

Technische Universität Berlin,  
Institut für Chemie  
Stranski-Laboratorium für Theoretische und Physikalische Chemie

---

**Untersuchung von reinen Stoffen in periodisch  
mesoporösen Silikamaterialien mit thermophysikalischen  
Methoden und *in-situ* Röntgenkleinwinkelstreuung**

vorgelegt von  
Diplom-Chemikerin  
Susanne Jähnert  
geboren am 17. Juni 1978 in Berlin

eingereicht an der  
Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades  
„doctor rerum naturalium“  
(Dr. rer. nat.)  
in der Wissenschaftsdisziplin Physikalische Chemie

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Prüfungsvorsitzende: Prof. Dr. R. von Klitzing  
Gutachter: Prof. Dr. G.H. Findenegg  
Gutachter: Prof. Dr. R. Schomäcker

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 05. Mai 2008

Berlin, 2008  
**D83**

---

## Danksagung

Ich danke Prof. G. H. Findenegg, der mir die Möglichkeit gegeben hat, diese Arbeit anzufertigen, für das interessante und vielfältige Forschungsthema, für seine wertvolle Unterstützung durch Beratung, Diskussion und das Bekannt machen mit Kooperationspartnern. Prof. Findenegg gab mir vielfach die Möglichkeit meine Arbeit auf Konferenzen und Tagungen zu präsentieren und sorgte immer für ein respektvolles und angenehmes Arbeitsklima.

Der gesamten Arbeitsgruppe des Stranski- Laboratoriums gilt mein Dank für ausgesprochen gute Hilfsbereitschaft unter den Kollegen, besonders unserer Sekretärin und den Kollegen in meinem Büro, die immer ein offenes Ohr hatten. Nicht zu vergessen die fest angestellten Kollegen, an die man sich jederzeit wenden konnte, und da ins Besonderen dem inzwischen verrenteten Kollegen Dr. E. P. Resewitz.

Für die Bereitschaft als zweiter Gutachter zu fungieren bedanke ich mich bei Prof. Schomäcker, der mich schon während meines Studiums bei der Anfertigung meiner Diplomarbeit unterstützte. Außerdem gilt mein Dank der Prüfungsvorsitzenden Frau Prof. R. von Klitzing.

All den Kooperationspartnern, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre, möchte ich auch danken. Besonders Dr. O. Paris vom Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm bei Potsdam und seinen Mitarbeitern G. A. Zickler und D. Müter für die zuverlässige Kooperation und die Hilfestellung zu Fragen der Röntgenbeugung und bei den Experimenten am HASYLAB in Hamburg und am BESSY in Berlin. Frau Prof. G. Schaumann danke ich ebenfalls für die zuverlässige Kooperation und die Möglichkeit in ihrem Arbeitskreis die DSC nutzen zu dürfen.

Natürlich gilt mein Dank auch meiner Familie, vor allem meinem Partner, dessen Geduld unerschöpflich ist und der mich voll unterstützt und sich immer wieder meine Probleme angehört hat. Außerdem für das wundervollste Geschenk, dass er mir gemacht hat- unser Kind.

Gewidmet ist diese Arbeit meinem Vater, für seine Liebe und Unterstützung.

---

## **Eidesstattliche Versicherung**

Ich versichere an Eides statt, dass ich die von mir vorgelegte Dissertationsschrift selbständig angefertigt und die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Diese Arbeit wurde von Prof. G.H. Findenegg betreut.

---

Datum

Unterschrift

---

## Zusammenfassung

Susanne Jähnert

### **Untersuchung von reinen Stoffen in periodisch mesoporösen Silikamaterialien mit thermophysikalischen Methoden und *in-situ* Röntgenkleinwinkelstreuung**

Geordnete mesoporöse Silikamaterialien, deren Herstellung unter der Ausnutzung strukturdirigierender, amphiphiler Substanzen erfolgt, weisen ein hohes Potenzial für Anwendungen im Bereich der Gas- oder Flüssigadsorption oder in der Katalysetechnik auf. Da diese Materialien gut definierte Porenweiten und Strukturen besitzen, eignen sie sich ebenfalls für grundlegende Studien, die den Effekt von räumlich eingeschränkten Geometrien auf die thermophysikalischen Eigenschaften und die Struktur von flüssigen und festen Stoffen in den Poren untersuchen. Besonders die Silikamaterialien vom Typ MCM-41 und SBA-15 weisen eine regelmäßige Anordnung von zylindrischen Mesoporen auf (MCM-41: 2-5nm; SBA-15: 5-12nm). In dieser Arbeit wurden eine Reihe solcher Materialien synthetisiert und ihre Porenstruktur mit Hilfe von Röntgendiffraktion, Stickstoffadsorption und elektronenmikroskopischen Aufnahmen charakterisiert. Diese Materialien wurden dann genutzt, um strukturelle Aspekte der Porenauffüllung und Effekte der räumlichen Begrenzung auf das Schmelz- und Gefrierverhalten zu untersuchen.

Untersuchungen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) des fest/flüssig Phasenüberganges von H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O in einer Reihe von MCM-41 Materialien und von Benzol in MCM-41 und einer Reihe von SBA-15 Materialien weisen eine Verschiebung des Phasenübergangs zu tieferen Temperaturen auf. In diesen Fällen lässt sich die Gefrierpunktniedrigung  $\Delta T_m$  als Funktion des Porenradius  $R$  mit Hilfe einer modifizierten Gibbs-Thomson-Gleichung beschreiben. Diese Gleichung liefert einen Parameter  $t$ , der im Fall Wasser in MCM-41 als nicht-frierende Schicht von etwa zwei Wassermolekülen an den Porenwänden interpretiert werden kann. Für die Untersuchung von Benzol ergibt sich ein  $t$  entsprechend der Größe von 2-3 Moleküle Benzol, aber in dem Fall muss die strukturelle Besonderheit der SBA-15 Materialien (raue Porenwände, bzw. Corona) mit berücksichtigt werden, was die Interpretation von  $t$  erschwert. Außerdem konnte die Schmelzenthalpie  $\Delta h$  des Porenfluids bestimmt werden. In MCM-41 und SBA-15 nimmt  $\Delta h$  stark ab mit sinkendem Porenradius. Für Wasser in MCM-41 ergibt sich eine lineare Abhängigkeit von  $\Delta h$  vs.  $1/R_s$  mit  $R_s = R - t$ , woraus folgt, dass  $\Delta h$  Null wird bei einem Porenradius  $R=1.4nm$ . Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass in Poren mit Radien  $R < 1.4nm$  für Wasser kein Phasenübergang erster Ordnung stattfindet. Bei Benzol in SBA-15 erfolgt die Korrektur von  $\Delta h$  unter der Annahme, dass der Anteil Benzol in der mikroporösen Corona nicht am Schmelzprozess teilnimmt. In dem Fall wird  $\Delta h=0$  bei einem Radius von 2.1nm.

Strukturelle Besonderheiten der Porenauffüllung eines SBA-15 Silikamaterials durch Gasadsorption wurden am Synchrotron mit Hilfe von *in-situ* SAXD-Messungen untersucht. Für diese Experimente wurden eine spezielle Messzelle und ein Gasdosiersystem konstruiert. Strukturelle Informationen über die evakuierte Silikamatrix und die Adsorption (von Perfluorpentan und Dibrommethan) in die geordneten zylindrischen Mesoporen lassen sich aus der Analyse der Integralintensitäten der zehn führenden Braggreflexe, resultierend aus der 2d-hexagonalen Anordnung der zylindrischen Poren gewinnen. Die einzelnen Braggreflexe ändern ihre Intensität mit steigender Beladung der organischen Flüssigkeit in SBA-15. Die Änderung der Peakintensitäten können mit zwei hier vorgestellten Formfaktormodellen, die eine mikroporöse Corona (bzw. eine raue Porenwand) der zylindrischen Poren beschreiben, quantitativ erklärt werden. Um Aussagen über die Adsorption von Flüssigkeit in die ungeordneten Regionen der Silikamatrix machen zu können, wurde der diffuse Streuanteil der Probe mit steigender Beladung ausgewertet. So können letztendlich detaillierte Informationen über die Auffüllung der Silikamatrix und den Filmwachstum des flüssigen Films an den Porenwänden mit steigender Beladung der Flüssigkeit gemacht werden.

---

## Abstract

Susanne Jähnert

### **Study of pure substances in periodic mesoporous silica material with thermophysical methods and *in-situ* small-angle x-ray-diffraction**

Ordered mesoporous silica material like MCM-41 and SBA-15, which are accessible by using surfactants or amphiphilic block copolymers as structure-directing templates, have attained much attention regarding their potential application in gas or liquid adsorption processes and as catalyst supports. Due to their well-defined pore size and geometry such materials are also useful for fundamental studies of the effect of confinement on the thermo-physical behaviour and structure of pure fluids and solid guest materials in the pores. Specifically, MCM-41 and SBA-15 constitute regular arrays of cylindrical pores in a range of pores sizes from 2 to 5nm (MCM-41) and from 5 to 12nm (SBA-15). In this work, a series of such materials was synthesized and their pore structure was characterized by X-ray diffraction, nitrogen adsorption, and electron microscopy. The materials were then used to study structural aspects of the pore filling with organic fluids by *in-situ* X-ray small-angle diffraction (*in-situ* SAXD), and the confinement effect on the melting and freezing of water and benzene in the pores was studied by differential scanning calorimetry (DSC) in combination with sorption isotherm measurements.

DSC studies of the solid/liquid phase transition of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O water in a series of MCM-41 materials, and of benzene in MCM-41 and several SBA-15 materials reveals a pronounced shift of the phase transition to lower temperatures. In both cases the melting point depression  $\Delta T_m$  as a function of the pore radius  $R$  can be represented by a modified Gibbs-Thomson equation, using an additional parameter  $t$ . In the case of water this parameter  $t$  can be taken as a thin non-freezing layer of water at the pore wall, which corresponds to about two molecular diameters. In the case of benzene  $t$  corresponds to 2-3 molecular diameters. But we have to take into account the structural specifics of SBA-15 (corrugated pore wall or Corona), which makes the interpretation more difficult. The melting enthalpy  $\Delta h$  was estimated from the DSC pore melting peak areas and the amount of material in the pores that participates in the phase transition. The resulting  $\Delta h$  decreases strongly with decreasing pore size and can be represented within experimental accuracy by a linear relation of  $\Delta h$  vs.  $1/R_s$  where  $R_s = R - t$ . From the extrapolation of this linear relation one finds that  $\Delta h$  becomes zero at a pore radius of about 1.4nm for water in MCM-41. This result and the disappearance of melting/freezing hysteresis at a similar pore size seems to indicate, that no first-order solid/liquid phase transition of water in the pores occurs below this pore size. In the case of benzene  $\Delta h$  we took into account, that the amount of benzene in the microporous Corona do not participates in the phase transition. So one finds that  $\Delta h$  becomes zero at a pore radius of about 2.1nm.

Structural peculiarities of the pore filling of a well-characterized SBA-15 silica by vapour adsorption were studied by *in-situ* SAXD using synchrotron radiation. For these experiments a special sample cell and gas dosing system for organic fluids (perfluoropentane, dibromomethane) was developed. Structural information about the pore wall structure and the adsorbed fluid in the ordered arrays of cylindrical mesopores is derived from the integrated intensities of the leading ten Bragg diffraction peaks resulting from the two-dimensional hexagonal packing of the mesopores. The integrated intensities of the individual Bragg peaks increase or decrease with increasing adsorption of the fluid in the pores. These changes in peak intensity can be reproduced quantitatively by form factor models which take into account a microporous corona (or corrugated pore wall) of the cylindrical pores. In order to account for the amount of fluid in the disordered porous matrix it is necessary to analyse the diffuse scattering of the sample as a function of the amount adsorbed. A combination of these two contributions provides detailed information about the filling of the silica matrix and the growing thickness of the liquid film at the pore walls as a function of the vapour pressure of the fluid.

---

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Geordnete mesoporöse Silikamaterialien	3
2.1.1	MCM-41 Materialien	3
2.1.2	SBA-15 Materialien	5
2.2	Physisorption von Gasen	7
2.2.1	Adsorptionsisothermen	8
2.2.2	Charakterisierung poröser Materialien durch Gasadsorption	13
2.2.3	Volumetrische Bestimmung von Adsorptionsisothermen	17
2.2.4	Gravimetrische Bestimmung von Adsorptionsisothermen	18
2.3	Schmelzverhalten von Stoffen in Poren	21
2.3.1	Thermodynamische Grundlagen	21
2.3.2	Tief unterkühltes Wasser	23
2.3.3	Wasser in Poren von mesoporösen Silikamaterialien	24
2.3.4	Benzol in den Poren von mesoporösen Silikamaterialien	25
2.3.5	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	27
2.4	Röntgenbeugung	29
2.4.1	Kinematische Beugungstheorie	34
2.4.2	Kleinwinkelstreuung	36
2.4.3	Synchrotronstrahlung/ Der Speicherring BESSY	37
3	Silikamaterialien	41
3.1	Herstellung und Charakterisierung von MCM-41	41
3.2	Herstellung und Charakterisierung von SBA-15	44
4	Schmelzen und Gefrieren in Poren: Untersuchungen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC)	48
4.1	Wasser in MCM-41	48
4.1.1	Adsorptionsisothermen von H <sub>2</sub> O und D <sub>2</sub> O in MCM-41	49
4.1.2	Experimentelle Durchführung der DSC-Messungen	51
4.1.3	Ergebnisse und Analyse der DSC-Messungen für H <sub>2</sub> O und D <sub>2</sub> O	52
4.1.4	Grenzen von Schmelzen und Gefrieren in engen Poren	59

---

4.2 Benzol in SBA-15 und MCM-41	67
4.2.1 Adsorptionsisothermen von Benzol in SBA-15	67
4.2.2 Experimentelle Durchführung der DSC-Messungen	68
4.2.3 Ergebnisse und Analyse der DSC-Messungen	68
4.2.4 Diskussion	76
5 <i>In-situ</i> Kleinwinkelröntgendiffraktionsmessungen (SAXD) zur Gasadsorption in SBA-15	78
5.1 Adsorption der untersuchten Fluide in SBA-15	78
5.1.1 Eigenschaften der Fluide	78
5.1.2 Adsorptionsisothermen von Dibrommethan in SBA-15	79
5.1.3 Adsorptionsisotherme von Perfluorpentan in SBA-15	80
5.2 SAXD-Messungen am Synchrotron BESSY	81
5.2.1 Experimenteller Aufbau	81
5.2.2 Untersuchte Strukturmodelle	84
5.2.2.1 Vier-Dichte-Niveau Modell (Modell a)	85
5.2.2.2 Modell mit kontinuierlich abfallender Dichte der Porenwand (Modell b)	88
5.2.3 Auswertung der ermittelten SAXD-Rohdaten	91
5.2.3.1 Vorgehensweise zur Datenreduktion	91
5.2.3.2 Ermittlung der Adsorptionsisotherme von DBM in SBA-15 aus SAXD	97
5.2.3.3 Bestimmung von Peakposition und Integralintensität der Braggreflexe	98
5.2.4 Datenanalyse mit Hilfe der Strukturmodellen und Ergebnisse	104
5.2.4.1 Vier-Dichte-Niveau Modell	104
5.2.4.2 Modell kontinuierlich abfallender Dichte der Porenwand	110
5.2.4.3 Diffuse Streuung	115
5.2.5 Diskussion	118
5.2.5.1 Bedeutung der diffusen Streuung:	118
5.2.5.2 Diskussion der beiden Formfaktor-Modelle	121
5.2.5.3 SAXD-Untersuchungen von Perfluorpentan in SBA-15	122
Literaturverzeichnis	126
Publikationen	136
Anhang	137

---

# 1 Einleitung

Seit langem ist bekannt, dass Substanzen in räumlich begrenzten Geometrien, dabei kann es sich z.B. um Wasser handeln, das sich in porösem Gestein gesammelt hat, deutlich ihre physikalischen Eigenschaften verändern. Das wiederum kann zu drastischen Veränderungen im Phasendiagramm dieser Substanz führen. In Abbildung 1 ist ein Phasendiagramm skizziert. Es zeigt die Verschiebung der Phasenübergangskurven reiner Substanzen in begrenzten Geometrien, z.B. in Mesoporen, gegenüber dem Verhalten in der unbegrenzten Volumenphase. Typischerweise ist der gas/flüssig Phasenübergang ( $g/l$ ) in Poren bei gegebener Temperatur zu kleineren Drücken und der flüssig/fest Phasenübergang ( $l/s$ ) bei konstantem Druck zu kleineren Temperaturen verschoben.

Ziel dieser Doktorarbeit ist die Untersuchung und Charakterisierung von reinen Substanzen in begrenzten räumlichen Geometrien. Am Beispiel von Gesteinen, die in der Natur eine Vielfalt von porösen Strukturen aufweisen, ist leicht einzusehen, dass es oftmals notwendig ist, den Einfluss dieser porösen Strukturen auf Substanzen in ihrem Inneren genauer zu kennen. So sei z.B. die Erdöl- oder

Erdgasförderung oder die Entfernung von Schadstoffen aus dem Grundwasser erwähnt, wo solche Kenntnisse eine Rolle spielen. Ganz allgemein spielen sie aber auch eine Rolle bei Adsorptionsprozessen, für die Chromatographie, Katalyse, Sensortechnik oder auch Gasspeicherung, d.h. allgemein bei der Nutzung poröser Substanzen als Wirt-System. Selbst bei der Erforschung anderer Planeten und der Untersuchung von extraterrestrischen Gesteinsproben können solche Kenntnisse eine Rolle spielen.

In einem ersten Schritt ist es sinnvoll zu untersuchen, wie sich Substanzen in wohl definierten Systemen verhalten. Solche Systeme können z.B. Zeolithe sein. Zeolithe sind hochporöse Materialien, mit großen spezifischen Oberflächen, einem geordneten Porensystem und einer schmalen Porenverteilung. Bei ihrer Herstellung ist man jedoch beschränkt auf Porenweiten bis zu  $1.5\text{nm}$ . Ähnliche Eigenschaften, wie Zeolithe weisen Silikamaterialien auf, die mit Hilfe von strukturdirigierenden Substanzen, z.B. Tensiden oder Blockcopolymeren hergestellt werden. Die bekanntesten Vertreter dieser Materialien sind MCM-41 und SBA-15. Durch die Variation ihrer Syntheseparameter lassen sich die

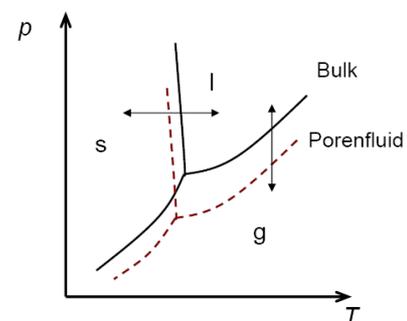


Abbildung 1: Phasendiagramm einer reinen Substanz, Bulkeigenschaft im Vergleich zu Substanz in begrenzten Geometrien (Porenfluid)

---

Porenweiten dieser Materialien von 2-4nm (MCM-41) bzw. von 5-10nm (SBA-15) variieren. Aus oben genanntem Grund erfolgten die hier vorgestellten Untersuchungen mit Hilfe dieser Materialien. Der erste Teil diese Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung des fest/flüssig Phasenübergangs von Wasser und Benzol in MCM-41 und SBA-15 Silikamaterialien mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC). Im zweite Teil der Arbeit wird der gas/flüssig Phasenübergang organischer Fluide (Perfluorpentan und Dibrommethan) in einem gut charakterisierten SBA-15 mittels *in-situ* Kleinwinkelröntgendiffraktionsmessung (SAXD) am Synchrotron untersucht.

---

## 2 Grundlagen

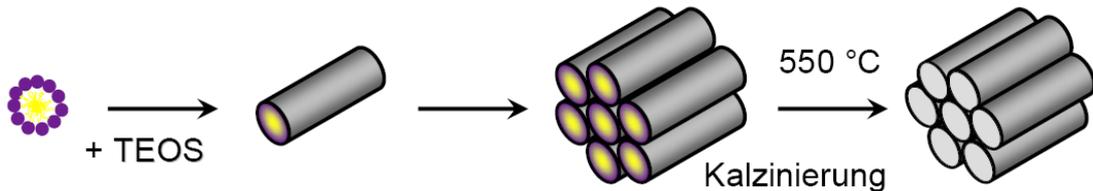
### 2.1 Geordnete mesoporöse Silikamaterialien

Die Entwicklung poröser Materialien mit großen spezifischen Oberflächen ist ein weltweit erforschtes Gebiet, denn solche Stoffe finden vielfältige Anwendung, z.B. in der heterogenen Katalyse, der Adsorption, Sensortechnik oder Gasspeicherung. Mit der Entwicklung der M41S-Silikaphasen genannten Klasse von periodisch mesoporösen Silikamaterialien durch die Mobile Oil Company im Jahr 1992 eröffneten sich neue Möglichkeiten für Forschung und Technik, denn es wurden die auf ca.  $1.5\text{nm}$  beschränkten Porenweiten der zeolithischen Molekularsiebe überwunden. Ebenso wie die kristallinen, mikroporösen Zeolithe, zeichnet sich diese neue Materialklasse durch große spezifische Oberflächen, geordnete Porensysteme und scharfe Porengrößenverteilung aus. Auf der anderen Seite unterscheiden sich diese Materialien jedoch darin, dass sie Porendurchmesser von ca.  $2\text{nm}$  bis  $10\text{nm}$  haben und röntgenarmorphe Porenwände aufweisen. Ein Vertreter dieser Klasse ist das pulverförmige MCM-41 Silikamaterial, das eine hexagonale Anordnung der Mesoporen und eine Raumgruppe  $p6mm$  aufweist. Werden bei der Synthese der Silikamaterialien supramolekulare Aggregate von ionischen Tensidmolekülen als strukturdirigierende Agenzien im sauren Milieu eingesetzt, lassen sich die so genannten SBA-Silikaphasen synthetisieren. Grundlegende Bedingung für diese Synthese-Verfahren sind attraktive Wechselwirkungen zwischen den Templaten und den Silikavorstufen.

#### 2.1.1 MCM-41 Materialien

Periodisch mesoporöse Silikamaterialien dieses Typs wurden erstmals 1992 von Beck und Mitarbeitern an der Mobile Research and Development Corporation hergestellt, woher sich die Bezeichnung MCM ableitet. Bei dieser Synthese <sup>[Beck'94]</sup> werden kationische Tenside als strukturdirigierendes Element („Templat“) eingesetzt, die in Form einer lyotropen flüssigkristallinen Phase zum Aufbau eines geordnet-mesostrukturierten Komposits während der Kondensation der Organosilikavorstufe im Basischen führen. Die Länge der Alkylkette des eingesetzten kationischen Tensids korreliert mit der Porenweite des Endproduktes. Je länger die Alkylkette, desto größer die Porenweiten des Produkts. Durch so genanntes Kalzinieren kann die organische Substanz nach der Herstellung aus dem Silikagerüst wieder herausgebrannt werden. Zum Mechanismus der Herstellung von MCM-41 finden sich in der Literatur vielfältige Untersuchungen und Vorschläge <sup>[Chen'95, Zhan'97, Holm'98, Palm'03]</sup>. Allgemein wird der in Abbildung 2 skizzierte Mechanismus

angenommen. Zu einer basischen, verdünnten Tensidlösung wird ein Silikaprecursor, z.B. Tetraethoxysilan (TEOS) gegeben. Es kommt zur Ausbildung der MCM-41 Mesophase, wobei das Tensid strukturdirigierend wirkt. Durch Kalzinierung wird das Tensid anschließend ausgebrannt und man erhält das fertige Produkt.



**Abb. 2:** Vereinfachter Mechanismus zur Herstellung von MCM-41

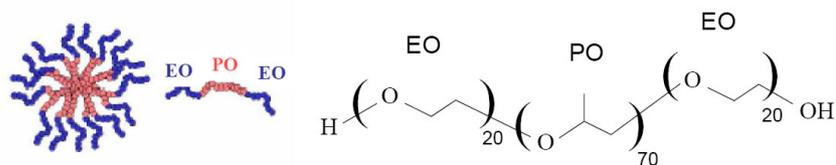
Beugungsbilder von MCM-41 zeigen ähnliche Muster, wie sie für hexagonale Phasen von Wasser/Tensid-Systemen gefunden werden. Aus diesem Grund schlugen Beck et al. den sogenannten „Liquid Crystal Templating“ (LCT)-Mechanismus für die Bildung der MCM-41 Materialien vor. Für diesen Mechanismus werden zwei mögliche Varianten angenommen. Die erste geht davon aus, dass die Struktur des Endproduktes durch die Selbstorganisation von Tensidmolekülen zu mizellaren Flüssigkristallen definiert ist. D.h. vor der Zugabe des Silikaprecursors wird die hexagonale Phase gebildet und anschließend bildet sich eine anorganische Wand zwischen den zylindrischen Mizellen. Alternativ wird angenommen, dass erst durch die Zugabe des Silikaprecursors die Bildung der hexagonalen Ordnung der Mizellen initiiert wird. Im Jahr 1997 schlossen sich Zhang et al. [Zhan'97] der zweiten Variante an. Ihre Ergebnisse zur Untersuchung des Mechanismus zur MCM-41 Bildung mit Hilfe von Elektronenspinresonanzmessungen (ESR) zeigten, dass durch die Zugabe des Silikaprecursors die Gruppierung von stäbchenförmigen Mizellen angeregt wird, die von Silikatanionen umhüllt sind. Im Anschluß daran erfolgt die Kondensation der Silikatanionen in den Zwischenzonen. Auch Holmes et al. [Holm'98] veröffentlichten 1998 eine Arbeit zur Untersuchung des Mechanismus der MCM-41 Bildung mit Hilfe von *in-situ* Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (ATR-FTIR) und fanden ein Zusammenwirken zwischen Silikazugabe und der Bildung der hexagonalen Anordnung der Mizellen durch eine Wechselwirkung zwischen Silikaoligomeren und den kationischen Kopfgruppen des Tensids.

Bei der Bildung der zweidimensional-hexagonalen Struktur von MCM-41 spielen viele Faktoren eine Rolle, die in der Literatur ausführlich untersucht wurden [Palm'03, Broy'03]. Einige wichtige Faktoren sind z.B. die Konzentration des Tensids und der anorganischen Spezies, der pH-Wert der Lösung, die Synthesezeit und die Zeit der hydrothermalen

Nachbehandlung, die Temperatur der Reaktionslösung, sowie der Nachbehandlung und die Zugabe von Additiven. In dieser Arbeit wurden MCM-41 Materialien mit Porenweiten im Bereich von  $2.5\text{nm}$  bis  $4.5\text{nm}$  nach der von Grün et al.<sup>[Grün'97]</sup> beschriebenen Methode hergestellt.

### 2.1.2 SBA-15 Materialien

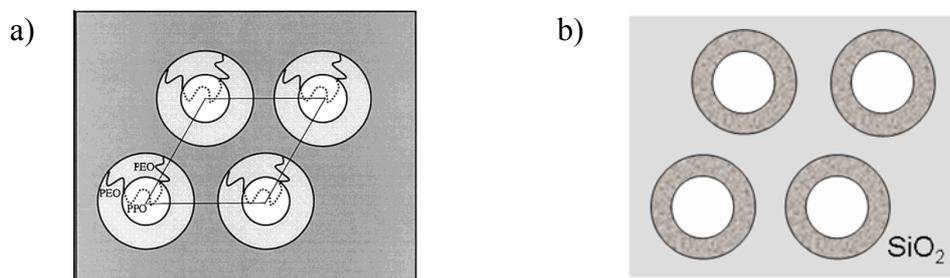
Die Herstellung der erstmals von einer Gruppe in Santa Barbara hergestellten SBA-15 Materialien für diese Arbeit erfolgte nach der Methode von Zhao et al.<sup>[Zhao'98]</sup>. Sie unterscheidet sich von der MCM-41 Herstellung vor allem in der Wahl des Templats. Man verwendet dabei kein Tensid, sondern ein amphiphiles Blockcopolymer. Amphiphile Blockcopolymere sind, ähnlich wie viele nichtionische Tenside, aus hydrophilen und hydrophoben Blöcken aufgebaut. Für die Synthese von SBA-15 wird das technische Polyethylen-Polypropylen-Polyethylen Triblockcopolymer P123 (Pluronic, BASF) verwendet. Die Struktur dieses Polymers ist in Abbildung 3 gezeigt. Es ist leicht einzusehen, dass durch die Größe des Blockcopolymers, verglichen mit den zur MCM-41 Synthese verwendeten Tensiden, die Porenweiten größer sind. Je nach gewählter Synthesebedingung liegen die Porendurchmesser zwischen  $5\text{nm}$  und  $20\text{nm}$ . In wässriger Lösung bilden diese Blockcopolymere beim Überschreiten ihrer kritischen Mizellenkonzentration (*cmc*) Mizellen mit einem hydraulischen Radius von etwa  $10\text{nm}$ <sup>[Hatt'95]</sup>.



**Abb. 3:** Struktur des Blockcopolymers Pluronic P123 ( $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$ )

Auch bei den SBA-15 Materialien spielt die Wahl der Synthesebedingungen eine entscheidende Rolle für die Qualität des Produktes<sup>[Zhao'00, Miya'00, Bag'99, Noss'03]</sup>. Zhang et al. untersuchten in ihrer Veröffentlichung 2005<sup>[ZhaYa'05]</sup> ausführlich den Einfluss der hydrothermalen Nachbehandlung auf Parameter wie Porengröße, Porenvolumen und Wanddicke. Schon im Jahr 2000 entstand eine Veröffentlichung von Kruk und Jaroniec<sup>[KruJa'00]</sup>, die die Auswirkung der Synthesetemperatur und der Temperatur der hydrothermalen Nachbehandlung auf die Qualität der Probe untersucht. Sie stellten unter anderem fest, dass SBA-15 einen nicht zu vernachlässigbaren Anteil an ungeordneten Mikroporen und kleinen Mesoporen besitzt. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen im Jahre 2000 auch Impéror-Clerc et al.<sup>[Imp'00]</sup>. Bei quantitativen Untersuchungen der Intensitäten

von Röntgendiffraktionsmessungen fanden sie, dass die von ihnen hergestellten SBA-15 Materialien kein ideales hexagonales Porengitter, eingebettet in einer gleichmäßigen Silikamatrix aufweisen. Vielmehr müsse man für diese Materialien ein weniger einfaches Strukturmodell annehmen. Das Modell, das Imp rator-Clerc und Coworker vorschlagen geht davon aus, dass bei der Herstellung der Materialien, die Polyethylenoxidketten der Blockcopolymeren in das Innere des Silikagerüsts reichen (siehe Abb. 4a). Dadurch entsteht eine Art Corona, d.h. ein Bereich geringerer Silikadichte um die Mesoporen. Nach der Kalzinierung entsteht dadurch ein mikroporöser Bereich (Abb. 4b). Abbildung 4 skizziert die von Imp rator-Clerc vorgeschlagene Entstehung der SBA-15 Struktur.



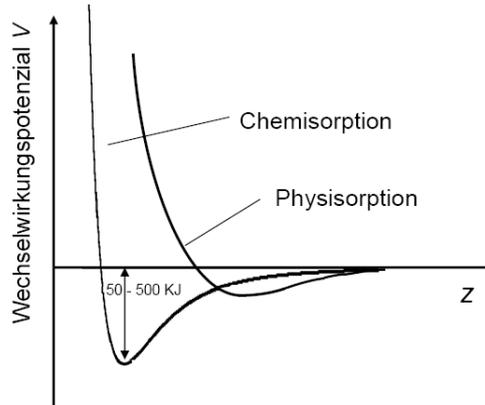
**Abb. 4:** Struktur einer SBA-15 Probe nach Imp rator-Clerc <sup>[Imp'00]</sup>  
a) Polyethylenoxidketten reichen bei der Synthese in die feste Silikamatrix und führen  
b) bei der kalzinierten Probe zu einer mikroporösen Corona um die Mesoporen

Auch andere Arbeiten kommen zu dem Schluss, dass SBA-15 Materialien eine komplexe Wandstruktur aufweisen. Ryoo et al. <sup>[Ryoo'00]</sup> untersuchten die Mikroporosität von SBA-15 durch Stickstoffadsorptionsmessungen. Auch diese Autoren gehen davon aus, dass die Bildung von Mikroporen eine Folge der Synthesebedingungen ist. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass die Ethylenoxidbl cke zur Bildung von Mikroporen im gesamten Wandvolumen führen und, dass die Mesoporen durch eine große Anzahl von kleineren, ungeordneten Poren mit breiter Verteilung miteinander verbunden sind. Durch das Erstellen einer Platinreplika von SBA-15 konnte von Ryoo et al. <sup>[Ryoo'00]</sup> gezeigt werden, dass in SBA-15 Materialien, im Gegensatz zu MCM-41, die Mesoporen miteinander verbunden sein müssen. Durch die Herstellung der Platinreplika von SBA-15 entstand das so genannte CMK-3 Material. Es weist eine dreidimensionale Struktur auf, die neben regelm Big angeordneten Mesoporen auch einen signifikanten Anteil von kleineren Poren enthält, die die Mesoporen miteinander verbinden. Neben den eben ausführlicher beschriebenen Arbeiten, gibt es zahlreiche andere Veröffentlichungen, die mit Hilfe verschiedener Methoden die Struktur <sup>[Noss'03, Flod'04, Doll'03, Dore'04]</sup> aber auch den Mechanismus der Adsorption von Stoffen in mesoporösen Silikamaterialien untersuchen <sup>[Smar'01, Hoin'04, Rams'93]</sup>

---

## 2.2 Physisorption von Gasen

In einer einfachen Definition wird die Tendenz von Stoffen, sich an festen Oberflächen anzureichern, als Adsorption bezeichnet. Die Adsorption ist von großer technischer Bedeutung. So findet die chemische Adsorption (*Chemisorption*) Anwendung in der heterogenen Katalyse und die physikalische Adsorption (*Physisorption*) spielt eine große Rolle bei der Stofftrennung.



**Abb. 5:** Grundbegriffe der Adsorption

Feststoffe können die Fähigkeit besitzen, an ihrer Oberfläche Moleküle aus der angrenzenden fluiden Phase zu binden. Je nach Stärke und Reichweite der Wechselwirkungen der Moleküle mit der Oberfläche unterscheidet man zwischen Physisorption und Chemisorption. Der Verlauf des Wechselwirkungspotenzials  $V$  als Funktion des Abstandes  $z$  von der Oberfläche dieser beiden Grenzfälle ist in Abbildung 5 skizziert. Die Physisorption beruht auf van-der-Waals Wechselwirkungen, wie sie u. a. auch für die Kondensation von Gasen zu Flüssigkeiten maßgebend sind. Diese Wechselwirkungen sind vergleichsweise schwach. Wegen der größeren Reichweite des Potenzials ist jedoch eine *Multischicht-Adsorption* möglich, d.h. die Physisorption ist nicht auf die Bildung einer Monolage beschränkt, sondern es können dicke adsorbierte Filme gebildet werden. Für kugelförmige Moleküle vor einer ebenen Oberfläche gilt  $V(z) = -a/z^{-3}$ , wobei der Parameter  $a$  von der Natur der Moleküle und der Oberfläche abhängt. Die Wärmetönung bei der Physisorption liegt etwa in der Größenordnung der Kondensationswärme (einige  $kJ$ ). Im Fall der Chemisorption kommt es dagegen zur Ausbildung chemischer Bindungen zwischen den Molekülen und den Atomen der Oberfläche. Die Bindungsenergie ist somit von ähnlicher Größenordnung wie bei chemischen Reaktionen (50-500  $kJ/mol$ ), die Wechselwirkung beschränkt sich allerdings auf eine einzige Monolage.

---

## 2.2.1 Adsorptionsisothermen

Die adsorbierte Menge  $n_a$  ist allgemein proportional zur Größe der Oberfläche und ist eine Funktion des Druckes  $p$  in der Gasphase, sowie der Temperatur  $T$ . Die Abhängigkeit der adsorbierten Menge vom Druck bei gegebener Temperatur wird als Adsorptionsisotherme bezeichnet. Für die Physisorption an nichtporösen Festkörpern sind die Adsorptionsisothermen reversibel, d.h. die adsorbierte Menge bei einem gegebenen Druck ist unabhängig davon, ob dieser von niedrigeren Druckwerten her (Adsorption) oder von höheren Druckwerten her (Desorption) erreicht wurde. Der Verlauf der Adsorptionsisothermen von Gasen in porösen Festkörpern hängt in starkem Maße von der Porenweite  $D$  ab. Sorptionsisothermen haben eine große Bedeutung bei der Charakterisierung poröser Stoffe<sup>[Sing'04]</sup>.

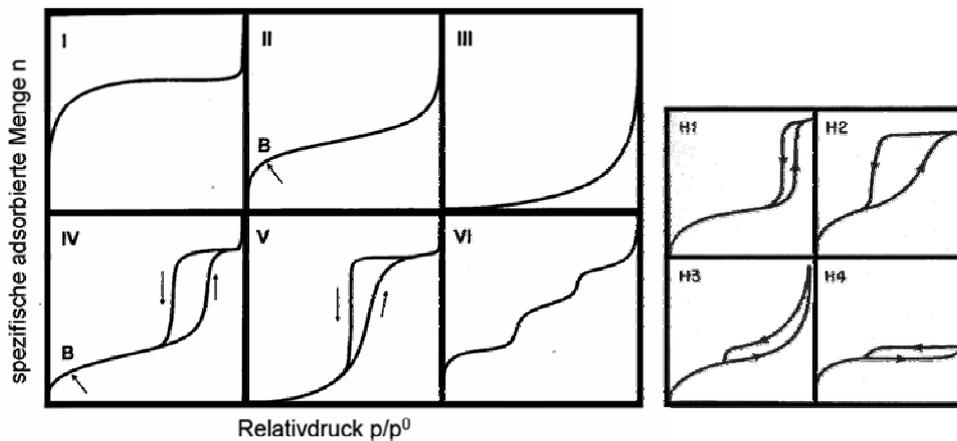
Die Unterscheidung der Adsorptionsisothermen erfolgt nach einer Empfehlung der IUPAC<sup>[Gre'82]</sup>. Dabei wird unterschieden zwischen **Mikroporen** ( $D < 2nm$ ), **Mesoporen** ( $2nm < D < 50nm$ ) und **Makroporen** ( $D > 50nm$ ). In Mikroporen ist wegen des geringen Wand-Wand Abstandes das Adsorptionspotenzial stärker als an entsprechenden ebenen Oberflächen. Aus diesem Grund erfolgt die Adsorption in Mikroporen schon bei geringen Gasdrücken. Charakteristisch für die Adsorption in Mesoporen ist das Auftreten von Kapillarkondensation, d.h. eine Auffüllung der Poren bei einem von der Porenweite  $D$  abhängigen Druck  $p$  unterhalb des Sättigungsdrucks  $p_0(T)$  bei der gegebenen Temperatur. Die Kapillarkondensation (oder Porenkondensation) von Dämpfen wird thermodynamisch durch die Kelvin-Gleichung beschrieben und bildet die Grundlage zur Bestimmung der Porenweite  $D$  durch Gasadsorptionsmessungen. Porenkondensation findet auch in Makroporen statt. Sie findet hier aber bei Drücken nahe dem Sättigungsdruck statt, d.h. bei relativen Drücken von  $p/p_0$  nahe 1 (der Relativdruck ist das Verhältnis von eingestelltem Druck zum Sättigungsdampfdruck des Gases), so dass die Adsorptionsisothermen hier einen ähnlichen Verlauf wie an ebenen Oberflächen zeigt.

Der Verlauf von Adsorptionsisothermen hängt von verschiedenen Einflussgrößen ab:

- der Stärke des Adsorptionspotenzials Molekül-Wand relativ zur Stärke des zwischenmolekularen Wechselwirkungspotenzials
- der Morphologie des adsorbierenden Festkörpers, speziell der Homogenität oder Rauigkeit der Oberfläche, sowie der Porosität, Porenweiteverteilung und Konektivität des Porensystems

- der Temperatur  $T$  bezogen auf die kritische Temperatur  $T_c$  des Fluids. So ist das Phänomen der Porenkondensation nur bei unterkritischen Temperaturen zu beobachten ( $T < T_c$ ).

Aus diesem Grund lassen sich aus der Form der Adsorptionsisothermen mit einem Inertgas wie Stickstoff Rückschlüsse auf die Affinität des Adsorptivs zum Adsorbens und auf die Morphologie des Adsorbens ziehen. Abbildung 6 zeigt eine Klassifizierung von häufig beobachteten Formen von Adsorptionsisothermen in Typen von I-VI



**Abb. 6:** Sorptionsisothermen nach IUPAC <sup>[Gre'82]</sup>

Alle Kurven in Abbildung 6 weisen bei einem Relativdruck  $p/p_0 = 1$  einen Maximalwert auf, da an diesem Punkt die Kondensation des gasförmigen Stickstoffs bei 77K eintritt. Sorbentien mit einer sehr geringen Affinität zum Adsorptiv zeigen Sorptionsisothermen mit einer geringen Anfangssteigung (Typ III und V). Typ V bildet dabei einen Spezialfall von Typ III. Hier werden im mittleren Relativdruckbereich Sorbat-Sorbat-Wechselwirkungen wirksam. Weisen Sorbens und Sorbtiv dagegen eine sehr starke Affinität auf, so erhält man Sorptionsisothermen des Typs I, die eine hohe Anfangssteigung aufweisen. Ursache dafür kann z.B. die Ausbildung einer chemischen Bindung (Chemisorption), auch ohne, dass Poren vorliegen müssen, sein. Eine andere Ursache ist die Adsorption in *Mikroporen*. In beiden Fällen ist die pro Masseneinheit des Adsorptivs adsorbierte Menge (spezifische adsorbierte Menge ( $n_a/m_s$ )) begrenzt, so dass die Isothermen nach einem steilen Anstieg bei geringen Drücken schon bald ein Plateauwert erreichen, der einer kompletten Monoschicht (Chemisorption), bzw. einer kompletten Auffüllung des Mikroporenvolumens entspricht. Fälschlicher Weise wird eine Isotherme vom Typ I manchmal als Langmuir-Isotherme bezeichnet, weil das Langmuir-Modell diesen Kurvenverlauf beschreibt. Physikalisch ist es jedoch nicht sinnvoll die

-----

Mikroporenadsorption durch dieses Modell zu beschreiben, da es von einer Monolagenadsorption auf einer planeren Oberfläche ausgeht, was für Mikroporen zu einem fehlerhaften Ergebnis führt. Die sehr ausgeprägte Adsorption bei relativ kleinen Drücken ist eine Folge der geringen Porengrößen. Dadurch wechselwirken die adsorbierten Moleküle mit mehreren Porenwänden gleichzeitig. Die Mikroporen füllen sich der Größe nach mit kondensiertem Gas, bis alle Poren voll sind. Danach werden kaum noch Moleküle adsorbiert und die Kurve verläuft flach weiter. Ein grundlegendes Problem bei der Auswertung dieser Adsorptionsisotherme liegt darin, dass die Annahme, die adsorbierte Flüssigkeit habe im Mikroporenninneren die selbe Dichte, wie im Bulk, nicht immer gerechtfertigt ist. Neben Stickstoff werden deshalb auch häufig andere Gase, wie Argon oder Kohlenstoffdioxid als Sorptiv eingesetzt <sup>[Mori'97, Swea'01, MoMa'02, Thom'06]</sup>. In der Literatur existieren verschiedene Modelle zur Analyse der Adsorption in Mikroporen <sup>[Gil'98, JaKru'99]</sup>.

Die Sorptionsisotherme von Typ II ist typisch für die Physisorption von Gasen an nichtporösen oder makroporösen Festkörpern. Dabei erfolgt zunächst Adsorption an energetisch günstigen Stellen, d.h. im Bereich geringer Relativdrücke bildet sich eine erste Monolage von adsorbierten Molekülen (Punkt B). Am Abflachen der Kurve erkennt man die anschließende Besetzung der weniger günstigen Positionen auf der Oberfläche. Im mittleren Relativdruckbereich erfolgt die Mehrschichtadsorption, bis hin zur Ausbildung dicker Filme, was sich in einer starken Zunahme der Adsorption nahe dem Sättigungsdruck ( $p/p_0$  gegen 1) äußert. Im Fall von Adsorptionsmitteln mit atomar glatten Oberflächen beobachtet man bei tiefen Temperaturen ein Schicht-für-Schicht Wachstum des adsorbierten Films, was zu charakteristischen Stufen in den Adsorptionsisothermen führt (Typ VI), wobei jede Stufe der Ausbildung einer weiteren Monolage entspricht. Adsorptionsisothermen vom Typ III unterscheiden sich vom Typ II durch die geringe Stärke der Molekül-Wand-Wechselwirkung (Affinität), was sich in einer geringen Anfangssteigung der Isotherme äußert. Diese wird ausgedrückt durch die Henry-Konstante

$$K_H \text{ der Adsorption: } K_H(T) = \lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{n_a}{p} \right)_T.$$

Eine stufenweise Adsorption von Gasen bei einer Temperatur  $T < T_c$  mit einer Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionsast deutet auf das Vorliegen von Mesoporen hin (Typ IV und V). Charakteristisch ist die durch Porenkondensation bedingte Stufe in den Isothermen, die von einem Zustand eines adsorbierten Films an den Porenwänden zu völlig aufgefüllten Poren führt. Die Porenentleerung erfolgt bei

---

geringeren Drücken als die Porenauffüllung, was sich damit erklären lässt, dass die Porenauffüllung und Porenentleerung auf verschiedene Weise erfolgt. Bei Drücken über der Porenkondensation erreichen Sorptionsisothermen einen Plateauwert, der ein Maß für die Größe des Porenvolumens ist. Die Sorptionsisothermen vom Typ IV und V unterscheiden sich einerseits durch die Stärke der Molekül-Wand-Wechselwirkung (hohe Henry-Konstante bei Typ IV, kleine Henry-Konstante von Typ V), andererseits durch die Natur des Porensystems (getrennte zylindrische Poren einheitlicher Größe bei Typ IV, komplexes Porennetzwerk bei Typ V). Das Sorptionsverhalten von Gasen in porösen Festkörpern kann allerdings sehr komplex sein und kann auch zu weiteren Typen von Hysteresekurven führen, wie sie in Abbildung 6 rechts gezeigt sind. Nach IUPAC erfolgt noch eine zusätzliche Klassifikation der Hysterese in:

- **H1**, einheitliche Poren mit enger Verteilung, wie beim MCM-41 und SBA-15,
- **H2**, Porennetzwerke, miteinander verbundene Poren unterschiedlicher Größe und Form,
- **H3**, Aggregate von plattenähnlichen Partikeln, z.B. Tonmineralien,
- **H4**, tritt bei sehr engen Schlitzporen z.B. in Aktivkohle auf.

Während die Hysteresetypen H1 und H2 im wesentlichen jenen der Isothermen von Typ IV und V entsprechen, treten die Hysteresetypen H3 und H4 beispielsweise bei quellungsfähigen Materialien oder bei Stoffen mit schlitzförmigen Poren auf.

Der schlagartige Anstieg der adsorbierten Menge an Fluid (z.B. H1) entsteht durch die Kapillarkondensation. In diesem Fall kann die Kapillarkondensation als ein Phasenübergang zwischen der komplett mit z.B. flüssigen Stickstoff gefüllten Pore und der Pore, in der es eine Koexistenz zwischen dem gasförmigen Stickstoff in der Pore und einem flüssigen Film an der Porenwand gibt, angesehen werden. Über Auftreten und Ursache einer Hysterese gibt es in der Literatur viele Untersuchungen, sowohl mit Hilfe praktischer, als auch mit theoretischen Experimenten <sup>[Kier'01, SaMo'01, Roja'02, Kik'03, Mori'04, Rig'04]</sup>. Frühe Theorien zur Entstehung von Hysterese basieren auf der Kelvin-Gleichung (Gl.8). Diese Theorien wurden für eine einzige Pore mit einfacher Geometrie entwickelt und beruhen darauf, dass eine Hysterese auf Grund von geometrischen Unterschieden in der Form der Flüssigkeit-Gas-Menisken während der Adsorption und der Desorption entsteht <sup>[Mori'98]</sup>. Theoretische Berechnungen, basierend auf der so genannten *density functional theory* (DFT), auf Monte-Carlo-Simulationen oder auch auf molekular-dynamische Simulationen, zeigen jedoch die Grenzen dieser Theorien auf <sup>[Esp'04, Ravi'95,</sup>

---

SaMo'01]. Andere Ansätze gehen davon aus, dass die Nukliation in der einzelnen Pore aufgrund metastabiler Zustände hinter den Phasenübergang im Gleichgewicht verschoben ist [Rest'00].

Der große Nachteil dieser Modelle ist, dass die Betrachtung einer einzelnen Pore nicht das Phänomen beschreibt, das in einem gesamten Porennetzwerk stattfindet. Oftmals ergeben sich falsche Ergebnisse, da die geometrische Unordnung der porösen Matrix nicht mit in Betracht gezogen wird. Ein Konzept, das diesen Effekt berücksichtigt ist die *Perkolationstheorie* [Sahi'94, Kier'01, Thom'06]. Hier wird angenommen, dass es sich bei dem porösen Feststoff um ein Netzwerk von miteinander verbundenen Poren mit einfacher Geometrie und verschiedener Größe handelt. Der Effekt der Hysterese, so wird dabei angenommen, entsteht teilweise durch thermodynamische Mechanismen in einer einzelnen Pore und auf der anderen Seite durch die Struktur des Netzwerks, die möglicherweise den Zugang zu Poren blockiert. Die einfachste Version dieses Ansatzes ist das „*ink-bottle*“ Porenmodell [Rig'04; Mori'06]. Es basiert auf der Annahme, dass die Verdampfung einer Substanz in großen Poren verzögert wird, wenn der einzige mögliche Weg aus der Pore durch eine schmalere Pore führt, in der die Substanz noch flüssig vorliegt. Aber auch diese Modelle weisen Nachteile auf. So wird die Thermodynamik der Adsorption noch immer nur für eine einzige Pore ausgelegt und es ist fraglich, ob die Entkopplung von dem Effekt des Porennetzwerks und der Thermodynamik zu realistischen Ergebnissen führt. Mit Hilfe von stochastischen Modellen versucht man deshalb in moderneren Ansätzen, die Mikrostruktur von porösen Materialien realistischer zu beschreiben. Simulationsrechnungen von Monson et al. [SaMo'01] weisen darauf hin, dass der Effekt der Hysterese durch eine Kombination von begrenzten Geometrien, Benetzungsverhalten und Unordnung des Porennetzwerks hervorgerufen wird. Ravikovitch et al. [Ravi'95, NeRa'97, Thom'06, Ravi'06] nutzten die *density functional theory* (DFT)-Methode zur Untersuchung des Phänomens der Hysterese. Aus einem Vergleich von theoretischen und experimentellen Isothermen schließen Ravikovitch et al., dass ein Auftreten von Hysteresen bei Stickstoffisothermen in mesoporösen Silikamaterialien auf die Ausbildung von metastabilen Zuständen während der Adsorption zurückzuführen ist.

Eine in der Literatur lang umstrittene Frage ist, ob zur Bestimmung von Porenradien aus den Sorptionsisothermen der Adsorptionsast oder der Desorptionsast der Hystereseschleife ausgewertet werden soll [Kruk'00, KruJa'01, Hank'01, Kik'03, Rig'04]. Die oben erwähnten theoretischen Ansätze legen nahe, dass zumindest im Falle von offenen Zylinderporen der Desorptionsast der Isotherme annähernd dem Gleichgewicht entspricht.

---

## 2.2.2 Charakterisierung poröser Materialien durch Gasadsorption

Erste Ansätze zur Beschreibung von Isothermen entwickelten unter anderem Langmuir<sup>[Lang'66]</sup> und Freundlich<sup>[Freu1907]</sup>. Der Vollständigkeit halber sollen diese Theorien hier kurz erwähnt werden:

*Freundlich*: Diesem Ansatz liegt kein physikalisches Modell zugrunde, sondern die Isotherme wird durch eine einfache Kurvenapproximation mit den Konstanten  $c$  und  $d$  beschrieben. Für die adsorbierte Stoffmenge gilt:

$$n_a = c \cdot p^{\frac{1}{d}} \quad (\text{Gl.1})$$

*Langmuir*: Zur Beschreibung der Isothermen wird hier ein kinetischer Ansatz zu Grunde gelegt. Als Endzustand wird dabei eine monomolekulare Belegung der Oberfläche angenommen. Für die Langmuirisotherme ergeben sich zwei Grenzfälle:

- 1)  $p \rightarrow 0$ ;  $n_a = 0$
- 2)  $p \rightarrow \infty$ ;  $n_a = n_m \cdot b / b = \text{konstant}$ ,  
wobei  $n_m$  die adsorbierte Stoffmenge einer Monolage ist.

$$n_a = n_m \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (\text{Gl.2})$$

Mit Hilfe der oben genannten Isothermen lassen sich die Vorgänge der Chemisorption recht gut beschreiben. Um aber auch die Physisorption und damit die Möglichkeit der Mehrfachbedeckung berücksichtigen zu können, entwickelten *Brunauer, Emmett* und *Teller* 1938 die *BET*-Theorie<sup>[BET'38]</sup>. Sie geht davon aus, dass für die Ausbildung der zweiten, dritten und weiteren Adsorbatschichten *van der Waals*-Kräfte verantwortlich sind.

Durch eine quantitative Analyse von Adsorptionsisothermen lassen sich wichtige Kenngrößen von porösen Adsorbentien ermitteln:

- die spezifische Oberfläche  $a_s$  in  $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$ , bzw.  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ,
- das spezifischen Porenvolumen  $v_P$  in  $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ , bzw.  $\text{m}^3 \text{g}^{-1}$ ,
- der mittlere Porenradius  $R$  in  $\text{nm}$ , und
- die Porenradienverteilung  $dv/dR$

Im folgenden wird auf die Bestimmung dieser Größen näher eingegangen.

---

### Spezifische Oberfläche:

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch die Gasadsorption beruht auf der Bestimmung der Zahl von Molekülen in einer dicht gepackten Monoschicht von Molekülen. Ist der Platzbedarf  $\sigma$  eines Moleküls in einer solchen Schicht bekannt, so ergibt sich die spezifische Oberfläche aus der Beziehung:

$$a_s = \frac{n_m}{m_s} \cdot N_A \cdot \sigma \quad (\text{Gl.3})$$

wobei  $n_m$  die adsorbierte Stoffmenge in der kompletten Monoschicht,  $N_A$  die Avogadro-Konstante und  $m_s$  die Masse des Adsorbens ist. Für den Platzbedarf eines Stickstoffmoleküls wird üblicherweise der Wert  $\sigma_{N_2} = 16.19 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{Molekül}$  benutzt.

Wenn die Adsorption auf eine einzige Monoschicht von Molekülen beschränkt ist, kann die Monoschicht-Kapazität durch Anpassung der Langmuir-Isothermengleichung an die Messdaten ermittelt werden. Nach dieser Beziehung gilt Gleichung 2, wobei die Konstante  $b$  mit der Henry-Konstante über die Beziehung  $K_H = bn_m$  zusammenhängt. Bei der Physisorption von Gasen an Festkörperoberflächen beobachtet man in der Regel jedoch Mehrschichtadsorption. In diesem Fall lässt sich die Monoschicht-Kapazität aus den Messdaten mit Hilfe der Isothermen-Gleichung von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Gleichung) ermitteln. Sie geht davon aus, dass die Adsorption der ersten Molekülschicht durch die Wechselwirkung der Moleküle mit dem Festkörper bewirkt wird. Die Adsorption in weiteren Schichten dagegen allein auf van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen den Adsorbat-Molekülen beruht, so dass die Adsorptionenthalpie für die höheren Schichten gleich der Kondensationsenthalpie des Adsorptivs entspricht.

Die BET-Isothermengleichung hat die Form

$$n_a = \frac{n_m \cdot C \cdot p/p_0}{(1 - p/p_0) \cdot [1 + (C - 1) \cdot p/p_0]} \quad (\text{Gl.4})$$

wobei die Konstante  $C$  ein Maß für die Stärke der Adsorption von Molekülen in der ersten Schicht relativ zu jener der Adsorption in den weiteren Molekülschichten ist. Hohe Werte von  $C$  entsprechen somit einer starken Adsorption der ersten Molekülschicht. Zur Ermittlung der Monoschichtkapazität aus den gemessenen Isothermendaten wird die BET-Gleichung üblicherweise in der Form:

$$\frac{p}{(p_0 - p) \cdot n_a} = \frac{(C - 1)}{C \cdot n_m} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{n_m \cdot C} \quad (\text{Gl.5})$$

benutzt. Bei der Auftragung von  $\frac{p}{(p_0 - p) \cdot n_a}$  gegen  $p/p_0$  sollte sich in dem so genannten BET-Bereich von  $0.05 < p/p_0 < 0.3$  eine lineare Beziehung ergeben. Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt lassen sich die Parameter  $n_m$  und  $C$  ermitteln.

### **Porenvolumen:**

Für hochporöse Feststoffe lässt sich das spezifische Porenvolumen  $v_p$  aus den Sorptionsisothermen vom Typ IV oder V aus dem Plateauwert der Isotherme ermitteln. Unter der Voraussetzung, dass die an der Außenseite der Feststoff-Teilchen adsorbierte Menge vernachlässigbar ist gegenüber der Adsorption in den Poren und, dass die Dichte der Porenflüssigkeit gleich der Dichte der Bulkflüssigkeit bei gegebener Temperatur ist, ergibt sich für das spezifische Porenvolumen:

$$v_p = \frac{(n_a)_x \cdot M}{\rho_l} \quad (\text{Gl.6})$$

wobei  $(n_a)_x$  die spezifische adsorbierte Menge bei einem Relativdruck  $x$  oberhalb der Porenkondensation darstellt,  $M$  ist die Molmasse des Adsorptivs und  $\rho_l$  ist die Dichte des flüssigen Adsorptivs bei der Messtemperatur. Da die Sorptionsisothermen von Stickstoff bei 77K nach dem volumetrischen Verfahren ermittelt werden, werden die adsorbierten Mengen als Gasvolumen bei Standardbedingungen (STP- Standard Temperature Pressure,  $T^0 = 273.15\text{K}$ ,  $p^0 = 1013.25\text{hPa}$ ) angegeben. Damit ergibt sich:

$$v_l \approx v_p = \frac{(v_a)_x \cdot p}{(\rho_l \cdot R \cdot T)} = 1.525 \cdot 10^{-3} \cdot (v_a)_x \quad (\text{Gl.7})$$

Die Ermittlung des spezifischen Porenvolumens  $v_p$  erfolgt unter der Annahme, dass dieses annähernd gleich groß ist, wie das spezifische Volumen des in den Poren kondensierten Gases ( $v_l$ ). Im Rahmen dieser Arbeit wurde das adsorbierte Volumen  $v_a$  für die vollständig gefüllten Poren aus der Stickstoffsorptionsisotherme bei einem Relativdruck  $x = 0.1 + x_{pk}$  abgelesen, wobei  $x_{pk}$  der Relativdruck der Porenkondensation ist. Unter der Annahme, dass die Poren nach der Porenkondensation komplett gefüllt sind, lässt sich ein weiterer Anstieg der Sorptionsisotherme z.B. auf Kondensation in den Partikelzwischenräumen und der Partikeloberflächen zurück führen. Dieser Anteil an adsorbierter Flüssigkeit hätte jedoch keinen Anteil am spezifischen Porenvolumen. In der

Literatur ist es üblich die Bestimmung der spezifischen Porenvolumen bei einem relativen Druck von  $x = p/p_0 = 0.998$  durchzuführen<sup>[NeRa'97]</sup>.

### Porenweite:

Eine weitere wichtige Kenngröße mesoporöser Substanzen ist die Porenweite. Die Ermittlung der Porenweite von mesoporösen Feststoffen aus den Sorptionsisothermen erfolgt u. a. auf der Basis der Kelvin-Gleichung. Diese stellt eine Beziehung zwischen der Porenweite und dem Relativdruck  $(p/p_0)_{pk}$  her, bei welchem bei gegebener Temperatur die Porenkondensation erfolgt. Für zylindrische Poren (Porenradius  $R$ ) gilt:

$$R_g T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)_{pk} = \frac{2\gamma \cdot v_l \cos\theta}{R} \quad (\text{Gl.8})$$

$R_g$ : universelle Gaskonstante,  $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T$ : Temperatur in  $K$

$\gamma$ : Oberflächenspannung des flüssigen Adsorptivs

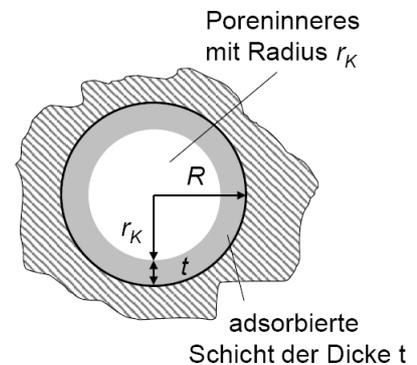
$\theta$ : Kontaktwinkel der Flüssigkeit gegen das feste Adsorptiv, für  $N_2$   $\theta = 0^\circ$

$r_K$ : Kelvinradius in  $nm$

$v_l$ : Molvolumen der Flüssigkeit

$R$ : Porenradius in  $nm$

$t$ : Schichtdicke in  $nm$



**Abb. 7:** Pore mit kondensiertem Gas

Im Falle von Stickstoff ist für die hier relevanten Feststoffe mit einer vollständigen Benetzung der Porenwand durch die Flüssigkeit zu rechnen ( $\theta = 0^\circ$ , bzw.  $\cos\theta = 1$ ). Wegen der Physisorption des Gases an der Porenwand bei Drücken unterhalb der Porenkondensation muss in der Kelvin-Gleichung der Porenradius durch den effektiven Radius (Kelvin-Radius)  $r_K = R - t$  ersetzt werden. Um mit Hilfe des Kelvin-Radius den Porenradius bestimmen zu können, ist eine Korrektur um eine adsorbierte Schicht der Dicke  $t = t(p/p_0)$  notwendig (Abbildung 7). Zur Bestimmung der Schichtdicke  $t$  existieren verschiedene empirische Formeln<sup>[HaJu'44, Shul'48, BJH'51, BroBo'67, Oje'03, Luk'99, MoTa'06]</sup>. Bei der Angabe einer Porenweite ist es dem entsprechend notwendig anzugeben, mit welcher Methode die Größe  $t$  berechnet wurde. Zur Bestimmung der Porenweiten von geordneten, mesoporösen Silikamaterialien vom Typ MCM-41 und SBA-15 wurde in dieser Arbeit ein von Jaroniec und Solovyov<sup>[JaSo'06]</sup> im Jahre 2006 verfeinerter Ansatz der Kruk-Jaroniec-Sayari (KJS) Beziehung<sup>[KJS'97]</sup> für geordnete Silikamaterialien mit zylindrischen Mesoporen verwendet. Die im Jahre 1997 veröffentlichte KJS-Beziehung basiert auf dem

so genannten Barrett-Joyner-Halenda (*BJH*)-Algorithmus, der entwickelt wurde, um die Porengrößenverteilung aus einer Gasadsorptionsisotherme zu bestimmen, unter der Annahme, dass es sich um zylindrische Poren handelt (DIN66134) <sup>[BJH<sup>51</sup>]</sup>. Für die Entwicklung der *KJS*-Methode wurden für eine Reihe von MCM-41 und SBA-15 Materialien aus Röntgendiffraktionsmessungen und Stickstoffisothermen eine Beziehung für die Dicke des adsorbierten Filmes  $t$  als Funktion des relativen Druckes  $p/p_0$  ermittelt [KJS'97, Kruk'00]. In früheren Arbeiten von Kruk et al. konnte gezeigt werden, dass die Beziehung zwischen der Porenweite  $D$ , bzw. dem Porenradius  $R$ , dem Kapillarkondensationsdruck  $p/p_0$  und der Filmdicke  $t$  für eine Serie von MCM-41 Materialien durch eine modifizierte Kelvin-Gleichung sehr gut beschrieben werden kann.

$$D/nm = \frac{-4\gamma v_l}{\left(R_g T \ln \frac{p}{p_0}\right)} + 2t + \text{korr.} \quad (\text{Gl.9})$$

Diese Beziehung liefert für kleine Porenradien, wie sie bei MCM-41 Materialien vorkommen, sehr gute Ergebnisse. Bei Porenweiten größer als  $7\text{nm}$ , wie sie in SBA-15 Materialien vorkommen, liefert sie aber zu kleine Werte des Porenradius. Durch eine detaillierte Analyse von Sorptionsdaten von MCM-41 und SBA-15 Materialien fanden Jaroniec und Solovyov folgenden Ausdruck zur Ermittlung der Porenweiten aus dem Adsorptionsast der Hystereseschleife (verbesserte *KJS*-Beziehung):

$$D_{iKJS} / nm = \frac{-1.5}{\left[\log\left(0.875 \frac{p}{p_0}\right)\right]} + 0.2 \left[ 60.65 / \left( 0.03 - \log\left(\frac{p}{p_0}\right) \right) \right]^{0.397} + 0.27 \quad (\text{Gl.10})$$

Die Ergebnisse der Porenweiten, wie sie mit dieser empirischen Gleichung ermittelt wurden, weisen eine relativ gute Übereinstimmung mit einer Analyse der Sorptionsisothermen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie auf. Dabei ist zu beachten, dass für die Berechnung der Porenweite  $D_{DFT}$  mit Hilfe der DFT-Methode der Desorptionsast der Hystereseschleife herangezogen wird, da dies annähernd den Gleichgewichtsdrücken entspricht.

### 2.2.3 Volumetrische Bestimmung von Adsorptionsisothermen

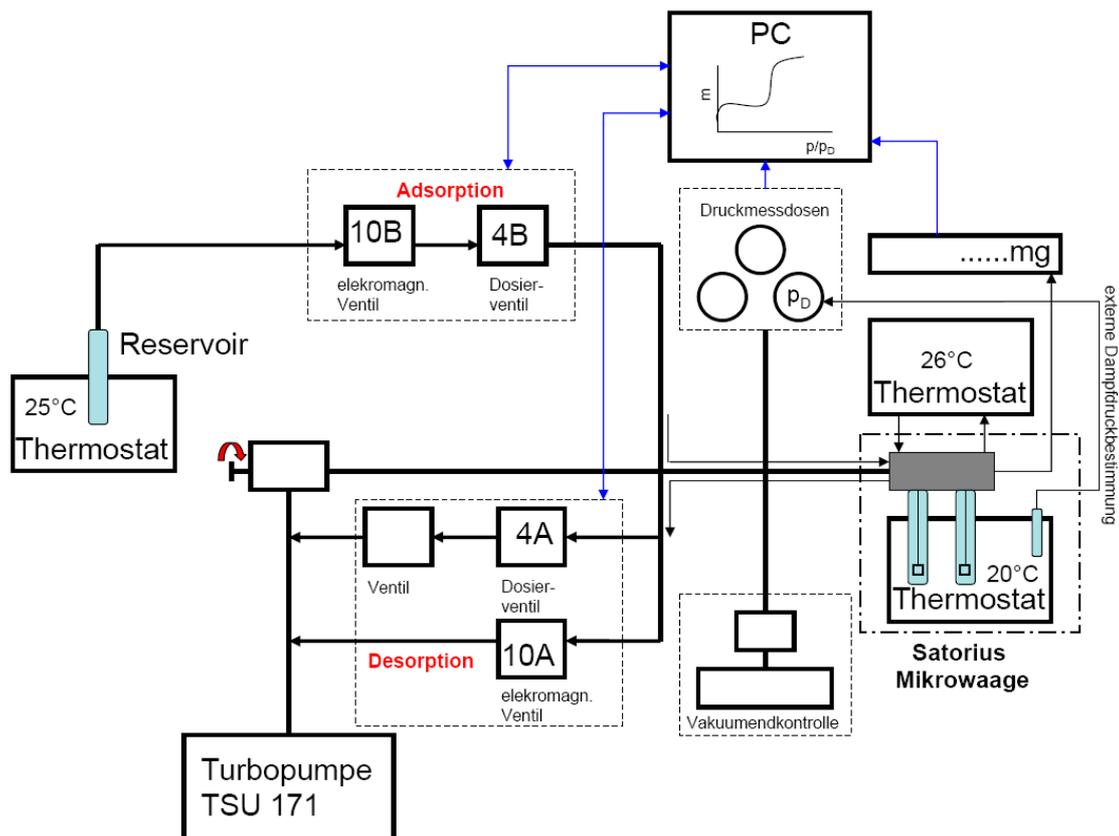
Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die gasvolumetrische Messung der

---

Stickstoffisothermen mit einem kommerziellen Gerät Gemini 2375 der Firma Micromeretics. Die Probenmenge beträgt durchschnittlich 30 mg. Vor der Messung wird die Probe eine Stunde bei 120°C ausgeheizt und evakuiert, um restliches Wasser aus den Poren zu entfernen und einen definierten Ausgangspunkt für die Messung zu haben. Nach dem Ausheizen erfolgt eine Kontrollmessung zur Bestimmung der eingewogenen Probenmenge. Die Aufnahme einer Stickstoffisotherme dauert zwischen 5 und 9 Stunden, je nach Probenmenge und Porenvolumen.

#### **2.2.4 Gravimetrische Bestimmung von Adsorptionsisothermen**

Für erste Information über die Adsorption der Fluide in den untersuchten Silikaprobe wurden mit Hilfe einer gravimetrischen Messung an einer Mikrowaage die Adsorptionsisothermen gemessen. Der Aufbau der Messanordnung ist in Abbildung 8 dargestellt. Kernstück dieser Messapparatur ist eine Ultramikrowaage der Firma Sartorius aus Göttingen, die für den Niederdruckbereich (bis zu 1 *bar*) ausgelegt ist. Dabei handelt es sich um eine symmetrische Balkenwaage des Typs S3D-V, die bis auf den tausendstel Milligramm genau misst. Die einzelnen Elemente der Apparatur sind mit Hilfe von Wellschläuchen mit Kleinflanschsystem vakuumdicht miteinander verbunden. Gasein- und auslass erfolgt über absperrbare Dosierventile der Firma Pfeiffer/Balzer, ebenfalls von dieser Firma stammt der Pumpenstand TSU117, der über ein Eckventil direkt mit der Waage verbunden ist und der zum Evakuieren der kompletten Apparatur dient. Um die Apparatur zusätzlich ausheizen zu können, werden die Wellschläuche mit Heizschnüren umwickelt. Die Druckmessungen erfolgen mit drei Baraton-Druckmessdosen (MKS Instruments) Typ 220B (Messbereich 10 + 1000 *Torr*) und Typ 122A (Bereich 100 *mbar*). Der absolute Fehler der Druckmessung ist mit 0,02% vom Maximaldruck angegeben. Eine dritte Druckmessdose dient zur parallelen Bestimmung des Dampfdruckes  $p_0$  des Adsorptivs unter gleichen Bedingungen, wie sie zum Zeitpunkt der Adsorption an der Probe herrschen. Das Reservoir, der Waagenkopf und die Gehängestutzen werden mit Hilfe von Thermostaten temperiert. Dabei wurde für einen günstigen Verlauf der Adsorption in das Probenmaterial darauf geachtet, dass die Probe der kälteste Punkt der Apparatur ist. Für automatische, PC-gesteuerte Messungen sind vor den Dosierventilen jeweils elektromagnetische Ventile (Tylan) angebaut, die über eine AD-Wandlerkarte gesteuert werden können. Mit Hilfe der AD-Wandlerkarte werden auch die Gasdruckmessdosen ausgelesen, über eine serielle Schnittstelle der Waage mit dem PC, kann die Gewichtszu- und abnahme detektiert werden.



**Abb. 8:** Aufbau der Mikrowaagenapparatur zur gravimetrischen Bestimmung von Adsorptionsisothermen

Ultramikrowaagen sind hochpräzise Instrumente. Deshalb muss bei der Durchführung einer Messung darauf geachtet werden, dass bei Beginn der Messung die Differenz zwischen Tarawaagschale und Messwaagschale nicht mehr als  $10\text{mg}$  beträgt. Beim Einwiegen der Probe (ca.  $50\text{mg}$ ) in die Lastwaagschale, ist die Masse genau zu notieren. Durch entsprechende Tarier- und Ausgleichsgewichte aus Gold, bzw. Quarz wird der Einfluss des Auftriebs der Poren während der Gasadsorption minimiert<sup>[Schr'02]</sup>. Zusätzlich zur Probe wird in die Lastwaagschale ein Goldgewicht eingewogen. Das Gewicht des Quarzgewichtes in der Tarawaagschale wird so gewählt, dass die Differenz zur Lastwaagschale  $< 10\text{mg}$  beträgt. Beide Waagschalen werden an den Wägebalken positioniert und durch die Hängestützen wird die Apparatur geschlossen. Somit ist die Probe im Kontakt mit dem Gasdosiersystem der Apparatur und durch vorsichtiges Öffnen des Eckventils kann die gesamte Messapparatur, einschließlich der Silikaprobe evakuiert werden. Nachdem die Apparatur samt Probe zwei bis drei Stunden evakuiert und ausgeheizt wurde, muss die eingewogene Masse an Silikamaterial erneut notiert werden, da durch den Ausheizprozess bis zu 10 Massenprozent Feuchtigkeit und andere

---

Verunreinigungen aus dem Material entfernt wurden. Bei geschlossenem Eckventil wird die Messung am PC gestartet. Gesteuert wird die Adsorption und die Desorption über ein Programm, das mit Hilfe der Software *HPVEE* einen bestimmten Druck in der Apparatur einstellt, die Gleichgewichtseinstellung solange prüft, bis sich die Masse des Probenmaterials durch die Adsorption des Adsorptivs in das Silikamaterial nur noch sehr geringfügig ändert und die Massenzunahme bei einem bestimmten Druck notiert. Durch die Größe der Öffnung der Ventile und durch die Anzahl der eingestellten Druckschritte lässt sich die Dauer einer Messung regeln. Um wirklich sicher zu sein, dass nah am Gleichgewicht der Sorption gearbeitet wird, sollte die Messung einer Isotherme 5 bis 6 Stunden nicht unterschreiten, bezogen auf die oben genannte Einwaage an Probenmaterial.

---

## 2.3 Schmelzverhalten von Stoffen in Poren

Ein Hauptinteresse der vorliegenden Arbeit ist es, zu einem besseren Verständnis der Einflüsse der begrenzenden Geometrie auf das Zustandsverhalten der Stoffe in den Poren zu gelangen. Neben der Sorption und Porenkondensation von Gasen sind dabei die Eigenschaften von Flüssigkeiten und speziell ihr Schmelzverhalten in den Poren von Interesse. In der Literatur finden sich mannigfaltige Beispiele zur Untersuchung von Schmelzen und Gefrieren in mesoporösen Silikamaterialien, mit Hilfe verschiedenster Untersuchungsmethoden [Shir'07, Liu'06, Xia'06, Alba'06, Taka'05, Mori'03, Schr'01, Smir'00].

Die Struktur und das Phasenverhalten von Fluiden in stark begrenzten Geometrien spielt in vielen Bereichen der Wissenschaft und Technik eine große Rolle. Beispiel dafür sind Fragen der Geologie, der Bodenkunde, pharmazeutische Probleme bis hin zum Verständnis der Vorgänge in biologischen Zellen. So wurde z.B. gefunden, dass Wasser in Poren mit einigen Nanometer Durchmesser bei niedrigeren Temperaturen schmilzt und gefriert, als Bulkwasser [Schr'01, Mori'03]. Eine der komfortabelsten Methoden zur Untersuchung von Phasenübergängen die thermische Effekte, wie z.B. Schmelz- und Gefriervorgänge oder Glasübergänge aufweisen, ist die dynamische Differenz-Kalorimetrie (auch als Differenz-Scanning-Kalorimetrie, engl. *DSC* bezeichnet).

### 2.3.1 Thermodynamische Grundlagen

Durch die eingeschränkte Geometrie und die Wechselwirkung mit der angrenzenden Matrix werden die Eigenschaften von Stoffen in engen Poren beeinflusst. Das äußert sich unter anderem in der Tatsache, dass Phasenübergänge der Stoffe in den Poren gegenüber den Phasenübergängen im Bulkzustand zu höheren oder niedrigeren Temperaturen bzw. Drücken verschoben sein können [Gubb'99, Alba'06].

Ein Beispiel ist die vorne besprochene Porenkondensation von Dämpfen, die bei gegebener Temperatur bei einem gegenüber Bulkzustand geringeren Druck auftritt ( $p/p_0 < 1$ ). In analoger Weise kann der Schmelzpunkt von Stoffen in engen Poren gegenüber dem Bulkschmelzpunkt bei gegebenem Druck zu tieferen oder höheren Temperaturen verschoben sein. In Analogie zur Kelvin-Gleichung für die Porenkondensation wird auch die Schmelzpunktverschiebung  $\Delta T_m$  von Stoffen in Poren durch eine thermodynamische Beziehung, die Gibbs-Thomson-Gleichung, beschrieben.

-----  
 Für einen reinen Stoff in einer zylinderförmigen Pore mit dem Radius  $R$  gilt:

$$\Delta T_m(R) = T_0 - T_m(R) = \frac{K_{GT}}{R} \quad (\text{Gl.11})$$

$$\text{mit } K_{GT} = \frac{2T_0 v_l (\gamma_{ws} - \gamma_{wl})}{\Delta h_{sl}} \quad (\text{Gl.12})$$

wobei  $v_l$  das Molvolumen der flüssigen Phase und  $\Delta h_{sl}$  die molare Schmelzenthalpie darstellen. Die Größen  $\gamma_{ws}$  und  $\gamma_{wl}$  sind die freien Grenzflächenenergien der festen ( $s$ ) bzw. der flüssigen ( $l$ ) Phase gegenüber der Porenwand. Nach der Young-Gleichung gilt  $\gamma_{ws} - \gamma_{wl} = \gamma_{sl} \cdot \cos \theta$ , wobei  $\gamma_{sl}$  die freie Grenzflächenenergie (Grenzflächenspannung) der Grenzfläche fest/flüssig und  $\theta$  den Randwinkel der Flüssigkeit gegenüber der Porenwand darstellt. Wird bei der Schmelztemperatur die Porenwand von der flüssigen Phase vollständig benetzt, ist  $\theta = 0^\circ$  bzw.  $\cos \theta = 1$  und für die Gibbs-Thomson-Konstante ergibt sich die Beziehung:

$$K_{GT} = \frac{2T_0 \gamma_{sl} v_l}{\Delta h_{sl}} \quad (\text{Gl.13})$$

Für diesen Fall besagen Theorien über Benetzungsphänomene, dass es zwischen der Festkörperoberfläche und der festen Phase zur Ausbildung eines dünnen, flüssigkeit-ähnlichen Films bei Temperaturen kurz unter der fest/flüssig Übergangstemperatur kommt.

Für eine Grenzfläche zwischen Eis und einer ebenen Silikaoberfläche tritt dieser Effekt bei  $15K$  unter der Schmelztemperatur  $T_0$  auf, wobei die Dicke des flüssigkeit-ähnlichen Films stark zunimmt, je mehr sich die Temperatur der Schmelztemperatur  $T_0$  annähert. Experimentelle Untersuchungen von Grenzflächenphänomenen dieser Art wurden z.B. von Reichert et al.<sup>[Reich'03]</sup> mit Hilfe von hochenergetischer Röntgenstrahlung durchgeführt. In wie weit die Bildung eines flüssigkeit-ähnlichen Films auch in den Poren von einigen Nanometern Durchmesser auftritt, untersuchten u. a. Ishizaki et al.<sup>[Ishi'96]</sup> in einer NMR-Studie über das Gefrieren von Wasser in den Poren von Vycor Silikaglas. Sie beschrieben, dass es bei einer Temperatur von etwa  $30K$  unter der Schmelztemperatur  $T_0$  von Wasser beim Schmelzprozess zur Ausbildung eines dünnen, flüssigkeit-ähnlichen Films an den Porenwänden kommt, der mit steigender Temperatur wächst und zu einem allmählichen Schmelzen im Poreninneren bei  $T_m < T_0$  führt.

Nach der Gibbs-Thomson-Gleichung ist grundsätzlich auch eine Schmelzpunkt-

erhöhung von Stoffen in Poren möglich. Dieser Fall ist zu erwarten, wenn nicht die flüssige Phase, sondern die feste Phase von der Porenwand bevorzugt wird, d.h. wenn  $\gamma_{ws} < \gamma_{wl}$ . In diesem Fall ist nach der Young-Gleichung mit einem Randwinkel  $\theta > 90^\circ$  bzw.  $\cos \theta < 0$  zu rechnen, so dass  $\Delta T_m < 0$  ist.

Ein solches Verhalten wurde für organische Flüssigkeiten in nanoporösen Kohlenstoff-Materialien beobachtet [Alba'06, Xia'06].

### 2.3.2 Tief unterkühltes Wasser

Wasser zeigt in seinem Zustandsverhalten gegenüber einfachen Flüssigkeiten verschiedene Anomalien. Die bekanntesten davon sind die Dichtezunahme beim Schmelzen und das Dichtemaximum bei  $277K$ . Die isobare Wärmekapazität  $C_p$  von Wasser zeigt ein Minimum bei  $308K$  und die isotherme Kompressibilität  $\kappa_T$  ebenfalls ein Minimum bei ca.  $319K$  [Mish'98, Stan'03, Lud'03]. Unterhalb dieser Extremwerte nehmen  $C_p$  und  $\kappa_T$ , aber auch Transportkoeffizienten wie die Viskosität  $\eta$  und der Kehrwert des Selbstdiffusionskoeffizienten  $1/D$  mit sinkender Temperatur kontinuierlich zu. Untersuchungen an unterkühltem Wasser haben gezeigt, dass sich diese Trends in metastabilen Bereichen weiter verstärken [Hare'87, Hare'90]. Im Bulkzustand lässt sich Wasser aber nur bis zu einer Temperatur  $T_H$  (homogene Keimbildungstemperatur,  $T_H \approx 235K$  für  $H_2O$ ) unterkühlen. Aus den gemessenen Daten der Dichte, Wärmekapazität, Kompressibilität, Viskosität und des inversen Selbstdiffusionskoeffizienten im metastabilen Bereich und einer Extrapolation der Temperaturabhängigkeit in den instabilen Bereich des flüssigen Wassers wurde der Schluss gezogen, dass alle diese Größen in diesem Bereich eine Temperaturabhängigkeit von der Form

$$Y \approx |T - T_s|^{-\lambda} \quad (\text{Gl.14})$$

aufweisen, wie sie von kritischen Phänomenen bekannt ist. Dabei ist  $Y$  die jeweils betrachtete Größe ( $Y = V, C_p, \kappa_T, \eta, 1/D$ ),  $\lambda$  ein für die betrachtete Größe charakteristischer, positiver Exponent, während  $T_s$  eine von  $Y$  unabhängige Singularitätstemperatur bezeichnet, für die Angell [Ange'82, Prup'95] den Wert  $T_s = 228 \pm 3K$  ermittelte. Die Natur dieser Singularität ist zur Zeit Gegenstand intensiver experimenteller und theoretischer Forschung. Nach einer durch molekulare Simulationen zum Zustandsverhalten nahe gelegten Hypothese, existiert in tief unterkühltem Wasser bei einer Temperatur nahe  $T_s$  und

---

einem erhöhtem Druck ein kritischer Punkt, der als Endpunkt der Koexistenzkurve von zwei flüssigen Zuständen verschiedener Dichte (low-density liquid LDL und high-density liquid HDL) interpretiert wird.

Bei wesentlich tieferen Temperaturen ( $<136K$ ) kann Wasser in metastabilen glasartigen Zuständen existieren. Abhängig von der Art der Herstellung werden dabei unterschiedlich dichte Modifikationen von glasartigem Wasser gefunden, die als low-density amorphous (LDA,  $\rho \approx 0.94g/cm^3$ ) und high-density amorphous (HDA,  $\rho \approx 1.17g/cm^3$ ) bezeichnet werden <sup>[Mish'98, Stan'03, Lud'03]</sup>. Es gibt starke Hinweise, dass es sich dabei um zwei verschiedene Modifikationen von glasartigem (amorphem) Eis handelt, die im  $p,T$ -Zustandsdiagramm durch eine Koexistenzkurve getrennt sind. Da LDA und HDA bei Temperaturen unter  $136K$  metastabil sind, konnte die Struktur dieser beiden Phasen experimentell ermittelt werden. Es zeigte sich, dass LDA strukturell große Ähnlichkeit mit stark unterkühltem Wasser (LDL) hat <sup>[Debe'03]</sup>. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei LDA-Eis um vitrifiziertes Wasser handelt, und führte zu der Hypothese, dass die Koexistenz von zwei flüssigen Zuständen unterschiedlicher Dichte (LDL und HDL) in tief unterkühltem Wasser eine direkte Verlängerung der bei wesentlich tieferen Temperaturen gefundenen Koexistenzlinie von LDA und HDA darstellt. Experimentell kann diese Hypothese allerdings nicht geprüft werden, da sowohl LDA als auch HDA Eis sich beim vorsichtigen Erwärmen bei einer Temperatur  $T_x \approx 165K$  in das thermodynamisch stabile Eis I umwandeln. Dies bedeutet, dass der Temperaturbereich zwischen  $T_x$  und  $T_H$  für Untersuchungen des unterkühltem bzw. glasartigen Zustandes von Wasser nicht zugänglich ist. Dieser Temperaturbereich (ca.  $165K$  bis  $235K$ ) wird daher auch als „no man's land“ des Wassers bezeichnet.

### **2.3.3 Wasser in den Poren von MCM-41**

Ein Hauptinteresse der vorliegenden Arbeit ist es, die physikalischen Effekte, die durch die begrenzende Geometrie in den Poren entstehen, zu verstehen. Neben der Sorption und Porenkondensation sind dabei die Eigenschaften von Flüssigkeiten und insbesondere ihr Schmelzverhalten in den Poren von Interesse. Die Struktur und Dynamik von Wasser in den Poren von MCM-41 wurde mit verschiedenen experimentellen Techniken, z.B. quasi-elastischer Neutronenstreuung (QENS), Kernresonanzspektroskopie (NMR), Röntgendiffraktionsmessungen (XRD) untersucht <sup>[Taka'05]</sup>. Die Untersuchungen zeigten, dass Wasser in den Poren von MCM-41 andere strukturelle und dynamische

---

Eigenschaften als Bulkwasser hat. So lassen die QENS-Messungen auf eine geringere Mobilität der Wassermoleküle in den Poren schließen und die XRD-Messungen zeigen, dass Wasser in den Poren ein verzerrtes Netzwerk der Wasserstoffbrückenbindungen im Vergleich zu Bulkwasser haben. Dieser Effekt wird mit sinkendem Porenradius immer ausgeprägter und hat einen deutlichen Effekt auf die thermo-physikalischen Eigenschaften des Wassers in den Poren

Wie im Abschnitt 2.3.1 bereits besprochen, ist der Phasenübergang fest/flüssig in engen Poren dagegen zu tieferen Temperaturen verschoben, wenn die Porenwand die flüssige Phase gegenüber der festen Phase bevorzugt. Für quantifizierbare Untersuchungen über den Zustand des unterkühlten Wassers kommen allerdings nur Materialien mit Poren einheitlicher Größe und Geometrie in Frage, da sonst der Phasenübergang fest/flüssig in der porösen Matrix über einen großen Temperaturbereich verschmiert sein kann. Periodisch mesoporöse Silikamaterialien wie MCM-41 sind für solche Untersuchungen besonders geeignet, weil die Porenweite durch die Verwendung verschiedener Templatemoleküle gezielt einstellbar ist und in dem für Wasser besonders interessanten Bereich von 2 bis 5nm (7 bis 18 Moleküldurchmesser von Wasser) liegt. In verschiedenen Arbeiten wurde gezeigt, dass der Schmelzpunkt von Eis in MCM-41 um bis zu ca. 50K abgesenkt ist [Shir'07, Liu'06, Xia'06, Alba'06, Taka'05, Mori'03, Schr'01, Smir'00]. MCM-41 und ähnlich aufgebaute Materialien bieten damit eine einzigartige Möglichkeit, die Eigenschaften von tief unterkühltem Wasser zu studieren.

Eine in der Literatur intensiv diskutierte Frage ist, bis zu wie kleinen Porenweiten ein Phasenübergang erster Ordnung stattfinden kann [Alba'06]. Für Wasser in MCM-41 Materialien mit Porenweiten unter 2nm wurde gefunden, dass bei tiefen Temperaturen ein Übergang zu einem glasartigen Zustand erfolgt [Chen'05].

### **2.3.4 Benzol in den Poren von mesoporösem Silikamaterial**

Phasenverhalten, Struktur und Dynamik von Benzol in mesoporösen Silikamaterialien wurde in der Literatur ebenfalls vielfältig untersucht. DSC-Untersuchungen von Benzol in Controlled Pore Glass (CPG) mit Porendurchmessern von 4 - 73nm zeigten eine Abnahme der Schmelztemperatur mit abnehmender Porenweite und eine starke Reduzierung der Schmelzenthalpie von Benzol in den Poren [Jack'90]. In einer ausführlichen Arbeit untersuchten Xia et al. [Xia'06] den Einfluss von begrenzten

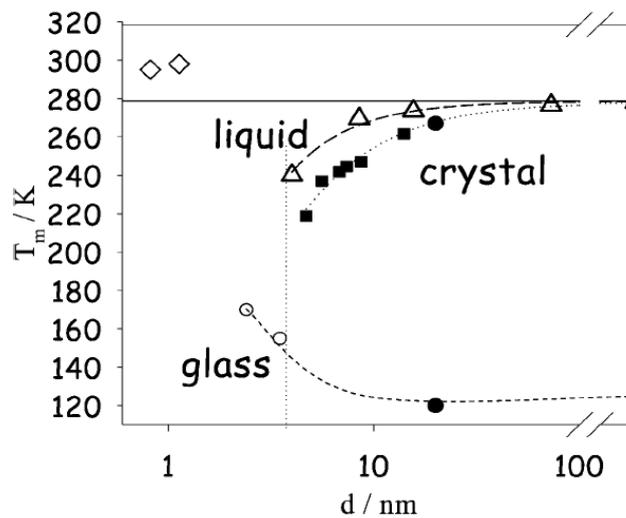
---

Geometrien, im speziellen von Silikamaterialien des Typs MCM-41 und SBA-15 auf die Eigenschaften von Benzol mit Hilfe verschiedenster Methoden, wie DSC, Neutronstreuung und  $^1\text{H-NMR}$ . Obwohl Benzol wie Wasser die Oberfläche von Silika stark benetzt, unterscheidet sich sein Verhalten von Wasser in begrenzten Geometrien. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen fassten Xia et al. in einem Phasendiagramm mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen zusammen (Abb. 9).

Das Phasenverhalten von Benzol in MCM-41 und SBA-15 wurde mit Hilfe von NMR und DSC-Messungen zwischen  $150\text{K}$  und  $300\text{K}$  untersucht. Dabei fanden Xia et al. [Xia'06], dass Benzol in den Poren von SBA-15 Proben mit Porenweiten zwischen  $4.7\text{nm}$  bis  $14\text{nm}$  in einer defekten Bulkstruktur gefriert. Die Gefrierpunktniedrigung folgt nach dieser Untersuchung nicht der Gibbs-Thomson-Gleichung (Gl.11). Im gesamten untersuchten Temperaturbereich zeigten die NMR-Spektren von Benzol in den Poren von SBA-15 ein Zweiphasensystem. Xia et al. interpretieren dieses Ergebnis als Bildung eines defekten Benzol-Kristalls im Poreninneren und der Bildung eines flüssigen Benzolfilms an den Porenwänden von SBA-15 und stützten sich dabei auf Monte Carlo Simulationen von Gubbins und Mitarbeitern [Gubb'02]. Da die von ihnen bestimmte Dicke dieses Films kleiner als der Durchmesser eines Benzolmoleküls ist ( $< 0.5\text{nm}$ ) gehen sie davon aus, dass die Benzolmoleküle im direkten Kontakt mit den Porenwänden eine parallele Position zu den Wänden einnehmen, so dass es zu Wechselwirkungen zwischen dem  $\pi$ -Elektronensystem der Benzolringe und den Hydroxylfunktionen an der Oberfläche der Poren kommt. Ramanspektroskopische Untersuchungen von Benzol in den Nanoporen eines Sol-Gel-Monoliths von Zhu et al. [Zhu'05] unterstützen dieses Bild. Auch  $^2\text{H}$ -Festkörper-NMR-Studien von Benzol- $d_6$  in einem mesoporösen SBA-15 aus dem Jahre 2002 [Geda'02, Masi'04] fanden eine Wechselwirkung der Benzolmoleküle in direkter Nachbarschaft mit den Porenwänden. Es ist wahrscheinlich, dass diese Benzolmoleküle durch ihre begrenzte Mobilität nicht an der Ausbildung eines Kristallgitters während des Gefriervorganges teilnehmen. Bei einem Vergleich des Schmelz- und Gefrierhaltens von Benzol in anderen nanoporösen Materialien (Aktivkohlefasern und hydrophobe CPG's) zeigt sich, dass das Phasenverhalten von Benzol durch Flüssigkeit-Wand Wechselwirkungen beeinflusst ist.

In den von Xia et al. untersuchten MCM-41 Materialien ( $\text{C}_{10}\text{TAB}$ ,  $\text{C}_{16}\text{TAB}$ ) konnte kein Gefrieren von Benzol gefunden werden, mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$  wurde jedoch ein Glasübergang von Benzol in den Poren von MCM-41 nachgewiesen. Dieses Ergebnis konnte mit Kleinwinkelneutronstreuungsmessungen (SANS) bestätigt werden. Anhand der

Intensität des Hauptdiffraktionspeaks von MCM-41 wurden Aussagen über die Dichte von Benzol als Funktion der Temperatur in den Poren von MCM-41 getroffen.



**Abb. 9:** Phasendiagramm von Benzol in begrenzten Geometrien <sup>[Xia'06]</sup>.  
 (■) Schmelzpunkt von Benzol in SBA-15;  
 (△) Schmelzpunkt von Benzol in hydrophoben CPG;  
 (◇) Schmelzpunkt von Benzol in Aktivkohlefasern;  
 (○) Glasübergangstemperatur von Benzol in MCM-41  
 (●) Glasübergang- und Schmelztemperatur von Benzol in Mikroemulsionen

### 2.3.5 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry, DSC) ist ein thermisches Messverfahren zur Bestimmung von Phasenübergangstemperaturen und -enthalpien von kondensierten Stoffen im Bulkzustand oder in einer Matrix. Es beruht auf der Messung und Kompensation von Temperaturdifferenzen zwischen dem Probenmaterial (P) und einer Referenzprobe (R) während einem kontinuierlichen Aufheiz- und Abkühlvorgang der beiden Proben. Hat die Probe eine etwas höhere Wärmekapazität als das Referenzmaterial ( $\Delta C = C_R - C_P < 0$ ), so wird ihr zusätzliche Heizenergie zugeführt, um die Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_R - T_P$  auf null zu halten. Diese zusätzliche Heizenergie wird als Funktion der Zeit registriert. Ist  $\Delta C$  in dem untersuchten Temperaturbereich konstant (temperaturunabhängig), so wird ein gegenüber der Nulllinie um einen konstanten Betrag versetztes DSC-Signal aufgezeichnet. Findet in dem untersuchten Temperaturbereich ein endothermer Phasenübergang erster Ordnung statt (z.B. Schmelzen), so ist der Probe bei der Phasenübergangstemperatur  $T_0$  ein zusätzlicher Energiebetrag von der Größe der Schmelzenthalpie zuzuführen. Dies ergibt in der DSC-Anzeige einen Peak, dessen Ansatz (Onset) bei hinreichend langsamer Heizrate

---

genau bei der Temperatur  $T_0$  liegt und dessen Maximum dem entsprechend bei einer etwas höheren Temperatur (peak maximum temperature) liegt. Im Gegensatz zum Schmelzen ist die Kristallisation von Stoffen kinetisch verzögert, da hier erst Kristallkeime gebildet werden müssen. Dies führt zu der für Phasenübergänge erster Ordnung charakteristischen Hysterese des Phasenübergangs. Die Phasenübergangsenthalpie  $\Delta H$  ergibt sich aus der Fläche  $A$  zwischen dem DSC-Signal und der Basislinie („Peakfläche“) über die Beziehung:

$$\Delta H = K \cdot A \quad (\text{Gl.15})$$

wobei  $K$  eine gerätespezifische Konstante ist. Die Kalibrierung des DSC-Gerätes erfolgt mit Hilfe einer gut chemisch-resistenten Probe mit gut bekannter Phasenübergangstemperatur und Phasenübergangsenthalpie.

Bei viskosen Flüssigkeiten bzw. Stoffen mit hoher Keimbildungsenergie der Kristallisation kann es anstelle des Gefrierens zu einem glasartigem Erstarren der Probe bei einer Glastemperatur  $T_g$  kommen. In dem DSC-Signal macht sich dies beim Abkühlen der Probe durch eine flach abfallende Stufe bemerkbar, entsprechend einem Abfall der Wärmekapazität von einem höheren (flüssigkeitsartigen) zu einem geringeren (glasartigen) Wert. Beim Aufheizen der Probe erfolgt dieser Übergang steiler als beim Abkühlen und es kann zu einem Maximum im DSC-Signal kommen. Bei Glasübergängen gibt es keine Hysterese, wohl aber ist die Glastemperatur mehr oder weniger stark von der gewählten Kühl- bzw. Heizrate abhängig <sup>[Moyn'98]</sup>.

---

## 2.4 Röntgenbeugung

Bei Röntgenstrahlung handelt es sich um elektromagnetische Wellen, deren spektrale Eigenschaften durch ihre Energie in Elektronenvolt ( $eV$ ) bzw. ihre Frequenz oder Wellenlänge charakterisiert wird. Die Wellenlänge  $\lambda$  der Röntgenstrahlung liegt zwischen  $10^{-3}nm$  und  $10^1nm$ . Die Ausbreitungsgeschwindigkeit entspricht dabei, wie bei jeder anderen elektromagnetischen Strahlung der Lichtgeschwindigkeit. Die Energie  $E$  eines Röntgenphotons hängt mit seiner Wellenlänge  $\lambda$  durch folgende Beziehung zusammen [Spie'05, Jone'05].

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Gl.16})$$

Eine spezielle Form der Röntgenstrahlung ist die Synchrotronstrahlung. Sie entsteht, wenn leichte, geladene Teilchen, z.B. Elektronen sich mit einer Geschwindigkeit bewegen, die nahe der Lichtgeschwindigkeit ist und in ihrer Bewegung von Magneten abgelenkt werden.

Trifft Röntgenstrahlung mit Materie zusammen, kommt es zur Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie. Dabei wird die Intensität der Strahlung geschwächt, dieser Vorgang wird als Absorption bezeichnet. Ändert sich die Ausbreitungsrichtung der Strahlung, dann spricht man von Streuung. Bei der Anwendung von Röntgenstrahlung unterscheidet man dem entsprechend grundsätzlich drei Zweige:

- *Röntgenbeugung*: Dabei wird mit Röntgenstrahlung gearbeitet, deren Wellenlänge gering, d.h. vergleichbar mit den Abmessungen in Kristallen ist. Bei dieser Methode macht man sich die Interferenzfähigkeit der Röntgenstrahlung zunutze und analysiert die Wechselwirkung der Strahlung mit dem Kristallgitter.
- *Radiographie*: Bei diesem Verfahren wird Materie mit Hilfe der Röntgenstrahlung durchstrahlt und die Absorption bestimmt. Dies findet vor allem in der medizinischen Diagnostik Anwendung.
- *Röntgenfluoreszenzanalyse*: Bei dieser zerstörungsfreien Methode, werden mit Hilfe von Röntgenstrahlung kernnahe Elektronen in äußere Schalen gehoben. Die so freigewordene Position wird durch Elektronen aus höheren Niveaus aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie ist elementspezifisch und kann zur Bestimmung der atomaren bzw. chemischen Zusammensetzung genutzt werden.

---

Im Rahmen dieser Arbeit soll sich auf die Röntgenbeugung beschränkt werden. Beugungsverfahren beruhen generell auf einer Analyse von Streudiagrammen. Mathematisch betrachtet, beschreibt man „Streuung“ mit Hilfe von Fouriertransformationen.

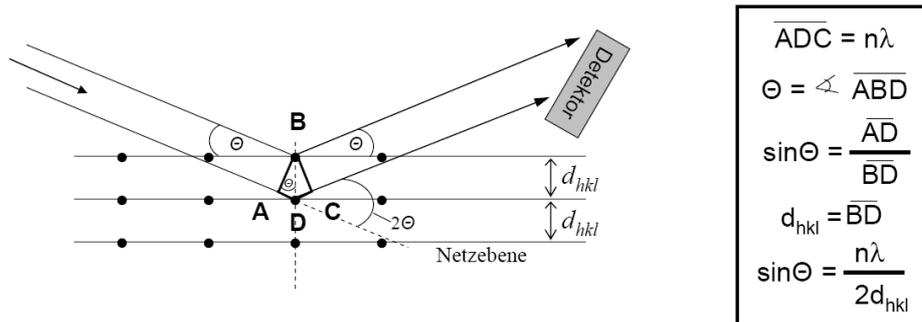
Elektromagnetische Strahlung besitzt sowohl Wellen- als auch Teilchencharakter. Je nachdem, welcher Charakter genutzt wird, unterscheidet man zwischen Streuung (Teilchencharakter) und Beugung (Wellencharakter). Bei der Röntgenbeugung wird der Wellencharakter der Röntgenstrahlung ausgenutzt. Trifft ein Röntgenstrahl auf Materie und erfährt auf Grund von Wechselwirkungen eine Ablenkung, so treten Streueffekte auf. Dabei wird zwischen folgenden Effekten unterschieden:

- *elastische Streuung*: in diesem Fall bleibt die Energie und damit die Frequenz der ausgesandten Strahlung gleich groß der Erregerstrahlung.
- *inelastische Streuung*: auf Grund von Anregungsprozessen in der bestrahlten Materie, ändert sich die Energie, bzw. Frequenz der Sekundärwelle gegenüber der Primärwelle.
- *kohärente Streuung*: liegt vor, wenn eine feste Phasenbeziehung zwischen eingestrahelter und gestreuter Welle besteht.
- *inkohärenter Streuung*: wenn keine feste Phasenbeziehung zwischen eingestrahelter und gestreuter Welle besteht.

Die Röntgenbeugung ist ein typisch elastischer Beugungsprozess. Als grundlegende Beziehung für eine Strahlungsbeugung gilt die Braggsche Gleichung. Sie erklärt das Zustandekommen von konstruktiver Interferenz als Folge von Gitterperiodizität. Wenn  $d$  der Abstand paralleler Netzebenen ist,  $n$  die Ordnung der Reflexion,  $\Theta$  der Glanzwinkel, d.h. der Winkel des einfallenden, bzw. gebeugten Strahls mit den Netzebenen und  $\lambda$  die Wellenlänge der Strahlung, so gilt:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta . \quad (\text{Gl.17})$$

Die Braggsche Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand  $d$  und dem Winkel  $\Theta$ , unter dem Röntgenstrahlen mit der Wellenlänge  $\lambda$  an der betreffenden Netzebenenschar reflektiert werden (Abb.10). Sie gilt unter der Voraussetzung, dass die Braggsche Bedingung erfüllt ist, d.h. dass der Einfallswinkel  $\Theta_{\text{ein}}$  auf die Probe, gleich dem Ausfallwinkel  $\Theta_{\text{aus}}$  ist.



**Abb. 10:** Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen

Die Braggbeziehung ist erfüllt, wenn die gestreuten Röntgenstrahlen von zwei parallelen Netzebenen so zueinander stehen, dass konstruktive Interferenz entsteht. Das ist nur der Fall, wenn die Wegstrecke, die durch einen zweiten Röntgenstrahl zurückgelegt werden muss, exakt ein Vielfaches der Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist. Der Winkel zwischen einfallender und gestreuter Strahlung beträgt immer  $2\theta$ . Dieser Winkel ist direkt experimentell zugänglich, so dass die experimentellen Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie häufig als Intensität über den Winkel  $2\theta$  angegeben werden.

Der Braggbedingung äquivalent sind die Laueschen Gleichungen, aus denen die Bedingung für das Zustandekommen eines Reflexes neu formuliert werden kann. Dazu ist es notwendig Begriffe aus der Kristallographie kurz genauer einzuführen.

Max von Laue<sup>[Glat<sup>82</sup>]</sup> erkannte, dass der regelmäßige Aufbau eines Kristalls und die Übereinstimmung zwischen interatomaren Abständen und Röntgenwellen die Erzeugung von Röntgenbildern ermöglicht. Diese Bilder weisen scharfe Maxima auf, die eine bestimmte Position und Intensität besitzen. Der regelmäßige Aufbau eines Kristalls im Festkörper bildet eine Struktur (ein Gitter), die durch eine Elementarzelle, d.h. ein so genanntes Parallelepiped mit den Kantenlängen  $a$ ,  $b$  und  $c$  und punktförmig angenommenen Atomen an den Eckpunkten vollständig beschrieben wird. Dabei sind  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  die einschließenden Winkel. Achsenlänge und Winkel werden als Gitterkonstanten bezeichnet. Insgesamt ergeben sich in drei Dimensionen 14 verschiedene Gitter, die so genannten *Bravais-Gitter*. Eines dieser Gitter ist das hexagonale Gitter mit den Gitterkonstanten  $a = b \neq c$  und  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ .

Legt man durch ein Gitter beliebig viele Scharen paralleler Ebenen, die die Achsen der Elementarzelle schneiden, ergeben sich so genannte Netzebenen. Diese Ebenen werden durch die *Millerschen Indizes*  $h$ ,  $k$ ,  $l$  definiert. Die parallelen Ebenen einer Netzebenenchar weisen gleiche Abstände  $d$  auf. Je kleiner die Millerschen Indizes sind,

desto größer ist der Netzebenenabstand  $d_{hkl}$ . Ein Beugungsreflex einer Netzebene des Kristallgitters mit den Millerschen Indizes  $(hkl)$  entspricht genau einem Punkt im reziproken Gitter mit dem zugehörigen Gittervektor  $\vec{q}(hkl)$ :

$$\vec{q}(hkl) = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}. \quad (\text{Gl.18})$$

Das reziproke Gitter ist ein mathematisches Konstrukt. Beschreibt man ein Gitter mit Hilfe von linear unabhängigen Basisvektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  (den Gittervektoren), kann man zu diesen Vektoren *reziproke* Vektoren definieren:

$$\vec{A} = \frac{2\pi}{V_E}(\vec{b} \times \vec{c}); \quad \vec{B} = \frac{2\pi}{V_E}(\vec{c} \times \vec{a}); \quad \vec{C} = \frac{2\pi}{V_E}(\vec{a} \times \vec{b}). \quad (\text{Gl.19})$$

Dabei ist  $V_E$  das Volumen der Einheitszelle, dass durch die drei Basisvektoren aufgespannt wird.

Nach Laue gilt: ist  $\vec{k}$  der Wellenzahlvektor des einfallenden Strahls,  $\vec{k}'$  der Vektor des gebeugten Strahls und  $\vec{q}$  ein Gittervektor des reziproken Gitters, so kommt es genau dann zu einem Beugungsreflex, wenn die Differenz der Wellenzahlenvektoren vektoriell einem reziproken Gittervektor entspricht (Abb.11):

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{q}. \quad (\text{Gl.20})$$

Der Vektor  $\vec{q}(hkl)$  steht senkrecht auf der Gitterebene  $(hkl)$ . Der Zusammenhang zwischen dem Abstand zweier Gitterebenen und dem reziproken Gittervektor ist:

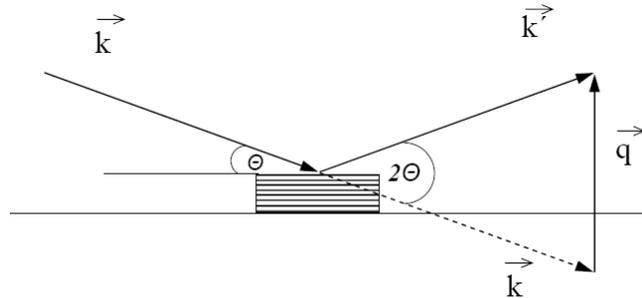
$$d(hkl) = \frac{2\pi}{|\vec{q}(hkl)|}. \quad (\text{Gl.21})$$

Damit lässt sich die Braggsche Gleichung (Gl.17) umschreiben und für den Zusammenhang zwischen dem experimentell bestimmten Winkel  $2\Theta$  und dem zugehörigen Gittervektor  $\vec{q}$  gilt:

$$q \equiv |\vec{q}| = \frac{4\pi}{n\lambda} \cdot \sin \Theta. \quad (\text{Gl.22})$$

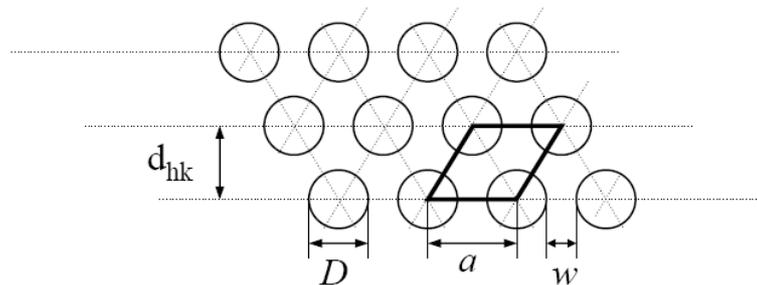
Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass eine geometrische Interpretation der Beugungsbedingung die von *Ewald* ist. Die Ewald-Konstruktion ist eine geometrische Umsetzung, der sowohl die vektoriellen Braggbedingungen, als auch die Laue-Gleichungen zugrunde gelegt sind und mit deren Hilfe Röntgenreflexe als Abbildung des

reziproken Gitters des untersuchten Kristalls dargestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit soll jedoch nicht weiter darauf eingegangen werden.



**Abb. 11:** Der reziproke Gittervektor

Da die Poren der hier verwendeten SBA-15 und MCM-41 Silikamaterialien eine periodische Ordnung aufweisen, lassen sich diese Materialien auch als mesoskopische Kristalle betrachten, deren Braggreflexe an charakteristischen Positionen im Streubild erscheinen<sup>[Zick'06, Förs'05, Smar'01, Solo'01]</sup>. Aufgrund des besonderen Syntheseweges, weisen die Materialien eine 2- dimensional hexagonale Porenstruktur auf (Abb.12):



**Abb. 12:** 2d- Porenstruktur der Silikamaterialien, die Elementarzelle ist **schwarz** hervorgehoben,  $a$  ist der Gitterparameter,  $D$  der Porendurchmesser und  $w$  die Wanddicke

Für ein 2d-hexagonales Gitter, wie es in den MCM-41 und in den SBA-15 Materialien vorliegt, folgen aus der Bragg'schen Gleichung (Gl.17) und dem Zusammenhang der Gitterebenen  $d_{hk}$ , des Gitterparameters  $a$  und den Millerschen Indizes  $hk$  charakteristische Positionen  $\vec{q}_{hk}$  der Reflexe:

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{4}{3a^2} \cdot (h^2 + k^2 + hk), \quad (\text{Gl.23})$$

$$\vec{q}_{hk} = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \sqrt{h^2 + k^2 + hk} . \quad (\text{Gl.24})$$

Die Bragg-Bedingung ist eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für

-----

das Auftreten eines an den Netzebenen gebeugten Strahls. Ist die Gleichung erfüllt, kann ein reflektierter Strahl auftreten, muss aber nicht. Dies liegt darin begründet, dass der auftreffende Strahl nicht an der Netzebene gebeugt wird, sondern an den Atomen, die der betreffenden Netzebene angehören.

### 2.4.1 Kinematische Beugungstheorie

Betrachtet man die Beugungsvorgänge von Röntgenstrahlen an Kristallen, werden in der Theorie folgende Vereinfachungen angenommen: a) dass ein gebeugter Strahl nicht ein zweites Mal gebeugt wird (Bornsche Näherung <sup>[Glat'82]</sup>) und b) dass es keine Interferenz zwischen einfallendem und gebeugtem Strahl gibt. Dann spricht man von der so genannten kinematischen Beugungstheorie. Im Gegensatz zu der dynamischen Beugungstheorie, wie sie für perfekte Kristalle ohne Defekte angewandt werden muss, gilt die kinematische Beugungstheorie sehr gut für eine Mehrzahl von polykristallinen Werkstoffen. Mit ihrer Hilfe lassen sich Aussagen über die Amplitude und damit über die Intensität (dem Quadrat der Amplitude) der gebeugten Strahlung machen. Ausgegangen wird dabei zunächst von der Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit Elektronen. Klassisch betrachtet, regt eine einfallende Welle an der Stelle  $\vec{r}$  die Elektronen zu harmonischen Schwingungen an. Infolge dieser Schwingung sendet das Elektron wiederum eine elektromagnetische Strahlung aus. Von  $\vec{r}$  geht eine Kugelwelle aus, die man am Ort mit dem Abstand  $L$  betrachtet. Für die Amplitude  $A$  der gestreuten Strahlung gilt:

$$A(\vec{r}, L) = r_e \cdot P \cdot A_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \cdot e^{i\vec{k}\cdot L} / L. \quad (\text{Gl.25})$$

Diese Beziehung für die Streuung an einem einzelnen Elektron wird Thomsonsche Streuformel genannt. Die einfallende Welle mit dem Wellenzahlvektor  $\vec{k}$  ist gegeben durch  $A_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ ,  $r_e$  ist der klassische Elektronenradius und beträgt  $r_e = 2.82 \cdot 10^{-15} m$  und  $P$  ist der Polarisationsfaktor, der von der Streugeometrie abhängt.

Schließt man von einem Elektron auf einen Elektronenverband, d.h. auf die Streuung der Röntgenstrahlung an beliebigen makroskopischen Objekten, so müssen alle Streuprozesse berücksichtigt werden. Der Streuprozess ist proportional zur Anzahl der beteiligten Elektronen. Es folgt, dass in erster Näherung die Amplitude der gestreuten Welle proportional zur Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$  an der jeweiligen Stelle des Kristalls ist. Unter Verwendung der Fraunhoferschen Näherung die besagt, dass der Abstand  $L$

zwischen Detektor und Probe sehr viel größer ist, als das bestrahlte Volumen  $V$  der Probe, erhält man für die gestreute Amplitude im allgemeinsten Fall der kinematischen Beugung:

$$A(q) = r_e \cdot P \cdot A_0 \cdot \frac{e^{i \cdot k \cdot L}}{L} \cdot \int \rho(\vec{r}) \cdot e^{-i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}} dV. \quad (\text{Gl.26})$$

Diese Gleichung gilt für beliebige Elektronendichteverteilungen, d.h. nicht nur für kristalline, sondern auch für nichtperiodische Strukturen, wie z.B. amorphe Materialien.

Eine wichtige Rolle spielt in diesem Zusammenhang die Streulängendichte  $SLD$ . Sie ist eine Materialeigenschaft, die sich für Röntgenstrahlung mit Hilfe der Größen *Ordnungszahl* ( $Z$ ), *Elektronenradius* ( $r_e$ ) und *molares Volumen* ( $v_m$ ) einer Substanz berechnen lässt:

$$SLD = \frac{\sum Z \cdot r_e}{v_m}. \quad (\text{Gl.27})$$

Durch die Bildung des Betragsquadrates der Streuamplitude, erhält man die im Experiment tatsächlich gemessene Größe, die Intensität  $I(q)$ :

$$I(q) = |A(q)|^2 \cong \left| \int \rho(r) \cdot e^{-i \cdot q \cdot r} dV \right|^2. \quad (\text{Gl.28})$$

Der Faktor  $A(q)$  ist eine komplexe Funktion und beschreibt die Überlagerung der von den einzelnen Atomen in der Einheitszelle ausgehenden Streuwellen. Für die Streuung an isolierten Partikeln wird er als so genannter Formfaktor bezeichnet. Neben ihm haben auch andere Faktoren Einfluss auf die Intensität eines gebeugten Reflexes. Ganz allgemein kann formuliert werden:

$$I(q) \propto I_0 \cdot |A(q)|^2 \cdot S(q) \cdot P \cdot S \cdot D_w \cdot Abs \cdot H \cdot v, \quad (\text{Gl.29})$$

wobei  $S(q)$  der Strukturfaktor ist. Für ein perfektes zweidimensionales, hexagonales Gitter lautet der Strukturfaktor:

$$S(q) = \frac{1}{q^2} \sum_{hk} M_{hk} S_{hk}(q). \quad (\text{Gl.30})$$

wobei  $M_{hk}$  der Multiplizitätsfaktor ( $M_{hk} = 6$  für  $h = k$  oder  $k = 0$ , ansonsten  $M_{hk} = 12$ ) und  $S_{hk}$  eine Verteilung gemäß einer  $\delta$ -Funktion an der Position  $q_{hk}$  ist. Der Polarisationsfaktor  $P$  berücksichtigt den Intensitätsverlust durch die Polarisation. Zusammen mit dem Faktor  $S$ , der den Einfluss der Strahldivergenz berücksichtigt, bildet er den Lorentz-Polarisationsfaktor. Durch den Einfluss der thermischen Bewegung der Atome wird die Intensität temperaturabhängig. Das wird durch den so genannten Debye-Waller Faktor  $D_w$  berücksichtigt. Im Fall von Experimenten mit pulverförmigen Proben muss

zusätzlich der Flächenhäufigkeitsfaktor  $H$  bedacht werden. Er gibt die Zahl der symmetrieäquivalenten Netzebenen an, welche ein gemeinsames Signal am Detektor erzeugen. Außerdem hängt die Intensität von dem Volumenanteil ab. Der Absorptionsfaktor  $Abs$  korrigiert die Intensität hinsichtlich der Absorption der zu untersuchenden Probe. Beim Durchgang von Röntgenstrahlung durch Materie ist die Absorption nicht zu vernachlässigen. Eine zur Absorption äquivalente Größe ist die Transmission  $\tau$  und es gilt:

$$Abs = 1 - \tau . \quad (Gl.31)$$

Jede Atomsorte  $j$  hat einen Absorptionsquerschnitt  $\sigma^{abs}$ . Die Transmission eines Röntgenstrahls  $I_0$  bei einer Eindringtiefe von  $t$  in die Probe ist gegeben durch:

$$\tau = \frac{I}{I_0} = e^{-t \sum_j N_j \cdot \sigma_j^{abs}} . \quad (Gl.32)$$

## 2.4.2 Kleinwinkelstreuung

Von Porod <sup>[Porod'51]</sup> stammt ein für die Kleinwinkelstreuung allgemeingültiges Gesetz, dass für große Werte von  $q$  für die Streuintensität  $I(q)$  folgende Näherung gilt:

$$I(q) = 2\pi \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot \frac{S}{q^4} + I_{Laue} = \frac{P_K}{q^4} + I_{Laue} . \quad (Gl.33)$$

$S$  ist eine innere Grenzfläche pro Einheitsvolumen und  $P_K$  die so genannte Porod-Konstante. Jede Abweichung von einem geordneten Gitter führt zu diffusen Streubeiträgen neben den Braggreflexen. Diese zusätzliche vom Streuvektor  $\vec{q}$  unabhängige Intensität wird Laue-Intensität  $I_{Laue}$  genannt und hängt von dem Grad der Unordnung im Gitter ab. Trägt man in dem so genannten Porod-Plot die Streuintensität  $I(q)$  multipliziert mit dem dazugehörigen Streuvektorwert  $\vec{q}$  zur vierten Potenz gegen den Streuvektor  $\vec{q}$  auf [ $Iq^4$  vs.  $q$ ], so ergibt sich für große Werte von  $\vec{q}$  ein linearer Zusammenhang, aus dessen Anstieg sich die Porodkonstante  $P_K$  und aus dem Achsenabschnitt die Laue-Intensität  $I_{Laue}$  bestimmen lassen.

Eine weitere wichtige Größe der Kleinwinkelstreuung ist die Integralintensität  $\tilde{Q}$

$$\tilde{Q} = \int_0^{\infty} I \cdot q^2 dq . \quad (Gl.34)$$

Im Experiment wird die Streuintensität nur über einen kleinen Streuwinkelbereich  $q_{min}$  bis  $q_{max}$  gemessen und kann problemlos numerisch bestimmt werden. Um die gesamte

-----

Integralintensität zu bestimmen, wird der Bereich  $q < q_{\min}$  in erster Näherung über eine einfache geometrisch Form, z.B. ein Rechteck berechnet. Da es sich um einen sehr kleinen  $q$ -Bereich handelt, ist die Integralintensität sehr gering und damit der Fehler dieser Näherung zu vernachlässigen. Für den Teil der Streukurve, für den gilt  $q > q_{\max}$  kann mit dem Porod- Gesetz extrapoliert werden. Der Gesamtwert der Integralintensität ergibt sich dann nach:

$$\tilde{Q} = \tilde{Q}_{num} + \frac{P_K}{q_{\max}}. \quad (\text{Gl.35})$$

### 2.4.3 Synchrotronstrahlung / Der Speichering BESSY

Werden leichte, elektrisch geladene Teilchen beschleunigt, gebremst oder wechseln sie ihre Richtung, so geben sie Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung ab. Bewegt sich ein Elektron mit konstanter Geschwindigkeit auf einer Kreisbahn, so ändert es seine Richtung und sendet Strahlung in alle Raumrichtungen. Heinrich Herz entdeckte, dass die Frequenz dieser Strahlung der Umlauffrequenz des Elektrons auf der Kreisbahn entspricht und, dass die Intensität umso größer ist, je enger die Kreisbahn im Verhältnis zur Geschwindigkeit des Elektrons ist. Wird das Elektron zusätzlich beschleunigt, so ändert sich die Abstrahlrichtung. Nahezu die gesamte abgestrahlte Strahlung tritt tangential zur Bewegungsrichtung aus. Diese Strahlung bezeichnet man als Synchrotronstrahlung. Sie lässt sich nicht mehr nur mit der klassischen Physik erklären.

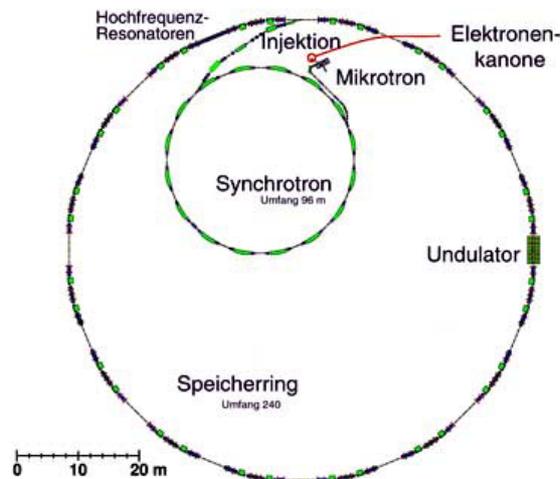
In sogenannten Teilchenbeschleunigern laufen Elektronen mit nahezu Lichtgeschwindigkeit auf einer ringförmigen Bahn und werden dabei durch die Lorentzkraft, die geladene Teilchen in Dipolmagneten erfahren, beschleunigt. Dadurch geben diese Elektronen Energie in Form eines intensiven, gebündelten Lichtstrahls ab.

Synchrotronstrahlung besitzt eine Reihe von vorteilhaften Eigenschaften. Sie wird als sehr eng gebündelter Strahl tangential zur Kreisbahn abgegeben und besitzen eine extrem hohe Brillanz (Leuchtdichte in  $N_{photon}/(s \cdot mrad^2 \cdot mm^2)$ ). Durch einen hohen Photonenfluss sind in der experimentellen Praxis nur kurze Messzeiten nötig. Im Gegensatz zu Laserlicht ist die Strahlung außerdem nicht einfarbig, sondern enthält ein kontinuierliches, elektromagnetisches Spektrum an Wellenlängen. Das Spektrum der Synchrotronstrahlung reicht vom Infrarot bis zur harten Röntgenstrahlung. So lassen sich mit Monochromatoren die erforderlichen Strahlungswellenlängen für ein Experiment

---

präzise auswählen. In einem Teilchenbeschleuniger werden die Elektronen nicht als gleichmäßiger Strom gespeichert, sondern sie umlaufen den Ring in gebündelten Paketen. Daraus ergibt sich, dass die Synchrotronstrahlung in Form von sehr kurzen Lichtpulsen hoher Intensität abgegeben wird. Ein weiterer Vorteil dieser Strahlung ist seine lineare oder zirkulare Polarisierung, d.h. das Licht schwingt nur innerhalb einer bestimmten Ebene. Diese Eigenschaft ist z.B. für die Untersuchung an magnetischen Materialien nützlich.

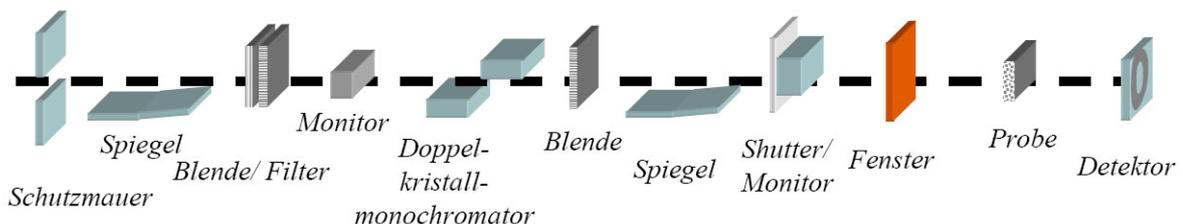
In modernen Teilchenbeschleunigern nutzt man statt herkömmlicher Ablenkmagneten eine ganze Anordnung von Magneten, den so genannten Wiggler und Undulatoren. Die meterlange, alternierende Folge von auf und abwärts gerichteten Magneten zwingt die Elektronen zu einem ständigen Richtungswechsel. Dadurch erhöht sich die Intensität der Strahlung auf ein Vielfaches. Der Aufbau eines typischen Speicherringes ist in Abbildung 13 dargestellt. Dabei handelt es sich um den Aufbau des Berliner Elektronenspeicherringes BESSY<sup>[Bessy]</sup> (**B**erliner **E**lektronen**S**peicherring-**G**esellschaft für **S**ynchrotron**S**trahlung). In der Praxis wird Synchrotronstrahlung im Ultrahochvakuum erzeugt und gespeichert. Bei der Erzeugung werden von einer Glühkathode Elektronen ausgelöst und durch eine Anodenspannung beschleunigt. Mit Hilfe eines Hochfrequenz-Linearbeschleunigers, dem so genannten Mikrotron, werden die Elektronen solange beschleunigt, bis ihre Energie groß genug ist, um sie in die Vakuumkammer des Synchrotron einspeisen zu können. Dort findet die Endbeschleunigung statt, bis die Teilchen eine Energie von  $1.7\text{GeV}$  haben und über einen Transferkanal in den Speicherring gelangen. Im Speicherring durchlaufen die Elektronen mehrere Stunden lang die Vakuumröhren mit nahezu Lichtgeschwindigkeit. Durch verschiedene Prozesse kommt es mit der Zeit zu einem Verlust von Elektronen, der alle acht Stunden durch erneute Einspeisung von Elektronen ausgeglichen wird.



**Abb. 13:** *Synchrotron-Speicherring in Berlin (BESSY)*<sup>[Bessy]</sup>

Für Experimente mit der Synchrotronstrahlung, verlässt die Strahlung den Speicherring durch meterlange so genannte Strahlrohre, die tangential am Speicherring verlaufen. Mit Hilfe verschiedener Monochromatoren und Spiegeln können die für ein Experiment nötigen Bedingung sehr genau eingestellt werden.

Die in dieser Doktorarbeit vorgestellten Synchrotronexperimente wurden am Berliner Elektronenspeicherring BESSY am so genannten Röntgenstrahlung-Mikrofokus-Strahlrohr „ $\mu$ -Spot“ durchgeführt. Abbildung 14 zeigt einen schematischen Aufbau des Strahlrohres. (Für eine genaue Beschreibung des Strahlrohres befindet sich im Anhang eine ausführliche Information, die der Internetseite der Berliner Elektronenspeicherring GmbH<sup>[Bessy]</sup> entnommen wurde. Stand August 2006)



**Abb. 14:** *Schematischer Aufbau des  $\mu$ -Spot-Strahlrohres am Bessy für Röntgenkleinwinkel-beugungsexperimente*

Für diese Doktorarbeit wurde zwei Messungen am Synchrotron BESSY im Juni 2006 und im April 2007 durchgeführt. Die Synchrotronstrahlung wurde durch einen Silizium/Wolfram-Multilayer (2006;  $12.4\text{KeV}$ ;  $\Delta E/E = 10^{-2}$ ,  $\lambda = 1.41\text{\AA}$ ) bzw. durch einen Silizium 111 Doppel-Kristall (2007;  $8.8\text{KeV}$ ;  $\Delta E/E = 3 \cdot 10^{-4}$ ,  $\lambda = 1\text{\AA}$ ) monochromatisiert und durch zylinderförmige dreilagige Spiegel (Pt, Rh und Si) fokussiert. Der

---

Strahldurchmesser auf der Probe betrug etwa  $300\mu\text{m}$ . Ein 16 Bit CCD-Flächendetektor (MarMosaic 225) mit einer Auflösung von  $3072 \times 3072$  Pixel und einer Pixelgröße von  $73\mu\text{m}$  wurde als Detektor eingesetzt. Der Abstand zwischen Probe und Detektor wurde durch Kalibrieren mit einer Standardreferenzprobe (Silberbehanat, AgBH) <sup>[Huan'93]</sup> ermittelt. Die Kleinwinkeldiffraktionsbilder korrespondierten mit einem Streuvektorbereich  $\vec{q}$  von  $0.3\text{nm}^{-1} < q < 4\text{nm}^{-1}$ . Zwischen Detektor und Probe wurde ein mit Helium gefülltes Rohr platziert, um den Luftweg und damit die störende Streuung durch Luft möglichst klein zu halten.

Die Beschreibung der Messbedingungen für die Experimente in Hamburg am HASYLAB im Vorfeld der oben genannten Messungen erfolgte ausführlich von Zickler et al. <sup>[Zick'06]</sup>.

## 3 Silikamaterialien

Die in dieser Arbeit verwendeten Materialien sind die sogenannten SBA-15 und MCM-41 Silikamaterialien. Durch ein Templatverfahren ist es gelungen, Materialien zu synthetisieren, die sich auszeichnen, durch ihre hohen Porenvolumina und spezifischen Oberflächen, durch eine uniforme Porengrößenverteilung und durch die zweidimensional-hexagonale Anordnung der Poren. Die Silikamaterialien weisen Porengrößen auf, die nach der IUPAC-Klassifizierung im sogenannten Mesobereich liegen, d.h. zwischen 2nm bis 50nm Porendurchmesser besitzen.

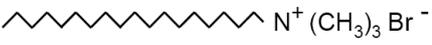
### 3.1 Herstellung und Charakterisierung von MCM-41

Die von Grün et al.<sup>[Grün'97]</sup> beschriebene Methode zur Herstellung von MCM-41 geht von einer verdünnten Lösung des kationischen Tensids Alkyltrimethyl-ammoniumbromid (C<sub>n</sub>TAB) aus und die Synthese erfolgt nach folgendem Ansatz:



Die Tenside werden in Reinstwasser (Milli-Q ultrapure water systems) unter Rühren gelöst und anschließend auf 308K erhitzt. Eine Zusammenfassung von den in dieser Arbeit eingesetzten Tenside und die daraus resultierenden Produkte enthält Tabelle 1.

**Tabelle 1:** Synthese von MCM-41<sup>[Grün'97]</sup>

3.3mmol C <sub>n</sub> TAB + 10.4ml 25%ige NH <sub>3</sub> + 5.4ml TEOS + 120ml H <sub>2</sub> O				
Produkt	Tensidname	Kurzform	$M \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	C <sub>n</sub> TAB Strukturformel
MCM <sub>10</sub>	Decyltrimethyl ammoniumbromid	C <sub>10</sub> TAB	280.3	 N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br <sup>-</sup>
MCM <sub>12</sub>	Dodecyltrimethyl ammoniumbromid	C <sub>12</sub> TAB	308.4	 N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br <sup>-</sup>
MCM <sub>14</sub>	Tetradecyltrimethyl ammoniumbromid	C <sub>14</sub> TAB	336.4	 N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br <sup>-</sup>
MCM <sub>16</sub>	Hexadecyltrimethyl-ammoniumbromid	C <sub>16</sub> TAB	364.5	 N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br <sup>-</sup>
MCM <sub>18</sub>	Oktadecyltrimethyl ammoniumbromid	C <sub>18</sub> TAB	392.5	 N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br <sup>-</sup>

Die wässrige Ammoniaklösung wirkt als Katalysator und stellt das notwendige, basische Milieu zur Hydrolyse des Tetraethoxysilan (TEOS, Firma ABCR) sicher. Nach der Zugabe des Silikaprecursors unter Rühren fällt nach kurzer Zeit das Produkt als weißer Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden bei 308K gerührt, dabei dient ein Magnetrührer mit Kontaktthermometer (IKA-Laborgeräte) in der Lösung zur Temperaturüberwachung. Anschließend erfolgte eine hydrothermalen Nachbehandlung (Tempern), wobei die ungerührten Lösung für drei Tage im Ofen bei 368K gehalten wird. Anschließend wird der Niederschlag mit Hilfe einer Glasfritte abfiltriert und mit Reinstwasser neutral gewaschen. Zur Trocknung stellt man das weiße Material einige Tage in den Exikator. Die Kalzinierung erfolgte in einem programmierbaren Ofen der Firma Nabertherm. Dabei wurde das Produkt mit einem Kelvin pro Minute von Raumtemperatur auf 378K erhitzt. Nach 4 Stunden bei dieser Temperatur erfolgt ein weiterer Anstieg auf 823K. Nach weiteren fünf Stunden wurde die Temperatur langsam wieder gesenkt auf 333K und auf dieser Temperatur gehalten bis das feine, weiße Pulver zur Aufbewahrung abgefüllt wird. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die synthetisierten MCM-41 Materialien.

Das fertige Produkte wurde mit Hilfe von Stickstoffsorptionsexperimenten, Röntgenkleinwinkelstreuung und Rasterelektronen-mikroskopischen Aufnahmen charakterisiert. Eine Ergebniszusammenfassung der Charakterisierung enthält Tabelle 2.

**Tabelle 2:** Charakterisierung der synthetisierten MCM-41 Materialien

Probe	$a_s$ BET $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$v_p$ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$(p/p_0)_{Pk}$	$D_{DFT}$ nm	$D_{IKJS}$ nm	$a_0$ nm	$w$ nm
MCM <sub>10</sub>	650	0.320	0.120	2.49	2.53	3.51	0.98
MCM <sub>12</sub>	733	0.439	0.215	3.18	3.03	4.15	1.12
MCM <sub>14</sub>	905	0.659	0.283	3.54	3.43	4.25	0.82
MCM <sub>16</sub>	927	0.781	0.357	4.09	3.91	4.71	0.80
MCM <sub>18</sub>	964	0.932	0.427	4.57	4.43	5.13	0.70

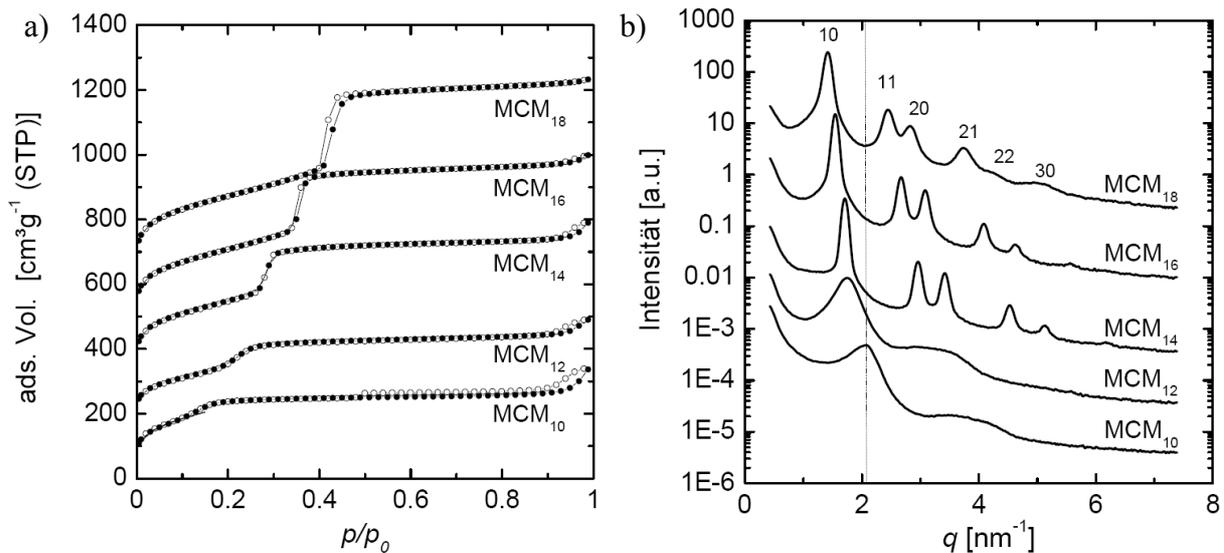
Die Stickstoffisothermen und Röntgenkleinwinkelstreu Kurven zeigt Abbildung 15. Die Isothermen sind um je 150 Einheiten entlang der y-Achse gegeneinander versetzt, die Streukurven um einen Faktor 10. Wie erwartet, nimmt die Größe der Porendurchmesser mit der Länge der Alkylketten zu. Die Bestimmung der Porenweiten erfolgte a) mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie ( $D_{DFT}$ ) und b) durch die Anwendung einer empirisch

ermittelten Formel von Jaroniec und Solovyov ( $D_{iKJS}$ ). Die spezifische Oberfläche  $a_s$  wurde aus der Isothermengleichung nach Brunauer, Emmett und Teller bestimmt und das Porenvolumen  $v_p$  an einem relativen Druck  $p/p_0$  von 0.1 über dem Porenkondensationspunkt  $(p/p_0)_{pk}$  [siehe Abschnitt 2.2.2]. Anhand der Streukurven lassen sich die

Gitterparameter  $a_0 = \frac{4 \cdot \pi}{q_{10} \cdot \sqrt{3}}$  bestimmen (aus Gl.24) und es ergibt sich die Wanddicke  $w$

der Materialien als Differenz zwischen Gitterparameter  $a_0$  und Porenweite  $D_{iKJS}$ .

Die Aufnahme der Streubilder erfolgte mit einem MarCCD-Flächendetektor. Zur Generierung der Röntgenstrahlung diente eine Drehanode mit Cu- $K_\alpha$  Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 1.54 \text{ nm}$ . Die Messung erfolgte in einem Bereich, der einem Streuwinkel  $2\theta$  von  $0.3^\circ$  bis  $8.4^\circ$  entspricht. Das wiederum korrespondiert mit einem Streulängenvektor  $\vec{q}$  von  $0.21 \text{ nm}^{-1}$  bis  $6 \text{ nm}^{-1}$ .

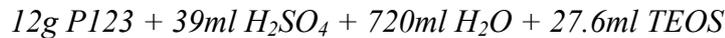


**Abb. 15:** Charakterisierung der synthetisierten MCM-41 Materialien  
a) Stickstoffadsorptionsisothermen; (●) Adsorption und (○) Desorption, die Isothermen sind um je 150 Einheiten entlang der y- Achse verschoben  
b) Röntgenkleinwinkelstreukurven, je um einen Faktor 10 verschoben

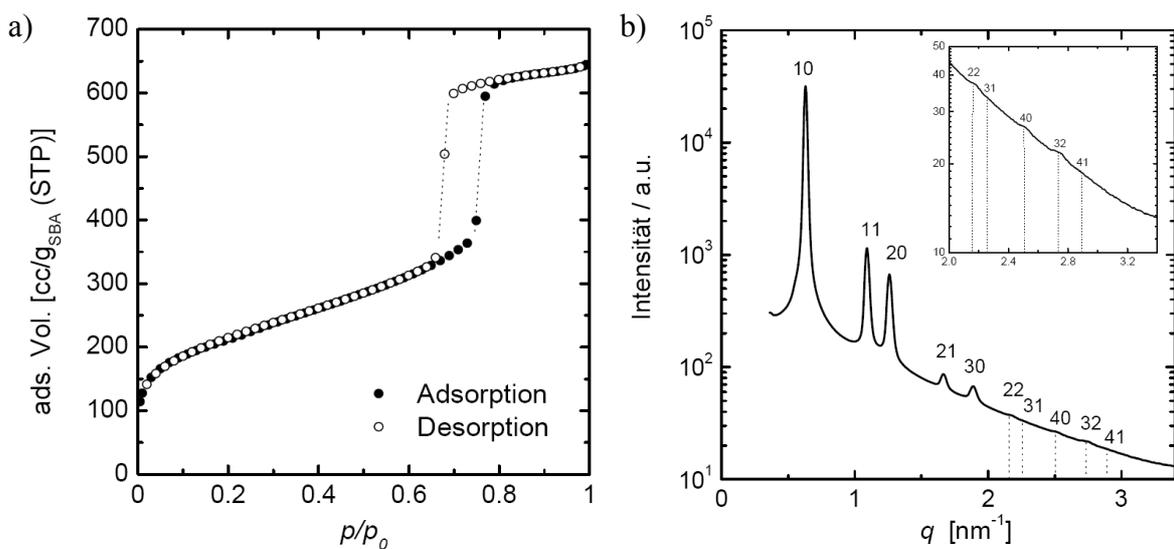
---

## 3.2 Herstellung und Charakterisierung von SBA-15

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen mittels Synchrotron-Kleinwinkelbeugung wurde ein SBA-15 Material nach folgendem Ansatz hergestellt:



Die Hydrolyse des Tetraethoxysilan (TEOS) ist bei dieser SBA-15 Synthese durch Schwefelsäure katalysiert. Der pH-Wert der Blockcopolymerlösung (P123 = PEO<sub>20</sub>PPO<sub>70</sub>PEO<sub>20</sub>) beträgt nach der Zugabe der Säure pH=1. Anschließend erfolgt unter starkem Rühren die Zugabe von TEOS, ein weißer Niederschlag fällt aus. Die Reaktionslösung wird 24 Stunden bei 308K gerührt und anschließend für weitere 24 Stunden im Trockenschrank bei 368K hydrothermal nachbehandelt. Nach dem Abziehen der Reaktionslösung durch eine Fritte, wird der verbleibende Niederschlag mit einem Liter Reinstwasser gewaschen und anschließend im Exikator getrocknet. Das Entfernen des Templats erfolgt ähnlich wie bei der MCM-41 Herstellung. Im Muffelofen wird das weiße Pulver zuerst bei 378K vier Stunden getrocknet. Für eine schonende Entfernung des Blockcopolymers wurde die Probe anschließend in einem Zwischenschritt für 4 Stunden auf einer Temperatur von 435K gehalten und anschließend bei 823K kalziniert. Es resultieren 6.2g SBA-15 Pulver. Die Stickstoffsorptionsisotherme und die Röntgenkleinwinkelstreu Kurve der kalzinierten Probe sind in Abbildung 16 dargestellt, die Ergebnisse der Charakterisierung in Tabelle 3 zusammengefasst.



**Abb. 16:** Charakterisierung des SBA-15 Materials (SJ 18) mit Hilfe von a) Stickstoffsorption und b) Kleinwinkelröntgenbeugung

**Tabelle 3: Ergebnisse der Charakterisierung der SBA-15 – Probe (SJ 18)**

Probe	$a_s$ BET $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$v_p$ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$(p/p_0)_{PK}$	$D_{DFT}$ nm	$D_{iKJS}$ nm	$a_0$ nm	$w$ nm
SBA-15; SJ 18	730	0.96	0.757	8.14	8.90	11.52	2.7

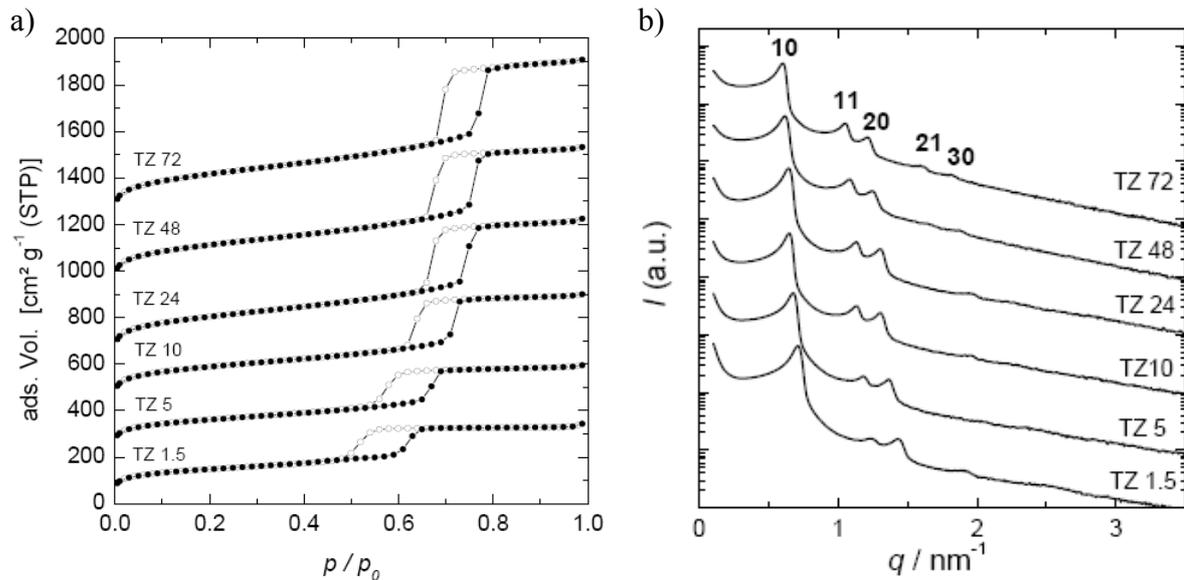
Die Röntgenbeugungskurve entspricht der Messung des evakuierten SBA-15 Materials am Synchrotron BESSY im August 2006. Eine genaue Erläuterung der Messbedingung erfolgt in Abschnitt 5.2.1.

In einer weiteren Syntheseriehe wurde die Auswirkung der hydrothermalen Nachbehandlungszeit (Temperzeit) auf die Qualität der Proben untersucht. Ausgehend von oben beschriebener Synthesevorschrift wurden sechs Ansätze hergestellt, die sich nur in ihrer hydrothermalen Nachbehandlung unterscheiden. Die anschließende Charakterisierung der Materialien (Tabelle 4) mit der Stickstoffadsorption zeigt einen deutlichen Einfluß auf die Porenweiten  $D$ . Je größer die Zeit der hydrothermalen Nachbehandlung, desto größer die Porenradien und das Porenvolumen. Die Bestimmung des Anteils an Mikroporenvolumen am Gesamtporenvolumen mit Hilfe der Stickstoffsorption liefert einen tendenziellen Zusammenhang zwischen Mikroporenanteil und Temperzeit. Mit steigender Temperzeit sinkt der Anteil an Mikroporen am Gesamtvolumen.

**Tabelle 4: Ergebnisse der Charakterisierung von SBA-15: verschiedenen Temperzeiten /h**

Probe/ Temperzeit/ h	$a_s$ BET $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$v_p$ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	Mikroporen %	$D_{iKJS}$ nm	$a_0$ nm	$w$ nm
TZ 1.5	505	0.534	15.2	6.45	10.20	3.75
TZ 5	584	0.664	13.9	7.07	10.69	3.62
TZ 10	615	0.759	13.9	7.95	11.20	3.25
TZ 24	661	0.841	12.8	8.36	11.25	2.89
TZ 48	679	0.906	10.5	8.49	11.78	3.29
TZ 72	720	1.065	7.4	8.94	12.09	3.15

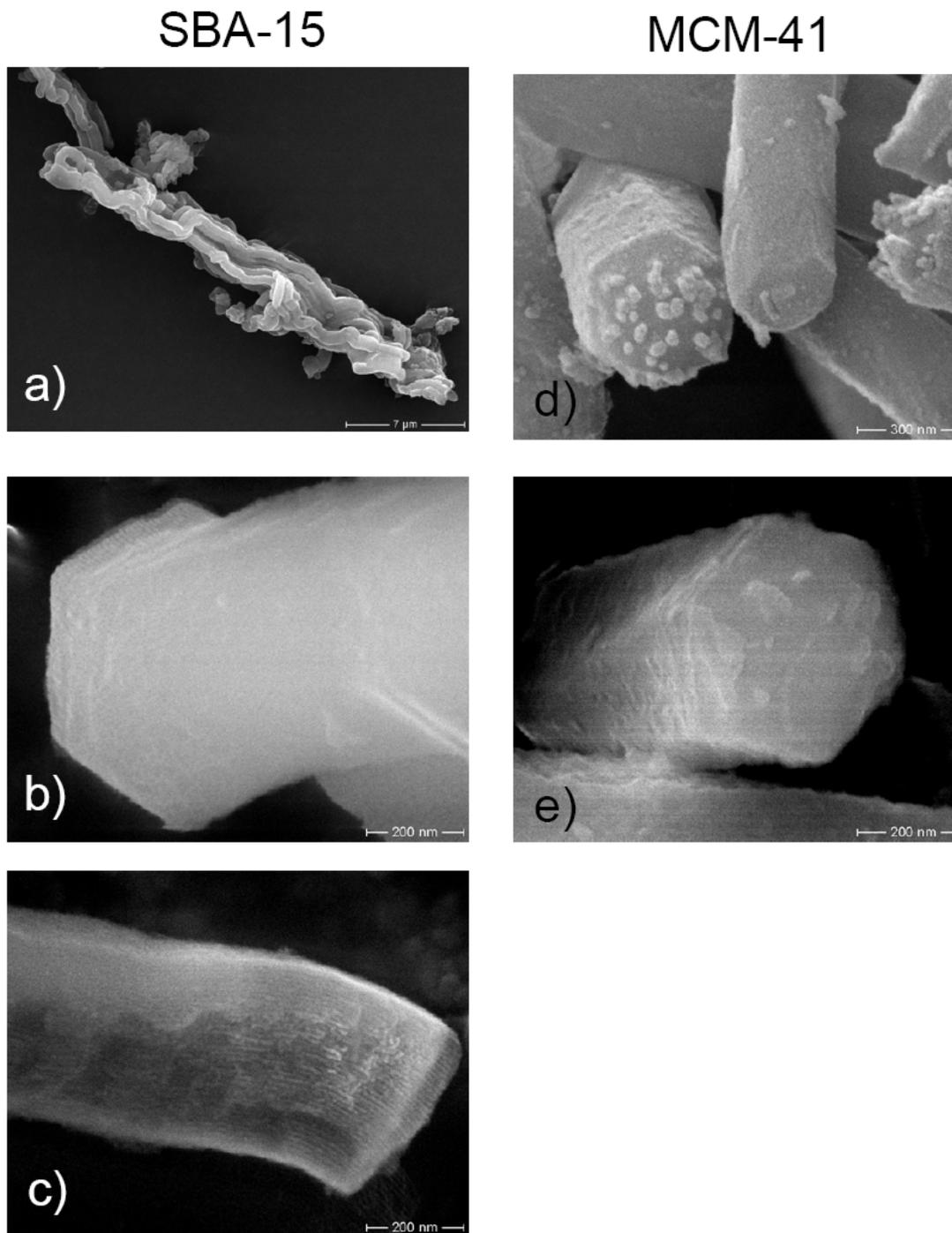
In Abbildung 17 sind die Stickstoffsorptionsisothermen und die Röntgenstreu曲ven gezeigt. Die Isothermen sind um je 200 versetzt, die Streukurven um einen Faktor 10. Die Röntgenstreu曲ven der SBA-15 Materialien wurden mit einer Kratky-Kamera aufgenommen.



**Abb. 17:** Charakterisierung der synthetisierten SBA-15 Materialien; die Materialien unterscheiden sich in der Länge der Temperzeit bei ihrer Herstellung  
 a) Stickstoffsorptionsisothermen, (●) Adsorption und (○) Desorption; je um den Faktor 200 versetzt  
 b) SAXS- Kurven, aufgenommen mit einer Kratky-Kamera, um den Faktor 10 versetzt

Zusätzlich zu den oben genannten Methoden zur Charakterisierung der Materialien wurden für ausgewählte Proben auch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen an der Zentraleinrichtung für Elektronenmikroskopie der TU-Berlin (Zelmi) gemacht. Deutlich zu erkennen sind sowohl für die MCM-41, als auch für die SBA-15 Materialien, die hexagonale Anordnung der Poren, die wiederum zu einer hexagonalen Partikelform führen. Es zeigt sich dennoch, dass sich die Partikel der SBA-15 Materialien von denen der MCM-41 Materialien unterscheiden. Während SBA-15 lange, spitze Nadeln von einigen 100  $\mu\text{m}$  aufweist, sind die MCM-41 Partikel nur ein bis zwei Mikrometer lang. Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopaufnahmen konnten sogar die einheitliche Porengröße der Poren im SBA-15 Material veranschaulicht werden (Abb. 18c).

Weitere mesoporöse Silikamaterialien wurden im Rahmen von Kooperationen hergestellt und charakterisiert. Beispielsweise wurden für Strukturuntersuchungen und die Untersuchung von Phasenübergängen von Wasser mit Hilfe von Neutronendiffraktionsmessungen und NMR-Relaxationsstudien SBA-15 Materialien synthetisiert [Liu'06].



**Abb. 18:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von SBA-15 (SJ 18)  
 a) SBA-15 Partikel; b) hexagonale Strukturen durch die Anordnung der Poren  
 c) uniforme Porenverteilung und MCM<sub>16</sub> d) und e) Partikel

---

## 4 Schmelzen und Gefrieren in Poren: Untersuchungen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC)

### 4.1 Wasser in MCM-41

Im Rahmen dieser Arbeit wurden DSC-Messungen an fünf verschiedenen MCM-41 Materialien durchgeführt. Wie in Kapitel 2.3.3 bereits beschrieben, sind MCM-41 Silikamaterialien besonders geeignet für solche Untersuchungen, da sie Poren in einheitlicher Größe und Geometrie besitzen und weil die Porenweite in einem Bereich von unter  $2\text{nm}$  bis  $5\text{nm}$  gezielt einstellbar ist. Dies entspricht dem für die Untersuchung von Wasser besonders interessanten Bereich. Dabei wurde systematisch das Schmelzen von Wasser und schwerem Wasser in den Poren, der Effekt der begrenzten Geometrie auf den fest/flüssig Phasenübergang und die Enthalpieänderung beim Phasenübergang untersuchen. Ähnliche Untersuchungen wurden im Januar 2006 von Kittaka et al. <sup>[Kitt'06]</sup> veröffentlicht und sollen in der Diskussion mit berücksichtigt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden außerdem mit den Ergebnissen von NMR-Cryoporosimetriemessungen verglichen und diskutiert.

Wichtige thermodynamische Eigenschaften von Wasser bzw. schwerem Wasser und der sich daraus ergebene Wert für die später diskutierte Gibbs-Thomson-Konstante  $K_{GT}$  sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Der größte Fehler bei der Berechnung des Parameters  $K_{GT}$  ergibt sich aus der Unsicherheit für die Grenzflächenspannung zwischen der festen und der flüssigen Phase. Für den Wert von  $\gamma_{sl}$  von Wasser existieren sowohl experimentell ermittelte Daten, als auch Simulationsergebnisse. Der in Tabelle 5 angegebene Wert von  $31.7 \pm 2.7\text{mJ m}^{-2}$  für die Grenzfläche von Wasser/Eis wurde von Hillig <sup>[Hill'98]</sup> ermittelt und stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen mit den Werten anderer Veröffentlichungen <sup>[Hard'77, Tum'50, BrGi'86]</sup> sehr gut überein.

**Tabelle 5:** *Eigenschaften von Wasser und schwerem Wasser*

		<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>D<sub>2</sub>O</b>
Schmelztemperatur	$T_0 / K$	273.15	276.97
Schmelzenthalpie	$\Delta h_b / \text{kJ mol}^{-1}$	6.01	6.28
Molvolumen der Flüssigkeit	$v_l / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	18.02	18.12
Grenzflächenspannung fest/flüssig	$\gamma_{sl} / \text{mJ m}^{-2}$	$31.7 \pm 2.7$	$31.7 \pm 2.7$
Gibbs-Thomson-Konstante	$K_{GT} / K \text{nm}$	$51.9 \pm 4.5$	$50.7 \pm 4.5$

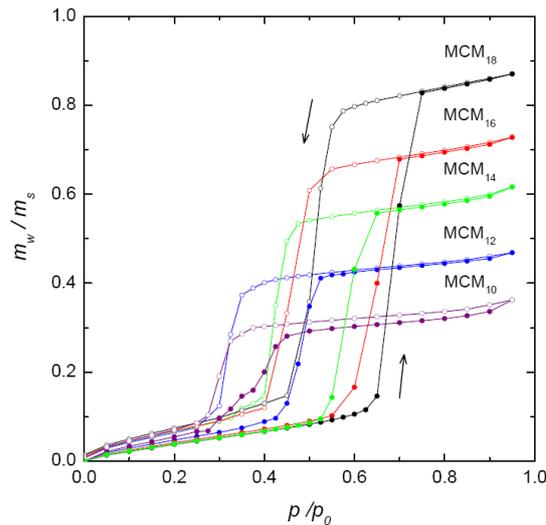
---

### 4.1.1 Adsorptionsisothermen von H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O in MCM-41

In einem ersten Schritt zur Untersuchung von Wasser in den Poren von MCM-41 wurden die Wasserisothermen der fünf synthetisierten MCM-41 Materialien bestimmt. Die Messungen erfolgten in Zusammenarbeit mit Dr. A. Schreiber von der Firma Porotec GmbH/ Hofheim. Die Bestimmung der Isothermen erfolgt gravimetrisch mit Hilfe der dynamischen Wasserdampfsorption (Instrument: DVS Advantage von Surface Measurement Systems, London, UK), wobei die Masse des adsorbierten und desorbierten Gases mit einer Ultra-Mikrowaage von Cahn (D200) gemessen wurde. Die Auflösung der Mikrowaage beträgt  $\pm 0.1 \mu\text{g}$ . Mit Hilfe eines elektronischen Massenflussreglers und eines trockenen Trägergases wird der Wasserdampf zur Probe geleitet. Die Konzentration des Wasserdampf/Trägergasgemisches (relative Feuchte) wird präzise kontrolliert. Durch die Aufnahme und Abgabe des Wasserdampfs ändert sich das Gewicht in Abhängigkeit von der relativen Feuchte.

Auf Grund der hohen Auflösung und Präzision der Methode ist es möglich, mit kleinen Probenmengen zu arbeiten. Es wurden ca. 20mg der jeweiligen Silikaprobe in einem Tiegel eingewogen. Der Standard-Trägergasfluss des Instrumentes betrug 200sccm (standard cubic centimeter per minute). Die Trockenmasse der Probe wurde bei einer relativen Feuchte kleiner 0.2% am Ende des ersten Messschrittes nach der Gleichgewichtseinstellung bestimmt. Die Gleichgewichtsbedingungen für einen Messschritt sind so definiert, dass eine Massenänderung der Probe bei der Adsorption bzw. Desorption kleiner als 0.002 Gewichtsprozent pro Minute beträgt. Dabei wurde eine Zeit von 6 Stunden pro Gleichgewichtseinstellung nicht überschritten.

Die Ergebnisse der Wasserdampfsorptionsisothermen für H<sub>2</sub>O in MCM-41 sind in Abbildung 19 dargestellt. Alle fünf MCM-41 Proben zeigen im Anfangsbereich der Isothermen eine relativ geringe Affinität zum Wasserdampf. Es folgt ein Kondensationsschritt, der für alle Proben bei einer spezifischen adsorbierten Menge Wasser von  $(m_w/m_s)_{\text{ons}} \approx 0.1$  einsetzt und bei einer relativen Feuchte  $(p/p_0)$ , die der jeweiligen Porengröße des Materials entspricht. Nach der Porenkondensation folgt ein Plateaubereich, der umso höher ist, je größer die Porenradien der Proben sind. Die wichtigsten Daten, die sich aus den Isothermen ergeben, sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Dabei bedeutet  $(p/p_0)_{\text{pk}}$  den relativen Porenkondensationsdruck,  $(N_w/A_s)_{\text{ons}}$  ist die Zahl der adsorbierten Wassermoleküle pro Einheitsfläche am Onset der Porenkondensation,  $(m_w/m_s)_{\text{filled}}$  ist die spezifische adsorbierte Menge an Wasser bei einer



**Abb. 19:** Wasserdampfsorptionsisothermen der fünf MCM-41 Materialien; (●) Adsorption, (○) Desorption

relativen Feuchte von  $(p/p_0) = 0.95$  und  $(N_W/V_p)$  ist die Anzahl der Wassermoleküle pro Einheitsvolumen der Poren  $v_p$  (berechnet für eine Menge adsorbiertes Wasser bei einer relative Feuchte  $(p/p_0) = (p/p_0)_{Pk} + 0.2$ ). Diese Anzahl beträgt für Bulkwasser bei 20°C  $N_W/V = 33.37 \text{ nm}^{-3}$ . Aus der Anzahl an adsorbierten Molekülen pro Einheitsfläche der Porenwand vor der Porenkondensation  $(m_w/m_s)_{\text{ons}}$  lassen sich unter der Annahme einer monomolekularen Bedeckung Aussagen über die Dichte der Wassermoleküle auf der Oberfläche machen. Die sich dabei ergebende Dichte von  $(N_W/A)_{\text{ons}} = 3\text{-}4 \text{ nm}^{-2}$  entspricht annähernd der Anzahl an Silanolgruppen (Si-OH) auf der Porenoberfläche von MCM-41 ( $N_{\text{SiOH}} = 3$ ), ermittelt durch  $^{15}\text{N}$ -Festkörper-NMR mit Pyridin als Hilfsmolekül [Shen'03]. Das untermauert die Annahme einer monomolekularen Bedeckung der Porenoberfläche vor der Porenkondensation. Damit erscheint die Adsorption von Wasser in MCM-41 erstaunlich schwach im Vergleich zur Adsorption von Wasser auf einem UV/O<sub>3</sub>-behandelten, hydrophilen Siliziumträger. Dort wurde mit Hilfe von abgeschwächter Totalreflexions-Infrarot-Spektroskopie (ATR-IR) bei einer relativen Feuchte von  $p/p_0 = 0.3$  eine dreilagige Wassermolekülbedeckung gefunden [AsKi'06].

**Tabelle 6:** Ergebnisse aus den Wasserdampfsorptionsisothermen der MCM-41 Proben

Probe	$(p/p_0)_{Pk}$	$(m_w/m_s)_{\text{ons}}$	$(N_W/A_s)_{\text{ons}}$ $\text{nm}^{-2}$	$(m_w/m_s)_{\text{filled}}$	$(N_W/V_p)$ $\text{nm}^{-3}$
MCM <sub>10</sub>	0.386	0.068	3.5	0.358	31.9
MCM <sub>12</sub>	0.480	0.096	4.3	0.467	33.3
MCM <sub>14</sub>	0.579	0.095	3.5	0.617	29.3
MCM <sub>16</sub>	0.649	0.102	3.4	0.726	30.2
MCM <sub>18</sub>	0.685	0.108	3.7	0.870	30.7

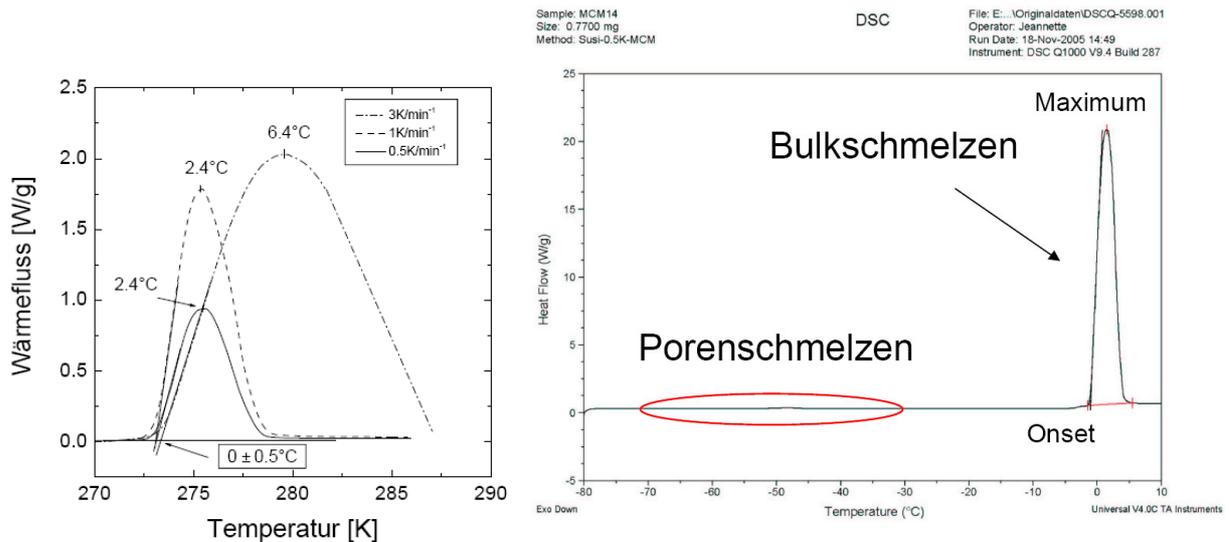
---

Das über die Wasserdampfsorption bestimmte maximale Volumen an Wasser in den Poren  $(m_w/m_s)_{\text{filled}}$  stimmt innerhalb einer Fehlergrenze von zehn Prozent mit dem Porenvolumen  $v_p$  aus der Stickstoffsorption überein. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Dichte von Wasser in den Poren  $1.00 \text{ g cm}^{-3}$  beträgt.

#### 4.1.2 Experimentelle Durchführung der DSC-Messungen

Die DSC-Messungen an Wasser wurden mit einem Gerät der Firma TA Instruments (Alzenau, Deutschland), Modell Q1000 durchgeführt. Der Temperaturbereich der Messung betrug  $190\text{K}$  bis  $280\text{K}$  und schloss damit sowohl den fest/flüssig Phasenübergang von Bulkwasser, als auch den Übergang in den Poren mit ein. Ein Zyklus einer Messung entspricht einer Kühl- und einer Heizkurve in diesem Temperaturbereich. Als Trägergas diente Stickstoff bei einem Gasfluss von  $50\text{ml/min}$ . Zur Kalibrierung der Wärmekapazität und der Temperatur wurde ein hochreiner Indium-Standard verwendet. Die Heizrate bei den Messungen mit Wasser betrug  $0.5\text{K/min}$ . In Testmessungen wurde sichergestellt, dass bei Heizraten  $< 1\text{K/min}$  die Position und Form der Schmelz- und Gefrierpeaks der Substanz in der Pore und die Onsettemperatur des Schmelzpeaks der Bulksubstanz unabhängig von der Heizrate sind. Das zeigt Abbildung 20a.

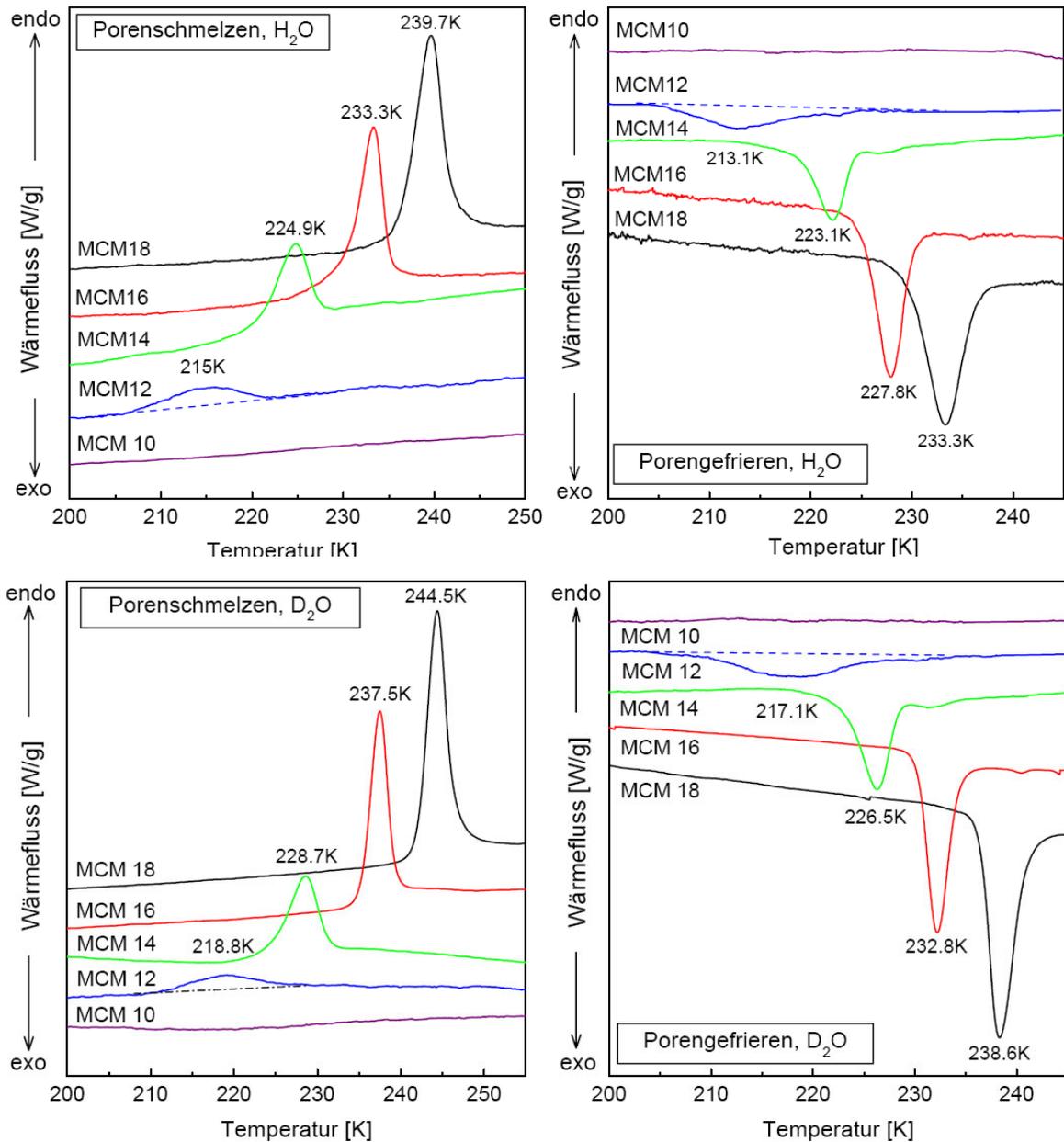
Die unbehandelten MCM-41 Proben wurden in kleine Aluminiumtiegel eingewogen ( $0.2\text{-}2\text{mg}$ ). Anschließend wurde ein Überschuss an Wasser (ca.  $10\text{mg}$ ) dazu gegeben, die Tiegel verschlossen und erneut gewogen. Um sicher zu stellen, dass alle Proben die gleiche thermische Vergangenheit haben und die Poren von MCM-41 mit Wasser gefüllt sind, wurden die Tiegel vor der eigentlichen Messung einem Zyklus mit einer Heizrate von  $10\text{K/min}$  unterzogen. Die Messungen wurden mit Hilfe eines Probenwechslers und eines Messprotokolls automatisiert. Die Auswertung der Messungen erfolgt mit Hilfe der Software „Universal Analysis 2000“ der Firma TA Instruments. Ein Thermogramm der Software ist in Abbildung 20b dargestellt.



**Abb. 20:** DSC-Messungen von Wasser in MCM-41  
 a) Einfluss der Heizrate auf die Onsettemperatur und b) originales Thermogramm

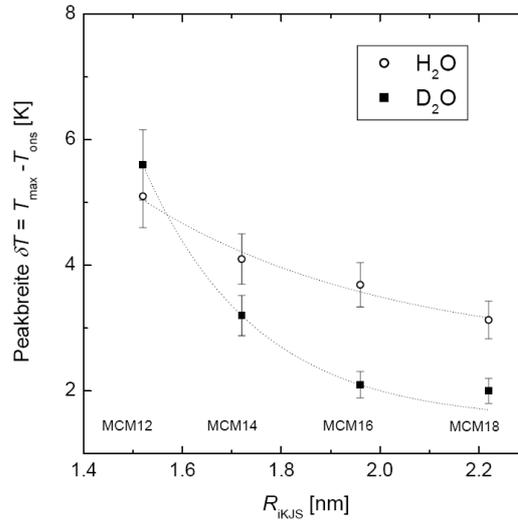
### 4.1.3 Ergebnisse und Analyse der DSC-Messungen für H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O

Das Schmelzen und Gefrieren von Wasser (H<sub>2</sub>O) und schwerem Wasser (D<sub>2</sub>O) in den Poren von fünf MCM-41 Silikamaterialien mit Porenweiten von 2.5nm bis 4.5nm (Tabelle 2) wurden im Temperaturbereich von 190K bis 280K untersucht. Abbildung 21 zeigt die Bereiche der DSC-Thermogramme, die der Region des Porenschmelzens bzw. Porengefrierens entsprechen. Mit Ausnahme des MCM-41 Materials mit dem kleinsten Porenradius (MCM<sub>10</sub>), findet man gut bis sehr gut aufgelöste Schmelz- und Gefrierpeaks des Wassers in den Poren. Die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei der Wiederholung der Heiz- und Kühlzyklen lässt darauf schließen, dass das Gefrieren in den Poren die Silikamatrix nicht zerstört. Für das MCM<sub>10</sub> Silikamaterial konnte in oben genanntem Temperaturmessbereich kein Schmelzpeak von Wasser in den Poren detektiert werden. Für alle anderen MCM-41 Materialien wurden dagegen Schmelzpeaks gefunden, deren Halbwertsbreite durch die Porengrößeverteilung der Silikamatrix und durch den Effekt der begrenzenden Porengeometrie beim Phasenübergang beeinflusst wird. Wie sich bei der Charakterisierung der Materialien (Abschnitt 3.1) herausgestellt hat, weisen die beiden MCM-41 Proben mit den kleinsten Porenradien (MCM<sub>10</sub> und MCM<sub>12</sub>) ein weniger gut geordnetes Porengitter auf, als die anderen MCM-41 Materialien, was ebenfalls zu einer Peakverbreiterung führt.



**Abb. 21:** DSC- Thermogramme der Schmelz- und Gefrierpeaks von H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O in den Zylinderporen der fünf MCM-41 Materialien

Abbildung 22 zeigt die aus den Thermogrammen ermittelte Peakbreite  $\delta T$  der Schmelzpeaks als Funktion des Porenradius für H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O in den MCM-41 Materialien. Zur Ermittlung der Peakbreite  $\delta T$  wurde die Onsettemperatur  $T_{ons}$  und die Temperatur des Peakmaximums  $T_{max}$  bestimmt. Die Peakbreite ergibt sich dann nach  $\delta T = T_{max} - T_{ons}$ .



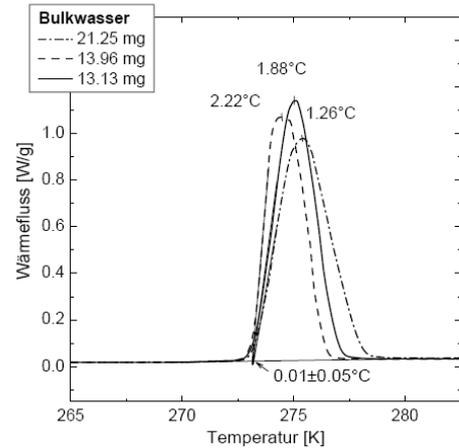
**Abb. 22:** Breite der Schmelzpeaks  $\delta T$  von  $H_2O$  und  $D_2O$  in den Poren von MCM-41

Aufgrund der genannten Einflüsse auf die Halbwertsbreite der Schmelz- und Gefrierpeaks von Wasser in den Poren wurden die Schmelz- und Gefriertemperaturen durch ihre Peakmaximumtemperatur  $T_{max}$  anstatt durch die Onsettemperatur  $T_{ons}$  definiert. Diese Definition der Schmelztemperatur  $T_m$  und Gefriertemperatur  $T_f$  von Wasser in den Poren erscheint auch deswegen sinnvoll, da bei dieser Festlegung die Schmelztemperatur  $T_m$  stets höher als die Gefriertemperatur  $T_f$  ist, wie es auf Grund der Hysterese des Phasenüberganges zu erwarten ist ( $\Delta T_H = T_m - T_f > 0$ ). Würde man die Schmelz- und Gefriertemperatur des Porenwassers dagegen über die Onsettemperatur definieren, so würde sich für die engerporigen MCM-41 Materialien eine negative Hysterese ( $\Delta T_H < 0$ ) ergeben, was unphysikalisch ist.

Die Schmelz- und Gefriertemperaturen von  $H_2O$  und  $D_2O$  in den Poren von MCM-41 sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Dabei entsprechen die Ergebnisse den Mittelwerten von mindestens drei Messungen pro Probe. Die sich damit ergebenden Gefrierpunkt- bzw. Schmelzpunktniedrigung  $\Delta T$  von Wasser in den Poren wird in dieser Arbeit als Differenz der Onsettemperatur  $T_{on}$  ( $= T_0$ ) des Bulkpeaks und des Peakmaximums  $T_{max}$  des Porenpeaks definiert. Es zeigte sich, dass die Peakmaximumtemperatur des Bulkpeaks abhängig von der Masse an überschüssigem Wasser im Probentiegel ist, die Onsettemperatur  $T_{on}$  ist jedoch davon weitgehend unabhängig (Abb. 23). Diese Festlegung bietet zusätzlich den Vorteil, dass der Schmelzpeak von externem Wasser als innerer Standard genutzt werden kann.

**Tabelle 7:** Ergebniszusammenfassung der DSC-Messungen: Schmelz- und Gefriertemperaturen von  $H_2O$  und  $D_2O$  in den Poren von MCM-41

Probe	$D_{iKJS}$ nm	$H_2O$ $T_m / K$	$H_2O$ $T_f / K$	$D_2O$ $T_m / K$	$D_2O$ $T_f / K$
MCM <sub>12</sub>	3.03	215	213	219	217
MCM <sub>14</sub>	3.43	225	223	229	227
MCM <sub>16</sub>	3.91	233	228	238	233
MCM <sub>18</sub>	4.43	240	233	245	239

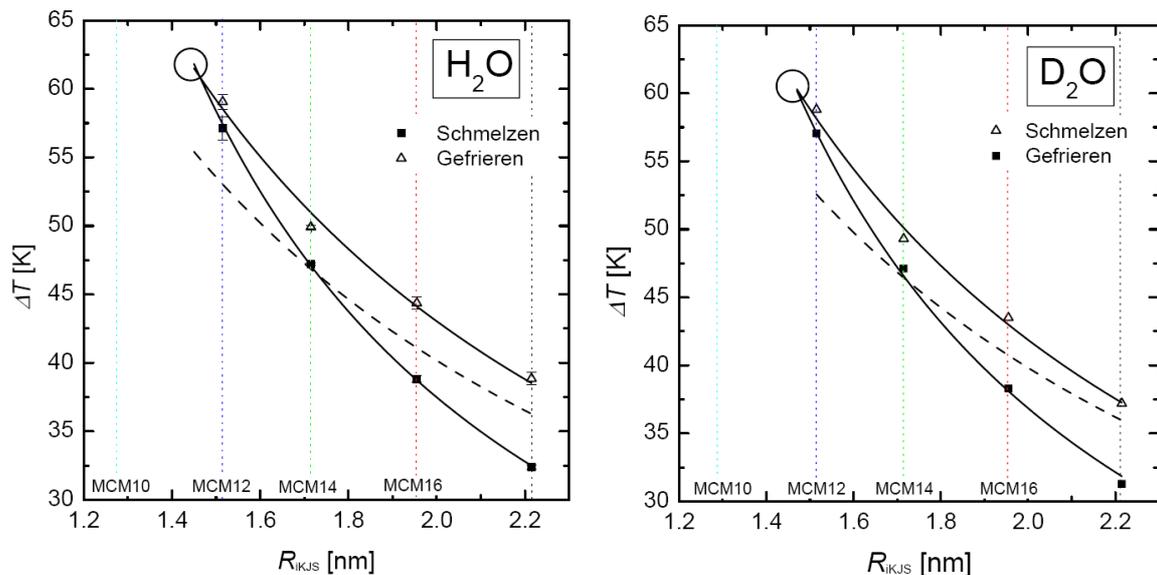


**Abb. 23:** Einfluss der Menge an externem Wasser auf die Position des Schmelzpeaks

Die Ergebnisse der Schmelz- und Gefrierpunktniedrigung ( $\Delta T_m$  und  $\Delta T_f$ ) von Wasser und schwerem Wasser in den vier weitporigen MCM-41 Materialien sind in Abbildung 24 dargestellt. Die experimentellen Ergebnisse können als Funktion des Porenradius  $R_{iKJS}$  durch einer modifizierte Gibbs-Thomson-Gleichung dargestellt werden:

$$\Delta T = \frac{K}{R-t} \quad (\text{Gl.36})$$

Werden die experimentellen Daten mit Hilfe dieser Funktion angepasst, so ergeben sich die in der Abbildung 24 gezeigten schwarzen durchgezogenen Linien. Die Ergebnisse dieser Anpassung für die Werte von  $K$  und  $t$  sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Ebenfalls gezeigt in Abbildung 24 (gestrichelte Linien) sind die Ergebnisse für die erzwungene Anpassung der Schmelzdaten an die ursprüngliche Gibbs-Thomson-Gleichung (Gl.11),



**Abb. 24:** Schmelz- und Gefrierpunktniedrigung von Wasser und schwerem Wasser in den Poren von MCM-41 Silikamaterial und die Anpassung der experimentellen Daten an die modifizierte Gibbs-Thomson-Gleichung (Gl.36), die gestrichelte Linie entspricht einer erzwungenen Anpassung mit  $t = 0$

d.h. mit der Annahme  $t = 0$ . Es zeigt sich eindeutig, dass unter diesen Umständen der starke Anstieg der Schmelzpunkterniedrigung mit kleiner werdendem Porenradius  $R$  durch die „ursprünglichen“ Gibbs-Thomson-Gleichung nicht beschrieben werden kann. Der Parameter  $t$  kann als Schichtdicke einer nicht-frierenden Schicht von Wasser an den Porenwänden interpretiert werden. Aufgrund dieser nicht-frierenden Schicht zwischen den Porenwänden und dem Poreninneren, reduziert sich der Radius  $R_s$  des gefrorenen Wassers im Poreninneren auf den Wert  $R - t$ . Um zu überprüfen, wie empfindlich sich die in der Analyse benutzten Porenradien auf die Anpassung der experimentellen Daten an die modifizierte Gibbs-Thomson-Gleichung auswirken, sind in Tabelle 8 Ergebnisse der Anpassung von Gl.36 sowohl mit den Porenradien  $R_{iKJS}$  als auch mit den Porenradien  $R_{DFT}$  angegeben. Es zeigt sich, dass die mit den beiden Methoden (iKJS und DFT) erhaltenen Werte der MCM-41 Materialien zu ähnlichen Werten der Parameter  $K$  und  $t$  führen. Die Werte des Parameters  $K_m$  zeigen nur eine geringe Abhängigkeit von der Methode zur Bestimmung der Porenweite. Größere Unterschiede werden für die Werte von  $t$  gefunden. Die Werte für den Parameter  $t_m$  ermittelt auf der Grundlage der Dichte-Funktional-Theorie ( $R_{DFT}$ ) sind um bis zu 10% größer, als bei der Bestimmung der Porenradien nach iKJS [JaSo'06]. Es lässt sich schlussfolgern, dass die etwas größeren Werte der Porenradien (DFT) zu etwas größeren Werten des Parameter  $t_m$  führen. Bestimmt man daraus den Core-Radius  $R_s = R - t$  des gefrorenen Wasserkerns, so ergeben sich für beide Sätze von Porenradien jedoch nahezu gleiche Werte  $R_s$ . Dieses Ergebnis zeigt, dass die Unsicherheit in der Bestimmung der Porenradien sich im Wesentlichen auf die Werte der Dicke der nicht-frierenden Schicht auswirkt, jedoch kaum auf die Qualität der Anpassung und der Werte von  $K_m$ . Nachfolgend wird mit den Werten, ermittelt aus der Anpassung  $\Delta T = (R_{iKJS})$  weitergearbeitet, da die Fehler dieser Anpassung insgesamt kleiner sind.

**Tabelle 8:** Ergebnisse der Anpassung der Daten für die Schmelz- und Gefrierpunkterniedrigung an die modifizierte Gibbs-Thomson-Gleichung mit zwei auf verschiedene Weise ermittelten Werten der Porenweite (siehe Tabelle 2)  
Bedeutung der Indizes :  $m$  = Schmelzen,  $f$  = Gefrieren,  $x$  = Schnittpunkt der beiden Kurven

	H <sub>2</sub> O		D <sub>2</sub> O	
	$R_{iKJS}$	$R_{DFT}$	$R_{iKJS}$	$R_{DFT}$
$K_m / K \text{ nm}$	$52.4 \pm 0.6$	$53.5 \pm 1.3$	$50 \pm 2$	$50 \pm 2$
$t_m / \text{nm}$	$0.60 \pm 0.01$	$0.66 \pm 0.03$	$0.64 \pm 0.03$	$0.70 \pm 0.04$
$K_f / K \text{ nm}$	$79 \pm 5$	$80 \pm 4$	$71 \pm 4$	$73 \pm 4$
$t_f / \text{nm}$	$0.17 \pm 0.1$	$0.24 \pm 0.1$	$0.29 \pm 0.07$	$0.35 \pm 0.1$
$R_x / \text{nm}$	1.45	1.51	1.47	1.46
$\Delta T_x / K$	61.6	63.0	60.2	65.8

Wie aus Abbildung 24 zu erkennen ist, nimmt die Breite der Hysterese zwischen Schmelz- und Gefrieretemperatur  $\Delta T_H$  mit kleiner werdendem Porenradius ab. Eine Extrapolation der beiden Anpassungsgeraden führt zu einem Schnittpunkt der Schmelz- und Gefriergeraden bei einem Radius  $R_x$ , der zwischen dem MCM-41 Material mit dem kleinsten Porenradius (MCM<sub>10</sub>) und der Probe mit dem nächst größeren Porenradius (MCM<sub>12</sub>) liegt. Auf Grundlage der modifizierte Gibbs-Thomson-Gleichung ergibt sich:

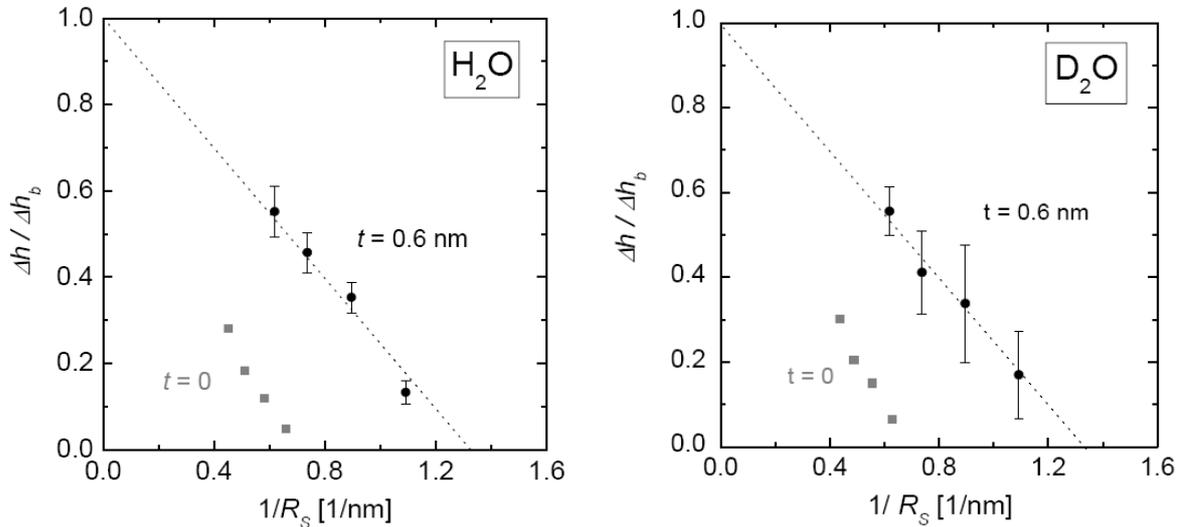
$$R_x = \frac{K_f \cdot t_m - K_m \cdot t_f}{K_f - K_m}. \quad (\text{Gl.37})$$

Werte für  $R_x$  und die entsprechenden Werte für die Schmelzpunktniedrigung  $\Delta T_x$ , sind ebenfalls in Tabelle 8 angegeben. Für H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O ergibt sich auf Basis der iKJS-Porenradien nahezu übereinstimmend ein Wert  $R_x=1.46\text{nm}$ , also ein Wert zwischen den Porenradien der Materialien MCM<sub>12</sub> ( $R= 1.5\text{nm}$ ) und MCM<sub>10</sub> ( $R= 1.3\text{nm}$ ). Dies und die Tatsache, dass mit Hilfe der DSC-Analyse kein Schmelz- bzw. Gefrierpeak in den Poren des MCM<sub>10</sub> Materials zu detektieren ist, ist ein Hinweis darauf, dass in Poren mit einem Radius  $R$  kleiner als  $1.4\text{nm}$  bzw. für einen Core-Radius  $R_s = R - t = 0.8$  kein Phasenübergang erster Ordnung (Schmelzen/Gefrieren) auftritt.

Mit Hilfe der DSC lässt sich neben der Schmelztemperatur auch die Schmelzenthalpie  $\Delta H$  des Stoffes in den Poren bestimmen. Physikalisch interpretierbar sind diese Schmelzenthalpien allerdings nur, wenn auch die Stoffmenge in den Poren  $n_p$  bekannt ist. Über die Beziehung  $\Delta h = \Delta H / n_p$  kann dann eine molare Schmelzenthalpie berechnet werden, wobei  $\Delta H$  die integrale Schmelzenthalpie ist, die sich aus der Fläche des Poren-Schmelzpeaks ergibt,  $n_p$  ist die gesamte Menge Wasser im Porenraum. Allerdings haben wir gesehen, dass nicht die gesamte Wassermenge in den Poren am Phasenübergang teilnimmt, sondern dass eine Menge  $n_{nf}$  entsprechend einer Schichtdicke  $t$  an der Porenwand nicht gefriert. Bestimmt man die Menge an Wasser, die sich aus der Subtraktion der Menge an Wasser an der Porenwand  $n_{nf}$  von der Gesamtmenge Wasser in den Poren  $n_p$  ergibt, so erhält man die Menge an Wasser im Core der Pore mit dem Radius  $R_s = R_{iKJS} - t$ . Diese Menge an Wasser im Poreninneren lässt sich über die Dichte der Flüssigkeit  $\rho_l = 1/v_l$ , das Porenvolumen  $v_p$ , den Porenradius  $R$  und die Schichtdicke  $t$  abschätzen:

$$\Delta h = \frac{\Delta H}{v_p \cdot \rho_l \cdot (1 - t/R)^2}. \quad (\text{Gl.38})$$

In Abbildung 25 sind die Ergebnisse einer solchen Auswertung für H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O in den vier MCM-41 Proben dargestellt. Die Werte der Schmelzenthalpie von Wasser in den Poren wurden auf die molare Schmelzenthalpie der Bulkflüssigkeit  $\Delta h_b$  (Tabelle 5) normiert und gegen den inversen Radius  $1/R_s$  aufgetragen.



**Abb. 25:** Schmelzenthalpie  $\Delta h$  von Eis (a: H<sub>2</sub>O; b: D<sub>2</sub>O) in Einheiten der Schmelzenthalpie  $\Delta h_b$  von Bulk-Wasser bei 273.15K als Funktion des inversen Radius  $1/R_s$  der MCM-41 Materialien für zwei Schichtdicken  $t$

In der Abbildung 25 sind die mittels Gleichung 35 ermittelten reduzierten Schmelzenthalpien  $\Delta h/\Delta h_b$  für zwei Werte von  $t$  gezeigt. Die schwarzen Punkte (●) entsprechen den Werten, wenn man für die Schichtdicke  $t$  den Wert benutzt, der sich aus der Anpassung der experimentellen Daten der Schmelztemperaturniedrigung auf Basis der modifizierten Gibbs-Thomson-Gleichung ergibt. Eine Schichtdicke von 0.6nm entspricht etwa zwei Monolagen an Wassermolekülen. Nimmt man dagegen an, dass es an den Porenwänden keine nicht-frierende Schicht von Wasser gibt ( $t=0$ ), so ergeben sich die durch die grauen Quadrate (■) markierten Werte. Konkret bedeutet das, dass in diesem Fall die molare Schmelzenthalpie  $\Delta h/\Delta h_b$  für das weitporigste MCM-41 Material (MCM<sub>18</sub>) einen Wert von  $0.28 \pm 0.03$  annehmen würde und für das MCM-41 Material mit einem Porendurchmesser  $R_{iKJS} < 2nm$  (MCM<sub>12</sub>) ergebe sich ein Wert von  $\Delta h/\Delta h_b < 0.05$ . Größere Werte für die Schmelzenthalpie ergeben sich bei der Annahme einer nicht-frierenden Schicht von Wasser an den Porenwänden, d.h., wenn man davon ausgeht, dass nur das Wasser im Poreninneren zur Schmelzenthalpie beiträgt. Für diesen Fall ergibt sich ein linearer Zusammenhang von  $\Delta h/\Delta h_b$  als Funktion des inversen Radius  $1/R_s$

---

(gestrichelte Linie) nach:

$$\frac{\Delta h}{\Delta h_b} = 1 - \frac{\dot{a}}{R_s} \quad (\text{Gl.39})$$

mit einem Wert von  $\dot{a} = 0.75 \pm 0.02 \text{ nm}$ . Eine Extrapolation dieser Beziehung zu kleineren Werten von  $R_s$  würde für einen Porenradius  $R_x = \dot{a} + t = 1.35 \pm 0.03 \text{ nm}$  für die Schmelzenthalpie  $\Delta h / \Delta h_b$  einen Wert von Null ergeben. Sofern eine solche Interpretation zulässig ist, würde das bedeuten, dass sich für MCM-41 Materialien mit Porenradien kleiner als  $1.35 \text{ nm}$ , was auf das engstporige MCM-41 Material zutrifft (MCM<sub>10</sub>,  $R_{iKJS} = 1.25 \text{ nm}$ ), eine Schmelzenthalpie von Null ergibt. Dies könnte erklären, warum mit Hilfe von DSC-Messungen in dieser Probe kein Porenschmelzpeak zu finden ist.

#### 4.1.4 Grenzen von Schmelzen und Gefrieren in engen Poren

Die Ergebnisse aus dieser Arbeit zeigen, dass die experimentellen Daten der Schmelzpunktniedrigung von Wasser und schwerem Wasser in den zylindrischen Poren von MCM-41 in dem Bereich von Nanoporen durch die Gibbs-Thomson-Gleichung erfasst werden können, unter der Voraussetzung, dass die Existenz einer nicht-frierenden Schicht an der Porenwand berücksichtigt wird. Die Existenz einer solchen nicht-frierenden flüssigkeit-ähnlichen Schicht zwischen der Porenwand und der gefrorenen Substanz im Poreninneren wird durch experimentelle und theoretische Untersuchungen an makroskopisch ebenen Oberflächen nahe gelegt. Es ist bekannt <sup>[Enge'04, Reich'03]</sup>, dass es an makroskopischen Grenzflächen von Eis gegen ein Silika-Substrat zur Ausbildung einer flüssigkeits-ähnlichen Schicht kommt, deren Dicke einem logarithmischen Wachstumsgesetz folgt, bis die Bulkschmelztemperatur erreicht ist. In dem Fall der MCM-41 Materialien ergibt die Anpassung der Daten an eine modifizierte Gibbs-Thomson-Gleichung eine Dicke der nicht-frierenden Schicht von  $0.6 \text{ nm}$  entsprechend zwei Monolagen von Wassermolekülen. Dieses Ergebnis beruht jedoch auf der Annahme, dass die Dicke der Schicht bei der jeweiligen Schmelztemperatur unabhängig vom Porenradius  $R$  ist. Außerdem ist die Ermittlung von  $t$  indirekt und, wie oben erklärt, etwas abhängig von der benutzten Methode zur Ermittlung der Porenweiten. Ein systematische Verschiebung der Porenradien  $R$  zu größeren Werten, führt zu einer Vergrößerung der Dicke  $t$  um den selben Wert. In der vorliegenden Untersuchung ist der Fehler in der Schichtdicke  $t$  etwa so groß, wie die Unsicherheit der Porenradien und beträgt somit  $\pm 0.10 \text{ nm}$ .

Die mit Hilfe der modifizierten Gibbs-Thomson-Gleichung (Gl.36) bestimmten Werte des Parameters  $K$ , können mit den Werten der thermodynamischen Gibbs-Thomson-Konstante  $K_{GT}$  verglichen werden.  $K_{GT}$  lässt sich aus thermodynamischen Daten von Wasser/Eis bei der Schmelztemperatur  $T_0$  ermitteln (Tabelle 5). Die Unsicherheit dieser Bestimmung von  $K_{GT}$  ist vor allem eine Folge der schwer zugänglichen Größe der freien Grenzflächenenergie (Grenzflächenspannung)  $\gamma_{sl}$  zwischen der festen und der flüssigen Phase. Der in Tabelle 5 angegebene Wert  $\gamma_{sl} = 31.7 \pm 2.7 \text{ mJ m}^{-2}$  wurde von Hillig et al. [Hill'98] durch Messungen der Unterkühlung von Wasser, um Eis in feinporigen Filtern verschiedener Porengröße wachsen zu lassen, bestimmt. Ein ähnlicher Wert ( $\gamma_{sl} = 29.1 \pm 0.8 \text{ mJ m}^{-2}$ ) für die Grenzflächenspannung wurde von Hardy et al. [Hard'77] gefunden, wobei auch hier der Einfluss der lokalen Krümmung der Eis/Wasser-Grenzfläche ermittelt wurde. Der Unterschied zwischen den genannten Messungen und der vorliegenden Bestimmung der Schmelzpunkterniedrigung in MCM-41 Materialien liegt vor allem im stark unterschiedlichen Krümmungsradius, der bei den hier untersuchten engporigen MCM-41 Materialien wenige Nanometer beträgt, bei den oben zitierten Untersuchungen dagegen im Mikrometerbereich lag. Trotz dieser Tatsache stimmen die in dieser Arbeit ermittelten Werte von  $K$  für  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  erstaunlich gut mit den thermodynamischen Wert der Gibbs-Thomson-Konstante  $K_{GT}$  überein. Dies erscheint um so erstaunlicher, wenn man davon ausgeht, dass die thermodynamischen Größen  $v_l$ ,  $\Delta h_b$  und  $\gamma_{sl}$ , die in die Berechnung der Gibbs-Thomson-Konstante  $K_{GT}$  eingehen, in dem von uns untersuchten Temperaturbereich eine deutliche Temperaturabhängigkeit zeigen sollten. Es ist möglich, dass sich bei der Berechnung der Konstante  $K_{GT}$  die Temperaturabhängigkeiten dieser Größen gegenseitig teilweise kompensieren.

Es soll versucht werden, die Hypothese einer solchen Kompensation der Temperaturabhängigkeiten der einzelnen Größen in der Gibbs-Thomson-Konstante  $K_{GT}$  plausibel zu untermauern. Bei der Untersuchung der Bildung von Kristallisationskeimen in flüssigen Metallen ging Turnbull [Turn'50] von einer einfache Beziehung zwischen der Grenzflächenspannung fest/flüssig  $\gamma_{sl}$  und der Schmelzenthalpie  $\Delta h_m$  pro Einheitsfläche des Kristallits aus. Demnach gilt:  $\gamma_{sl} = \lambda \cdot \Delta h_m / \tilde{a}$ , wobei  $\lambda$  eine Konstante und  $\tilde{a}$  die Fläche eines Oberflächenatoms ist. Obwohl diese Beziehung ursprünglich für Metalle aufgestellt wurde, gibt sie eine gute Abschätzung für die Größe der Grenzflächenspannung

-----

fest/flüssig eines Lennard-Jones-Systems am Tripelpunkt. Mit einem Wert  $\lambda = 0.32$ , wie er mit Hilfe von molekulardynamischen Simulationen [BroGi'86] für ein Lennard-Jones-System gefunden wurde, und der Definition der Fläche pro Oberflächenmolekül nach  $\tilde{a} = (v_l)^{2/3}$ , ergibt sich für die Grenzflächenspannung von Eis/Wasser bei der Bulk-Schmelztemperatur  $T_0$  ein Wert  $\gamma_{sl} = 33 \text{ mJ m}^{-2}$ . Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert  $\gamma_{sl} = 31.7 \text{ mJ m}^{-2}$ . Auf Grund der Turnbull-Beziehung ergibt sich für die Gibbs-Thomson-Konstante folgende Beziehung:

$$K_{GT} = \frac{2T_0\gamma_{sl}v_l}{\Delta h_b} = 2\lambda T_0 v_l^{1/3} \quad (\text{Gl.40})$$

wobei  $v_l$  hier das Volumen pro Molekül in der flüssigen Phase darstellt. Die Größe  $v_l^{1/3}$  entspricht einem mittleren Abstand zwischen zwei Nachbarmolekülen in der Flüssigkeit. Diese Größe hat eine wesentlich geringere Temperaturabhängigkeit als das Volumen. Dem entsprechend wird verständlich, dass die vereinfachte Formel zur Berechnung der Gibbs-Thomson-Konstante zeigt, dass diese eine deutlich geringere Temperaturabhängigkeit hat, als die einzelnen Größen  $\gamma_{sl}$ ,  $\Delta h_{sl}$  und  $v_l$ .

Wie bereits beschrieben, werden mit Hilfe der DSC-Messungen für Wasser in den Poren der MCM-41 Materialien scharfe Schmelz- und Gefrierpeaks und eine ausgeprägte Hysterese zwischen Schmelz- und Gefrieretemperatur gefunden. Ausgenommen ist dabei das engstporige Material, bei dem kein Phasenübergang in den Poren gefunden wurde. Dieses Ergebnis stimmt mit anderen Studien auf Basis von Streuexperimenten [Mori'03, Alba'06] gut überein und lässt die Schlussfolgerung zu, dass sich in den Poren von MCM-41 eine, wenn auch vermutlich stark defekte, Eisphase bildet. Auch das Auftreten einer Hysterese zwischen Schmelz- und Gefrieretemperatur von Wasser in den Poren lässt auf einen Phasenübergang 1. Ordnung schließen. Bei den hier durchgeführten Messungen, bei denen stets ein Wasserüberschuss vorlag, so dass Wasser nicht nur in den Poren sondern auch als dünner Film an der Außenseite der Silikapartikel vorlag, ist davon auszugehen, dass das Gefrieren von Wasser in den Poren durch Nukleation durch den Eisfilm an der äußeren Oberflächen der MCM-41 Partikel ausgelöst wird [Schr'01]. Auf dieser Basis ist zu vermuten, dass die Schmelzpunkthysterese von Wasser in MCM-41 auf eine Verengungen des Poreneingangs gegenüber dem Poreninneren zurückzuführen ist. Wenn der Durchmesser des Eiskristalls, der durch den verengten Eingang der Pore ins

---

Poreninnere gelangt, kleiner als der Eiskristall im Poreninneren ist, wird die Nukleation nicht bei der Gleichgewichtstemperatur, sondern bei einer tieferen Temperatur erfolgen. Diese Hypothese wird durch Untersuchungen des Wassereinflusses auf MCM-41 gestützt. Galarneau et al.<sup>[Gala'07]</sup> fanden, dass die Poreneingänge der dünnwandigen MCM-41 Materialien durch Ostwald-Reifung verändert werden und, dass dies zu einer Verengung der Poreneingänge führt.

Dass in dem engstporigen MCM-41 Material keine Schmelz- und Gefrierpeaks gefunden werden, könnte ein Hinweis auf eine Änderung der Ordnung des Phasenübergangs sein. Möglich wäre z.B. ein durch die begrenzte Geometrie in den Poren induzierter Glasübergang. So ist zu erwarten, dass der Einfluss der Silanolgruppen an der Porenwand mit abnehmender Porenweite immer wichtiger wird. Bei einem Porendurchmesser  $D$  von  $2.6\text{nm}$  haben in der Pore maximal 9 Wassermoleküle nebeneinander Platz (van-der-Waals-Durchmesser eines Wassermoleküls  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 0.28\text{nm}$ ). Wenn man davon ausgeht, dass die beiden Molekülschichten in Kontakt mit der Porenwand durch den Einfluss der Silanolgruppen dominiert werden, könnte ein Kristallkeim nur eine Dicke von 5 Wassermolekülen haben. Andere Arbeiten<sup>[Sliw'01]</sup> gehen davon aus, dass es zu keiner Kristallisation im Poreninneren kommt, wenn der Porendurchmesser kleiner als  $15\sigma$  ist. Diese Vermutung trifft im vorliegenden Fall allerdings nicht zu, da fast alle der untersuchten MCM-41 Materialien Porenweiten unter  $15\sigma$  haben ( $D_{\text{IKJS}}/\sigma = 9.04\text{-}15.82$ ).

Die Tatsache, dass die Hysterese der Schmelz- und Gefriertemperatur  $\Delta T_H$  in den Poren mit kleiner werdendem Porenradius abnimmt, weist auf eine Änderung der Natur des Phasenübergangs hin. Interpoliert man die Schmelz- und Gefriertemperaturen aus den DSC-Messungen der MCM-41 Proben mit größerem Porenradius, ergibt sich ein Schnittpunkt dieser Geraden bei einem Radius  $R_x = 1.5\text{nm} \pm 0.1\text{nm}$ . Daraus wiederum ergibt sich, dass der minimale Radius eines Eiskristalls im Poreninneren, der sich in solch einer Pore bilden würde  $R_x^{\text{Eis}} = R_x - t = 0.9 \pm 0.1\text{nm}$  betragen würde. Ein ähnliches Ergebnis liefert die Auswertung der Schmelzenthalpie in Abhängigkeit von der Porenweite. Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der reduzierten Schmelzenthalpie  $\Delta h/\Delta h_b$  des Wassers in den Poren vom inversen Radius des Core-Radius  $1/R_x$ . Mit kleiner werdendem Porenradius sinkt die Schmelzenthalpie des Wassers in den Poren. Eine Extrapolation dieser Beziehung zu kleineren Porenradien ergibt, dass bei einem Wert

---

$R_s = 0.8 \pm 0.1 \text{ nm}$  die Schmelzenthalpie in den Poren verschwindet. Aus diesen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass der minimale Durchmesser eines Eiskristalls im Poreninneren wenigstens sechs Mal der Größe eines Wassermoleküls entsprechen muss, damit es zur Kristallisation kommt.

Für den Phasenübergang flüssig/gasförmig in den Poren von MCM-41 (Porenkondensation) ist die Tatsache, dass ein Phasenübergang erster Ordnung in den Poren mit kleiner werdendem Porenradius verschwindet, weitgehend sichergestellt. In diesem Fall wird dies damit erklärt, dass der kritische Punkt von Fluiden zu tieferen Temperaturen verschoben ist, so dass sich Fluide über diese porenkritische Temperatur als überkritisches Fluid verhalten. In der Bulkphase kennzeichnet der kritische Punkt in einem Phasendiagramm das Ende der Dampfdruckkurve, wo die Unterschiede zwischen den Eigenschaften der beiden Aggregatzustände verschwindet. Ein kritischer Punkt für die fest/flüssig Koexistenz ist für Bulksysteme nicht bekannt. In den Poren von MCM-41 ist die Situation durch die begrenzte Geometrie jedoch anders, da eine echte Fernordnung in den Poren höchstens in Richtung der Porenachse existieren kann. Es ist bekannt, dass in unterkühltem Wasser mit abnehmender Temperatur Molekülaggregate mit einer lokalen Struktur wie in Eis an Bedeutung gewinnen, d.h. flüssiges Wasser wird in diesem Zustandsbereich zunehmend eisartig. Dem entsprechend sollten die Unterschiede zwischen den Aggregatzuständen fest/flüssig in den Poren von MCM-41 mit abnehmender Temperatur immer kleiner werden. In früheren Untersuchung von Wasser in den Poren von MCM-41 konnte gezeigt werden, dass die Struktur von Eis in den Poren aufgrund von Stapelfehlern und anderen Defekten mit kleiner werdendem Porenradius immer ungeordneter ist. Außerdem erwartet man, dass das Wachstum der Eiskristalle entlang der Porenachse mit kleiner werdendem Porenradius durch die Beschränkung abnimmt. Auf der anderen Seite, wie schon angedeutet, nimmt der Einfluss der Silanolgruppen auf die flüssigen Wassermoleküle mit kleiner werdendem Radius zu. Das verstärkt sich noch mit sinkender Temperatur durch lokale Bindungen und wird umso deutlicher in sehr engen Poren, wo der flüssige Zustand von Wasser bis zu sehr tiefen Temperaturen existiert. Die Strukturunterschiede zwischen der festen und der flüssigen Phase nehmen mit sinkender Porenweite also immer weiter ab. Das würde nicht nur die Beobachtung erklären, dass die Schmelzenthalpie abnimmt, sondern passt auch zu einer kleiner werdenden Hysterese von Schmelz- und Gefrieretemperatur, da die Aktivierungsenergie für die Nukleation von Eis mit steigendem Ordnungsgrad in der Flüssigkeit bei Abnahme der Temperatur sinkt.

Parallel zu den DSC-Messungen wurden für drei der hier eingesetzten MCM-41 Proben im Arbeitskreis von Frau Prof. Schönhoff an der Universität Münster<sup>[Schön'07]</sup>, NMR-Cryoporosimetrie-Messungen zur Bestimmung des Phasenübergangs in den Poren durchgeführt. Diese Methode beruht auf der Tatsache, dass die Spin-Spin Relaxationszeit  $T_2$  der Protonen in Eis sehr gering,  $T_2$  von flüssigem Wasser dagegen hoch ist. Misst man die Echo-Intensitäten eines Pulses nach einer Wartezeit  $\tau = 0.5ms$ , die zwischen  $T_2$  in Eis und in Wasser liegt, so lässt sich der Mengenanteil des mobilen (flüssigen) Wassers als Funktion der Temperatur ermitteln. Ziel dieser Untersuchung war es, die mittels der DSC-Methode erhaltenen Werte der Schmelztemperaturen von Wasser in MCM-41 Proben durch eine unabhängige Methode zu prüfen. Die Messungen erfolgten in einem Temperaturintervall von 185-273K an einem Bruker DMX-Spektrometer.

Abbildung 26 zeigt die Protonen-NMR Spin-Echo Intensitäten von flüssigem Wasser in den Poren der drei MCM-41 Proben ( $MCM_{10}$ ,  $MCM_{12}$  und  $MCM_{18}$ ) als Funktion der Temperatur. Die Intensitäten sind normiert, davon ausgehend, dass bei  $T_0 = 273K$  Wasser in den Poren vollständig in flüssigem Zustand vorliegt. Für alle drei Proben zeigt sich ein gleichmäßiger Anstieg der Signalintensität mit steigender Temperatur. Dies bedeutet, dass die Mobilität der Wassermoleküle mit steigender Temperatur kontinuierlich zunimmt, was einem Schmelzen von Wasser in den Poren entspricht. Das gemessene NMR-Signal des flüssigen Wassers kann auf der Grundlage eines von Overlopp und Van Greven eingeführten Modells analysiert werden<sup>[Over'93]</sup>. Ausgehend von einer logarithmischen Verteilung der Bewegungskorrelationszeit der Moleküle  $P(\tau)$ , gilt:

$$P(\tau)d\tau = \frac{1}{B\sqrt{\pi}} \exp\left(\frac{-Z^2}{B^2}\right) \quad (Gl.41)$$

$$\text{mit } Z = \ln\left(\frac{\tau}{\tau'}\right) \quad (Gl.42)$$

wobei  $B$  die Signalbreite und  $\tau'$  die Mitte der Signalverbreiterung charakterisiert. Die Intensität des NMR-Signal als Funktion der Temperatur ergibt sich dann nach:

$$I(T) = I_0 \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[ \frac{1}{\sqrt{2}\Delta} \left( \frac{1}{T_c} - \frac{1}{T} \right) \right] \right\} \quad (Gl.43)$$

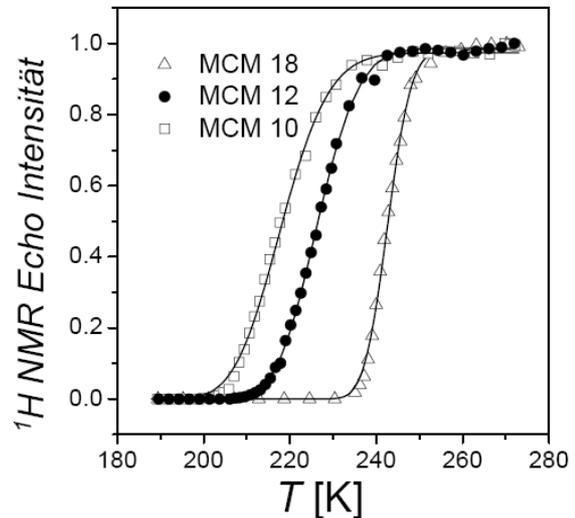
mit  $I_0$  als Ausgangsintensität,  $T_c$  als Temperatur,  $\Delta$  beschreibt die Breite der Schmelztemperaturkurve und  $\operatorname{erf}(x)$  ist die Gauss'sche Fehlerfunktion:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^x \exp(-u^2) du \quad (Gl.44)$$

Die in Abbildung 26 gezeigten experimentellen Ergebnisse wurden mit Gleichung 43 gefittet (durchgezogene Linie). Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

**Tabelle 9:** Ergebnisse aus der Anpassung an die experimentellen  $^1\text{H}$ -NMR-Daten für das Schmelzen von Wasser in den Poren von MCM-41

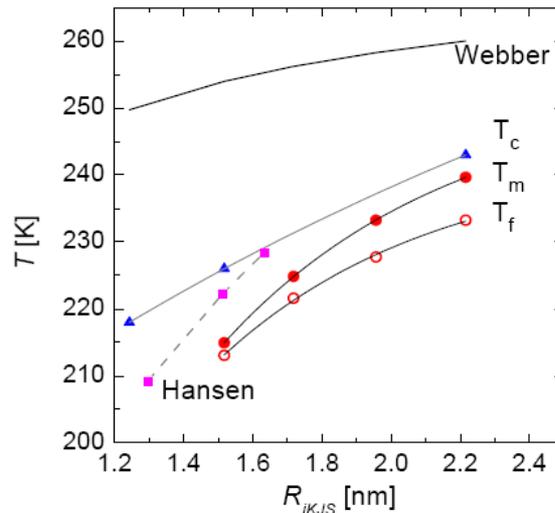
Probe	$T_c / \text{K}$	$\Delta / 10^{-5} \text{K}^{-1}$
MCM <sub>10</sub>	$218 \pm 1$	$(18.3 \pm 0.3)$
MCM <sub>12</sub>	$226 \pm 1$	$(14.7 \pm 0.2)$
MCM <sub>18</sub>	$243 \pm 1$	$(7.3 \pm 0.1)$



**Abb. 26:** Ergebnisse der  $^1\text{H}$ -NMR von  $\text{H}_2\text{O}$  in den Poren von MCM-41

Wie in Abbildung 26 zu erkennen ist, steigt die  $^1\text{H}$ -NMR-Echo-Intensität für die Probe mit größtem Porenradius (MCM<sub>18</sub>) am steilsten, während sich der Anstieg der Probe mit kleinstem Porenradius (MCM<sub>10</sub>) über einen weiteren Temperaturbereich erstreckt und damit einen weniger steilen Anstieg aufweist. Die Breite der Umwandlungskurve aus dem NMR-Experiment  $\Delta$  steigt somit mit sinkendem Porenradius an. Diese Zunahme ist allerdings wesentlich stärker ausgeprägt, als die entsprechende Zunahme der Peakbreite  $\delta T$  der DSC-Experimente (Abb.22).

Prinzipiell kann festgehalten werden, dass in allen drei MCM-41 Proben mit der NMR Spektroskopie eine Übergang beobachtet wird. Dies gilt auch für die MCM-41 Probe mit dem kleinsten Porenradius, für die wir mit Hilfe der DSC-Messungen keinen Schmelzpeak gefunden haben. Abbildung 27 vergleicht die experimentellen Ergebnisse aus der  $^1\text{H}$ -NMR Relaxometrie mit den Ergebnissen aus den DSC-Messungen.



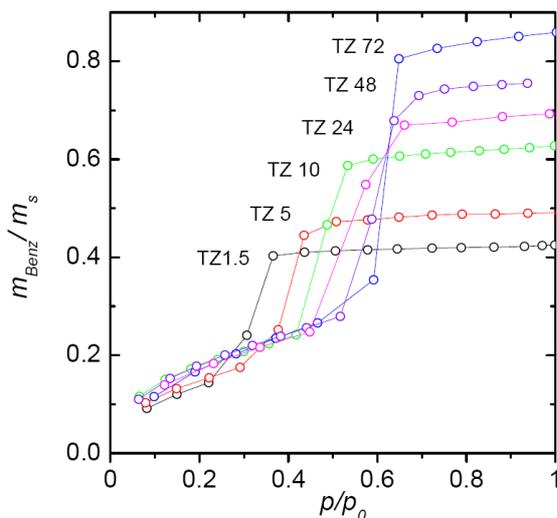
**Abb. 27:** Vergleich der experimentell bestimmten Phasenübergangstemperaturen von Wasser in MCM-41 ( $T_f$  = Gefriertemperatur aus DSC,  $T_m$  = Schmelztemperatur aus DSC,  $T_c$  = Schmelztemperatur aus NMR und Vergleich mit Literatur <sup>[Webb'04, Hans'96/97]</sup> )

Wie der Vergleich der experimentellen Daten aus NMR und DSC zeigt, liegen die mit der NMR-Relaxometrie bestimmten Übergangstemperaturen für alle drei untersuchten Proben höher, als bei der DSC-Messung. Eine mögliche Erklärung für dieses zunächst überraschende Ergebnis könnte mit der nicht-frierenden Schicht an den Porenwänden des MCM-41 Materials zusammenhängen. Der Anteil dieses Wassers am Gesamtvolumen Wasser in den Poren ist vergleichsweise groß. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Moleküle von Wasser an den Porenwänden auch bei vergleichsweise hohen Temperaturen, d.h. über dem Schmelzpunkt von Wasser in den Poren, eine recht geringe Mobilität aufweisen. Damit ergeben sich für die NMR-Messung, d.h. einer Messmethode, die über sämtliche Protonen in den MCM-41 Proben gemittelt die Mobilität der Moleküle detektiert, höhere Übergangstemperaturen.

## 4.2 Benzol in SBA-15 und MCM-41

### 4.2.1 Adsorptionsisothermen von Benzol in SBA-15

Die Untersuchung des fest/flüssig Phasenübergangs von Benzol in begrenzten Geometrien erfolgte hauptsächlich in den in Abschnitt 3.2. beschriebenen SBA-15 Materialien verschiedener Porenweiten, die durch die Variation der hydrothermalen Nachbehandlungszeit bei der Synthese der Materialien hergestellt wurden (Tabelle 4). Zusätzlich wurden zwei MCM-41 Materialien (MCM<sub>18</sub> und MCM<sub>16</sub>) in diese Untersuchung einbezogen. Die mit Hilfe der Mikrowaage gravimetrisch bestimmten Adsorptionsisothermen von Benzol in den SBA-15 Proben sind in Abbildung 28 dargestellt. Im Bereich der Porenkondensation ist nur der Desorptionsast dargestellt. Aus den Plateauwerten der Isothermen kann die Masse von adsorbiertem Benzol bei vollständiger Auffüllung der Poren bestimmt werden. Über die Dichte von flüssigem Benzol ( $\rho_l = 0.88 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) ergibt sich das spezifische adsorbierte Volumen  $V_{\text{Benzol}}/m_s$ . Die Bestimmung erfolgte bei einem Relativdruck  $p/p_0 = 0.915$ . Für die Materialien mit Temperzeiten  $\geq 10$  Stunden liegt das für Benzol zugängliche Volumen um  $(7.5 \pm 1.5) \%$  niedriger als das Porenvolumen laut Stickstoffadsorption. Bei den nur kurz getemperten Proben ist diese Abweichung (*Abw.*) größer (10% bei TZ 1.5 und 15% bei TZ 5). Ähnlich wie bei der Adsorption von Wasser in den MCM-41 Materialien sind die mit Benzol ermittelten Porenvolumina also kleiner als die entsprechenden Werte der Stickstoffadsorption.



**Abb. 28:** Desorptionsisothermen von Benzol in SBA-15 (Variation Temperzeit), bestimmt mittels Ultramikrowaage

**Tabelle 10:** Ergebnisse der Mikrowaagenmessung für das adsorbierte Volumen Benzol in SBA-15

Probe/ Temperzeit	$D_{iKJS}$ nm	$v_p$ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$V_{\text{Benzol}}/m_s$ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	<i>Abw.</i> %
TZ 1.5	6.45	0.534	0.48	10.1
TZ 5	7.07	0.664	0.56	15.7
TZ 10	7.95	0.759	0.70	7.8
TZ 24	8.36	0.841	0.78	7.3
TZ 48	8.49	0.906	0.85	6.2
TZ 72	8.94	1.065	0.97	8.9

In Tabelle 11 sind die für die Datenanalyse wichtigen Daten für Benzol in den sechs SBA-15 Materialien zusammengefasst.

**Tabelle 11:** *Eigenschaften von Benzol*

		<b>Benzol</b>
Schmelztemperatur	$T_0 / K$	278.65
Dichte der Flüssigkeit (@ 293K)	$\rho_l / cm^3 g^{-1}$	0.88
Schmelzenthalpie	$\Delta h_b / kJ mol^{-1}$	9.87
Molvolumen der Flüssigkeit (@ $T_0$ )	$v_l / cm^3 mol^{-1}$	87.4
Grenzflächenspannung fest/flüssig	$\gamma_{sl} / mJ m^{-2}$	20
Gibbs-Thomson- Konstante	$K_{GT} / K nm$	100

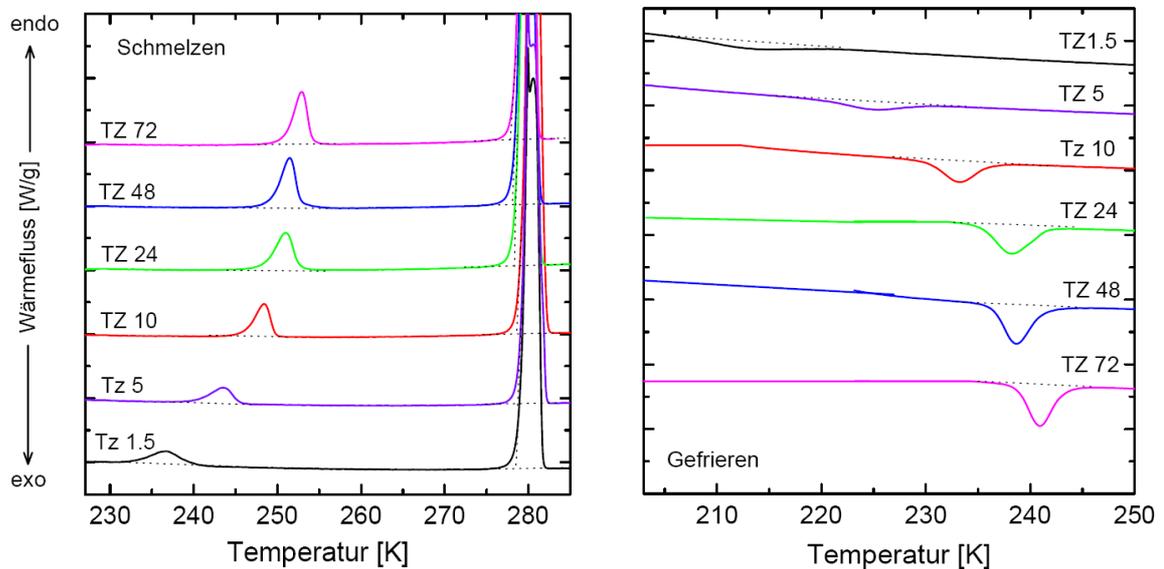
#### 4.2.2 Experimentelle Durchführung der DSC-Messung

Die Untersuchung des Schmelzverhaltens von Benzol in einer Reihe von SBA-15 und MCM-41 Proben erfolgte in einem DSC-Gerät der Firma Perkin-Elmer, Modell DSC7. Das Gerät ist mit einem separaten Tank für flüssigen Stickstoff ausgestattet, der es ermöglicht, die Messzelle auf bis zu 150K zu kühlen. Die Kalibrierung für den relevanten Temperaturbereich erfolgte mit Quecksilber und Cyclohexan und wurde anhand von Referenzsubstanzen getestet. Für einen Messzyklus wurden 2-3mg der lufttrockenen Silikaprobe in Aluminiumtiegel eingewogen und anschließend ein Überschuss an Benzol (ca. 10mg) dazu gegeben. Nachdem der Tiegel hermetisch verschlossen wurde, konnte er in den Probenkopf eingeführt werden und die Messung gestartet werden. Die Heizrate der Messungen betrug bei allen Experimenten 3K/min. Zur Analyse der Rohdaten diente die vom Hersteller bereitgestellte Software *PYRIS*.

#### 4.2.3 Ergebnisse und Analyse der DSC-Messungen für Benzol

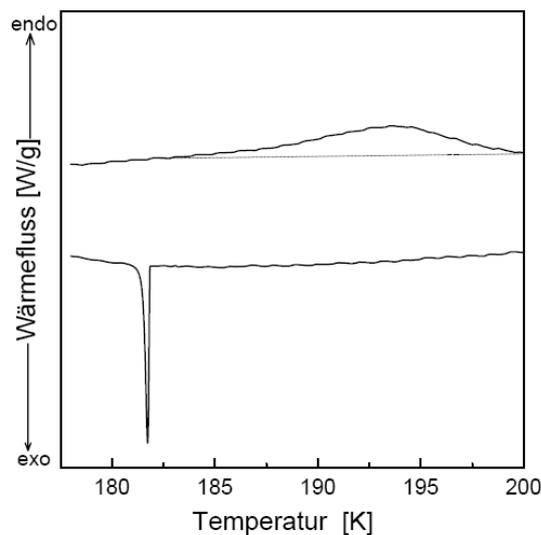
DSC-Messungen zur Untersuchung von Schmelzen und Gefrieren von Benzol in den Poren von SBA-15 und zwei weitporigen MCM-41 Material (MCM<sub>16</sub> und MCM<sub>18</sub>) wurden anhand von Heiz- und Gefrierzyklen in einem Temperaturbereich von 293K bis 205K durchgeführt. Die Heizrate betrug hier 3K/min. Die resultierenden Thermogramme sind in Abbildung 29 für die SBA-15 Proben, bzw. in Abbildung 30 für das weitestporige MCM-41 Material abgebildet. Für das Schmelzen von Benzol in den Poren von SBA-15

sind neben den exothermen Schmelzpeaks zwischen 230K bis 255K auch die Bulkschmelzpeaks gezeigt. Diese Peaks resultieren aus dem Überschuss an eingewogenem Benzol und dienen als innerer Standard für die Bestimmung der Schmelz- und Gefrierpunktniedrigung. Aus dem Peak-Onset des Bulkschmelzpeaks aller gemessenen Proben ergibt sich als Mittelwert ein Schmelzpunkt von Benzol von  $T_0 = 278.9 \pm 0.3K$ , der mit dem Literaturwert übereinstimmt. Die Schmelz- und Gefrierpeaks von Benzol in den Poren sind zu kleineren Temperaturen verschoben, die Peakbreite nimmt auch hier mit abnehmender Porenweite zu. Deutlich zu erkennen ist außerdem ein Hystereseeffekt beim Phasenübergang in den Poren. Je größer der Porenradius, desto kleiner ist die Hysterese zwischen Schmelz- und Gefrierpeaks.



**Abb. 29:** DSC-Messungen von Benzol in den Poren von sechs SBA-15 Materialien: Schmelzpeaks (links) und Gefrierpeaks (rechts)

Für Benzol in den MCM-41 Materialien konnten nur für das weitestporige Material (MCM<sub>18</sub>) reproduzierbare DSC-Peaks gefunden werden. Das Thermogramm in Abbildung 30 zeigt beim Erwärmen einen endothermen, breit gezogenen Peak mit einem Maximum bei  $195 \pm 1K$ , beim Abkühlen einen exothermen Peak mit scharfem Onset bei  $180 \pm 1K$ .



**Abb. 30:** DSC-Messungen von Benzol in den Poren von  $MCM_{18}$ : Schmelzpeak (oben) und Gefrierpeak (unten)

Der endotherme Peak entspricht dem Porenschmelzen von Benzol, der scharfe exotherme Peak lässt auf ein unterkühltes Gefrieren von Benzol in den Poren schließen. Es ist bekannt [Schr'02], dass unterkühltes Gefrieren in den Poren auftritt, wenn die Poren nur teilweise gefüllt sind, so dass das Fluid im Poreninneren nicht im direkten Kontakt mit dem Bulkfluid außerhalb der Poren steht.

Da auch bei diesen Messungen gefunden wurde, dass die Peakbreite der Schmelz- und Gefrierpeaks mit abnehmender Porenweite systematisch zunimmt, wurde in Analogie zu der Datenauswertung von Wasser in den Poren von MCM-41 die Schmelz- und Gefrierpointemperaturen von Benzol in den Poren nicht aus der Onsettemperatur  $T_{ons}$ , sondern dem Peakmaximum  $T_{max}$  bestimmt. Ebenso wurde die Schmelz- und Gefrierpunktniedrigung  $\Delta T$  als Differenz von Onsetpunkt des Bulkschmelzpeaks und dem Peakmaximum des Schmelz- bzw. Gefrierpeaks in den Poren definiert. Innerhalb der SBA-15 Serie wurde außerdem die Hysteresebreite  $\Delta T_H = T_m - T_f$  zwischen Schmelz- und Gefrierpunkt des Benzols in den Poren bestimmt. Anders als bei den Ergebnissen zur Untersuchung von Wasser in den Poren von MCM-41 ergibt sich für die SBA-15 Materialien eine Zunahme der Hysteresebreite mit sinkendem Porenradius. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tabelle 12 zusammen gefasst.

**Tabelle 12:** Ergebnisse aus den DSC-Messungen von Benzol in mesoporösem Silika

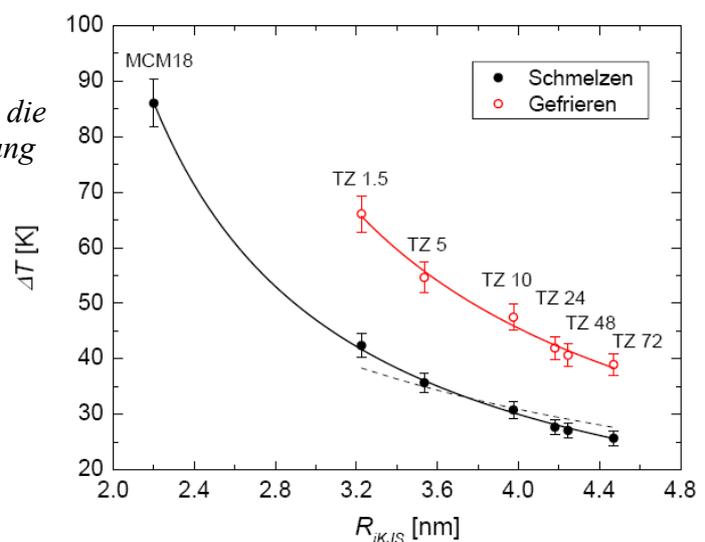
Probe	$R_{iKJS}$ nm	$T_m$ K	$T_f$ K	$\Delta T_m$ K	$\Delta T_f$ K	$\Delta T_H$ K	$\Delta h$ J/g
MCM <sub>18</sub>	2.20	193.7	-	86.0	-	-	-
SBA-15(TZ 1.5)	3.23	236.7	213.8	42.4	66.1	23.7	32.5
SBA-15 (TZ 5)	3.54	243.5	225.3	35.7	54.7	19.0	37.0
SBA-15 (TZ 10)	3.98	248.4	233.2	30.8	47.5	16.7	43.9
SBA-15 (TZ 24)	4.18	251.0	238.2	27.7	41.9	14.2	43.5
SBA-15 (TZ 48)	4.25	251.5	238.7	27.1	40.7	13.6	45.3
SBA-15 (TZ 72)	4.47	252.9	240.9	25.7	39.0	13.3	47.2

Die Werte der Schmelz- und Gefrierpunkterniedrigung,  $\Delta T_m$  und  $\Delta T_f$  können auch für diese Systeme durch die modifizierte Gibb-Thomson-Gleichung beschrieben werden. Abbildung 31 zeigt die Anpassung von Gleichung 36 an die experimentellen Daten. Da für das MCM-41 Material ein unterkühltes Gefrieren des Porenfluids gefunden wurde, wurde diese Probe nicht mit in die Auswertung des Porengefrierens einbezogen. Für das Porenschmelzen fügt sich der Wert für die MCM-41 Probe gut in die Anpassung ein. Es zeigt sich also, dass sich die Schmelztemperaturen sehr gut durch die modifizierte Gibbs-Thomson-Gleichung beschreiben lassen, nicht nur innerhalb der Serie von SBA-15 Proben, sondern auch bei Einbeziehung des MCM-41 Materials. Die Ergebnisse dieser Anpassung sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

**Tabelle 13:** Anpassung für Benzol an die modifizierte Gibbs-Thomson-Gleichung

Datensatz	Parameter	
Schmelzen (SBA-15 + MCM-41)	$K_m / K$	$82.9 \pm 3$
	$t_m / nm$	$1.24 \pm 0.1$
Gefrieren (nur SBA-15)	$K_f / K$	$114.9 \pm 6$
	$t_f / nm$	$1.48 \pm 0.1$
Schmelzen * (nur SBA-15)	$K^* / K$	$146 \pm 13$

\* erzwungene Anpassung an Gibbs-Thomson Gleichung mit  $t = 0$



**Abb. 31:** Schmelz- und Gefriertemperaturerniedrigung von Benzol in den Poren von mesoporösem Silika

Neben der Anpassung der modifizierten Gibbs-Thomson-Gleichung zeigt Abbildung 30 auch eine erzwungene Anpassung der Porenschmelzdaten von Benzol in den SBA-15 Materialien durch die originale Gibbs-Thomson-Gleichung (Gl.11). Wie zu erkennen ist, werden die experimentellen Daten selbst in der Serie der SBA-15 Materialien schlecht wiedergegeben, der Datenpunkt für Benzol in MCM<sub>18</sub> kann durch diese Beziehung überhaupt nicht erfasst werden. Die Gibbs-Thomson-Konstante von Benzol beträgt  $K_{GT} \cong 100\text{Knm}$ . Sie ergibt sich aus dessen thermodynamischen Größen (Gl.12) mit der Schmelztemperatur  $T_0 = 278.7\text{K}$ , der Schmelzenthalpie der Bulksubstanz  $\Delta h_b = 9.87\text{kJ/mol}$ , dem molaren Volumen  $v_l = 88.9\text{cm}^3/\text{mol}$  und einer berechneten Größe für die fest/flüssig Grenzflächenspannung  $\gamma_{sl} = (20 \pm 2)\text{mJ/m}^2$  [Jach'90, BroG'86]. Vergleicht man die durch die Anpassung erhaltenen Parameter  $K_m = 83\text{Knm}$  und  $K^* = 146\text{Knm}$  (siehe Tabelle 13) mit der Gibbs-Thomson-Konstante  $K_{GT}$ , so ergibt sich für die modifizierte Gleichung eine relativ gute Übereinstimmung.

Der aus der Anpassung der modifizierten Gibbs-Thomson-Gleichung an die Schmelzdaten erhaltene Wert des Parameters  $t_m$  kann ebenfalls, wie im Fall von Wasser, als Dicke einer nicht-frierenden Benzolschicht an den Porenwänden der Silikamaterialien interpretiert werden. In Anbetracht der strukturellen Unterschiede zwischen den MCM-41 und den SBA-15 Materialien [KruJa'00, Ryoo'01] ist diese Interpretation hier weniger plausibel. SBA-15 Materialien weisen im Gegensatz zu den MCM-41 Materialien ein hohe Oberflächenrauigkeit der Poren (Corona) auf. Dieser Punkt wird bei der Auswertung der Schmelzenthalpien von Benzol in den Poren der Silikamaterialien noch einmal aufgegriffen und diskutiert.

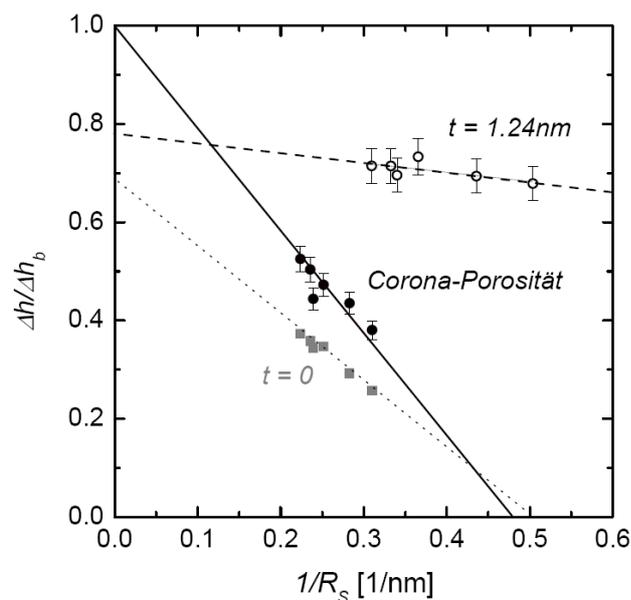
Die molaren Schmelzenthalpien  $\Delta h$  von Benzol in den Poren von SBA-15 sind ebenfalls in Tabelle 12 angegeben. Die Ergebnisse der MCM-41 Probe sind aus dieser Auswertung ausgeschlossen, da in diesem Fall von nicht vollständig gefüllten Poren ausgegangen wird. Dem entsprechend wäre die ermittelte Porenschmelzenthalpie zu klein.

Die Bestimmung der molaren Schmelzenthalpie  $\Delta h$  erfolgte mit der Beziehung  $\Delta h = \Delta H / (n_p - n_{nf})$ , analog der Auswertung der Enthalpiedaten von Wasser in den Poren von MCM-41. Die aus dem Integral des Porenschmelzpeaks bestimmte Schmelzenthalpie  $\Delta H$  wurde auf den Anteil an Benzol in den Poren  $(n_p - n_{nf})$  normiert, von dem angenommen wird, dass er am Schmelzprozess teilnimmt. Die Stoffmenge Benzol in den Poren  $n_p$  ergibt sich aus dem durch die Stickstoffsorption bekannten Porenvolumen  $v_p$  und

der Dichte  $\rho_l$  Benzols, von der angenommen wird, dass sie der Bulkdichte entspricht. In Abbildung 32 sind die Ergebnisse der Auswertung der Schmelzenthalpie von Benzol in den Poren zusammengefasst, wie sie sich aus den verschiedenen Annahmen über die Menge an nicht-frierendem Benzol ergeben. Die Porenschmelzenthalpie ist dabei in Einheiten der Bulkschmelzenthalpie von Benzol ( $\Delta h_b = 9.87 \text{ kJ/mol}$ ) angegeben und gegen den inversen Porenradius  $1/R_{iKJS}$  aufgetragen. Die Auswertung erfolgte unter drei verschiedenen Annahmen:

a) Im einfachsten Fall wird davon ausgegangen, dass das gesamte Volumen Benzol in den Poren am Schmelzprozess beteiligt ist ( $t = 0$ ). In diesem Fall entspricht der Core-Radius  $R_s$  dem Porenradius, wobei hier wieder  $R_{iKJS}$  Porenweiten benutzt werden. Die molaren Schmelzenthalpien  $\Delta h$  von Benzol bestimmt sich dann nach der obigen Beziehung, wobei die Stoffmenge an nicht-frierendem Benzol  $n_{nf} = 0$  ist. Wie aus Abbildung 32 zu sehen ist, ergeben sich mit dieser Festlegung sehr niedrige Werte von  $\Delta h / \Delta h_b$ . Die Daten ergeben zwar eine lineare Abhängigkeit vom inversen Porenradius, doch liefert die Extrapolation dieser Geraden nach  $1/R_s = 0$  nicht die Bulkschmelzenthalpie von Benzol.

Annahme b) geht von einer nicht-frierenden Schicht von Benzol an den Porenwänden von SBA-15 aus, wie sie sich aus der modifizierten Gibbs-Thomson-Gleichung ergibt ( $t = 1.24 \text{ nm}$ ). Bestimmt man die Menge an Benzol, die sich aus der Subtraktion der Menge an Benzol an der Porenwand  $n_{nf}$  von der Gesamtmenge Benzol in den Poren  $n_p$  ergibt, so



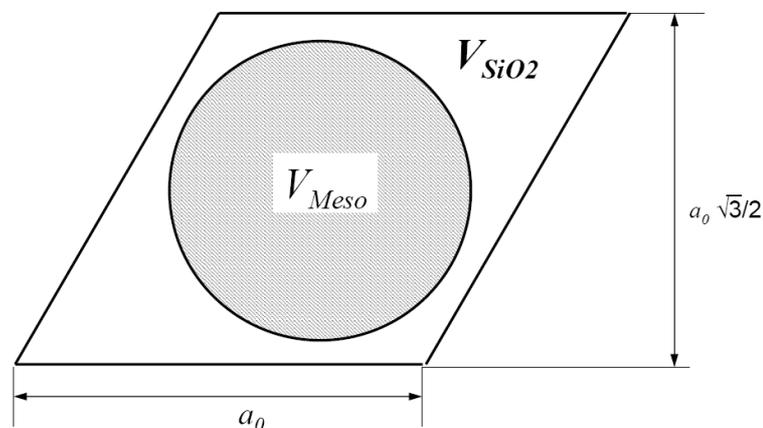
**Abb. 32:** Auswertung der Schmelzenthalpie von Benzol in den Poren der SBA-15 Materialien (siehe Text)

erhält man die Menge an Benzol im Poreninneren, entsprechend dem Porenradius im Poreninneren ( $R_s = R - t$ ), welche an der Phasenumwandlung fest/flüssig Anteil hat. Es gilt:

$$n_p - n_f = v_p \cdot \rho_l \cdot (1 - t/R)^2. \quad (\text{Gl.45})$$

Der Parameter  $t$  entspricht dem aus der Anpassung der Schmelzpunktniedrigung von Benzol in den Poren von SBA-15 an die modifizierte Gibbs-Thomson-Gleichung bestimmten Parameter  $t_m$  (Tabelle 13), der in diesem Fall als nicht-frierende Schicht an den Porenwänden interpretiert wird. Trägt man die um den Anteil nicht-frierenden Benzols korrigierte, normierte Schmelzenthalpie gegen den Core-Radius auf (mit  $R_s = R_{iKJS} - 1.24nm$ ), findet man ebenfalls eine lineare Abhängigkeit der Schmelzenthalpie vom Porenradius. Aber auch in diesem Fall liefert die Extrapolation dieser Abhängigkeit zu großen Porenradien ( $1/R$  gegen Null) nicht die Bulk-Schmelzenthalpie sondern einen Wert  $\Delta h / \Delta h_b \approx 0.8$ .

Annahme **c**) berücksichtigt die strukturellen Besonderheit von SBA-15, gegenüber der MCM-41 Materialien. Es wird davon ausgegangen, dass die Porenwände des SBA-15 Materials eine Oberflächenrauigkeit aufweisen, die auch als mikroporöse Corona interpretiert werden kann. Imp  rator-Clerc et al. <sup>[Imp'00]</sup> fanden, dass es einen Zusammenhang zwischen der Dauer der hydrothermalen Nachbehandlung bei der Synthese von SBA-15 Materialien und der Dicke der mikroporösen Corona in der Matrix nach der Kalzinierung gibt. Je l  nger die die Dauer der hydrothermalen Nachbehandlung, desto weniger Mikroporosit  t weisen die Materialien auf. Der Anteil an nicht-frierendem Benzol in den SBA-15 Proben wurde unter der Annahme ermittelt, dass Benzol in der mikroporösen



**Abb.33:** Elementarzelle von SBA-15, das Volumen der Elementarzelle betr  gt  $V_{Ez} = \sqrt{3} \cdot a_0^2 / 2$ , mit  $a_0 =$  Gitterparameter; das Mesoporenvolumen ist  $V_{Meso} = \pi \cdot R^2$ , das Silikamatrixvolumen  $V_{SiO_2}$  ergibt sich aus der Differenz

Matrix nicht am Schmelzprozess teilnimmt. In diesem Fall lässt sich der Anteil an nicht-frierendem Benzol  $n_{nf}$  über den Anteil des Mikroporenvolumens in der Silikamatrix einer Elementarzelle ( $V_{pM}/V_{SiO_2}$ ) bestimmen (siehe Tabelle 14 und Abbildung 33). Das Mikroporenvolumen der Silikamatrix  $V_{pM} = P_M \cdot V_{SiO_2}$ , bzw. die Porosität der Matrix  $P_M$  einer Elementarzelle pro Einheitslänge wurde wie folgt bestimmt:

$$P_M = \frac{\rho_{SiO_2} \cdot v_p - V_{Meso}/V_{SiO_2}}{\rho_{SiO_2} \cdot v_p + 1}, \quad (Gl.46)$$

wobei  $V_{Meso}$  dem Mesporenvolumen pro Einheitslänge der Elementarzelle entspricht,  $V_{SiO_2}$  ist das Volumen der Silikamatrix pro Einheitslänge der Elementarzelle,  $v_p$  das aus der Stickstoffsorption bestimmte Porenvolumen der SBA-15 Materialien und die Dichte von Silika beträgt  $\rho_{SiO_2} = 2.17 \text{ g/cm}^3$ .

**Tabelle 14:** Bestimmung der Matrix-Porosität und des Mikroporenvolumens für die Korrektur der Schmelzenthalpien von Benzol in den Mesoporen von SBA-15

Probe	$R_{iKJS}$ nm	$v_p$ cm <sup>3</sup> /g	$a_0$ nm	$V_{Ez}$ nm <sup>3</sup>	$V_{Meso}$ nm <sup>3</sup>	$V_{SiO_2}$ nm <sup>3</sup>	$V_{pM}$ nm <sup>3</sup>	$P_M$	$V_{pM}/V_{SiO_2}$
(TZ 1.5)	3.23	0.534	10.20	90.10	32.67	57.43	15.69	0.27	0.32
(TZ 5)	3.54	0.664	10.69	98.97	39.26	59.71	19.16	0.32	0.33
(TZ 10)	3.98	0.759	11.20	108.63	49.64	59.00	17.96	0.30	0.27
(TZ 24)	4.18	0.841	11.25	109.61	54.89	54.72	15.92	0.29	0.22
(TZ 48)	4.25	0.906	11.78	120.18	56.61	63.57	23.05	0.36	0.29
(TZ 72)	4.47	1.065	12.09	126.59	62.77	63.81	25.58	0.40	0.29

Trägt man die so korrigierte Schmelzenthalpie gegen den inversen Porenradius auf ( $1/R_s = 1/R_{iKJS}$ ) so erhält man innerhalb der Genauigkeit der Bestimmung einen linearen Abfall der Schmelzenthalpie mit sinkendem Porenradius gemäß der Beziehung:

$$\frac{\Delta h}{\Delta h_b} = 1 - \frac{\dot{a}}{R_s}. \quad (Gl.47)$$

Für den Parameter  $\dot{a}$  ergibt sich  $\dot{a} = 2.08 \text{ nm}$ .

Nach dieser Auswertung ergibt die Extrapolation zu großen Porenradien ein physikalisch sinnvolles Ergebnis der Schmelzenthalpie von  $\Delta h/\Delta h_b = 1$ , für kleine Poren mit einem Porenradius  $R_{iKJS} < 2.08 \text{ nm}$  findet man für die Schmelzenthalpie von Benzol  $\Delta h/\Delta h_b = 0$ .

---

## 4.2.4 Diskussion

Wie erwartet sind Schmelz- und Gefriertemperatur von Benzol in begrenzten Geometrien zu tieferen Temperaturen verschoben. Je kleiner der Porenradius, desto stärker der Effekt. Die Ergebnisse aus dieser Arbeit zeigen jedoch, dass die experimentellen Daten der Schmelzpunkterniedrigung von Benzol in den zylindrischen Poren von MCM-41 und SBA-15 nicht durch die klassische Gibbs-Thomson-Gleichung (Gl.11) erfasst werden können. Ähnlich wie bei der Auswertung in Abschnitt 4.1.3 konnten die Daten jedoch mit einer modifizierten Gibbs-Thomson-Gleichung angepasst werden.

Anders als bei den Untersuchungen mit Wasser wurden hier für die Untersuchung hauptsächlich mesoporöse SBA-15 Silikamaterialien eingesetzt. In den untersuchten MCM-41 Materialien konnte nur in der weitestporigen Probe (MCM<sub>18</sub>,  $D_{iKJS} = 4.4nm$ ) ein Porenschmelzen und ein unterkühltes Gefrieren in den Poren gefunden werden. Für die MCM<sub>16</sub> Probe ( $D_{iKJS} = 3.9nm$ ) konnte mittels DSC kein Phasenübergang von Benzol in den Poren detektiert werden, was den Ergebnissen von Xia et al.<sup>[Xia'06]</sup> entspricht. Das Auftreten einer Hysterese zwischen Schmelz- und Gefriertemperatur von Benzol in den Poren lässt auf einen Phasenübergang 1. Ordnung schließen. Ob in den Poren von MCM<sub>16</sub> ein Glasübergang stattfindet, kann anhand dieser Untersuchungen nicht beurteilt werden.

Die Anpassung der Schmelzdaten mit der modifizierte Gibbs-Thomson-Gleichung liefert die Parameter  $t = 1.24nm$  und  $K_m = 83Knm$ . Der Wert des Parameters  $K_m$  kann mit dem Wert der Gibbs-Thomson-Konstante  $K_{GT}$  verglichen werden.  $K_{GT}$  lässt sich aus thermodynamischen Daten von Benzol bei der Schmelztemperatur  $T_0$  ermitteln und beträgt  $K_{GT} = 100Knm$ . Mit dem Wert der fest/flüssig-Grenzflächenspannung ( $\gamma_{sl} = 20mJ m^{-2}$ ) ergibt sich somit eine relativ gute Übereinstimmung zwischen der experimentell bestimmten Konstante  $K_m$  und der thermodynamischen Gibbs-Thomson-Konstante  $K_{GT}$ . Die Bedeutung des Parameters  $t$  ist hier aber weniger leicht zu verstehen, als im Fall von Wasser in MCM-41. Dies liegt an dem komplexen Aufbau der Porenwand von SBA-15, die entweder als mikroporöse Corona oder als raue Porenwand aufgefasst werden kann. Da die Struktur der Porenwand stark von der hydrothermalen Nachbehandlungsdauer bei der Synthese von SBA-15 abhängt, ist davon auszugehen, dass sich die hier eingesetzten Proben nicht nur hinsichtlich des Porendurchmessers sondern auch hinsichtlich der Porosität der Corona (bzw. Rauigkeit der Porenwand) stark unterscheiden. Geht man davon aus, dass der Anteil an Benzol der sich in der mikroporösen Corona befindet, nicht

---

am Schmelzvorgang teilnimmt, so ergeben sich also für die einzelnen SBA-15 Materialien unterschiedlich große Anteile an nicht-frierendem Benzol. Wie die Analyse der Schmelzenthalpien zeigt, ergibt sich mit diesen so berechneten Mengen an nicht-frierendem Benzol eine lineare Abhängigkeit der reduzierten Schmelzenthalpie  $\Delta h/\Delta h_0$  vom inversen Porenradius  $1/R$ , deren Extrapolation zu großen Porenradien den Wert der Schmelzenthalpie der Bulksubstanz ergibt. Die Extrapolation zu kleineren Porenweiten liefert  $\Delta h = 0$  bei einem Poreradius von  $2.1\text{nm}$ . Demnach wäre für Porenweiten  $D < 4.2\text{nm}$  die Schmelzenthalpie null. Dieser Wert liegt zwischen den Porenweiten von  $\text{MCM}_{18}$  und  $\text{MCM}_{16}$ , was das Fehlen eines Schmelzpeaks für Benzol in der Probe  $\text{MCM}_{16}$  erklärt. Allerdings lässt sich nicht eindeutig entscheiden, ob Benzol in dieser Probe tatsächlich nicht mehr kristallisiert oder ob es sich um extrem ungeordnete Kristallite handelt.

---

## 5 *In-situ* Kleinwinkelröntgendiffraktionsmessungen (SAXD) zur Gasadsorption in SBA-15

### 5.1 Adsorption der untersuchten Fluide in SBA-15

Zur Untersuchung der Adsorption von Fluiden in SBA-15 (SJ18) wurden *in-situ* SAXD-Messungen am Synchrotron durchgeführt. Um über das Adsorptionsverhalten der Fluide in dem geordneten mesoporösen Silikamaterial einen ersten Anhaltspunkt zu erhalten, wurden mit Hilfe der Ultramikrowaage gravimetrisch die Adsorptionsisothermen bestimmt. Im folgenden Kapitel werden die untersuchten Fluide vorgestellt und die Ergebnisse der gravimetrischen Adsorptionsmessung gezeigt.

#### 5.1.1 Eigenschaften der Fluide

Wie bereits erwähnt fanden erste Röntgendiffraktionsmessungen an mesoporösem SBA-15 im Januar 2005 am HASYLAB in Hamburg statt. Die Wahl des Fluids fiel zu diesem Zeitpunkt auf Perfluorpentan (PFP). Die Vorteile von PFP liegen in dem hohen Dampfdruck bei Raumtemperatur ( $715\text{mbar}$  @  $25^\circ\text{C}$ ) und, bedingt durch die zwölf Fluoratome in dem Molekül, bei einer hohen Streulängendichte.

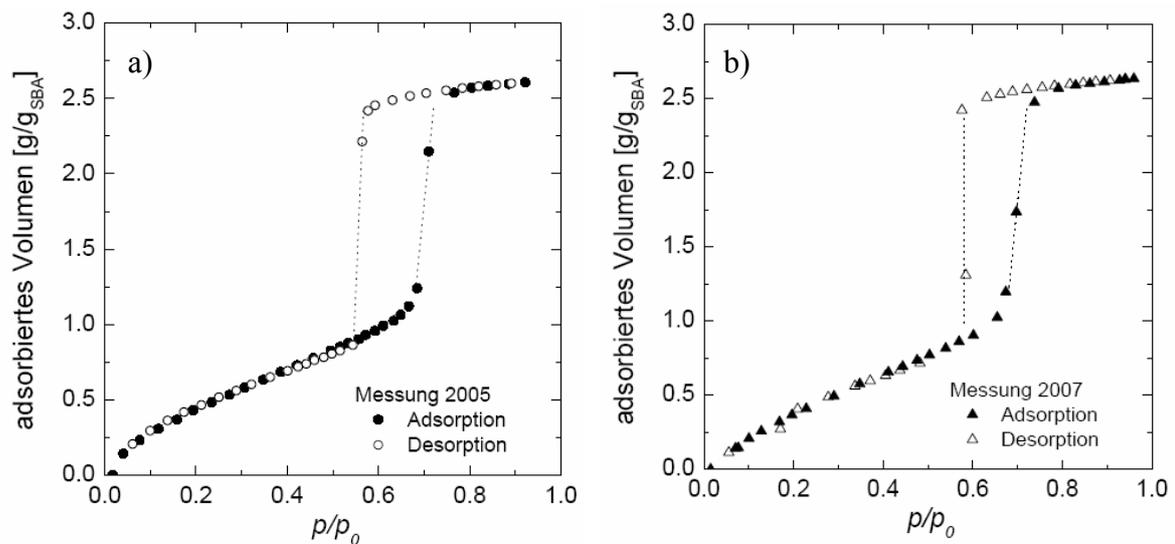
Für die späteren Messungen am Synchrotron BESSY in Berlin fiel die Wahl des Adsorptivs zur Untersuchung der Struktur und zur Porenauffüllung von SBA-15 auf Dibrommethan (DBM), da diese Substanz für Röntgenstrahlung eine fast identische Streulängendichte aufweist, wie das Silikagerüst des SBA-15 Materials ( $\rho_{\text{SiO}_2} = r_e \cdot 6.62 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ )<sup>[Mitr'95]</sup>. Das heißt, der Kontrast für Röntgenstrahlung zwischen Dibrommethan und dem Silikagerüst ist für vollständig gefülltes SBA-15 Material nahezu Null, die reduzierte Streulängendichte  $\beta = \rho_{\text{DBM}} / \rho_{\text{SiO}_2}$  damit etwa 1. Die Poren sind, sobald sie mit Dibrommethan gefüllt sind, für Röntgenstrahlung unsichtbar. Das bedeutet, dass bei einer Filmbildung von Dibrommethan an den Porenwänden des SBA-15, der Radius der Pore für Röntgenstrahlung kleiner erscheint- je dicker der Film, desto kleiner die scheinbare Porengröße. Der Vorteil des so genannten *contrast matching* überwiegt den Nachteil des relativ kleinen Dampfdrucks ( $p_0$ ) von Dibrommethan bei Raumtemperatur. Wenn mit  $60\text{mbar}$  bei Raumtemperatur gearbeitet wird, muss sicher gestellt werden, dass sich bei Gassorptionsexperimenten im Gasdosiersystem keine Undichtigkeiten und Verunreinigungen befinden. Einige Eigenschaften der Fluide sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

**Tabelle 15: Eigenschaften der untersuchten Fluide**

Fluid	$M$ g/mol	$T_{Siede}$ °C	$\rho$ g/cm <sup>-3</sup>	$p_0$ (25°C) mbar	SDL $\rho$ [10 <sup>23</sup> cm <sup>-3</sup> · r <sub>e</sub> ]	$\beta$
DBM (CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> )	173.83	97	2.497	59	6.75	1.03
PFP (C <sub>5</sub> F <sub>12</sub> )	288.03	29	1.63	715	4.67	0.72

### 5.1.2 Adsorptionsisotherme von Dibrommethan in SBA-15

Die Sorptionsisotherme von DBM in SBA-15 ist in Abbildung 34 dargestellt. Dabei werden zwei Messungen gezeigt. Die geschlossenen Symbole markieren die Adsorption von Dibrommethan in SBA-15, die offenen die Desorption. Die Wiederholung der Messung aus dem Jahr 2005 zwei Jahre später zeigt deutlich die Reproduzierbarkeit dieses Experiments.



**Abb. 34:** Adsorptionsisothermen von Dibrommethan in SBA-15 (SJ18), gemessen mit der Ultramikrowaage a) 2005 und b) 2007

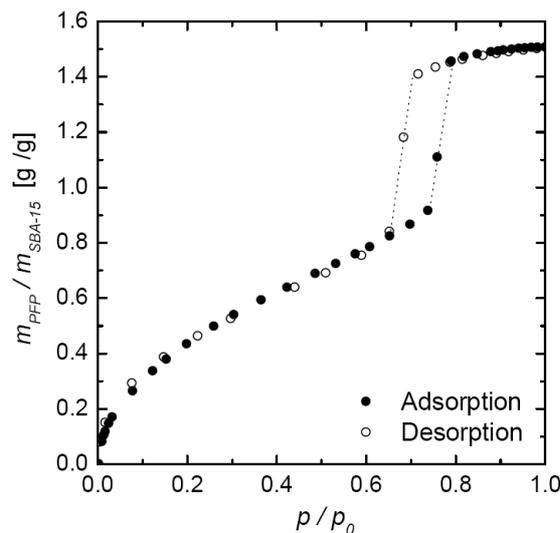
Parallel zur Bestimmung der Masse der Probe wird der Dampfdruck  $p_0$  des Adsorptivs bei gleichen Bedingungen bestimmt, so dass möglichst genau der relativ Druck  $p/p_0$  ermittelt werden kann. Die Porenkondensation von DBM in SBA-15 (SJ18) erfolgt bei einem relativen Druck von  $p/p_0 = 0.7$ . Anhand der Masse an adsorbiertem Dibrommethan pro Gramm SBA-15 zeigt sich, dass das Porenvolumen von SBA-15 nach der Porenkondensation komplett mit Dibrommethan aufgefüllt ist. Bei einem Porenvolumen von ca.  $1\text{cm}^3/\text{g}$  und einer Dichte des Adsorptivs von  $\rho = 2.5\text{g}/\text{cm}^3$  ergibt sich pro Gramm SBA-15 eine adsorbierte Masse Dibrommethan von  $m = 2.5\text{g}$ .

---

### 5.1.3 Adsorptionsisotherme von Perfluorpentan in SBA-15

Ähnliche Ergebnisse ergeben sich für die Adsorption von Perfluorpentan in SBA-15 (SJ18). Die gravimetrisch bestimmte Isotherme ist in Abbildung 35 dargestellt. Bedingt durch die geringere Dichte von PFP im Vergleich zu DBM, ergibt sich eine geringere Masse Fluid pro Gramm SBA-15 (SJ18). Bei einer Fluidichte von  $\rho = 1.63\text{g/cm}^3$  und einem Porenvolumen von ca.  $1\text{cm}^3/\text{g}$  ergibt sich eine maximale adsorbierte Masse an PFP von  $m = 1.5\text{g/cm}^3$ , was in erster Näherung zeigt, dass nach der Porenkondensation das Porenvolumen komplett mit dem Fluid gefüllt ist. Die Porenkondensation erfolgt hier bei einem relativen Druck von  $p/p_0 = 0.75$ .

Es zeigt sich, dass die Wahl des Fluids einen Einfluss auf die Form der Isothermen hat. Ursachen dafür liegen z.B. in den Unterschieden verschiedener Fluid bei Oberflächenspannung, Wechselwirkungen mit der Wand, Viskosität und anderen Faktoren.



**Abb. 35:** Adsorptionsisotherme von Perfluorpentan in SBA-15 (SJ18) gemessen mit der Ultramikrowaage

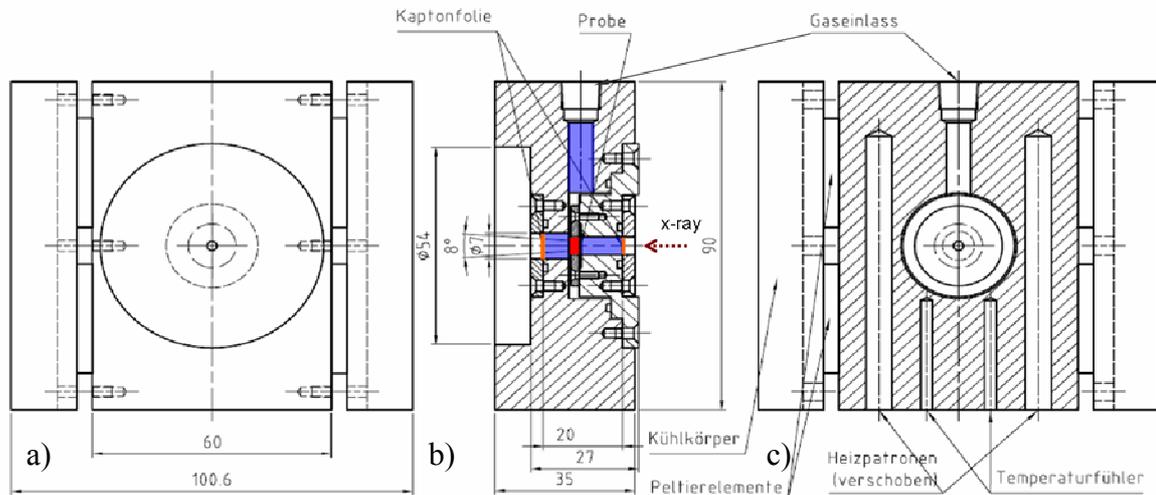
---

## 5.2 SAXD-Messungen am Synchrotron BESSY

### 5.2.1 Experimenteller Aufbau

Um ein Gasadsorptionsexperiment mit einem Synchrotronexperiment zu verbinden, wurde von uns speziell ein experimenteller Aufbau entwickelt. Ein erster Prototyp wurde im Jahre 2005 bei Synchrotronexperimenten am HASYLAB in Hamburg eingesetzt. Ziel des Experimentes war es, möglichst viele Streubilder unserer SBA-15 Probe zu machen, während *in-situ* ein Gas kontinuierlich in das Silikamaterial adsorbiert bzw. desorbiert. Dabei wurde ein Reservoir mit der Substanz, die in die Poren des SBA-15 Materials kondensiert werden sollte, über ein spezielles Dosiersystem mit der Probenzelle verbunden.

Problematisch bei diesen ersten Experimenten zeigte sich die Druckbestimmung in der Probenzelle und die Regulierung des einströmenden Gases in die Sorptionszelle. Aus diesem Grund erfolgte eine Abwandlung des experimentellen Aufbaus. Die aktuelle Version der Sorptionszelle und des Gasdosiersystems sind in den Abbildungen 36 und 37 dargestellt.



**Abb. 36:** Konstruktionszeichnung der *in-situ* Sorptionszelle  
a) Vorderfront b) Seitenansicht c) Hinterfront

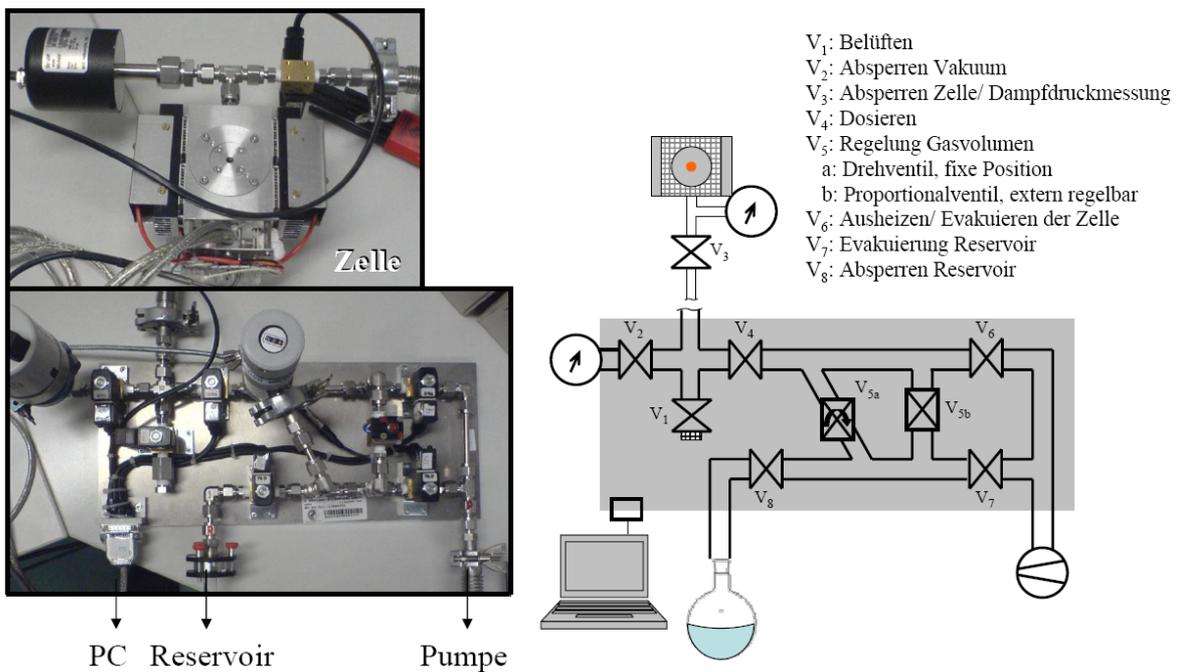
Das Gehäuse der Sorptionszelle besteht aus Aluminium. Vor Beginn eines Experimentes ist es notwendig, die Silikaprobe (in Abbildung 36 rot in der Mitte der Zelle gekennzeichnet) ausreichend auszuheizen und zu evakuieren, um definierte Anfangszustände zu haben und Fremdeinflüsse anderer Substanzen, wie z.B. durch in den Poren adsorbiertes Wasser, auszuschließen. Mit Hilfe von Heizpatronen ist es möglich, die

---

Zelle auf bis zu 100°C zu heizen. Die Temperaturregelung erfolgt über ebenfalls im Gehäuse eingelassene Temperaturfühler. Um anschließend ein rasches Runterkühlen der Zelle gewährleisten zu können, wurden Peltierelemente an den Seiten montiert, die mit einem Lüfter gekühlt werden. Die Gesamtgröße des Gehäuses beträgt 10.06cm x 9.00cm. Um einen Kontakt der Probe mit dem Adsorptiv zu gewährleisten, wurde zusätzlich in das Gehäuse ein Gaseinlass (in Abbildung 36 blau gekennzeichnet) gesetzt. Das Einsetzen der Probe in das Gehäuseinnere erfolgt mit einem austauschbaren, in das Gehäuse eingelassenen Stempel. Die Probe wird mit leichtem Druck in einen Messingring eingepresst. Dieser Ring hat ein Innendurchmesser von 1.5mm und eine Dicke von 300µm. Durch das schwache Einpressen des Silikamaterials in den Messingring erhält das Probenmaterial eine stabile Form, ohne dabei zerstört zu werden. Der Messingring wird in den Stempel, in die dafür vorgesehene Einbuchtung platziert und fixiert und der Stempel anschließend mit Vorsicht in das Messinggehäuse geschraubt. Im Gehäuseinneren steht nun die Probe mit einem Gasraum in Kontakt. Dieser Raum wird zu beiden Seiten mit einem Kaptonfenster (orange) begrenzt, um die Adsorption einer Substanz in den mesoporösen Silikamaterialien *in-situ* mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten verfolgen zu können. Kapton<sup>[Luri'07]</sup> ist ein Polyimid und wird aufgrund seiner thermischen und mechanischen Stabilität und der Tatsache, dass dieses Material keine Braggreflexe in dem von uns untersuchten  $\bar{q}$ -Bereich zeigt, als Fenstermaterial eingesetzt.

Am Gehäuseausgang der Zelle wurde bei der überarbeiteten Zelle ein Druckmessgerät montiert, um möglichst genau den Druck im Zelleninneren zu bestimmen. Die Regelung des Drucks im Inneren des Gehäuses erfolgte über ein Gasdosiersystem und den Rechner.

Über das Gasdosiersystem sind Reservoir, Pumpe, Zelle und Rechner miteinander verbunden. Mit Hilfe des Rechners und der Software *HPVee* lassen sich die einzelnen Ventile des Gasdosiersystems ansteuern und regeln. Die zweite Variante der Installation bietet die Möglichkeit, neben einer konstanten Regelung des Gasdurchflusses über ein fest montiertes Drehventil (V5a), den Gasdurchfluss während des laufenden Experiments zu variieren. Dies geschieht über ein Proportionalventil (V5b), das bei geschlossenem V5a auch dann geregelt werden kann, wenn man während des Röntgenexperiments keine Möglichkeit hat, in den Sicherheitsbereich des Speicherrings und damit zum Gasdosiersystem zu gelangen.



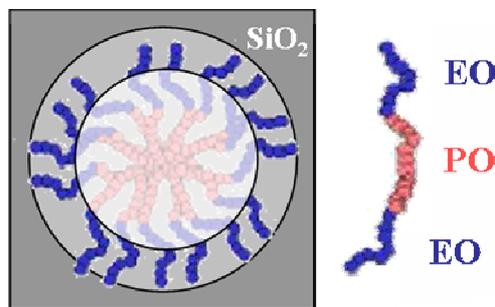
**Abb. 37:** Zelle und Dosiersystem für die in-situ Adsorption von organischen Fluiden in poröse Materialien

Wie bereits in Abschnitt 2.4.3 beschrieben, wurden die hier vorgestellten Synchrotronmessungen in Berlin Adlershof/BESSY, am  $\mu$ -Spot Strahlengang durchgeführt. Dafür wurde die Zelle fest auf eine x, y, z, Motor installiert, so dass der Röntgenstrahl problemlos durch die beiden Kaptonfenster die Zelle und damit die Probe durchläuft.

---

## 5.2.2 Untersuchte Strukturmodelle

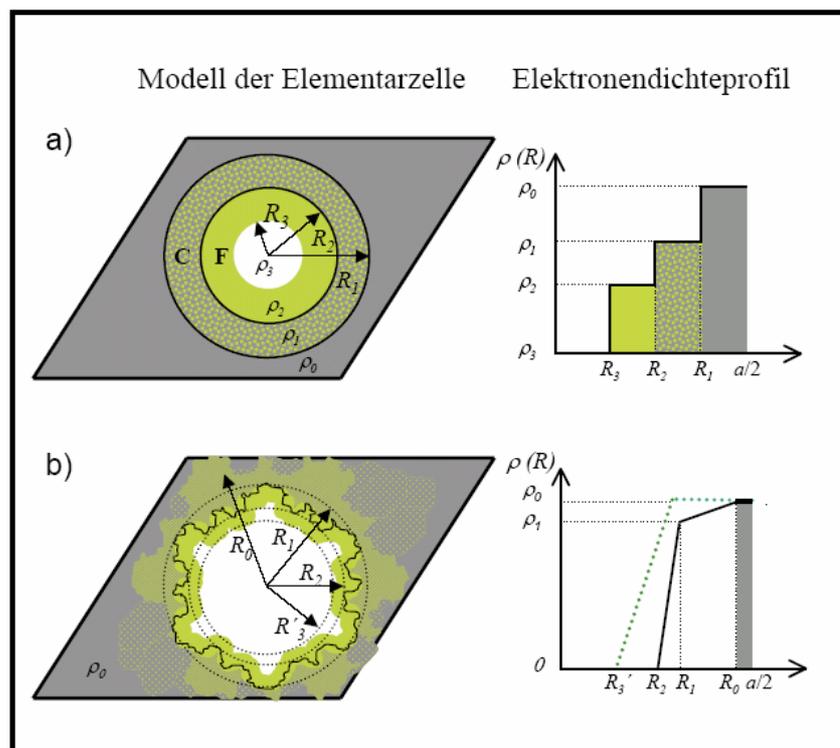
SBA-15 Silikamaterialien weisen eine zweidimensional periodische Anordnung von zylindrischen Mesoporen mit gut definierten Porenweiten auf. Wie bereits in Kapitel 2.1.2 besprochen, finden sich in der Literatur jedoch viele Hinweise darauf, dass die Struktur von SBA-15 Materialien komplexer ist, als ursprünglich angenommen <sup>[Mato'01, Ryoo'00, Hoon'02, Hof'05]</sup>. Imp rator-Clerc et al. <sup>[Imp'00]</sup> untersuchten mit Hilfe von Kleinwinkelr ntgenpulverdiffraktionsmessungen eine Reihe von SBA-15 Materialien, die mit Hilfe von verschiedenen Triblockcopolymeren hergestellt wurden. Wie schon in Kapitel 2.4 besprochen, zeigen diese Silikamaterialien aufgrund ihrer mesoskopischen Ordnung charakteristische Braggreflexe. Durch eine Analyse der integrierten Peakintensitäten auf der Basis von physikalisch plausibeln Modellen des Formfaktors, konnten diese Autoren zeigen, dass das einfache Strukturmodell eines hexagonalen Gitters von idealen zylinderförmigen Mesoporen in einer uniformen Matrix (zwei Dichteniveaus: Matrix einheitlicher Dichte und Pore) die experimentell ermittelten Röntgendaten nicht befriedigend wiedergibt. Sie vermuten eine komplexere Struktur, die sich aus den Synthesebedingungen für diese Materialien ergibt. Wie in Kapitel 2.1.2 erklärt wurde, werden bei der Synthese von SBA-15 Silikamaterialien Blockcopolymere der Form  $EO_xPO_yEO_x$  als strukturdirigierende Mittel eingesetzt. Man nimmt an, dass wegen der hydrophilen Natur der Ethylenoxidbl cke diese in die wässrige Phase hineinragen und damit bei der Polykondensation der Kieselsäure teilweise in die Matrix, so dass es nach der Kalzinierung zur Ausbildung einer mikroporösen Corona geringerer Dichte als der Matrix kommt (Abb. 38).



**Abb. 38:** Modell für die Bildung einer mikroporösen Corona aufgrund des teilweisen Einbaus von EO- Ketten in die Matrix, nach Imp rator-Clerc <sup>[Imp'00]</sup>

In dieser Arbeit wurde ein Adsorptionsexperiment mit einem Kleinwinkel-R ntgendiffraktionsexperiment mit Synchrotronstrahlung kombiniert. Um Aussagen über

die Struktur von SBA-15 und über den Mechanismus der Adsorption in den Poren dieses Materials treffen zu können, wurden zwei verschiedene Strukturmodelle erarbeitet, untersucht und miteinander verglichen. Diese Untersuchungen basieren auf der Auswertung der Integralintensitäten von bis zu zehn Braggreflexen und des Streuuntergrundes der SBA-15 Probe und der Anpassung der Integralintensitäten an passende Formfaktormodelle. In Abbildung 39 sind die beiden in dieser Arbeit benutzten Modelle und die zugehörigen Elektronendichten-Profile vergleichend dargestellt und werden im Folgenden näher beschrieben.



**Abb. 39:** Strukturmodelle und Elektronendichteprofile: a) Vier-Dichte-Niveau Modell für zylindrische Poren mit einer Corona und einem adsorbierten Film<sup>[Zick'06]</sup> b) korrodierte Porenwände mit adsorbiertem Film und zusätzlicher Mikroporosität der Silikamatrix

### 5.2.1 Vier-Dichte-Niveau Modell (Modell a)

Für die Interpretation der *in-situ* Kleinwinkelstreudaten der Adsorption von organischen Fluiden (DBM und PFP) in SBA-15 wurde zunächst das in Abbildung 39a) skizzierte Vier-Dichte-Niveau Modell zugrunde gelegt<sup>[Zick'06]</sup>. Die Silikamatrix wird dabei modelliert durch die Silikawand mit der Dichte  $\rho_0$  und eine mikroporöse Corona von verminderter, aber gleichförmiger Dichte  $\rho_1$ , die die Mesoporen umgibt. Die Coronadicke wird durch die Radien  $R_1$  und  $R_2$  bestimmt. Wird eine Substanz in das Silikamaterial

-----  
 einkondensiert, so wird diese zunächst in der mikroporösen Corona adsorbiert, wodurch die Coronadichte erhöht wird. Anschließend wird sich ein physisorbierter Film an der Mesoporenwand bilden, dessen Dicke (definiert durch den Parameter  $R_3$ ) mit steigendem Druck des organischen Fluids zunimmt, bis sich die Mesoporen beim Porenkondensationsdruck  $(p/p_0)_{Pk}$  komplett auffüllen. In dem Modell wird angenommen, dass der physisorbierte Film eine einheitliche Dichte ( $\rho_2$ ) hat und, dass diese der Bulkdicke des flüssigen Adsorptivs entspricht. In dem Modell wird ferner angenommen, dass die Mesoporen ein perfektes zweidimensional hexagonales Gitter bilden. Dadurch entsteht ein mesoskopischer Kristall, der Braggreflexe an charakteristischen Positionen erzeugt (Gl.24). Das wird mathematisch durch den Strukturfaktors  $S(q)$  beschrieben. Die Intensität der Reflexe wird durch den Formfaktor der Gitterelemente, hier also der Mesoporen beeinflusst. Ganz allgemein ergibt sich die totale Streuintensität  $I(q)$  eines Kristalls aus der Beziehung:

$$I(q) = K \cdot S(q) \cdot |A(q)|^2, \quad (\text{Gl.48})$$

mit dem Strukturfaktor  $S(q)$ , der Streuamplitude  $A(q)$  und einen Vorfaktor  $K$ . Wie bereits in Kapitel 2.4.1 beschrieben, ist der Strukturfaktor für ein perfektes Gitter gegeben durch folgende Formel:

$$S(q) = \frac{1}{q^2} \sum_{hk} M_{hk} S_{hk}(q). \quad (\text{Gl.49})$$

Die Multiplizität der Reflexe wird durch den Faktor  $M_{hk}$  berücksichtigt. Bei einem zweidimensional hexagonalen Gitter beträgt dieser Faktor für die Beugung an den Ebenen  $h0$  oder  $hh$   $M_{hk} = 6$ , für die übrigen Gitterebenen ist  $M_{hk}=12$ .  $S_{hk}$  ist eine Verteilung gemäß einer  $\delta$ - Funktion an der Position  $q_{hk}$ . Für die Streuamplitude  $A(q)$  lässt sich für eine Anzahl  $n$  von ineinander geschobenen Zylindern allgemein formulieren:

$$A(q) = \frac{\sum_{i=1}^n (\rho_i - \rho_{i-1}) \cdot R_i^2 \cdot Z(qR_i)}{\sum_{i=1}^n (\rho_i - \rho_{i-1}) \cdot R_i^2}, \quad (\text{Gl.50})$$

$$\text{mit } Z(qR_i) = \frac{2J_1(qR_i)}{(qR_i)}. \quad (\text{Gl.51})$$

Dabei ist  $\rho_i$  die Streulängendichte und  $R_i$  der Radius des  $i$ -ten Zylinders, ausgehend von dem äußersten Zylinder ( $i=1$ ).  $J_1$  ist die Besselfunktion erster Ordnung <sup>[Bron]</sup>. Für das Vier-Dichte-Niveau-Strukturmodell ergibt sich für die Streuamplitude:

$$A(q) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \cdot R_1^2 \cdot Z(qR_1) + (\rho_2 - \rho_1) \cdot R_2^2 \cdot Z(qR_2) + (\rho_3 - \rho_2) \cdot R_3^2 \cdot Z(qR_3)}{(\rho_1 - \rho_0) \cdot R_1^2 + (\rho_2 - \rho_1) \cdot R_2^2 + (\rho_3 - \rho_2) \cdot R_3^2}. \quad (\text{Gl.52})$$

-----  
 Diese Gleichung kann genutzt werden, um die Modellparameter an die experimentell bestimmten Integralintensitäten  $\tilde{Q}(q_{hk})$  durch Minimierung der Varianz  $\chi^2$  anzupassen:

$$\chi^2 = \sum_{hk} \left( \left[ \frac{\tilde{Q}(q_{hk})}{M_{hk}} \right] - [K|A(q)|^2] \right)^2 \quad (\text{Gl.53})$$

Die Auswertung der experimentellen Daten beginnt mit der Untersuchung der Streukurven des evakuierten SBA-15 Materials. In diesem Fall reduziert sich das Modell auf drei Dichteniveaus. Generell wurden die Streulängendichten der inneren Schicht auf die Streulängendichte der Silikamatrix ( $\rho_0 = \rho_{\text{Silika}} = r_e \cdot 6.52 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ ) normiert. Damit ergeben sich die reduzierten Dichten  $\alpha = \rho_1 / \rho_0$  und  $\beta = \rho_2 / \rho_0$ . Für die evakuierte Probe vereinfacht sich Gleichung 51 mit  $\rho_3 = 0$  und  $R_3 = R_2$  die Streuamplitude  $A(q)$  und es gilt:

$$A_{\text{evac}}(q) = \frac{(\alpha - 1) \cdot R_1^2 \cdot Z(qR_1) + \alpha \cdot R_2^2 \cdot Z(qR_2)}{(\alpha - 1) \cdot R_1^2 - \alpha \cdot R_2^2} \quad (\text{Gl.54})$$

Diese Beziehung enthält drei Modellparameter, nämlich  $R_1$ ,  $R_2$  und  $\alpha_{\text{evac}}$ . Mit Hilfe von Gleichung 53 lassen sie sich durch einen geeigneten Fit-Algorithmus aus den experimentellen Daten der evakuierten Probe ( $p/p_0 = 0$ ) bestimmen. Damit erhalten wir Informationen über den Porenradius ( $= R_2$ ), die Dicke der Corona ( $= R_1 - R_2$ ) und die Mikroporosität  $P_C$  der Corona ( $P_C = 1 - \alpha_{\text{evac}}$ ). Für die Anpassung der Daten bei steigenden Druck des Adsorptivs ( $p/p_0 > 0$ ), werden die zuvor ermittelten Parameter  $R_1$ ,  $R_2$  und der Parameter  $\beta$  festgehalten. Für die hier eingesetzten Fluide sind die Werte für  $\beta$  in Tabelle 15 (Abschnitt 5.1.1) zusammengefasst. Es wird dem entsprechend davon ausgegangen, dass die Dichte der Flüssigkeit in den Poren des SBA-15 Materials dem der Bulkdicke entspricht. Für die Streuamplitude ergibt sich:

$$A(q) = \frac{(\alpha - 1) \cdot R_1^2 \cdot Z(qR_1) + (\beta - \alpha) \cdot R_2^2 \cdot Z(qR_2) + \beta \cdot R_3^2 \cdot Z(qR_3)}{(\alpha - 1) \cdot R_1^2 + (\beta - \alpha) \cdot R_2^2 + \beta \cdot R_3^2} \quad (\text{Gl.55})$$

Bei der Analyse der Integralintensitäten im Bereich der Adsorption des Fluids stellen die Größen  $\alpha = \rho_1 / \rho_2$  und  $R_3$  anpassbare Parameter dar, während die Radien  $R_1$  und  $R_2$ , sowie die reduzierte Dichte des Adsorptivs  $\beta$ , im flüssigkeits-ähnlichen Film konstante gehalten werden. Man erwartet, dass der Parameter  $\alpha$  mit zunehmender Adsorption in die mikroporöse Corona ansteigt und schließlich einen Sättigungswert erreicht. Ebenso erwartet man, dass die Dicke des flüssigkeit-ähnlichen Films an den Porenwänden mit steigendem Druck zunimmt, was einem kleiner werdenden Radius  $R_3$  entspricht, bis es am Punkt der Porenkondensation zum schlagartigen Auffüllen der Poren kommt. Wenn, wie

-----  
im Fall von DBM, die Silikamatrix und der adsorbierte Film annähernd dieselbe Streulängendichte haben ( $\beta=1$ ), verschwindet in der aufgefüllten Matrix der Streukontrast zwischen Matrix und Fluid und damit sollten die Bragg-Peaks des Porengitters völlig verschwinden (*Contrast-matching*).

### 5.2.2 Modell mit kontinuierlicher abfallender Dichte der Porenwand (Modell b)

Dieses Modell orientiert sich an der Vorstellung, dass die Mesoporenwände des SBA-15 Silikamaterials eine starke Oberflächenrauigkeit aufweisen und zusätzlich Mikroporen nahezu die gesamte Silikamatrix durchziehen. Dieses Modell basiert nicht auf Dichteplateaus, sondern geht davon aus, dass die radial gemittelte Dichte der Porenwand von der Porenwand in die Pore hinein linear abnimmt. Für eine genauere Erläuterung der Parameter betrachten wir das Modell ausgehend von der Grenze der Einheitszelle (Abb.39b). Der Radius  $R_0$  definiert die Grenze zwischen einer Zone mit einheitlicher Elektronendichte  $\rho_0$ , welche der Streulängendichte von Silika im Bulkzustand ( $\rho_0 = \rho_{Silika}$ ) entspricht, und einer Zone geringerer Dichte, bedingt durch Mikroporen. Dieser Bereich weist eine leicht in Richtung auf die Pore abfallende Dichte auf und endet am Radius  $R_1$ , der die äußerste Grenze der zerklüftete Mesoporenoberfläche angibt, entsprechend dem äußeren Radius der Corona im Vier-Dichte-Niveau-Modell. Die innere Grenze der zerklüfteten Porenoberfläche (innere Grenze der Corona) wird durch den Radius  $R_2$  markiert. Die Dichte fällt vom Wert  $\rho_1$  beim Radius  $R_1$  auf den Wert null am Radius  $R_2$  linear ab. Bei der Adsorption des Fluids in den Poren ändert sich der Verlauf des Profils in der in Abbildung 39b) skizzierten Weise. Insbesondere verschiebt sich der steile Dichteabfall im Bereich der korrigierten Porenwand durch die Ausbildung des flüssigkeit-ähnlichen Films weiter nach innen. Bei hinreichend dicken Filmen sind die Wandkorruptionen durch die Flüssigkeit eingeebnet und der Dichteabfall ergibt sich allein auf Grund der Rauigkeit des Flüssigkeitsfilms an der Porenwand.

Um die Funktion  $A(q)$  berechnen zu können, muss das Integral

$$A(q) = \int \exp(i\vec{q}\vec{r}) \cdot \rho(r) d\vec{r} \quad (\text{Gl.56})$$

für jeden Bereich, begrenzt durch einen Radius, gelöst werden. Die Integration erfolgt analytisch mit Hilfe von zweidimensionalen Polarkoordinaten. In Tabelle 16 sind die Streulängendichten für die verschiedenen Bereiche aufgelistet und es gilt

$$k = \frac{\rho_0 - \rho}{R_0 - R_1} \text{ und } k_{fl} = \frac{\rho}{R_1 - R_2}.$$

**Tabelle 16:** Streulängendichte-Profil gemäß Modell b

Abstandsbereich*	$\rho(r)$
$0 \leq r \leq R_2$	0
$R_2 \leq r \leq R_1$	$\rho_0 - k_2 \cdot (R_1 - r)$
$R_1 \leq r \leq R_0$	$\rho_0 - k_1 \cdot (R_2 - r)$
$R_0 \leq r \leq a/2$	$\rho_0$

\* ausgehend vom Porenmittelpunkt

Durch die Fourier-Transformation ergibt sich aus diesem Modell der Elektronendichteverteilung  $\rho(r)$  ein Ausdruck für die Streuamplitude  $A(q)$ . Dabei handelt es sich um eine lineare Überlagerung einer hypergeometrischen Funktion  ${}_pF_q(y)$  mit den Parametern  $p = (3/2)$  und  $q = (1, 5/2)$  und einer Besselfunktion erster Ordnung  $J_1(x)$ . Es gilt:

$$A(q) = \frac{\sum_{i=0}^2 a_i \cdot Z'(qR_i) \cdot R_i^2 + \frac{b_i}{3} \cdot R_i^3 \cdot ({}_pF_q(-\frac{1}{4}q^2R_i^2))}{\sum_{i=0}^2 a_i \cdot \frac{R_i^2}{2} + b_i \cdot \frac{R_i^3}{3}}, \quad (\text{Gl.57})$$

$$\text{mit } a_i = \{\rho - kR_1 - \rho_0; kR_1 - \rho - k_{fl}R_2; k_{fl}R_2\}; \quad b_i = \{k; k_{fl} - k; k_{fl}\}$$

$$\text{und } Z'(qR_i) = \frac{J_1(qR_i)}{qR_i}. \quad (\text{Gl.58})$$

Analog zum Vier-Dichte-Niveau Strukturmodell wird die Strukturamplitude  $A(q)$  genutzt, um die Parameter des Modells an die experimentell bestimmten Integralintensitäten mit einer gewichteten quadratischen Anpassung anzupassen. Die Gewichtung der Intensitäten der einzelnen Braggreflexe wurde so gewählt, dass mit in Betracht gezogen wurde, dass der experimentelle Fehler bei kleineren Streuintensitäten prozentual größer wird. Außerdem wurde die Gewichtung auf einer logarithmischen Skala berechnet, da die Anpassung der Integral-Intensitäten auch auf einer logarithmischen Skala erfolgt. Die Varianz ergibt sich nach:

$$\chi^2 = \sum \frac{(\log a_{exp,i} - \log a_{calc,i}) a_{exp,i} \cdot n_a}{\sum a_{exp,i}}, \quad (\text{Gl.59})$$

wobei  $a_{exp,i}$  und  $a_{calc,i}$  die experimentellen, bzw. berechneten Intensitäten sind und  $n_i$  die Anzahl an Datenpunkten (Braggreflexe) ist, die in die Anpassung mit einbezogen wurden.

---

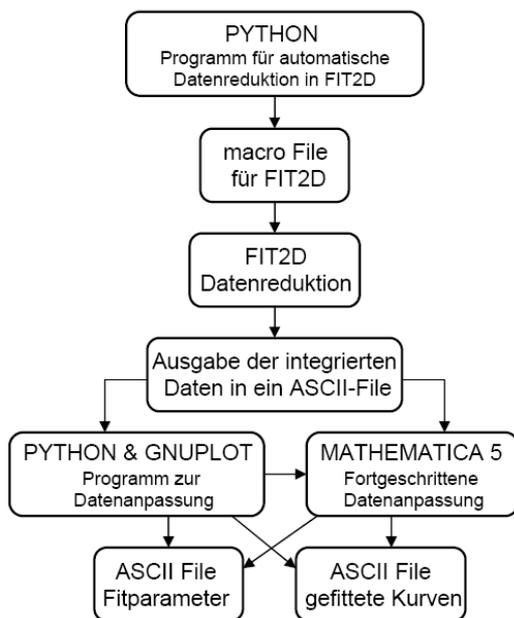
Die Auswertung der experimentellen Daten erfolgte so, dass in einem ersten Durchgang eine repräsentative Anzahl an Datenreihen angepasst wurde, um einen ersten Eindruck vom Verlauf der Anpassung zu erhalten und daraus die Parameter  $R_1$ ,  $R_2$  und  $\rho$  zu bestimmen. Die Parameter  $R_1$  und  $\rho$  sind miteinander streng korreliert. Es zeigt sich, dass die Entwicklung des Parameters  $R_1$  mit zunehmender Adsorption des Fluids in SBA-15 nahezu konstant ist und, dass sich die Dichte am Radius  $R_1$  mit steigendem Druck erhöht. Der Wert, der für  $R_1$  in einer ersten Anpassung für ausgewählte Streukurven mit möglichst kleiner Varianz ermittelt wurde, wird im Verlauf der Anpassung über die gesamte Adsorption festgehalten. Dies hat zwei Vorteile: einerseits wird der Verlauf der Dichte  $\rho$  als Funktion des Gasdrucks geglättet und andererseits reduziert sich die Zahl der anzupassenden Parameter auf die Dichte  $\rho(R_1)$  und den Radius  $R_2$  (für  $p/p_0 = 0$ ) bzw.  $\rho(R_1)$  und  $R_3$  (für  $p/p_0 > 0$ ). Der noch verbleibende unbekannte Parameter  $R_0$  wurde mit Hilfe einer Parameterstudie optimiert (minimales  $\chi^2$ ) und konstant gehalten.

---

## 5.2.3 Auswertung der ermittelten SAXD-Rohdaten

### 5.2.3.1 Vorgehensweise zur Datenreduktion

Experimente an einer Synchrotron-Strahlungsquelle führen bei der heutigen Leistung der Anlagen und Rechner zu einer Fülle von elektronischen Daten. In einem ersten Schritt gilt es, diese Daten zu sortieren und zu reduzieren. Bei einer Messzeit von einigen Tagen am Synchrotron, einer Messzeit von 1 bis 2 Minuten für ein Streubild und einer Detektorgröße von 3072 x 3072 Pixel mit einer Pixelgröße von 73 x 73  $\mu\text{m}$ , d.h. einer Größe des Streubildes von ca. 20MB, ergeben sich einige Gigabit Daten pro Messzeit. In einem ersten Schritt wurde durch optimale Auswahl des Streubildbereichs und durch Umwandlung der mccd-Bildformate in ein 16 Bit tif-Bildformat die Größe eines Bildes auf etwa 7MB reduziert. Die Datenbearbeitung erfolgte mit dem frei im Internet erhältlichen, leistungsstarken Datenreduktionsprogramm (FIT2D) der *European Synchrotron Radiation Facility* ESRF <sup>[Fid2d]</sup>. Weitere Softwareprogramme wurden im Rahmen der



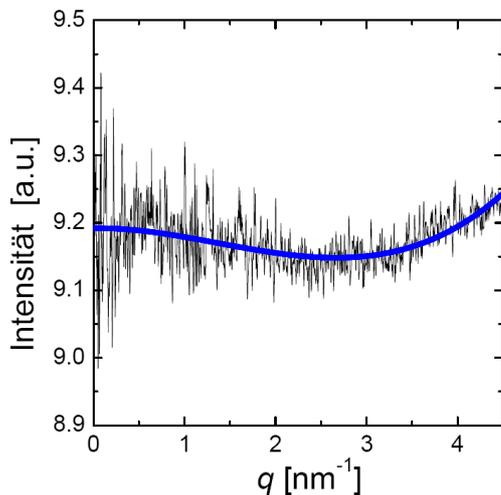
**Abb. 40:** Verlauf der Datenreduktion

Datenauswertung eingesetzt. In Abbildung 40 ist der generelle Verlauf der Datenreduktion schematisch dargestellt <sup>[GeZi'06]</sup>.

Dieser generelle Ablauf der Datenauswertung unterscheidet sich für die beiden untersuchten Modelle nicht. Lediglich die in MATHEMATICA geschriebenen Programme zur Anpassung der Formfaktormodelle an die integrierten Streuintensitäten weichen voneinander ab. Im Folgenden soll die Auswertung der Daten anhand der Messungen im Jahre 2006 am BESSY dargelegt und diskutiert werden.

Die Streuintensität in einem Streubild setzt sich aus mehreren Anteilen (Streuung von Probe, Rauschen, Streuung der Probenzelle, etc.) zusammen. Um die Streuintensität der zu untersuchenden Probe auszuwerten, müssen die übrigen Beiträge zur Streuintensität zuerst abgezogen werden. Die Streuung der Probenzelle rührt im Wesentlichen von den Kaptonfolien her, die als Zellenfenster dienen. Da die Braggreflexe dieser Kaptonfolie als interner Standard für den Fluss des Ringstroms genutzt wurde, wurde darauf verzichtet, die Streuung der Probenzelle vom Streubild abzuziehen.

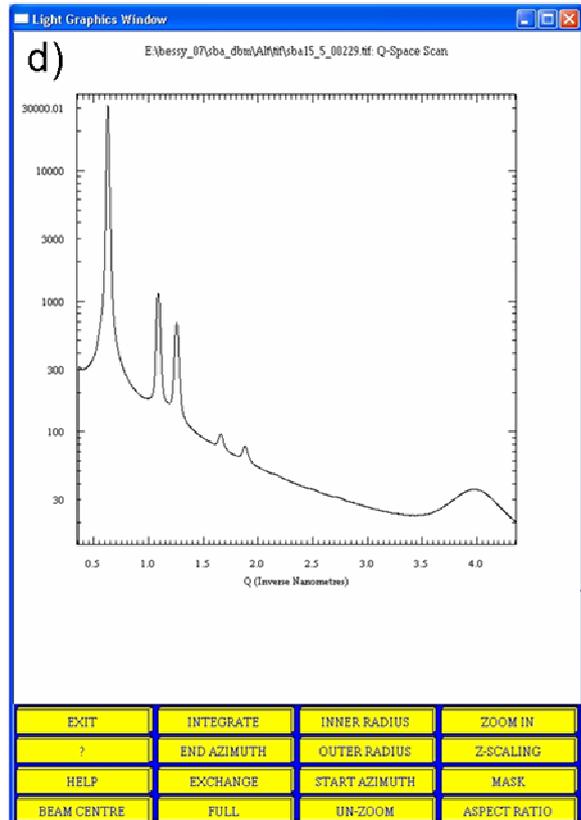
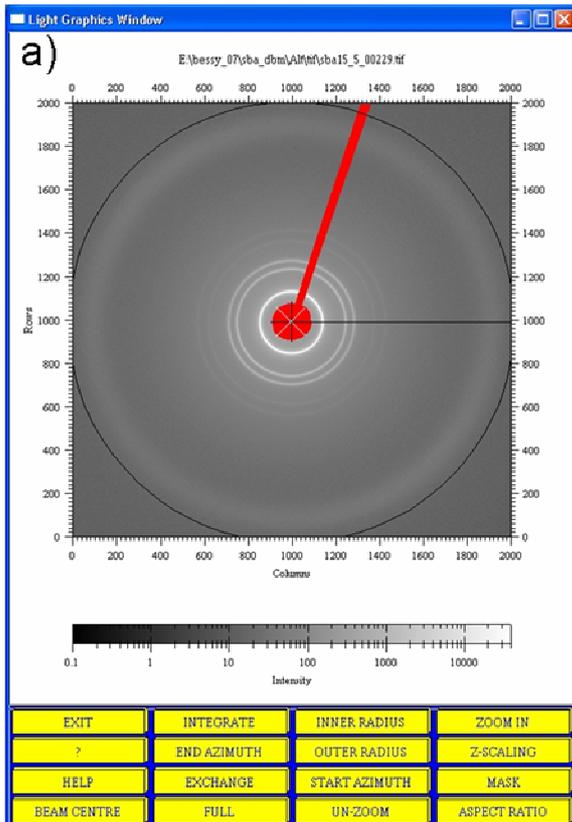
Bei der azimuthalen Integration (integrale Intensität *in* [a.u.] versus Streuvektor  $q$  [ $\text{nm}^{-1}$ ]) von so genannten Darkfiles, d.h. Streubildern, die durch reines Untergrundrauschen entstehen, zeigten sich überraschender Weise immer wieder extreme Ausreißer hoher Streuintensität mit steigendem Streuvektor  $q$ . Um zu verhindern, dass sich durch das Abziehen des Hintergrundrauschens die Qualität eines Streubildes verschlechtert, wurden



**Abb. 41:** Mittel aus zehn unabhängig aufgenommenen Hintergrundstreubildern (schwarz) und Glättung durch Anpassung an kubische Polynomfunktion (blau)

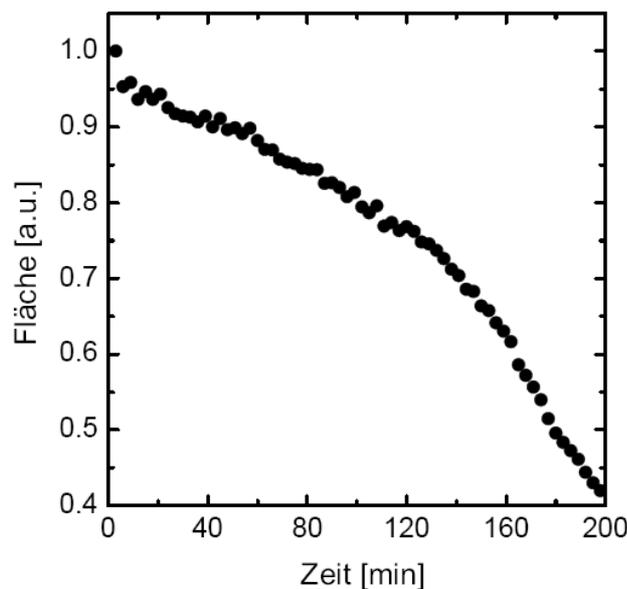
zehn unabhängig aufgenommene Hintergrund-Streubilder gemittelt und integriert. An diese Streukurve wurde eine kubische Polynomfunktion (blau) angepasst (Abb. 41). Der Verlauf dieser Funktion wurde in Form einer ASCII-Datei als Streukurve des Hintergrundrauschens gespeichert und in dieser Form von den integrierten Streubildern abgezogen. Das geschieht mit Hilfe eines Macrofiles zur automatischen Datenverarbeitung für die Software FIT2D, das mit Hilfe der Software

PYTHON <sup>[Pyth]</sup> geschrieben wurde. Der Ablauf der azimuthalen Integration eines Streubildes zu einer Streukurve  $I(q)$  mit dem Softwarepaket FIT2D ist in Abbildung 42 für das evakuierte SBA-15 Material dargestellt. Abbildung 42a) zeigt das Streubild, mit Rot wurde der so genannte *Beamstop* maskiert. Der Beamstop soll verhindern, dass der direkte Röntgenstrahl auf den Detektor trifft. Dieser Bereich wird für die Integration nicht berücksichtigt. Der Bereich, über den integriert wird, beträgt  $360^\circ$  und ist durch einen schwarzen Kreis gekennzeichnet, deutlich zu erkennen sind die Braggreflexe in Form von hellen Ringen. Abbildung 42b) und 42c) zeigen die für die Integration notwendigen Angaben, wie z.B. Integrationsbereich, den Integrationsraum, den Probe-zu-Detektorabstand oder die Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Der Abstand zwischen Probe und Detektor wurde mit Hilfe eines Standards (Silberbehanat) <sup>[Huan'93]</sup> bestimmt. Von der resultierenden Streukurve Abbildung 42d) wird dann das Hintergrundrauschen wie oben beschrieben abgezogen.



**Abb. 42:** Ablauf der Datenreduktion mit Hilfe von FIT2D:  
a) Streubild am 2d-Detektor, b) Parameterangabe für die Integration  
c) geometrische Größen der Bildaufnahme, d) Streukurve

Der Elektronenstrom eines Synchrotronspeicherrings hat durch Verluste von Elektronen nur eine begrenzte Lebensdauer von 8-10 Stunden. In dieser Zeit nimmt die Stromstärke des Ringstroms kontinuierlich ab. Um bei einem mehrstündigen Experiment zu einem aussagekräftigen Ergebnis zu gelangen, müssen die Streukurven, deren Intensität proportional zum Ringstrom ist, auf die Intensität des Ringstromes normiert werden. Das geschieht mit Hilfe eines internen Standards. Das Fenstermaterial der Sorptionszelle besteht aus Kapton<sup>[Luri'07]</sup>. Dieses Material erzeugt im Röntgenbeugungsbild dieses Experiments einen Braggreflex bei  $q = 3.93\text{nm}^{-1}$  (Abb.42d). Dieser Reflex sollte unabhängig vom Experimentverlauf für einen gegebenen Ringstrom immer die selbe Fläche besitzen. Nimmt der Ringstrom ab, nimmt auch die Integralintensität und damit die Fläche dieses Braggreflexes ab. Der Abfall des Ringstromes ist deutlich an der kleiner werdenden Fläche des Kaptonreflexes zu erkennen (Abbildung 43).

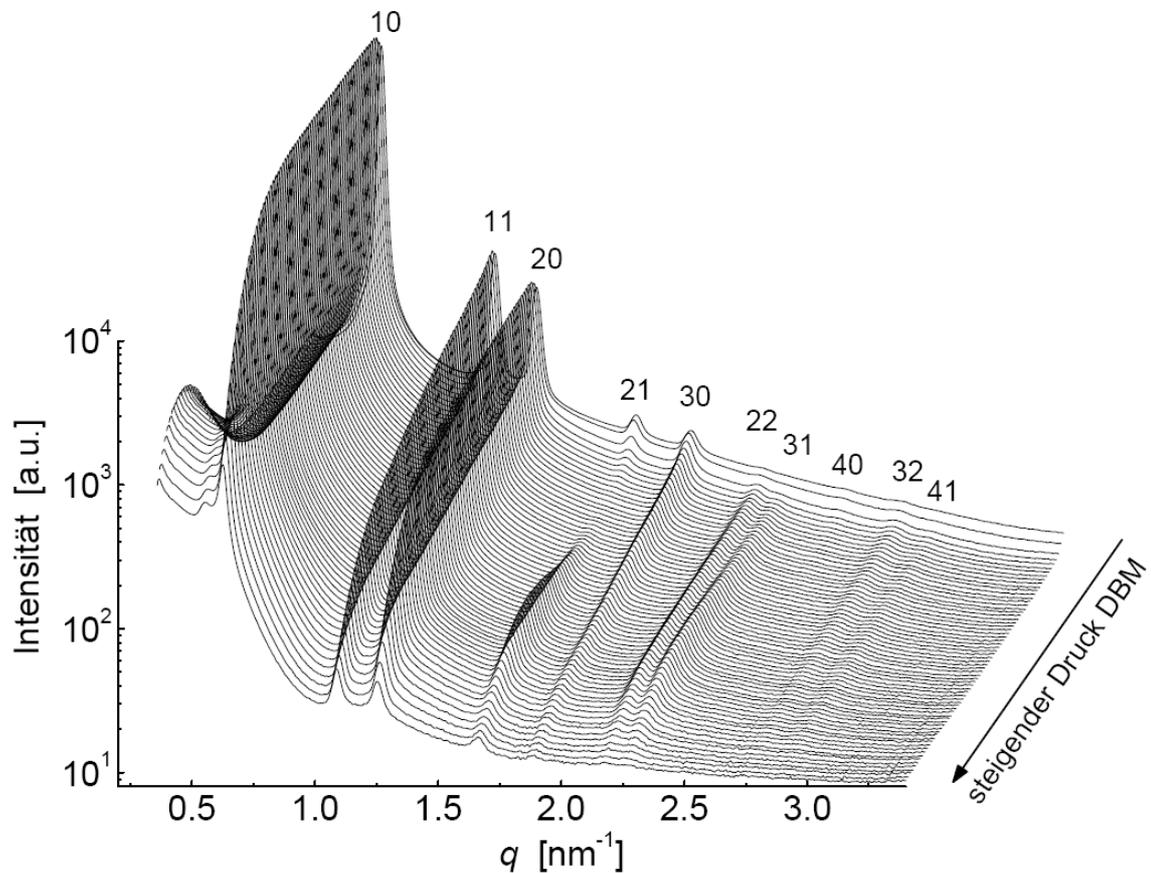


**Abb. 43:** Verlauf des Ringstromes, ermittelt aus der Fläche des Braggreflexes des Kaptonfensters der Probenzelle

Die Normierung der Streukurven auf den Braggreflex des Kaptonfensters der Sorptionszelle hat zusätzlich den Vorteil, dass nicht nur der Einfluss des abfallenden Ringstromes, sondern auch andere Effekte, die in der Sorptionskammer eine Rolle spielen berücksichtigt werden. So kommt es zum Beispiel zu Intensitätsverlusten, die durch einen zunehmenden Druckanstieg des adsorbierten Gases im Zelleninneren entstehen (Absorption).

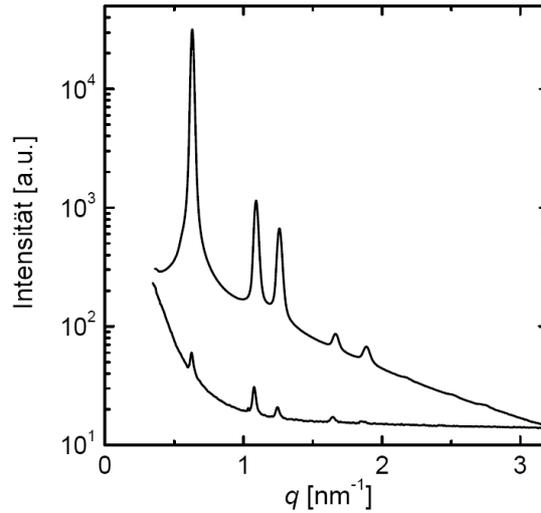
Die Berechnung der Fläche unter dem Braggreflex des Kaptons erfolgte mit Hilfe

einer *pseudo-Voigt* Funktion auf einem linearen Untergrund. Eine genauere Erläuterung dieser Routine erfolgt bei der Auswertung der charakteristischen Braggreflexe des Probenmaterials SBA-15. Nach dem Abzug des Untergrundes und der Normierung auf den



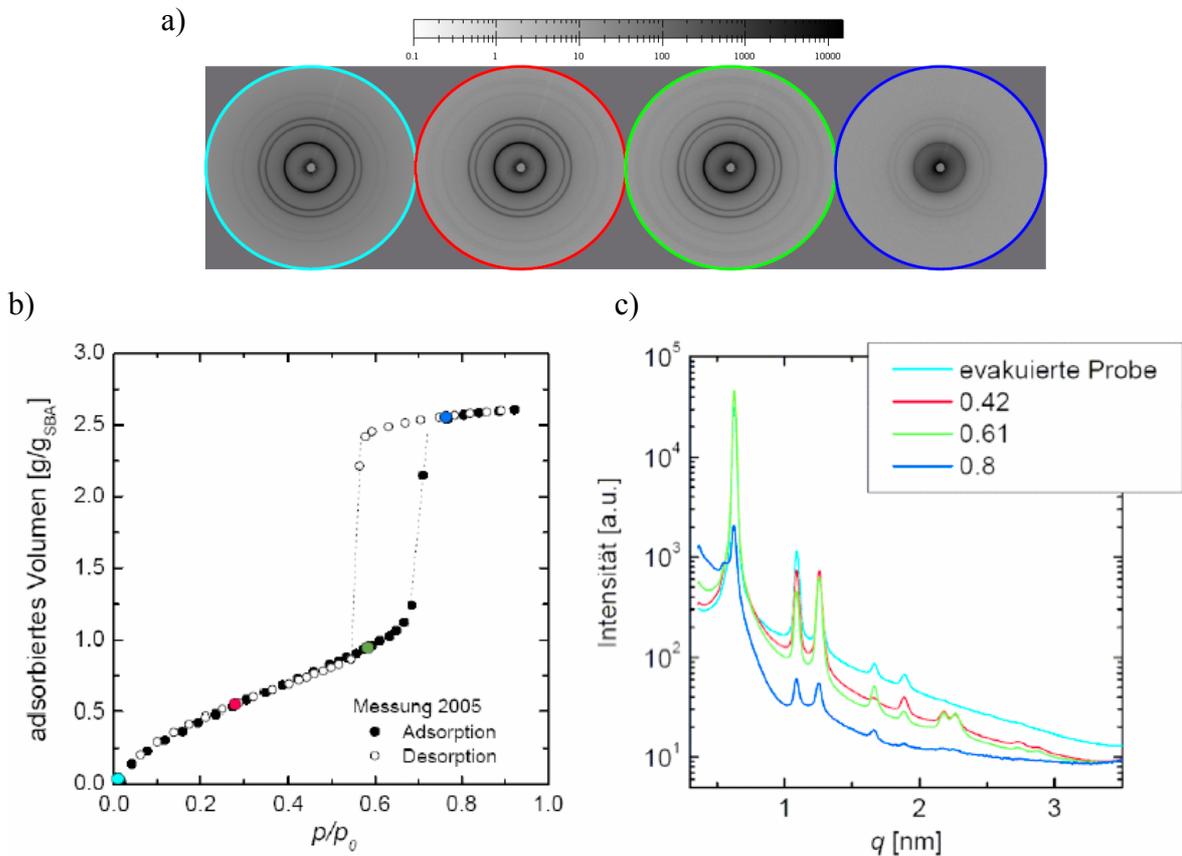
**Abb. 44:** Streukurven der Adsorption von Dibrommethan im SBA-15 (SJ18) Silikamaterial, experimenteller Druckbereich von  $p/p_0=0 - 0.8$

Ringstrom erhält man die Streukurven für das Probenmaterial mit zunehmender Beladung mit dem Adsorptiv, wie dies in Abbildung 44 für die Adsorption von Dibrommethan in SBA-15 gezeigt ist. Es zeigt sich, dass mit steigendem Druck von Dibrommethan in SBA-15 die charakteristischen Braggreflexe des Silikamaterials ihre Intensität verändern. Hier zeigt sich deutlich der Einfluss des Formfaktors der zunehmend mit DBM beladenen Zylinderporen. Die Streukurve des komplett mit Dibrommethan beladenen Silikagerüsts lässt die wichtigsten Braggreflexe des SBA-15 noch deutlich erkennen, d.h. es erfolgt kein perfektes Contrast-matching. Die relativen Intensitäten der Braggreflexe sind hier ähnlich wie im evakuierten SBA-15 Material. Wie der Vergleich der beiden Streukurven in Abbildung 45 zeigt, ist der Streuuntergrund bei der voll beladenen Probe wesentlich geringer als beim evakuierten SBA-15. Wie sich die Intensität der Streubilder mit steigender Beladung ändert, ist in Abb. 46 gemeinsam mit der Adsorptionsisotherme von Dibrommethan in SBA-15 für exemplarische Relativdrücke  $p/p_0$  gezeigt.



**Abb. 45:** Streukurven der evakuierten und mit DBM voll beladenen SBA-15 Probe

Durch die Farbcodierung Türkis, Rot, Grün und Blau sind die 2d-Diffraktionsbilder und die daraus ermittelten Streukurven  $I(q)$  eindeutig dem relativen Druck entlang der Adsorptionsisotherme zuzuordnen.

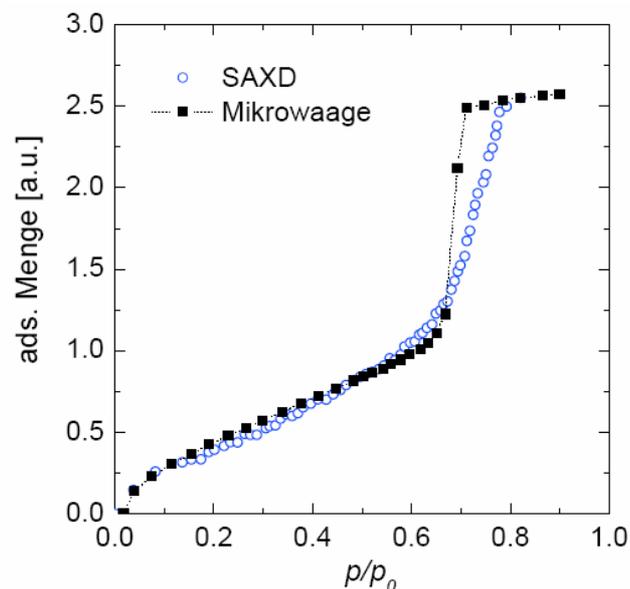


**Abb. 46:** Adsorptionsexperiment von Dibrommethan in SBA-15 (SJ18), Zuordnung von vier 2d-Diffraktionsbildern über Farbcodierung (a) zu den relativen Drücken  $p/p_0$  der Adsorptionsisotherme (b) und die ermittelten Streukurven (c)

---

### 5.2.3.2 Ermittlung der Adsorptionsisotherme von Dibrommethan in SBA-15 aus SAXD

Wie bereits erwähnt, ist beim Durchgang von Röntgenstrahlung durch Materie die Absorption nicht zu vernachlässigen. Mit zunehmender Beladung der Poren von SBA-15 mit Dibrommethan erhöht sich die Anzahl der Atome pro Einheitsvolumen der Probe, d.h. es ändert sich die Transmission. Wie mit Hilfe der Gleichungen 31 und 32 zu erkennen ist, lässt sich über die Transmission die Adsorption aus den Kleinwinkelröntgenstreudaten bestimmen. Aus einer Messung bei steigendem Druck des Adsorptivs sollte es also möglich sein, die Adsorptionsisotherme des Fluids zu ermitteln. Dazu wird für jedes Röntgenstreubild vor der Probenzelle an einer Ionisationskammer die Intensität  $I_0$  der einfallenden Röntgenstrahlung automatisch durch die Messsoftware ermittelt. Mit Hilfe des Kaptonfensters als internen Standard erhält man ebenfalls ein Maß für die Absorption der Probe. Nach Normierung ergibt sich die in Abbildung 47 dargestellte Isotherme (blau). Die aus der Transmission der Probe ermittelte Beladung mit Dibrommethan ist auf den aus der Mikrowaagenmessung bestimmten Wert normiert und beide Adsorptionsisothermen sind vergleichend dargestellt.



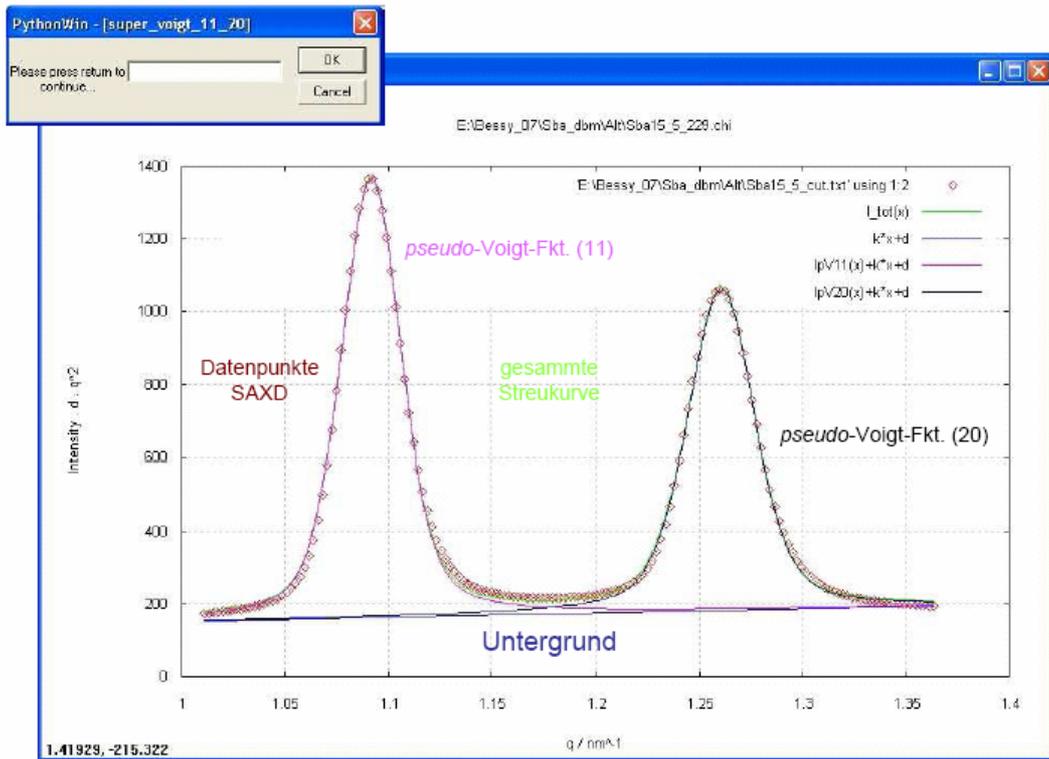
**Abb. 47:** Adsorptionsisotherme von Dibrommethan in SBA-15, ermittelt aus der Transmission der Probe als Funktion der Beladung (in a.u.), im Vergleich mit der gravimetrischen Messung

Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der gravimetrischen Bestimmung und der Ermittlung der Isotherme aus der Transmission der Probe.

---

### 5.2.3.3 Bestimmung von Peakposition und Integralintensität der Braggreflexe

Für die weitere Auswertung der Röntgenstreudaten und die anschließende Anpassung der beiden Formfaktormodelle ist es zunächst notwendig die Peakpositionen und Integralintensitäten der bis zu zehn Braggreflexe pro Streukurve zu bestimmen. Die Berechnung erfolgt numerisch mit einer *Pseudo-Voigt*-Funktion. Der Untergrund der Reflexe wird bei der Anpassung der Integralintensität ( $I(q) \cdot q^2$ ) als Funktion des Streuvektors  $q$  als linear angenommen und ebenfalls angepasst. Reflexe, deren Position auf der Streuvektorachse nah beieinander liegen, werden zusammen angepasst, ansonsten erfolgt die Anpassung getrennt für jeden Reflex. Um eine möglichst schnelle Datenverarbeitung zu gewährleisten wurde ein Programmcode in der Programmiersprache PYTHON geschrieben. Die Anpassung durch Fehlerquadratminimierung erfolgte durch die freierhältliche Software GNUPLOT (<http://www.gnuplot.info>, T. Williams & C. Kelley). Der Datenaustausch zwischen GNUPLOT und PYTHON erfolgt durch Transferdateien, zum einen über eine Textdatei, bestehend aus zwei Spalten, Streuvektor  $q$  versus Integralintensität, zum anderen über eine Parameterdatei, mit der die Startvektoren für die Anpassung übergeben werden. Die Anpassung an die originalen Datenpunkte kann durch eine grafische Ausgabe überprüft und bestätigt werden, bevor die nächste Streukurve angepasst wird. Ist die Anpassung unzureichend, so kann sie nach Variation der Fitparameter, z.B.  $\Delta q$ , wiederholt werden. Am Beispiel des Doppelreflexes  $11+20$  der Streukurve der evakuierten SBA-15 Probe wird die Anpassung in Abbildung 48 illustriert. Für eine spätere Kontrolle der Qualität der Anpassung werden die Originaldatenpunkte und die Anpassungskurve in einer eigenen Datei gespeichert. Die in der Anpassung ermittelten Werte der Parameter (Fitintervall, Position des Peakmaximums und numerisch ermittelten Peakflächen sämtlicher Braggreflexe) sind tabellenförmig in einer ASCII-Datei zusammengefasst. Diese Datei kann anschließend problemlos in andere Datenanalyseprogramme exportiert werden. Zunächst wurde überprüft, ob die Positionen der einzelnen Braggreflexe für die Adsorption von Dibrommethan in SBA-15 (SJ18) mit den Werten übereinstimmen, die sich aus dem Gitterparameter über Gleichung 24 ergeben. In Tabelle 17 sind die Positionen der Reflexe auf der Basis eines Gitterparameters  $a_0 = 11.52\text{nm}$  mit den direkt aus den Streudaten ermittelten Werten verglichen.



**Abb. 48:** Anpassung der experimentellen Daten an eine pseudo-Voigt-Funktion; 11+20 Reflex der evakuierten SBA-15 (SJ18) Probe mit linearem Untergrund

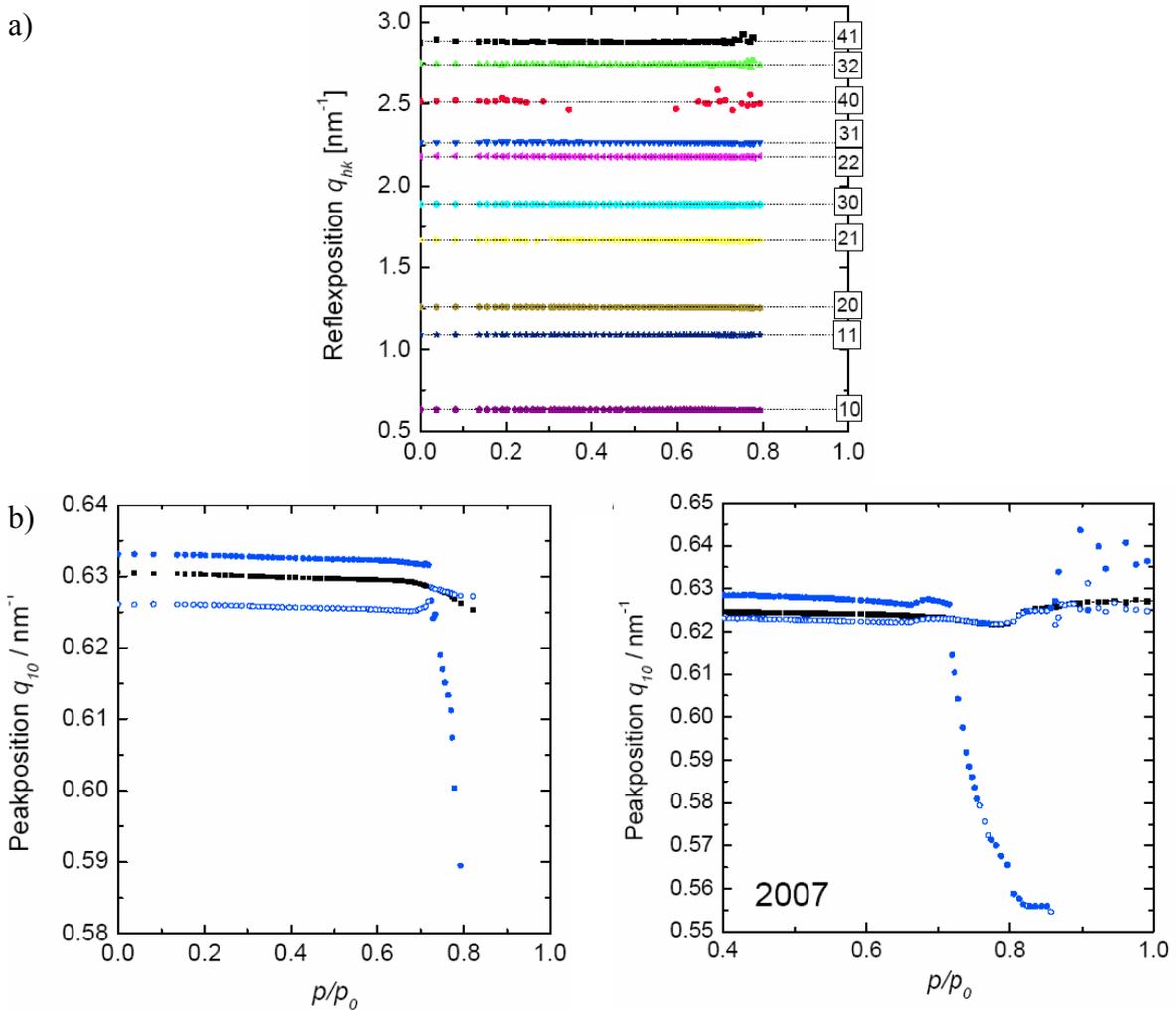
Die in Tabelle 17 angegebenen experimentellen Peakpositionen der einzelnen Reflexe stellen Mittelwerte der berechneten Peakpositionen aller Streukurven (evakuiertes Material und verschiedene Beladung mit DBM) dar. Zum genaueren Verständnis ist dies in Abbildung 49a) dargestellt.

**Tabelle 17:** Analyse der Peakpositionen des Materials SBA-15(SJ18); Vergleich zwischen Anpassung an experimentelle Streudaten („Experiment“) und auf Grundlage von Gleichung 24 bestimmte Positionen mit dem Gitterparameter  $a=11.52\text{nm}$  („Theorie“)

Reflex $hk$	10	11	20	21	30	22	31	40	32	41
Theorie $q / \text{nm}^{-1}$	0.6299	1.0908	1.2596	1.6663	1.8894	2.1817	2.2707	2.5192	2.7452	2.8861
Experiment $q / \text{nm}^{-1}$	0.6293	1.0903	1.2583	1.6654	1.8872	2.1788	2.2665	2.5121	2.7437	2.8847

Die über die Anpassung der experimentellen Streudaten ermittelten Peakpositionen von SBA-15 (SJ18) an eine *pseudo-Voigts*-Funktion stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen sehr gut mit den aus dem Gitterparameter  $a$  erhaltenen Werten für ein zwei-dimensional hexagonales Gitter überein. Auf den ersten Blick sind die Peakpositionen unabhängig von der Beladung mit Dibrommethan. Einen genauere Analyse des 10-Reflexes zeigt jedoch, dass bei höheren Gasdrücken deutlich ein zusätzlicher Peak an der linken Flanke des 10-

Reflexes auftritt. Abbildungen 49b) zeigen eine detaillierte Untersuchung des  $10$ -Reflexes im Bereich  $0.55 < q < 0.65$ .



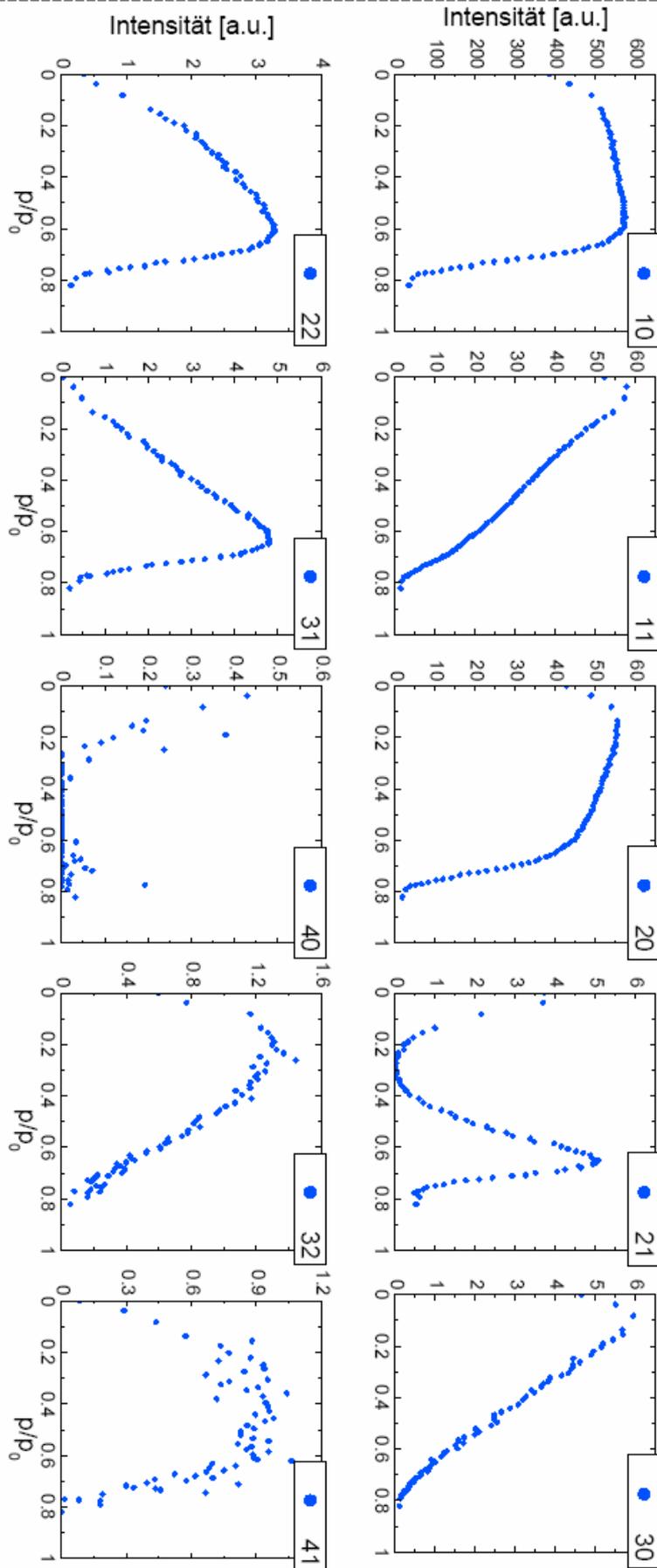
**Abb. 49:** Untersuchung der Peakpositionen  
*a) für alle zehn Reflexe der SBA-15 (SJ18) Probe mit steigender Beladung von DBM*  
*b) genauere Analyse des 10-Reflexes, wobei die Analyse des Experiments 2007 den Porenkondensationsbereich bis zu einem Relativdruck  $p/p_0=1$  darstellt*

Bei dieser Auswertung wurden zwei unterschiedliche Vorgehensweisen untersucht: (i) wird das Auftreten eines Satellitenpeaks bei der Integration des  $10$ -Reflexes nicht berücksichtigt, so ergeben sich die Peakpositionen, wie sie durch die vollen Quadrate (■) in Abb. 49b) dargestellt sind. Man erkennt deutlich, dass die so ermittelten Peakpositionen mit zunehmender Beladung der Matrix zu kleineren  $q$ -Werten wandern. Die hieraus ermittelte Änderung des Gitterparameters  $a$  ist ein Hinweis auf Kräfte, die während der Porenkondensation des Fluids auf das Silikagerüst wirken und damit das Gitter verändern [Zick'07]. Tiefere Untersuchungen in diese Richtung werden seit dem Jahr 2007 im Arbeitskreis von Dr. O. Paris vom Max-Planck-Institut in Golm durchgeführt. (ii) Wertet man den  $10$ -Reflex als Doppelpeak aus, so ergibt sich für die beiden Peakmaxima der

---

Verlauf, der in Abbildung 49b) mit runden blauen Symbolen dargestellt ist. Man erkennt deutlich, dass die Position eines zweiten Peaks ab einem Relativdruck von  $p/p_0 = 0.7$  mit zunehmendem Druck zu kleineren  $q$ -Werten wandert (volle Kreise). In einem zweiten Adsorptionsexperiment am Synchrotron aus dem Jahr 2007 konnte dieses Ergebnis bestätigt werden. Es konnte sicher gestellt werden, dass der zusätzliche Peak nur im Bereich der Porenkondensation des Fluids auftritt. Seine Intensität nimmt mit dem Druck zunächst zu und verschwindet nach dem vollständigen Auffüllen der Poren wieder. Da sich die Position des zweiten Peaks mit steigendem Druck zu kleineren  $q$ -Werten hin verschiebt, muss es sich hier um ein Phänomen handeln, dessen Längenskala im Bereich der Porenkondensation immer weiter anwächst. Der Peak tritt bei  $q$ -Werten zwischen  $0.56\text{nm}^{-1}$  und  $0.63\text{nm}^{-1}$  auf. Das entspricht Gitterparametern  $a$  von etwa  $11.5\text{nm}$  bis  $13\text{nm}$ . Es ist bekannt, dass bei der Porenkondensation die Poren mit steigendem Druck der Größe nach aufgefüllt werden. Geht man davon aus, dass die Porengrößenverteilung des benutzten SBA-15 Materials zwar schmal aber dennoch im Bereich von 10 Prozent liegt, könnte dies das Auftreten und das Verhalten des zusätzlichen Peaks erklären. Mit steigendem Druck werden die kleineren Poren aufgefüllt, die verbleibenden Poren besitzen im Schnitt einen größeren Gitterparameter  $a$ , d.h. der Braggreflex erscheint bei kleineren  $q$ -Werten.

Die Ergebnisse der numerisch ermittelten Integralintensitäten der zehn führenden Braggreflexe sind in Abbildung 50 dargestellt.



**Abb. 50:** Darstellung des Verlaufs der Integralintensitäten der zehn führenden Braggreflexe mit steigender Beladung von DBM in SBA-15 (SJ18)

---

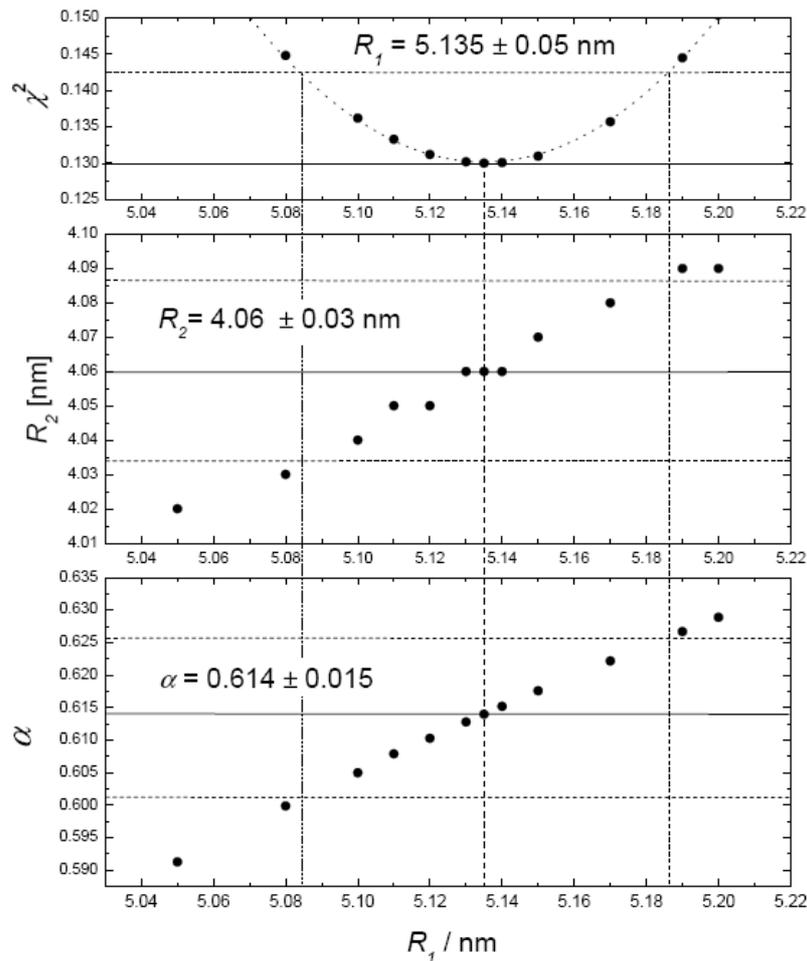
Es ist zu erkennen, dass sich die Integralintensitäten der einzelnen Braggreflexe mit steigendem Relativdruck zum Teil drastisch ändern. Für alle Reflexe gilt, dass ihre Intensität im Bereich der Porenkondensation stark abnimmt, so dass die Braggreflexe fast vollständig verschwinden. Das ist das erwartete Resultat, wenn man davon ausgeht, dass die Streulängendichten von flüssigem Dibrommethan und dem Silkagerüst innerhalb weniger Prozent nahezu gleich sind. Bei gefüllten Poren besteht damit fast kein Streukontrast. Im Bereich vor der Porenkondensation ist deutlich der Einfluss des Formfaktors auf die Intensität des Braggreflexe zu erkennen. So sinkt z.B. die Intensität des 21-Reflexes bis zu einem relativen Druck von 0.3 nahezu auf den Wert null und steigt dann wieder an. Für die Auswertung der Streudaten mit Hilfe der vorgestellten Strukturfaktormodelle wird für jede Streukurve als Funktion des Drucks eine ASCII- Datei erstellt, die das Produkt aus den Integralintensitäten der zehn führenden Braggreflexe und deren Multiplizität als Funktion der oben genannten Peakposition enthält. Die fortgeschrittene Datenauswertung erfolgt dann mit Hilfe der Software MATHEMATICA 5. Dieses Softwareprogramm bietet die Möglichkeit, komplizierte mathematische Rechnungen mit Hilfe einer eigenen Programmiersprache zu lösen und grafisch darzustellen. Die ermittelten Integralintensitäten werden als Funktion der Peakposition eingelesen und an das jeweilige Formfaktormodell angepasst

---

## 5.2.4 Datenanalyse mit Hilfe der Strukturmodelle und Ergebnisse

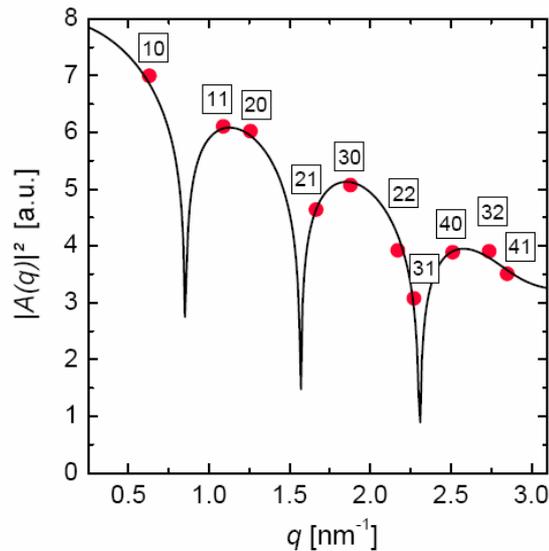
### 5.2.4.1 Vier-Dichte-Niveau Modell

Wie bereits bei der Beschreibung der Strukturmodelle erwähnt, beginnt die Datenanalyse bei den Daten des evakuierten Materials. Für diese Probe vereinfacht sich der Formfaktor  $|A_{evac}(q)|^2$  des Vier-Dichte-Niveau Strukturmodells mit  $\rho_3 = 0$  und  $R_3 = R_2$  und es gilt Gleichung 54. Parameter, die aus den Daten der evakuierten Probe bestimmt werden müssen sind: der Radius  $R_1$ , der Radius  $R_2$ , die reduzierte Dichte der Corona  $\alpha = \rho_1 / \rho_2$  und ein Vorfaktor, den wir als Amplitude *amp* bezeichnen. Für die Anpassung mit Hilfe eines in MATHEMATICA geschriebenen Programms werden die numerisch ermittelten Integralintensitäten als Funktion der Peakposition eingelesen und logarithmiert, da die Anpassung an den Formfaktor der besseren Anschauung wegen auf einer logarithmischen Skala erfolgt. Bei vier unbekanntem Parametern ist es nicht möglich mit Hilfe von Gleichung 54 eine eindeutige Lösung für alle vier unbekanntem Parameter zu bestimmen, so dass es nötig ist eine Parameterstudie zu betreiben. Dabei werden für einen der oben genannten Parameter (z.B.  $R_1$ ) Werte vorgegeben und die übrigen Parameter für diese Werte von  $R_1$  optimiert. Anschließend wird grafisch ermittelt, bei welchem Wert des Parameters  $R_1$  die Varianz  $\chi^2$  minimal wird und welche Größe die anderen Parameter an dieser Stelle haben. Solch eine Parameterstudie ist in Abbildung 51 für das evakuierte SBA-15 Material dargestellt. Die Anpassung der Fitfunktion an die experimentellen Integralintensitäten der zehn führenden Braggreflexe mit diesem optimierten Parametersatz  $(R_1, R_2, \alpha_{evac})$  ist in Abbildung 52 gezeigt.



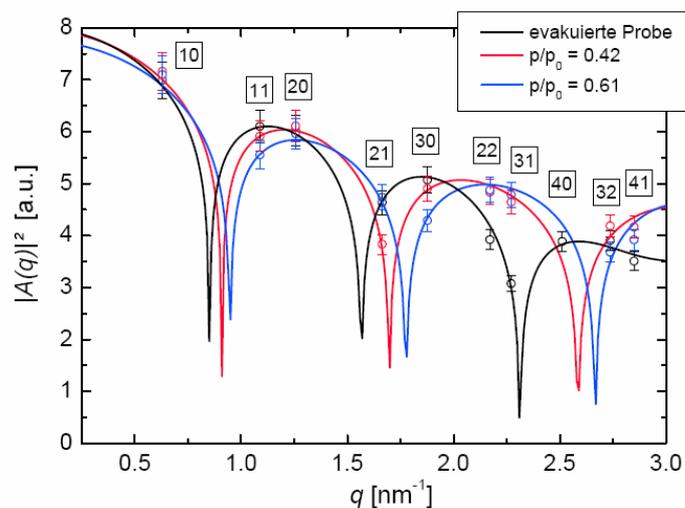
**Abb. 51:** Parameterstudie für das evakuierte SBA-15 (SJ18) Material: best-fit Werte von  $R_2$  und  $\alpha$ , sowie Varianz  $\chi^2$  als Funktion des Parameters  $R_1$

Daraus ergibt sich für das evakuierte SBA-15 Silikamaterial aus den Kleinwinkelröntgenbeugungsexperimenten folgendes Ergebnis: der Porenradius beträgt  $R_2 = 4.06 \pm 0.03 \text{ nm}$  und mit dem Gitterparameter  $a_0 = 11.52 \text{ nm}$  ergibt sich eine Wanddicke des Silikagerüsts von  $w = 3.4 \text{ nm}$ . Die Corona endet bei einem Radius  $R_1 = 5.14 \pm 0.05 \text{ nm}$ , die Dicke der Corona,  $R_1 - R_2$ , beträgt somit  $1.1 \text{ nm}$ . Die Porosität  $P_C$  der Corona ergibt sich aus  $\alpha_{\text{evac}} = 0.61$  über die Beziehung  $P_C = 1 - \alpha_{\text{evac}}$  und beträgt 39%. Die angegebenen Fehler entsprechen einer Abweichung vom Fehlerquadratminimum in Abbildung 51 um 10 %. Die Ergebnisse der Kleinwinkelbeugung für das evakuierte Material sind konsistent mit den Ergebnissen der Stickstoffadsorption. Der Porenradius  $R_2$  stimmt mit dem ermittelten Wert aus der NLDFT-Theorie ( $R_{\text{DFT}} = 4.06 \text{ nm}$ ) überein. Der Porenradius der mit Hilfe einer empirisch ermittelten Formel von Jaroniec und Solovyov [JaSo'06] aus den Stickstoffdaten ermittelt wurde ( $R_{\text{IKJS}} = 4.45 \text{ nm}$ ), entspricht einem effektiven Radius  $\bar{R}$  zwischen  $R_1$  und  $R_2$  aus den Röntgendaten.

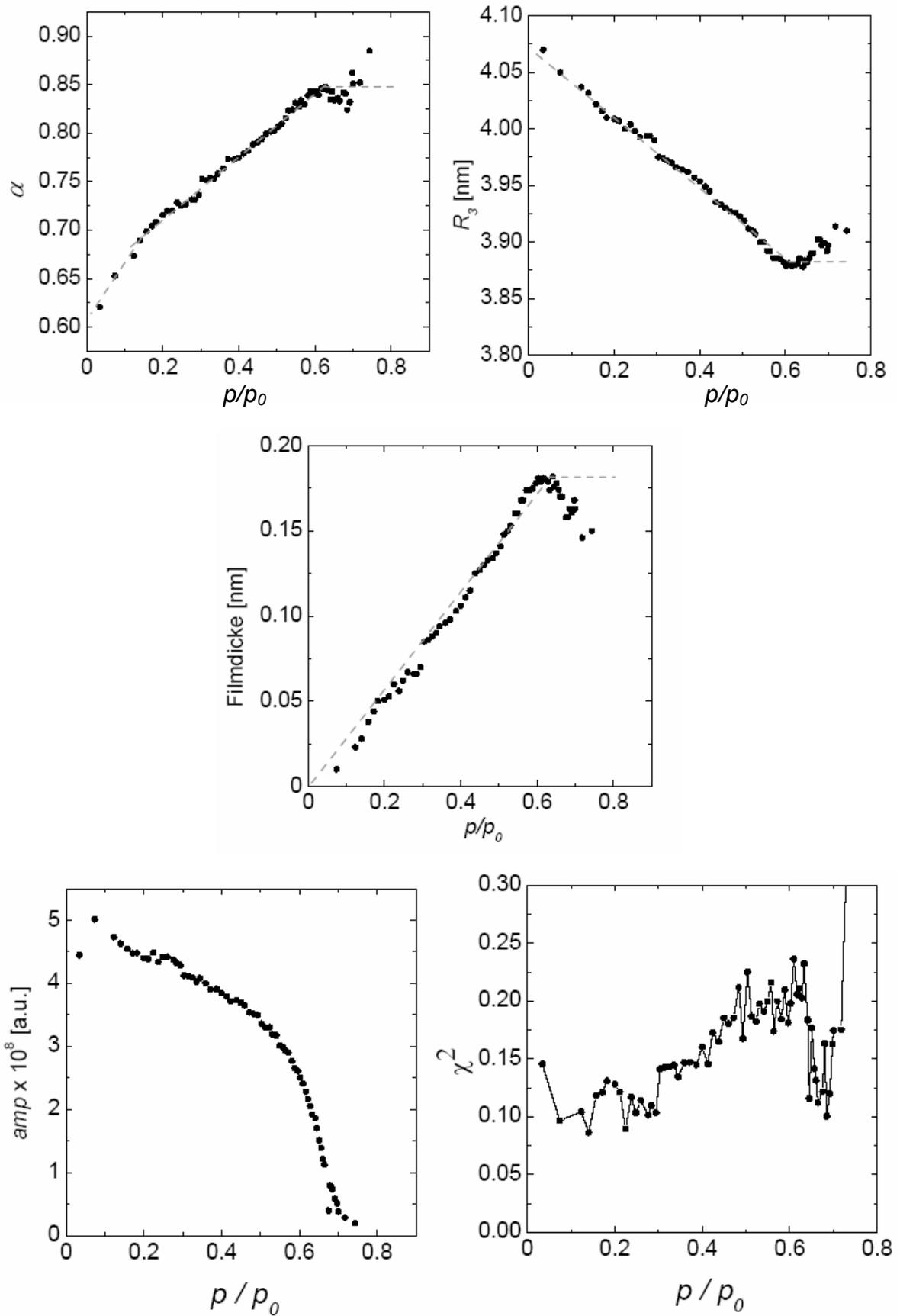


**Abb. 52:** Verlauf des Formfaktors  $|A(q)|^2$  für das evakuierte SBA-15 (SJ18) Material; experimentelle Integralintensitäten der zehn Braggreflexe als Funktion des Streuvektors (rote Punkte) und Fitkurve des Formfaktors des Vier-Dichte-Niveau Modells

Die auf die beschriebene Weise ermittelten Werte von  $R_1$  und  $R_2$  werden in der nachfolgenden Analyse der Streudaten der Adsorption von Dibrommethan in SBA-15 als konstant angenommen. Diese Analyse erfolgt im Rahmen des Vier-Dichte-Niveau Strukturmodells auf Basis der Gleichung 55. Als anpassbare Parameter werden hier der Radius  $R_3$ , die reduzierte Coronadichte  $\alpha$  und die Amplitude  $amp$  gewählt. Die Anpassung an jedes Datenfile erfolgte händisch und innerhalb physikalisch sinnvoller Grenzen. Wie sich der Verlauf des Formfaktors im Verlauf der Adsorption ändert ist in Abbildung 53 für drei relative Drücke exemplarisch dargestellt. Mit steigendem Druck von Dibrommethan wandern die Minima der Funktion zu höheren  $\vec{q}$ -Werten. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Abbildung 54 dargestellt.



**Abb. 53:** Verlauf des Formfaktors  $|A(q)|^2$  des Vier-Dichte-Niveau Strukturmodells für die Adsorption von DBM in SBA-15 (SJ15) für drei Relativdrücke; die experimentellen Integralintensitäten (Punkt) und die Anpassung (Linie)



**Abb. 54:** Ergebnisse aus der Anpassung der Kleinwinkelröntgenstreuendaten an das Vier-Dichte-Niveau Strukturmodell für die Adsorption von DBM in SBA-15 (SJ18)

---

Wie man in Abbildung 54 erkennen kann, liefert die Anpassung für den Bereich von Relativdrücken  $p/p_0 \leq 0.6$  einen monotonen Anstieg des Parameters  $\alpha$  und eine monotone Abnahme des Parameters  $R_3$  sowie des Vorfaktors  $amp$ . Am Verlauf des Fehlerquadrats  $\chi^2$  als Funktion von  $p/p_0$  ist zu erkennen, dass die Qualität der Anpassung in diesem Druckbereich etwas abnimmt. Die Zunahme des Parameters  $\alpha$  über den Wert  $\alpha_{vac}$  lässt sich mit der Adsorption des Fluids in der porösen Corona und der damit verbundenen Erhöhung der Elektronendichte in der Corona erklären. Ein besonders steiler Anstieg von  $\alpha$  ergibt sich für den Anfangsbereich der Isotherme (Relativdrücke  $p/p_0 \leq 0.2$ ), in Übereinstimmung mit der Erwartung, dass Mikroporen bei geringen Relativdrücken gefüllt werden. Allerdings ergibt sich auch für höhere Relativdrücke eine praktisch lineare (wenn auch schwächere) Zunahme des Parameters  $\alpha$  mit  $p/p_0$ , was durch Mikroporenauffüllung kaum zu erklären ist. Für den Parameter  $R_3$  ergibt sich bis  $p/p_0 = 0.6$  eine praktisch lineare Abnahme. Über die Beziehung  $t = R_2 - R_3$  (mit  $R_2 = 4.06$  nm) ergibt dies eine lineare Zunahme der Dicke des flüssigkeit-ähnlichen Films im Relativdruckbereich  $0.05 < p/p_0 < 0.6$ . Auch dies entspricht nicht ganz dem erwarteten Verlauf, weil man erwartet, dass die Mehrschichtadsorption und Bildung eines flüssigkeit-ähnlichen Films an der Porenwand erst nach Auffüllung der Mikroporen einsetzt. Nach der Datenanalyse auf der Basis des Vier-Dichte-Niveau Modells sind Corona-Auffüllung und Filmbildung in SBA-15 jedoch zwei parallel ablaufende Vorgänge. Ein möglicher Erklärungsansatz hierfür ist, dass es sich bei der Corona nicht um eine echte mikroporöse Schicht, sondern um eine sehr korrugierte (raue) Porenwand handelt. In diesem Fall sind Mikroporenauffüllung und Filmbildung nicht streng zu trennen: Während bei Wandrauigkeiten mit kleinen Krümmungsradien ( $< 2nm$ ) das Bild der Auffüllung von Mikroporen angebracht ist, wird man bei größeren Krümmungsradien eher von Filmbildung an der Porenwand sprechen. Das Vier-Dichte-Niveau-Modell kann diesen Sachverhalt nicht realistisch wiedergeben. Insofern ist es plausibel, dass die Parameter  $\alpha$  und  $R_3$  (bzw.  $t = R_2 - R_3$ ) die Vorgänge der Porenauffüllung nur unvollkommen beschreiben.

Für den Bereich der Porenkondensation ( $0.65 < p/p_0 < 0.8$ ) liefert die Modell-anpassung einen  $\alpha$ -Werte von  $0.85 \pm 0.03$  und eine Filmdicke  $t$  zwischen 0.18 und 0.15, wobei die gefundene Abnahme von  $t$  mit steigendem Relativdruck unphysikalisch ist. Vielmehr ist zu erwarten, dass  $t$  im Bereich der Porenkondensation konstant bleibt. Der resultierende Wert der Filmdicke beim Einsetzen der Porenkondensation ( $t = 0.18nm$ ) erscheint klein im Vergleich zu den entsprechenden Werten für Stickstoff bei 77K, wo man

-----  
für Porenweiten von  $8\text{nm}$  von  $t$ -Werten zwischen  $0.9\text{nm}$  und  $1.1\text{nm}$  ausgeht [HaJu'44; BorBo'67; DoHe'70]. Dieser Unterschied in der Filmdicke könnte darauf zurückzuführen sein, dass für Dibrommethan der Quotient von Adsorptionsenergie auf Silika zur Kohäsionsenergie wesentlich geringer als für Stickstoff (bei  $77\text{K}$ ) ist. Der Wert von  $\alpha$  im Bereich der Porenkondensation ( $\alpha = 0.85$ ) ist ebenfalls niedriger als auf Grund der hohen Elektronendichte von Dibrommethan ( $\beta = 1.03$ ) zu erwarten ist. Wenn das Porenvolumen der Corona mit dem Messfluid vollständig aufgefüllt wäre, sollte wegen der ähnlichen Werte der Elektronendichte von Matrix und Messfluid  $\alpha$  annähernd den Wert von  $\beta$  erreichen, was hier offenbar nicht der Fall ist. Dieses Ergebnis ist jedoch konsistent mit der Tatsache, dass bei der mit Dibrommethan gefüllten Probe bei  $p/p_0 = 0.8$  die Braggreflexe des Porengitters nicht vollständig verschwinden (Abb. 45). Wenn nämlich die Corona der Mesoporen nicht vollständig gefüllt ist, wird die Periodizität des Porengitters für die Röntgenstrahlung auch dann erkennbar, wenn der Innenraum der Poren mit der Flüssigkeit vollständig gefüllt ist und damit keinen Kontrast gegenüber der Matrix aufweist. Diese Ergebnisse deuten somit darauf hin, dass die SBA-15 Probe in dem *in-situ*-Synchrotron-Diffraktionsexperiment auch beim höchsten erreichten Relativdruck nicht vollständig mit dem Messfluid gefüllt war.

Zur Prüfung der Konsistenz der mit dem Strukturmodell gewonnenen Ergebnisse kann man das spezifische Porenvolumen  $v_p$  der Probe aus den Parameterwerten des Modells ermitteln und mit dem entsprechenden Wert der Stickstoffadsorption vergleichen. Hierzu betrachtet man die in Abb. 55 dargestellte Elementarzelle eines 2d-hexagonalen Gitters auf der Basis des Vier-Dichte-Niveau Modells. Das auf die Längeneinheit in  $z$ -Richtung bezogene gesamte Porenvolumen lässt sich aus den Werten des Gitterparameters  $a_0$ , der Radien  $R_1$  und  $R_2$  und der Mikroporosität der Corona  $P_C = 1 - \alpha_{\text{evac}}$  ermitteln. Zur Vereinfachung der Rechnung wird ein effektiver Porenradius  $\bar{R}$  eingeführt durch die Beziehung:

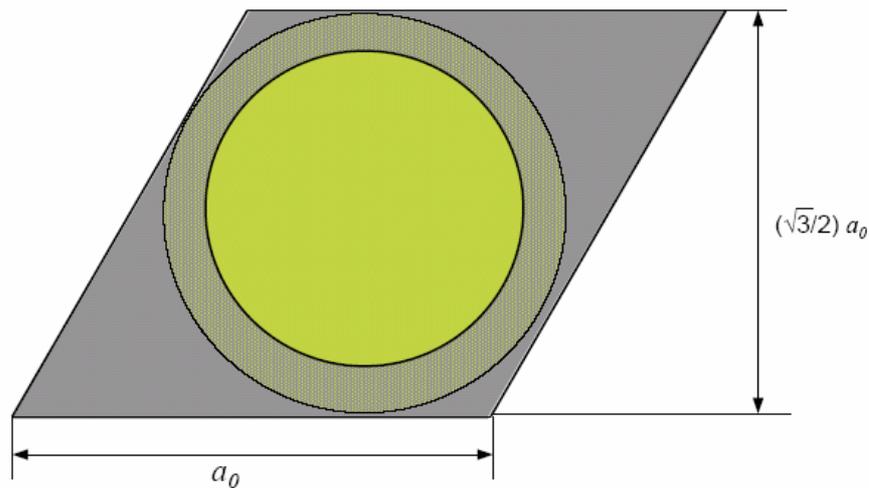
$$\bar{R}^2 = R_2^2 + (1 - \alpha_{\text{evac}})(R_1^2 - R_2^2). \quad (\text{Gl.60})$$

Für den Quotienten von Porenvolumen  $v_p$  und Matrixvolumen  $v_s$  pro Einheitslänge der Elementarzelle ergibt sich:

$$\frac{v_p}{v_s} = \frac{\bar{R}^2 \pi}{(a_0^2/2)\sqrt{3} - \bar{R}^2 \pi}, \quad (\text{Gl.61})$$

wobei  $(a_0^2/2)\sqrt{3}$  die Basisfläche der Elementarzelle darstellt. Für das spezifische Porenvolumen ergibt sich damit  $v_p/m_s = v_p/(\rho_s v_s)$ . Durch Einsetzen der aus der

Datenanalyse gewonnenen Werte  $a_0 = 11.52\text{nm}$ ,  $R_1 = 5.14\text{nm}$ ,  $R_2 = 4.06\text{nm}$ , und  $\alpha_{\text{evac}} = 0.61$  und einer Dichte des Silikagerüsts  $\rho_s = 2.2\text{g/cm}^3$  ergibt sich ein spezifisches Porenvolumen der Probe  $v_p = 0.55\text{g/cm}^3$ , was einer (Gesamt-)Porosität  $P = v_p \cdot \rho_s / (1 + v_p \cdot \rho_s) = 0.548$  entspricht. Dieser Wert ist zu vergleichen mit dem aus der Stickstoffadsorption erhaltenen Wert  $v_p = 0.96\text{g/cm}^3$ , bzw.  $P = 0.679$ . Dies bedeutet, dass durch das benutzte Modell das Porenvolumen der SBA-15 Probe um  $0.41\text{ cm}^3/\text{g}$  (bzw. 43%) und die Porosität um ein Inkrement  $0.679 - 0.548 = 0.131$  zu gering erhalten wird.



**Abb. 55:** Elementarzelle von SBA-15: Vier-Dichte-Niveau Modell

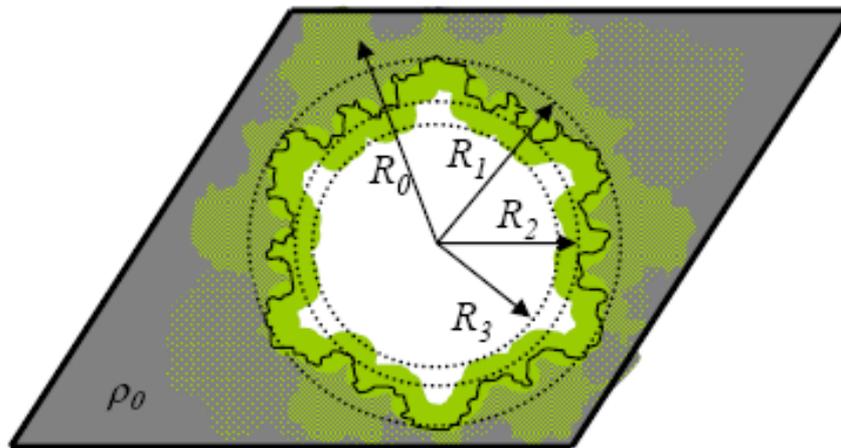
#### 5.2.4.2 Modell kontinuierlich abfallender Dichte der Porenwand

Wie im Abschnitt 5.2.2.2 beschrieben, werden in diesem Modell die Mikroporosität der Matrix und die Oberflächenrauigkeit der Wand im Bereich der Corona durch zwei mit dem Radius linear ansteigende Bereiche des Elektronendichteprofiles  $\rho(R)$  erfasst (s. Abb. 39). Die Adsorption des Fluids in der Probe bewirkt eine Abnahme der Steigung von  $\rho(R)$  im Bereich der mikroporösen Matrix und eine Verschiebung des inneren Abschnittes von  $\rho(R)$  zu kleineren Werten von  $R$  infolge der graduellen Auffüllung der Corona und der Bildung eines Films an der Porenwand.

Zur besseren Verständlichkeit sind die geometrischen Parameter dieses Modells in Abb. 56 nochmals dargestellt, wobei alle Radien vom Mittelpunkt der Pore aus gerechnet werden:  $R_0$  entspricht der äußeren Grenze bis zu welcher die mikroporösen Bereiche der Matrix reichen:  $R_1$  und  $R_2$  geben die äußere und innere Grenze, bis zu der die Oberflächen-Korrugationen der rauen Porenwand reichen und  $R_3$  gibt an, bis zu welchem Abstand vom Porenmittelpunkt aus der adsorbierte Film reicht. Wie beim Modell a) ist die Filmdicke  $t$

-----

dann gegeben durch  $t = R_2 - R_3$ . Neben diesen geometrischen Parametern gibt der Parameter  $\rho_1 = \rho(R_1)$  die Elektronendichte an der Grenze von mikroporöser Matrix und korrigierter Porenwand an. Der entsprechende Wert für die evakuierte Probe ( $\rho_{1, \text{evac}}$ ) ist eine wichtige Kenngröße zur Charakterisierung der Porosität. Der Anstieg von  $\rho_1$  mit steigendem Relativdruck des Fluids charakterisiert die Auffüllung der porösen Matrix.



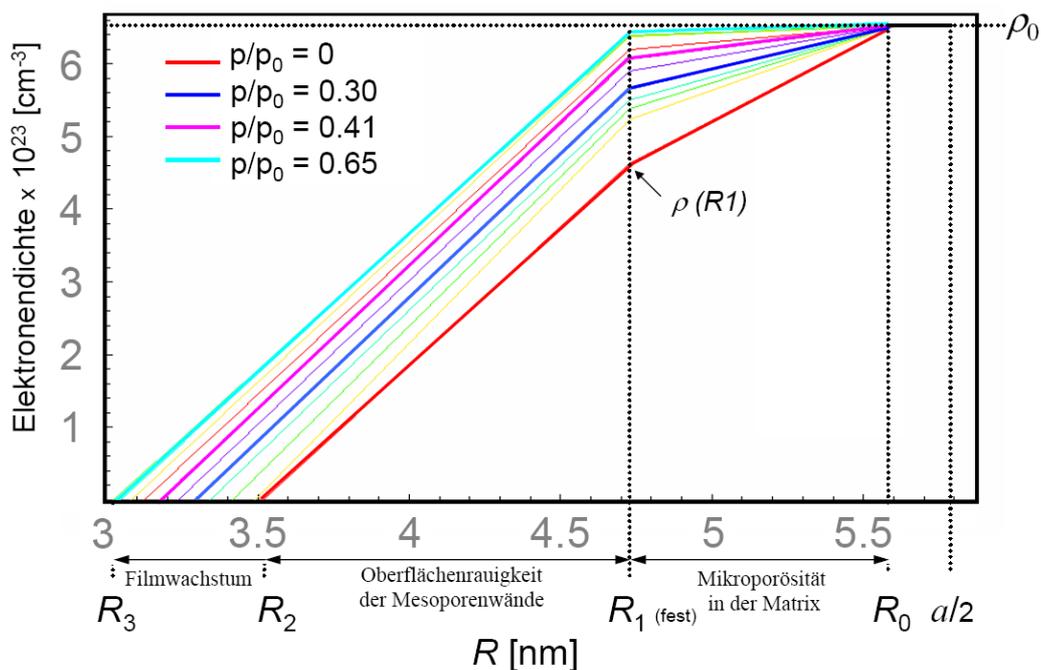
**Abb. 56:** *Elementarzelle von SBA-15  
Parameter des Modells mit kontinuierlich abfallender Dichte der Porenwand*

Die Auswerterroutine für dieses Strukturmodell ist angelehnt an die des Vier-Dichte-Niveau-Modells. Die Anpassung des Formfaktors nach Gl. 57 erfolgt wie im Fall von Modell a) mit einem in MATHEMATICA geschriebenen Programmcode. Dieser Programmcode unterscheidet sich in folgenden technischen Punkten vom Programmcode des Vier-Dichte-Niveau Modells: (i) Es wurde eine Schleife in das Programm integriert, damit nicht jedes Datenfile einzeln ausgewertet werden muss, (ii) dem Programm wurden entsprechende Ausgabe-Funktionen hinzugefügt; (iii) es wurde eine Gewichtungsfunktion eingebaut, die es ermöglicht, Datenpunkte entsprechend ihrer experimentellen Zuverlässigkeit mehr oder weniger stark zu gewichten. Bei der Datenanalyse der *in-situ*-Diffraktionsmessungen wurde auch hier in einem ersten Durchgang eine repräsentative kleine Anzahl von Datensätzen dazu benutzt, einen ersten Überblick über die Qualität der Anpassung zu gewinnen. Dies diente auch dazu, einen realistischen Wert für den Parameter  $R_0$  zu gewinnen, der dann für alle weiteren Anpassungen konstant gehalten wurde. Der gewählte Wert,  $R_0 = 5.6 \text{ nm}$ , ist nur unwesentlich kleiner als die halbe Länge der Elementarzelle  $a_0$ ; dementsprechend ist bei dem gewählten Modell der größte Teil der Silikamatrix von Mikroporen durchzogen. Analog zur Mikroporosität der Corona im Modell a) liefert diese Matrix-Porosität in diesem Modell einen Streubeitrag zur

Braggstreuung des Mesoporengitters.

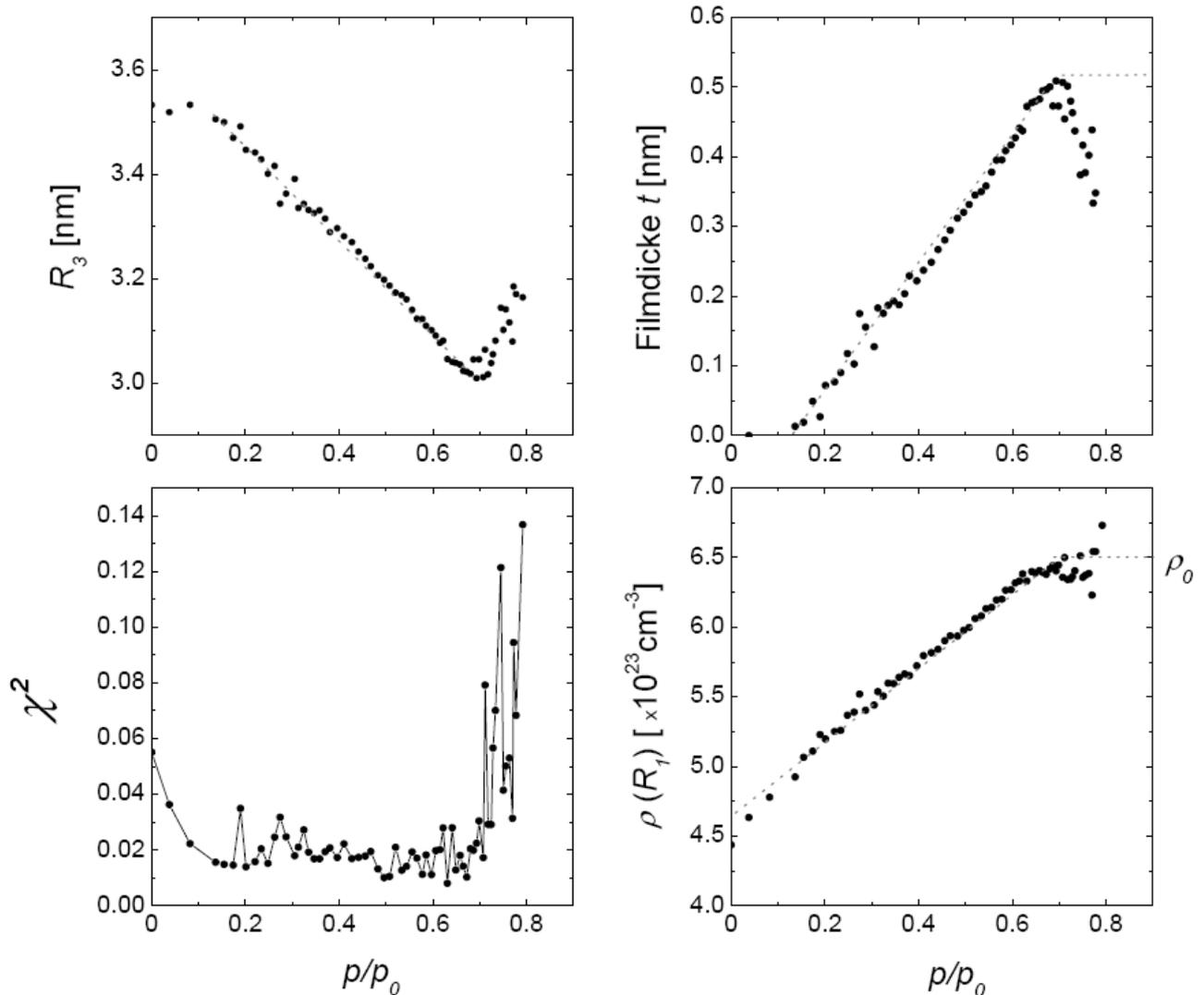
Da in diesem Strukturmodell die Anzahl der Parameter im Vergleich zum Vier-Dichte-Niveau Modell kleiner ist, entfällt die Parameterstudie für das evakuierte Material.

Der Elektronendichteverlauf der Adsorption nach dem modifizierten Strukturmodell ist in Abbildung 57 für eine Auswahl von relativen Drücken ( $p/p_0$ ) dargestellt. Für das evakuierte Material ergibt sich eine  $R_1 = 4.73\text{nm}$ , welches im Verlauf der Anpassung konstant gehalten wird, die Elektronendichte beträgt an dieser Stelle  $\rho(R_1) = 4.44 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ . Normiert auf die Elektronendichte des Bulksilikas  $\rho_0$  ergibt sich in Analogie zu Modell a) ein Wert  $\gamma = \rho(R_1)/\rho_0 = 0.68$ . Die Silikamatrix geringerer Dichte, bedingt durch geordnete Mikroporen, die die Matrix durchziehen, weist bei einer Dicke von  $\Delta R = 0.87\text{nm}$  eine Porosität von 16% auf. Die innere Grenze der zerklüfteten Mesoporenoberfläche liegt bei  $R_2 = 3.53\text{nm}$ , dort liegt die Elektronendichte bei Null. Die Zerklüftung, die sich durch die Oberflächenrauigkeit ergibt, beträgt 34%. Als effektiver (hydraulischer) Radius ( $(R_1 + R_2)/2$ ) ergibt sich  $R_{\text{hy}} = 4.13\text{nm}$  und liegt damit in der Größenordnung der ermittelten Werten aus der NLDFT-Theorie ( $R_{\text{DFT}} = 4.06\text{nm}$ ). Betrachtet man den Dichteverlauf am Radius  $R_1$  mit zunehmenden relativen Druck zeigt sich, dass bis zum Beginn des Porenkondensationsbereich  $p/p_0 = 0.65$  die Mikroporen in der Silikamatrix nahezu alle gefüllt sind und dass Mikroporenfüllung und Filmbildung an den Mesoporenwänden auch nach diesem Modell parallel ablaufen.



**Abb. 57:** Elektronendichteverlauf in SBA-15 für die Adsorption von DBM nach dem modifizierten Modell für ausgewählte relative Drücke

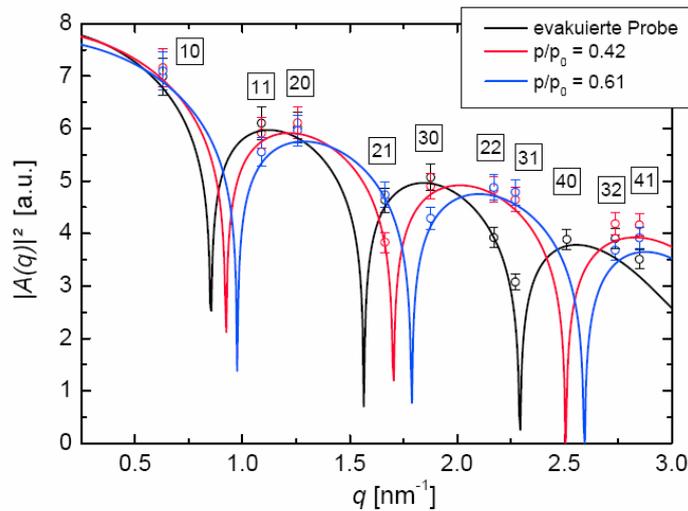
Deutlicher lässt sich das an hand der Ergebnissen der Anpassung an das modifizierte Strukturmodell in Abbildung 58 erkennen.



**Abb. 58:** Ergebnisse der Parameteranpassung an das Modell mit zwei linearen Dichteverläufen für die Adsorption von Dibrommethan in SBA-15 (SJ18)

Die Elektronendichte am Radius  $R_1$  steigt im Verlauf der Adsorption von Dibrommethan bis zur Dichte des Bulksilikas  $\rho_0$  ( $= 6.52 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ ) linear an und bleibt ab einem Relativdruck von  $p/p_0 = 0.65$  konstant.

Obwohl sich die Verläufe der Funktionen der Formfaktoren der beiden Modelle sehr ähneln, liefert das Strukturmodell b) eine um den Faktor 10 bessere Qualität der Anpassung. Die Werte des Fehlerquadrates liegen hier bis zum Porenkondensationsbereich bei 0.02 und steigen erst dann drastisch an.



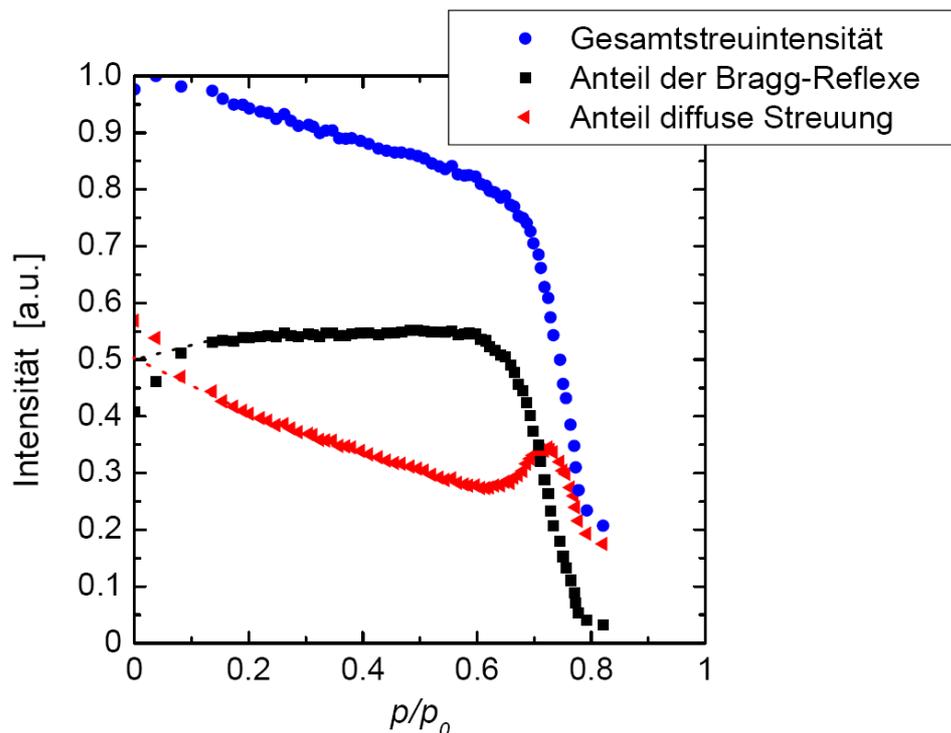
**Abb. 59:** Verlauf des Formfaktors  $|A(q)|^2$  des Strukturmodells *b)* für die Adsorption von DBM in SBA-15 (SJ15) für drei relative Drücke; die experimentellen Integralintensitäten (Punkte) und die Anpassung

Betrachtet man das Filmwachstum der  $t$ -Schicht an den Wänden der Mesoporen, das sich aus dem Parameter  $R_3$  berechnen lässt, so ergeben sich vordergründig zwei Resultate. Das Filmwachstum scheint erst ab einem relativen Druck von  $p/p_0 = 0.15$  einzusetzen und bis zum Einsetzen der Porenkondensation wächst die Dicke des physisorbierten Films von Dibrommethan an den Wänden der Mesoporen auf  $t = 0.51\text{nm}$  an. Der Radius  $R_3$  beträgt dementsprechend beim Einsetzen der Porenkondensation die Größe  $R_3 = 3.01\text{nm}$ . Das Einsetzen des Filmwachstums ab einem relativen Druck von  $p/p_0 = 0.15$  ist konsistent mit der Vorstellung, dass bei einer Adsorption bei niedrigen Drücken ( $p/p_0 < 0.15$ ) zuerst die Mikroporen aufgefüllt werden. Dabei sind bei einem relativen Druck von  $p/p_0 = 0.15$  erst 66% aller Mikroporen aufgefüllt ( $\rho(0.15) = 5.07 \cdot 10^{23} \text{cm}^{-3}$ ). Der verbleibende Teil an Mikroporen wird parallel mit dem Wachstum eines physisorbierten Films an den Wänden der Mesoporen aufgefüllt. Trotz der Modifizierung des Modells, das es erlaubt, dass die Silikawände mit Mikroporen durchzogen sind, bleibt das Volumen an adsorbierter Menge Dibrommethan bezogen auf eine Elementarzelle, welches sich aus den experimentellen Daten der Braggreflexe bestimmen lässt, um ca. 50% zu klein und es muss zusätzlich das Volumen an Fluid, das in die ungeordneten Poren des Silikamaterials geht, über die diffuse Streuung mit einkalkuliert werden, damit sich eine sinnvolle Bilanz ergibt.

---

### 5.2.4.3 Diffuse Streuung

Im Rahmen des Vier-Dichte-Niveau Formfaktormodells ergeben sich das Porenvolumen und die Porosität der Probe allein aus dem Volumen der zylindrischen Mesoporen und ihrer Corona. Wie besprochen erfasst dieses Modell nur ca. 50% des mittels Stickstoffadsorption gemessenen Porenvolumens der Probe. Dies legt die Vermutung nahe, dass zusätzlich zu diesem mit den geordneten Mesoporen verbundenen Porenvolumen eine Porosität in Form von ungeordneten Mikroporen in der Matrix existiert. Das Modell mit den beiden linear abfallenden Dichteniveaus berücksichtigt den Einfluss dieser Matrix-Porosität auf die Braggstreuung der Probe. Da die Mikroporen die Matrix in ungeordneter Weise durchziehen, ist zu erwarten, dass sie auch einen Beitrag zur diffusen Kleinwinkelstreuung der Probe liefern. Geht man davon aus, dass die Gesamtintensität der Streuung additiv aus den Beiträgen der Braggstreuung (resultierend aus dem geordneten Mesoporengitter) und der diffusen Streuung (resultierend aus ungeordneten Mikroporen in der Matrix) zusammensetzt, so ergibt sich für die evakuierte SBA-15 Probe ein Verhältnis von 1:1 für diese beiden Beiträge (Abb.60)



**Abb. 60:** Aufteilung der Gesamtstreuintensität auf diffusen Anteil und Anteil der Braggreflexe im Verlauf der Adsorption von Dibrommethan in SBA-15

Eine einfache Unterteilung der gesamten Streuintensität der Probe in additive Anteile der Braggstreuung und der diffusen Streuung ist wegen der Existenz von Kreuztermen grundsätzlich fragwürdig <sup>[Glat'82]</sup>. In einer parallel zu den experimentellen Untersuchungen

durchgeführten theoretischen Simulation konnte jedoch gezeigt werden, dass die durch das Mesoporengitter beeinflusste Anordnung der Mikroporen in der Matrix nur einen geringen Einfluss auf die Intensität der Braggreflexe hat. Dementsprechend ist es in erster Näherung sinnvoll, die Gesamtintensität in der genannten Weise aufzuteilen und die durch die Mikroporen hervorgerufene Streuung zur Gänze als diffuse Streuung aufzufassen.

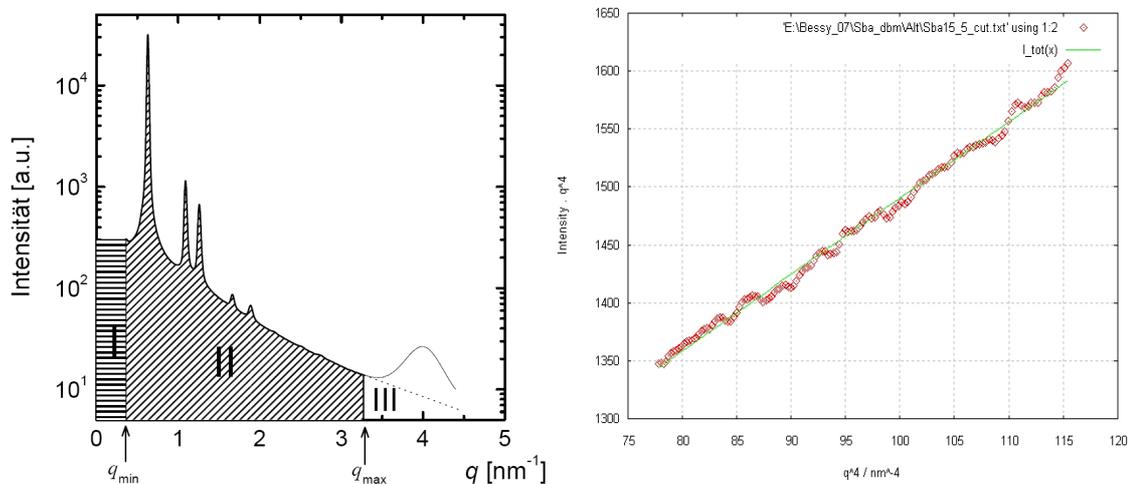
Um den Anteil der diffusen Streuintensität zu ermitteln, wurde für jede Streukurve die Gesamtfläche unter der Kurve berechnet. Das geschieht mit Hilfe von in PYTHON geschriebenen Programmcodes separat für drei Teilbereiche der Streukurve (siehe Abbildung 61a): **(I)** der Teilbereich der Streukurve von  $q = 0$  bis  $q_{\min}$  ( $q_{\min} = 0.3664 \text{ nm}^{-1}$ ), der aufgrund der Maske über dem Beamstopp bei der Integration der Streubilder keine Streuintensität liefert, wird als Rechteck angenommen. **(II)** Der durch das Experiment zugängliche Teilbereich der Streukurve von  $q_{\min}$  bis  $q_{\max}$  mit  $q_{\max} = 3.2779 \text{ nm}^{-1}$ , in dem die Braggreflexe auftreten, wird durch eine numerisch Integration ermittelt. Teilbereich **III** bei  $q > q_{\max}$  wird mit Hilfe des Porodgesetzes bestimmt. Damit ergibt sich die gesamte Integralintensität  $\tilde{Q}$ :

$$\tilde{Q} = \tilde{Q}_I + \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} I \cdot q^2 dq + \frac{P_K}{q_{\max}} - I_{Laue} \cdot q_{\max} \quad (\text{Gl.62})$$

In einem Bereich großer  $q$ -Werten ( $q \cdot R > 1$ ) hat das Porod-Gesetz seine Gültigkeit. Trägt man  $I \cdot q^4$  als Funktion von  $q$  auf, so erhält man nach dem Porod-Gesetz einen linearen Zusammenhang der gemittelten Streuintensität. Mit Hilfe des Porod-Gesetzes lässt sich aus der Steigung der Geraden, die Lauestreuung  $I_{Laue}$  und aus dem Achsenabschnitt die Porodkonstante  $P_K$  berechnen. Durch den Braggreflex des Kaptonfensters bei  $q = 3.93 \text{ nm}^{-1}$ , ist im vorliegenden Fall der Bereich für die Porodauswertung sehr begrenzt und erfolgte in einem  $q$ -Bereich von  $q = 2.97$  bis  $q_{\max}$  (Abb. 60). Nach Gleichung 62 kann anschließend die Integralintensität  $\tilde{Q}$  berechnet werden. Zieht man davon die Summe der Integralintensität aller Braggreflexe ab, erhält man den Anteil der diffusen Streuung an der Streukurve.

Die Gesamtstreuintensität  $\tilde{Q}$  fällt mit zunehmende Beladung der Probe (Relativdruck von Dibrommethan in der Adsorptionszelle) bis zum Einsetzen der Porenkondensation ( $p/p_0 = 0.65$ ) um ca. 20% ab und sinkt anschließend im Bereich der Porenkondensation schlagartig weiter ab. Vergleicht man die drei Kurven in Abbildung

Abb.60 zeigt sich, dass der anfängliche Abfall der Gesamtstreuintensität vor allem durch einen Abfall der Streuintensität der diffusen Streuung hervorgerufen wird.



**Abb. 61:** Bestimmung des diffusen Streuanteils an der gesamten Streuintensität  
a) Vorgehensweise, b) Originalplot zur Porodauswertung für das evakuierte Material

Wie bereits besprochen, ist der Streulängenkontrast zwischen Dibrommethan und dem Silikagerüst sehr gering. Je größer das Volumen an einkondensiertem Dibrommethan im SBA-15 ist, desto geringer wird der Kontrast und somit die Streuintensität. Bezogen auf die Streuintensität der diffusen Streuung bedeutet dies, dass mit zunehmender Auffüllung der ungeordneten Mikroporen in der Matrix, die diffuse Streuintensität abnimmt. Im Bereich der Porenkondensation beobachtet man einen Anstieg der diffusen Streuintensität bis zu einem Maximum und danach wieder einen Abfall auf ca. 15% der Gesamtstreuintensität  $\tilde{Q}$  zum Beginn des Experiments. Nach der Porenkondensation macht die diffuse Streuung die Gesamtstreuintensität der Probe aus. Das erscheint logisch, denn nach der Porenkondensation sollte die Streuintensität des Mesoporengitters bei gleicher Streulängendichte von Silikagerüst und kondensiertem Fluid vollständig verschwinden, da das Mesoporengitter gefüllt ist. Der Peak in der diffusen Streuintensität im Bereich der Porenkondensation deutet darauf hin, dass hier eine andere Form von Inhomogenität auftritt. Dabei könnte es sich um Flüssigkeitsbrücken in den Mesoporen handeln, die sich im Bereich der Porenkondensation ausbilden.

Es gibt Hinweise darauf, dass bei geringer Beladung (bis  $p/p_0 = 0.1$ ) die Gesamtstreuintensität der Probe erst geringfügig ansteigt. Das lässt sich eventuell darauf zurückführen, dass auch die Intensität der Braggreflexe, insbesondere die Intensität des **10**-Reflexes in diesem Bereich erst ansteigt, was sich mit einem zunehmenden Kontrast zwischen den leeren Mesoporen und der zunehmenden mit dem Fluid beladenen Corona

---

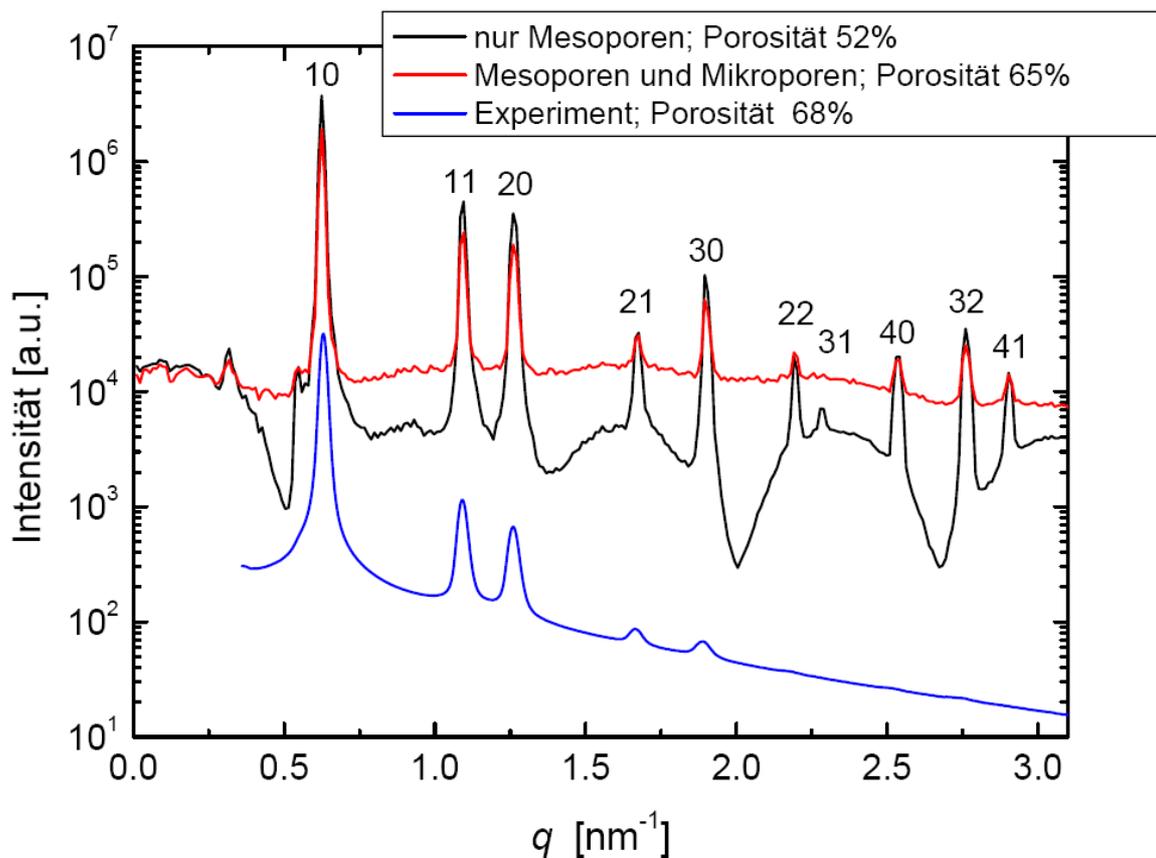
(bzw. zerklüfteten Porenwand) erklären lässt. Da die Fläche des **10**-Reflexes bei weitem den größten Anteil aus der Intensität der Braggreflexe ausmacht ist leicht einzusehen, dass der Verlauf des Anteils der Braggreflexe mit steigendem Druck nahezu dem Verlauf des **10**- Reflexes (siehe Abb. 50) entspricht.

## 5.2.5 Diskussion

### 5.2.5.1 Bedeutung der diffuse Streuung

Die Ergebnisse von Abschnitt 5.2.4 machen deutlich, dass neben der durch das Mesoporengitter hervorgerufenen Braggstreuung auch eine bedeutende diffuse Streuung existiert, die vermutlich durch ungeordnete Poren in der Matrix hervorgerufen wird. Um zu klären, inwieweit diese diffuse Streuung die Analyse der Braggreflexe beeinflusst, wurde im Rahmen der Kooperation mit der Arbeitsgruppe Dr. Paris (Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm) von D. Mütter numerische Simulationen eines 2d-hexagonalen Gitters von kreisförmigen Poren durchgeführt, in welches zusätzliche Mikroporen eingefügt wurden. Abbildung 58 zeigt den Vergleich von Streukurven verschiedener Simulationen und der Streukurve des evakuierten SBA-15 Materials aus dem Experiment. Die Simulationen erfolgten an einem 2d-hexagonalen Gitter der Dimension 6632 x 6632 Pixel. Um ein möglichst vergleichbares Ergebnis zu bekommen, wurden die Parameter der Simulation so gewählt, dass sie der realen, evakuierten Probe entsprechen, d.h. das Verhältnis von Porenweite zum Gitterparameter wurde dem Wert der SBA-15 Probe angepasst. In einer ersten Simulation (schwarze Kurve) wurde die Streukurve eines reinen Mesoporengitters berechnet. Die Poren haben einen mittleren Durchmesser  $D$  von 100 Pixel. Die Verteilung von Porenweiten wurde mit Hilfe einer Gaußverteilung der Form  $\bar{R}_{sim} = \exp[x^2/36] \cdot (6\sqrt{\pi})^{-1}$  simuliert und beträgt bei der Halbwertsbreite 10 Pixel. Die Wandstärke  $w$  an der Verbindungslinie der Porenmittelpunkte beträgt im Mittel 32 Pixel, so dass der Gitterparameter  $a_0 = D + w$  konstant 132 Pixel beträgt. Daraus ergibt sich eine Porosität  $P$  des 2d-Gitters von 52 %. Die berechnete Streukurve in Abbildung 62 zeigt die Braggreflexe an den charakteristischen Positionen eines 2d-hexagonalen Gitters. Die starke  $q$ -Abhängigkeit der Streukurven in den Bereichen zwischen den Braggreflexen ist auf den Formfaktor der kreisförmigen Poren zurückzuführen, der hier großen Einfluss auf die Form der Streukurve hat. In einer zweiten Simulation (rote Streukurve) wurden zu dem eben beschriebenen Mesoporengitter zufällig verteilte zirkuläre Mikroporen mit einem mittleren Durchmesser

von 20 Pixel in die verbliebene Matrix eingefügt. Einziges Kriterium für die Verteilung der Mikroporen in der Matrix war, dass eine Mikropore nicht vollständig innerhalb einer Mesopore liegen darf. Die Zahl der Mikroporen wurde so gewählt, dass die Gesamtporosität des Gitters 65% betrug, entsprechend einer zusätzlichen Porosität infolge der Mikroporen von 13%. Mit dieser zusätzlichen Mikroporosität ergibt sich ein diffuser Streuanteil, welcher der im Experiment gefundenen Relation von Braggstreuung (Integralintensität  $\tilde{Q}$ ) zu diffuser Streuung entspricht.



**Abb. 62:** Vergleich von simulierten Streukurven mit der experimentellen Streukurve von SBA-15 (SJ18), die Intensitätsskala beträgt willkürliche Einheiten.

Durch den diffusen Streuanteil werden die Kurven geglättet und der Einfluss des Formfaktors auf die Streukurve ist weniger ausgeprägt.

Die simulierten Streukurven wurden analog der experimentellen Streukurven ausgewertet und die Verhältnisse der Intensitäten der einzelnen Braggreflexe mit Hilfe einer Anpassung an eine *Pseudo-Voigt* Funktion und einem linearen Untergrund bestimmt. Dabei musste beachtet werden, dass es sich bei der Simulation nicht im reale 3d- Objekte

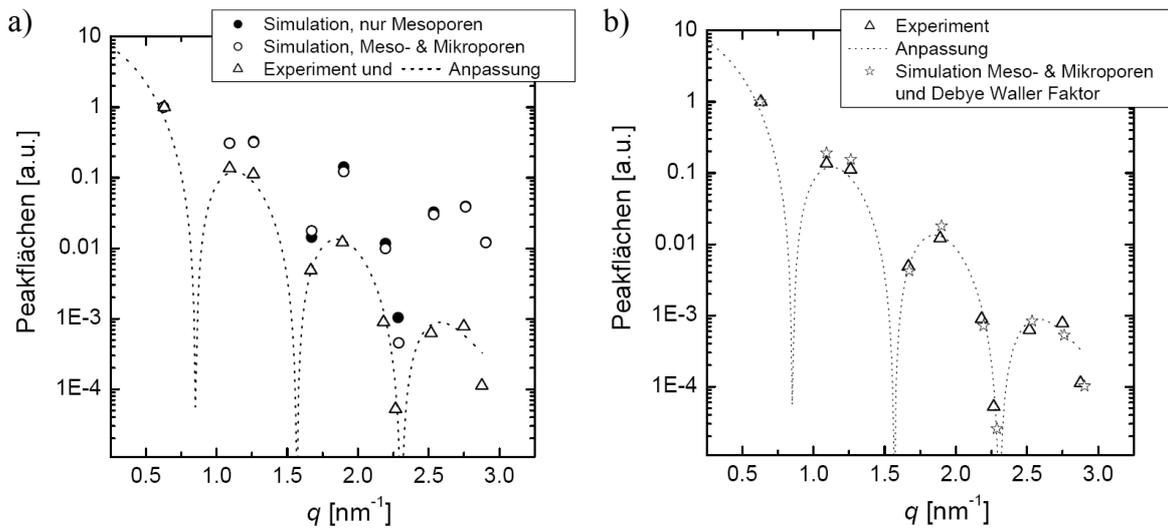
handelt, die Integralintensität also nach  $\tilde{Q} = \int_0^{\infty} I \cdot q dq$  (vgl. Gl.34) berechnet wird. Die Bestimmung der Peakflächen musste neben der Beachtung der Multiplizität, dementsprechend angepasst werden. Abbildung 63a zeigt das Ergebnis dieser Auswertung, welches im Experiment die Grundlage für die Anpassung des Formfaktors an die Strukturmodelle ist. Bei dem Vergleich der beiden simulierten Streukurven miteinander zeigt sich für nahezu alle Braggreflexe eine sehr gute Übereinstimmung der Flächenverhältnisse zueinander. Lediglich der Braggreflex **3I** bei  $q = 2.27nm^{-1}$  liegt für die Simulation mit Mikroporosität niedriger als für die Simulation ohne Mikroporosität. Diese Abweichung ist auf die geringe Intensität dieses Peaks zurückzuführen, so dass dieser Peak bei zusätzlicher Mikroporosität nahezu im Rauschen verschwindet und damit kaum auszuwerten ist. Der Vergleich der simulierten Streukurven mit und ohne Mikroporosität zeigt somit, dass die durch die Mikroporosität hervorgerufene diffuse Streuung praktisch keinen Einfluss auf die Integralintensität der Braggreflexe und ihr Verhältnis zueinander hat. Dies ist eine Voraussetzung für die in dieser Arbeit angewandte Methode der Datenanalyse. Beim Vergleich der Simulationsergebnisse mit dem Ergebnis der evakuierten SBA-15 Probe findet man, dass die experimentellen Peakflächen mit steigendem Wert des Streuvektors  $q$  deutlich steiler abfallen, als bei der Simulation. Dies lässt sich mit der Nichtidealität des 2d-hexagonalen Porengitters von SBA-15 erklären. Berücksichtigt man diese in der Simulation jedoch durch einen Debye-Waller Faktor

$$I = I_0 \cdot \exp\left\{-\frac{1}{3} \cdot q^2 \cdot \langle u^2 \rangle\right\} \quad (\text{Gl.63})$$

mit einem mittleren Auslenkungsquadrat von  $\langle u^2 \rangle = (0.77nm)^2$ , so ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation und experimentellen Daten (Abb. 63b). Die Berücksichtigung des Debye-Waller Faktors bei der Simulation trägt auch der Existenz einer Corona Rechnung, die in dieser Simulation nicht berücksichtigt wird.

Die Simulationen zeigen eindeutig, dass Mikroporen in der Silikaprobe einen Einfluss auf die Streukurve haben und bei der Betrachtung der Porosität  $P$ , bzw. des Porenvolumens mit berücksichtigt werden müssen. Wie Abbildung 63 zeigt, hat die Existenz von ungeordneten Mikroporen in der Matrix nahezu keinen Einfluss auf die Analyse der Mesoporenstruktur. Andererseits lässt sich die diffuse Streuung nur durch die Existenz einer Mikroporosität erklären und die quantitative Analyse der Streudaten zeigt, dass durch eine Berücksichtigung dieser Mikroporosität auch die experimentell gefundene

Gesamtporosität der SBA-15 Probe relativ gut wiedergegeben wird.



**Abb. 63:** Vergleich der Peakflächen der Braggreflexe von Simulationen und Experiment für das evakuierte SBA-15; a) für ein ideales Gitter, b) Berücksichtigung der Nichtidealität des Porengitters durch einen Debye-Waller Faktor

Aus der Betrachtung der Streukurven und der Relationen der Intensitäten der Braggreflexe im Vergleich zu den Intensität, resultierend aus der diffusen Streuung erhalten wir ein Hinweis darauf, dass es ungeordnete poröse Regionen in dem SBA-15 Material gibt. Das bestätigt auch die Tatsache, dass die Intensität der diffusen Streuung im Verlauf der Adsorption sinkt. Aus der qualitativen Auswertung der Intensitäten zueinander ergibt sich für das evakuierte SBA-15 ein diffuser Streuanteil von 50 %. Diese Streuung kommt einerseits aus ungeordneten Mikroporen in der Elementarzelle, kann aber auch aus SBA-15 Partikeln, deren Gitterordnung weniger gut ist, resultieren.

### 5.2.5.2 Diskussion der beiden Formfaktor-Modelle

Schon mit Hilfe des Vier-Dichte-Niveau Strukturmodells lassen sich qualitative Aussagen über den Vorgang der Adsorption von Dibrommethan in SBA-15 und die Struktur des Silikamaterials machen. So lässt sich der Porenradius mit Hilfe eines Modells bestimmen und die Übereinstimmung mit dem aus der Stickstoffadsorption über die Dichtefunktionaltheorie erhaltenen Wert ist sehr gut. Die Annahme einer mikroporösen Corona stellte sich als weniger geeignet heraus, da die Auffüllung einer mikroporösen Corona und gleichzeitige Filmbildung an den Porenwänden physikalisch unrealistisch ist. Wahrscheinlicher ist die Annahme einer Oberflächerrauigkeit der Porenwände, wie sie im

---

modifizierten Strukturmodell angenommen wird. Mit Hilfe des Vier-Dichte-Niveau Strukturmodells lässt sich auch die Bildung eines Films an den Wänden der Mesoporen im Verlauf der Adsorption zeigen. Die Dicke des adsorbierten Films bis zum Einsetzen der Porenkondensation erscheint jedoch unverhältnismäßig klein. Das Modell mit der kontinuierlich abfallenden Dichte der Porenwand liefert ein realistischeres Bild für die Porenauffüllung. Auf der Basis dieses Modells findet bei kleineren Relativdrücken zunächst ein Auffüllen von Mikroporen in der Matrix statt. Erst bei Relativdrücken  $p/p_0 > 0.15$  beginnt die Filmbildung an der Porenwand und die Filmdicke steigt bis zum Einsetzen der Porenkondensation auf  $0.51\text{nm}$ .

Ein grundsätzliches Problem der Analyse der experimentellen Streukurven ergibt sich aus dem Umstand, die Unterteilung der Streuintensität in einen Beitrag der Braggreflexe und einen Beitrag der diffusen Streuung unphysikalisch ist, da sich die Gesamtstreuintensität zusätzlich aus Kreuztermen beider Anteile zusammensetzt. Dadurch ist der Anteil der Streuintensität für die Braggreflexe besonders bei höheren  $q$ -Werten zu klein und das Verhältnis der Integralintensitäten der verschiedenen Braggreflexe, das für die Anpassung der Strukturmodelle von zentraler Bedeutung ist, wird in systematischer Weise verfälscht. Diesem Umstand wurde in der Anpassung des modifizierten Strukturmodells durch eine unterschiedliche Gewichtung der einzelnen Reflexe Rechnung getragen. Wie stark sich dieses Verhältnis verfälscht, wurde anhand der evakuierten Probe mit Hilfe von simulierten Streukurven für das 2d-Gitter a) bestehend nur aus dem Gitter der Mesoporen und b) aus einem Gitter mit zusätzlichen Mikroporen in analoger Weise zur Auswertung der experimentellen Streudaten ermittelt und es ergab sich, dass für diesen Fall in erster Näherung die Kreuzterme vernachlässigt werden können.

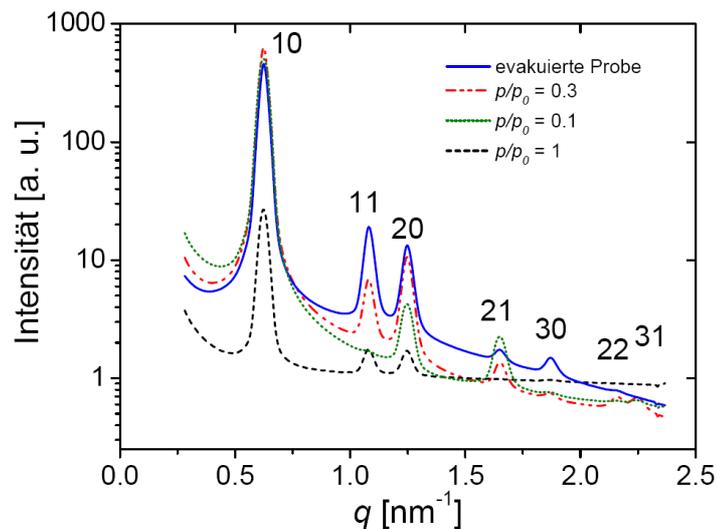
Großes Defizit beider Modelle ist, dass durch den Intensitätsverlust im Bereich der Porenkondensation, die Möglichkeit der Anpassung an das Modell nicht mehr gegeben sind. Beide Modelle geben damit nur Hinweise über den Verlauf der Adsorption bis zum Bereich der Porenkondensation.

### **5.2.5.3 SAXD-Untersuchungen von Perfluorpentan in SBA-15**

Vor der Untersuchung an Dibrommethan wurden die ersten Kleinwinkelröntgenbeugungsexperimente zur Adsorption von organischen Fluiden in SBA-15 im Jahr 2005 am Synchrotron HASYLAB in Hamburg durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zur Adsorption von Perfluorpentan in SBA-15 wurden bereits veröffentlicht

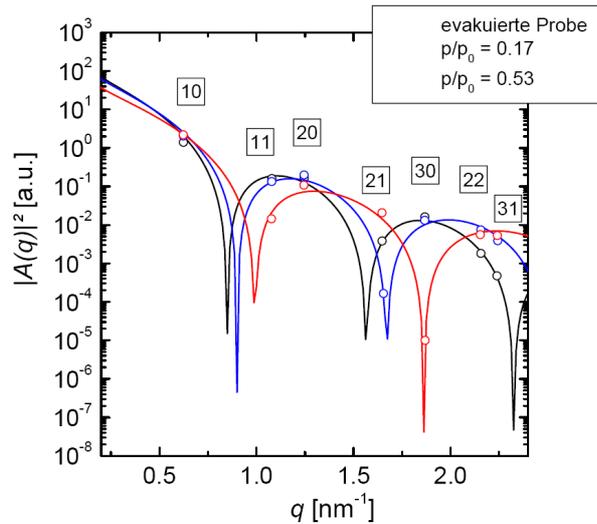
und werden hier nur kurz vorgestellt und mit den Ergebnissen zum System DBM / SBA-15 verglichen.

Die Auswertung der Beugungsdaten erfolgte auf der Grundlage des Vier-Dichte-Niveau Strukturmodells wie in Abschnitt 5.2.4.1 beschrieben. Die experimentellen Gegebenheiten am HASYLAB ließen nur einen beschränkten  $q$ -Wertebereich ( $q_{max} = 2.4\text{nm}^{-1}$ ) zu, dementsprechend standen für die Datenanalyse nur 7 Braggreflexe (statt 10) zur Verfügung. Die resultierenden Streukurven für einige ausgewählte Relativdrücke sind in Abbildung 64 gezeigt.



**Abb. 64:** Streukurven der SAXD-Messungen in Hamburg 2005; Adsorption von Perfluorpentan in SBA-15 (SJ18) für vier Relativdrücke

Die Anpassung des Vier-Dichte-Niveau Strukturmodells für das evakuierte SBA-15 (SJ18) Material und für zwei Beladungen mit Perfluorpentan ist in Abb. 65 gezeigt. Die Strukturparameter, die sich für die Auswertung des evakuierten Materials ergeben, sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Der Vergleich mit den Ergebnissen der Anpassung des Vier-Dichte-Niveau Modells für das System DBM/SBA-15 ergibt eine gute Übereinstimmung. In wie weit die Eigenschaften des Fluids Einfluss auf die Auffüllung der Silikamatrix mit zunehmender Beladung hat, zeigt der Vergleich der Dicke des flüssigkeit-ähnlichen Films aus der Entwicklung des Parameter  $R_3$  über die Beziehung  $t = R_2 - R_3$  und der Erhöhung der Elektronendichte in der Corona aus dem Parameter  $\alpha$ , d.h. der Adsorption des Fluids in der mikroporöse Corona. Abbildung 66 zeigt den Verlauf dieser Parameter für die Adsorption von Perfluorpentan in SBA-15 (SJ18).



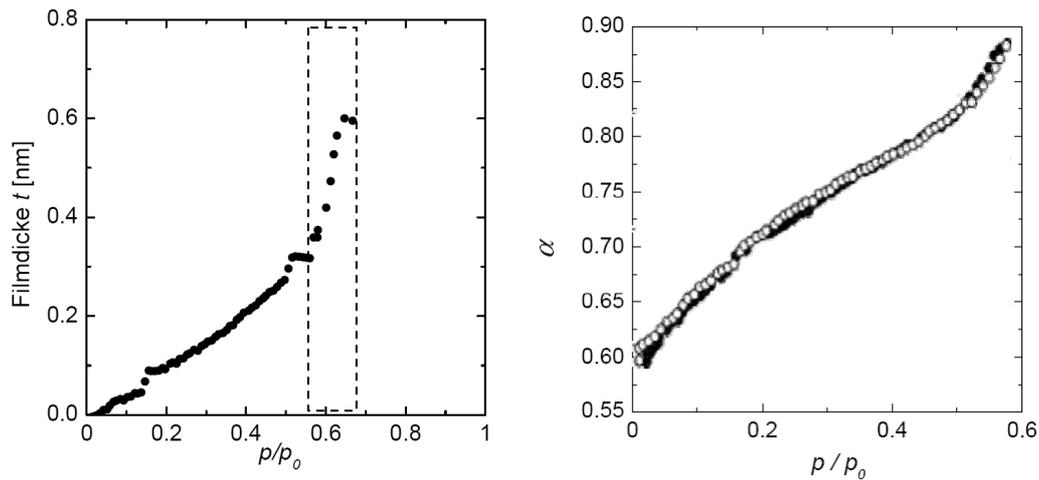
**Abb. 65:** Anpassung der experimentellen Integralintensitäten (offne Symbole) an das Vier-Dichte-Niveau Modell für die Adsorption von Perfluorpentan in SBA-15 (SJ18) für die evakuierte Probe und zwei Beladungen

**Tabelle 18:** Ergebnisse der Anpassung des Vier-Dichte-Niveau Strukturmodells für das evakuierte SBA-15 (SJ18) bei den Untersuchungen am HASYLAB (2005) und BESSY (2006). In der Datenanalyse konnten 7 bzw. 10 Braggreflexe ausgewertet werden.

Parameter	HASYLAB*	BESSY
$a_0$	$(11.64 \pm 0.05)nm$	$(11.52 \pm 0.05)nm$
$R_1$	$(5.15 \pm 0.15)nm$	$(5.14 \pm 0.05)nm$
$R_2$	$(3.95 \pm 0.15)nm$	$(4.06 \pm 0.03)nm$
$P_C$	$0.41 \pm 0.05$	$0.39 \pm 0.02$

\* Ergebnisse aus [Zick'06]

Wie man in Abbildung 66 erkennen kann, liefert die Anpassung für den Bereich von Relativdrücken  $p/p_0 \leq 0.6$  einen monotonen Anstieg des Parameters  $\alpha$  und der Filmdicke  $t$  des flüssigkeit-ähnlichen Films. Qualitativ ergeben sich für die Adsorption von Perfluorpentan in SBA-15 (SJ18) ähnliche Ergebnisse wie für DBM. Nach der Datenanalyse auf der Basis des Vier-Dichte-Niveau-Modells sind Corona-Auffüllung und Filmbildung in SBA-15 zwei parallel ablaufende Vorgänge. Die Dicke des flüssigkeit-ähnlichen Films steigt im Relativdruckbereich  $0.05 < p/p_0 = 0.6$  annähernd linear an und erreicht beim Einsetzen der Porenkondensation einen Wert von  $t = 0.35nm$ . Dieser Wert ist doppelt so groß wie für die Adsorption von Dibrommethan, ist aber ebenfalls viel kleiner als der entsprechende Wert für Stickstoff bei 77K. Anders als bei der Adsorption von Dibrommethan in die Matrix von SBA-15 kommt es in Folge der deutlich verschiedenen Streulängendichten von Silika und Perfluorpentan (Tabelle 15) auch nach



**Abb. 66:** Ergebnis der Anpassung der Kleinwinkelröntgenstreuendaten an das Vier-Dichte-Niveau Strukturmodell für die Adsorption von PFP in SBA-15 (SJ18); die gestrichelte Linie kennzeichnet den Porenkondensationsbereich

der Porenkondensation zum Auftreten von deutlichen Braggreflexen. Der Streulängenkontrast ist allerdings wesentlich kleiner als für die evakuierte Silikamatrix, so dass nach der Porenkondensation die Integralintensität der Braggreflexe abnimmt und nur die drei ersten Reflexe Intensitäten deutlich über Null haben. Da eine Modellanpassung an nur drei Datenpunkte fragwürdig ist, sollten die Werte für die hohe Beladung mit Vorsicht interpretiert werden. Laut Modellanpassung steigt die Dicke des Films im Verlauf der Porenkondensation auf  $t = 0.6\text{nm}$ .

Für  $\alpha$  ergibt sich ein praktisch linearer Anstieg über den gesamten Bereich der Adsorption von Perfluorpentan bis zum Einsetzen der Porenkondensation. Über die Beziehung  $\alpha_{pk} = P_C \cdot \beta + (1 - P_C)$  ergibt sich mit  $\beta = 0.72$  für die komplett gefüllte Corona ein  $\alpha_{pk} = 0.89$ . Damit erreicht der Wert von  $\alpha$  der Anpassung den maximal zu erwartenden Wert, anders als bei der Adsorption von Dibrommethan. Das entspricht einer kompletten Auffüllung der mikroporösen Corona bis zum Einsetzen der Porenkondensation.

Fraglich bleibt, ob die Unterschiede im Verlauf der Parameter  $t$  und  $\alpha$  zwischen der Adsorption von Dibrommethan und Perfluorpentan den unterschiedlichen Fluideigenschaften zuzuschreiben sind oder der Tatsache, dass in dem einen Fall für die Datenanalyse 7 und in dem anderen Fall 10 Braggreflexe zur Auswertung zur Verfügung standen. Es ist auch nicht auszuschließen, dass im Fall von DBM wegen des geringen Dampfdrucks des Fluids die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts verzögert erfolgt. In diesem Fall würden die erhaltenen Werte der Filmdicke jeweils einem geringeren Wert als dem angezeigten Dampfdruck entsprechen.

---

## Literaturverzeichnis

- [Alba'06] C. Alba-Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K.E. Gubbins, R. Radhakrishnan and M. Sliwinska-Bartkowiak  
"Effects of confinement on freezing und melting"  
*J. Phys.: Condens. Matter* **18**, (2006) R15-R68
- [Ane'03] Alberto Anedda, Carlo M. Carbonaro, Francesca Clemente, Riccardo Corpino and P. Carlo Ricci  
"Raman Investigation of Surface OH-Species in Porous Silica"  
*J. Phys. Chem. B* **107**, (2003) 13661-13664
- [Ange'82] C.A Angell,  
"Supercooled water"  
in: *Water, a Comprehensive Treatise* , **7**, F. Franks, Ed. Plenum (1982), 1-81
- [AsKi'06] David B. Asay and Seong H. Kim  
"Effects of adsorbed water layer structure on adhesion force of silicon oxide nanoasperity contact in humid ambient"  
*J. Chem. Phys.* **124**, (2006) 174712
- [Bag'99] Stephen A. Bagshaw,  
"Modification of [M]-MSU-X mesoporous silicate pore morphology by post-synthesis treatment"  
*Chem. Commun.* (1999) 271
- [Beck'92] J. S. Beck, J. C. VartUli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenkert  
"A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates"  
*J. Am. Chem. Soc.* **114**, (1992) 10834-10843
- [Bessy] [www.bessy.de/](http://www.bessy.de/)
- [BET'38] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller,  
"Adsorption of Gases on Multimolecular Layers",  
*J. Am. Chem Soc.*, **60**, (1938) 309-319
- [BJH'51] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda  
"The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances",  
*J. Am. Chem. Soc.* **73**, (1951) 373-380
- [BrGi'86] J. Q. Broughton and G.H. Gilmer  
"Molecular dynamics investigation of the crystal–fluid interface. VI. Excess surface free energies of crystal–liquid systems"  
*J. Chem. Phys.* **84**, (1986) 5759-5768
- [Brin'79] C.J. Brinker und G.W. Scherer  
"Sol- Gel Sience"  
*Wiley*, New York, NY (1979)
- [BroBo'67] J. C. P. Broekhoff and J. H. de Boer  
"Studies on Pore Systems in Catalysts: X. Calculations of Pore Distributions from the Adsorption Branch of Nitrogen Sorption Isotherms in the Case of Open Cylindrical Pores",  
B. Application *Journal of Catalysis* **9**, (1967) 15-27
- [BroG'86] J. Q. Broughton & G.H. Gilmer  
"Thermodynamic Criteria for Grain-Boundary Melting: A Molecular-Dynamics Study"  
*Phys. Rev. Lett.* **56**, Nr.25 (1986), 2692

- 
- [Bron] Ilja N. Bronstein, Gerhard Musiol, Heiner Muehlig, K.A. Semendjajew,  
„Taschenbuch der Mathematik“  
6. überarb. u. erg. Aufl. 2005, Verlag Harri Deutsch, ISBN-10: 3817120060
- [Broy'02] M. Broyer, S. Valange, J. P. Bellat, O. Bertrand, G. Weber, and Z. Gabelica  
“Influence of Aging, Thermal, Hydrothermal, and Mechanical Treatments on the Porosity  
of MCM-41 Mesoporous Silica”  
*Langmuir* **18**, (2002) 5083-5091
- [Chen'05] Li Liu, Sow-Hsin Chen, Antonio Faraone, Chun-Wan Yen, and Chung-Yuan Mou  
“Pressure Dependence of Fragile-to-Strong Transition and a Possible Second Critical Point  
in Supercooled Confined Water”  
*PRL* **95**, (2005) 117802
- [Chen'95] Chi-Feng Cheng, Heyong He, Wuzong Zhou, Jacek Klinowski  
“Crystal morphology supports the liquid crystal formation mechanism for the mesoporous  
molecular sieve MCM-41”  
*Chemical Physics Letters* **244**, (1995) 117-120
- [Debe'03] P.G. Debenedetti,  
“Supercooled and glassy water”  
*J. Phys. Condens. Matter.* **15** (2003), Nr. 45, R1669-R1726
- [DoHe'70] D. Dollimore and G.R. Heal  
“An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data”  
*J. Appl. Chem.* **14**, (1964) 109-114
- [Doll'03] F. Ehrburger-Dolle, I. Morfin, E. Geissler, F. Bley, F. Livet, C. Vix-Guterl, S. Saadallah,  
J. Parmentier, M. Reda, J. Patarin, M. Iliescu and J. Werckmann  
“Small-Angle X-ray Scattering and Electron Microscopy Investigation of Silica and Carbon  
Replicas with Ordered Porosity”  
*Langmuir* **19**, (2003) 4303-4308
- [Enge'04] S. Engemann, H. Reichert, H. Dosch, J. Bilgram, V. Honkimäki and A. Snigirev  
“Interfacial Melting of Ice in Contact with SiO<sub>2</sub>”  
*Phys. Rev. Lett.* **92**, (2004) 205701
- [Esp'04] J. M. Esparza, M. L. Ojeda, A. Campero, A. Domínguez, I. Kornhauser, F. Rojas, A. M.  
Vidales, R. H. López and G. Zgrablich  
“N<sub>2</sub> sorption scanning behaviour of SBA-15 porous substrates”  
*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **241**, (2004) 35-45
- [Fid2d] <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/>
- [Flod'04] Katarina Flodström, Cilãine V. Teixeira, Heinz Amenitsch, Viveka Alfredsson and Mika  
Lindén  
“In Situ Synchrotron Small-Angle X-ray Scattering/X-ray Diffraction Study of the  
Formation of SBA-15 Mesoporous Silica”  
*Langmuir* **20**, (2004) 4885-4891
- [Förs'05] S. Förster, A. Timmann, M. Konrad, C. Schellbach, A. Meyer, S. S. Funari, P. Mulvaney,  
R. Knott  
“Scattering Curves of Ordered Mesoscopic Materials”  
*J. Phys. Chem. B* **109**, (2005) 1347-1360
- [Freu1907] H. Freundlich,  
“Über die Adsorption in Lösungen”,  
*Z. Phys. Chem.*, **57**, (1907) 385-470
- [Gala'07] A. Galarneau, M. Nader, F. Guenneau, F. Di Renzo, and A. Gedeon  
“Understanding the Stability in Water of Mesoporous SBA-15 and MCM-41”  
*J. Phys. Chem. C* **111**, (2007) 8268-8277

- 
- [Geda'02] E. Gedat, A. Schreiber, J. Albrecht, Th. Emmeler, I. Shenderovich, G. H. Findenegg, H.-H. Limbach and G. Buntkowsky  
“<sup>2</sup>H-Solid-State NMR Study of Benzene-*d*<sub>6</sub> Confined in Mesoporous Silica SBA-15”  
*J. Phys. Chem. B* **106** (2002), 1977-1984
- [GeZi06] Gerald A. Zickler  
“Structure and Mechanical Properties of Carbon- and Silica-based Nanomaterials”  
*Dissertation* (2006), Leoben, Montanuniversität
- [Gil'98] A. Gil  
“Analysis of the Micropore Structure of Various Microporous Materials from Nitrogen Adsorption at 77 K”  
*Adsorption* **4**, (1998) 197-206
- [Glat'82] O. Glatter and O. Kratky :  
“Small angle X-ray scattering”  
Academic Press (1982)
- [Gray'68] A. P. Gray, in: R. S. Porter und J. F. Johnson (hrsg.),  
“Analytical Calorimetry”  
New York: *Plenum Press* Vol. **I** (1968) S. 209
- [Gre'82] S.J. Gregg, K.S.W. Sing,  
“Adsorption, Surface Area and Porosity”  
*Academic Press London*, 1982
- [Grün'97] M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi,  
Ed. B McEnaney et al. The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1997)  
*COPS IV*, 81- 89
- [Gubb'02] R. Radhakrishnan, K.E. Gubbins and M. Sliwiska-Bartkowiak  
“Global Phase Diagrams for Freezing in Porous Media”  
*J. Chem. Phys.* **116** (2002), 1147-1155
- [Gubb'99] M. Sliwiska-Bartkowiak, J. Gras, R. Sikorski, R. Radhakrishnan, L.D. Gelb, K.E. Gubbins  
“Phase transition in pores: experimental and simulation studies of melting and freezing”  
*Langmuir*, **15** (1999) (18), 6060
- [HaJu'44] William D. Harkins and George Jura  
“Surface of Solids: X. Extension of the Attractive Energy of a Solid into an Adjacent Liquid of Film, the Decrease of Energy with Distance and the Thickness of Film”  
*J. Am. Chem. Soc.* **66**, (1944) 1366
- [Hank'01] Masako Hakuman and Hiromitu Naono  
“A New Method of Calculating Pore Size Distribution: Analysis of Adsorption Isotherms of N<sub>2</sub> and CC<sub>14</sub> for a Series of MCM-41 Mesoporous Silicas”,  
*Journal of Colloid and Interface Science* **241**, (2001) 127–141
- [Hans'96] E.W.Hansen, M. Stöcker, R. Schmidt, D. Akporiaye,  
“Low Temperature Phase Transition of Water Confined in Mesopores Probed by NMR - Influence on Pore Size Distribution”  
*J. Phys. Chem.* **100**, (1996) 2195-2000.
- [Hans'97] Eddy W. Hansen, Hans Chr. Gran and E. J. Sellevold,  
“Heat of Fusion and Surface Tension of Solids Confined in Porous Materials Derived from a Combined Use of NMR and Calorimetry”  
*J. Phys. Chem. B*, **101**, (1997) 7027-7032.
- [Hard'77] S. C. Hardy  
“A grain boundary groove measurement of the surface tension between ice and water”  
*Phil. Mag.* **35**, (1977) 471

- 
- [Hare'87] D.E. Hare, C.M Sorensen  
 "The density of supercooled water"  
*J. Chem. Phys.* **87** (1987), 4840-4845
- [Hare'90] D.E. Hare., C.M. Sorensen  
 "Raman spectroscopic studies of bulk water supercooled to -33°C"  
*J. Chem. Phys.* **93** (1990), 25-33
- [Hatt'95] Paschalis Alexandridis and T. Alan Hatton  
 „Poly (ethylene oxide)-poly (propylene oxide)-poly (ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling” REV. ARTICLE  
*Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **96**, (1995) 1- 46
- [Hill'98] W. B. Hillig  
 "Measurement of interfacial free energy for ice/water system"  
*J. Cryst. Growth* **183**, (1998) 463
- [Hof'05] T. Hofmann, D. Wallacher, P. Huber, R. Birringer, K. Knorr, A. Schreiber und G.H. Findenegg  
 "Small-Angle X-Ray Diffraction of Kr in Mesoporous Silica: Effects of Microporosity and Surface Roughness"  
*Phys. Rev. B* **72**, (2005) 064122
- [Hoin'04] Ernst Hoinkis  
 "Review: Small-angle Scattering Studies of Adsorption and of Capillary Condensation in Porous Solids"  
*Part. Part. Syst. Charact.* **21**, (2004) 80 – 100
- [Holm'98] Stuart M. Holmes, Vladimir L. Zholobenko, Alan Thurs- Deld, Richard J. Plaisted, Colin S. Cundy and John Dwyer  
 "In-situ FTIR study of the formation of MCM-41"  
*J. Chem. Soc., Faraday Trans.* Vol. **94** (1998)
- [Huan'93] T.C. Huang, H. Toraya, T.N. Blanton and Y. Wu  
 "X-ray Powder Diffraction Analysis of Silver Behenate, a Possible Low-Angle Diffraction Standard"  
*J. Appl. Cryst.* **23**, (1993), 180-184
- [Imp'00] M. Imp rator-Clerc, P. Davidson, and A. Davidson  
 "Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Templated by Triblock Copolymers"  
*J. Am. Chem. Soc.* **122**, (2000) 11925-11933
- [Ishi'96] T. Ishizaki, M. Maruyama, Y. Furukawa, J.G. Dash  
 "Premelting of ice in porous silica glass"  
*Journal of Crystal Growth* **163**, (1996) 455-460
- [Jack'90] C.L. Jackson & G.B McKenna  
 "Melting behaviour of organic materials confined in porous solids"  
*J. Chem. Phys.* **93**, (1990) Issue 12, 9002
- [JaKru'99] Mietek Jaroniec and Michal Kruk, James P. Olivier  
 "Standard Nitrogen Adsorption Data for Characterization of Nanoporous Silicas"  
*Langmuir* **15** (1999), 5410-5413
- [JaSo'06] Mietek Jaroniec and Leonid A. Solovyov  
 "Improvement of the Kruk- Jaroniec- Sayari Method for Pore Size Analysis of Ordered Silicas with Cylindrical Mesopores",  
*Langmuir* **22**, (2006) 6757-6760

- 
- [Jone'05] P. G. Jones  
"Röntgenstrukturanalyse: Inst. Anorg. Analyt. Chemie, TU Braunschweig / Skript"  
<http://www.tu-braunschweig.de/Medien-DB/iaac/rsfull.pdf>
- [Kier'01] E. Kierlik, P. A. Monson, M. L. Rosinberg, L. Sarkisov and G. Tarjus  
"Capillary Condensation in Disordered Porous Materials: Hysteresis versus Equilibrium Behaviour"  
*Phys. Rev. Letters* Vol.**87**, Nr.5 (2001)
- [Kik'03] E. S. Kikkinides, M. E. Kainourgiakis, and A. K. Stubos  
"Origin of Hysteresis of Gas Adsorption in Disordered Porous Media: Lattice Gas Model versus Percolation Theory"  
*Langmuir* **19**, (2003) 3338-3344
- [Kitt'06] Shigeharu Kittaka, Shinji Ishimaru, Miki Kuranishi, Tomoko Matsuda, Toshio Yamaguchi  
"Enthalpy and interfacial free energy changes of water capillary condensed in mesoporous silica, MCM-41 and SBA-15"  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, (2006) 3223-3231
- [KJS'97] M. Kruk, M. Jaroniec and A. Sayari  
"Application of Large Pore MCM-41 Molecular Sieves to Improve Pore Size Analysis Using Nitrogen Adsorption Measurements",  
*Langmuir* **13**, (1997) 6267-6273
- [KruJa'00] Michal Kruk, Mietek Jaroniec, Chang Hyun Ko and Ryong Ryoo  
"Characterization of the Porous Structure of SBA-15"  
*Chem. Mater.* **12**, (2000) 1961-1968
- [KruJa'01] Michal Kruk and Mietek Jaroniec  
"Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic-Inorganic Nanocomposite Materials"  
*Chem. Mater.* **13**, (2001) 3169-3183
- [Kruk'00] Michael Kruk, Mietek Jaroniec, Yasuhiro Sakamoto, Osamu Terasaki, Ryong Ryoo and Chang Hyun Ko  
"Determination of Pore Size and Pore Wall Structure of MCM-41 by Using Nitrogen Adsorption, Transmission Electron Microscopy, and X-ray Diffraction"  
*J. Phys. Chem. B* **104**, (2000) 192-301
- [Lang'66] I. Langmuir,  
"Surface Chemistry",  
Nobel Lecture, 14. Dec. 1932, In: Nobel Lectures, Chemistry 1922-1941,  
*Elsevier Publishing Company*, Amsterdam, (1966)
- [Liu'06] E. Liu, J. C. Dore, J. B.W. Webber, D. Kushalani, S. Jähnert, G. H. Findenegg, T. Hansen  
"Neutron diffraction and NMR relaxation studies of structural variation and phase transformations for water/ice in SBA-15 silica. I: The over-filled case"  
*J. Phys.: Condens. Matter* **18**, (2006) 10009-10028
- [Lud'05] R. Ludwig, D. Paschek,  
"Wasser – Anomalien und Rätsel",  
*Chemie in unserer Zeit* **39** (2005), 164-175
- [Luk'99] Wayne W. Lukens, Jr., Patrick Schmidt-Winkel, Dongyuan Zhao, Jianglin Feng, and Galen D. Stucky  
"Evaluating Pore Sizes in Mesoporous Materials: A Simplified Standard Adsorption Method and a Simplified Broekhoff-de Boer Method"  
*Langmuir* **15**, (1999) 5403-5409
- [Luri'07] L. Lurio, N. Mulders, M. Paetkau, P. R. Jemian, S. Narayanan and A. Sandy  
"Windows for small-angle X-ray scattering cryostats"  
*J. Synchrotron Rad.* **14**, (2007) 527-531

- 
- [Masi'04] W. Masierak, T. Emmeler, E. Gedat, A. Schreiber, G. H. Findenegg and G. Buntkowsky  
„Microcrystallization of Benzene-*d*<sub>6</sub> in Mesoporous Silica Revealed by <sup>2</sup>H Solid-State Nuclear Magnetic Resonance”  
*J. Phys. Chem. B* **108** (2004), 18890-18896
- [Mato'01] Jivaldo R. Matos, Lucildes P. Mercuri, Michal Kruk, and Mietek Jaroniec  
“Toward the Synthesis of Extra-Large-Pore MCM-41 Analogues”  
*Chem. Mater.* **13**, (2001) 1726-1731
- [May'82] E. Mayer, P. Bruggeller  
“Vitrification of pure liquid water by high pressure jet freezing”  
*Nature* **298** (1982), 715-718
- [Mish'98] O. Mishima, H.E. Stanley  
“The relationship between liquid, supercooled water and glasy water”  
*Nature* **396** (1998), 329-334
- [Mitr'95] A. Ch. Mitropoulos, J. M. Haynes, R. M. Richardson, N. K. Kanellopoulos  
“Characterization of porous glass by adsorption of dibromomethane in conjunction with small-angle x-ray scattering”  
*Phys. Rev. B* **52**, (1995) 10035 – 10042.
- [Miya'00] Kohji Miyazawa and Shinji Inagaki  
“Control of the microporosity within the pore walls of ordered mesoporous silica SBA-15”  
*Chem. Commun.* (2000) 2121–2122
- [MoMa'02] Kunimitsu Morishige and Masataka Ito  
“Capillary condensation of nitrogen in MCM-41 and SBA-15”  
*J. Chem. Phys.* **117**, Nr.17 (2002) 8036-8041
- [Mori'03] Kunimitsu Morishige and Hiroshi Iwasaki  
“X-ray Study of Freezing and Melting of Water Confined within SBA-15”  
*Langmuir* **19**, (2003) 2808-2811
- [Mori'04] Kunimitsu Morishige and Yuka Nakamura  
“Nature of Adsorption and Desorption Branches in Cylindrical Pores”  
*Langmuir* **20**,(2004) 4503-4506
- [Mori'06] Kunimitsu Morishige, Masayoshi Tateishi, and Fumi Hirose and Kenji Aramaki  
“Change in Desorption Mechanism from Pore Blocking to Cavitation with Temperature for Nitrogen in Ordered Silica with Cagelike Pores”,  
*Langmuir* **22**, (2006) 9220-9224
- [Mori'97] K. Morishige, H. Fujii, M. Uga, and D. Kinukawa  
“Capillary Critical Point of Argon, Nitrogen, Oxygen, Ethylene, and Carbon Dioxide in MCM-41”,  
*Langmuir* **13**, (1997) 3494-3498
- [Mori'98] K. Morishige and M. Shikimi  
“Adsorption hysteresis and pore critical temperature in a single cylindrical pore”  
*J. Chem. Phys.* **108**, Nr.18, (1998) 7821-7824
- [MoTa'06] Kunimitsu Morishige and Masayoshi Tateishi  
“Accurate Relations between Pore Size and the Pressure of Capillary Condensation and the Evaporation of Nitrogen in Cylindrical Pores”,  
*Langmuir* **22**, (2006) 4165-4169
- [Moyn'98] J.M. Moynihan  
“Characterizing the glass transition and relaxation kinetic by conventional and temperature-modulated differential scanning calorimetry”  
*Thermochemica Acta* **324**, (1998) 165-174

- 
- [Nao'00] Hiromitsu Naono, Masako Hakuman, Takashi Tanaka, Nobuki Tamura and Kazuyuki Nakai  
“Porous Texture and Surface Character of Dehydroxylated and Rehydroxylated MCM-41 Mesoporous Silicas—Analysis of Adsorption Isotherms of Nitrogen Gas and Water Vapor”,  
*Journal of Colloid and Interface Science* **225**, (2000) 411–420
- [NeRa'97] Alexander V. Neimark and Peter I. Ravikovitch  
“Calibration of Pore Volume in Adsorption Experiments and Theoretical Models”  
*Langmuir* **13**, (1997) 5148-5160
- [Noss'03] A. Nossov, E. Haddad, F. Guenneau, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, and A. Gédéon  
“Characterization of the Porosity in SBA-15 Silicas by Hyperpolarized  $^{129}\text{Xe}$  NMR”  
*J. Phys. Chem. B* **107**, (2003) 12456-12460
- [Palm'03] Anders E.C. Palmqvist  
“Synthesis of ordered mesoporous materials using surfactant liquid crystals or micellar solutions”  
*Current Opinion in Colloid and Interface Science*, Vol. **8** (2003) 145-155
- [Porod'51] G. POROD  
“Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen 1. Teil”  
*Kolloid-Zeitschrift* **124**, (1951), 83 – 114
- [Prop'95] H.R. Pruppacher,  
“A new look at homogeneous ice nucleation in supercooled water drops”  
*J. Atmospheric. Sci.* **52** (1995), 1924-1933
- [Pyth] <http://www.python.org/download/>
- [Rams'93] John D.F. Ramsay  
“Applications of neutron scattering in investigations of adsorption processes in porous materials”  
*Pure & Appl. Chem.* **65**, No. 10, (1993) 2169-2174
- [Ravi'06] Peter I. Ravikovitch, Aleksey Vishnyakov, Alexander V. Neimark, Manuela M. L. Ribeiro Carrott, Patrícia A. Russo, and Peter J. Carrott  
“Characterization of Micro-Mesoporous Materials from Nitrogen and Toluene Adsorption: Experiment and Modeling”  
*Langmuir* **22**, No. 2, (2006) Letter
- [Ravi'95] P. I. Ravikovitch, S. C. O. Domhnaill, A. V. Neimark, F. Schüth, and K. K. Unger  
“Capillary Hysteresis in Nanopores: Theoretical and Experimental Studies of Nitrogen Adsorption on MCM-41”  
*Langmuir* **11**, (1995) 4765-4772
- [Reich'03] H. Reichert, V. Honkimäki, A. Snigirev, S. Engemann, H. Dosch  
“A new X-ray transmission-reflection scheme for the study of deeply buried interfaces using high-energy microbeams”  
*Physica B* **336** (2003) 46–55
- [Rest'00] Frédéric Restagno, Lydéric Bocquet, and Thierry Biben  
“Metastability and Nucleation in Capillary Condensation”  
*Phys. Rev. Letters* Vol. **84**, 11, (2000) 2433-2436,
- [Rig'04] Sean P. Rigby and Robin S. Fletcher  
“Experimental Evidence for Pore Blocking as the Mechanism for Nitrogen Sorption Hysteresis in a Mesoporous Material”  
*J. Phys. Chem. B* **108**, (2004) 4690-4695

- 
- [Roja'02] F. Rojas, I. Kornhauser, C. Felipe, J. M. Esparza, S. Cordero, A. Domínguez and J. L. Riccardo,  
 "Capillary condensation in heterogeneous mesoporous networks consisting of variable connectivity and pore-size correlation"  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, (2002) 2346
- [Ryoo'01] R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk and M. Jaroniec  
 "Ordered Mesoporous Carbons"  
*Adv. Mater.* **13** (2001) No. 9, 677
- [Sahi'94] M. Sahini  
 "Applications of Percolation Theory",  
*CRC Press*, (1994)
- [SaMo'01] L. Sarkisov and P. A. Monson  
 "Lattice model of adsorption in disordered porous materials: Mean-field density functional theory and Monte Carlo simulations"  
*Phys. Rev. E.* **65**, (2001) 011202
- [Scea'82] M.G. Sceats, S.A. Rice  
*Water, a Comprehensive Treatise*, **7**, F. Franks, Ed. Plenum (1982),
- [Schön'07] Fabián Vaca Chávez and Monika Schönhoff  
 "Pore size distributions in polyelectrolyte multilayers determined by nuclear magnetic resonance cryoporometry"  
*J. Chem. Phys.* **126**, (2007) 104705
- [Schr'01] Andreas Schreiber, Ingke Ketelsen and Gerhard H. Findenegg  
 "Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials"  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, (2001) 1185
- [Schr'02] Andreas Schreiber  
 „Phasenverhalten reiner Stoffe in mesoporösen Silika- Materialien"  
*Dissertation*, TU- Berlin (2002)
- [Shen'03] I. Shenderovich, G. Buntkowsky, A. Schreiber, E. Gedat, S. Sharif, J. Albrecht, N.S. Golubev, G.H. Findenegg, H.-H. Limbach:  
 "Pyridine-15N – A Mobile NMR Sensor for Surface Acidity and Surface Defects of Mesoporous Silica."  
*J. Phys. Chem. B* **107**, (2003)11924-11939
- [Shir'07] K. Shirono and H. Daiguji  
 "Molecular Simulation of the Phase Behavior of Water Confined in Silica Nanopores"  
*Published on web 2007*
- [Shul'48] C.G. Shull  
 "The Determination of Pore Size Distribution from Gas Adsorption Data"  
*J. Am. Chem. Soc.* **70**, (1948) 1405
- [Sing'04] Kenneth S. W. Sing  
 "Characterization of porous materials: past, present and future"  
*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **241**, (2004) 3-7
- [Sliw'01] Malgorzata Sliwinska-Bartkowiak, Grazyna Dudziak, Roman Sikorski, Roman Gras, Ravi Radhakrishnan, and Keith E. Gubbins  
 "Melting/freezing behavior of a fluid confined in porous glasses and MCM-41: Dielectric spectroscopy and molecular simulation"  
*J. Chem. Phys.* **114**, (2001) 950
- [Smar'01] Bernd Smarsly, Christine Göltner, Markus Antonietti, Wilhelm Ruland and Ernst Hoinkis  
 "SANS Investigation of Nitrogen Sorption in Porous Silica"  
*J. Phys. Chem. B* **105**, (2001) 831-840

- 
- [Smir'00] Pavel Smirnov, Toshio Yamaguchi, Shigeharu Kittaka, Shuichi Takahara, Yasushig Kuroda  
"X-ray Diffraction Study of Water Confined in Mesoporous MCM-41 Materials over a Temperature Range of 223-298 K"  
*J. Phys. Chem. B* **104**, (2000) 5498-5504
- [Solo'01] L. A. Solovyov, S. D. Kirik, A. N. Shmakov and V. N. Romannikov  
"X-ray structural modeling of silicate mesoporous mesophase material"  
*Microporous and Mesoporous Materials*, **44-45** (2001) 17-23
- [Spie'05] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, G. Teichert  
"Moderne Röntgenbeugung : Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker"  
Wiesbaden, *Teubner* (2005) ; ISBN: 3-519-00522-0
- [Stan'03] P.G. Debenedetti, H.E. Stanley  
"Supercooled and Glassy Water"  
*Physics Today* **56**, 6 (2003) 40-46
- [Swea'01] M. B. Sweatman and N. Quirke  
"Characterization of Porous Materials by Gas Adsorption: Comparison of Nitrogen at 77 K and Carbon Dioxide at 298 K for Activated Carbon"  
*Langmuir* **17**, (2001), 5011-5020
- [Taka'05] Shuichi Takahara, Naoya Sumiyama, Shigeharu Kittaka, Toshio Yamaguchi, Marie-Claire Bellissent-Funel  
"Neutron Scattering Study on Dynamics of Water Molecules in MCM-41: 2. Determination of Translational Diffusion Coefficient"  
*J. Phys. Chem. B* **109**, (2005) 11231-11239
- [Thom'06] Matthias Thommes, Bernd Smarsly, Matthijs Groenewolt, Peter I. Ravikovitch, and Alexander V. Neimark  
"Adsorption Hysteresis of Nitrogen and Argon in Pore Networks and Characterization of Novel Micro- and Mesoporous Silicas"  
*Langmuir* **22**, (2006) 756-764
- [Turn'50] D. Turnbull  
"Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals"  
*J. Appl. Phys.* **21**, (1950) 1022
- [Webb'04] Beau Webber and John Dore  
"Structural and dynamic studies of water in mesoporous silicas using neutron scattering and nuclear magnetic resonance"  
*J. Phys.: Condens. Matter* **16 No45**, (2004) S5449-S5470
- [Xia'06] Yongde Xia, Gilberte Dosseh, Denis Morineau and Christiane Alba-Simionesco  
"Phase Diagram and Glass Transitions of Confined Benzene"  
*J. Phys. Chem. B* **110**, (2006) 19735-19744
- [Zhan'05] Fuqiang Zhang, Yan Yan, Haifeng Yang, Yan Meng, Chengzhong Yu, Bo Tu and Dongyuan Zhao  
"Understanding Effect of Wall Structure on the Hydrothermal Stability of Mesostructured Silica SBA-15"  
*J. Phys. Chem. B* **109**, (2005) 8723-8732
- [Zhan'97] Jingyan Zhang, Zeev Luz, and Daniella Goldfarb  
"EPR Studies of the Formation Mechanism of the Mesoporous Materials MCM-41 and MCM-50"  
*J. Phys. Chem. B* **101**, (1997) 7087-7094

- 
- [Zhao'00] Dongyuan Zhao, Jinyu Sun, Quanzhi Li and Galen D. Stucky  
"Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15"  
*Chem. Mater.* **12**, (2000) 275-279
- [Zhao'98] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo *et.al*  
"Triblock Copolymer Syntheses of mesoporous Silica with periodic 50 to 300 Angstrom Pores"  
*Science*, Vol.**279**, (1998) 548-552;
- [ZhaYa'05] Fuqiang Zhang, Yan Yan, Haifeng Yang, Yan Meng, Chengzhong Yu, Bo Tu and Dongyuan Zhao  
"Understanding Effect of Wall Structure on the Hydrothermal Stability of Mesostructured Silica SBA-15"  
*J. Phys. Chem. B* **109**, (2005) 8723-8732
- [Zhu'05] Xiang Zhu, Richard A. Farrer and John T. Fourkas  
"Ultrafast Orientational Dynamics of Nanoconfined Benzene"  
*J. Phys. Chem. B* **109** (2005), 12724-12730
- [Zick'06] G. A. Zickler, S. Jähnert, W. Wagermaier, S. S. Funari, G. H. Findenegg and O. Paris  
"Physisorbed films in periodic mesoporous silica studied by *in situ* synchrotron small-angle diffraction"  
*Phys. Rev. B* **73**, (2006)184109
- [Zick'07] G. A. Zickler, S. Jähnert, S. S. Funari, G. H. Findenegg and O. Paris  
"Pore lattice deformation in ordered mesoporous silica studied by *in-situ* small-angle X-ray diffraction"  
*J. Appl. Cryst.* **40**, (2007), s522-s526

---

## Publikationen

G. A. Zickler, S. Jähnert, W. Wagermaier, S. S. Funari, G. H. Findenegg and O. Paris  
“Physisorbed films in periodic mesoporous silica studied by *in-situ* synchrotron small-angle diffraction“  
*Phys. Rev. B* **73**, (2006) 184109

G. A. Zickler, S. Jähnert, S. S. Funari, G. H. Findenegg and O. Paris  
“Pore lattice deformation in ordered mesoporous silica studied by *in-situ* small-angle X-ray diffraction”  
*J. Appl. Cryst.* **40**, (2007) s522-s526

E. Liu, J. C. Dore, J. B.W. Webber, D. Kushalani, S. Jähnert, G. H. Findenegg, T. Hansen  
“Neutron diffraction and NMR relaxation studies of structural variation and phase transformations for water/ice in SBA-15 silica. I: The over-filled case”  
*J. Phys.: Condens. Matter* **18**, (2006) 10009-10028

S. Jähnert , F. Vaca Chavez , G. Schaumann , A. Schreiber , M. Schönhoff , G.H. Findenegg  
“Freezing and Melting of water in cylindrical nanopores”  
*Phys. Chem.. Chem.. Phys.*; to be submitted

Y. Zeng, S. Jähnert, D. Wallacher and G.H. Findenegg  
“Freezing and Melting of benzene in cylindrical nanopores”  
*in preparation*

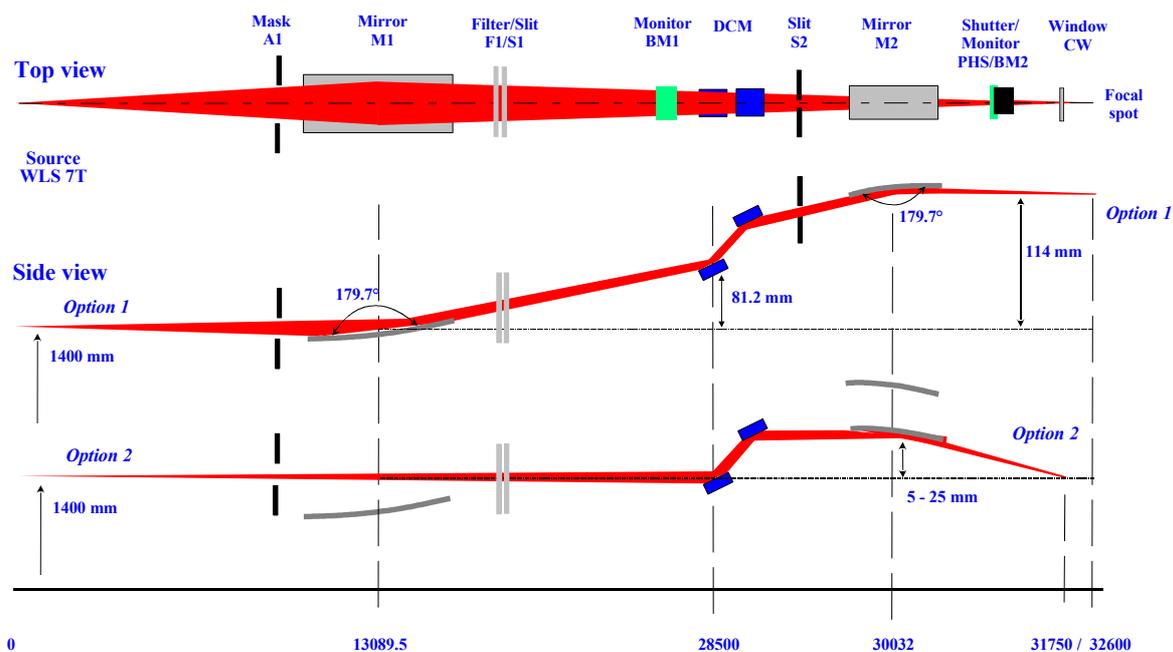
S. Jähnert, D. Mütter, J. Prass, S. Siegel, O. Paris, G.H. Findenegg  
“Adsorption of Dibromomethane in mesoporous silica studied by *in-situ* synchrotron small-angle diffraction“  
*in preparation*

---

## **-Anhang-**

**ID-02-1****7T-WLS- $\mu$ Spot**

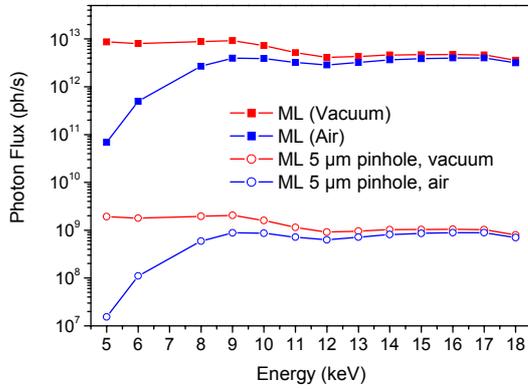
CONTACT PERSON	building	room	phone	fax	e-mail
A. Erko (BESSY)	14.51	3371	030 6392 2945	030 6392 2990	alexei.erko@bessy.de
O. Paris (MPG)			0331 567 9411	0331 567 9402	oskar.paris@mpikg.mpg.de
H. Riesemeier (BAM)			030 8104 - 0	030 8112 029	heinrich.riesemeier@bam.de

**OPTICAL LAY-OUT (schematic)**

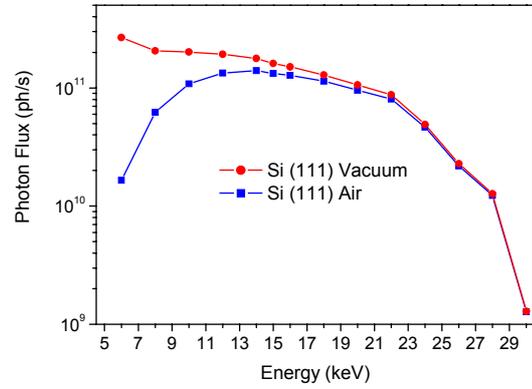
Acceptance	1.5 mrad horizontal
Input mask	22 mm x 3 mm (H x V), water cooled.
Filters:	Be 200 $\mu$ m, Cu 200 $\mu$ m, Al 200 $\mu$ m, Al 1000 $\mu$ m
Premonochromator optics	Pt/Rh-coated cylinder mirror with bending mechanics. Fixed horizontal focus at 32.6 m from the source, variable vertical focus 31 m – inf. from the source. Vertical beam deviation of 0.3°
Entrance slits: Pinholes:	Vertical and horizontal: 0-20 mm, water cooled Ø10 $\mu$ m, Ø 100 $\mu$ m, Ø 150 $\mu$ m, Ø 500 $\mu$ m, 17.5 m from the source.
Monochromator:	Double-crystal monochromator, first crystal water cooled. Three sets of crystals: Si 111, Si 311 and Ge 111, angular range 3° - 75°, One set of Si/W multilayer. Energy range 1.9 keV - 30 keV, feedback stabilization for EXAFS measurements
Postmonochromator optics	Cylinder bimorph mirror with 3 stripes (Pt, Rh and ucoated silica). Variable vertical focus 32.6 m - 36 m from the source. Vertical beam deviation of 0.3°
Exit slit	Vertical and horizontal slits: 0-10 mm
references	A. Erko, F. Schäfers, A. Firsov, W.B. Peatman, W. Eberhardt, R. Signorato, "The BESSY X-Ray Microfocus Beamline project", Spectrochimica Acta A, 2004, <b>Part B 59</b> , 1543-1548

## PERFORMANCE DATA

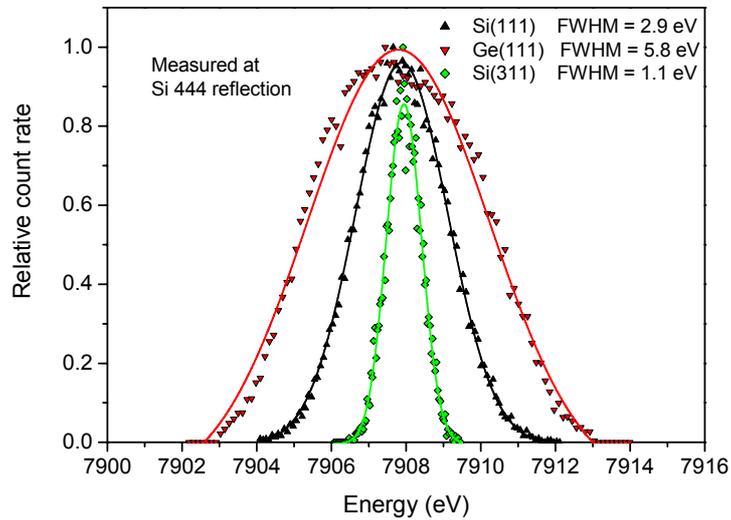
**Exit flux with multilayer monochromator:**  
 $10^{12} - 10^{13}$  phot/sec/100mA



**Exit flux with crystal monochromator:**  
 $10^8 - 10^{11}$  phot/sec/100mA



**Resolving power Si 444 normal incidence reflection:**

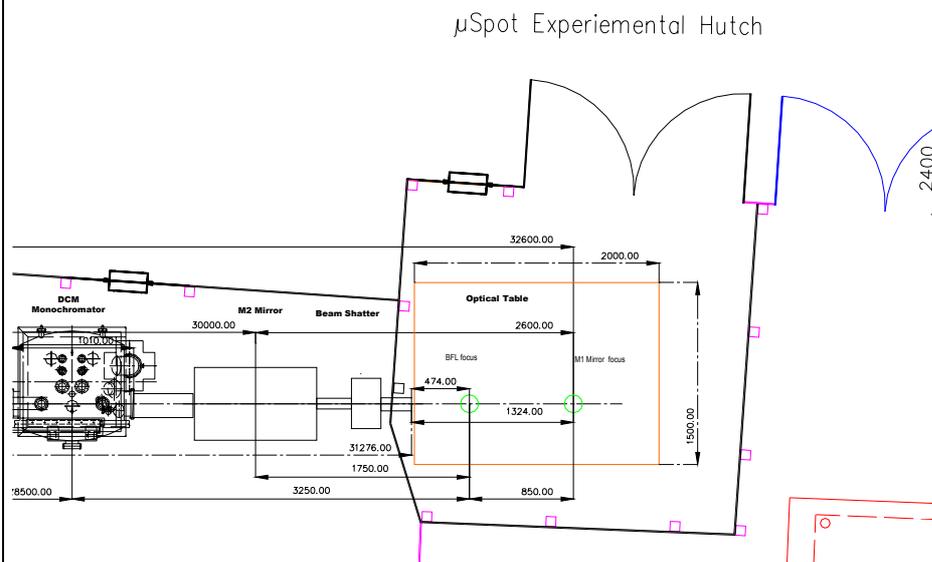


<b>spot size at experiment:</b>	Ø300 $\mu\text{m}$ (Ø 5 $\mu\text{m}$ with capillary optics) with premirror optics Ø15 $\mu\text{m}$ with Bragg-Fresnel lens
---------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

<b>Maximal divergence at sample position:</b>	1 mrad (hor.) x 1 mrad (ver.) with premirror optics 0.25 mrad (hor.) x 0.55 mrad (ver.) with Bragg-Fresnel optics
-----------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

## TECHNICAL REFERENCE

### FLOOR PLAN at – air experimental arrangement. Top view



### GEOMETRICAL BOUNDARY CONDITIONS

	In-air experimental area	Optical table 2.0 m x 1.5m, in the Hutch (see floor plan), 2 Capton windows, differential pumping at 31.276 m from source.
	Focus position in the hutch	Mirror M1 / Bimorph mirror M2 focal position: 32,6m from source, 1324 mm from the capton window. Bragg-Fresnel (Si Fresnel) lens / Bimorph mirror M2 focal position: 31,75m from source, 474 mm from the capton window
	Focus height in the hutch	1425 - 1545 mm above floor
	Special instrumentation: <b>XRF/EXAFS/XANES</b>	<p>Following equipment is available:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- X-ray detectors: <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Ion chambers for flux measurement</li> <li>○ A calibrated photodiode for absolute flux determination</li> <li>○ A 7-element Si(Li) array detector with digital signal electronic for XRF and XAFS (high throughput mode for XAFS)</li> </ul> </li> </ul> <p>Further detectors are available on demand</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- A long distance microscope with a resolution of 2-3 <math>\mu\text{m}</math>. CCD-camera and framegrabber for image acquisition.</li> <li>- A liquid nitrogen based cryo-stream for sample cooling</li> <li>- Two xyz sample stages with 20 mm and 150 mm travel range resp. and an accuracy of 0.1 <math>\mu\text{m}</math>. Load can be up to ca. 10 kg.</li> <li>- Glas capillary lenses with spatial resolution of ca. 15 and 25 <math>\mu\text{m}</math>.</li> </ul> <p>The beamline is equipped for <b>micro-XRF</b>, <b>micro-XAFS</b> experiments with a resolution down to 15 <math>\mu\text{m}</math>. An additional polycapillary X-ray optic can be placed in the detection channel. <b>3D micro-XRF</b> and <b>3D micro-XAFS</b> can be carried out.</p> <p>The beamline is equipped with a graphical user interface for positioning, spectra acquisition and image acquisition. Data are stored in an easily understandable XML-format.</p> <p>Online spectra evaluation is in preparation. In preparation as well is a free offline version for data inspection and evaluation.</p> <p>Please contact the beamline scientist for specific needs and for information on the current state of development.</p> <p>Realtime remote access to spectra and microscope images is possible.</p> <p>In addition all the above mentioned detectors are available. A high-resolution X-ray CCD camera with a pixel size of 6.7 <math>\mu\text{m}</math> can be used for experiments alignment.</p>

<b>SAXS/WAXS/XRF</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Detectors <ul style="list-style-type: none"> <li>○ MarMosaic 225 (SAXS/WAXS detector, 16 bit CCD coupled with fibre-optic taper to a 225 mm Phosphor, 3072x3072 pixels, pixel size 73 <math>\mu\text{m}</math>, readout time 1 s, low noise)</li> <li>○ Silicon Drift Detector (XRF)</li> <li>○ Ionisation Chamber</li> <li>○ Calibrated Photodiode</li> </ul> </li> <li>• On-axis long-distance optical microscope with CCD camera and framegrabber on <math>2\Theta</math> goniometer arm</li> <li>• Two separate XYZ sample stages (20mm or 150mm travel, resolution 0.1 <math>\mu\text{m}</math>, load up to 10kg), sample rotation about vertical axis.</li> <li>• Independent 5-axes / 2-axes positioning systems for pinholes or capillaries for beam definition, 3-axes beam stop positioning system.</li> <li>• Liquid nitrogen based cold gas stream for sample cooling (KGW Isotherm).</li> <li>• He-Tube for SAXS measurements</li> <li>• Microbeam for SAXS/WAXS <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Option 1: 10 <math>\mu\text{m}</math> beam size with torroidal mirror, multilayer monochromator and pinhole / Si zone plate, <math>\Delta E/E=10^{-2}</math>, Flux <math>\approx 10^9</math> photons/s/100 mA.</li> <li>○ Option 2: 20 <math>\mu\text{m}</math> beam size with Ge111 with BFL / bimorph mirror Si zone plate combination, <math>\Delta E/E=3 \cdot 10^{-4}</math>, Flux <math>\approx 10^8</math> ph/s/100 mA.</li> </ul> </li> </ul> <p>The current setup is suitable for (scanning) microbeam SAXS/WAXS experiments with simultaneous XRF detection. The small-angle resolution (minimum <math>q=4\pi\sin\theta/\lambda</math>) due to beam divergence for all energies is about 0.1 <math>\text{nm}^{-1}</math>. Up to 3 orders of magnitude in <math>q</math> can be covered simultaneously (simultaneous SAXS/WAXS)</p> <p><b>Data acquisition and SAXS/WAXS instrumentation control:</b> Sample positioning, instrument control and data acquisition is under SPEC (Certified Scientific Software, Cambridge MA (USA)) using several graphical user interfaces on the basis of custom made PHYTON based programs. Detector data and motor scan position are stored in a SPEC-data file, Mar-frames and Microscope images are stored separately as, e.g., Tiff images.</p>
----------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

<b><input type="checkbox"/> VACUUM REQUIREMENTS</b>	
max. pressure	$< 2 \times 10^{-8}$ mbar at last valve, live zero point signal for interlock
oil free vacuum system	yes
In - air experiments	yes
<b><input type="checkbox"/> INFRASTRUCTURE AT EXPERIMENTAL STATION</b>	
electrical power supplies	220V, 380 V max 135 kVA
cooling water	20° / 25°, 1 bar / 2 bar
pressurized air	8 bar
oilfree exhaust line	not for hazardous gases!
He-recycling system	yes
<b><input type="checkbox"/> DATA ACQUISITION</b>	
control system	PC-based
data-acquisition computer	Personal Computer, measurement bus-extended.
data-acquisition software	.
remote-control	