, der die räumliche Verteilung der *Streuer* innerhalb des Teilchens berücksichtigt (Teilchen-Formfaktor).

Dieser kristallographische Ansatz wurde kürzlich von Impéror-Clerc et al. [Impé00] für die Untersuchung des Wandaufbaus von SBA-15 angewandt, welches nach verschiedenen Synthesebedingungen gewonnen wurde. Die Streuintensität erhalten sie aus der Beziehung

$$I(\bar{q}) = KM(hk) \frac{|A(\bar{q})|^2}{\bar{q}^2} \quad (5.10)$$

$$\text{mit } \bar{q} = qa_0 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}} \sqrt{h^2 + k^2 + hk}$$

und mit dem Formfaktor $A(\bar{q})$, der Multiplizität $M(hk)$ der Peaks und der Elementarzellenlänge a_0 . K ist ein multiplikativer Faktor um die Intensität auf den

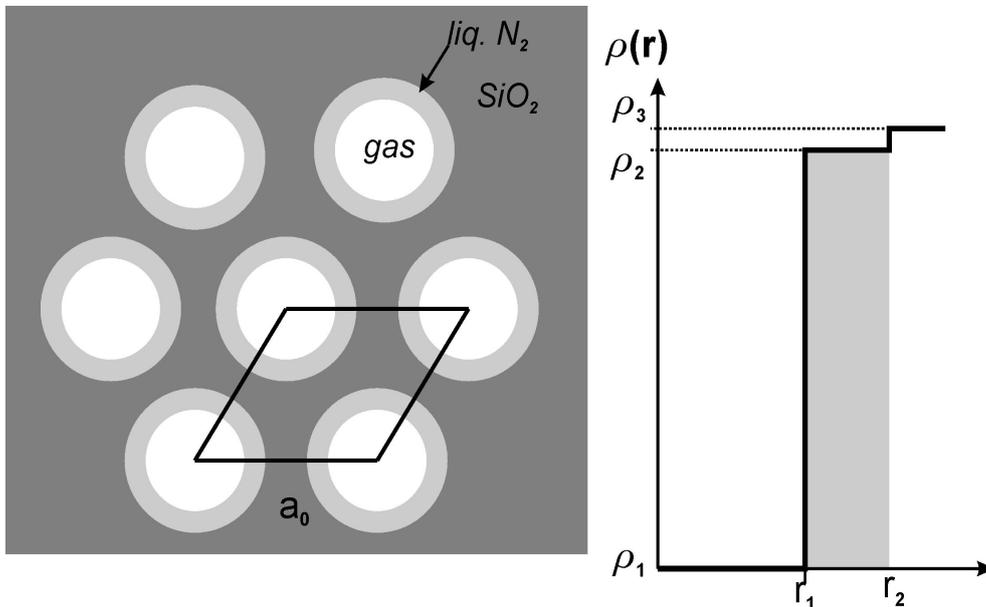


Abbildung 5.1.: Darstellung der Dichteverteilung in den geordneten Materialien mit adsorbiertem Stickstofffilm. Die hexagonale Elementarzelle mit der Kantenlänge a_0 ist eingezeichnet (mit den Dichten ρ_1 für Vakuum oder Gasphase, ρ_2 für den adsorbierten Film und ρ_3 für das Wandmaterial).

(10) Peak zu normieren. Die Multiplizität der Reflexe in einem 2D-hexagonalen System ist für die (hk) -Reflexe 12 und für die (hh) - und $(h0)$ -Reflexe 6 (S.164 [Klug74]).

Eines der von Impéror-Clerc et al. untersuchten Modelle, das für die Analyse der Adsorptionsdaten von Bedeutung ist, ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Es ist die Aufsicht auf die Elementarzelle und das dazugehörige Dichteprofil gezeigt. Für das einfachste Modell, gleichförmige Zylinder in einer einheitlichen Matrix, gilt

$$A(\bar{q}) = (\rho_2 - \rho_1) 2\pi a_0^2 \bar{r}^2 \frac{J_1(\bar{q}\bar{r})}{\bar{q}\bar{r}} \quad (5.11)$$

Für ein Modell, bei dem ein stufenförmiges Dichteprofil vom Zentrum der Pore aus angenommen wird, wie es auch bei der Adsorption von Gas mit ungleicher Dichte zur Wand vorliegt, erhält man

$$A(\bar{q}) = (\rho_3 - \rho_1) 2\pi a_0^2 \left[\alpha \bar{r}_1^2 \frac{J_1(\bar{q}\bar{r}_1)}{\bar{q}\bar{r}_1} + (1 - \alpha) \bar{r}_2^2 \frac{J_1(\bar{q}\bar{r}_2)}{\bar{q}\bar{r}_2} \right] \quad (5.12)$$

mit der Besselfunktion J_1 , den Dichten ρ und dem Verhältnis der Dichten $\alpha = (\rho_2 - \rho_1)/(\rho_3 - \rho_1)$. Gleichung 5.12 ist direkt übertragbar auf die Situation von adsorbierten Filmen an der Porenwand, wobei ρ_3 der Dichte des Wandmaterials und ρ_2 der Dichte des adsorbierten Films entspricht. Mit $\rho_1 = 0$ (Poreninnenraum) ergibt sich dann $\alpha = \rho_2/\rho_3$.

5.1.2. Nahordnungsansatz

Wie oben erwähnt, werden die für die vorliegende Untersuchung verwendeten mesoporösen Materialien über einen Templatmechanismus aus mizellaren Lösungen (in diesem Fall Zylinder-Mizellen) hergestellt (Kapitel 2), d.h. man kann die Materialien als eine erstarrte mizellare Lösung ansehen. Daher kann auch aus der Sicht eines nahgeordneten Systems einen Zugang zur Erklärung des Streuverhaltens gefunden werden.

Ein wichtiger Term für die Streuintensität ist der Formfaktor der streuenden Objekte (siehe Gl. 5.3). Aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen und den Röntgendaten der untersuchten Proben weiß man, daß es sich um Bündel langer Zylinderporen mit annähernd kreisförmigem Querschnitt handelt, also um ein quasi-zweidimensionales System mit sehr großer Ausdehnung in z -Richtung. Die

Streuintensität der Probe läßt sich in diesem Fall in der Form

$$I(q) = \frac{L}{2q} I_z(q) \quad (5.13)$$

schreiben mit der Länge L der Zylinder und der Intensität $I_z(q)$ der orientierten Zylinder. Für den Fall von Zylindern einheitlicher Länge und Porenweite ergibt sich mit dem Formfaktor für Zylinder Φ_R (Gl. 5.4) und dem Strukturfaktor S die Beziehung

$$I_z(q) = \langle \Phi_R^2 \rangle \times S \quad (5.14)$$

In realen Systemen liegen allerdings keine genau definierten Systeme mit völlig einheitlichen Strukturen vor, sondern es gibt eine gewisse Längenverschmierung und Porenweitenverteilung. Damit erhält man für die Streuintensität [Smar01b]

$$I_z(q) = \langle \Phi_R^2 \rangle + \langle \Phi_R \rangle^2 \times (S - 1) \quad (5.15)$$

mit den folgenden Definitionen und der Varianz σ der Porenweite

$$\begin{aligned} \langle \Phi_R(q) \rangle &= \frac{\overline{R^2}}{\overline{R}^2} \times \exp\left(-\frac{\sigma^2 q^2}{2}\right) \Phi_R(q) \\ \langle \Phi_R^2(q) \rangle &= \frac{4\pi \overline{R}}{q^3} \times \left[\exp(-2\sigma^2 q^2) \left[\frac{q^3 \overline{R^4}}{4\pi \overline{R}^5} \times \Phi_R^2 - 1 \right] + 1 \right] \\ \overline{R^2} &= \overline{R}^2 + \sigma^2 \\ \overline{R^4} &= \overline{R}^4 + 6\overline{R}^2 \sigma^2 + 3\sigma^4 \end{aligned} \quad (5.16)$$

Neben dem Formfaktor ist der Strukturfaktor S entscheidend für den Verlauf der Streukurven. Wie in den Gleichungen 5.14 bzw. 5.15 zu sehen ist, geht dieser multiplikativ in die Streuintensität ein. Es gibt verschiedene Ansätze zur Beschreibung des Strukturfaktors. Einerseits kann man $S(q)$ aus der Lage der Bragg-Peaks, wie sie aus den Röntgendiffraktogrammen ermittelt wurden, entwickeln.

Eine alternative, weitaus einfachere Methode besteht darin, sich die gebündelten Poren als eine Anordnung sehr dicht gepackter Stäbe mit einer unendlich langen z-Achse vorzustellen. Wie von Smarsly et al. [Smars01] vorgeschlagen kann der Strukturfaktor in diesem Fall aus dem Percus-Yevick-Ansatz für harte Kugeln [Perc58] für ein System von harten Scheiben erhalten werden,

die sich aus der Behandlung von Y. Rosenfeld [Rose87,90] ergeben. Für ein 2-dimensionales System von dicht gepackten Scheiben erhält man den Strukturfaktor $S(q, R, \eta)$ für ein ungeordnetes System von Scheiben in einer Ebene (Beispiel Abbildung 5.2).

$$\frac{1}{S(q, R, \eta)} - 1 = 4\eta \left\{ A \left[\frac{J_1(qR)}{qR} \right]^2 + B J_0(qR) \frac{J_1(qR)}{qR} + G \frac{J_1(2qR)}{qR} \right\} \quad (5.17)$$

mit den Besselfunktionen J_0 und J_1 und den folgenden Definitionen:

$$\begin{aligned} A &= \frac{1 + (2\eta - 1)\chi + 2\eta G}{\eta} \\ B &= \frac{(1 - \eta)\chi - 1 - 3\eta G}{\eta} \\ G &= \frac{1}{1 - \eta} \\ \chi &= \frac{1 + \eta}{(1 - \eta)^3} \end{aligned} \quad (5.18)$$

η ist hierbei der Packungsparameter und gibt in dem 2-dimensionalen System den Anteil der Scheiben an der Gesamtfläche an. Für hinreichend dicht gepackte Systeme ($\eta > 0,5$) ergibt sich ein Strukturfaktor mit starken Oszillationen

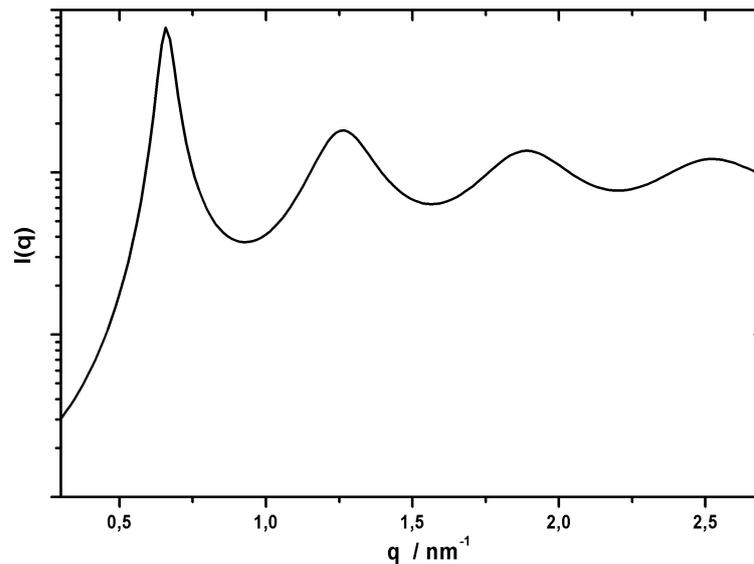


Abbildung 5.2.: Strukturfaktor aus dem Rosenfeld-Ansatz mit $\eta = 0,71$ und $R = 4,9$, man erhält einen Strukturfaktor mit stark ausgeprägtem 1. Peak und deutlichem 2. und 3. Peak

bei kleinen q -Werten. Bei $\eta = 0,7$ kann man von einem eingefrorenen System ausgehen.

Bei der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchung zur Adsorption von Stickstoff kann man nun davon ausgehen, daß der Strukturfaktor mit zunehmender Beladung der Poren in etwa konstant bleibt, da sich die Struktur des Wandmaterials während der Adsorption nicht ändert. Unter der Voraussetzung, daß der adsorbierte Film die gleiche Streulängendichte wie die Silika-Matrix hat, entspricht eine Zunahme der Filmdicke (d.h. eine Abnahme des Durchmessers des freien Poreninnenraums) einer Abnahme des Zylinderradius R . Das bedeutet, daß die Schichtdicke des adsorbierten Stickstofffilms durch einen Parameter, den kleiner werdenden Radius des inneren, nur mit Gas gefüllten Porenbereiches, angepaßt werden kann.

5.2. Experimentelles

5.2.1. Neutronen-Kleinwinkelstreuung

Die Untersuchungen der in-situ Stickstoffadsorption durch die Neutronenkleinwinkelstreuung wurden am Instrument V 4 (Abbildung 5.3) des Hahn-Meitner-Instituts in Berlin durchgeführt. Für Messungen zur Gasadsorption steht

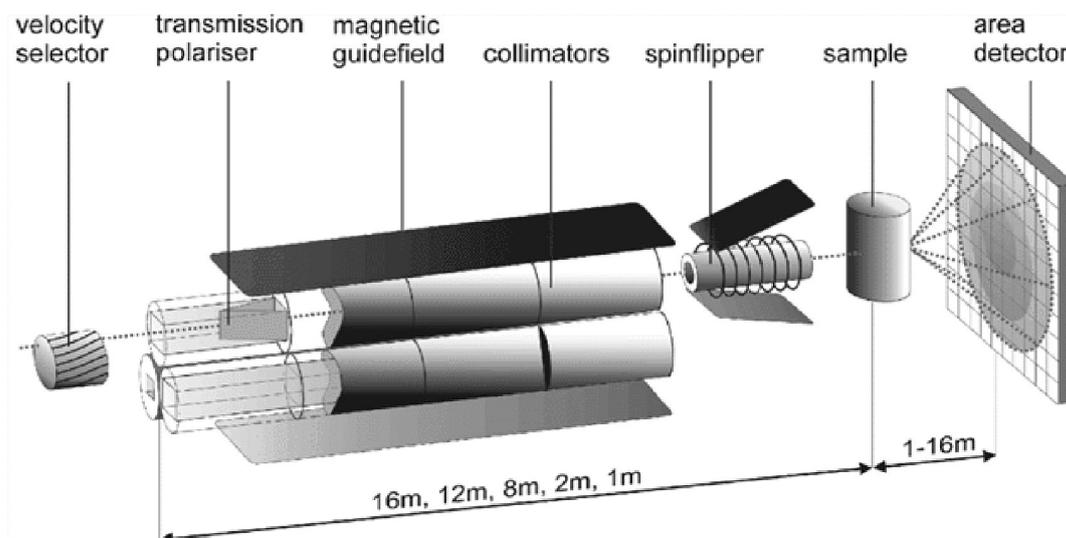


Abbildung 5.3.: Aufbau des V4 Experimentes am Hahn Meitner Institut (<http://www.hmi.de/bensc/instrumentation/instrumente/v4/v4-pic.html>).

5. In-situ Kleinwinkelstreuung

dort ein spezieller Meßeinsatz (SANSADSO, Abbildung 5.4) zur Verfügung, bei dem der Probenraum mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlt oder mit einem Thermostaten auf andere Temperaturen thermostatisiert werden kann [Hoin96]. Über ein Begasungssystem, das aus Bauelementen und Ventilen mit CF-Flanschen aufgebaut ist, läßt sich das System evakuieren und mit Meßgas befüllen.

Die thermischen Neutronen für dieses Experiment werden aus einer kalten Quelle (Wasserstoff) erhalten und die Wellenlänge λ_n der Neutronen kann über die Rotationsgeschwindigkeit einer schnell drehenden Turbine (bis 21.000 min^{-1}) eingestellt werden. Bei der ersten Meßzeit (Probe PS-D) wurde eine Wellenlänge von $\lambda_n = 0,605 \text{ nm}$ gewählt und bei der zweiten Meßzeit (alle anderen Proben) wurde $\lambda_n = 0,455 \text{ nm}$ gewählt um bei größeren Streuvektoren messen zu können. Die Halbwertsbreite (*FWHM*) der verwendeten Strahlung lag in beiden Fällen bei ca. $\Delta\lambda/\lambda = 12\%$.

Der 2D-Detektor des Systems besteht aus 64×64 Elementen. Bei den Messungen kann zur Wahl eines geeigneten q -Bereiches die Entfernung des Detektors

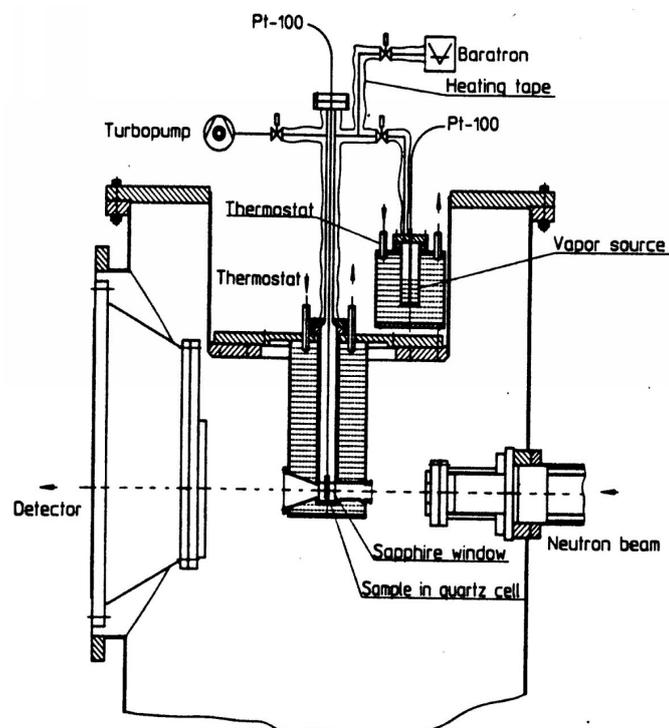


Abbildung 5.4.: Aufbau des SANSADSO Einsatzes für in-situ Adsorptionsmessungen (aus [Hoin96]).

zur Probe zwischen 1 und 16 m und die dazu entsprechende Kollimation variiert werden. Durch die Kombination von Messungen bei unterschiedlichen Detektor-Probe Abständen (1,4 m, 4 m, 12 bzw. 16 m) können damit Streukurven über einen Bereich von $0,03 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 8,5 \text{ nm}^{-1}$ aufgenommen werden. Durch den begrenzten Öffnungswinkel des SANSADSO Einsatzes sind bei diesem Experiment aber nur Messungen bis zu einem minimalen Abstand von 1,4 m und damit bis zu einem maximalen q -Wert von $3,5 \text{ nm}^{-1}$ sinnvoll.

Probenvorbereitung

Für die Adsorptionsmessungen wurden die Proben verschiedener Porenweite (BGX18A, TS-B, PS-D, PS-G) in Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von 1 mm gefüllt. Um eine dichte Packung zu erhalten, wurde jeweils etwas Material eingefüllt und danach mit einem Spatel gestopft. Die rechteckigen Küvetten mit einer Breite von 20 mm wurden ca. 20 mm hoch gefüllt und mit einer Metall-Gaze verschlossen, um ein Herausspringen des Pulvers beim Entgasen der Probe zu verhindern. Die so befüllten Küvetten enthielten ungefähr 100 mg Substanz.

Eine grobe Abschätzung der Raumausfüllung liefert bei einem Porenvolumen von $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ eine Schütt-Dichte des porösen Materials von:

$$\begin{aligned} V(\text{gesamt}) &= \rho(\text{SiO}_2)^{-1} + V_{\text{Pore}} = 1,254 \text{ cm}^3/\text{g} \\ &\Rightarrow \rho(\text{Gesamt}) = 0,8 \text{ g/cm}^3. \end{aligned} \quad (5.19)$$

Die gewogenen 100 mg Substanz füllen 400 mm^3 aus, welches eine Raumdichte von $0,25 \text{ g/cm}^3$ ergibt. Damit erhält man eine Raumausfüllung des porösen Materials von ca. 30 %, was bei der Partikelform recht dicht gepackt ist, da eine dichte Kugelpackung 67 % Raumausfüllung erreicht. Die vorbereiteten Küvetten wurden zwei mal mit D_2O gewaschen und danach wieder evakuiert, um die Oberflächenprotonen gegen Deuterium auszutauschen und so einen geringeren Kontrast der Oberfläche zu erhalten. Nach dem zweiten Waschen wurden sie bis zu den Messungen unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt, um die Kondensation von Luftfeuchtigkeit und damit den Austausch mit Protonen zu verhindern.

Durchführung

Für die Durchführung der Adsorptionsuntersuchungen wurde die Quarz-Küvette in den SANSADSO Einsatz (Abbildung 5.4) eingeführt. Das Gaseinlaß-System

wurde verschlossen und die Apparatur wurde mit einem Helium-Lecksucher auf eventuelle Undichtigkeiten untersucht. Danach wurde die Probe bei ca. 120 °C und einem Enddruck $< 10^{-6}$ Torr mehrere Stunden ausgeheizt. In diesem Zustand wurden für die entsprechenden Detektor-Proben Abstände mit den jeweiligen Kollimationen die Streukurven aufgenommen. Danach wurde die Apparatur mit flüssigem Stickstoff abgekühlt, und nachdem Temperatursensoren (Pt100) bei der Probe und im Kryostaten Temperaturkonstanz anzeigten, wurden die Streukurven bei den gewünschten Gasdrücken aufgenommen.

5.2.2. Röntgen-Kleinwinkelstreuung

In-situ SAXS-Untersuchungen zur Adsorption von Gasen in mesoporösen Materialien wurden mit einer Kratky-Kamera (Abb. 5.5 a)) durchgeführt. Wie oben schon erwähnt, wurden die Messungen mit CH_2Br_2 als Meßfluid durchgeführt. Diese Messungen wurden im Wesentlichen als Unterstützung zur Interpretation der SANS-Messungen mit Stickstoff durchgeführt und haben nur einen orientierenden Charakter, da keine Adsorptionsisothermen mit dem verwendeten Meßfluid vorliegen, die mit den Streukurven korreliert werden können. Es wurde ein möglichst einfacher Meßaufbau gewählt (Abb. 5.5 b)), der es erlaubt die Entwicklung der Streukurven mit zunehmender Adsorption qualitativ zu verfolgen.

Für die Messungen wurde das poröse Material in Markröhrchen gefüllt. Um

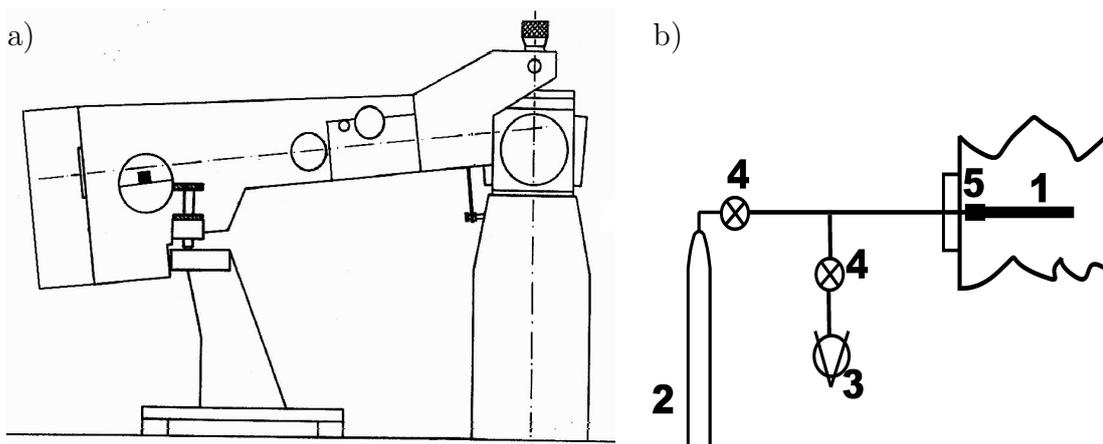


Abbildung 5.5.: a) Kratky-Kamera und b) Gaseinlaßsystem: 1: Markröhrchen; 2: Flüssigkeitsbehälter; 3: Vakuumpumpe; 4: Ventile; 5: Klebung von Markröhrchen und Metall mit Plastikschlauch und Epoxidharz

eine möglichst hohe Streuintensität zu erlangen, wurden die Markröhrchen mit einem dünnen Metallstab gestopft. Die so befüllten Markröhrchen wurden mit Hilfe eines Plastikschlauches mit Epoxidharz an das aus einem 1/4-zölligem Swagelok Rohrsystem bestehende Gassystem geklebt. Das ganze System wurde für ca. 30 Minuten bei Raumtemperatur evakuiert. Danach wurde das Ventil zur Vakuumpumpe geschlossen und das Ventil zum Vorratsbehälter mit CH_2Br_2 geöffnet, so daß die Beladung der Probe mit dem Meßfluid kontinuierlich erfolgte. Mit Beginn des Evakuierens wurde eine Serienmessung gestartet, bei der nach jeweils 30 Minuten eine neue Meßkurven $I(q)$ aufgenommen wurde. Nach typischerweise 10 bis 20 Stunden war die Porenkondensation abgeschlossen. Die so erhaltenen Meßkurven $I(q)$ lassen sich zwar nicht einem jeweils konstanten Gasdruck zuordnen, aber die Entwicklung der Bragg-Peaks mit steigender Beladung ist bei diesem quasi-kontinuierlichen Meßverfahren sehr gut zu erkennen.

5.3. Ergebnisse

5.3.1. Porenweiten aus SAXS-Streukurven

In diesem Abschnitt wird die Porenweite der verwendeten Materialien nach der Methode von Impéror-Clerc et al. [Impé00] bestimmt. Die Ermittlung der Porenweiten aus den Adsorptionsisothermen hängt stark vom verwendeten Auswertemodell ab (Kapitel 2.4.1) und die Ergebnisse unterscheiden sich teilweise deutlich je nach verwendetem Modell. Die hier verwendete Methode ermöglicht dagegen eine Auswertung der Streukurven ohne die Zuhilfenahme ungenauer Modelle und die Ergebnisse zeigen eine Alternative zu anderen Methoden der Porenweitenbestimmung auf.

Impéror-Clerc et al. haben verschiedene Strukturmodelle des Aufbaus 2D-hexagonal geordneter mesoporöser Materialien (SBA-15) entworfen und auf Synchroton-Diffraktogramme zweier SBA-15 Proben vor und nach der Kalzinierung angewendet. Sie schlagen für die Struktur von SBA-15 ein Corona-Modell vor, bei dem der Porenraum von einem durch die Synthese bedingten mikroporösen Mantel umgeben ist. Dieses Strukturmodell gab die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Peak-Intensitäten. Die bessere Übereinstimmung der Corona-Modelle im Vergleich zu einfachen Modellen ist aber auch eine Folge der größeren Zahl von Fit-Parametern. Des weiteren ist festzustellen, daß sich in

der Analyse von Impéror-Clerc et al. die aus den verschiedenen Strukturmodellen bestimmten Intensitäten der Peaks höherer Ordnung zwar in Bezug auf den ersten Peak deutlich unterscheiden, daß aber das Verhältnis der Peaks höherer Ordnung zueinander sich nicht stark verändert, so daß bei der Berücksichtigung der experimentellen Genauigkeit kein Modell bevorzugt werden kann. Da ihre Schlußfolgerungen im Bezug auf Porenweite und Mikroporenvolumen im Widerspruch zu Adsorptionsmessungen an SBA-15 Materialien stehen, wurde für die Bestimmung der Porenweite hier das einfachste Modell, nämlich eine einheitliche Wanddichte angenommen. Die Streulängendichte des freien Porenraumes wurde auf Null gesetzt (Gleichung 5.11).

In Tabelle 5.1 sind für die Probe PS-G die aus der SAXS-Streukurve bestimmten Intensitäten der Bragg-Reflexe mit den aus dem einfachen Strukturmodell (Gleichung 5.11) berechneten Werten für die Peak-Intensitäten verglichen. Alle Intensitätsangaben sind hierbei auf die Intensität des (10) Peaks bezogen, dessen Wert auf 10.000 gesetzt wurde. Für den Vergleich von Rechnung und Experiment sind die berechneten Peak-Intensitäten für verschiedene Werte der Porenweite angegeben. Man sieht, daß die Absolutwerte der berechneten Intensitäten für keine der aufgeführten Porenweiten r mit den gemessenen Intensitäten übereinstimmen. Da es aber eine Reihe von weiteren Faktoren gibt, welche die

Tabelle 5.1.: Bestimmung der Porenweite aus den SAXS Daten der Probe PS-G ($a_0 = 12,34$ nm): Vergleich der gemessenen und berechneten relativen Intensitäten der einzelnen Bragg-Peaks bezogen auf die Intensität des (10) Peaks. Abhängigkeit der mit den Gleichungen 5.10 und 5.11 berechneten Intensitäten vom Porenradius und Einfluß einer möglichen Unordnung auf die Intensitätsverteilung (Gl. 5.20).

R / nm	relative Intensitäten der Peaks				
	(10)	(11)	(20)	(21)	(30)
PS-G <i>gemessen</i>	10000	656	225	14	8
4,5		362	364	0	32
4,9		852	429	87	64
5,0		1010	425	137	65
5,1		1185	412	197	64
5,5		2113	252	526	23
<i>Debye-Waller Faktor</i>					
4,9 $\langle \bar{u}^2 \rangle = 0,0072$		583	253	28	14

Peak-Intensitäten beeinflussen (siehe z.B. H.P. Klug, S. 135 [Klug74]), die bei der vorliegenden Berechnung aber nicht berücksichtigt wurden, kann das verwendete Modell keine genaue Berechnung der Peak-Intensität, sondern nur eine Ermittlung der Relativ-Intensitäten leisten. Dementsprechend wurde das Verhältnis der Peaks untereinander (und nicht nur zum 10-Peak) als Indikator zur Bestimmung der Porenweite herangezogen.

Vergleicht man die relative Intensität der aufeinander folgenden Peaks, so ergibt sich qualitativ eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Intensitäten bei einem Porenradius von ca. 4,9 nm, wenn man die gemessene Peak-Intensität mit einem Faktor von ca. 2 multipliziert. Eine Änderung im Porenradius um $\pm 0,2$ nm ergibt dagegen berechnete Peak-Intensitäten, deren Verhältnis untereinander sehr deutlich von dem der gemessenen Intensitäten abweicht.

Um die Auswirkungen der die Intensitäten beeinflussender Faktoren besser einschätzen zu können, sind in Tabelle 5.1 auch Ergebnisse für ein alternatives Modell wiedergegeben, bei dem eine gewisse Unordnung in der Position der Poren berücksichtigt wird (sogenanntes Debye-Waller Modell). Der Faktor wird durch einen zusätzlichen Exponentialterm im Formfaktor des Zwei-Dichte-Modelles (Gl. 5.11) beschrieben und bewirkt eine Reduzierung der Intensitäten bei Peaks höherer Ordnung

$$A(\bar{q}) = (\rho_2 - \rho_1)2\pi a^2 \bar{r}^2 \frac{J_1(\bar{q}\bar{r})}{\bar{q}\bar{r}} \exp\left(-\frac{\langle \bar{u}^2 \rangle \bar{q}^2}{4}\right) \quad (5.20)$$

Wie aus der Tabelle zu sehen ist, lassen sich die Peak-Intensitäten der (11) und (20) Peaks durch den zusätzlichen Fitparameter dieses Formfaktors besser beschreiben als mit der einfachen Formel (Gl. 5.11), aber auch hier entsprechen die relativen Intensitäten der Peaks höherer Ordnung nicht exakt den berechneten. Die qualitative Entwicklung des Intensitätsverhältnisses der einzelnen Bragg-Peaks kann sehr gut mit dem einfacheren Modell nachvollzogen werden und die Veränderung der Porenweite unter Einbeziehung des Debye-Waller Faktors im Vergleich zum einfachen Modell ist gering.

In Tabelle 5.2 sind die berechneten und die gemessenen Intensitäten der Bragg-Peaks aller für die Neutronen-Kleinwinkelstreuung verwendeter Materialien zusammengefaßt. Es sind für jedes Material die Bragg-Intensitäten für mehrere Porenweiten berechnet, um zu zeigen, daß schon geringe Abweichungen vom bestimmten Radius erhebliche Veränderungen in den Intensitätsverhältnissen be-

5. In-situ Kleinwinkelstreuung

wirken. Die qualitativ am besten passende Porenweite ist bei jedem Material gekennzeichnet.

Die Ergebnisse dieser Analyse zeigen, daß das hier vorgestellte Verfahren eine sehr sensitive Methode zur Bestimmung der Porenweite in geordneten mesoporösen Materialien darstellt. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß die Bestimmung der gemessenen Intensitäten mit einigen Unsicherheiten verbunden ist. Die Lage der Basislinie muß abgeschätzt werden, die Peaks überschneiden sich teilweise ((11) und (20)) und die Intensität der Peaks höherer Ordnung ist teilweise so schwach, daß sie unter dem Rauschen nicht mehr korrekt bestimmt

Tabelle 5.2.: Bestimmung der Porenweite aus den SAXS Daten: Berechnete und gemessene Intensitäten der Bragg-Peaks aller für die Neutronen-Kleinwinkelstreuung verwendeter Materialien.

r / nm	<i>relative Intensitäten der Peaks</i>						
	(10)	(11)	(20)	(21)	(30)	(22)	(31)
PS-G <i>gemessen</i>	10.000	656	225	14	8		
4,9	10.000	852	429	87	64		
PLU-D <i>gemessen</i>	10.000	444	233	11	15		
4,0	10.000	488	395	9	44		
4,1	10.000	626	416	31	54		
4,2 ←	10.000	782	428	68	62		
4,3	10.000	958	427	120	65		
PS-D <i>gemessen</i>	10.000	249	271	6	15		
3,7	10.000	148	271	24	9		
3,8 ←	10.000	226	313	8	18		
3,9	10.000	320	351	0	28		
4,0	10.000	432	383	3	39		
4,1	10.000	560	408	19	50		
TS-B <i>gemessen</i>	10.000	206	146	–	–		
3,5	10.000	467	391	6	42		
3,6 ←	10.000	622	416	30	54		
3,7	10.000	802	428	73	62		
X18A <i>gemessen</i>	10.000	852	257	179	14	8	7
1,9	10.000	628	417	31	54	6	0
2,0 ←	10.000	990	426	130	65	0	11
2,1	10.000	1456	376	296	55	12	52

werden können (siehe auch Abbildung 5.6). Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Porenweite mit dieser Methode kann aber wegen der starken Abhängigkeit der Peaks von der Porenweite auf wenige zehntel Nanometer begrenzt werden.

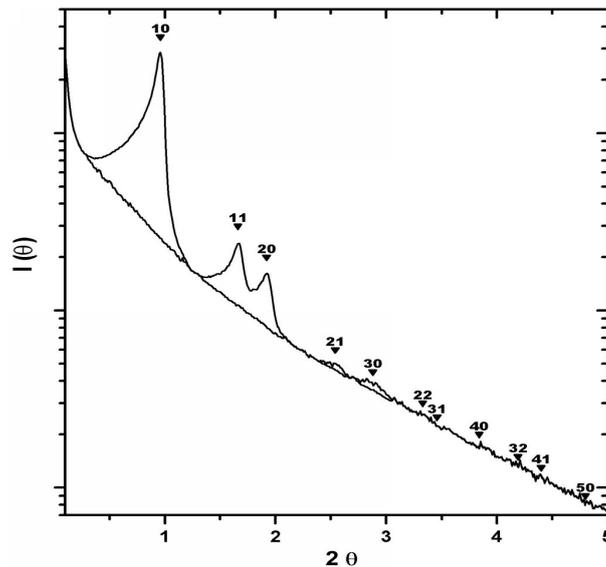


Abbildung 5.6.: Festlegung der Basislinie durch eine Gerade für jeden Peak bzw. jedes Peak-Paar für die Probe PLU-D. Bei dem (22) und dem (40) Peak kann noch Intensität vermutet werden, die Streukurve wird aber vom Rauschen dominiert.

5.3.2. Filmdicken aus SANS-Streukurven

In diesem Abschnitt sind die Ergebnisse der SANS Untersuchungen zur Adsorption von Stickstoff zusammengefaßt. Da die Streukurven in Abhängigkeit vom relativen Druck des Meßgases aufgenommen wurden, sind jeweils die Adsorptionsisothermen und eine Übersicht der gemessenen Streukurven zusammen abgebildet. Danach wird die Analyse der Streukurven mit Hilfe des kristallographischen Ansatzes gezeigt und mit der Auswertung nach dem Nahordnungs-Modell verglichen.

Bei einem Vergleich von berechneten und gemessenen Intensitäten im Rahmen des kristallographischen Ansatzes muß berücksichtigt werden, daß es sich bei den untersuchten Systemen nicht um ideale Kristalle handelt (siehe Abschnitt 5.3.1). Dies ist auch bei der Berechnung der Peak-Intensitäten mit der Annahme einer adsorbierten Schicht Stickstoff zu berücksichtigen. Daher kann man auch hier nicht davon ausgehen, daß die berechneten und gemessenen relativen Inten-

sitäten exakt übereinstimmen.

Bei der Verwendung des Nahordnungs-Ansatzes muß berücksichtigt werden, daß dieser zur Beschreibung der Streuung an ungeordneten Systemen dient, während es sich im vorliegenden Fall um ein kristallines System handelt. Bei den simulierten Kurven zu diesem Modell handelt es sich **nicht** um einen Fit des theoretischen Modells an die experimentellen Daten. Die gezeigten Kurven sollen vielmehr qualitativ die erzielbare Beschreibung der Meßdaten mit einem solchen Modell illustrieren.

Da sehr viele die Streukurven beeinflussenden Faktoren, wie z.B. die große Wellenlängenverschmierung der verwendeten Neutronenstrahlung ($\Delta\lambda/\lambda = 12\%$), die inkohärente Streuung des adsorbierten Stickstofffilmes, der sich mit zunehmender Adsorption ändert, oder die genaue Oberflächenbeschaffenheit der Probe, die speziell die Streukurven der evakuierten Proben beeinflusst, nicht genau bekannt sind, ist es nicht möglich, die gemessenen Streukurven exakt auszuwerten. Daher wurde mit beiden Methoden versucht, den wesentlichen Trend der Entwicklung der Streukurven mit zunehmender Füllung mit physikalisch sinnvollen Werten nachzuvollziehen.

PS-G

Das weitestporige eingesetzte SBA-15 Material hat eine nominelle Porenweite von 11,7 nm (ermittelt aus dem Adsorptionsast der Stickstoffisothermen unter Benutzung des Dollimore-Heal Formalismus), bzw. 9,8 nm (aus der Analyse der XRD-Streukurven, siehe Abschnitt 5.3.1). Die N₂-Isotherme (Abb. 5.7 a)) für diese Probe zeigt am Fuß der Kondensationstufe keinen scharfen Anstieg, sondern einen kontinuierlichen Übergang von der Mehrschichtadsorption zur Kondensation und nach der Kondensationstufe keinen richtigen Plateaubereich, sondern einen relativ starken Anstieg bis zum Sättigungsdruck. Der Wendepunkt des Adsorptionsastes der Porenkondensationsstufe liegt bei einem relativen Druck von 0,81 (630 Torr) und der Wendepunkt des Desorptionsastes liegt bei einem relativen Druck von 0,73 (570 Torr).

Die SANS-Streukurven der Probe mit steigenden N₂-Drücken und Füllungsgrad sind in Abbildung 5.7 b) gezeigt. Sämtliche Kurven der nicht vollständig mit flüssigem Stickstoff gefüllten Probe zeigen bei $q = 0,6 \text{ nm}^{-1}$ den deutlich ausgeprägten (10)-Peak und bei höheren q-Werten ($q = 1,2 \text{ nm}^{-1}$, $q = 1,6 \text{ nm}^{-1}$,

$q = 2,1 \text{ nm}^{-1}$) schwächere Peaks mit wechselnden Intensitätsverhältnissen, deren Position der Lage höher indizierter Peaks entspricht.

Ein im Vergleich zu allen anderen Streukurven abweichendes Verhalten zeigt jene der evakuierten Probe: Die Intensität im q -Bereich $< 0,6 \text{ nm}^{-1}$ ist geringer als bei den Streukurven mit Stickstoffbeladung. Im Bereich größerer q -Werte verläuft sie relativ zu den anderen Kurven flacher. Die Streukurve der vollständig mit flüssigem Stickstoff gefüllten Probe zeigt im Bereich $q > 0,6 \text{ nm}^{-1}$ eine sehr geringe Intensität. Hier ist nur noch der erste Peak bei $q = 0,6 \text{ nm}^{-1}$ schwach zu erkennen, alle anderen Peaks haben eine zu geringe Intensität und können nicht mehr beobachtet werden. Dies ist auf das Erreichen des *contrast matching* zurückzuführen.

Ein überraschender Befund ist, daß die Streukurven der Adsorption und Desorption bei 570 Torr (der Punkt, an dem der Desorptionsast wieder mit der Adsorptionskurve zusammenfällt) **nicht** völlig gleich sind. Wie in Abbildung 5.8 zu sehen ist, fallen die beiden Streukurven im Rahmen der Meßgenauigkeit zwar weitgehend zusammen, aber bei der Desorption ist der Peak bei $q = 1,6 \text{ nm}^{-1}$

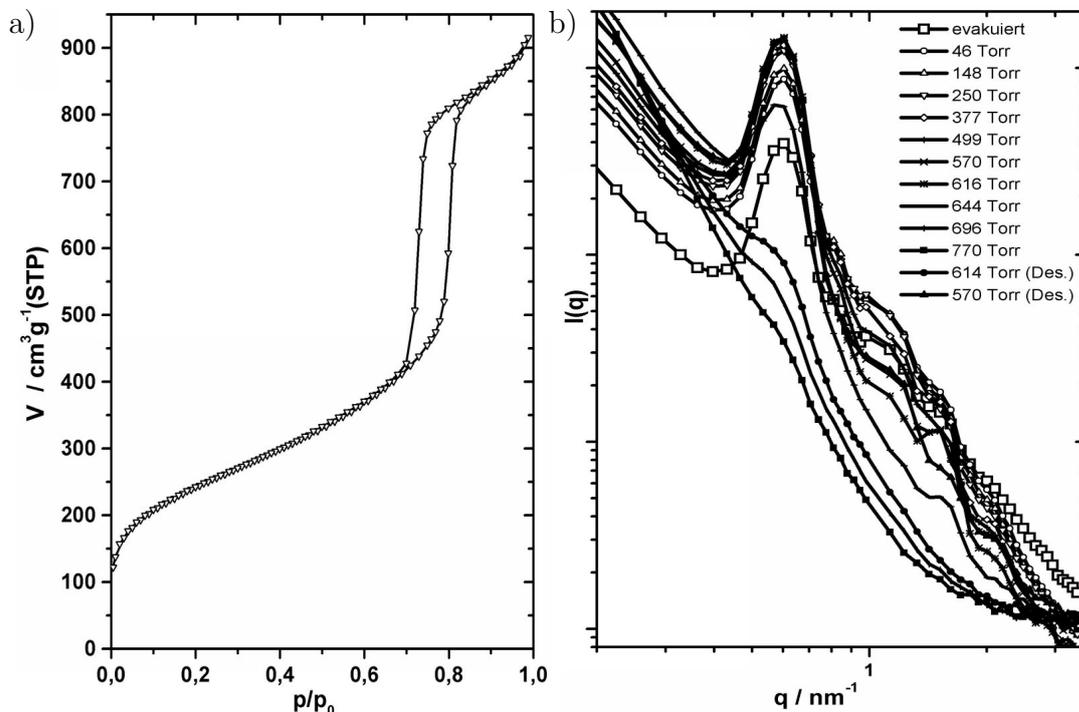


Abbildung 5.7.: a) Stickstoff-Isotherme und b) SANS-Streukurven bei verschiedenen Stickstoffdrücken von PS-G.

(siehe Pfeil) nicht vorhanden. Da bei der Untersuchung dieser Probe technische Probleme an der Meßapparatur auftraten (Stabilität des Detektors), kann an dieser Stelle ein Artefakt allerdings nicht vollständig ausgeschlossen werden. Bei diesen Streukurven sind auch die Lagen der Bragg-Reflexe über den Streukurven markiert. Hier sieht man speziell im Bereich des (21)-Peaks und der (22)- und (31)-Peaks bei den beiden Streukurven bei 377 Torr und 570 Torr erhöhte Intensität. Infolge der Wellenlängenverschmierung lassen sich eng benachbarte Peaks zwar nicht mehr voneinander trennen, die Intensitäten können aber zumindest Peak-Paaren zugeordnet werden und aus der Peak-Form kann auch auf den Anteil der einzelnen Peaks zur Gesamtintensität geschlossen werden.

In Abbildung 5.9 sind alle Meßkurven für PS-G mit Stickstoff-Beladung versetzt aufgetragen, wobei die oberste Streukurve der evakuierten Probe und die unterste Streukurve der bei einsetzender Porenkondensation entspricht. Man kann die systematische Veränderung der Intensitäten der einzelnen Peaks bis in den Bereich großer q -Werte ($q \approx 3 \text{ nm}^{-1}$) beobachten.

Auswertung nach dem kristallographischen Modell

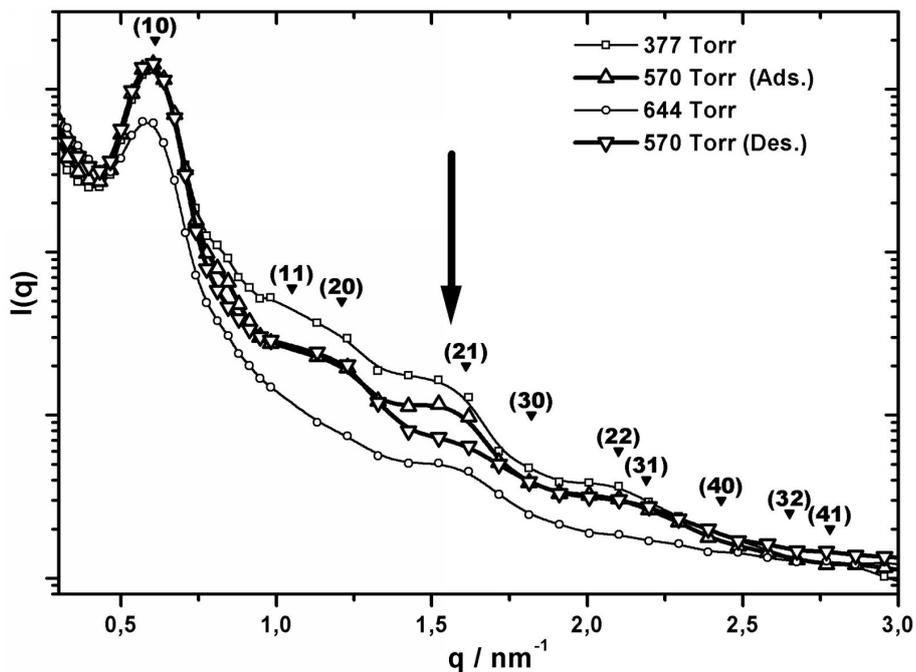


Abbildung 5.8.: Vergleich der SANS-Streukurven der Adsorption und der Desorption bei 570 Torr ($p/p_0=0,73$) für PS-G. Bei der Adsorption ist an der markierten Stelle ein Peak zu beobachten, bei der Desorption nicht.

Die aus den Streukurven erhaltenen Intensitäten der einzelnen Peaks bzw. Peak-Paare lassen sich mit den aus dem kristallographischen Ansatz gewonnenen Intensitäten vergleichen. Da der adsorbierte Stickstofffilm und das Silika-Gerüst des mesoporösen Materials nicht völlig gleiche Streulängendichten haben, muß bei der Berechnung der Peak-Intensitäten für den Formfaktor der Elementarzelle das Stufenmodell aus Gleichung 5.12 dem einfacheren Modell kleiner werdender Poren aus Gleichung 5.11 vorgezogen werden. Die Vorhersagen der beiden Modelle sind aber bei den relativ gleichen Streulängendichten von flüssigem Stickstoff und dem Silika-Gerüst nicht sehr groß ($\Delta\rho < 10\%$). Weiterhin ist der Wert für die Streulängendichte für SiO_2 etwas unsicher [Smar01,Hoin01]. Hier wurde ein mittlerer Wert des relativen Streulängendichteunterschiedes $\alpha = 0,95$ für die Berechnungen gewählt. Da der Wandaufbau der verwendeten SBA-15 Materialien nicht vollständig geklärt ist und wahrscheinlich nicht die gleiche Dichte wie

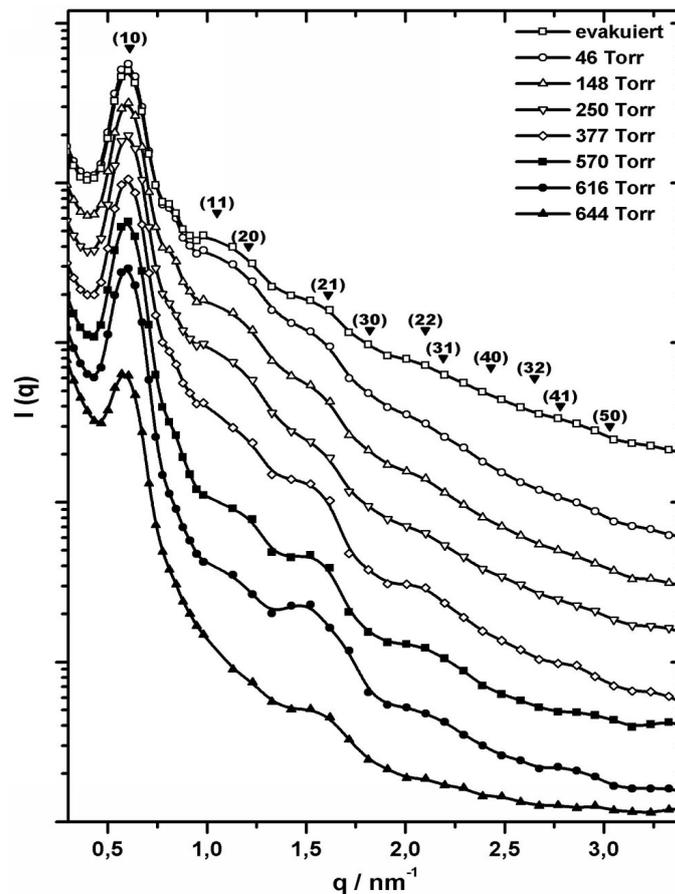


Abbildung 5.9.: Entwicklung der Streukurven mit zunehmender Adsorption im Bereich hoher q -Werte für PS-G.

normales SiO₂ besitzt (siehe Gerüstdichtebestimmung), läßt sich ohnehin kein exakter Wert für die Streulängendichte angeben. Daß kein vollständiges *contrast matching* vorliegt, d.h. die Streulängendichten von liq. N₂ und SiO₂ nicht völlig gleich sind, erkennt man z.B. an dem schwachen (10)-Peak der vollständig mit flüssigem Stickstoff gefüllten Poren der Probe bei $p/p_0 = 1$.

Setzt man die aus der Analyse der Röntgendiffraktogramme gewonnene Porenweite in Gleichung 5.12 ein, so erhält man durch die sukzessive Erhöhung der Schichtdicke des adsorbierten Stickstofffilms eine charakteristische Entwicklung der Peak-Intensitäten. Für eine Ausgangsporenweite von 9,8 nm sind die erhaltenen Werte für die Intensitäten der Bragg-Peaks in Tabelle 5.3 zusammengefaßt. Die Intensitäten der einzelnen Peaks durchlaufen mit abnehmendem Innenradius unabhängig voneinander Maxima und Minima.

Tabelle 5.3.: Berechnung der relativen Intensitäten der einzelnen Bragg-Peaks im Vergleich zum (10) Peak von PS-G in Abhängigkeit vom inneren Porenradius (Gasphase) mit dem Formfaktor aus Gleichung 5.12. Der Porenradius des Wandmaterials wird mit 4,9 nm angenommen und das Dichteverhältnis beträgt $\alpha = 0,95$.

<i>relative Intensitäten der Peaks</i>									
r / nm	(11)	(20)	(21)	(30)	(22)	(31)	(40)	(32)	(41)
4,9	834	429	82	63	1	3	15	9	0
4,8	699	423	47	58	3	0	12	12	2
4,7	577	410	22	51	7	1	8	15	4
4,6	467	390	6	42	11	5	5	15	7
4,5	369	364	0	32	15	11	2	14	9
4,4	282	334	2	23	18	17	1	11	10
4,3	207	300	11	15	19	22	0	8	9
4,2	144	263	24	8	19	27	0	5	8
4,1	92	226	41	3	18	29	2	2	6
4,0	52	188	60	1	15	28	3	0	3
3,9	23	151	78	0	12	25	5	0	1
3,8	6	116	95	2	8	21	6	1	0
3,7	0	84	109	5	5	15	7	4	0
3,6	5	56	119	10	2	9	7	6	2
3,5	20	33	124	16	0	4	7	8	4
3,4	46	15	124	22	0	1	5	10	6
3,3	82	4	118	27	1	0	3	10	8

Anschaulich ist diese Entwicklung der Peaks höherer Ordnung im Verhältnis zum (10)-Peak in Abbildung 5.10 gezeigt. In dieser Auftragung ist das Muster der Peak-Entwicklung in den Streukurven vergleichbar mit einem Fingerabdruck. Der Verlauf der Entwicklung weist für eine feste Elementarzellenlänge a_0 und ein festes Streulängendichteverhältnis α eindeutig auf die Dicke der adsorbierten Schicht in der Elementarzelle hin. Vergleicht man die beiden Abbildungen 5.9 und 5.10 miteinander, kann man jeder gemessenen Streukurve innerhalb gewisser Fehlergrenzen eine bestimmte Dicke des adsorbierten Stickstofffilms zuordnen.

Bei den beiden Meßkurven bei 46 und 148 Torr sind die (11)/(20) und (21)/(30) Peak-Paare relativ intensiv, das (22)/(31) Peak-Paar dagegen sehr schwach. Bei der Meßkurve bei 377 Torr hat die Intensität des (11)/(20) Peak-Paares deutlich abgenommen, das (21)/(30) Peak-Paar ist stärker geworden und man erkennt die Bildung einer Schulter bei der Position des (30) Peaks; auch das (22)/(31) Peak-Paar hat hier eine höhere Intensität als bei geringerer Beladung. Bei der Meßkurve bei 616 Torr kann man die Asymmetrie des (11)/(20) Peaks und des (21)/(30) Peaks erkennen, die deutlich zeigt, daß diese Peak-Paare aus zwei einzelnen Peaks zusammengesetzt sind. Bei dieser Meßkurve hat auch die Intensität des (22)/(31) Peak-Paares wieder abgenommen. Bei den berechneten Intensitäten läßt sich dieser Verlauf der relativen Peak-Intensitäten eindeutig auf den Bereich eines inneren Radius von 4,1 nm bis 3,3 nm, oder einer t -Schichtdicke von 0,8 bis 1,3 nm zuordnen, wo man genau dieselbe Entwicklung der Peak-Intensitäten beobachten kann.

Die Unsicherheit dieser Analyse liegt zum einen in dem nicht exakt bekannten Wert der Porenweite des nicht beladenen Materials. Die Unsicherheit dieses Wertes beträgt mindestens 0,2 nm. Des Weiteren ist es nicht möglich, die gemessenen Intensitäten bei einem definierten Druck den berechneten Intensitäten bei einer bestimmten inneren Porenweite exakt zuzuordnen. Auch dieser Fehler muß mindestens mit 0,1 nm angenommen werden, da die gemessenen SANS-Streukurven u.a. wegen der großen Wellenlängenverschmierung die Peaks teilweise nur überlappend zeigen.

Prinzipiell kann nicht nur die qualitative Entwicklung der Peaks nachvollzogen werden, sondern die Intensitäten der Peak-Paare können auch direkt aus den Streukurven bestimmt werden. Dies ist in Tabelle 5.4 für die Meßkurven aus Abbildung 5.9 versucht worden. Auch bei dieser Analyse findet man eine Abnahme des inneren Radius von ca. 4,3 auf 3,3 nm im Druckbereich von 46 Torr

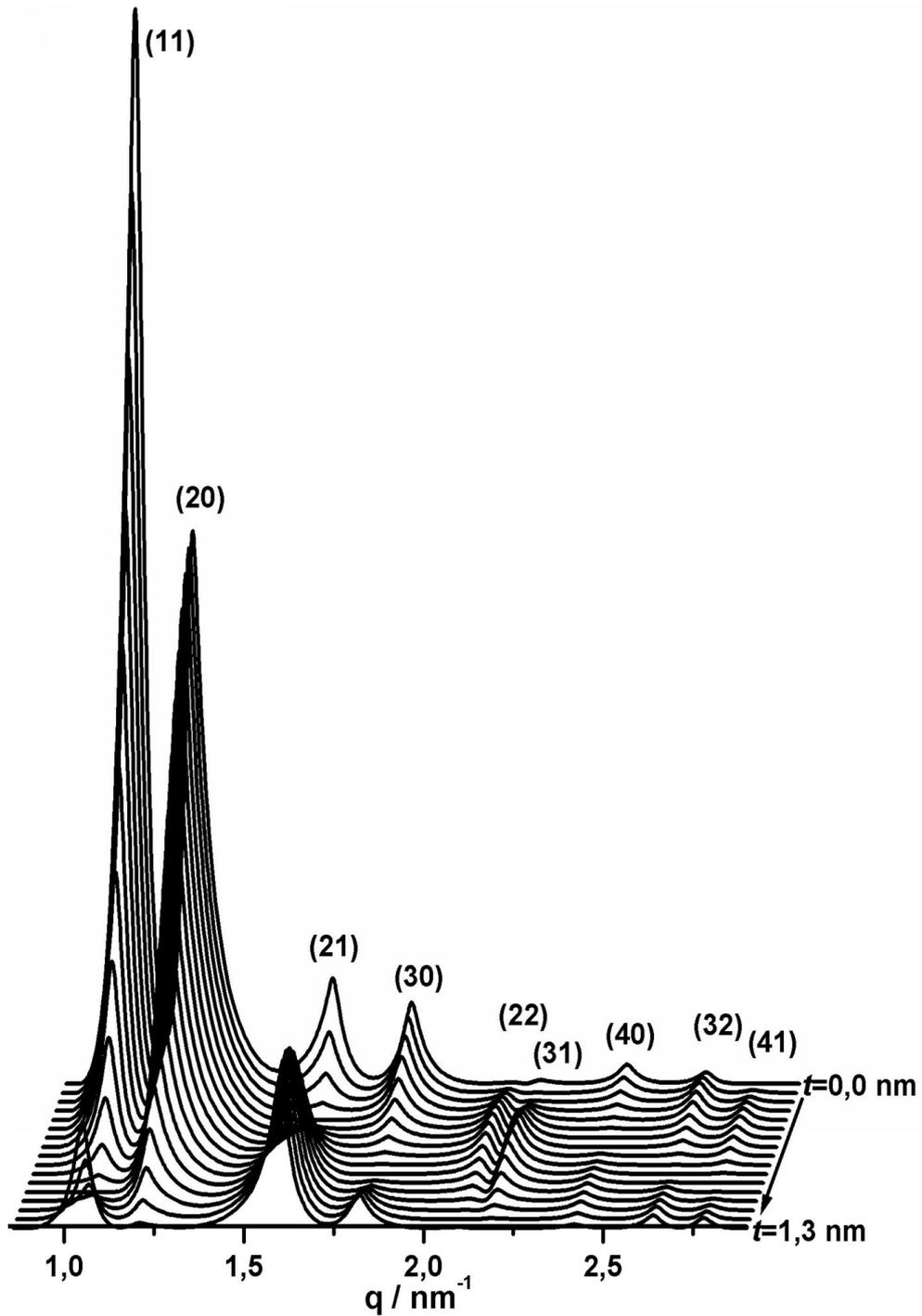


Abbildung 5.10.: Visualisierung der Bragg-Peak-Intensitäten in Abhängigkeit von der Schichtdicke $t = r_{\text{Pore}} - r_i$ des adsorbierten Stickstofffilms. Die Höhe der Peaks entspricht den Werten aus der Tabelle 5.3.

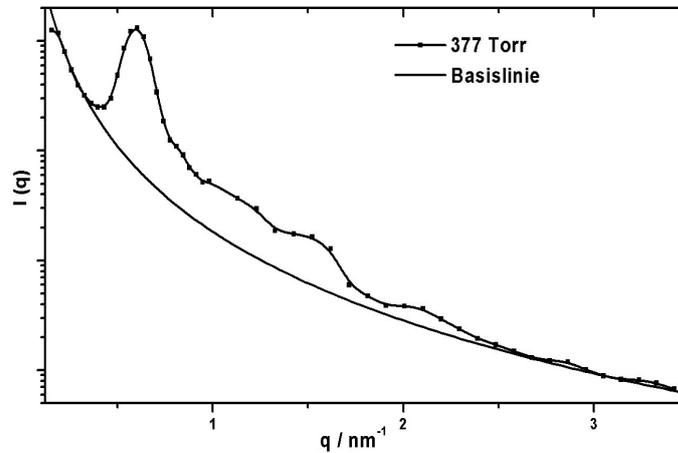


Abbildung 5.11.: Basislinie bei der Neutronenstreuung.

bis 616 Torr. Hier deutet sich der Trend allerdings nur sehr grob an, da durch die Mittelung der Werte die Ausschläge in den Intensitäten gedämpft sind. Ein weiteres Problem bei dieser Art der Auswertung ergibt sich durch die Definition der Basislinie. Einen zufriedenstellenden Verlauf der Basislinie (Abbildung 5.11) erhält man nur bei der Verwendung mehrerer Fit-Parameter (hier 3 Parameter) für die Basislinie, die bei jeder Meßkurve unterschiedlich sind. Bei dieser Art der Basislinie gibt es eine sehr weite Überlagerung der Peaks und eine Trennung der einzelnen Peak-Gruppen ist nicht möglich. Auch dieser Umstand kann einen Ein-

Tabelle 5.4.: Analyse der relativen Peak-Intensitäten der (11)/(20), (21)/(30) und (22)/(31) Peak-Paare im Verhältnis zum (10) Peak der Meßkurven aus Abbildung 5.9 (linker Teil) im Vergleich zu den berechneten Werten (siehe auch Tabelle 5.3)(rechter Teil).

p /Torr	rel. Int. der Peak-Paare			r /nm	rel. Int. der Peak-Paare		
	(11)/(20)	(21)/(30)	(22)/(31)		(11)/(20)	(21)/(30)	(22)/(31)
evac	344	122	33	4,9	1263	145	4
46	276	80	9	4,7	987	72	8
148	222	64	7	4,5	733	33	25
250	190	38	6	4,3	507	25	41
377	144	90	13	4,1	318	44	46
499	126	43	8	3,9	174	79	37
570	70	56	9	3,7	84	115	20
616	25	69	4	3,5	53	140	5
				3,3	86	145	1

fluß auf die ermittelten Peak-Intensitäten haben (siehe z.B. Werte für 377 Torr in Tabelle 5.4).

Auswertung nach dem Nahordnungs-Modell

Qualitativ kann die Entwicklung der Streukurven mit zunehmendem Füllungsgrad auch durch das Nahordnungs-Modell nachvollzogen werden. Nach Gleichung 5.3 erhält man die Intensität der Streukurven aus der Multiplikation des Formfaktors für Zylinder (Gl. 5.4) mit dem 2-dimensionalen Strukturfaktor für Scheiben (Gl. 5.17). Die Entwicklung der simulierten Streukurven mit abnehmendem inneren Radius der Zylinder ist in Abbildung 5.12 für eine Reihe von inneren Radien dargestellt. Die Zahlen neben den Kurven geben den jeweiligen Radius für den Formfaktor der Zylinder bezogen auf die leere Probe an. Dies entspricht physikalisch dem durch den adsorbierten Stickstofffilm reduzierten Radius der streuenden Zylinder.

Für den Verlauf der berechneten Kurven spielen die Packungsdichte der Zylinder η und die Varianz des Zylinderradius σ eine entscheidende Rolle. Bei steigender Packungsdichte wird die Struktur der Peaks immer ausgeprägter, bei steigender Varianz des Zylinderradius dagegen wird die Kurve gedämpft. Die Lage des ersten Peaks wird maßgeblich durch den Durchmesser der Scheiben im Strukturfaktor beeinflusst.

Bei der Simulation mit diesem Modell wird folgendermaßen vorgegangen: (a) Bestimmung des Scheibendurchmessers R im Formfaktor aus der Lage des ersten Peaks; (b) Anpassen des Peakverlaufs durch die Packungsdichte η ; (c) Wahl des Porendurchmessers r und dessen Abnahme mit der Berücksichtigung einer Weitenverteilung σ . Bei den so simulierten Kurven lassen sich in der Regel nur die ersten drei Peaks (hier unterhalb $q \approx 2 \text{ nm}^{-1}$) erkennen und auch eine Strukturierung der Peaks, wie sie bei den Streukurven im Experiment teilweise gefunden wird, kann mit dieser Methode nicht nachvollzogen werden.

In Abbildung 5.13 sind die experimentellen Streukurven für drei verschiedenen Drücke mit den entsprechenden simulierten Kurven verglichen. Die beiden zusammengehörigen Kurven sind jeweils versetzt zu den anderen aufgetragen. Als erste Meßkurve ist hier nicht die der evakuierten Probe aufgeführt, da diese, wie oben schon erwähnt, einen von allen anderen Meßkurven im Bereich der Mehrschichtadsorption abweichenden Verlauf zeigt. Einen besseren Vergleich der

Meßkurven bei unterschiedlichem Füllungsgrad liefert die Kurve, die bei einem geringen Gasdruck aufgenommen wurde. Damit wird erreicht, daß man bei allen drei Kurven von dem gleichen *Grundzustand* (einer durch die Adsorption von Stickstoff geglätteten Porenwand) ausgehen kann.

Auch hier kann man den Verlauf der experimentellen Streukurven qualitativ durch die simulierten Kurven beschreiben. Die zunehmende Schichtdicke wird durch den kleiner werdenden Radius der Zylinder r wiedergegeben und die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Peaks verändern sich. Während der erste Peak (bei $q = 0,6 \text{ nm}^{-1}$) in seiner Intensität mehr oder weniger konstant bleibt, nimmt der zweite Peak (bei $q \approx 1,1 \text{ nm}^{-1}$) mit steigendem Druck ab. Bei der Meßkurve

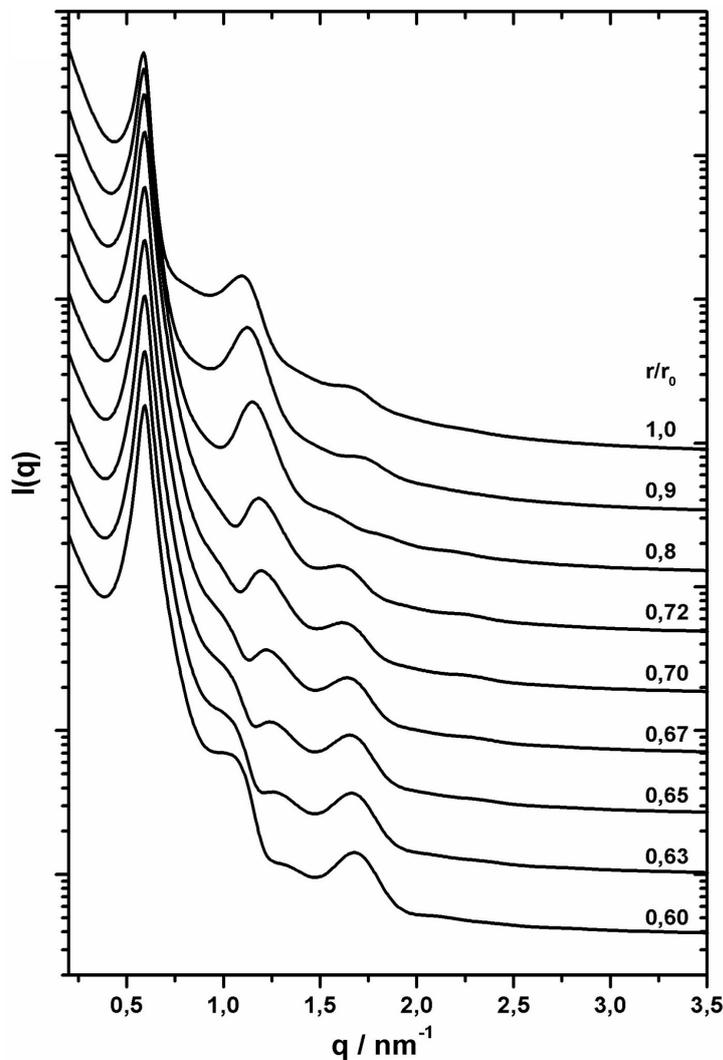


Abbildung 5.12.: Mit dem Rosenfeld-Ansatz berechnete Streukurven von PS-G.

bei $p/p_0 = 0,82$ ist dieser Peak nicht mehr zu erkennen. Die dazugehörige simulierte Kurve zeigt an dieser Position ein Minimum und einen Peak, wenn man aber eine Verschmierung der Peaks bei der Messung annimmt, kann man hier bei den gemessenen Streukurven auch einen monotonen Abfall erwarten. Der dritte Peak (bei $q \approx 1,6 \text{ nm}^{-1}$) ist bei der oberen Kurve schwach zu erkennen, bei einem Druck von $p/p_0 = 0,73$ ist er stark ausgeprägt, bei $p/p_0 = 0,82$ ist er dagegen wieder sehr schwach, während er in der Simulation immer deutlicher hervortritt.

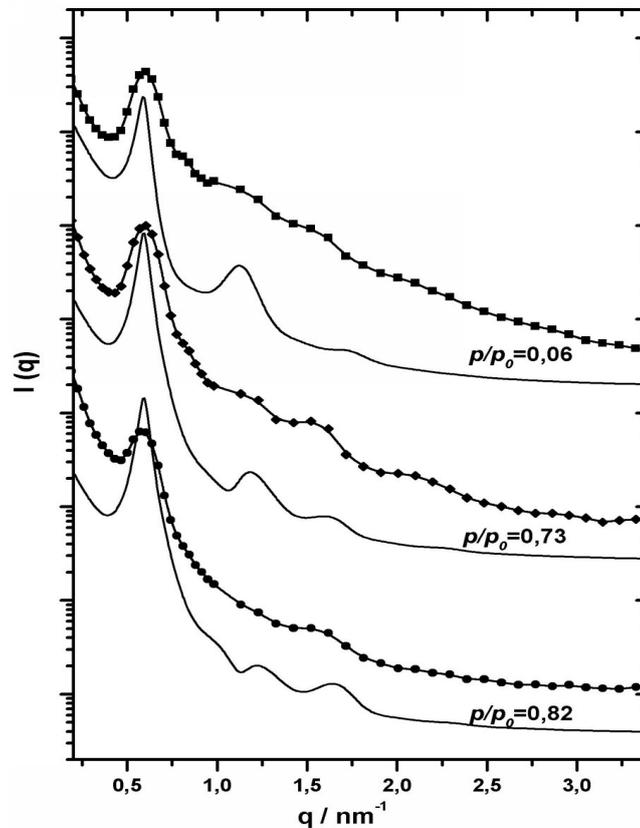


Abbildung 5.13.: In-situ Streukurve für PS-G mit 3 verschiedenen Beladungen mit Stickstoff: Vergleich der gemessenen Streukurven mit Modellkurven nach dem Nahordnungsansatz.

PS-D

Bei dem SBA-15 Material mit einer nominellen Porenweite von 7,8 nm (N_2 -Adsorption) und 7,6 nm (XRD) liegt der Wendepunkt des Adsorptionsastes der Porenkondensationsstufe (Abb. 5.14 a)) bei einem relativen Druck von

$p/p_0 = 0,71$ (550 Torr), der Wendepunkt des Desorptionsastes bei einem relativen Druck von $p/p_0 = 0,64$ (500 Torr). Es wurden Streukurven über einen q -Bereich von $0,03 \text{ nm}^{-1}$ bis $2,8 \text{ nm}^{-1}$ aufgenommen (Abb. 5.14 b)). Diese Kurven zeigen im Bereich kleiner Streuvektoren eine q^{-4} -Abhängigkeit. Im Bereich größerer q -Werte sind ein deutlicher Peak bei $q = 0,66 \text{ nm}^{-1}$ und zwei weitere bei höheren q -Werten ($q = 1,3 \text{ nm}^{-1}$ und $q = 1,8 \text{ nm}^{-1}$) zu erkennen, deren Intensität sich mit der Beladung ändert. Bei Drücken über dem Porenkondensationsdruck ist nur noch der erste Peak mit einer um den Faktor 10 reduzierten Intensität zu erkennen. Im Vergleich zu dem vorher beschriebenen Material ist dieser Peak im gesamten Druckbereich stärker ausgeprägt.

In Abbildung 5.15 ist der Ausschnitt der Streukurven, in dem die Bragg-Peaks der Probe liegen, vergrößert dargestellt. Man kann eine ähnliche Entwicklung der Peaks wie bei der vorhergehenden Probe sehen. Bei sehr geringem Druck bzw. geringer Schichtdicke t des adsorbierten Stickstofffilms ist neben dem (10) Peak nur das (11)/(20) Peak-Paar zu sehen. Mit steigendem Druck und zunehmender Adsorption zeigen auch die (21)/(30) und (22)/(31) Peak-Paare steigende Intensität. Bei der Streukurve bei $p/p_0 = 0,66$ ist das (21)/(30) Peak-Paar sehr

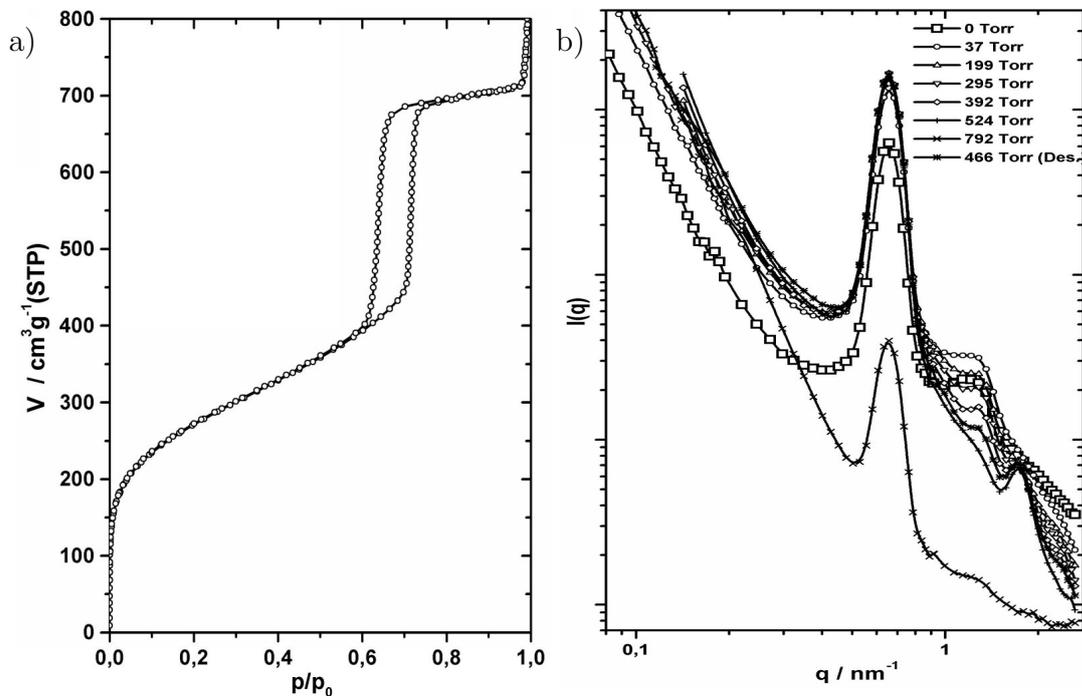


Abbildung 5.14.: a) Stickstoff-Isotherme und b) Streukurven mit ansteigender Stickstoff Beladung der Probe PS-D.

5. In-situ Kleinwinkelstreuung

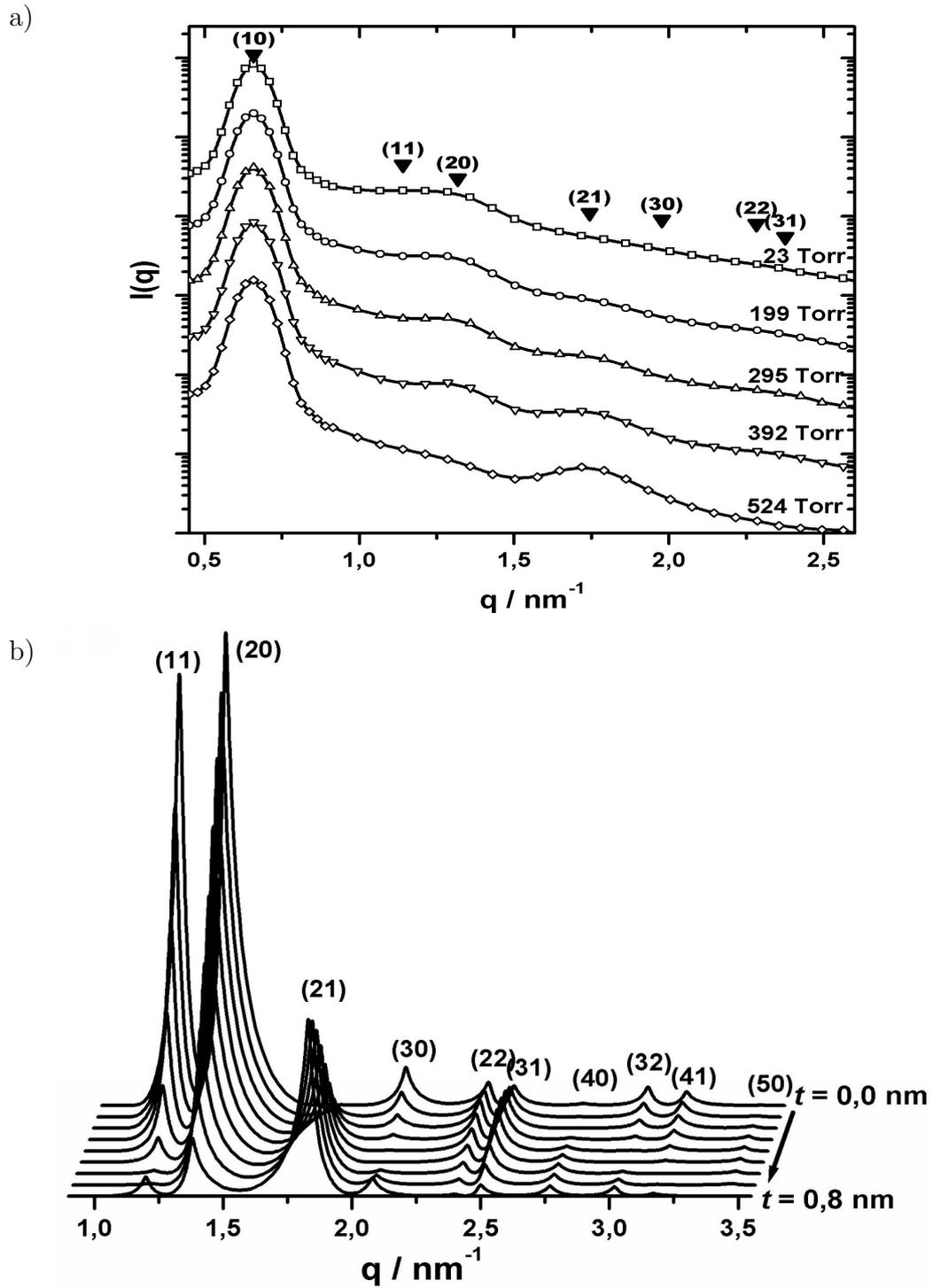


Abbildung 5.15.: Vergleich der a) gemessenen und b) simulierten Streukurven für PS-D.

stark ausgeprägt, während die Intensität des (22)/(31) Peak-Paares wieder abgenommen hat. Die Intensität des (11)/(20) Peak-Paares nimmt mit zunehmender Adsorption stetig ab.

Dieses Verhalten der Meßkurven kann durch die simulierten Kurven des kristallographischen Modells wiedergegeben werden. Die in Abbildung 5.15 b) gezeigten Kurven weisen bei einer Schichtdicke des adsorbierten Stickstofffilms von $t = 0$ sehr hohe Intensitäten des (11)/(20) Peak-Paares auf, die bei $t = 0,8 \text{ nm}$ fast vollständig verschwunden sind. Der (21) Peak erreicht dort seine Maximalintensität und das (22)/(31) Peak-Paar hat sein Maximum durchschritten und nimmt auch wieder ab.

Die für dieses Material (PS-D) berechneten Werte der einzelnen Peak-Intensitäten sind im Anhang in den Tabellen D.6 und D.7 zusammengestellt. Um einen Überblick über die Auswirkungen des Streulängendichteunterschiedes $\Delta\rho$ zwischen dem Wandmaterial und der adsorbierten Schicht zu zeigen, sind in den Tabellen die Peakintensitäten für zwei verschiedene Werte von α aufgelistet. Der Unterschied in den Intensitäten ist sehr gering und hat experimentell gesehen praktisch keine Bedeutung. Je größer $\Delta\rho$ wird, desto mehr werden die Intensitäten der berechneten Peaks gedämpft. Die Lage der Maxima bei der Intensitätsentwicklung der einzelnen Peaks bleibt aber fast gleich.

Auch bei dieser Probe kann das Streuverhalten durch das Rosenfeld-Modell nur grob beschrieben werden. In Abbildung 5.16 sind wieder drei exemplarische Meßkurven bei unterschiedlichen Drücken mit simulierten Kurven verglichen. wegen der Wellenlängenverschmierung ist wiederum nicht zu erwarten, daß man bei einem Vergleich von simulierten und gemessenen Kurven das in den simulierten Kurven auftretende Minimum bei $q = 1,25 \text{ nm}^{-1}$ in den gemessenen Streukurven beobachten kann. Der dritte Peak ist in der simulierten Kurve für $p/p_0 = 0,38$ an der gleichen Position wie in der Meßkurve ($q = 1,75 \text{ nm}^{-1}$), aber in der simulierten Kurve für $p/p_0 = 0,67$ zu einem höheren q-Wert ($q = 1,85 \text{ nm}^{-1}$) verschoben. Dies bedeutet, daß die Entwicklung der Peak-Intensitäten qualitativ richtig beschrieben wird, die Lage der Peaks bei den höheren q-Werten jedoch nicht.

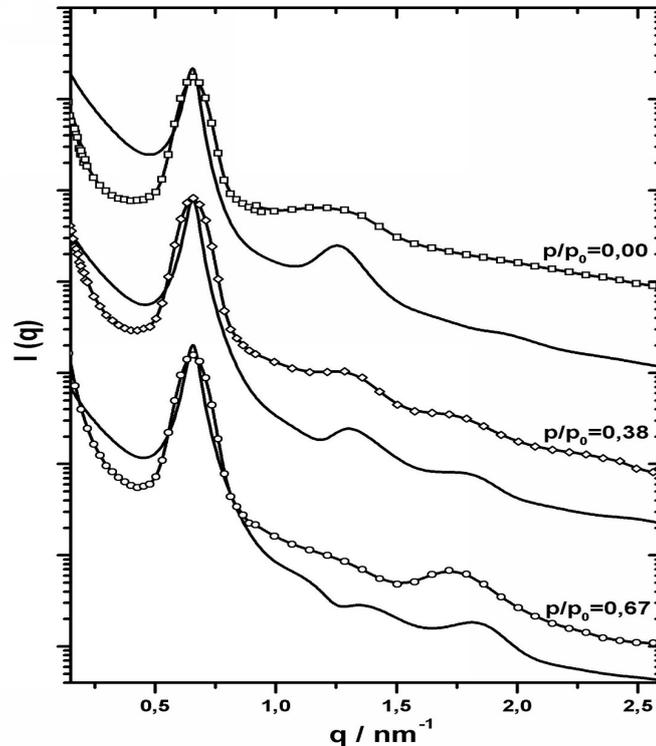


Abbildung 5.16.: Vergleich experimenteller und mit dem Rosenfeld Ansatz berechneter Streukurven für PS-D.

TS-B

Dies ist das SBA-15 Material mit der kleinsten Porenweite und der kleinsten Gitterkonstante ($a_0 = 9,33 \text{ nm}$) in dieser Versuchsreihe. Damit sind alle auftretenden Bragg-Peaks im Vergleich zu den beiden anderen Proben zu höheren q -Werten verschoben und die Peaks höherer Ordnung ((22) Peak und höher), die bei den ersten beiden Probe in den Streukurven schwach zu sehen waren, sind experimentell nicht mehr zugänglich. Der Wert für die Porenweite dieses Materials beträgt $6,8 \text{ nm}$ (N_2 -Adsorption) und $7,2 \text{ nm}$ (XRD).

Die Wendepunkte des Adsorptions- bzw Desorptionsastes der Stickstoffisothermen bei einem relativen Druck von $0,66$ (517 Torr) und $0,59$ (463 Torr) (Abb. 5.17 a)). Die Peaks in den Streukurven (Abb. 5.17 b)) sind hier weniger ausgeprägt, als in den Streukurven der beiden vorangegangenen Materialien. Dies und der leichte Anstieg in der Isothermen vor der Kondensationsstufe (weitere Porenweitenverteilung) deuten auf eine etwas geringere Ordnung der Porenstruktur der Probe hin.

In Abbildung 5.18 a) sind einige Streukurven nach steigendem Stickstoffdruck geordnet aufgetragen. Sie zeigen wieder die Änderung der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Peaks zueinander mit dem Wachsen des adsorbierten Stickstofffilms. Die Streukurve der evakuierten Probe bzw. der Probe bei dem geringsten eingestellten Druck zeigt nur im Bereich der (11) und (20) Peaks Intensität, mit steigendem Druck sinkt die Intensität dieser Peaks und die Intensität im Bereich des (21)/(30) Peak-Paares wächst an.

Die Entwicklung der gemessenen Streukurven kann mit der Berechnung von Intensitäten mit einer zunehmenden adsorbierten Schicht in Übereinstimmung gebracht werden. Abbildung 5.18 b) zeigt die Intensitätsverteilungen bei einer angenommenen Porenweite von 7,2 nm und einer wachsenden t -Schicht von 0 bis 1,1 nm.

Bei der Simulation der Streukurven mit Hilfe des Nahordnungsmodells kann man das Wandern eines Minimums in dem Bereich des zweiten Peaks beobachten, und der dritte Peak wird mit steigender simulierter Schichtdicke (d.h. kleiner werdendem effektivem Porenradius) zu größeren q -Werten verschoben. Die Verschiebung bewirkt auch, daß die Positionen des simulierten Peaks und des Peaks

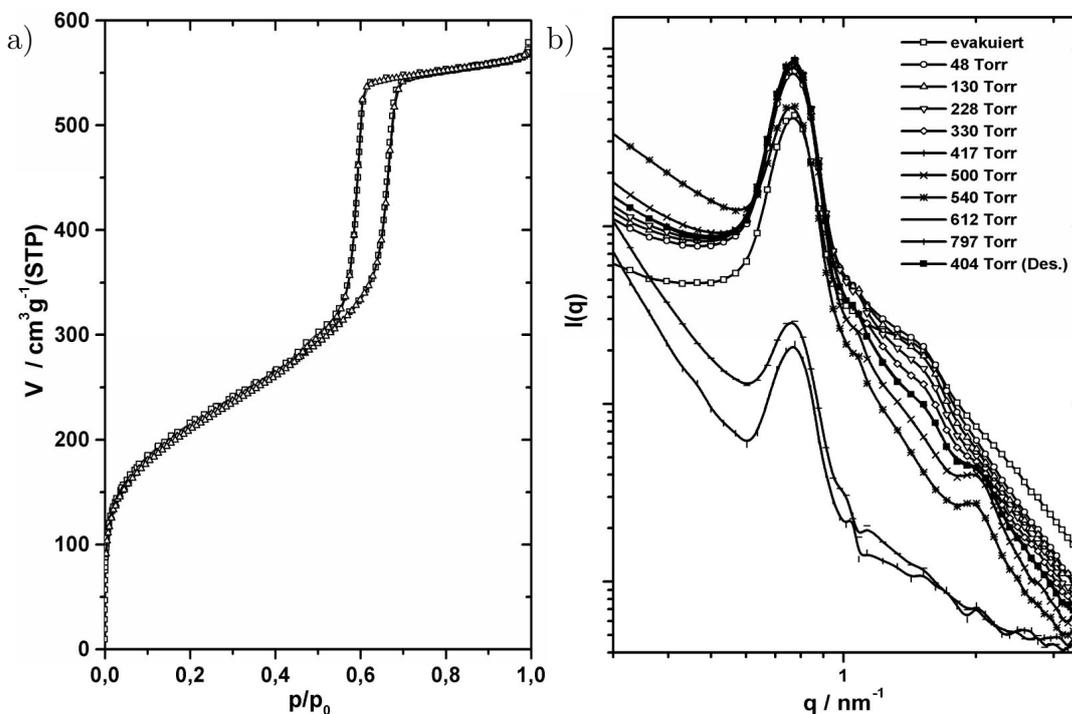
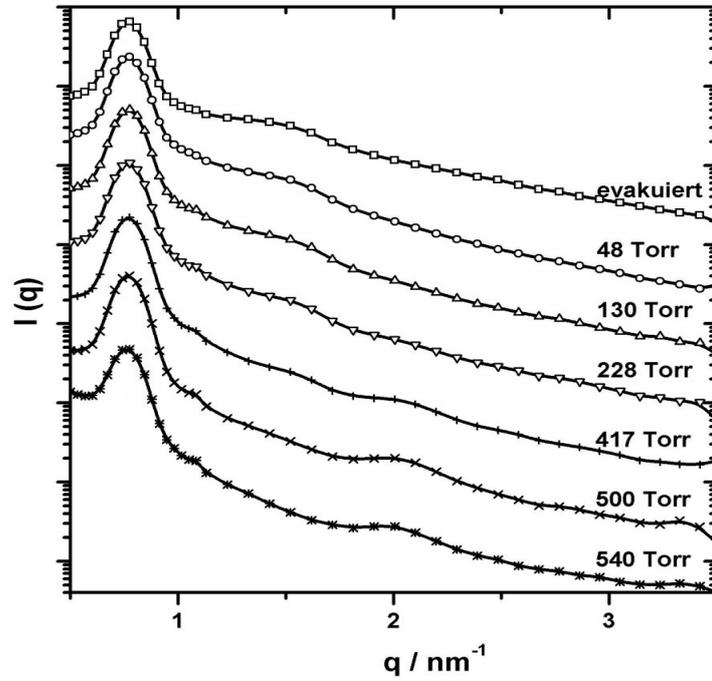


Abbildung 5.17.: a) Stickstoff-Isotherme und b) Streukurven der Probe TS-B.

5. In-situ Kleinwinkelstreuung

a)



b)

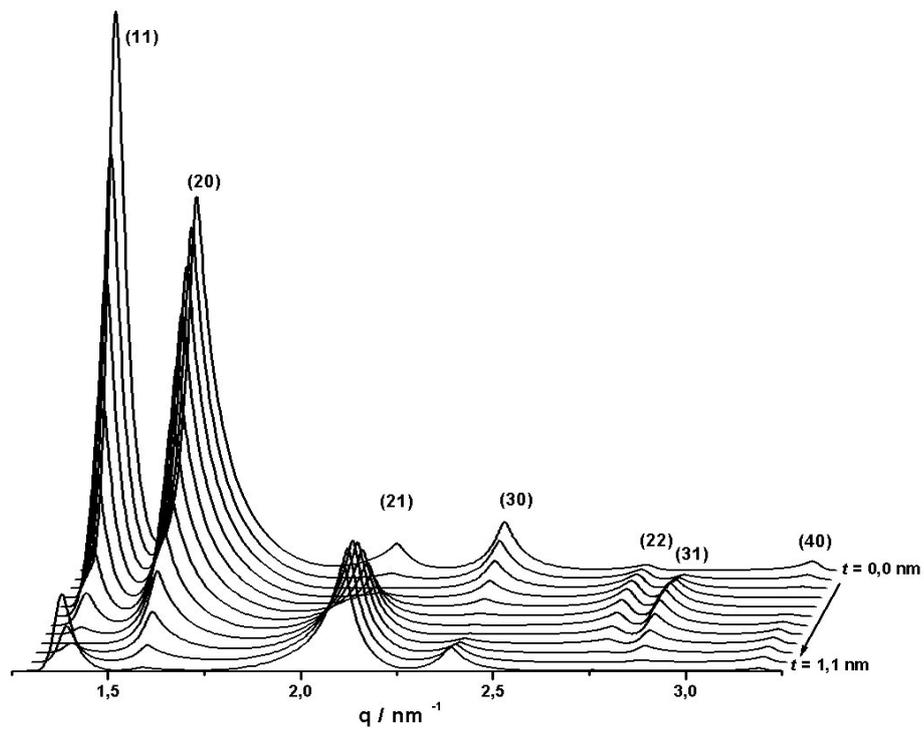


Abbildung 5.18.: a) Experimentelle und b) simulierte Streukurven (Werte von TS-B aus Tabelle D.8).

in der Streukurve in den beiden unteren Kurven der Abbildung 5.19 nicht genau aufeinander fallen. Das deutet auch bei diesem Material darauf hin, daß die gemessenen Streukurven nicht exakt durch das Nahordnungsmodell wiedergegeben werden.

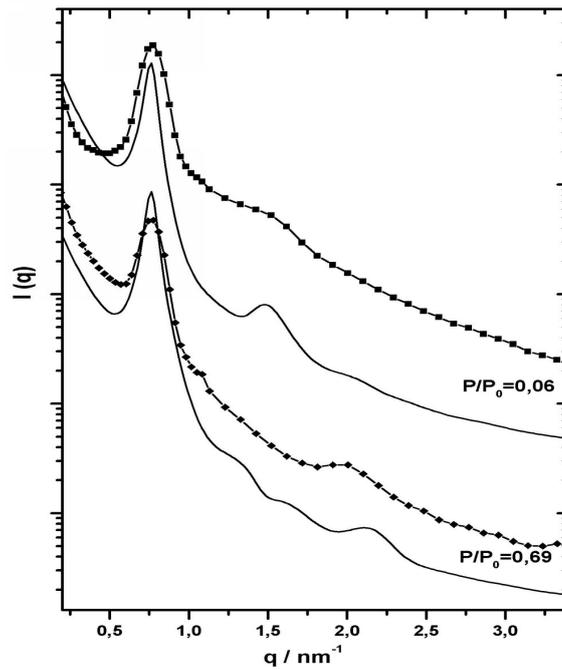


Abbildung 5.19.: Gemessene und mit dem Rosenfeld Ansatz berechnete Streukurven für TS-B.

MCM-41

Neben den drei SBA-15 Materialien sind auch in-situ Untersuchungen zur Stickstoff-Adsorption an zwei MCM-41 Material durchgeführt worden. Schon die in den Streukurven der weiterporigen Probe (BGX18A) auftretenden Peaks (Abb. 5.20 b)) sind wegen der kleineren Porenweite und des geringeren Netzebenenabstandes dieses Materials an die obere Grenze des Meßbereichs verschoben, so daß man nur noch die ersten beiden Peaks, d.h. die ersten drei Bragg-Reflexe ((10), (11) und (20)) beobachten kann. Durch die hohe Ordnung der MCM-41 Materialien und der Verschiebung der Peaks zu höheren q -Werten ist hier aber trotz der Wellenlängenverschmierung der Neutronen von $\Delta\lambda/\lambda = 12\%$ eine Strukturierung des zweiten Peaks, unter dem die (11) und (20) Reflexe des hexagonalen Gitters liegen, zu erkennen.

In Abbildung 5.21 a) ist der für die Auswertung relevante Teil der Streukurven noch einmal deutlicher dargestellt. Im Verlauf der Adsorption nimmt der erste Teil des zweiten Peaks ((11) Reflex) im Verhältnis zum zweiten Teil ((20) Reflex) stärker ab. Ab einem Druck von 220 Torr ist dieser Peak, bestehend aus

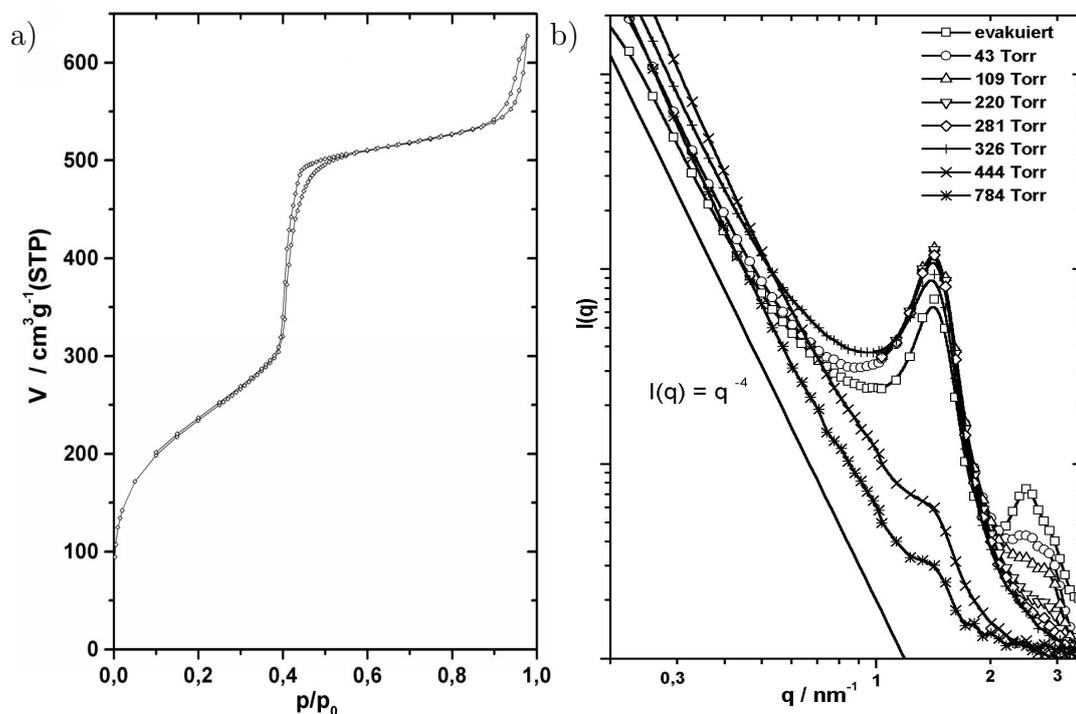


Abbildung 5.20.: a) Stickstoff-Isotherme und b) Streukurven der MCM-41 Probe (BGX18A).

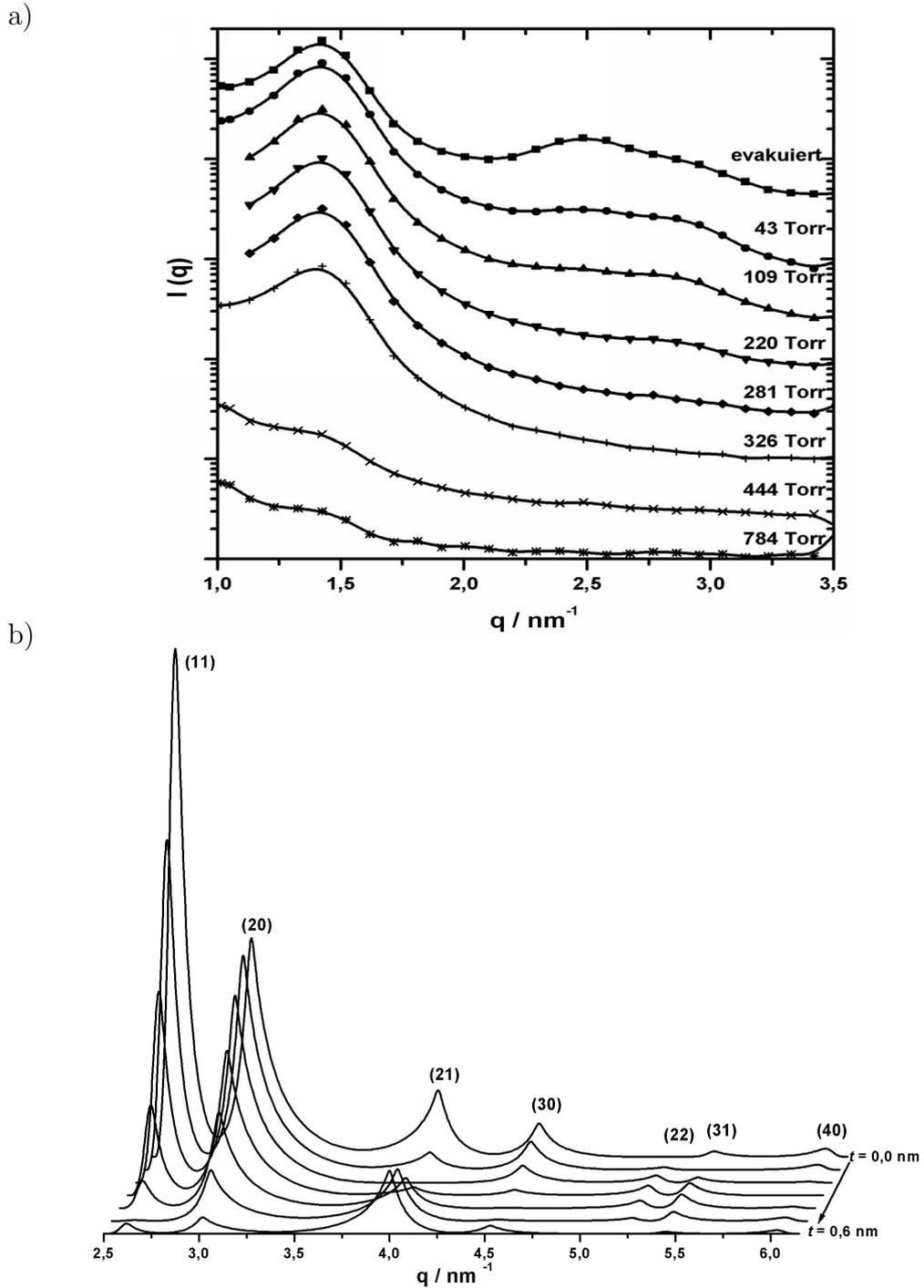


Abbildung 5.21.: a) Experimentelle und b) simulierte Streukurven von BGX18A (Werte aus Tabelle D.9).

(11) und (20) Reflex im Gegensatz zum ersten Peak nur noch sehr schwach zu erkennen und kurz vor Einsetzen der Porenkondensation ist die Intensität gleich Null. Bei einem Vergleich mit den berechneten Intensitäten (Abbildung 5.21 b)) läßt sich aus der Peakform die Dicke t der adsorbierten Stickstoff-Schicht relativ gut abschätzen. Bei dem vollständigen Verschwinden der zweiten Peaks in der gemessenen Streukurve bei 326 Torr erhält man aus der Simulation eine Dicke der t -Schicht von ca. 0,6 nm.

Abbildung 5.22 zeigt die Adsorptionsisotherme und die Streukurven des zweiten MCM-41 Materials (BG16C). Wegen der kleineren Porenweite, des geringeren Netzebenenabstandes und des bei diesem Versuch etwas geringeren Meßbereichs (bis $q = 2,8 \text{ nm}^{-1}$) ist nur noch der erste Peak vollständig zu erkennen. Die Veränderung des zweiten Peaks ist andeutungsweise am Ende der Streukurven zu sehen. Hier kann allerdings nur noch eine Aussage über den Anteil des (11) Peaks gemacht werden und damit ist eine genaue Analyse nicht mehr möglich. Auch bei dieser Probe deutet die Entwicklung der Streukurven im Bereich der hohen q -Werte auf das gleiche Verhalten wie bei den anderen Proben hin.

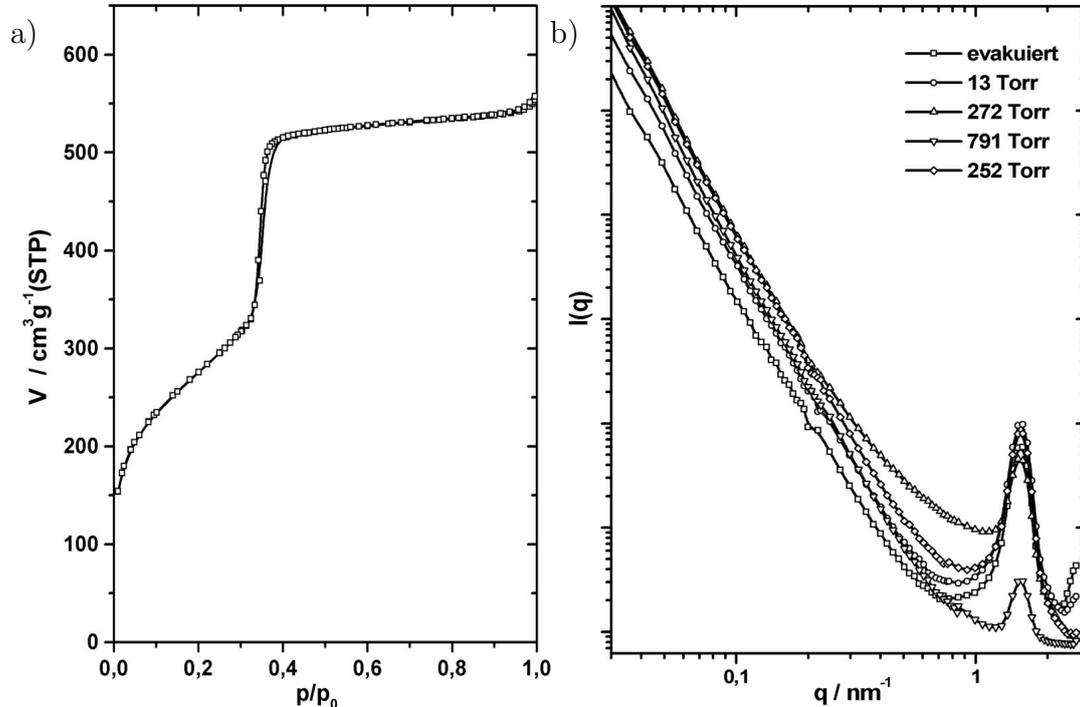


Abbildung 5.22.: a) Stickstoff-Isotherme und b) Streukurven der zweiten MCM-41 Probe (BG16C).

5.3.3. Entwicklung von SAXS-Streukurven bei der Adsorption

Wie am Anfang des Kapitels beschrieben, läßt sich die Methode des *contrast matching* nicht nur bei der Neutronenstreuung, sondern auch bei der Röntgenstreuung anwenden. Die beiden hier gezeigten *in situ* Messungen der Adsorption von Dibrommethan stellen aber nur ein qualitatives Ergebnis dar, da keine Aussagen über den relativen Druck bei den einzelnen Meßkurven gemacht werden können. Des weiteren ist auch davon auszugehen, daß kein Gleichgewichtszustand bei den Messungen herrschte und daß man nicht ausschließen kann, daß der im Strahl liegende Teil des Markröhrchens nicht homogen mit Meßgas befüllt wird.

Trotz dieser enormen Einschränkungen bei den hier gezeigten Messungen, bietet die Röntgenstreuung den großen Vorteil der guten Monochromatisierung der verwendeten Strahlung ($\Delta\lambda/\lambda = 4\%$) und des äußerst einfachen Meßaufbaus gegenüber der Neutronenstreuung. Durch die bessere Auflösung können die gewonnenen Meßkurven zum besseren Verständnis der SANS-Streukurven beitragen.

Abbildung 5.23 zeigt die Adsorption von Dibrommethan in einem mesozellu-

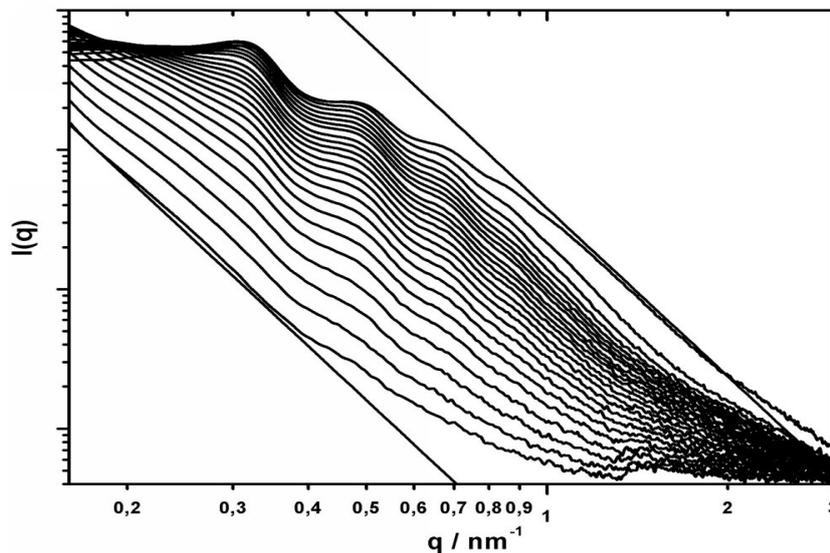


Abbildung 5.23.: Streukurven für eine graduell zunehmende Beladung von einem mesopörosen Material mit kugelförmigen Poren (Porenweite ca. 30 nm) mit CH_2Br_2 . Die oberste Kurve entspricht der evakuierten Probe, die untere der völlig mit CH_2Br_2 gefüllten Probe. Die beiden gestrichelten Geraden stellen die Grenzfälle einer q^{-4} Abhängigkeit dar.

laren Schaum. Es sind die Streukurven für eine graduell steigende Beladung, ausgehend von der vollständig evakuierten Probe bis hin zu den vollständig gefüllten Poren, gezeigt. Das auftretende Muster in den Streukurven ist auf den Strukturfaktor der Kugelporen zurückzuführen. Dieser zeigt, ähnlich wie der Strukturfaktor für Scheiben in einer Ebene (Abb. 5.2), mehrere Maxima und Minima, muß aber hier mit dem dreidimensionalen Percus-Yevick-Ansatz eines Modelles harter Kugeln beschrieben werden.

Die ersten Streukurven nach der beginnenden Adsorption zeigen einen Anstieg der Intensität bei kleinen q -Werten, was darauf zurückzuführen ist, daß die Porosität des Materials bei weit über 50% liegt, und gemäß Gleichung 5.1 eine maximale Intensität bei 50% zu erwarten ist. Mit zunehmender Adsorption des Dibrommethans sinkt die Intensität der Streukurven bis zur vollständigen Füllung der Poren um den Faktor 100. Die beiden Geraden in Abbildung 5.23 re-

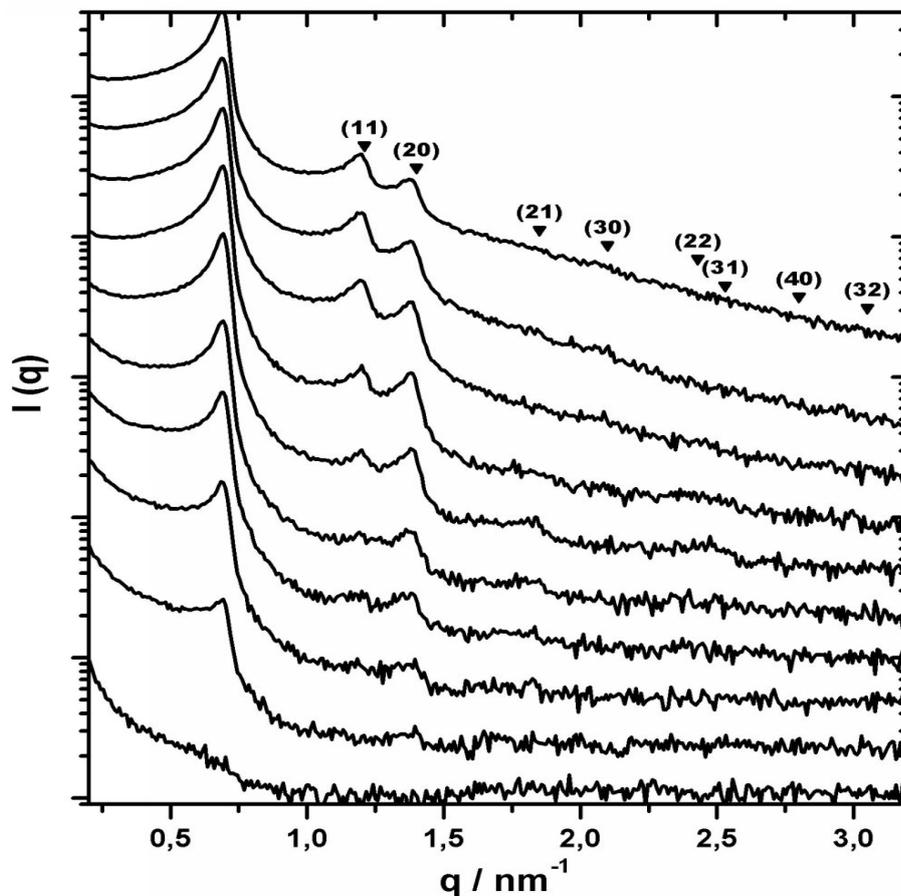


Abbildung 5.24.: Gemessene Entwicklung der Streukurven durch die Adsorption von CH_2Br_2 in PLU-D.

präsentieren eine q^{-4} Abhängigkeit, die nach Porod [Por051] auf die Streuung an Oberflächen in der entsprechenden Größenordnung zurückzuführen ist. Bei leeren Poren ist die Streuung an den inneren Oberflächen der Poren dominant. Daraus folgt, daß die q^{-4} Abhängigkeit bei großen q auftritt, bei vollen Poren erfolgt die Streuung an der Oberfläche der Körner und damit die q^{-4} Abhängigkeit bei kleinen q .

Neben dem mesozellularen Schaum wurde auch die Adsorption von Dibrommethan in SBA-15 untersucht. Auch hier können die einzelnen Streukurven wegen des einfachen Versuchsaufbaus nicht einem bestimmten Gasdruck zugeordnet werden, aber der Verlauf der Streukurven mit zunehmender Adsorption kann sehr gut beobachtet werden. In Abbildung 5.24 sind einige Streukurven beginnend mit der evakuierten Probe bis hin zu der vollständig mit Fluid gefüllten Probe gezeigt. Man kann im Vergleich zu den SANS Messungen die einzelnen Bragg-

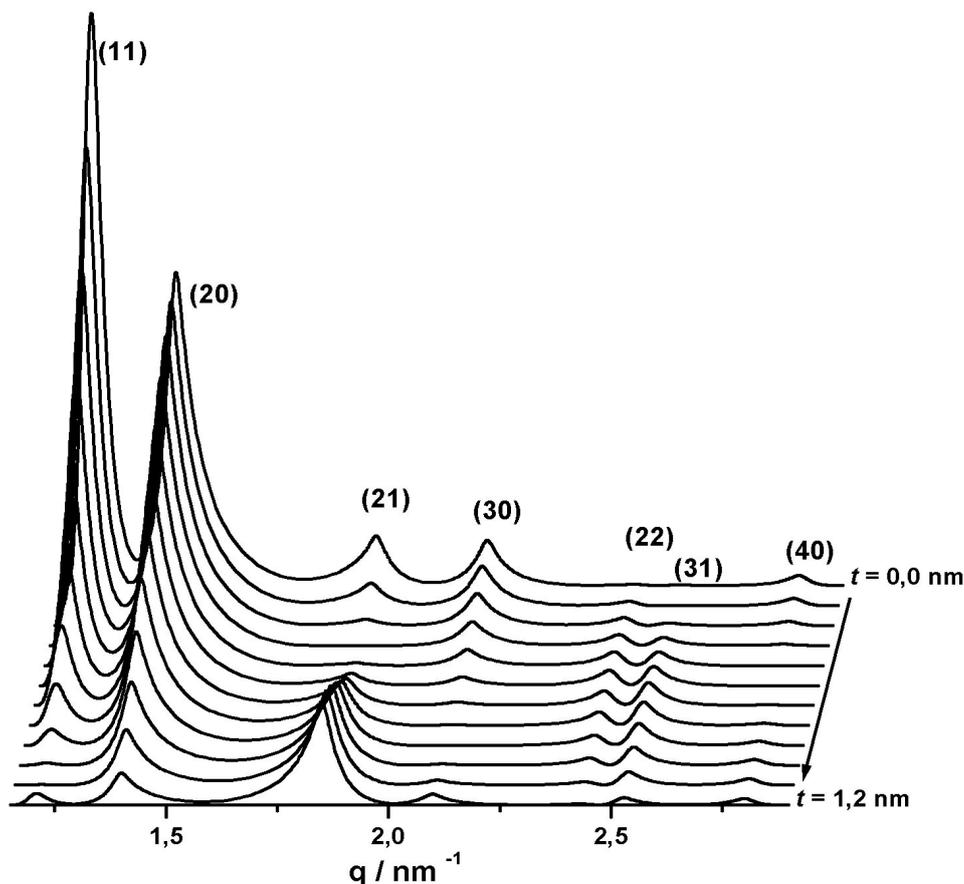


Abbildung 5.25.: Simulierte Entwicklung der Streukurven durch die Annahme eines kleiner werdenden inneren Radius.

Reflexe deutlich getrennt voneinander beobachten und auch das *contrast matching* gelingt bei diesem System deutlich besser. Die Intensität des ersten Bragg-Peaks nimmt bei gefüllten Poren um den Faktor 1000 ab. Ähnlich wie bei den SANS-Messungen zeigt die Streukurve der evakuierten Probe einen anderen Verlauf als alle anderen teilweise gefüllten Streukurven, im Bereich größerer Streuwinkel ist die Intensität der evakuierten Probe vergleichsweise hoch.

Für die Berechnung der Peakintensitäten kann wegen des guten *contrast matching* (die adsorbierte Schicht und das Wandmaterial haben die gleiche Dichte) das einfache 2 Dichte-Modell nach Gleichung 5.11 verwendet werden. Der Verlauf der Intensitäten aus Tabelle D.10 ist in Abbildung 5.25 dargestellt. Im Vergleich zum Experiment zeigen auch hier die Peaks höherer Ordnung eine um einen Exponentialfaktor reduzierte Intensität und können somit nicht genau mit den gemessenen Intensitäten verglichen werden. Die Intensitäten für drei Meßkurven (Abb. 5.26) sind in einer Tabelle zusammengefaßt. Ein Vergleich mit den berechneten Intensitäten aus Tabelle D.10 ergibt für die erste Meßkurve der evakuierten Probe eine Porenweite von ca. 8,4 nm, bei der zweiten Streukurve liegt nach dieser Auswertung eine adsorbierte Schicht von ca. 0,4 nm vor und bei der letzten

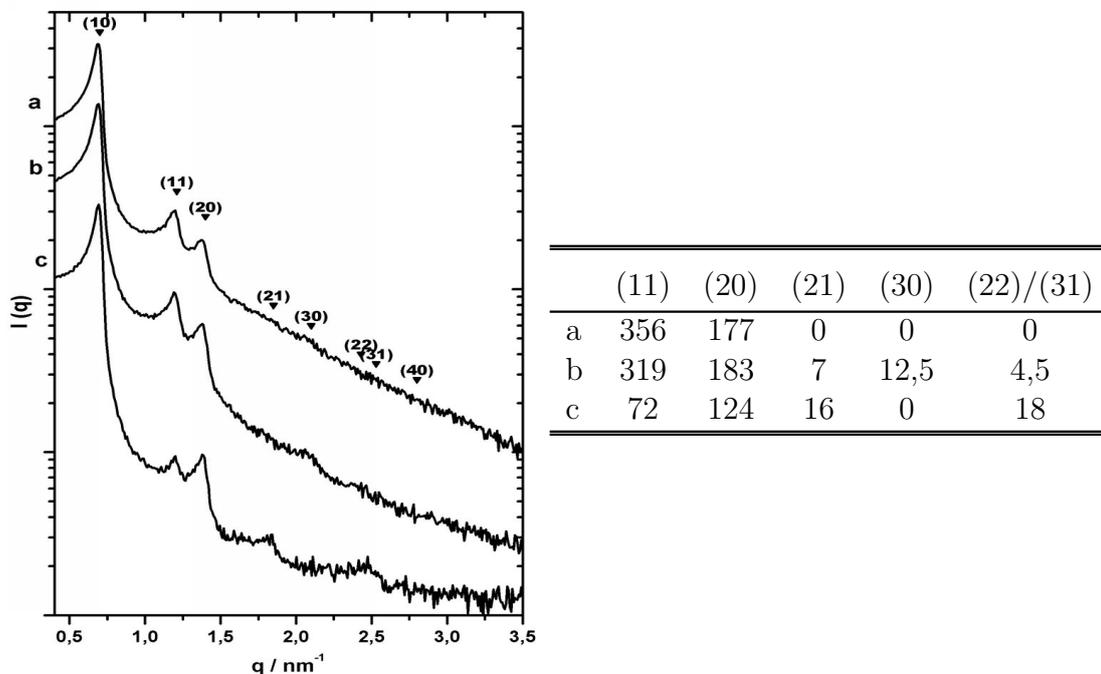


Abbildung 5.26.: Auswahl von drei Meßkurven aus Abbildung 5.24. Gemessene Intensitäten der einzelnen Bragg-Peaks der evakuierten Probe a, und zweier Proben mit steigender Füllung b und c.

Kurve eine adsorbierte Schicht von ca. 0,7 nm. Die so ermittelten Schichtdicken für adsorbierte Filme liegen in dem Bereich, in dem man sie nach den t -Schicht Modellen erwarten würde.

5.4. Diskussion

5.4.1. Anwendbarkeit der verwendeten Auswertemodelle

In Abschnitt 5.3.2 sind zwei Modelle zur Analyse der Kleinwinkelstreudaten aufgezeigt worden. Da die hier betrachteten geordneten mesoporösen Materialien auf der einen Seite kristalline Eigenschaften zeigen, sie aber ursprünglich aus einer mizellaren Lösung hervorgegangen sind, ist es angebracht, beide Modelle für die Auswertung in Betracht zu ziehen.

Die in den Streukurven auftretenden Peaks liegen genau bei den Positionen, die man für die Bragg-Reflexe eines hexagonalen Kristalls erwartet und man kann bei den gemessenen Streukurven zur Gasadsorption in den SBA-15 Materialien bei steigender Beladung eine Variation der Peak-Intensitäten, aber keine Verschiebung der Peak-Positionen beobachten.

Bei den mit dem Rosenfeld-Modell simulierten Kurven tritt durch die Änderung des Formfaktors, die sich aus der Verringerung des Zylinderradius ergibt, eine Verschiebung der Peak-Position höherer Ordnung auf. Der dritte Peak ((21) und (30) Peak-Paar) liegt bei den Simulationen für alle Proben bei etwas zu geringen q -Werten und zeigt somit eine systematische Abweichung. Der vierte Peak in den Streukurven ((22) und (31) Peak-Paar) läßt sich nicht durch dieses Modell simulieren. Des weiteren muß berücksichtigt werden, daß der Strukturfaktor (Abbildung 5.2) bei dieser Art der Simulation konstant gehalten wurde. Genau genommen ist diese Annahme aber nicht zulässig, da mit fortlaufender Adsorption der den Strukturfaktor bestimmende Scheibendurchmesser R abnimmt und damit der Packungsparameter η kleiner wird. Eine korrekte Berücksichtigung dieser Änderung von η hat eine Dämpfung des Strukturfaktors zur Folge und würde die Peaks höherer Ordnung noch stärker schwächen. Dies zeigt, daß dieses Modell die erhaltenen Ergebnisse grundsätzlich nicht exakt wiedergeben kann.

Mit Hilfe des kristallographischen Modells läßt sich die Entwicklung der Streukurven bei steigender Adsorption qualitativ sehr gut beschreiben. Sowohl die

Lage der Peaks in den Streukurven als auch das Verhältnis der Peak-Intensitäten untereinander stimmen gut mit den simulierten Werten überein, einzig die absoluten Intensitäten der Peaks lassen sich durch das einfache Modell einer homogenen adsorbierten Schicht nicht genau wiedergeben. Eine quantitative Übereinstimmung der berechneten Peak-Intensitäten mit den experimentellen Werten ist aber auch nicht zu erwarten, da die Nichtidealität des Kristall-Pulvers nicht berücksichtigt wurde. Weiterhin wurde nicht berücksichtigt, daß sich mit steigender Beladung der Probe mit Stickstoff auch der Anteil an inkohärenter Streuung ändert. Außerdem entspricht das radiale Dichteprofil des adsorbierten Stickstofffilms nicht der im Modell angenommenen Stufenfunktion. Eine weitere Störung geht von der Porenoberfläche aus, die auf atomarer Ebene nicht glatt ist und deren Hydroxyl-Gruppen (teilweise H gegen D getauscht) das Streulängendichteprofil beeinflussen.

Im Hinblick auf die erwähnten Vereinfachungen im gewählten Modell läßt sich feststellen, daß der kristallographische Ansatz die in dieser Arbeit durchgeführten Streuexperimente gut beschreibt. Der Nahordnungs-Ansatz kann das beobachtete Verhalten der Streukurven grob wiedergeben, zeigt aber bei der genauen Betrachtung erhebliche Schwächen. Insbesondere ist festzustellen, daß die Peak-Positionen, die von dem Strukturfaktor bestimmt werden, nicht genau denen der Streukurven entsprechen. Die Schwächen dieser Beschreibung würden noch deutlicher werden, wenn die Wellenlängen-Verschmierung der experimentellen Streukurven herausgerechnet würde. Andererseits kann dieses Modell grundsätzlich auch zur Beschreibung der Gasadsorption in ungeordneten mesopörosen Materialien herangezogen werden [Smar01], wo der kristallographische Ansatz prinzipiell versagt. Vor allem aus diesem Grund wurde die Leistungsfähigkeit dieses Ansatzes hier in die Betrachtung einbezogen.

5.4.2. Bestimmung der t -Schichtdicken

Kristallographischer Ansatz

Durch einen Vergleich der gemessenen Streukurven mit den simulierten Intensitätsverteilungen der Peaks kann die Dicke der adsorbierten Schicht (t -Schicht) als Funktion des Gasdrucks ermittelt werden. Die so erhaltenen Werte der t -Schichtdicken der untersuchten Proben sind in Tabelle 5.5 zusammengefaßt. Ein Vergleich mit den in der Literatur verwendeten Modellen zur Beschreibung der t -Schicht ist in Abbildung 5.27 für eine Probe (PS-G) dargestellt. Die beiden eingezeichneten Kurven entsprechen der Gleichung von Halsey- [Doll64] bzw. der Harkins-Jura-Gleichung [Hark43a,b], die eine obere und untere Grenze der üblichen Modelle darstellen. Der Verlauf der t -Schichtdicke mit steigendem Druck entspricht genau dem theoretisch vorhergesagten Verhalten. Die aus der Simulation der Streukurven ermittelte t -Schichtdicke liegt durchweg um weniger als 0,2 nm über den durch die Halsey-Gleichung gegebenen Werten. Die in dieser Abbildung eingezeichneten Fehlerbalken berücksichtigen die Unsicherheit der für die Simulation verwendeten Porenweite des Materials und die Unsicherheit bei der genauen Zuordnung der Streukurve zu einer Schichtdicke. Würde man die bei

Tabelle 5.5.: Werte für Porenweite und t -Schichten aus Streuexperimenten: w (XRD): Porenweite aus der Intensitätsverteilung der Röntgen-Peaks; t -Schichtdicke: adsorbierter Flüssigkeitsfilm aus dem Vergleich mit den simulierten Kurven; a_0 : Abstand der Porenmittelpunkte (Elementarzellenlänge).

Probe	p / Torr	p/p_0	t / nm	Probe	p / Torr	p/p_0	t / nm
BGX18A	326	0,41	0,6	PS-D	524	0,66	0,7
$a_0 = 4,92 \text{ nm}$	280	0,35	0,5	$a_0 = 10,74 \text{ nm}$	392	0,50	0,5
$w = 4,0 \text{ nm}$	220	0,28	0,4	$w = 7,6 \text{ nm}$	295	0,37	0,4
	109	0,14	0,15		199	0,25	0,3
	43	0,05	0,1		37	0,05	0,1
TS-B	540	0,68	1,0	PS-G	616	0,77	1,3
$a_0 = 9,33 \text{ nm}$	500	0,63	0,9	$a_0 = 12,27 \text{ nm}$	570	0,71	1,1
$w = 7,2 \text{ nm}$	417	0,53	0,7	$w = 9,8 \text{ nm}$	377	0,47	0,9
	228	0,29	0,5		250	0,31	0,75
	130	0,16	0,4		148	0,19	0,7
	48	0,06	0,3		46	0,06	0,65

der Simulation verwendete Porenweite um 0,1 bis 0,2 nm verringern, so würden die ermittelten t -Schichtdicken genau zwischen den beiden theoretischen Kurven liegen.

In Abbildung 5.28 sind die ermittelten Werte der t -Schichtdicke für sämtliche Proben aufgetragen. Bei allen Proben zeigt sich eine ähnliche Abhängigkeit der Filmdicke vom Gasdruck, allerdings sind die Absolutwerte gegeneinander versetzt. Da zu erwarten ist, daß die Abhängigkeit der t -Schichtdicke bei den nur hinsichtlich der Porenweite unterschiedlichen Materialien gleich sein sollten, liegt es nahe, die unterschiedlichen Absolutwerte in Abbildung 5.28 auf eine falsche Wahl der Porenweite der Materialien zurückzuführen. Tatsächlich lassen sich die Kurven für die drei SBA-15 Materialien praktisch zur Deckung bringen, wenn man für die Porenweite einen leicht korrigierten Wert einsetzt. Diese korrigierten Porenweiten ergeben sich aus dem Muster aller Streukurven innerhalb des Bereiches der Schicht-Adsorption mit dem Muster der simulierten Streukurven und sind nicht nur aus der Analyse einer einzigen Streukurve bestimmt, wie es in Abschnitt 5.3.1 gezeigt wurde.

Neben den üblichen t -Schichtmodellen, die für die Beschreibung der Adsorption in mesoporösen Materialien nichtporöse Referenzmaterialien verwenden

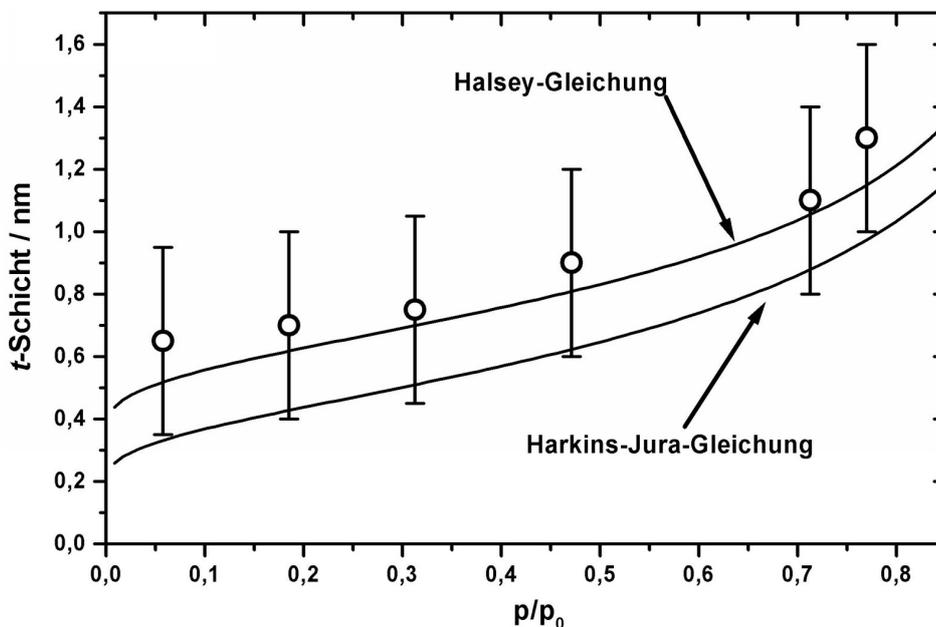


Abbildung 5.27.: Werte der ermittelten t -Schichtdicke für PS-G im Vergleich zu theoretischen Kurven von Halsey bzw. Harkins-Jura.

[Kruk97], gibt es auch eine Beschreibung von Broekhoff und de Boer [Broe67], welche die Krümmung der Porenoberfläche bei der Schichtadsorption mit berücksichtigt. Mit diesem Modell erhält man eine theoretische Schichtdicke, die speziell im Druckbereich vor der Porenkondensation stark anwächst. Die Entwicklung der Gleichgewichts-Schichtdicke nach diesem Modell ist in Abbildung 5.29 für unterschiedliche Porenradien dargestellt. Die hierzu benötigten Daten wurden aus [Broe67] genommen. In der Arbeit von Broekhoff et al. ist auch eine formale Schichtdicke angegeben, die bis kurz vor der Porenkondensation weitgehend wie die Harkins-Jura Gleichung verläuft (untere gestrichelte Kurve).

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen an den SBA-15 Materialien bestätigen das Modell von Broekhoff und de Boer nicht. Die Kurven aller drei Materialien verlaufen im Rahmen der Meßgenauigkeit parallel und zeigen somit keinen Einfluß der Porenweite auf die t -Schichtdicke. Die Kurve für das engerporige MCM-41 Material zeigt allerdings einen deutlich steileren Anstieg der t -Schicht im Vergleich zu den weiterporigen Proben. Wenn der hier gefundene steilere Anstieg auf den Einfluß der Porenweite zurückzuführen ist, spielt der von Broekhoff und de Boer vermutete Krümmungseffekt der Porenwand aber nur für kleine Porenweiten eine merkbare Rolle.

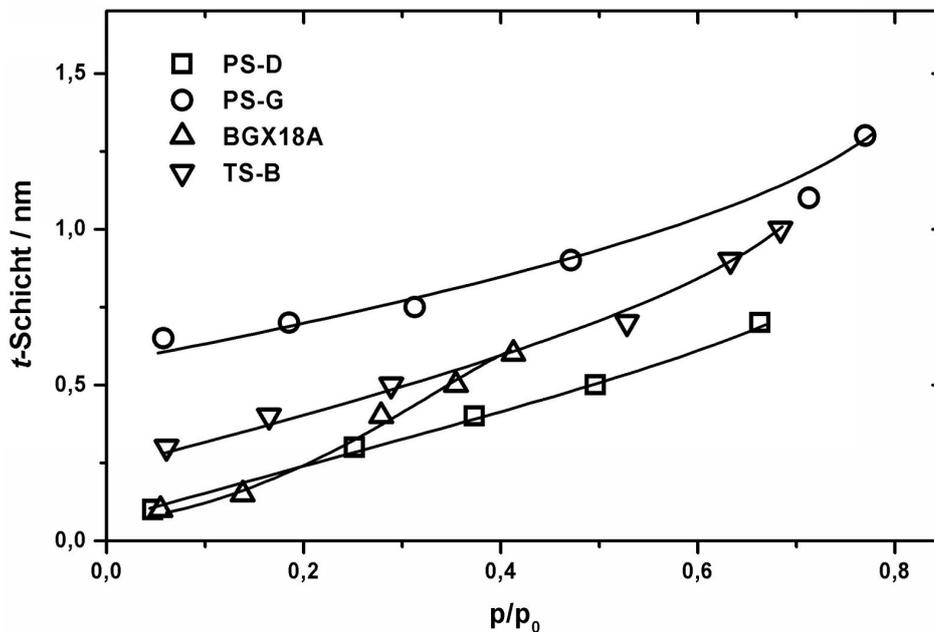


Abbildung 5.28.: t -Schichtdicken aus den Vergleichen von Streukurven und Simulationen für alle Proben.

5. In-situ Kleinwinkelstreuung

Ein anderer Effekt, der auf den Einfluß der t -Schicht zurückgeführt werden könnte, ist das Verhalten der Streukurven kurz vor der Kondensationsstufe. Die entsprechenden Streukurven zeigen im Bereich hoher q -Werte meist nicht mehr deutlich ausgeprägte Peaks, wie man sie nach der Simulation erwarten würde. Schon der erste Peak hat eine etwas geringere Intensität, jedoch ist die Streuintensität im Bereich vor dem ersten Peak deutlich erhöht. Besonders stark ausgeprägt ist dieser Effekt bei den beiden Proben TS-B und BG16C. Dies könnte auf eine Veränderung des Dichteprofiles des adsorbierten Filmes vor der Porenkondensation hindeuten. In diesem Falle wäre das hier zugrunde gelegte einfache Kastenprofil zur Beschreibung nicht mehr ausreichend. Eine andere mögliche Erklärung für das beobachtete Verhalten wäre die Auffüllung von einigen engeren Poren vor dem Einsetzen der Porenkondensation in allen anderen Poren. Hierdurch würde die Fernordnung in dem Material gestört, was zu einer Verbreiterung und Abschwächung der Bragg-Peaks führen sollte.

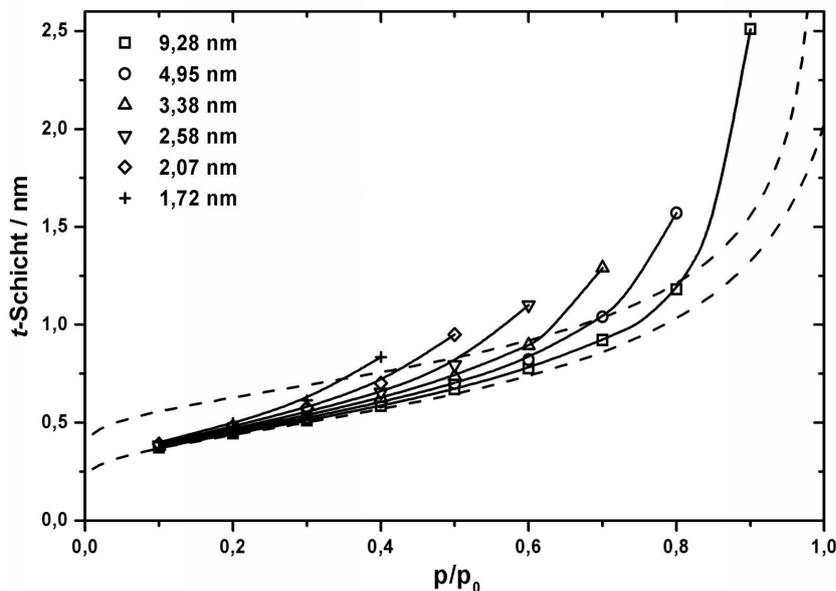


Abbildung 5.29.: Gleichgewichts- t -Schicht nach der Beschreibung von Broekhoff und de Boer [Broe67]. Als gestrichelte Linie sind zum Vergleich wieder der Verlauf der t -Schicht nach der Halsey- und der Harkins-Jura-Gleichung eingezeichnet.

Nahordnungs-Ansatz

Alle Parameter für die Simulation der SANS-Streukurven mit dem Nahordnungs-Ansatzes sind in Tabelle 5.6 zusammengefaßt. Die nach der Probenbezeichnung folgende Spalte gibt den Abstand der Porenmittelpunkte a_0 aus der Röntgendiffraktion und die Parameter für den Strukturfaktor nach Rosenfeld (R , η und σ), die bei der Simulation der Schichtdicke nicht mehr verändert werden, an. In den nächsten drei Spalten sind Werte für die Porenweite des Materials angegeben, wobei die Porenweite aus den simulierten Kurven mit der Porenweite aus den Modellen von Dollimore & Heal [Doll73] und Broekhoff de Boer [Broe67] verglichen wird. Dabei entspricht die simulierte Porenweite dem Querschnittsradius r , der in den Formfaktor der Zylinder eingeht (siehe Gl. 5.4). In der folgenden Spalte der Tabelle ist der relative Druck angegeben, für den die Schichtdicke des adsorbierten Stickstoffs nach Dollimore & Heal (D&H) bzw. Barret, Joyna und Halenda (BJH) [Barr51] berechnet wurden. Diese Werte können mit den aus der Simulation der Streukurven erhaltenen Schichtdicken verglichen werden. Die beiden Modelle zur Bestimmung der Porenweite aus der Stickstoff-Isotherme wurden

Tabelle 5.6.: Zusammenstellung der Ergebnisse des Nahordnungs-Ansatzes: d : Porenweite; t -Schicht: adsorbierter Flüssigkeitsfilm; σ : Unschärfe der Zylinderdurchmesser (Porenweitenverteilung); η : Packungsdichte der Scheiben; R_{Ro} : Radius der Scheiben aus dem Rosenfeldansatz; a_0 : Abstand der Porenmittelpunkte. Einzelheiten siehe Text.

Probe		d / nm			p/p_0	t-Schicht / nm		
		D&H	BdB	Sim		D&H	BJH	Sim
TS-B	$a_0 = 9,3 \text{ nm}$	6,7	5,9	6,8				
	$R_{Ro} = 4,2 \text{ nm}$				0,06	0,52	0,34	0,34
	$\eta = 0,70$				0,29	0,69	0,50	0,51
	$\sigma = 0,6$				0,69	1,03	0,85	0,85
PS-D	$a_0 = 10,7 \text{ nm}$	7,8	6,8	7,8				
	$R_{Ro} = 4,9 \text{ nm}$				0,00	0,00	0,00	0,00
	$\eta = 0,71$				0,38	0,74	0,55	0,59
	$\sigma = 0,6$				0,67	1,00	0,82	0,86
PS-G	$a_0 = 12,3 \text{ nm}$	11,7	10	10,2				
	$R_{Ro} = 5,4 \text{ nm}$				0,00	0,00	0,00	0,00
	$\eta = 0,72$				0,06	0,52	0,33	0,51
	$\sigma = 0,9$				0,73	1,08	0,91	1,43
					0,83	1,28	1,09	1,68

als Vergleich mit in die Tabelle aufgenommen, da das Modell von Dollimore & Heal eine maximale und das Modell von Barret, Joyna und Halenda eine minimale t -Schicht aller Modelle liefert (siehe Abb. 2.4.1). Die simulierten Schichtdicken der letzten Spalte ergeben sich aus einer Verringerung des Radius im Formfaktor der Zylinder (Gl. 5.4) um die entsprechende Schicht.

Die nach Dollimore & Heal und der Annahme eines sphärischen Meniskus des Porenfluides aus dem Adsorptionsast der Stickstoff-Isothermen bestimmten Porenweiten stimmen für die Materialien TS-B und PS-D mit denen der Simulation überein. Für das Material PS-G liefert die Simulation dagegen einen um ca. 1,5 nm kleineren Wert. Vergleicht man außerdem die aus der Simulation ermittelten Schichtdicken mit den theoretischen Schichtdicken aus den Adsorptionsmodellen (Abb. 5.30), erhält man für die ersten beiden Materialien (TS-B und PS-D) eine sehr gute Übereinstimmung mit der Harkins-Jura Gleichung (BJH-Modell), bei der letzteren Substanz (PS-G) dagegen etwas zu große Schichtdicken. Dies kann auch im Rahmen des Nahordnungs-Modells durch die Vorgabe eines zu großen Wertes der Porenweite verursacht sein. Würde man z.B. statt der verwendeten 10,2 nm eine Porenweite von 9,8 nm annehmen, so würde sich die t -Schichtdicke um 0,2 nm verringern und im Bereich der von den Modellen vorhergesagten Dicke liegen.

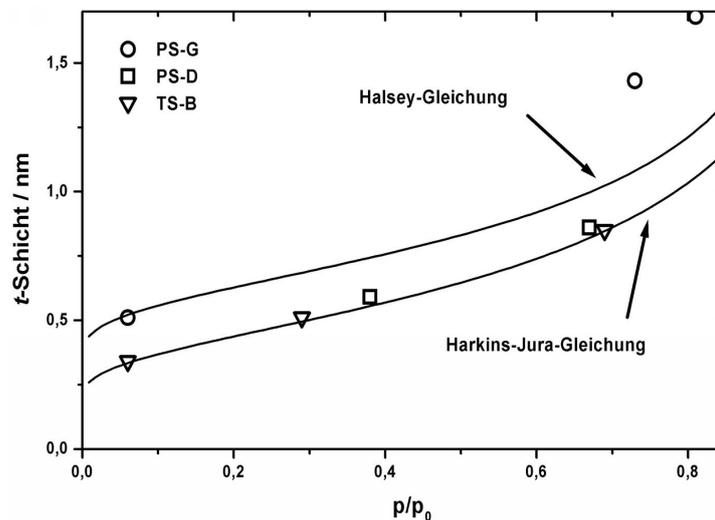


Abbildung 5.30.: t -Schicht aus der Rosenfeld-Simulation im Vergleich mit der t -Schicht aus zwei Adsorptionsmodellen.

5.4.3. Die Gültigkeit der Kelvin-Gleichung

Die Kelvin-Gleichung, welche die Veränderung des Dampfdrucks eines Flüssigkeitstropfens bei gekrümmter Oberfläche beschreibt, wurde 1870 von W.T. Thomson (dem späteren Lord Kelvin) veröffentlicht. Die Gleichung beschreibt sowohl die Erhöhung des Dampfdrucks kleiner Tröpfchen, wie auch die Erniedrigung des Dampfdrucks von Flüssigkeiten in engen Kapillaren im Fall der Benetzung der Porenwand durch die Flüssigkeit. Die Gleichung beruht auf einer rein thermodynamischen Betrachtung und ist daher streng genommen nur auf Tröpfchen bzw. Kapillaren makroskopischer Größe anwendbar. Seit Anfang des 20. Jahrhunderts wurde diese Gleichung dann auch für die Charakterisierung von mesoporösen Materialien verwendet (z.B. [Fost32,Coha44]). Dabei wurden die Poren als ideale Zylinder angenommen, an deren Wand ein Flüssigkeitsfilm adsorbiert ist, und in denen der Meniskus zwischen flüssiger Phase und Gasphase in den Poren durch den Kelvin-Radius r_K gegeben ist. Im Lauf der Zeit, angefangen bei Barret, Joy-na und Hallender [Barr51], über Dollimore und Heal [Doll64], Broekhoff und de Boer [Broe67] und in den neuesten Arbeiten zu diesem Thema durch Kruk und

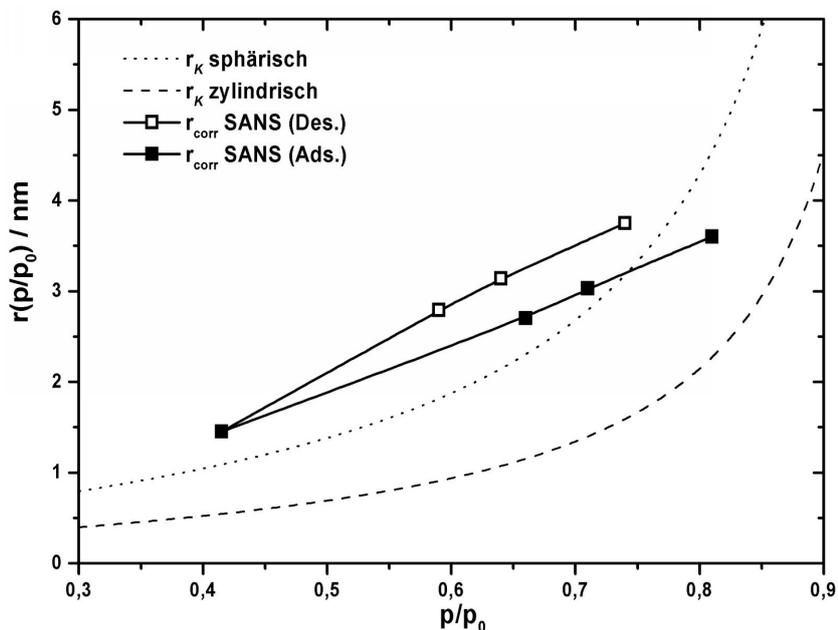


Abbildung 5.31.: Die bei den SANS-Messungen gefundenen korrigierten Werte des Kelvin-Radius in Abhängigkeit vom relativen Druck (siehe auch Tabelle 5.7) im Vergleich zu den theoretischen Werten aus der Kelvin-Gleichung für einen zylindrischen und einen sphärischen Radius.

Jaroniec [Kruk97a], wurde versucht, diese Gleichung an die jeweils besten experimentellen Daten anzupassen, die meist durch neue Materialien zugänglich wurden.

Der in diesem Kapitel beschriebene Weg zur Ermittlung der Porenweite folgt nicht dieser Theorie und basiert auf der Analyse von Streukurven. In Abbildung 5.31 sind die erhaltenen inneren Porenradien, d.h. die Differenz von dem Porenradius und der bei dem entsprechenden Druck gefundenen t -Schicht gegen den relativen Druck p/p_0 aufgetragen und mit den Werten des Kelvin-Radius, wie er sich aus der Kelvin-Gleichung (Gl. 2.2) ergibt, verglichen. Die punktierte Linie entspricht dabei der Kelvin Gleichung für einen sphärischen Radius, wie er in der klassischen Vorstellung bei der Desorption vorliegt; die gestrichelte Linie entspricht der Annahme eines zylindrischen Radius, der dem Zustand bei der Adsorption zugeschrieben wird.

Wie man in der Abbildung sehen kann, entsprechen die nach dem neuen Verfahren erhaltenen Verläufe des Adsorptions- und Desorptionsastes nicht der Kelvin-Gleichung für einen sphärischen oder zylindrischen Radius. Bei niedrigen relativen Drücken sind die gefundenen Werte des inneren Radius größer als sie von der Kelvin-Gleichung vorhergesagt werden. Es fällt auf, daß im zugänglichen Porenweitenbereich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen relativem Druck der Porenkondensation und der Porenweite besteht. Es ist aber zu erwarten, daß bei höheren relativen Drücken auch bei der in dieser Arbeit gefundenen Abhängigkeit eine Krümmung der Kurve, ähnlich wie bei der Kelvin-Gleichung auftritt, und in die Kelvin-Gleichung übergeht, da diese für makroskopische Systeme gültig ist.

Damit stellt sich die Frage, bis zu welcher minimalen Porenweite die Kelvin-Gleichung gültig ist. In der Literatur wurden für diese untere Grenze Werte zwischen 4 nm [Take97] und 8 nm [Fish81,Mors89] angegeben. Wenn man das im vorangegangenen Abschnitt diskutierte Verhalten der Streukurven direkt vor der Porenkondensation in Betracht zieht, kann man nicht ausschließen, daß durch eine Veränderung im Dichteprofil der adsorbierten Schicht (wie in Abbildung 5.32 angedeutet) an dem Punkt der Porenkondensation, der innere Radius so weit verkleinert wird, daß dieser doch der Kelvin-Gleichung entspricht.

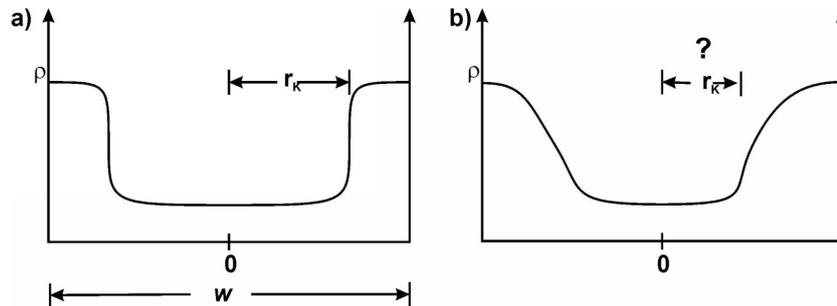


Abbildung 5.32.: Mögliche Dichteprofile des Stickstoffs in einer Pore kurz vor der Porenkondensation. a) Stufenprofil mit klar definiertem Kelvin-Radius; b) durch z.B. Modulation des adsorbierten Filmes auftretendes kontinuierliches Profil.

5.4.4. Korrigierte Porenweiten

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, daß sich die Porenweite mit Hilfe der Kelvin-Gleichung nicht ohne zusätzliche Annahmen bestimmen läßt. Um eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erlangen, wurde vielfach versucht, das einfache Modell durch spezielle Ansätze der t -Schichtdicke [Broe67] oder durch Addition eines Korrekturterms zur t -Schicht [Kruk97] zu verbessern. In Tabelle 5.7 sind die Werte für die Porenweiten der Materialien, die mit verschiedenen Modellen aus der Literatur bestimmt wurden, mit den Porenweiten aus der hier entwickelten Methode zusammengefaßt. Man sieht, daß für die beiden Proben BGX18A und TS-B die Werte der Porenweite wie sie in dieser Arbeit gefunden wurden, exakt mit den Werten übereinstimmen, die nach dem Modell von Kruk et al. ermittelt wurden. Für die Proben PS-D und PS-G gibt es dagegen Abweichungen zwischen beiden Verfahren, die mit steigender Porenweite größer werden. Hier muß man allerdings in Betracht ziehen, daß Kruk et al. die Abhängigkeit des relativen Druckes der Porenkondensation mit einem geome-

Tabelle 5.7.: Korrigierte Porenweiten und Vergleich mit aktuellen Modellen zur Bestimmung der Porenweite: w_{corr} : Porenweite aus der Intensitätsverteilung der Röntgenpeaks; t -Schicht: adsorbierter Flüssigkeitsfilm; a_0 : Abstand der Porenmittelpunkte.

Probe	a_0 / nm	w_{corr} / nm	$w_{D\&H}$ / nm	w_{BdB} / nm	w_{Kruk} / nm	$p/p_0(Ads)$	$p/p_0(Des)$
BGX18A	4,92	4,2	3,7	3,5	4,2	0,415	0,415
TS-B	9,33	7,2	6,7	5,9	7,2	0,66	0,59
PS-D	10,74	8,0	7,8	6,8	8,3	0,71	0,64
PS-G	12,27	9,5	11,7	10,0	12,1	0,81	0,74

trischen Ansatz (siehe auch Kapitel 2.4.1) kalibriert haben, der auf einem Satz von MCM-41 Materialien mit einer Porenweite bis maximal 6,5 nm beruhte. Das heißt, daß ihr Modell zur Bestimmung der Porenweite genau genommen nur bis 6,5 nm gültig ist. Innerhalb dieses Bereiches stimmen die hier gewonnenen Ergebnisse mit denen von Kruk et al. überein. Festzuhalten ist bei der Methode von Kruk et al., daß dies ein rein empirischer Versuch ist, die Porenweite eines Materials aus dem Adsorptionsast der Isothermen zu bestimmen, der zwar von der Kelvin-Gleichung und einer adsorbierten Schicht ausgeht, aber eine physikalisch nicht erklärbare Korrektur der Filmdicke von 0,3 nm enthält.

In Abbildung 5.33 sind die korrigierten Porenweiten der vier Materialien in Abhängigkeit von den relativen Drücken der Stufen im Adsorptions- und Desorptionsast der Stickstoffisothermen aufgetragen und mit drei gebräuchlichen Modellen zur Bestimmung der Porenweite verglichen. Die gepunktete Kurve entspricht der Bestimmung der Porenweite aus dem Desorptionsast der Isothermen nach dem BJH-Modell, welches noch immer der aktuellen DIN Norm zugrunde liegt. Dieses Modell unterschätzt die in dieser Arbeit gefundene Porenweite teilweise um mehrere Nanometer, bei größeren Porenweiten nähern sie sich aber an.

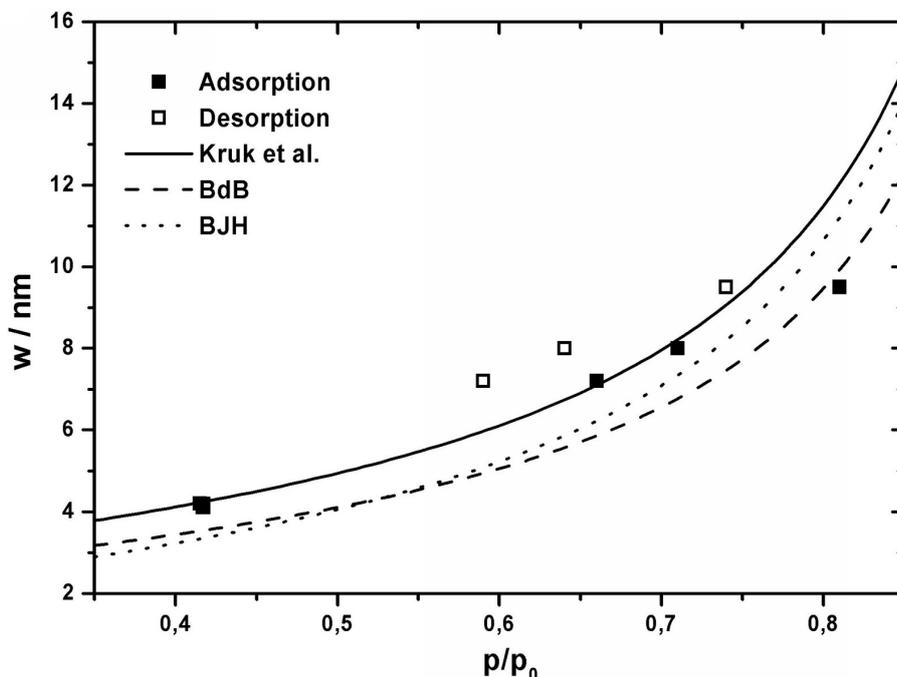


Abbildung 5.33.: Abhängigkeit der Porenweite vom Druck der Kondensations- bzw. Verdampfungsstufe aus dieser Arbeit im Vergleich mit Modellen zur Bestimmung der Porenweite.

Es kann durchaus möglich sein, daß mit Hilfe dieses Modells die Porenweiten über 20 nm richtig beschrieben wird, da auch andere Meßmethoden wie z.B. die Quecksilberintrusion Porenweiten in Übereinstimmung mit diesem Modell zeigen [Wall81].

Die Bestimmung der Porenweite aus dem Adsorptionsast nach der Methode von Broekhoff und de Boer ist durch die gestrichelte Kurve repräsentiert. Hier werden die Porenweiten für Materialien bis ca. 9 nm Porenweite unterschätzt, bei 9 nm schneidet sich die Kurve dieses Modells mit der in dieser Arbeit gefundenen Kurve.

Die durchgezogene Linie entspricht dem von Kruk et al. vorgeschlagenen Modell. Hier findet man bis zu einem relativen Druck der Kondensationsstufe (Adsorptionsast) von ca. 0,7 eine sehr gute Übereinstimmung mit den hier gefundenen Werten. Bei höheren Drücken bzw. größeren Porenweiten wird die Porenweite allerdings stark überschätzt.

Die Abhängigkeit von Porenweite und relativem Druck zeigen bei den untersuchten Materialien einen fast linearen und keinen exponentiellen Verlauf, wie bei den auf der Kelvin-Gleichung basierenden Modellen. Das abweichende Verhalten kann seinen Ursprung in der Abhängigkeit der in der Kelvin-Gleichung verwendeten Stoffparameter wie der Oberflächenspannung γ oder auch des Dichteunterschiedes von flüssiger und Gasphase haben, die im atomaren Maßstab, der bei den kleinen Mesoporen vorliegt, ihre Definitionsgrundlage verlieren.

5.4.5. Streukurven der evakuierten Proben und die Wandstruktur der Proben

Ein noch nicht geklärter Aspekt der Struktur der hexagonal geordneten mesoporösen Materialien ist der genaue Aufbau der Porenwände. Bei den MCM-41 Materialien wird u.a. vermutet, daß die Porenwände aus tetraedrischen und oktaedrischen SiO_2 -Einheiten aufgebaut sind [Fu95]. Diese Vermutung ist aber nicht durch röntgenographische Untersuchungen über die Ordnung der Atome in dem Wandmaterial abgesichert. Ein weiterer Punkt ist die Frage nach dem Vorhandensein von Mikroporen in den Wänden der Mesoporen. Während bei den MCM-41 Materialien von einem geringen Mikroporenanteil ausgegangen wird, wird bei den SBA-15 Materialien vermutet, daß die Polyethylenoxid-Ketten der Triblock-

Copolymere während der Synthese in die ortho-Silikatphase hineinragen und bei der Kalzinierung (dem Verbrennen des Copolymers) Mikroporen hinterlassen. Diese Mikroporen könnten entweder gleichmäßig über das gesamte Wandmaterial verteilt sein (Ravikovitch et al. [Ravi01]) oder eine Art Corona um die Poren bilden, in der die Dichte des Wandmaterials geringer als im Zentrum der Porenwand ist (Impéror-Clerc et al. [Impé00]).

Das Modell von gleichmäßig verteilten Mikroporen in Folge der in die Wand ragenden Polyethylenoxid-Ketten ist aus Sicht der Synthese nicht plausibel. Wenn sehr viele Ketten gleichmäßig bis zur Mitte in die Wand hineinragen, würde bei der Kalzinierung kein mechanisch stabiles Produkt entstehen. Für eine solche Struktur müßte man davon ausgehen, daß nur die hydrophoben Anteile des Copolymers die hexagonalen Poren wiedergeben, die sich in einer Polyethylenoxid/ortho-Silikat-Matrix befänden. Von einigen Autoren wird sogar die Meinung vertreten, daß die parallel angeordneten Mesoporen miteinander über engere Mesoporen verbunden sind (Kruk et al. [Kruk00a]). Als Beweis für die Existenz solcher Verbindungsporen werden Platin- [Ryoo00] und Kohlenstoff-Replikat [Jun00] herangezogen, die wie das Ursprungsmaterial Bragg-Reflexe zeigen. Direkt gezeigt werden die Verbindungsporen mit dieser Methode nicht.

Wenn diese Verbindungsporen zwischen den großen Mesoporen den Abdruck stabilisieren sollen, muß es sehr viele davon geben. Dies würde ein sehr großes Mikroporenvolumen bedeuten und der Ursprung dieser Verbindungen müßten mehrere parallele Polyethylenoxid-Ketten sein. Damit wäre aber eine regelmäßig Struktur der Materialien, wie sie in einigen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abschnitt 2.4.3) zu erkennen ist, wahrscheinlich nicht zu erreichen. Ursache der Stabilität von Replikaten kann auch das Vorhandensein von Rissen in den Kristalliten sein, die die Replikazylinder zusammenhalten.

Das Corona-Modell ist aus Sicht der Synthese plausibler als das Modell der gleichmäßig verteilten Poren. Dabei stellt sich allerdings die Frage, wie dick diese die Poren umgebende Corona ist. Die in der Arbeit von Impéror-Clerc et al. [Impé00] aus den Fit-Prozeduren erhaltenen Porenweiten und Corona-Schichtdicken sind nicht völlig konsistent mit den Stickstoff-Adsorptionsisothermen in diesen Materialien (siehe auch [Ravi01]). Im Prinzip kann diese Corona auch als eine erhöhte Oberflächenrauigkeit der SBA-15 Materialien angesehen werden, wie sie - im Gegensatz zu den MCM-41 Materialien - aus NMR-Untersuchungen erhalten wird (Kapitel 2.4.5).

Letztendlich bleibt die Frage, welchen Einfluß die genaue Wandstruktur auf die Streukurven hat. Im Bezug auf die Stickstoffadsorption und die Streukurven bei unterschiedlichen Drücken kann man davon ausgehen, daß schon bei geringen Drücken ($p/p_0 < 0,1$) alle Mikroporen mit Stickstoff gefüllt werden. Für die Messungen bei höheren Gasdrücken ist es damit praktisch nicht relevant, welche Struktur die Wand aufweist, da bezüglich der Streulängendichte bei gefüllten Mikroporen eine homogene Wand vorliegt.

Betrachtet man nun die Streukurven der evakuierten Proben, so weisen sie ein von allen anderen Streukurven leicht differenziertes Verhalten auf. Die Intensität der Streukurven evakuierter Proben ist bei kleinen q -Werten etwas geringer, die Intensität des ersten Peaks ist etwas geringer und bei höheren q -Werten liegt die Intensität über der der Proben mit einem adsorbierten Stickstofffilm.

Das Verhältnis der einzelnen Peaks zueinander ist allerdings bei den Streukurven der evakuierten Probe und der Probe bei geringen Gasdrücken (ca. 50 Torr) nahezu identisch. Würde bei den Materialien tatsächlich eine ausgeprägte mikroporöse Corona vorliegen, würde man bei einem Vergleich dieser beiden Streukurven nach Gleichung 5.12 eine deutliche Variation der Peakintensitäten erwarten, da sich auf einen Schlag die Dichte der Corona durch die Kondensation des Stickstoffs in den Mikroporen verändern würde.

Daraus folgt, daß der Wandaufbau der SBA-15 Materialien wahrscheinlich homogen ist und über einen Mikroporenanteil verfügt der sich aus der Oberflächenrauigkeit und Mikroporen in den Wänden zusammensetzt. Die Mikroporen in den Wänden sind aber wahrscheinlich nicht Folge der in die Wand ragenden Polyethylenoxid-Ketten, sondern eher eine Folge der Polykondensation der ortho-Kieselsäure, bei der Wasser freigesetzt wird, oder anderer Ordnungsvorgänge während der Synthese oder Kalzinierung.

5.5. Zusammenfassung

Mit Hilfe der Röntgen- und Neutronen- Kleinwinkelstreuung wurde die Adsorption von Gasen in porösen Silika-Materialien studiert. Die Streukurven dieser Materialien zeigen eine charakteristische Entwicklung in Abhängigkeit von der adsorbierten Menge an Gas, die vom Gasdruck am Probenort abhängt. Die Adsorption von Stickstoff bei 77 K wurde mit der Neutronen-Kleinwinkelstreuung

untersucht, da sich hier durch die ähnlichen Streulängendichten von Stickstoff und dem SiO₂-Wandmaterial der 2D-hexagonal geordneten porösen Silika-Materialien die Entwicklung der Streukurven durch ein einfaches kristallographisches Modell beschreiben läßt. Hier kann der durch die Adsorption eines Stickstoff-Films kleiner werdende Radius der Zylinderporen in diesen Materialien durch den kristallographischen Ansatz simuliert werden. Bei dieser Simulation kann man die Veränderung der Intensitäten einzelner Bragg-Peaks des 2D-hexagonalen Gitters beobachten, die auch in den Streukurven gefunden wird.

Weiterhin wurde auch gezeigt, daß sich die selbe Entwicklung der Streukurven mit zunehmender Adsorption eines Gases auch bei der Verwendung von Dibrommethan als Gas und der Untersuchung mittels Röntgen-Kleinwinkelstreuung ergibt.

Der kristallographische Ansatz erlaubt eine genaue Abschätzung der Porenweite dieser Materialien, die nicht von Adsorptionsmodellen abhängt und man erhält aus ihm die Dicke des an den Porenwänden adsorbierten Filmes. Die in dieser Arbeit erhaltenen Filmdicken des adsorbierten Stickstoffs stimmen mit den Schichtdicken aus den Adsorptionsmodellen von z.B. Harkins-Jura oder Halsey im Rahmen der Genauigkeit, mit der sie bestimmt werden können überein. Die hier erhaltene Abhängigkeit der Porenweiten vom relativen Druck des Gases läßt sich **nicht** aus der Kombination der Adsorptionsmodelle und der Kelvin-Gleichung erhalten. Sie zeigt im Bereich von 4 nm bis 7 nm eine exakte Übereinstimmung mit der Porenweite bestimmt nach einem empirischen Modell von Jaroniec und Kruk [Kruk97a], welches auf Materialien in diesem Porenweitenbereich basiert, und zeigt Abweichungen bei Materialien mit größeren Porenweiten. Die erhaltenen Streukurven deuten nicht auf eine Strukturierung des Wandmaterials der SBA-15 Materialien entsprechend eines Corona-Modelles, welches von Impéror-Clerc et al. [Impé00] vorgeschlagen wird, hin.

6. Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschreibt Untersuchungen zum Phasenverhalten von reinen Stoffen in mesoporösen Silika-Materialien, welche offene Zylinderporen einheitlicher Porenweite besitzen. Solche Materialien mit einheitlicher Porengeometrie und Porenweite sind erforderlich für eine zuverlässige Klärung des Zusammenhangs von Phasenübergangstemperaturen oder -drücken mit der Porenweite. Allerdings sind solche wohldefinierten mesoporösen Materialien erst mit dem template-gesteuerten Sol-Gel-Verfahren zugänglich geworden, wie sie in den vergangenen 10 Jahren ausgearbeitet wurden. Auf diesem Weg wurden hier MCM-41 und SBA-15 Materialien im Porenweitenbereich 2 bis 10 nm hergestellt. Zum Studium des Einflusses der Teilchen-Wand-Wechselwirkung auf das Phasenverhalten wurden auch Materialien mit chemisch modifizierter Porenwand hergestellt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Porenkondensation von Gasen und zum Porengefrieren von Flüssigkeiten zeigen deutlich die Veränderung des Phasenverhaltens in diesen porösen Materialien und ermöglichen eine verlässliche Prüfung von theoretischen Ansätzen zur Beschreibung des Phasenverhaltens in begrenzten Geometrien. Generell wäre eine Ausdehnung aller Messungen auf Materialien mit noch größerer Porenweite hilfreich für das Verständnis des Phasenverhaltens, da der zur Verfügung stehende Porenweitenbereich immer noch sehr begrenzt ist. Dies zeigt sich besonders deutlich bei der Untersuchung der Stickstoffadsorption mittels der Neutronen-Kleinwinkelstreuung (SANS). Gerade bei den weitporigen SBA-15 Materialien weisen die SANS-Ergebnisse darauf hin, daß eine realistische Beschreibung der Abhängigkeit des relativen Porenkondensationsdrucks von dem Porenradius, wie sie z.B. von Kruk et al. versucht wurde, noch nicht gefunden ist.

Neben der Bereitstellung von Materialien mit Porenweiten größer 10 nm kann bei den SANS-Experimenten auch eine Weiterentwicklung des Meßaufbaus

zu der Untersuchung eines größeren Porenweitenbereichs beitragen. Der Meßbereichs bei dem SANSADSO-Meßaufbau ist durch die Konstruktion des Thermostatisiergefäßes eingeschränkt. Daher können nur Streukurven bis zu einem maximalen Streuvektor $q = 3,5 \text{ nm}^{-1}$ aufgenommen werden, obwohl das V4 Instrument am HMI grundsätzlich Messungen bis $q = 8,5 \text{ nm}^{-1}$ ermöglicht. Mit einem entsprechenden Umbau der SANSADSO-Anlage würden sich auch bei den engerporigen MCM-41 Materialien Bragg-Peaks höherer Ordnung beobachten lassen und somit auch die Analyse bezüglich der Porenweite und der Dicke des adsorbierten Stickstofffilms ermöglichen. Prinzipiell wären Messungen zur Stickstoffadsorption in den geordneten mesoporösen Materialien auch an einem Neutronen-Diffraktometer sinnvoll, da dort die Wellenlängenverschmierung der Neutronen deutlich geringer ist und damit eine quantitative Auswertung der Streukurven besser möglich sein sollte.

Die Adsorption und Porenkondensation von CHF_3 , C_2F_6 , CO_2 und SF_6 in den MCM-41 und SBA-15 Materialien wurde mit einer gravimetrischen Meßmethode untersucht. Hier zeigte sich der Porenweitenbereich der zur Verfügung stehenden Materialien als ausreichend, da die Porenkondensationsstufe der Gase in den unterschiedlichen Materialien in einem Druckbereich von $p/p_0 \approx 0,2$ bis $0,9$, und damit den gesamten hier interessierenden Bereich, auftrat. Hier sind aber weitere systematische Isothermen-Messungen im Bereich der Sorptionshysterese in engen Temperaturabständen, sowie auch Scanning-Kurven im Bereich des Hysterese-Loops, interessant, die zur Klärung der Frage nach dem Ursprung der Sorptionshysterese beitragen können. Auch der Einfluß der Porenoberfläche auf das Phasenverhalten ist bisher erst ansatzweise untersucht. Die Messungen an Materialien mit unterschiedlichen Porenoberflächen können auf dem Gebiet der Gastrennung interessante Anwendungen liefern.

Adsorptionsmessungen mit den verwendeten Gasen bei tiefen Temperaturen an besonders engporigen MCM-41 Materialien haben gezeigt, daß diese sich zur Charakterisierung von mikroporösen Materialien besser eignen als die klassische Stickstoffadsorption, da durch die unterschiedliche Affinität des Meßgases zur Porenwand bei den untersuchten Systemen Kondensationsstufen auftraten, die mit Stickstoff nicht beobachtet werden konnten. Außerdem bietet die hier eingesetzte gravimetrische Meßmethode die Möglichkeit einer einfachen Untersuchung der Adsorptionskinetik, die in unterschiedlichen Porensystemen (Netzwerken, blockierten Poren und Zylinderporen) unterschiedlich sein kann. Sie könnte

damit zu einer besseren Unterscheidung der verschiedenen Typen von Adsorbentien führen.

Der fest/flüssig Phasenübergang einfacher molekularer Stoffe wurde im Rahmen dieser Arbeit mittels der DSC untersucht. Mit dieser Methode kann die Temperatur von Phasenübergängen sehr genau bestimmt werden. Über die Struktur des in den Porenräumen gebildeten Festkörpers kann diese Methode naturgemäß aber keinen Aufschluß geben. Durch Diffraktionsmessungen können Informationen zur Anordnung von Molekülen erhalten werden, die in der Literatur bisher nur für relativ kleine Moleküle (Wasser, Argon) in MCM-41 und in ungeordneten Materialien gezeigt wurde. Aufschlüsse zum komplexen Gefrierverhalten von Wasser in nicht vollständig gefüllten Poren könnten mit dieser Meßmethode gewonnen werden, und auch die Ursache für das Auftreten mehrerer Peaks beim Schmelzen und Gefrieren der Benzolderivate in nativen und modifizierten Materialien könnte geklärt werden. Hierzu ist es erforderlich, eindeutig zwischen dem Vorhandensein von Wand- und *core*-Phase oder dem Gefrieren des gesamten Porenfluids mit nachfolgender Umlagerung zu unterscheiden. Neben der Struktur des Porenfestkörpers ist auch der Einfluß der Porenwand auf den fest/flüssig Phasenübergang noch weitgehend unerforscht.

Die Messungen der Benzolderivate in den modifizierten Materialien haben gezeigt, daß die Porenwand einen erheblichen Einfluß auf die Temperatur des Phasenübergangs haben kann. Von theoretischen Modellen wird für große effektive Wechselwirkungsparameter zwischen Porenwand und -fluid sogar eine Gefrierpunkterhöhung vorhergesagt. Diese ist allerdings bis jetzt nur für Substanzen in Mikroporen (Tetrachlormethan in ACF) beobachtet worden. Es bleibt abzuwarten, ob eine Gefrierpunkterhöhung auch für mesoporöse Systeme gefunden werden kann.

7. Literatur

- [Ange83] C.A. Angell, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **34**, 593-630 (1983).
- [Anto64] A. Antoniou, *J. Phys. Chem.* **68**, 2754-64 (1964).
- [Anwa00] R. Anwander, I. Nagel, M. Widenmeyer, G. Engelhardt, O. Groeger, C. Palm, T. Röser, *J. Phys. Chem. B* **104**, 3532-44 (2000).
- [Atta95] G.S. Attard, J.C. Glyde, C.G. Göltner, *Nature* **378**, 366-8 (1995).
- [Awsc87] D.D. Awschalom, J. Warnock *Phys. Rev. B* **35**, 6779-85 (1987).
- [Bail71] A. Bailey, D.A. Cadenhead, D.H. Davies, D.H. Everett, A.J. Miles, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 231-43 (1971).
- [Bake97] J.M. Baker, J.C. Dore, P. Behrens, *J. Phys. Chem. B* **101**, 6226 (1997).
- [Barr51] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.H. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373-80 (1951).
- [Beck92] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, M.E. C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834-43 (1992).
- [Behr93] P. Behrens, *Adv. Mater.* **5**, 127-31 (1993).
- [Bell93] M.-C. Bellissent-Funel, J. Lal, L. Bosio, *J. Chem. Phys.* **98**, 4246-52 (1993).
- [Bitt94] D.N. Bittner, E.D. Adams, *J. Low Temperat. Phys.* **97**, 519-35 (1994).

- [Bogd98] A. Bogdan, M. Kulmala, N. Avramenko, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1042-5 (1998).
- [Bori97] B.F. Borisov, E.V. Charnaya, Hoffmann, Michel, Shelyapin, Y.A. Kumzerov, *J. Phys.: Condens. Matt.* **9**, 3377-86 (1997).
- [Bran93] P.J. Branton, P.G. Hall, K.S.W. Sing, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1257-8 (1993).
- [Bran94] P.J. Branton, P.G. Hall, K.S.W. Sing, H. Reichert, F. Schüth, K.K. Unger, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **90**, 2965-7 (1994).
- [Bran95] P.J. Branton, P.G. Hall, M. Treguer, K.S.W. Sing, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **91**, 2041-3 (1995).
- [Bran97] P.J. Branton, K.S.W. Sing, J.W. White, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 2337-40 (1997).
- [Broe67] J.C.P. Broekhoff, J.H. de Boer, *J. Catalysis.* **9**, 15-27 (1967).
- [Brun77] M. Brun, A. Lallemand, J-F. Quinson, C. Eyraud, *Thermochim. Acta* **21**, 59-88 (1977).
- [Bruna38] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-19 (1938).
- [Burge99] T. Burger, J. Fricke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102**, 1523-8 (1998).
- [Burg70] C.G.V. Burgess, D.H. Everett, *J. Colloid and Interface Sci.* **33**, 611-4 (1970).
- [Burg89] C.G.V. Burgess, D.H. Everett, S. Nuttall, *Pure & Appl. Chem.* **61**, 1845-52 (1989).
- [Burg90] C.G.V. Burgess, D.H. Everett, S. Nuttall, *Langmuir* **6**, 1734-8 (1990).
- [Cai99] Q. Cai, W-Y. Lin, F-S. Xiao, W-Q. Pang, X-H. Chen, B-S. Zou, *Microporous Mesoporous Mater.* **32**, 1-15 (1999).
- [Char98] E.V. Charnaya, C. Tien, K.J. Lin, Y.A. Kumzerov, *Phys. Rev. B* **58**, 11089-92 (1998).
- [Cies99] U. Ciesla, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.* **27**, 131-49 1999.

-
- [Coha38] L.H. Cohan, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 433 (1938).
- [Coha44] L.H. Cohan, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 98-105 (1944).
- [Couc77] P.R. Couchman, W.A. Jesser, *Nature*, **269**, 481-3 (1977).
- [CRC96] CRC Handbook of Chemistry and Physics 76th ed. p. 6-11, Ed. D.R. Lide, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- [Dash82] J.G. Dash, *Phys. Rev. B* **25**, 508-10 (1982).
- [Davi88] M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Nature* **331**, 698-9 (1988).
- [Doll64] D. Dollimore, G.R. Heal, *J. Appl. Chem.* **14**, 109-14 (1964).
- [Doll73] D. Dollimore, G.R. Heal, *J. Colloid Interface Sci.* **33**, 508 (1973).
- [Edle97] K.J. Edler, J.W. White, *Chem. Mater.* **9**, 1226-33 (1997).
- [Evan86a] R. Evans, U.M.B. Marconi, P. Tarazona, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.2* **82**, 1763-87 (1986).
- [Evan86b] R. Evans, U.M.B. Marconi, P. Tarazona *J. Chem. Phys.* **84**, 2376-99 (1986).
- [Evans87] R. Evans, U.M.B. Marconi, *J. Phys. Chem.* **86**, 7138 (1987).
- [Evans90] R. Evans, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 8989-07 (1990).
- [Eyra88] C. Eyraud, J.F. Quinson, M. Brun, *COPS I*, 295-305 Ed.: Unger et al. Elsevier, Amsterdam 1988.
- [Faiv99] C. Faivre, D. Bellet, G. Dolino, *Eur. Phys. J.B.* **7**, 19-36 (1999).
- [Firo97] A. Firouzi, D.J. Schaefer, S.H. Tolbert, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 9466-77 (1997).
- [Fish81] L.R. Fisher, J.N. Israelachvili, *J. Colloid Interface Sci.* **80**, 528-40 (1981).
- [Fost32] A.G. Foster, *Trans. Faraday Soc.* **28**, 645-57 (1932).
- [Fran93] O. Franke, G. Schulz-Ekloff, J. Rathousky, J. Starek, A. Zukal *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 724-6 (1993).
- [Frat99] Fratzl P., *Sans in material science*, in Lectures on Neutron Scattering, ed. Kádár G., Rosta L., Budapest pp.57-72 (1999).

- [Fu95] G. Fu, C.A. Fyfe, W. Schwieger, G.T. Kokotailo, *Angew.Chem.* **107**, 1582-5 (1995).
- [Geda01] E. Gedat, Dissertation, Berlin 2001 .
- [Gelb99] L.D. Gelb, K.E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwinska-Bartkowiak, *Rep. Prog.Phys.* **62**, 1573-659 (1999).
- [Glat73] O.Glatte, O. Kratky, *Small Angle Neutron Scattering*, Academic Press, London (1973).
- [Gölt97] C.G. Göltner, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **9**, 431-6 (1997).
- [Gölt99] C.G. Göltner, B. Berton, E. Krämer, M. Antonietti *Adv. Mater.* **11**, 395-8 (1999).
- [Greg73] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press: London (1982).
- [Grün97] M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *COPS IV*, 81-89, Ed.: B. McEnaney et al. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1997.
- [Gun84] J. Gun, R. Iscovici, J. Sagiv *J.Colloid and Interface Sci.* **101**, 201-13 (1984).
- [Hans96] E.W. Hansen, M. Stöcker, R. Schmidt, *J. Phys. Chem.* **100**, 2195 (1996).
- [Hans97] E.W. Hansen, H.C. Gran, E.J. Sellevold, *J. Phys. Chem. B* **101** , 7027-32 (1997).
- [Hanz96] Y. Hanzawa, K. Kaneko, R.W. Pekala, M.S. Dresselhaus, *Langmuir* **12**, 6167-9 (1996).
- [Hark43a] W.D. Harkins, G. Jura, *J. Chem. Phys.* **11**, 431-2 (1943).
- [Hark43b] W.D. Harkins, G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 919-27 (1944).
- [Hill98] W.B. Hillig, *J. Cryst. Growth* **183**, 463 (1998).
- [Hodg60] C. Hodgson, R. McIntosh, *Can. J. Chem.* **38**, 958-71 (1960).
- [Hoin96] E. Hoinkis, *Langmuir* **12**, 4299-302 (1996).
- [Hoin98] E. Hoinkis, *Adv. Colloid Interface Sci.* **76-77**, 39-55 (1998).

-
- [Horn97] G. Hornyak, M. Kröll, R. Pugin, T. Sawitowski, G. Schmid, J-O Bovin, G. Karsson, H. Hofmeister, S. Hopfe, *Chem. Eur. J.* **3**, 1951-6 (1997).
- [Horv83] G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Japan* **16**, 470-5 (1983).
- [Hua92] D-W Hua, D.M. Smith, *Langmuir* **8**, 2753-7 (1992).
- [Impé00] M. Impéror-Clerc, P. Davidson, A. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 11925-33 (2000).
- [Inou98] S. Inoue, Y. Hanzawa, K. Kaneko, *Langmuir* **14**, 3079-81 (1998).
- [Jack90] C.L. Jackson, G.B. McKenna, *J. Phys. Chem.* **93**, 9002-11 (1990).
- [Jack91] C.L. Jackson, G.B. McKenna, *J. Non-Crystalline Solids* **131-3**, 221-4 (1991).
- [Jack96] C.L. Jackson, G.B. McKenna, *Chem. Mater.* **8**, 2128-37 (1996).
- [Jun00] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 10712-3 (2000).
- [Kadl69] O. Kadlec, M.M. Dubinin, *J. Colloid and Interface Sci.* **31**, 479-89 (1969).
- [Kand00] H. Kanda, M. Miyahara, K. Higashitani, *Langmuir* **16**, 8529-35 (2000).
- [Kane99] K. Kaneko, A. Watanabe, T. Iiyama, R. Radhakrishnan, K. Gubbins, *J. Phys. Chem. B* **103**, 7061-3 (1999).
- [Kenn91] M. Kenny, K.S.W. Sing, C.H. Theocharis *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 974-5 (1991).
- [Kier01] E. Kierlik, M.L. Rosinberg, G. Tarjus, P. Viot, *Phys. Chem. Chem. Phys* **3**, 1201-6 (2000).
- [Klug74] H.P. Klug, L.E. Alexander *X-ray diffraction procedures, 2nd ed.*, Wiley, New York (1974).
- [Kres92] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* **359**, 710-2 (1992).
- [Kruk97a] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari *Langmuir* **13**, 6267-73 (1997).

- [Kruk97b] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari *J. Phys. Chem. B* **101**, 583-9 (1997).
- [Kruk99a] M. Kruk, M. Jaroniec, Kim, Ryoo *Langmuir* **15**, 5279-84 (1999).
- [Kruk99b] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari *Langmuir* **15**, 5683-88 (1999).
- [Kruk99c] M. Kruk, V. Antochshuck M. Jaroniec, A. Sayari *J. Phys. Chem. B* **103**, 10670-8 (1999).
- [Kruk00a] M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **12**, 1961-8 (2000).
- [Kruk00b] M. Kruk, M. Jaroniec, Yang, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B* **104**, 1581 (2000).
- [Kruk00c] M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Materials* **12**, 222 (2000).
- [Land97] H. Landmesser, H. Kosslick, W. Storek, R. Fricke *Solid State Ionics* **101-103**, 271-7 (1997).
- [Lett00] J.S. Lettow, Y.J. Han, P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D. Zhao, G.D. Stucky, J.Y. Ying, *Langmuir* **16**, 8291-5 (2000)
- [Lewa90] H. Lewandowski, T. Michalski, G.H. Findenegg, in: *Fundamentals of adsorption* Vol.3 Ed.: A. Mersmann, AIChE, New York 497-506 (1990).
- [Litv66] G.G. Litvan, *Can. J. Phys. Chem.* **44**, 2617-22 (1966).
- [Liu93] H. Liu, L. Zhang, N.A. Seaton, *Langmuir* **9**, 2576-82 (1993)
- [Luke99] W.W. Lukens, P. Schmidt-Winkel, D. Zhao, J. Feng, G.D. Stucky, *Langmuir* **15**, 5403-9 (1999).
- [Mach89] W.D. Machin, P.D. Golding, *Langmuir* **5**, 608-12 (1989).
- [Mach90] W.D. Machin, P.D. Golding, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86**, 171-4 (1990).
- [Mach92] W.D. Machin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **88**, 729-35 (1992).
- [Mach94] W.D. Machin, *Langmuir* **10**, 1235-40 (1994).
- [Madd97] M.W. Maddox, J.P. Olivier, K.E. Gubbins, *Langmuir* **13**, 1737-45 (1997).

-
- [Maoz84] R. Maoz, J. Sagiv, *J. Colloid and Interface Sci.* **100**, 465-96 (1984).
- [Maso82] G. Mason, *J. Colloid and Interface Sci.* **88**, 36-46 (1982).
- [Maso88] G. Mason, in *COPSI*, 323-32 Ed.: Unger et al. Elsevier, Amsterdam 1988.
- [McCl67] A.L. McClellan, H.F. Harnsberger, *J. Colloid and Interface Sci.* **23**, 577-99 (1967).
- [Melo99] N.A. Melosh, P. Lipic, F.S. Bates, F. Wudl, G.D. Stucky, G.H. Frederickson, B.F. Chmelka *Macromolecules* **32**, 4332-42 (1999).
- [Melr89] J.C. Melrose, *Langmuir* **5**, 290-3 (1989).
- [Mich91] T. Michalski, M. Thommes, G.H. Findenegg, *Langmuir* **7**, 185-90 (1991).
- [Miya00] K. Miyazawa, S. Inagaki, *Chem. Comm.* 2121-2 (2000).
- [Milt93] J.C. van Miltenburg, J.P. van der Eerden, *J. Cryst. Growth* **128**, 1143 (1993).
- [Mitr95] A.C. Mitropoulos, J.M. Haynes, R.M. Richardson, N.K. Kanellopoulos *Phys. Rev. B* **52**, 10035-42 (1995).
- [Molz93] E. Molz, A.P.Y. Wong, M.H.W. Chan, J.R. Beamish, *Phys. Rev. B* **48**, 5741-50 (1993).
- [Mori97a] K. Morishige, H. Fujii, M. Uga, D. Kinukawa, *Langmuir* **13**, 3494-8 (1997).
- [Mori97b] K. Morishige, K. Nobuoka, *J. Chem. Phys.* **107**, 6965-9 (1997).
- [Mori98] K. Morishige, Shikimi, *J. Chem. Phys.* **108**, 7821-4 (1998).
- [Mori99] K. Morishige, K. Kawano, *J. Chem. Phys.* **110**, 4867-72 (1999).
- [Mors70] T.E. Morsy, *J. Chem. Eng. Data* **15**, 256-65 (1970).
- [Mu91] R. Mu, V.M. Malhotra, *Phys. Rev. B* **44**, 4296-303 (1991).
- [Murd94] R.J. Murdey, W.D. Machin, *Langmuir* **10**, 3842-4 (1994).
- [Naka83] H. Nakanishi, M.E. Fisher, *J. Chem. Phys.* **78**, 3279-93 (1983).
- [Over93] K. Overloop, L. van Gerven, *J. Magn. Reson., Ser. A* **101**, 179-87 (1993).

- [Pace48] E.L. Pace, J.G. Aston, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 566-70 (1948).
- [Patr38] W.A. Patrick, W.A. Kemper, *J. Phys. Chem.* **42**, 369-80 und 381-90 (1938)
- [Perc58] K.J. Percus, G.J. Yevick, *Phys. Rev.* **110**, 1 (1958).
- [Porod51] G. Porod, *Koll. Z.* **124**, 82 (1951).
- [Quin88] J.F. Quinson, Brun in *COPS I*, 307-15 *Ed.: Unger et al. Elsevier, Amsterdam 1988.*
- [Radh00] R. Radhakrishnan, K. Gubbins, M. Sliwinska-Bartkowiak, *J. Chem. Phys.* **112**, 11048-57 (2000).
- [Rama96] N.K. Raman, M.T. Anderson, J. Brinker, *Chem. Mater.* **8**, 1682-701 (1996).
- [Rath96] J. Rathousky, G. Schulz-Ekloff, A. Zukal, *Microporous Materials* **6**, 385-94 (1996).
- [Ravi95] P.I. Ravikovitch, S.C. Ó Domhnaill, A.V. Neimark, F. Schüth, K.K. Unger, *Langmuir* **11**, 4765-72 (1995).
- [Ravi01] P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark, *J. Phys. Chem. B* **105**, 6817-23 (2001).
- [Ravi01a] P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark, *Colloids and Surfaces* **187-188**, 11-21 (2001).
- [Renn76] G.K. Rennie, J. Clifford, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **73**, 680-9 (1977).
- [Resi65] H.A. Resing, *J. Chem. Phys.* **43**, 669 (1965).
- [Rose87] Y. Rosenfeld, *J. Chem. Phys.* **87**, 4865-9 (1987).
- [Rose90] Y. Rosenfeld, *Phys. Rev. A* **42**, 5978-89 (1990).
- [Rouq99] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing *Adsorption by powders & porous solids*, Academic Press, London.
- [Ryoo00] R. Ryoo, C.H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* **104**, 11465-71 (2000).
- [Sagi80] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 92-8 (1980).

-
- [Sait91] A. Saito, H.C. Foley, *AIChE J.* **37**, 429-36 (1991).
- [Saya98] A. Sayari, M. Kruk, M. Jaroniec, I.L. Moudrakovski, *Adv. Mater.* **10**, 1376-9 (1998).
- [Saya99] A. Sayari, Y. Yang, M. Kruk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* **103**, 3651-8 (1999).
- [Schin96] M. Schindler, A. Dertinger, Y. Kondo, F. Pobell, *Phys. Rev. B* **53**, 11451-61 (1996).
- [Schmi95] R. Schmidt, E.W. Hansen, M. Stöcker, D. Akporiaye, O.H. Ellestad, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 4049-56 (1995).
- [SchW99a] P. Schmidt-Winkel, W.W. Lukens, D. Zhao, P. Yang, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **212**, 254-5 (1999).
- [SchW99b] P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Adv. Mater.* **11**, 303-7 (1999).
- [SchW00] P. Schmidt-Winkel, W.W. Lukens, P. Yang, D.I. Margolese, J.S. Lettow, J.Y. Ying, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **12**, 686-96 (2000).
- [Schn91] R. Schnabel, P. Langer, *J. Chromatogr.* **544**, 137-46 (1991).
- [Scho48] R.K. Schofield *Discussions Faraday Soc.* **3**, 105-6 (1948).
- [Schü98] F. Schüth, *Curr. Opin. Colloid and Interface Sci.*, 174-80 (1998).
- [Schr98] A. Schreiber, Diplomarbeit, TU Berlin 1998.
- [Shen01] I. Shenderovich, A. Schreiber, E. Gedat, G. Buntkowsky, N. S. Golubev, G. H. Findenegg, H. H. Limbach, in prep.
- [Shin01] H.J. Shin, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Comm.* 349-50 (2001).
- [Sing82] K.S.W. Sing, *Pure & Appl. Chem.* **11**, 2201-18 (1982).
- [Slav00] S. Slavov, A.S. Sanger, K.T. Chuang, *J. Phys. Chem. B* **104**, 983-9 (2000).
- [Smar01] B. Smarsly, C. Göltner, M. Antonietti, W. Ruhland, E. Hoinkis, *J. Phys. Chem. B* **105**, 831-40 (2001).
- [Smar01b] B. Smarsly, *Doktorarbeit*, Potsdamm (2001).

- [Soko92] P.E. Sokol, W.J. Ma, K.W. Herwig, W.M. Snow, Y. Wang, J. Koplik, J.R. Banavar, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 777-9 (1992).
- [Sonw98] C.G. Sonwane, S.K. Bhatia, N. Calos, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**, 2271-83 (1998).
- [Sonw00] C.G. Sonwane, S.K. Bhatia, *J. Phys. Chem. B* **104**, 9099-110 (2000).
- [Stan00] H.E. Stanley, S.V. Buldyrev, M. Canoplat, O. Mishima, M.R. Sadr-Lahijany, A. Scala, F.W. Starr, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1551-8 (2000)
- [Subr98] S. Subramoney, *Adv. Mater.* **10** 1157-71 (1998).
- [Taka97] T. Takamuku, M. Yamagami, H. Wakita, Y. Masuda, T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B* **101**, 5370-9 (1997).
- [Take98] T. Takei, M. Chikazawa, T. Kanazawa *Colloid Polymer Sci.* **275** 1156-61 (1997).
- [Tell83] J.L. Tell, H.J. Maris *Phys. Rev. B* **28**, 5122-5 (1983).
- [Temp97] M. Templin, A. Franck, A. Du Chesne, H. Leist, Y. Zhang, R. Ulrich, V. Schädler, U. Wiesner, *Science* **278**, 1795-8 (1997).
- [Thom95] M. Thommes, G.H. Findenegg, M. Schoen, *Langmuir* **11**, 2137-42 (1995).
- [Thom94] M. Thommes, G.H. Findenegg, *Langmuir* **10**, 4270-7 (1994).
- [Unru93] K.M. Unruh, T.E. Huber, C.A. Huber, *Phys. Rev. B* **48**, 9021-7 (1993).
- [Vale66] R.H. Valentine, G.E. Brodale, W.F. Giauque, *J. Phys. Chem.* **66**, 392-5 (1962).
- [Vish01] A. Vishnyakov, A.V. Neimark, *J. Phys. Chem. B* **105**, 7009-20 (2001).
- [Wall81] G.C. Wall, Brown, *J. Colloid and Interface Sci.* **82** (1), 141 (1981).
- [Yang98] S.M. Yang, Yang, Coombs, Sokolov, Kresge, Ozin, *Adv. Mater.* **11**, 52 (1998).

-
- [Zhao98a] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* **279**, 548-52 (1998).
- [Zhao98b] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 6024-36 (1998).
- [Zhao98c] D. Zhao, Yang, N. Melosh, J. Feng, B.F. Chmelka, *Adv. Mater.* **10**, 1380-5 (1998).
- [Zha97] X.S. Zhao, G.Q. Lu, A.K. Whittaker, G.J. Millar, H.Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **101**, 6525-31 (1997).
- [Zha98] X.S. Zhao, G.Q. Lu, *J. Phys. Chem. B* **102**, 1556-61 (1998).
- [Zha98b] X.S. Zhao, F. Audsley, G.Q. Lu, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4143-6 (1998).
- [Zhou98] W. Zhou, H.M.A. Hunter, P.A. Wright, Q. Ge, J.M. Thomas, *J. Phys. Chem. B* **102**, 6933-6 (1998).

A. Abkürzungen

Å	Ångström
a_0	Länge der Elementarzelle; entspricht dem Abstand der Porenmittelpunkte bei den hexagonal geordneten Materialien
$a_s(BET)$	spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmet und Teller
BdB	Brokhoff & de Boer
BJH	Barret, Joyner und Halender
CPG	Controlled Pore Glas
C_xTAB	Alkyl-Trimethylammoniumbromid; x : Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette
d_{100}	Netzebenenabstand aus XRD-Messungen
D & H	Dollimore & Heal
DSC	Differential Scanning Calorimetrie
ϵ	Porosität
η	Packungsdichte
Φ	Füllungsgrad
Δh	molare Schmelzenthalpie
γ	Oberflächenspannung
H_2O	Wasser
HMDS	Hexamethyldisilazan, $HN(Si(CH_3)_3)_2$
HPLC	High Pressure (Performance) Liquid Chromatography
MAS	Magic Angle Spinning
MCF	Meso-Cellular-Foam
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
p	Druck
p_0	Dampfdruck

A. Abkürzungen

p/p_0	relativer Druck
q	Streuvektor
$r_{(K)}, R$	(Kelvin)-Radius
ρ	Dichte
REM	Raster Electron Microscopy
σ	Varianz
S	Entropie
SANS	Small Angle Neutron Scattering
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
Sfb	Sonderforschungsbereich
STP	Standard Temperature and Pressure
t	Zeit
T	Temperatur
T_c	kritische Temperatur
T_{ch}	Hysterese-kritische Temperatur
T_{cp}	porenkritische Temperatur
ϑ	Kontaktwinkel
θ	Streuwinkel
τ_0	Zugspannung
TG	Thermogravimetrie
TEM	Transmission Electron Microscopy
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TMB	Trimethylbenzol
TU	Technische Universität (Berlin)
$v_{l,g}$	Molvolumen einer Flüssigkeit _l , eines Gases _g
v_p	spezifisches Porenvolumen
w	Porenweite
XRD	X-Ray Diffraction

B. Reaktionsbedingungen weiterer Synthesen

In diesem Abschnitt sind die Synthesebedingungen der meisten im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen von mesoporösen Materialien aufgeführt. Da die Synthesen im wesentlichen dazu dienten, einen Satz von unterschiedlichen Materialien für das Studium des Phasenverhaltens von Stoffen in Nanoporen bereitzustellen, sind die Versuchsbedingungen teilweise nicht konsequent systematisch geändert worden. Um einen Überblick über den Einfluß der Versuchsbedingungen zu bekommen sind auch Materialien, die nicht bei den Untersuchungen zum Phasenverhalten verwendet wurden, mit aufgeführt.

B.1. MCM-41

Alle aufgeführten MCM-41 Synthesen wurde nach der Methode von Grün et al. [Grün97] durchgeführt. Am Anfang der Tabelle B.1 ist die Volumen-, Gewichts- und Mol-Zusammensetzung des ursprünglichen Reaktionsgemischs angegeben. In Tabelle B.3 sind Synthesen aufgeführt, bei denen die Tensidkonzentration und die eingesetzte Menge an TEOS halbiert wurden. Die Porenweiten der erhaltenen Materialien änderten sich durch diese Abwandlung der Synthese nicht, aber die erhaltenen Produkte zeigten im allgemeinen sowohl optisch, als auch unter dem Elektronenmikroskop eine bessere Materialhomogenität.

Bei den Synthesen wurde eine wässrige Lösung der Alkyltrimethylammoniumbromide hergestellt und mit Ammoniak versetzt. Diese Lösung wurde auf die Temperatur T_1 thermostatisiert und anschließend Tetraethylorthosilikat (TEOS, ABCR) unter starkem Rühren hinzugefügt. Nach wenigen Minuten beginnt ein

B. Reaktionsbedingungen weiterer Synthesen

Tabelle B.1.: MCM-41 Synthesen: Zusammenstellung der Synthesebedingungen für die einzelnen Proben; T_1/t_1 : Reaktionstemperatur und Zeit; T_2/t_2 : Temperatur und Zeit der hydrothermalen Nachbehandlung.

BG-Ansatz:

x g C_{10-18} TAB + 10,44 ml 25% NH_3 aq. + 10,7 ml TEOS + 120 g H_2O

x g C_{10-18} TAB + 9,5g 25% NH_3 aq. + 10 g TEOS + 120 g H_2O

x g C_{10-18} TAB + 0,14 mol NH_3 + 0,05 mol TEOS + 6,66 mol H_2O

Ansatz	T_1/t_1	T_2/t_2	Bemerkungen
BG10A	C_{10} TAB, 280,3 $gmol^{-1}$ 35°C 2h	80°C 3d	eingesetzte Menge: 1,85 g TEOS mit Schlauchpumpe kontinuierlich zugeführt
BG12A	C_{12} TAB, 308,35 $gmol^{-1}$ 35°C 2h	80°C 3d	eingesetzte Menge: 2,04 g –
BG14A	C_{14} TAB, 336,4 $gmol^{-1}$ 35°C 2h	80°C 3d	eingesetzte Menge: 2,22 g –
BG16A	C_{16} TAB, 364,5 $gmol^{-1}$ 35°C 2h	–	eingesetzte Menge: 2,41 g gerührt
BG16B	35°C 2h	–	gerührt
BG16C	35°C 2h	80°C 3d	gerührt
BG16D	35°C 2h	80°C 3d	gerührt
BG16E	35°C 2h	82°C 3d	gerührt
BG18A	C_{18} TAB, 392,5 $gmol^{-1}$ 35°C 2h	–	eingesetzte Menge: 2,59 g gerührt
BG18B	35°C 2h	–	gerührt
BG18C	35°C 2h	80°C 3d	gerührt

Tabelle B.2.: MCM-41 Synthesen (größere Ansätze).

C-Ansatz:

Ansatz	T_1/t_1	T_2/t_2	Bemerkungen
C14A	30°C 2h	105°C 48h	10 g C_{14} TAB + 1000 ml H_2O + 50 ml TEOS + 94 ml NH_3
C16A	30°C 4h	105°C 48h	10 g C_{16} TAB + 1000 ml H_2O + 50 ml TEOS + 94 ml NH_3
C16B	30°C 4h	105°C 48h	4,8 g C_{16} TAB + 240 ml H_2O + 480 ml TEOS + 42 ml NH_3 + 2 ml Oktan

weißer Niederschlag auszufallen, der dann entsprechend weiterbehandelt werden kann. In den Tabellen gibt T_1/t_1 die Reaktionstemperatur und die entsprechende Reaktionszeit an, bei der die Fällungsreaktion im gerührten Gefäß durchgeführt wurde. Die Werte T_2/t_2 beziehen sich auf die hydrothermale Nachbehandlung der Lösung mit dem gefällten Produkt nach der Reaktion.

Tabelle B.3.: MCM-41 Synthesen mit geringerer Tensidkonzentration.

BGX-Ansatz:

Ansatz	T_1/t_1	T_2/t_2	Bemerkungen
BGX14A	35°C 2h	100°C 5h	5g C ₁₄ TAB + 540 ml H ₂ O + 25ml TEOS + 47 ml NH ₃
BGX14B	35°C 30 min.	85°C 48h	5g C ₁₄ TAB + 540 ml H ₂ O + 25ml TEOS +47 ml NH ₃
BGX16A	35°C 4h	95°C 4d	2,4g C ₁₆ TAB + 240 ml H ₂ O + 10,7 ml TEOS +21 ml NH ₃
BGX16B	35°C 4h	95°C 4d	2,4g C ₁₆ TAB + 240 ml H ₂ O + 10,7 ml TEOS +21 ml NH ₃
BGX16C	<i>Einfluß der Reaktionstemperatur</i>		
	<i>Lösung A: 10g C₁₆TAB + 1000 ml H₂O + 90 ml NH₃C16</i>		
	<i>je 200 ml Lösung A + 8,2 ml TEOS bei 20, 25, 30 und 35°C und einmal 35°C mit as synthesized Material versetzt, danach 48h im Trockenschrank</i>		
BGX18A	35°C 2h	95°C 3d	gerührt, 2,6 g C ₁₆ TAB-15ml NH ₃ -10,7 ml TEOS + 180 ml H ₂ O
BGX18B	40°C 1h	95°C 4d	gerührt, 2,6 g C ₁₆ TAB-21ml NH ₃ -10,7 ml TEOS + 240 ml H ₂ O
BGX18C	30°C 1h	105°C 3d	im Trockenschrank, 2,6 g C ₁₆ TAB + 21ml NH ₃ + 10,7 ml TEOS + 240 ml H ₂ O

B.2. SBA-15

Für die Synthese der SBA-15 Materialien wurden zwei Ethylenoxid(EO)- Propylenoxid(PO) Triblock-Copolymere eingesetzt, und zwar P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) und P103 ($\text{EO}_{17}\text{PO}_{54}\text{EO}_{17}$)(Pluronic, BASF, Mt. Olive, NJ). In den Tabellen B.4 bis B.6 sind die Synthesebedingungen der im Text der Arbeit nicht aufgeführten Probenreihen zusammengefaßt. In der Bezeichnung des Ansatzes steht der erste Buchstabe für das verwendete Pluronic ($\text{P} \equiv \text{P123}$ und $\text{T} \equiv \text{P103}$), der zweite Buchstabe für die verwendete Säure (L: H_2SO_4 , S: HCl , und P: H_3PO_4).

Tabelle B.4.: Weitere Versuchsreihen; Zusammenstellung der Synthesebedingungen für die einzelnen Proben; T_1/t_1 : Reaktionstemperatur und Zeit; T_2/t_2 : Temperatur und Zeit der hydrothermalen Nachbehandlung.

PL-Ansatz: 4 g P123 + 6,5 ml 97% H_2SO_4 + 120 ml H_2O + 10 ml TEOS

Ansatz	T_1/t_1	T_2/t_2	Bemerkungen
PL-A	40°C 24h	–	
PL-B	35°C 20h	–	6,4 ml H_2SO_4 9,15 ml TEOS
PL-C	35°C 24h	78°C 24h	
PL-D	35°C 24h	79°C 24h	+2g TMB
PL-E	35°C 24h	80°C 24h	+3g TMB

PLX-Ansatz: 4 g P123 + 13 ml 97% H_2SO_4 + 240 ml H_2O + 9,2 ml TEOS

Ansatz	T_1/t_1	T_2/t_2	Bemerkungen
PLX-A	35°C-40°C 20h	90°C 24h	Reaktionstemperatur zeitweise auf 40°C gestiegen
PLX-B	35°C 20h	55°C 24h	+ 1 ml TMB
PLX-C	35°C 48h	90°C 24h	+ 30 mg NH_4F
PLX-D	35°C 24h	95°C 24h	+ 46 mg NH_4F , + 4g TMB
PLX-E	35°C 24h	80°C 24h	11,85 ml TnPOS statt TEOS
PLX-F	45°C 5h	108°C 24h	doppelter Ansatz

TS-Ansatz: 4 g P103 + 23,35 g 36% HCl + 105,3 ml H_2O + 9,2 ml TEOS

Ansatz	T_1/t_1	T_2/t_2	Bemerkungen
TS-A	40°C 24h	–	–
TS-B	35°C 24h	85°C 48h	–
TS-C	35°C 12h	95°C 12h	–
TS-D	35°C 24h	–	–

Tabelle B.5.: Weitere Versuchsreihen, Beschreibung s.o..

XL-Ansatz (skalierte PS-Serie)			
Ansatz	T_1/t_1	T_2/t_2	Bemerkungen
XL-A	35°C 3h	90°C 24h	2-facher Ansatz
XL-B	35°C 20h	85°C 72h	2-facher Ansatz
XL-C	35°C-47°C 12h	95°C 20h	2-facher Ansatz
XL-D	40°C 24h	85°C 24h	4-facher Ansatz

SO-Ansatz: PS-Serie erhöhte Synthesetemperatur			
Ansatz	T_1/t_1	T_2/t_2	Bemerkungen
SO-A	60°C 12h	95°C 20h	–
SO-B	50°C 12h	95°C 20h	–

TLX-Ansatz: 8g P103 +26 ml 97% H_2SO_4 + 480 ml H_2O + 18,4 ml TEOS			
Ansatz	T_1/t_1	T_2/t_2	Bemerkungen
TLX-1	40°C 5h	108°C 24h	im Trockenschrank, 2-facher Ansatz
TLX-2	45°C 5h	108°C 24h	+ 1 ml TMB

PLX-Ansatz: 4 g P123 + 13 ml 97% H_2SO_4 + 240 ml H_2O + 9,2 ml TEOS			
Ansatz	T_1/t_1	T_2/t_2	Bemerkungen
PLX-A	35°C-40°C 20h	90°C 24h	Reaktionstemperatur zeitweise auf 40°C gestiegen
PLX-B	35°C 20h	55°C 24h	+ 1 ml TMB
PLX-C	35°C 48h	90°C 24h	+ 30 mg NH_4F
PLX-D	35°C 24h	95°C 24h	+ 46 mg NH_4F , + 4g TMB
PLX-E	35°C 24h	80°C 24h	11,85 ml TnPOS statt TEOS
PLX-F	45°C 5h	108°C 24h	doppelter Ansatz

B. Reaktionsbedingungen weiterer Synthesen

Tabelle B.6.: Weitere Versuchsreihen, Ansätze mit geringeren Block-Copolymer-Konzentrationen. Beschreibung s.o..

PSX-Ansatz: 4 g P123 + 47 g 36%*HCl* + 105,3 ml *H₂O* + 9,2 ml *TEOS*

Ansatz	T_1/t_1	T_2/t_2	Bemerkungen
PSX-A	35°C 24h	95°C 24h	–
PSX-B	55°C 63h	105°C 24h	im Trockenschrank

PPX-Ansatz: 4 g P123 + 7,84 g *H₃PO₄* + 120 ml *H₂O* + 9,14 ml *TEOS*

Ansatz	T_1/t_1	T_2/t_2	Bemerkungen
PPX-A	35°C 24h	90°C 24h	–

Tabelle B.7.: Weitere Versuchsreihen.

PLU-Ansatz (skalierte PS-Serie und unterschiedliche Synthesebedingungen)

Ansatz	T_1/t_1	T_2/t_2	Bemerkungen
PLU-A	25°C 20h	95°C 24 h	8g P123 + 480ml <i>H₂O</i> + 26 ml <i>H₂SO₄</i> + 18,4 ml <i>TEOS</i>
PLU-B	25°C 20h	95°C 72 h	8g P123 + 480ml <i>H₂O</i> + 26 ml <i>H₂SO₄</i> + 18,4 ml <i>TEOS</i>
Lösung 1: 16 g P123 + 960 ml <i>H₂O</i> + 52 ml <i>H₂SO₄</i>			
PLU-C	35°C 24h	105°C 24h	250 ml Lsg. 1 + 9,2 ml <i>TEOS</i>
PLU-D	30°C 24h	105°C 24h	250 ml Lsg. 1 + 9,2 ml <i>TEOS</i>
PLU-E	40°C 24h	105°C 24h	250 ml Lsg. 1 + 9,2 ml <i>TEOS</i>
PLU-F	30°C 24h	90°C 24h	250 ml Lsg. 1 + 9,2 ml <i>TEOS</i>
Lösung 2: 8 g P123 + 960 ml <i>H₂O</i> + 52 ml <i>H₂SO₄</i>			
PLU-G	35°C 24h	95°C 24h	550 ml Lsg. 2 + 9,2 ml <i>TEOS</i>
PLU-H	35°C 24h	60°C 24h	550 ml Lsg. 2 + 9,2 ml <i>TEOS</i>
Lösung 3: 4 g P123 + 960 ml <i>H₂O</i> + 52 ml <i>H₂SO₄</i>			
PLU-I	35°C 24h	95°C 24h	250 ml Lsg. 3 + 2,3 ml <i>TEOS</i>
PLU-J	35°C 24h	60°C 24h	250 ml Lsg. 3 + 2,3 ml <i>TEOS</i>

C. Charakterisierung der Materialien

In diesem Abschnitt sind die Daten der MCM-41 und SBA-15 Materialien zusammengestellt, die aus der Charakterisierung mit der N₂-Adsorption und der Röntgen-Diffraktion erhalten wurden. Für die vorliegenden geordneten Materialien liefert die Röntgenbeugung des 2D hexagonalen Gitters die Elementarzellenlänge a_0 . Fast alle N₂-Adsorptionsmessungen wurden mit einem Gemini 2375 Gerät (Micromeritics) durchgeführt. In Abschnitt C.4 ist exemplarisch ein Meßprotokoll einer solchen Messung aufgeführt.

In den beiden Spalten der Tabellen nach dem Probenamen sind die relativen Drücke p/p_0 der Stufen der Adsorption und der Desorption, soweit bei den Isothermen zu beobachten, aufgeführt, da dies die primären Meßgrößen bezüglich der Porenweite der Materialien sind. Danach sind die Porenweiten w der Materialien nach drei verschiedenen Modellen bestimmt. Das gesamte Porenvolumen v_P^{gesamt} der Materialien wird von der Software des Meßgerätes bei dem maximal eingestellten Druck ermittelt. Das Mesoporenvolumen v_P^{meso} wurde hier nur grob aus der adsorbierten Stickstoffmenge direkt nach der Kondensationsstufe bestimmt. Es wurde somit nur das Porenvolumen größerer Poren abgezogen und der Einfluß von Mikroporen nicht berücksichtigt. Neben dem Porenvolumen ist auch die spezifische Oberfläche a_s der Materialien nach dem BET-Formalismus aufgeführt.

C.1. MCM-41

Tabelle C.1.: Charakterisierung der MCM-41 Materialien mit N_2 -Adsorption und XRD: p/p_0 : rel. Druck der Porenkondensationsstufe; w : Porenweite nach Kruk, Dollimore & Heal, und nach Broekhoff de Boer; v_P^{meso} : Porenvolumen, bestimmt aus der adsorbierten Menge nach der Porenkondensationsstufe; v_P^{gesamt} : gesamtes Porenvolumen, bestimmt aus der adsorbierten Menge bei maximalem relativen Druck; a_s : spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller; a_0 : Elementarzellenlänge.

	p/p_0 Ads.	p/p_0 Des.	w_{Kruk} nm	$w_{D\&H}$ nm	w_{BdB} nm	v_P^{meso} cm^3g^{-1}	v_P^{gesamt} cm^3g^{-1}	a_s m^2g^{-1}	a_0 nm
BG10A	0,15	0,15	2,7	2,2	2,4	0,36	0,4078	768	3,48
BG12A	0,19	0,19	2,9	2,4	2,4	0,56	0,605	980	
BG14A	0,285	0,285	3,4	2,9	2,7	0,65	0,764*	1177	4,04
BGX14A	0,28	0,28	3,4	2,9	2,7	0,74	0,791	1062	
BGX14B	0,279	0,279	3,4	2,9	2,7	0,75	0,787	1048	
C14A	0,285	0,285	3,4	2,9	2,7	0,64	0,687	856	
BG16C	0,357	0,357	3,8	3,3	3,0	0,88	0,886	1006	4,62
BG16D	0,354	0,354	3,8	3,3	3,0	0,84	0,902	1008	4,53
BG16E	0,357	0,357	3,8	3,3	3,0	0,65	0,843	785	4,53
BGX16A	0,354	0,354	3,8	3,3	3,0	0,89	0,9002	1039	4,63
C16B	0,362	0,362	3,9	3,3	3,1	0,69	0,772	790	
BH16A	0,37	0,37	3,9	3,4	3,1	0,92	0,936	1024	
BG18C	0,42	0,41	4,3	3,7	3,4	0,72	0,974	746	4,92
BGX18A	0,418	0,411	4,2	3,7	3,4	0,84	0,989	870	4,92
BGX18B	0,42	0,41	4,3	3,7	3,4	0,65	0,736	700	4,90

C.2. SBA-15

Tabelle C.2.: Charakterisierung der SBA-15 Materialien mit N_2 -Adsorption und XRD (Beschreibung siehe Tabelle C.1).

	p/p_0	p/p_0	w_{Kruk}	$w_{D\&H}$	w_{BdB}	$v_P^{meso.}$	v_P^{gesamt}	a_s	a_0
	Ads.	Des.	nm	nm	nm	cm^3/g	cm^3/g	m^2/g	nm
PL-A	0,602	0,496		5,6	5,1		0,552	531	8,9
PL-B	0,61	0,496		5,7	5,2		0,616	648	9,2
PL-C	0,71	0,496		7,7	6,8		1,013	941	10,3
PL-D				n.a.			0,813	767	
PL-E	0,88	0,49		17,9	15,1		0,566	537	
PS-A	0,63	0,51		6,0	5,4	0,814	0,816	914	9,1
PS-B	0,88	0,6		17,9	15,1	1,276	1,362	841	n.a.
PS-C	0,709	0,63		7,7	6,7	0,991	1,016	882	10,3
PS-D	0,714	0,64		7,8	6,8	1,188	1,192	993	10,7
PS-E	0,704	0,613		7,5	6,6	1,165	1,05	870	10,4
PS-F	0,87	0,61		16,6	14,0	1,089	1,116	841	n.a.
PS-G	0,812	0,739		11,7	10,0	1,423	1,518	909	12,3
PS-Z	0,614	0,505		5,8	5,2	0,681	0,703	768	9,5
<hr/>									
	p/p_0	p/p_0	w_{Kruk}	$w_{D\&H}$	w_{BdB}	$v_P^{meso.}$	v_P^{gesamt}	a_s	a_0
	Ads.	Des.	nm	nm	nm	cm^3/g	cm^3/g	m^2/g	nm
TLX-1	0,721	0,645	8,5	8,0	7,1	0,96	0,963	716	10,02
TLX-2	0,755	0,671	9,6	9,1	8,0	1,02	1,02	728	
XL-A	0,748	0,676	9,3	8,8	7,8	1,21	1,272	877	11,04
XL-B	0,733	0,648	8,8	8,3	7,4	1,16	1,168	928	10,79
XL-C	0,75	0,676	9,4	8,9	7,8	1,06	1,06	750	11,08
XL-D ₅₅₀	0,714	0,634	8,3	7,8	6,9	0,79	0,793	731	10,50
PLU-A	n.a.								10,51
PLU-B	0,74	0,66	9,1	8,6	7,6	1,08	1,084	840	10,51
PLU-C	0,75	0,674	9,4	8,9	7,8	1,08	1,093	806	10,96
PLU-D	0,734	0,655	8,9	8,4	7,4	0,94	0,946	720	10,62
PLU-E	0,764	0,688	9,9	9,4	8,2	0,94	0,947	786	11,35
PLU-F	0,716	0,631	8,4	7,8	7,0	0,83	0,833	776	
PLU-H	0,712	0,623	8,3	7,7	6,9	0,73	0,746	730	

C. Charakterisierung der Materialien

Tabelle C.3.: Charakterisierung der SBA-15 Materialien mit N_2 -Adsorption und XRD (Beschreibung siehe Tabelle C.1).

	p/p_0	p/p_0	w_{Kruk}	$w_{D\&H}$	w_{BdB}	$V_P^{meso.}$	V_P^{gesamt}	A_{BET}	a_0
	Ads.	Des.	nm	nm	nm	cm^3/g	cm^3/g	m^2/g	nm
TS-A	0,586	0,472	5,9	5,4	4,9	0,72	0,7299	766	8,87
TS-B	0,664	0,589	7,2	6,7	6,0	0,87	0,869	761	9,30
TS-C	0,752	0,675	9,5	9,0	7,9	1,21	1,3007	880	10,24
TS-D	0,502	0,452	5,0	4,4	4,0	0,59	0,596	762	8,33
SO-A	0,754	0,674	9,5	9,0	7,9	1,11	1,13	861	
SO-B	0,8	0,726	11,5	11,0	9,5	1,30	1,35	875	12,15
PLX-A	0,742	0,663	9,1	8,6	7,6	0,99	0,992	841	11,18
PLX-B	0,8	0,5	11,5	11,0	9,5	0,71	0,712	666	xxx
PLX-C	0,75	0,65	9,4	8,9	7,8	1,20	1,286	827	11,58
PLX-D	0,937	0,855	33,2	33,1	29,1	2,34	2,339	674	xxx
PLX-E	0,74	0,66	9,1	8,6	7,6	0,95	0,955	845	
PLX-F	0,761	0,687	9,8	9,3	8,1	0,84	0,8581	615	
PLX-G	0,739	0,653	9,0	8,5	7,5	0,97	0,974	743	
PPX-A	0,755	0,68	9,6	9,1	8,0	1,16	1,101	961	11,04
PSX-A	0,747	0,674	9,3	8,8	7,7	1,10	1,17	917	11,00
PSX-B						1,25	1,256	798	

C.3. Beschichtete Proben

Tabelle C.4.: Charakterisierung der mit HMDS modifizierten Proben mit N_2 -Adsorption (Bedeutung der Symbole siehe Tabelle C.1)

	p/p_0 Ads.	p/p_0 Des.	$w_{D\&H}$ nm	w_{BdB} nm	$v_P^{Plateau}$ cm^3/g	v_P^{gesamt} cm^3/g	a_s m^2/g
PS-C	0,709	0,63	7,7	6,7	0,991	1,016	882
PS-C-HMDS	0,685	0,594	7,1	6,3	0,619		
PS-E	0,704	0,613	7,5	6,6	1,165	1,05	870
PS-E-HMDS	0,68	0,58	7,0	6,2	1,052	0,6401	828
PS-G	0,812	0,739	11,7	10,0	1,423	1,518	909
PS-G-HMDS	0,79	0,717	10,5	9,1	0,812	0,8256	415
TS-B	0,664	0,589	6,7	5,9	0,871	0,869	761
TS-B-HMDS	0,633	0,556	6,1	5,5	0,596	0,5995	487
SO-B	0,8	0,726	11,0	9,5	1,299	1,35	875
SO-B-HMDS	0,771	0,703	9,7	8,4	0,843	0,8736	468
XL-C	0,75	0,676	8,9	7,7	1,063	1,06	750
XLC-HMDS	0,712	0,627	7,7	6,8	0,786	0,798	519
BG12A	0,19	0,19	2,4	2,5	0,56	0,605	980
BG12A-HMDS	0,1	0,1	1,9	2,1	0,26	0,2934	
C14A	0,285	0,285	2,9	2,9	0,64	0,687	856
C14A-HMDS	0,194	0,194	2,4	2,5	0,37	0,467	602
BG16D	0,354	0,354	3,3	3,2	0,84	0,902	1008
BG16D-HMDS	0,264	0,264	2,8	2,8	0,48	0,5853	(962)
BGX18A	0,418	0,411	3,7	3,5	0,84	0,989	870
BGX18A-HMDS	0,347	0,347	3,3	3,2	0,45	0,5502	503

C.4. Gemini Meßprotokoll

Nachfolgend ist exemplarisch das Meßprotokoll einer Adsorptionsmessung mit dem Gemini-Gerät aufgeführt. Die Einwaage der mesoporösen Materialien betrug typischerweise 20 - 40 mg. Bei geringeren Einwaagen wird der Fehler bei der Massenbestimmung ($\Delta m = \pm 0,1 \text{ mg}$) zu groß. Größere Mengen können wegen der bei diesem Gerät vorhandenen Obergrenze der Gesamtmenge des adsorbierten Stickstoffs nicht vermessen werden.

Die Probe wurde zuerst in den Analyseröhrchen eingewogen, danach im Vakuum ca. eine Stunde bei 150°C ausgeheizt und dann zur endgültigen Bestimmung der Einwaage noch einmal gewogen. Der Gewichtsverlust durch das Ausheizen im Vakuum betrug ca. 4 -5 %. Der Sättigungsdruck des Stickstoffs wurde direkt vor Beginn mehrerer Messungen bestimmt. Es zeigte sich, daß er immer um einen Betrag von $12,5 \pm 0,3$ Torr über dem aktuell von dem Gerät angezeigten Luftdruck lag. Da im allgemeinen während einer Messung (bis zu 14 Stunden) Schwankungen des Luftdrucks von einigen Torr auftraten, wurde der Sättigungsdruck bei den anderen Messungen aus dem Luftdruck + 12,5 Torr berechnet.

Da die meisten Messungen mit nicht genormten Probenröhrchen durchgeführt wurden, die von einem Glasbläser der TU Berlin hergestellt wurden, wurde das Totvolumen der Probe bei jeder Messung neu bestimmt.

C.4. Gemini Meßprotokoll

Page 3

Gemini 2375 V5.00
Instrument ID: 1325
Setup Group: 9 - mittel

Sample ID: TLX-2 Started: 22/08/00
 10:57:25 Sample Weight: 0.0351 g Completed: 22/08/00 21:03:02
 Evacuation Rate: 500.0 mmHg/min Evacuation Time: 3.0 min
 Measured Free Space: 0.202 cc STP Saturation Pressure: 773.80 mmHg
 Analysis Mode: Equilibration Equilibration Time: 5 sec

Analysis Log

Relative Pressure	Pressure (mmHg)	Vol. Adsorbed (cc/g STP)	Elapsed Time, (h:m)	Statistical Thickness, (A)	Surface Area Point
0.8587	664.47	644.464	5:14		
0.8387	649.01	642.429	5:16		
0.8188	633.57	640.299	5:19		
0.7988	618.13	637.841	5:21		
0.7789	602.70	635.068	5:24		
0.7589	587.26	631.637	5:27		
0.7389	571.79	626.452	5:30		
0.7190	556.34	617.270	5:36		
0.6990	540.91	605.878	5:44		
0.6791	525.47	548.637	6:26		
0.6591	510.02	372.339	7:51		
0.6391	494.55	340.389	8:05		
0.6192	479.11	330.986	8:11		
0.5992	463.67	322.163	8:17		
0.5792	448.21	314.061	8:22		
0.5592	432.74	306.256	8:27		
0.5393	417.30	298.561	8:32		
0.5193	401.85	291.570	8:37		
0.4993	386.39	284.517	8:42		
0.4794	370.95	278.058	8:46		
0.4594	355.48	271.992	8:50		
0.4394	340.03	266.661	8:54		
0.4195	324.59	261.565	8:58		
0.3995	309.11	256.642	9:01		
0.3795	293.67	251.891	9:04		
0.3596	278.22	247.186	9:07		
0.3396	262.77	242.575	9:10		
0.3196	247.32	237.917	9:14		
0.2996	231.86	233.149	9:17		
0.2797	216.41	228.380	9:20		
0.2597	200.96	223.471	9:23		
0.2397	185.51	218.624	9:26		
0.2197	170.03	213.557	9:29		
0.1998	154.60	208.365	9:32		
0.1798	139.13	202.984	9:35		
0.1599	123.70	197.337	9:38		
0.1399	108.22	191.360	9:41		
0.1199	92.79	184.976	9:44		
0.0999	77.32	177.934	9:47		
0.0800	61.89	170.045	9:51		
0.0600	46.40	160.745	9:54		
0.0400	30.97	148.938	10:00		
0.0200	15.50	131.130	10:05		

D. Meßdaten

D.1. Gasadsorption

D.1.1. Bestimmung der Temperatur über den Dampfdruck

Die Temperatur des Kühlbades für den Niederdruck-Meßplatz wurde mit einem Pt-100 Widerstands-Thermometer ermittelt. Dieser Meßfühler erlaubt je nach Güte eine gewisse Abweichung der angezeigten Temperatur von der tatsächlichen Temperatur (für ein Klasse B Meßfühler 0,8 K bei einer Temperatur von 173 K, DIN EN60751). Neben dieser Unsicherheit kann außerdem noch ein Temperaturunterschied zwischen Probenort und Position des Meßfühlers auftreten.

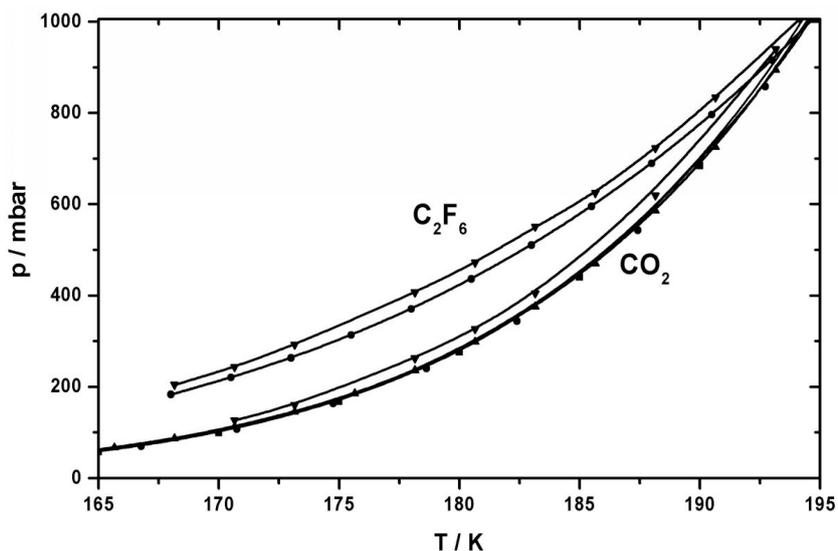


Abbildung D.1.: Vergleich der gemessenen Dampfdrücke (\blacktriangledown) der beiden Gase C_2F_6 und CO_2 mit Literaturwerten (\bullet).

Eine weitere Möglichkeit die Temperatur zu ermitteln, ist die Zuhilfenahme des Dampfdrucks von Gasen. Da der Dampfdruck stark von der Temperatur abhängt und sich der Dampfdruck sehr genau bestimmen läßt, ist dieses eine sehr gute Methode zur Ermittlung der absoluten Temperatur. Die Dampfdrücke der Gase am Niederdruck-Meßplatz wurden bestimmt, indem bei einer gegebenen Temperatur des Kühlbades der Druck des Gases erhöht wurde, bis eine Kondensation des Gases in den Gehängestutzen stattfand. Die Einstellung des Gleichgewichts wurde abgewartet, danach wurde der Druck in der Apparatur um ca. 10 Torr erniedrigt und nach dem Verdampfen eines Teils des Kondensierten Gases wiederum das Gleichgewicht abgewartet. Wenn sich beide Werte um weniger als 0,5 Torr unterschieden, wurde der Mittelwert als Dampfdruck genommen.

In der Abbildung D.1 a) und b) sind die gemessenen Dampfdrücke der vier Gase C_2F_6 , CO_2 , CHF_3 und SF_6 in Abhängigkeit von der vom Pt-100 angezeigten Temperatur mit Literaturwerten [Pace48,CRC96] der Dampfdrücke verglichen. Alle gemessenen Dampfdruckkurven sind in dem Bereich von 170 K bis 195 K um ca. 1 K zu geringeren Temperaturen verschoben. Im Bereich von 195 K bis 205 K ergibt sich für SF_6 kein Unterschied mehr zwischen gemessenen Werten und den Dampfdrücken aus der Literatur.

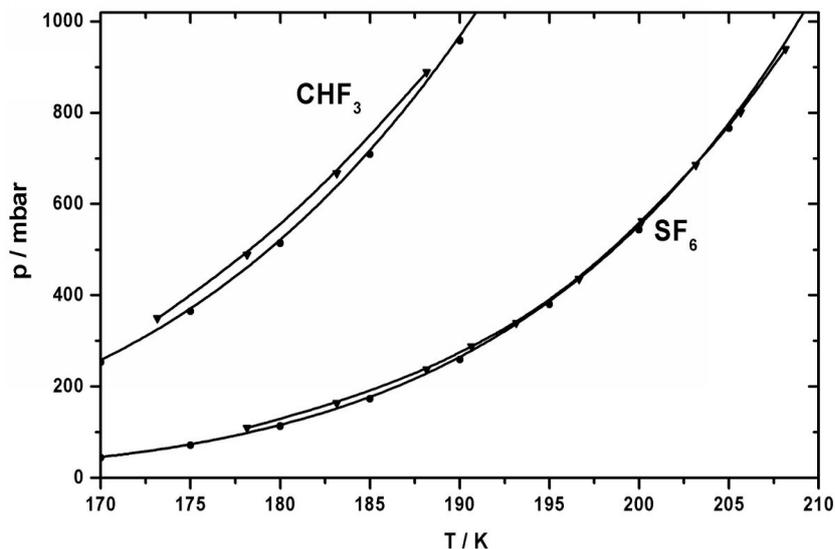


Abbildung D.2.: Vergleich der gemessenen Dampfdrücke (▼) mit Literaturwerten (●) der beiden Gase CHF_3 und SF_6 .

D.1.2. Bestimmung der Gasdichte von CHF₃

Bei der gravimetrischen Bestimmung von Adsorptionsisothermen kann die Dichte des Meßgases durch die Auftriebe von Probe, Tariergewichten und Probenschälchen einen erheblichen Einfluß auf den vom Meßinstrument angezeigten Wert des Gewichtes haben.

Die Gasdichte läßt sich zwar nicht direkt mit einer Zustandsgleichungen ermitteln, aber einige thermodynamische Größen, wie z.B. Gasdruck, Entropie und Enthalpie lassen sich in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur und der reduzierten Dichte des Gases darstellen. Mit Hilfe einer extended Benedict Webb Rubin Gleichung (Gl. 4.18) wurde für CHF₃ für verschiedene Temperaturen der Druck aus vorgegebenen Dichte berechnet. Die so ermittelten Druck-Dichte Wertepaare können über ein Polynom gefittet werden und damit die Dichte als Funktion des Druckes dargestellt werden (Tabelle D.1). Die größten Abweichungen der durch die Gleichung ermittelten Werte von experimentellen Werten treten in der Nähe des kritischen Punktes auf, und liegen für CHF₃ bei 0,21%.

D.1.3. Auswertung von Adsorptionsisothermen unter Einbeziehung der Gasdichte für CHF₃

In den drei Tabellen D.3 bis D.5 soll der Einfluß der Gasdichte des Meßgases CHF₃ auf die Meßergebnisse der Adsorption verdeutlicht werden. Neben den bei einer Messung konstanten Werten im Tabellenkopf ist in den Spalten der Tabelle der Druck p und der relative Druck p/p_0 , die Dichte des Gases in Abhängigkeit vom Druck $\rho_{Gas}(p)$, die vom Meßinstrument angezeigte Masse $m'_{Abgel.}$, die adsorbierte Masse ohne Berücksichtigung des Auftriebs $m'/0$ und mit Berücksichtigung des Auftriebs m'_s , die Dichte des Porenfluids ρ_{Pore} und die spezifische adsorbierte

Tabelle D.1.: Dichte von CHF₃ in Abhängigkeit vom Druck bei verschiedenen Temperaturen

T / °C	p_0	$\rho_{Gas}(p)$
20	41,78	$= 0,78777 + 1,66893p + 0,22627p^2 - 0,01014p^3 + 1,73015 \times 10^{-4}p^4$
0	25,07	$= 0,04278 + 2,96786p + 0,06809p^2 - 0,00287p^3 + 1,17421 \times 10^{-4}p^4$
-20	14,14	$= 0,00497 + 3,305p + 0,05729p^2 - 8,00622 \times 10^{-4}p^3 + 1,45926 \times 10^{-4}p^4$
-40	6,78	$= 4,06516 \times 10^{-4} + 3,60926p + 0,07214p^2 + 0,00123p^3 + 2,41042 \times 10^{-4}p^4$
-60	3,084	$= 3,52864 \times 10^{-5} + 3,95057p + 0,10927p^2 + 0,00448p^3 + 5,61026 \times 10^{-4}p^4$

Menge Γ angegeben.

Da in dieser Arbeit die Dichte des Porenfluids als Ergebnis gewünscht war, muß versucht werden, das Asymmetrievolumen des gesamten Systems $V_{Asy}(gesamt) = (V_{Pore} + V_{Gerüst} + V_{Gold} - V_{Quarz} - V_{Asy})$ (siehe auch Gl. 4.16) zu minimieren. Das gesamte Asymmetrievolumen betrug in den meisten Fällen um 10 mm^3 , durch die Tatsache, daß die genaue Masse des Adsorbens erst nach dem Ausheizen in der Meßapparatur bestimmt wurde, konnte es nie auf Null gebracht werden.

In Tabelle D.2 sind die adsorbierten Massen ohne $m'0$ und mit m_g^g Berücksichtigung des Auftriebs durch das Meßgas für eine Probe bei den drei Temperaturen 20°C (kritische Temperatur $T_c = 19,9^\circ\text{C}$), 0°C und -20°C bei dem jeweiligen Dampfdruck von CHF_3 zusammengestellt. Hier betrug das gesamte Asymmetrievolumen $V_{Asy}(gesamt) = 0,0079 \text{ cm}^3$. Bei der kritischen Temperatur hat der Auftrieb mit $\Delta m = 3,1\%$ noch einen merklichen Einfluß auf die angezeigte Masse, bei -20°C betrug die Differenz nur noch $\Delta m = 0,6\%$.

Tabelle D.2.: Adsorbierte Masse ohne $m'0$ und mit m_g^g Berücksichtigung des Auftriebs für 20°C (T_c), 0°C und -20°C .

T	$m'0$	m_g^g	Δm
$^\circ\text{C}$	mg	mg	%
20	61,870	63,862	3,1
0	72,690	73,622	1,3
-20	79,391	79,877	0,6

Tabelle D.3.:
Adsorption-Desorption CHF₃ - XL-C 20°C

Temperatur :	20 °C	v_P :	1,0647 cm ³ g ⁻¹		
m(Adsorbens):	60,322 mg	$\rho_{\text{Adsorbens}}$:	2,215 g cm ⁻³	Dampfdruck:	41,78 bar
m(Quarz):	191,02 mg	ρ_{Quarz} :	2,212 g cm ⁻³	$V_{\text{Asy}}(\text{Waage})$:	0,004 cm ³
m(Gold):	130,61 mg	ρ_{Gold} :	19,3 g cm ⁻³		
Temperatur :	293,15 K	M(Gas):	70,01 g mol ⁻¹	$V_{\text{Asy}}(\text{gesamt})$:	0,0079 cm ³

p bar	p/p_0	ρ_{Gas} mg cm ⁻³	$m'_{\text{Abgel.}}$ mg	m'_0 mg	m'_S mg	ρ_{Pore} g cm ⁻³	Γ mmol g ⁻¹
0,00	0,0000	0,8	0,130	0,000	0,006	0,0001	0,00
0,45	0,0108	1,6	2,634	2,504	2,516	0,0392	0,60
1,06	0,0254	2,8	4,762	4,632	4,654	0,0725	1,10
2,52	0,0603	6,3	8,320	8,190	8,239	0,1283	1,95
4,88	0,1168	13,2	12,360	12,230	12,334	0,1920	2,92
9,51	0,2276	29,8	18,071	17,941	18,176	0,2830	4,30
15,13	0,3621	51,8	23,618	23,488	23,895	0,3721	5,66
19,27	0,4612	68,3	27,525	27,395	27,932	0,4349	6,61
25,10	0,6008	93,6	33,356	33,226	33,962	0,5288	8,04
27,75	0,6642	107,3	36,315	36,185	37,029	0,5766	8,77
29,95	0,7169	120,5	39,053	38,923	39,872	0,6208	9,44
32,79	0,7848	141,3	43,153	43,023	44,135	0,6872	10,45
34,80	0,8329	159,3	46,773	46,643	47,897	0,7458	11,34
36,83	0,8815	180,9	52,108	51,978	53,402	0,8315	12,65
37,40	0,8952	187,8	54,332	54,202	55,679	0,8669	13,18
37,83	0,9055	193,1	56,140	56,010	57,530	0,8958	13,62
38,47	0,9208	201,5	58,257	58,127	59,713	0,9297	14,14
39,54	0,9464	216,6	60,069	59,939	61,643	0,9598	14,60
40,22	0,9627	227,0	60,749	60,619	62,405	0,9717	14,78
40,80	0,9765	236,3	61,167	61,037	62,896	0,9793	14,89
41,78	1,0000	253,2	62,000	61,870	63,862	0,9944	15,12
41,12	0,9842	241,6	61,500	61,370	63,272	0,9852	14,98
40,74	0,9751	235,3	61,115	60,985	62,837	0,9784	14,88
39,84	0,9536	221,1	60,315	60,185	61,925	0,9642	14,66
39,26	0,9397	212,5	59,636	59,506	61,178	0,9526	14,49
38,44	0,9201	201,1	58,113	57,983	59,565	0,9275	14,10
37,32	0,8933	186,8	53,935	53,805	55,275	0,8606	13,09
36,21	0,8667	173,9	50,046	49,916	51,285	0,7985	12,14
35,22	0,8430	163,5	47,610	47,480	48,766	0,7593	11,55
33,63	0,8049	148,5	44,520	44,390	45,558	0,7094	10,79
30,13	0,7212	121,7	39,240	39,110	40,068	0,6239	9,49
25,99	0,6221	97,9	34,304	34,174	34,945	0,5441	8,27
20,05	0,4799	71,4	28,261	28,131	28,693	0,4468	6,79
15,10	0,3614	51,7	23,590	23,460	23,867	0,3716	5,65
13,42	0,3212	45,0	21,988	21,858	22,212	0,3459	5,26
9,53	0,2281	29,9	18,051	17,921	18,156	0,2827	4,30
5,37	0,1285	14,8	13,035	12,905	13,022	0,2028	3,08
3,28	0,0785	8,4	9,740	9,610	9,676	0,1507	2,29
1,90	0,0455	4,7	6,978	6,848	6,885	0,1072	1,63

D. Meßdaten

Tabelle D.4.:
Adsorption-Desorption CHF₃ - XL-C 0°C

Temperatur :	0 °C	v_P :	1,0647 cm ³ g ⁻¹		
m(Adsorbens):	60,322 mg	$\rho_{\text{Adsorbens}}$:	2,215 g cm ⁻³	Dampfdruck:	25,07 bar
m(Quarz):	191,02 mg	ρ_{Quarz} :	2,212 g cm ⁻³	$V_{\text{Asy}}(\text{Waage})$:	0,004 cm ³
m(Gold):	130,61 mg	ρ_{Gold} :	19,3 g cm ⁻³		
Temperatur :	273,15 K	M(Gas):	70,01 g mol ⁻¹	$V_{\text{Asy}}(\text{gesamt})$:	0,0079 cm ³

p bar	p/p_0	ρ_{Gas} mg cm ⁻³	$m'_{\text{Abgel.}}$ mg	m'_0 mg	m'_S mg	ρ_{Pore} g cm ⁻³	Γ mmol g ⁻¹
0,00	0,000	0,04	0,310	0,000	0,000	0,000	0,000
0,51	0,020	1,57	4,703	4,393	4,405	0,069	1,043
1,07	0,043	3,29	7,414	7,104	7,130	0,111	1,688
3,19	0,127	10,12	13,640	13,330	13,410	0,209	3,175
6,00	0,239	19,83	18,996	18,686	18,842	0,293	4,462
8,81	0,351	30,22	23,405	23,095	23,333	0,363	5,525
12,31	0,491	44,24	28,677	28,367	28,715	0,447	6,799
16,41	0,655	62,91	35,655	35,345	35,840	0,558	8,487
17,00	0,678	65,88	36,830	36,520	37,038	0,577	8,770
17,47	0,697	68,31	37,882	37,572	38,110	0,593	9,024
18,42	0,735	73,39	40,037	39,727	40,305	0,628	9,544
19,20	0,766	77,77	42,230	41,920	42,532	0,662	10,071
20,00	0,798	82,46	44,534	44,224	44,873	0,699	10,625
20,75	0,828	87,07	47,250	46,940	47,625	0,742	11,277
21,40	0,854	91,24	50,237	49,927	50,645	0,789	11,992
21,51	0,858	91,96	51,006	50,696	51,420	0,801	12,176
21,86	0,872	94,29	57,390	57,080	57,822	0,900	13,692
22,04	0,879	95,51	64,205	63,895	64,647	1,007	15,308
22,18	0,885	96,47	67,250	66,940	67,699	1,054	16,031
22,27	0,888	97,09	67,695	67,385	68,149	1,061	16,137
22,82	0,910	100,96	68,865	68,555	69,350	1,080	16,421
23,56	0,940	106,41	69,708	69,398	70,235	1,094	16,631
24,38	0,972	112,77	70,696	70,386	71,273	1,110	16,877
25,05	0,999	118,24	71,936	71,626	72,556	1,130	17,181
25,07	1,000	118,40	73,000	72,690	73,622	1,146	17,433
24,91	0,994	117,07	71,640	71,330	72,251	1,125	17,108
24,65	0,983	114,94	71,162	70,852	71,756	1,117	16,991
24,10	0,961	110,55	70,470	70,160	71,030	1,106	16,819
22,50	0,897	98,69	68,201	67,891	68,668	1,069	16,260
22,30	0,890	97,30	67,851	67,541	68,307	1,064	16,174
22,12	0,882	96,06	66,771	66,461	67,217	1,047	15,916
21,83	0,871	94,09	54,097	53,787	54,527	0,849	12,912
21,56	0,860	92,29	50,760	50,450	51,176	0,797	12,118
21,20	0,846	89,94	48,838	48,528	49,236	0,767	11,659
20,58	0,821	86,01	46,268	45,958	46,635	0,726	11,043
18,45	0,736	73,56	39,929	39,619	40,198	0,626	9,518
16,48	0,657	63,26	35,728	35,418	35,916	0,559	8,505
14,02	0,559	51,66	31,320	31,010	31,417	0,489	7,439
10,02	0,400	34,91	25,106	24,796	25,071	0,390	5,937

Tabelle D.5.:
Adsorption-Desorption CHF₃ - XL-C -20°C

Temperatur :	-20°C	v_P :	1,0647 cm ³ g ⁻¹		
m(Adsorbens):	60,322 mg	$\rho_{\text{Adsorbens}}$:	2,215 g cm ⁻³	Dampfdruck:	14,14 bar
m(Quarz):	191,02 mg	ρ_{Quarz} :	2,212 g cm ⁻³	$V_{\text{Asy}}(\text{Waage})$:	0,004 cm ³
m(Gold):	130,61 mg	ρ_{Gold} :	19,3 g cm ⁻³		
Temperatur :	253,15 K	M(Gas):	70,01 g mol ⁻¹	$V_{\text{Asy}}(\text{gesamt})$:	0,0079 cm ³

p bar	p/p_0	ρ_{Gas} mg cm ⁻³	$m'_{\text{Abgel.}}$ mg	m'_0 mg	m'_S mg	ρ_{Pore} g cm ⁻³	Γ mmol g ⁻¹
0,01	0,0007	0,04	0,226	0,000	0,000	0,0000	0,00
0,69	0,0488	2,31	8,831	8,605	8,623	0,1343	2,04
1,22	0,0863	4,12	11,793	11,567	11,599	0,1806	2,75
1,95	0,1379	6,66	14,984	14,758	14,810	0,2306	3,51
3,10	0,2192	10,79	18,852	18,626	18,711	0,2913	4,43
4,40	0,3112	15,64	22,851	22,625	22,748	0,3542	5,39
6,01	0,4250	21,95	26,863	26,637	26,810	0,4174	6,35
7,60	0,5375	28,57	31,265	31,039	31,264	0,4868	7,40
9,90	0,7001	38,96	39,154	38,928	39,235	0,6109	9,29
10,23	0,7235	40,55	40,068	39,842	40,161	0,6253	9,51
10,40	0,7355	41,38	40,844	40,618	40,944	0,6375	9,70
10,76	0,7610	43,16	42,624	42,398	42,738	0,6654	10,12
11,15	0,7885	45,12	44,954	44,728	45,083	0,7020	10,68
11,51	0,8140	46,98	47,388	47,162	47,532	0,7401	11,26
11,86	0,8388	48,81	57,997	57,771	58,155	0,9055	13,77
11,92	0,8430	49,13	66,397	66,171	66,558	1,0363	15,76
12,12	0,8571	50,20	74,545	74,319	74,714	1,1633	17,69
12,30	0,8699	51,17	74,967	74,741	75,144	1,1700	17,79
12,72	0,8996	53,49	75,869	75,643	76,064	1,1843	18,01
13,29	0,9399	56,72	76,972	76,746	77,192	1,2019	18,28
13,87	0,9809	60,13	78,078	77,852	78,325	1,2195	18,55
14,02	0,9915	61,03	78,652	78,426	78,906	1,2286	18,68
14,14	1,0000	61,76	79,617	79,391	79,877	1,2437	18,91
13,93	0,9851	60,49	78,228	78,002	78,478	1,2219	18,58
13,57	0,9597	58,35	77,540	77,314	77,773	1,2110	18,42
12,43	0,8791	51,88	75,503	75,277	75,685	1,1784	17,92
12,07	0,8536	49,93	74,570	74,344	74,737	1,1637	17,70
11,92	0,8430	49,13	73,950	73,724	74,111	1,1539	17,55
11,86	0,8388	48,81	72,880	72,654	73,038	1,1372	17,29
11,66	0,8246	47,76	48,605	48,379	48,755	0,7591	11,54
11,35	0,8027	46,15	46,190	45,964	46,327	0,7213	10,97
10,73	0,7588	43,01	42,520	42,294	42,632	0,6638	10,09
9,44	0,6676	36,79	36,946	36,720	37,010	0,5762	8,76
7,53	0,5325	28,27	30,775	30,549	30,771	0,4791	7,29
5,35	0,3784	19,32	25,013	24,787	24,939	0,3883	5,91
3,84	0,2716	13,53	25,013	24,787	24,893	0,3876	5,89
2,26	0,1598	7,76	25,013	24,787	24,848	0,3869	5,88

D.1.4. Adsorptionsisothermen der Gase

Nachfolgend sind die meisten der im Rahmen dieser Arbeit an den beiden gravimetrischen Meßapparaturen aufgenommenen Isothermen abgebildet. In allen Abbildungen sind die Isothermen nach steigender Temperatur geordnet, die oberste Isotherme ist bei der tiefsten und die unterste bei der höchsten Temperatur aufgenommen. Im Fall der drei Gase C_2F_6 , CHF_3 und CO_2 sind die Isothermen jeweils um 0,1 Einheit gegeneinander versetzt aufgetragen, im Fall von SF_6 sind sie jeweils um 0,2 Einheiten gegeneinander versetzt.

Bei den Tieftemperaturmessungen von SF_6 und CO_2 muß berücksichtigt werden, daß diese unterhalb des Tripelpunktes der Gase durchgeführt wurden. Die Isothermen sind jeweils gegen den Sublimationsdampfdruck der bulk Substanz aufgetragen und somit sind die Kondensationsstufen bei diesen Temperaturen im Vergleich zu den Isothermen bei höheren Temperaturen zu höheren relativen Drücken verschoben.

D.1.4.1. C_2F_6

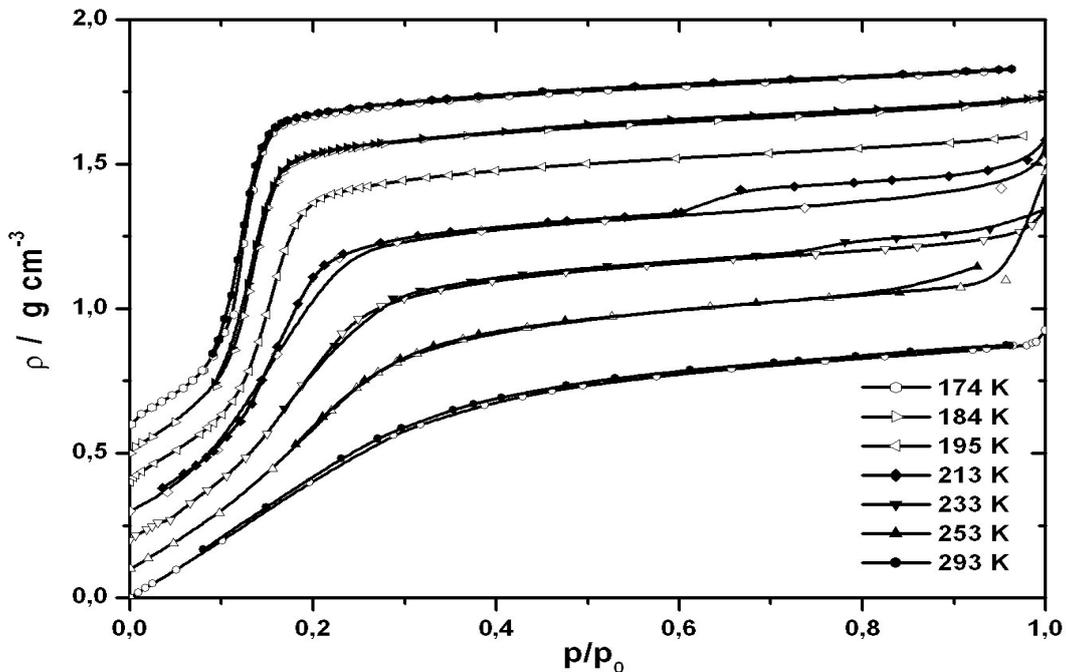


Abbildung D.3.: C_2F_6 Isothermen in BG12A HMDS .

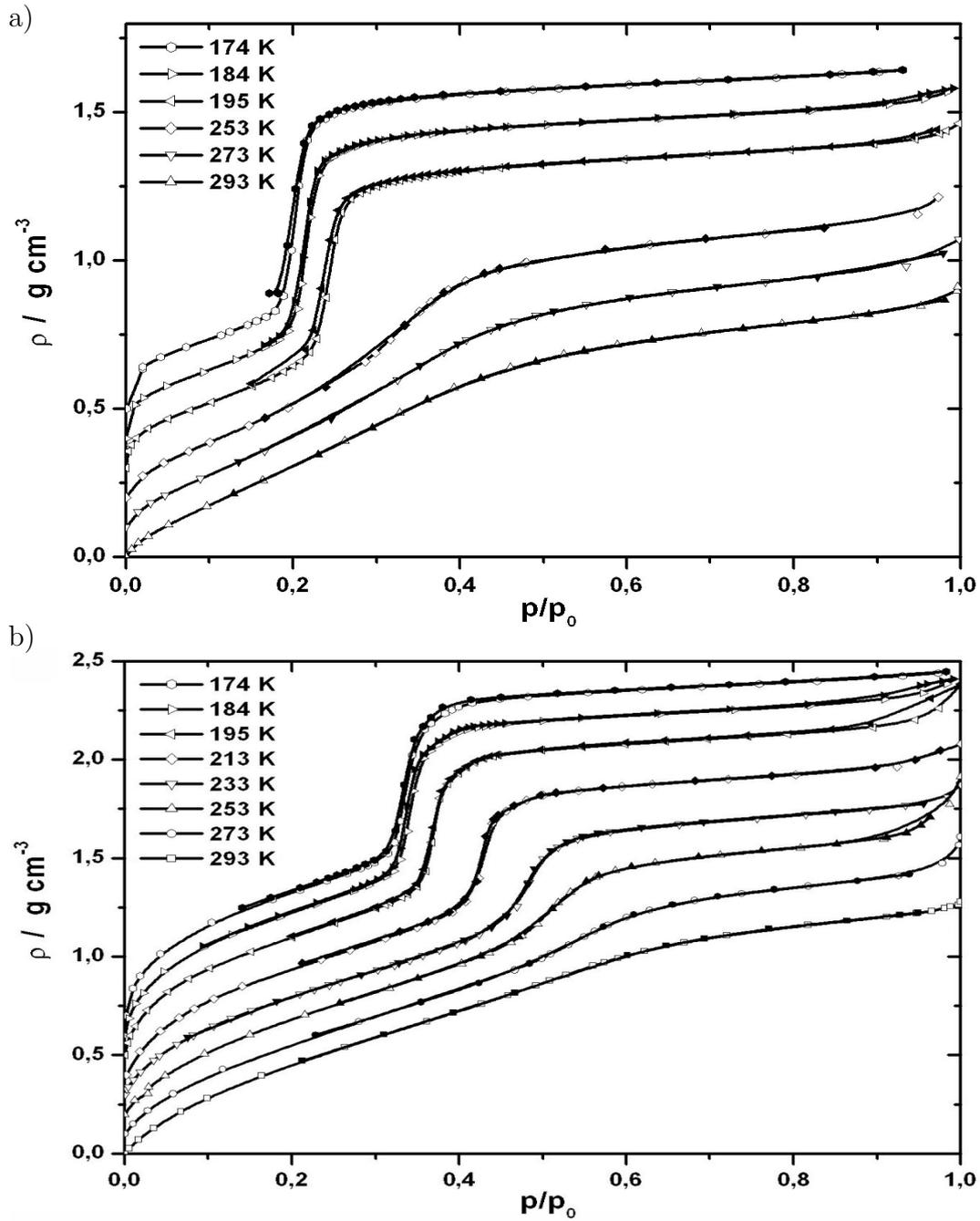


Abbildung D.4.: C_2F_6 Isothermen in a) $C_{14}A$ HMDS und b) BGX18B.

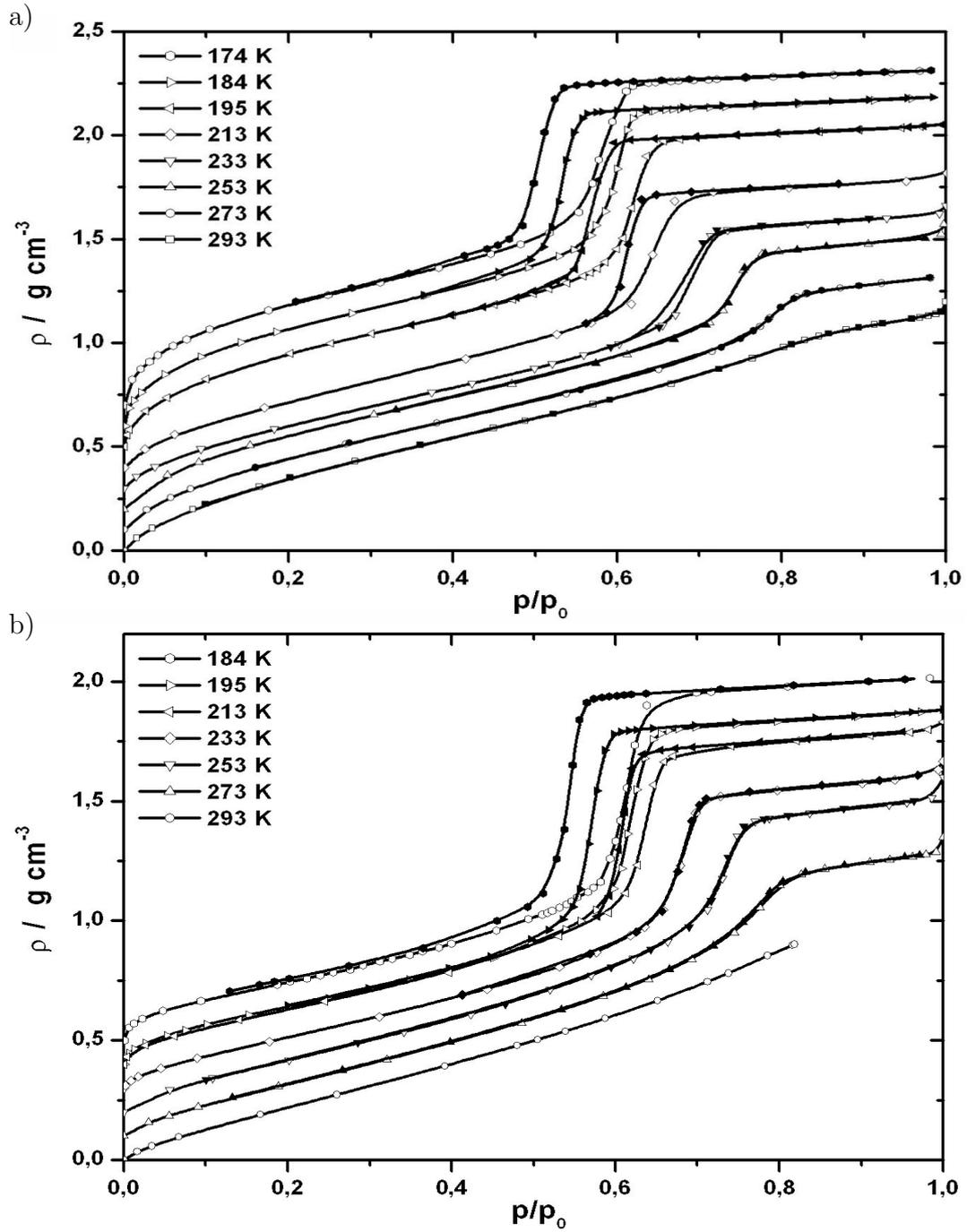


Abbildung D.5.: C_2F_6 Isothermen in SBA-15 a) TS-B und b) TS-B-HMDS.

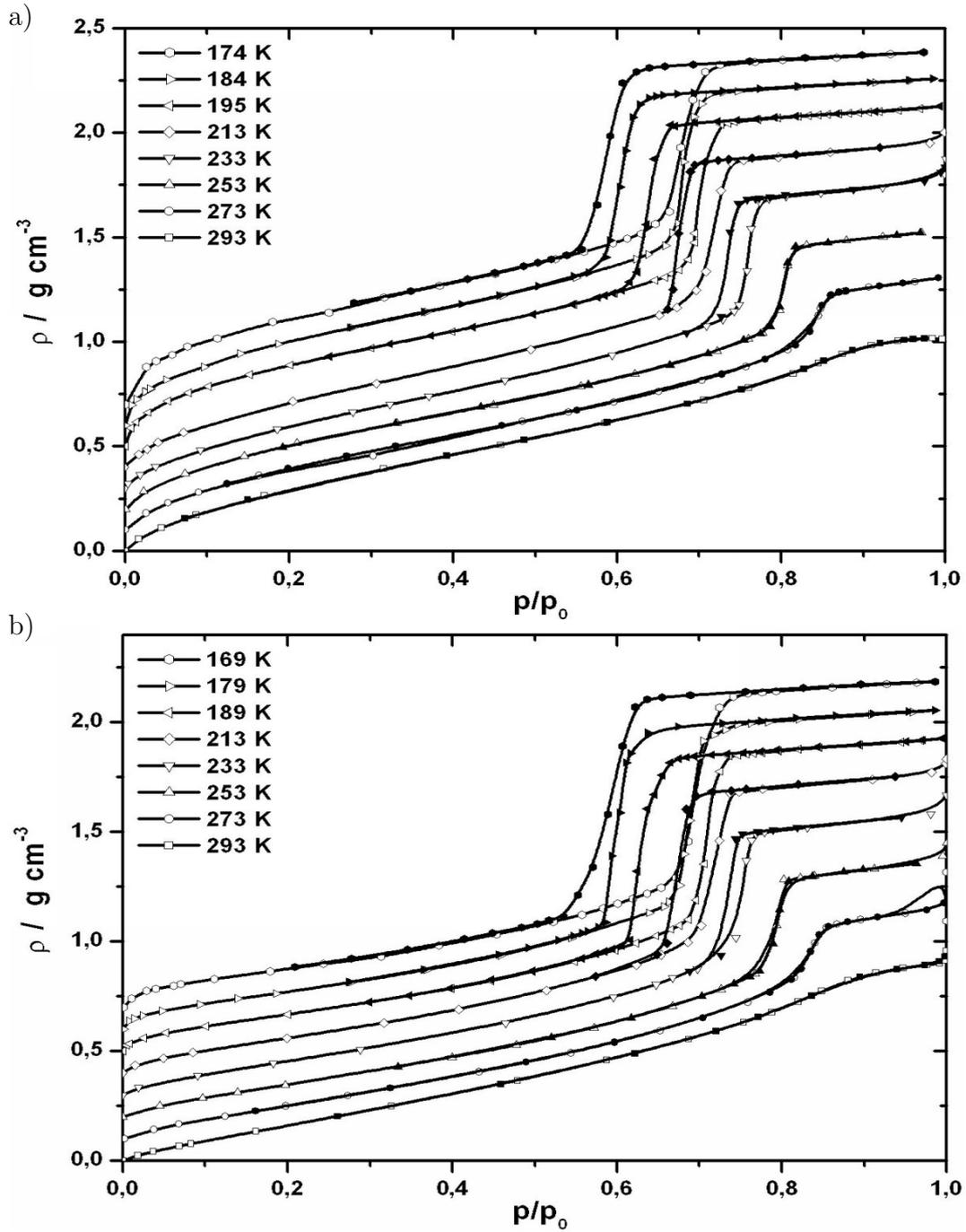


Abbildung D.6.: C_2F_6 Isothermen in SBA-15 a) XL-C und b) XL-C-HMDS.

D.1.4.2. CHF₃

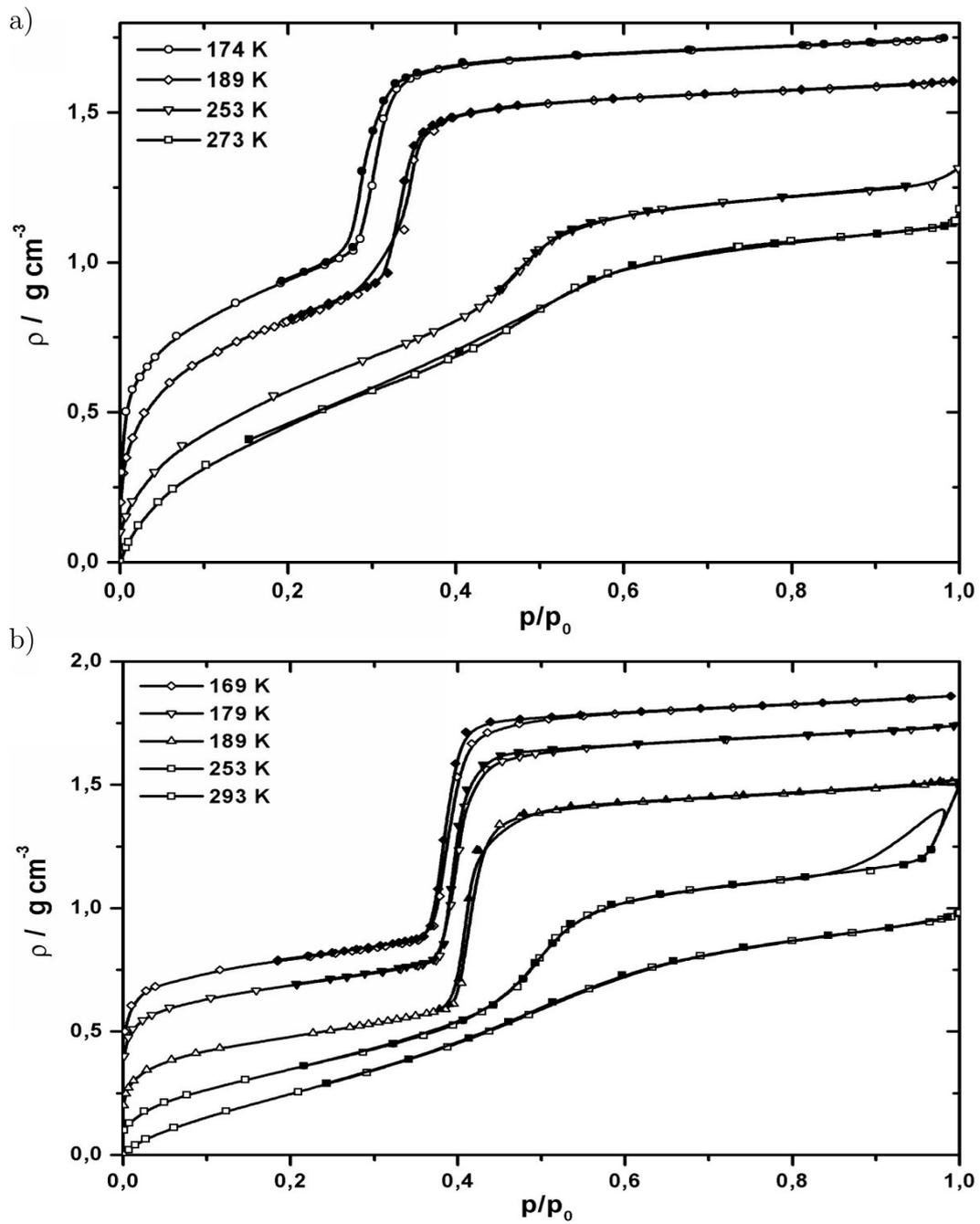


Abbildung D.7.: CHF₃ Isothermen in a) BGX14A und b) C14A-HMDS.

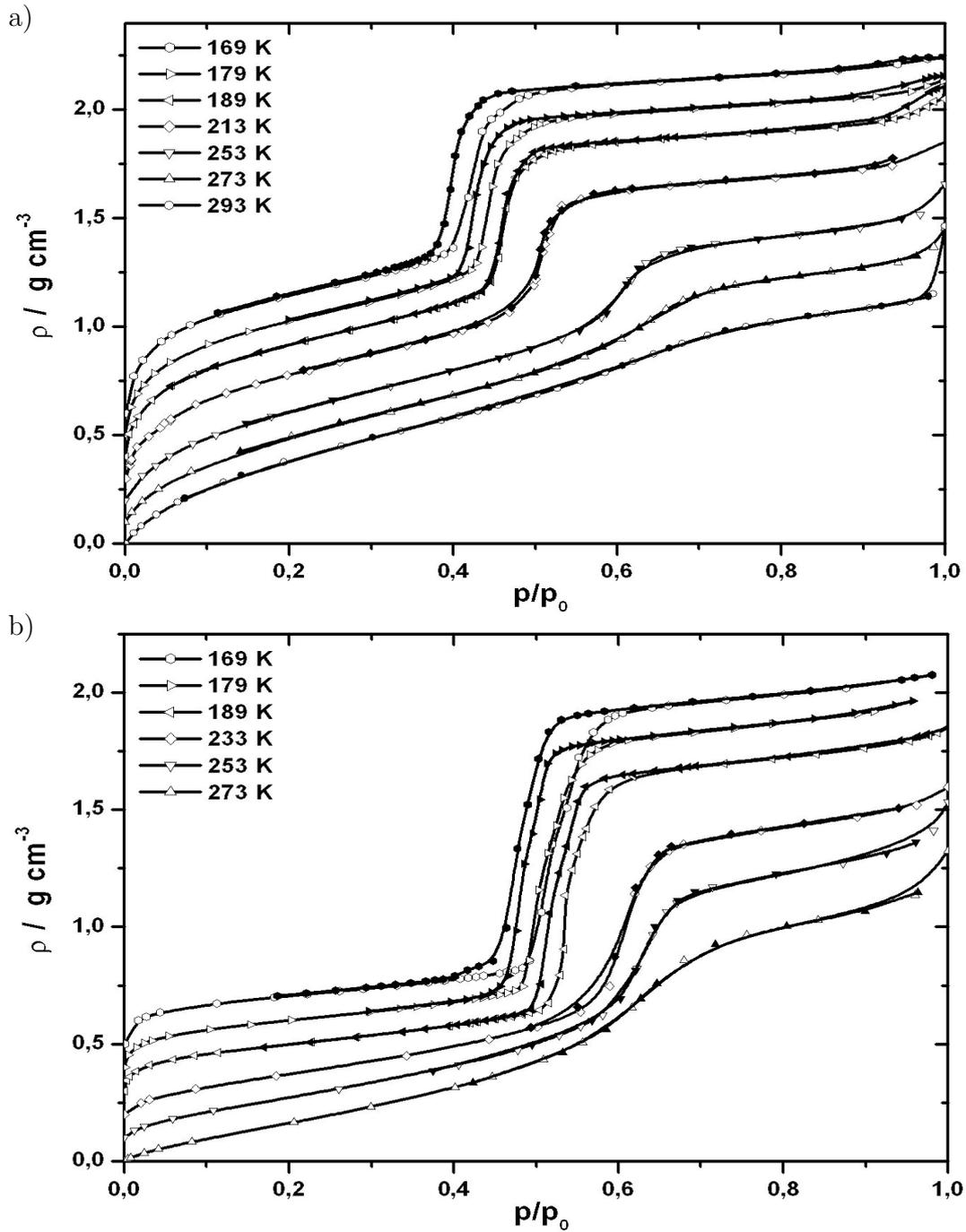


Abbildung D.8.: CHF_3 Isothermen in MCM-41 a) BGX18B und b) BGX18A-HMDS.

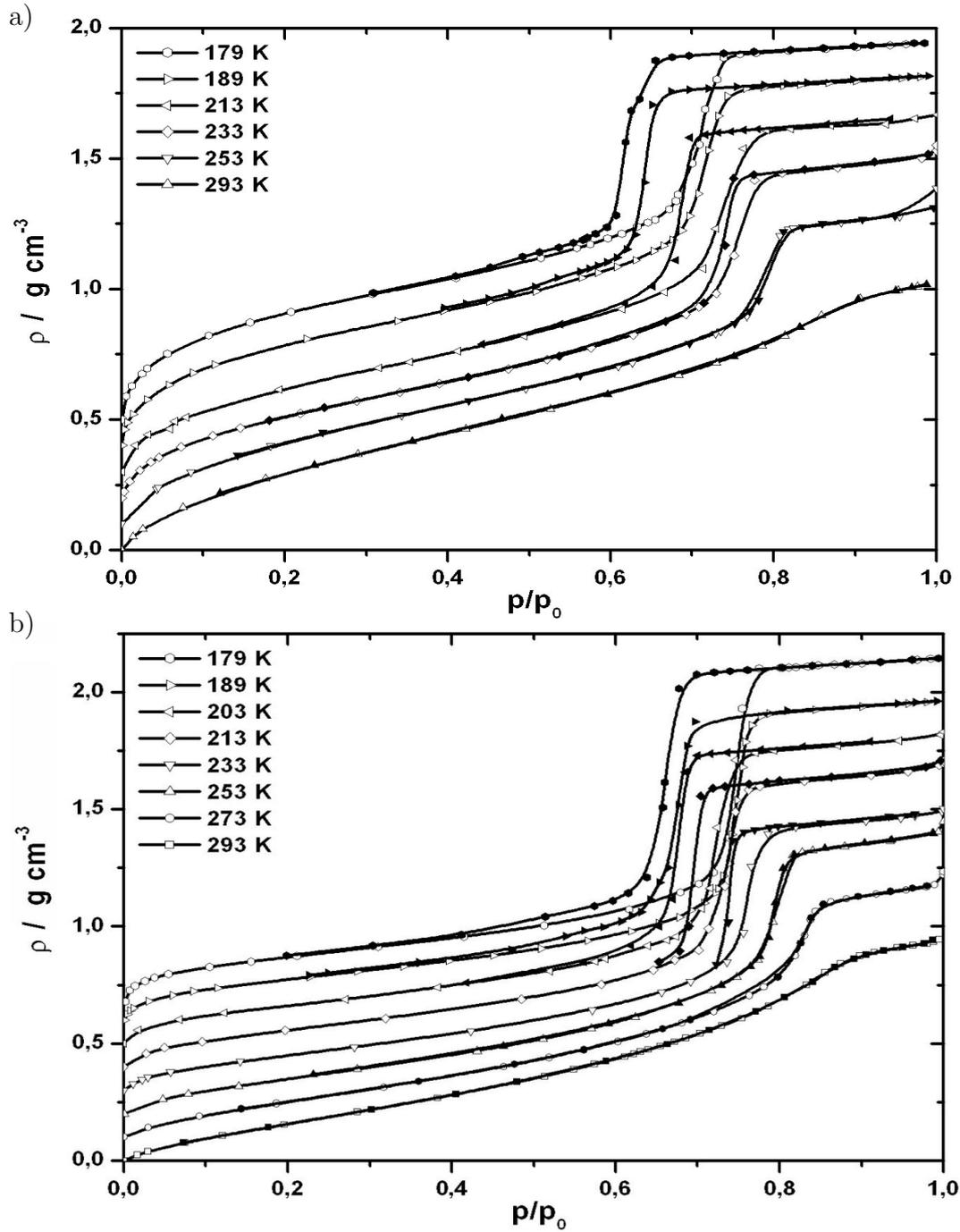


Abbildung D.9.: CHF_3 Isothermen in SBA-15 a) TS-B und b) TS-B-HMDS.

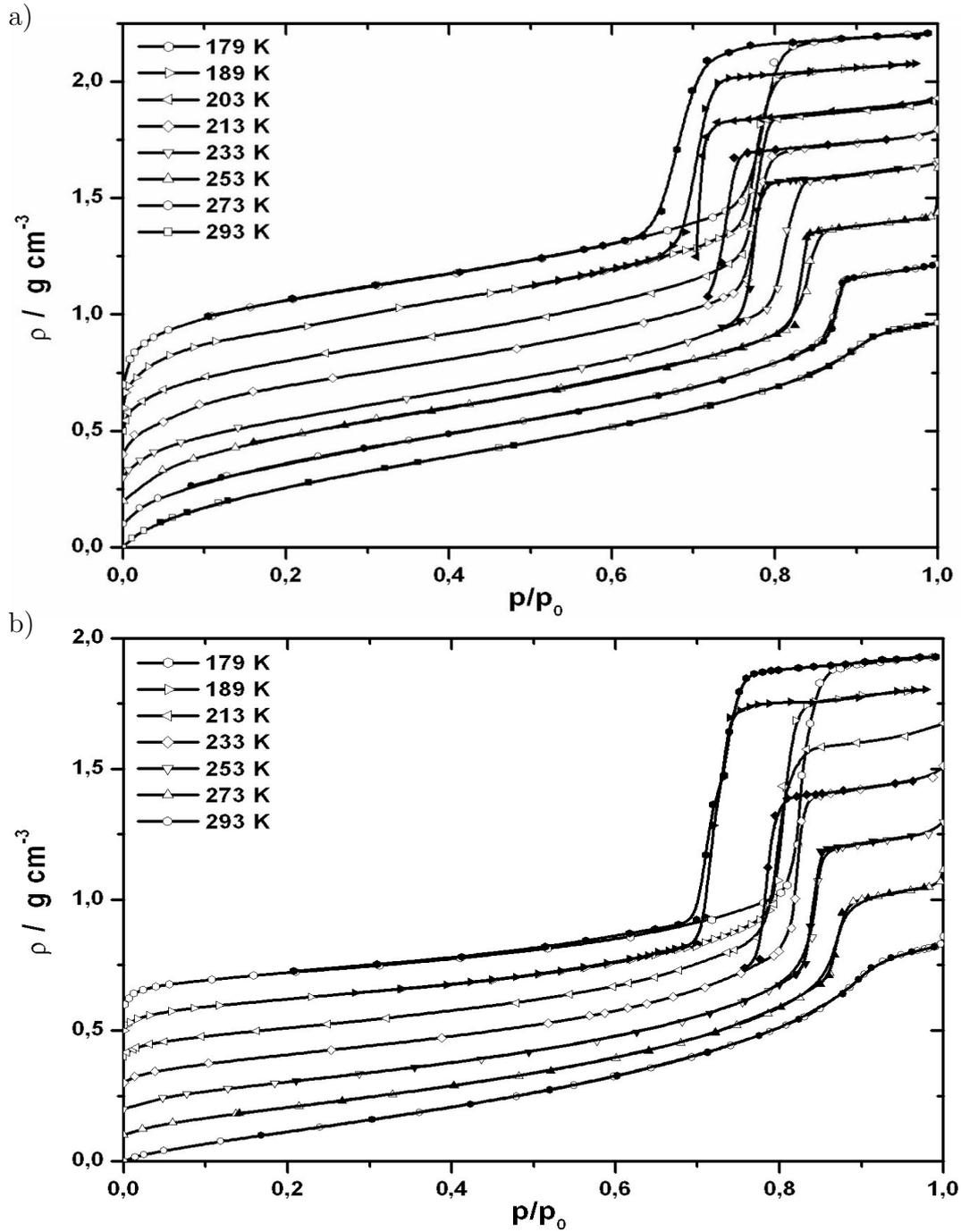


Abbildung D.10.: CHF_3 Isothermen in SBA-15 a) XL-C und b) XL-C-HMDS.

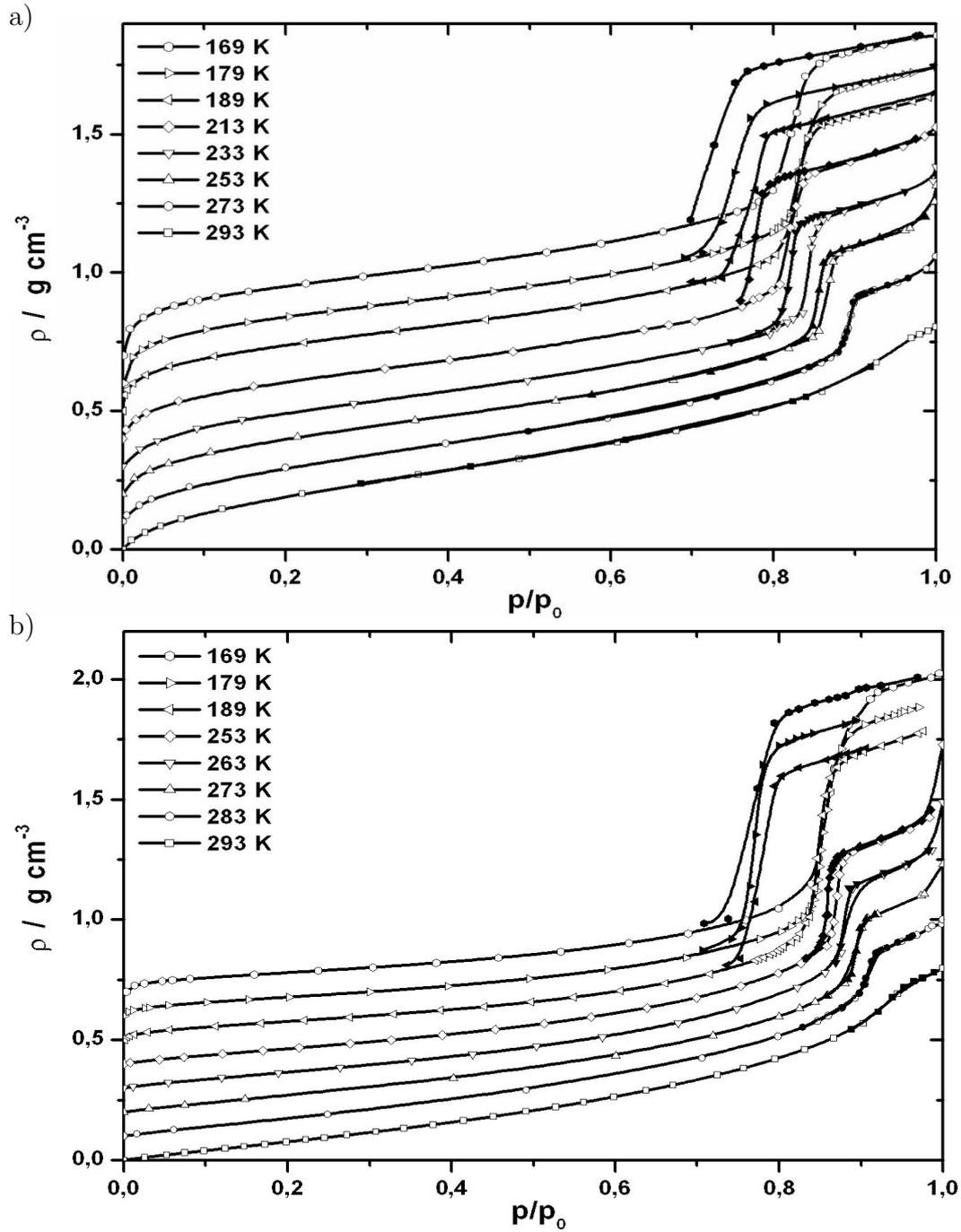
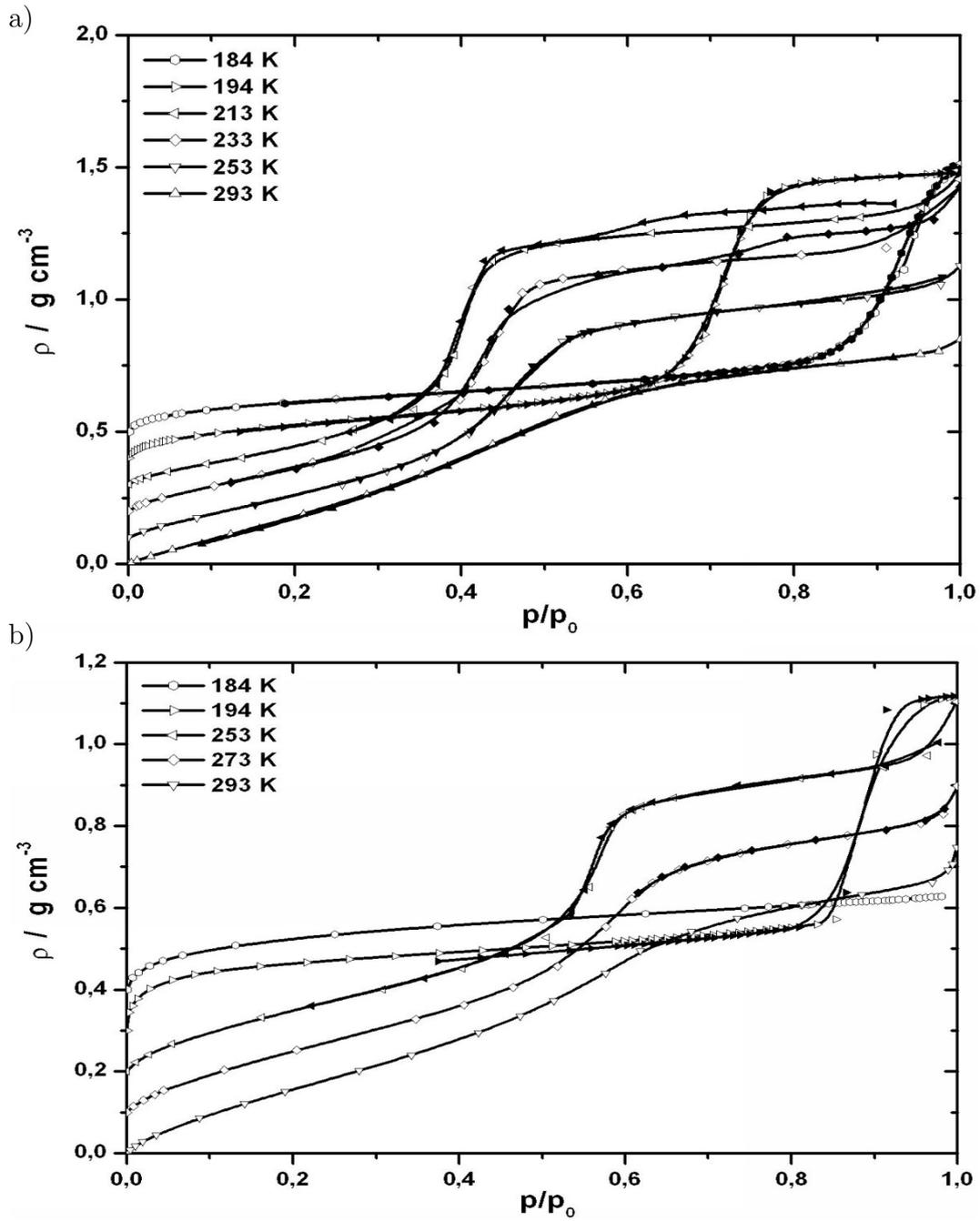


Abbildung D.11.: CHF_3 Isothermen in SBA-15 a) PS-G und b) PS-G-HMDS.

D.1.4.3. CO₂Abbildung D.12.: CO₂ Isothermen in a) BG12A HMDS und b) C14A-HMDS.

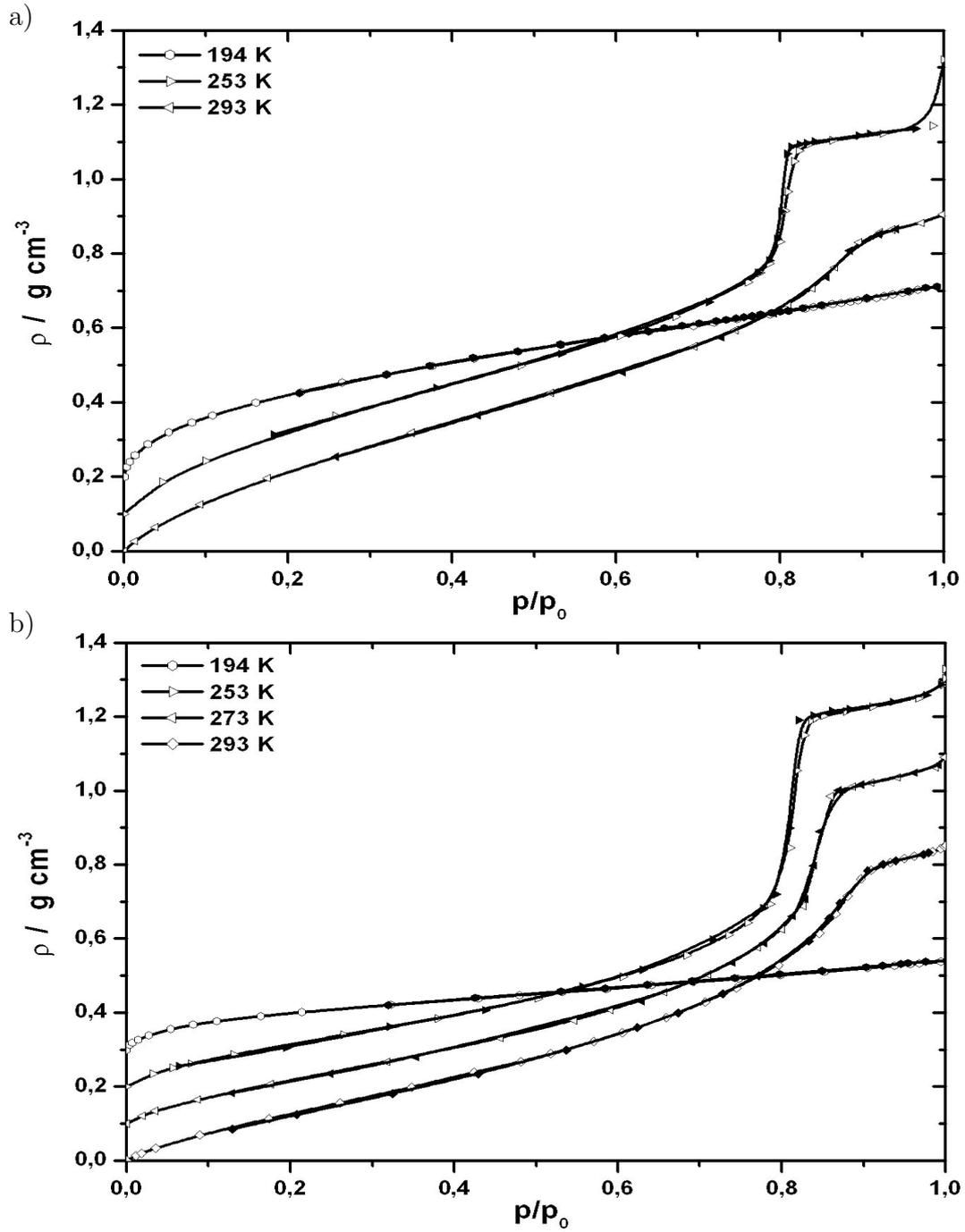


Abbildung D.13.: CO_2 Isothermen in SBA-15 a) TS-B und b) TS-B-HMDS.

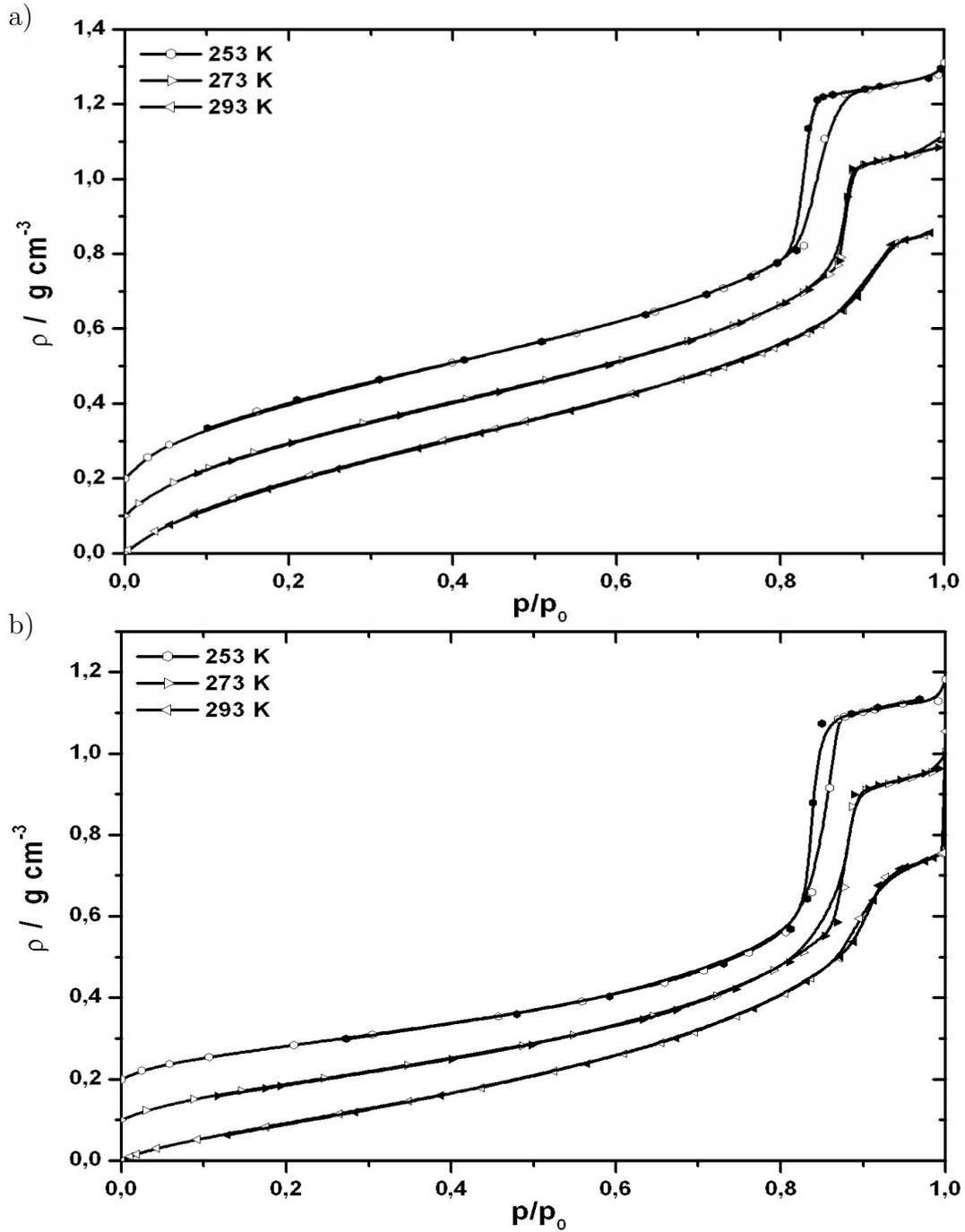


Abbildung D.14.: CO₂ Isothermen in SBA-15 a) XL-C und b) XL-C-HMDS.

D.1.4.4. SF₆

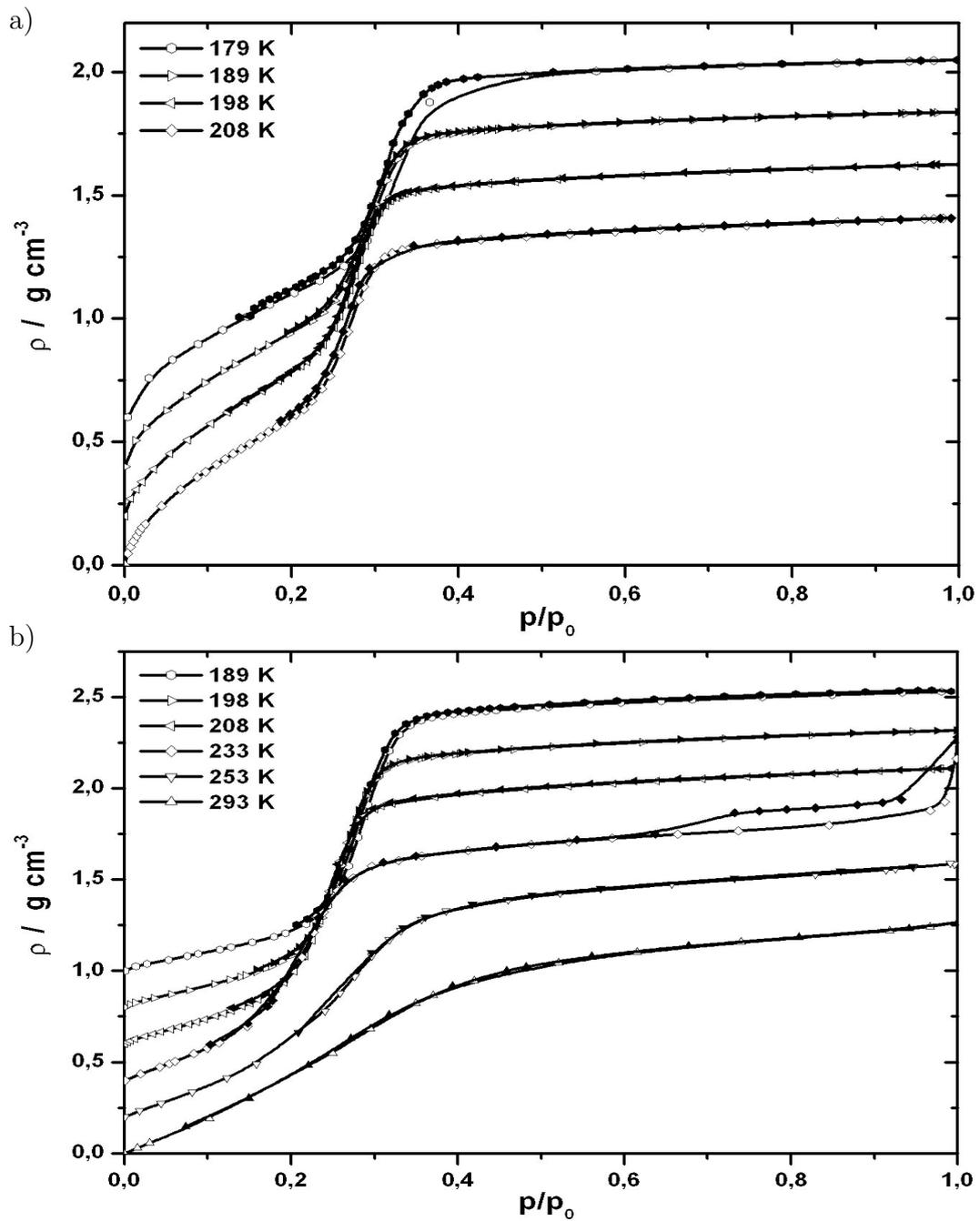


Abbildung D.15.: SF₆ Isothermen in a) BG12A und b) BG12A HMDS.

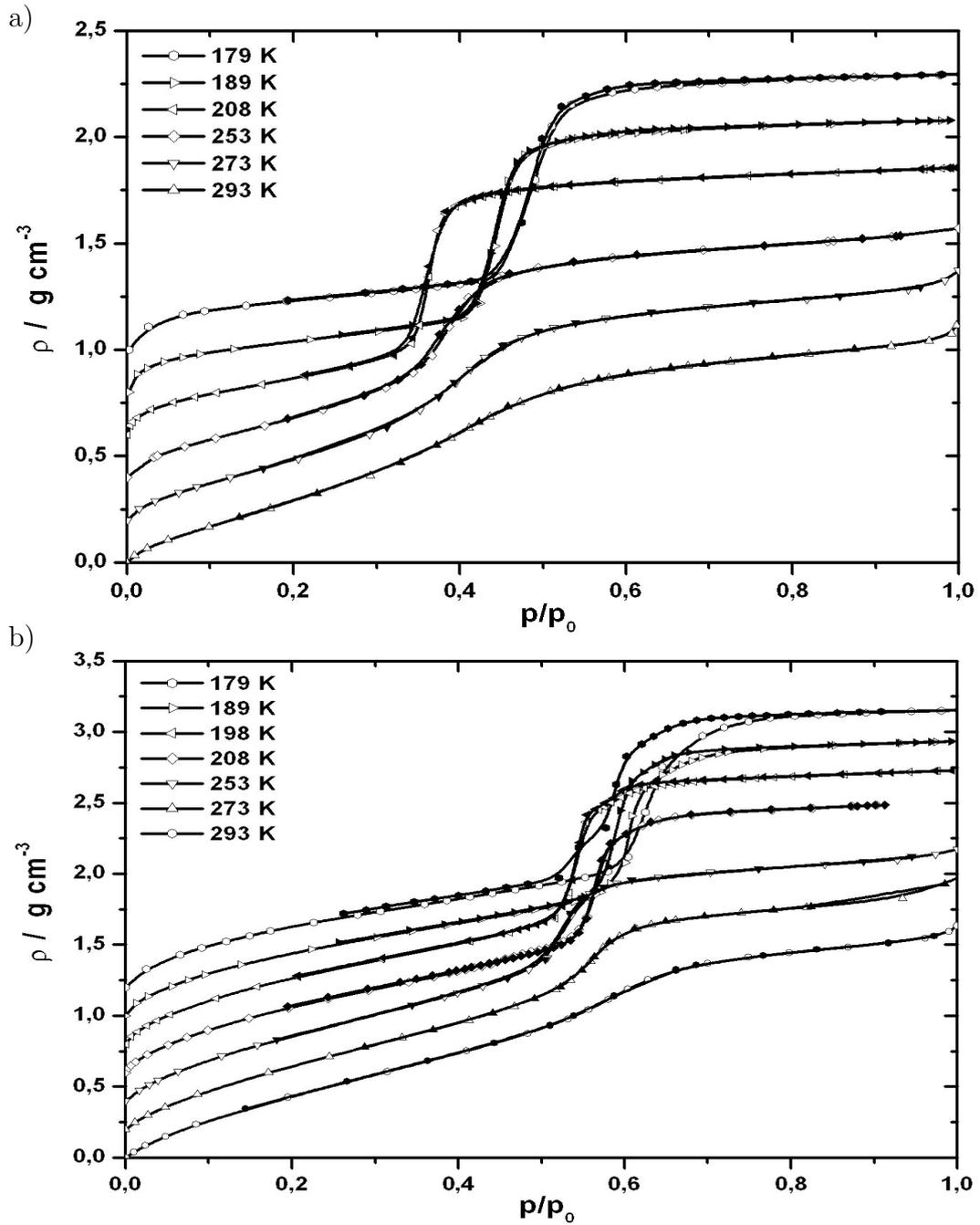


Abbildung D.16.: SF_6 Isothermen in a) C_{14}A HMDS und b) BGX18B.

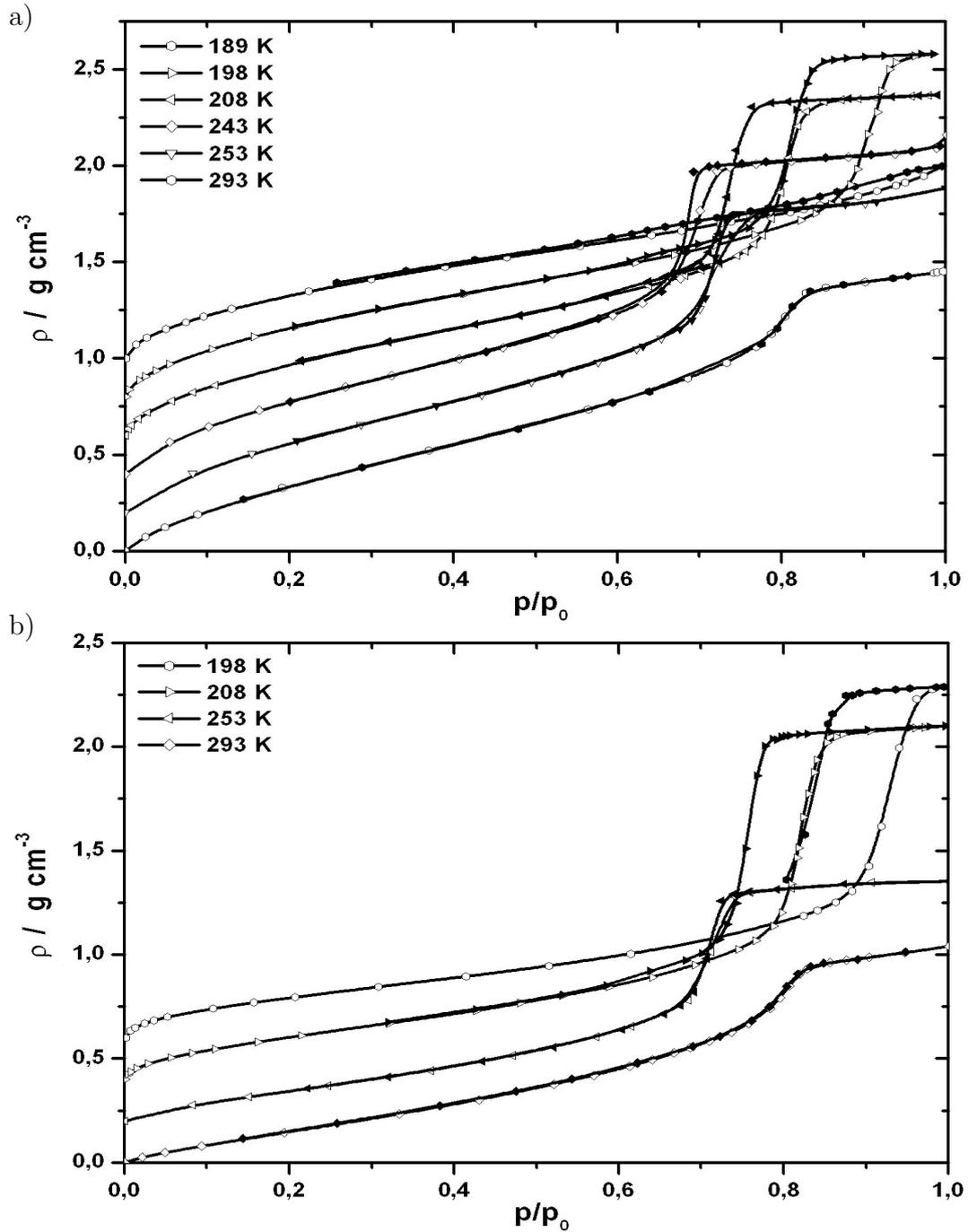


Abbildung D.17.: SF_6 Isothermen in SBA-15 a) TS-B und b) TS-B-HMDS.

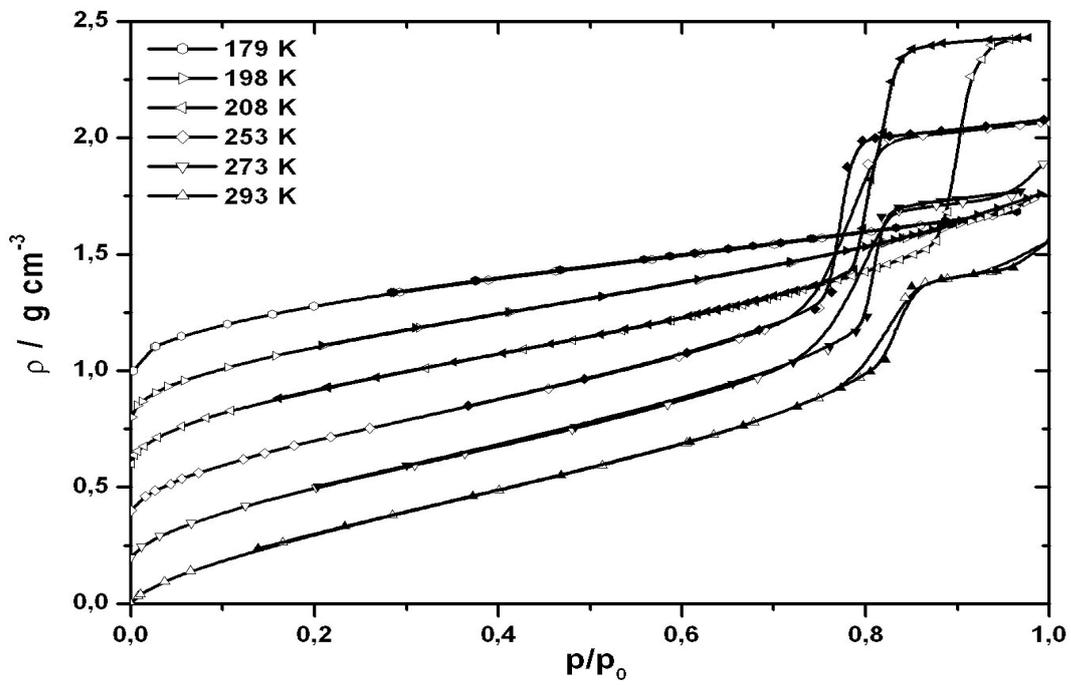


Abbildung D.18.: SF₆ Isothermen in SBA-15 XL-C.

D.2. SANS

D.2.1. Berechnete Peak-Intensitäten nach dem kristallographischen Modell

In den Tabellen D.6 bis D.10 sind die Zahlenwerte der aus dem kristallographischen Modell gewonnenen Peakintensitäten angegeben. Die Parameter für die verwendeten Gleichungen sind jeweils im Tabellenkopf angegeben.

Tabelle D.6.: Relative Intensitäten der Bragg-Peaks im Vergleich zum (10) Peak von PS-D in Abhängigkeit vom inneren Porenradius. $r_0 = 3,9\text{nm}$, $a_0 = 10,74\text{nm}$ und $\alpha = 0,90$.

<i>relative Intensitäten der Peaks</i>							
r / nm	(11)	(20)	(21)	(30)	(22)	(31)	(40)
3,9	335	356	0	30	17	13	2
3,8	247	322	5	20	19	20	0
3,7	172	284	18	12	20	26	0
3,6	110	244	35	5	19	29	1
3,5	63	202	55	1	17	30	3
3,4	28	161	75	0	13	27	4
3,3	8	122	94	1	9	22	6
3,2	0	86	108	5	5	16	7
3,1	5	55	117	9	2	9	6
3,0	23	31	119	15	0	4	5
2,9	51	13	115	20	0	1	4
2,8	91	2	105	24	2	0	2

Tabelle D.7.: Vergleich der Intensitäten aus Tabelle D.6 mit dem Dichteverhältnis $\alpha = 0,95$.

<i>relative Intensitäten der Peaks</i>							
r / nm	(11)	(20)	(21)	(30)	(22)	(31)	(40)
3,9	335	356	0	30	17	13	2
3,8	242	320	6	20	19	21	0
3,7	164	281	20	11	20	27	0
3,6	102	238	39	4	20	31	1
3,5	54	195	61	1	17	31	3
3,4	21	153	84	0	13	28	5
3,3	4	113	104	2	9	23	7
3,2	1	77	120	7	5	16	8
3,1	12	46	130	13	2	9	8
3,0	37	23	133	19	0	3	6
2,9	75	7	129	26	0	0	4
2,8	126	0	118	31	2	1	2

Tabelle D.8.: Berechnung der relative Intensitäten der einzelnen Bragg-Peaks im Vergleich zum (10) Peak von TS-B in Abhängigkeit vom inneren Porenradius (Gasphase) mit dem Formfaktor 5.12. Der Porenradius des Wandmaterials wurde mit 3,6 nm angenommen und das Dichteverhältnis betrug $\alpha = 0,95$.

<i>relative Intensitäten der Peaks</i>							
r / nm	(11)	(20)	(21)	(30)	(22)	(31)	(40)
3,6	622	416	30	54	6	0	10
3,5	474	392	7	43	11	5	5
3,4	346	359	0	31	16	12	2
3,3	239	317	6	19	19	21	0
3,2	151	270	23	9	20	27	0
3,1	84	221	45	3	18	30	2
3,0	36	171	70	0	14	28	4
2,9	8	124	94	1	9	23	6
2,8	0	81	113	6	5	15	7
2,7	11	46	125	12	1	8	7
2,6	40	19	127	20	0	2	6

Tabelle D.9.: Berechnung der relative Intensitäten der einzelnen Bragg-Peaks im Vergleich zum (10) Peak von BGX18A in Abhängigkeit vom inneren Porenradius (Gasphase) mit dem Formfaktor 5.12. Der Porenradius des Wandmaterials wurde mit 2 nm angenommen und das Dichteverhältnis betrug $\alpha = 0,95$.

<i>relative Intensitäten der Peaks</i>							
r / nm	(11)	(20)	(21)	(30)	(22)	(31)	(40)
2,0	990	426	130	65	0	11	16
1,9	643	417	34	55	5	0	10
1,8	372	364	0	33	14	10	2
1,7	176	282	16	11	19	24	0
1,6	53	187	59	1	15	27	3
1,5	2	99	101	3	6	18	7
1,4	20	32	123	16	0	4	7
1,3	102	1	111	29	2	1	3
1,2	241	15	72	34	12	12	0
1,1	423	79	25	27	21	32	3
1,0	636	190	0	12	23	43	11

Tabelle D.10.: Berechnung der relative Intensitäten der einzelnen Bragg-Peaks in Abhängigkeit vom Porenradius von PLU-D.

<i>relative Intensitäten der Peaks</i>							
r / nm)	(11)	(20)	(21)	(30)	(22)	(31)	(40)
4,2	782	428	68	62	2	1	10
4,1	626	416	31	54	6	0	14
4,0	488	395	9	44	11	4	16
3,9	367	366	0	33	15	11	15
3,8	264	330	4	22	19	19	12
3,7	178	289	17	12	21	26	7
3,6	109	245	37	5	20	31	3
3,5	57	200	61	1	18	32	1
3,4	22	155	86	0	14	30	0
3,3	3	114	109	2	10	25	1
3,2	1	76	129	7	5	18	4
3,1	16	44	142	15	2	10	8

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. G. H. Findenegg danke ich für die umfangreichen Möglichkeiten bei der Untersuchung des sehr interessanten Themas und für die Diskussionen zu den Ergebnissen der durchgeführten Untersuchungen.

Herrn Prof. Dr. R. Schomäcker danke ich für die Übernahme des Koforates und der Möglichkeit in seinem Arbeitskreis die zahlreichen Messungen zur Stickstoffadsorption durchzuführen.

Bei den Mitarbeitern des Stranski Laboratoriums danke ich besonders Inge Ketelsen, die mich bei den unzähligen Messungen zur Gasadsorption und an der DSC unterstützt hat und auch Herrn E. P. Resewitz und Rolf Kunert die bei der Bewältigung der meßtechnischen Probleme immer sehr hilfsbereit waren.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen, mit denen es eine sehr fruchtbare Zusammenarbeit im Rahmen dieser Arbeit gab. Besonderer Dank gilt hier Egbert Gedat in Zusammenhang mit den NMR-Untersuchungen und Holger Egger mit den Untersuchungen zur Röntgen-Kleinwinkelstreuung, die auch beide mit dem größten Teil des Korrekturlesens belästigt wurden. Herrn E. Hoinkis danke ich für die Zusammenarbeit bei den SANS-Messungen. Ulrich Gernert danke ich für die wunderschönen REM-Aufnahmen, Dirk Engke für die nicht einfachen Dichtemessungen an den Materialien, Bernd Smarsly für die ausdauernden Erklärungen zur Theorie der Kleinwinkelstreuung und Ilja Shenderovich für weitere NMR-Untersuchungen.

Publikationen

Artikel

- Melting and freezing of water in ordered mesoporous materials
A. Schreiber, I. Ketelsen, G. H. Findenegg
Phys.Chem.Chem.Phys. **3**, 1185-95 (2001)
- Stray Field Gradient NMR reveals effect of hydrogen bonding on diffusion coefficients of pyridine in mesoporous silica
E. Gedat, A. Schreiber, G. H. Findenegg, I. Shenderovich, H.-H. Limbach, G. Buntkowsky,
Magnetic Resonance in Chemistry **39**, 149-57 (2001)
- Effect of surface modification on the pore condensation of fluids:
Experimental results and density functional theory
A. Schreiber, H. Bock, M. Schoen, G. H. Findenegg
angenommen bei Molecular Physics (2002)
- Effect of the surface on the melting/freezing transition in mesopores:
Experimental results and calculations
A. Schreiber, R. Rhadhakrishna, G. H. Findenegg
in Vorbereitung (2002)
- Nitrogen Adsorption in ordered mesoporous silica monitored by SANS
A. Schreiber, E. Hoinkis, G. H. Findenegg
in Vorbereitung (2002)
- ²H Solid State NMR Study of Benzene-d₆ confined in mesoporous Silica SBA-15
E. Gedat, A. Schreiber, J. Albrecht, I. Shenderovich, Th. Emmeler, G. H. Findenegg, H.-H. Limbach, G. Buntkowsky,
J. Phys. Chem. B **106**, 1977-85 (2002)
- Pyridine-¹⁵N - a mobile NMR sensor for Surface Acidity and Surface Defects of Mesoporous Silica
I. Shenderovich, G. Buntkowsky, A. Schreiber, E. Gedat, N.S. Golubev, P. Lorente, G.H. Findenegg, H.-H. Limbach,
in Vorbereitung

Reports/Abstracts

- SANS study of nitrogen adsorption and pore condensation in mesoporous silica at 78 K
G.H. Findenegg, A. Schreiber, E. Hoinkis
BENSC Experimental reports 1999, HMI-B565 , 318 (2000)
- SANS study of nitrogen adsorption and pore condensation in ordered mesoporous silica
G.H. Findenegg, A. Schreiber, B. Smarsly, E. Hoinkis
BENSC Experimental reports 2000, HMI- , (2001)
- A Variable Temperature-²H-NMR Study of Benzene-d₆ Confined in Mesoporous Silica SBA-15
G. Buntkowsky, E. Gedat, J. Albrecht, I. Shenderovich, A. Schreiber, G. H. Findenegg, H.-H. Limbach,
Magn. Reso. Imag. **19**, 571 (2001)
- ¹H MAS and Stray field Gradient NMR on Guest Molecules and Surface Coatings in Mesoporous Silica MCM-41 and SBA-15
E. Gedat, A. Schreiber, G. H. Findenegg, H.-H. Limbach, G. Buntkowsky,
Magn. Reso. Imag. **19**, 575 (2001)

Lebenslauf

Name Schreiber, Andreas
Familienstand verheiratet, ein Kind
Geburtstag 17. September 1966
Geburtsort Hagen/ Westfalen
Wohnort Schloßstraße 47, 14059 Berlin

Schulbildung:

1973-1977 Besuch der St. Michael Grundschule in Schwitten, (Menden/Westf.)
1977-1986 Besuch des Walram Gymnasiums in Menden/Westf.

Studium:

10/1986 - 03/1987 Studium der Chemie an der Ruhr Universität Bochum
04/1987 - 01/1998 Studium der Chemie an der Technischen Universität Berlin
04/1989 Vordiplom im Studiengang Chemie
01/1998 Abschluß des Studiums als Diplom-Chemiker im Fachbereich Chemie der TU Berlin

Berufstätigkeit:

05/1989 - 03/1993 Studentische Hilfskraft mit Lehraufgaben am
11/1994 - 03/1995 Optischen Institut der TU Berlin
05/1993 - 07/1994 Zivildienst am Universitätsklinikum Rudolf Virchow Berlin
seit 02/1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. G.H. Findenegg im Rahmen des Sfb 448 „Mesoskopisch strukturierte Verbundsysteme“