

**Einfluss der Porengrenzfläche mesoporöser Materialien auf
die Benetzung mit Wasser als Gast-Spezies**

Von der Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Paderborn

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Yanjing Zhao

geboren am 01.07.1991 in der Provinz Shandong (China)

Paderborn, 18.06.2025

Die vorliegende Dissertation wurde von März 2019 bis Juni 2025 am Department Chemie (Bereich Physikalische Chemie) der Universität Paderborn in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Claudia Schmidt angefertigt.

Erstgutachter
Zweitgutachter
Tag der Abgabe
Tag der Verteidigung

Prof. Dr. Claudia Schmidt
Prof. Dr. Michael Tiemann
18.06.2025
15.07.2025

VERSICHERUNG

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit eigenständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur durchgeführt habe.

Paderborn, den 18.06.2025

Yanjing Zhao

Danksagung

Ich möchte mich herzlich bei allen bedanken, die mir im Rahmen dieser Arbeit Unterstützung und Hilfe gaben:

- Frau Prof. Dr. Claudia Schmidt danke ich für die Möglichkeit, an einer interessanten Aufgabenstellung arbeiten zu können, die ausführliche, lehrreiche und fachliche Hilfe zum Thema rund um diese Arbeit und die geduldige Betreuung.
- Herrn Prof. Dr. Michael Tiemann danke ich für die Vorstellung des porösen Materials, das Diskutieren der Ergebnisse und die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens.
- bei Herrn PD. Dr. Hans Egold möchte ich mich für die Diffusionsmessungen und die Übernahme der Funktion eines weiteren Prüfers.
- Frau Prof. Dr. Sabine Fechner danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei:

- Dr. Christian Weinberger für die N₂-Physisorptions und XRD-Messungen sowie hilfreiche Ratschläge und Diskussion.
- Andrea Harbarth für die IR/ATR-Messungen.
- Dr. Waldemar Keil für die Diskussion, Unterstützung und die Hilfe bei der Laborarbeit.
- Leena Nebhani (Department of Materials Science and Engineering, Indian Institute of Technology Delhi), Rungdong Zhou, Tobias Wagner, Sascha Bierbach und Anpeng Guo für die Bereitstellung der Polydivinylbenzol-Mikrokügelchen, des Merrifield-Harzes, des Periodisch mesoporösen Organosilicas, der Kronen-ether-Komplexe P₁₈C₆ bzw. des SBA-15.
- bei allen Mitarbeitern der physikalischen Chemie-Gruppe bedanke ich mich für das angenehme Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern und Freunden für die fortwährende Unterstützung und noch viel mehr.

Kurzzusammenfassung

Mesoporöse Materialien verfügen über Porensysteme und hohe spezifische Oberflächen, die die Adsorption und Diffusion von Gastmolekülen erheblich beeinflussen können. In dieser Arbeit wurden poröse Silica- und Kohlenstoffmaterialien als Modellsysteme verwendet, um die Wechselwirkung zwischen porösen Materialien und Gastmolekülen (H_2O) zu studieren. Es wurde mesoporöses Silica hergestellt und durch Postsynthese und Cokondensation modifiziert. Mittels IR-, ^{13}C -CP/MAS-NMR- und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie wurde verifiziert, dass die modifizierten Silica-Proben eine hydrophobe Oberfläche aufweisen. Mittels N_2 -Physisorption und XRD wurden die Porengröße, die Porengrößenverteilung und die Ordnung der Struktur bestimmt. Die Einflüsse von Silica-Oberfläche und Porengröße auf die Adsorption des Wassers wurden durch 1H -MAS-NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei konnten verschiedene Protonen durch ihre chemische Verschiebung identifiziert werden. Die chemische Verschiebung ist von der Wassermenge abhängig, besonders bis zu einer Porenfüllung von 30 %. Es zeigen sich unterschiedliche Füllmechanismen zwischen MCM-41 ($d = 3,5$ nm) und SBA-15 ($d = 11$ nm), aber die Hydrophobisierung von MCM-41 hat kaum einen Einfluss. Im Vergleich mit den Silicas zeigen poröse Kohlenstoffmaterialien einen gegenteiligen Trend der 1H -chemischen Verschiebung in Abhängigkeit von der Wassermenge. Außerdem wurden die Relaxation und Diffusion von Wasser in porösem Silica untersucht.

Abstract

Mesoporous materials have pore systems and high specific surfaces that can significantly influence the adsorption and diffusion of guest molecules. In this work, porous silica and carbon materials were used as model systems to study the interaction between porous materials and guest molecules (H_2O). Mesoporous silica was produced and modified by post-synthesis and co-condensation. IR, ^{13}C -CP/MAS-NMR, and ^{29}Si -NMR spectroscopy were used to verify that the modified silica samples have a hydrophobic surface. N_2 physisorption and XRD were used to determine the pore size, pore size distribution, and structural order. The influences of the silica surface and pore size on water adsorption were investigated using 1H MAS NMR spectroscopy. Different proton sites could be identified by their chemical shift. The chemical shift depends on the amount of water, especially up to a pore filling of 30%. Different filling mechanisms are evident between MCM-41 ($d = 3.5$ nm) and SBA-15 ($d = 11$ nm), but the hydrophobization of MCM-41 has little influence. Compared to silicas, porous carbon materials show the opposite trend of 1H chemical shift depending on the amount of water. In addition, the relaxation and diffusion of water in porous silica were investigated.

Inhaltverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1. Einleitung und Motivation..... | 1 |
| 2. Grundlagen und Methoden | 3 |
| 2.1 Mesoporöse Materialien und ihre Synthese..... | 3 |
| 2.1.1 Forschungsgeschichte der mesoporösen Materialien | 3 |
| 2.1.2 Synthese und Funktionalisierung von mesoporösem Silica | 5 |
| 2.2 NMR-Untersuchungen an mesoporösen Materialien | 10 |
| 2.3 N ₂ -Physisorption..... | 11 |
| 2.3.1 Klassifizierung der isothermen Physisorption und Hysterese | 12 |
| 2.3.2 Berechnung der spezifischen Oberfläche mit der BET-Methode..... | 15 |
| 2.3.3 Berechnung der Porengrößen (Porengrößenverteilung) | 20 |
| 2.4 Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD)..... | 21 |
| 2.5 NMR-Technik..... | 23 |
| 2.5.1 Grundlagen | 23 |
| 2.5.2 Festkörper-NMR-Spektroskopie | 24 |
| 2.5.3 Kreuzpolarisation (CP)..... | 26 |
| 2.5.4 Spin-Relaxation | 30 |
| 3. Beispiele für die Anwendung der Festkörper-NMR-Spektroskopie..... | 34 |
| 3.1 Analyse der Zusammensetzung von Polydivinylbenzol-Mikro- und Nanokügelchen . | 34 |
| 3.2 Analyse der Modifizierung eines Merrifield-Harzes..... | 39 |
| 3.3 Analyse der Synthese von periodisch mesoporösem Organosilica (PMO) | 41 |
| 3.4 Analyse der Struktur des polymeren Kronenethers P ₁₈ C ₆ und des Komplexes P ₁₈ C ₆ -CaI ₂ | 48 |
| 4. Synthese und Charakterisierung mesoporöser Silica-Materialien | 50 |
| 4.1 Synthese von nicht modifiziertem MCM-41 | 50 |
| 4.2 Synthese von hydrophobisiertem MCM-41 durch Postsynthese..... | 51 |
| 4.2.1 Postsynthese mit Chlortrimethylsilan (TMCS) | 51 |
| 4.2.2 Postsynthese mit Dimethyldichlorsilan (DMDCS) | 51 |

| | |
|---|------------|
| 4.3 Synthese von hydrophobisiertem MCM-41 durch Cokondensation | 52 |
| 4.4 Ergebnisse der Charakterisierung der verschiedenen MCM-41-Materialien | 56 |
| 4.4.1 Charakterisierungsmethoden | 56 |
| 4.4.2 Vergleich von reinem MCM-41 und TMS-modifiziertem Silica | 57 |
| 4.4.3 Vergleich von reinem MCM-41 und DMS-modifiziertem Silica..... | 67 |
| 4.4.4 Funktionalisierung mesoporöser MCM-41 durch Cokondensation..... | 77 |
| 5. Wasser in benetzten mesoporösen Silica- und Kohlenstoffmaterialien..... | 93 |
| 5.1 Wasser in unmodifiziertem MCM-41..... | 93 |
| 5.1.1 MCM-41 unter Raumluft ohne Trocknung | 93 |
| 5.1.2 Trockenprozess (MCM-41 nach Trocknung) | 94 |
| 5.1.3 Benetzung von MCM-41 mit Wasser in Abhängigkeit von der Wassermenge..... | 96 |
| 5.1.4 Benetzung von MCM-41 mit Wasser in Abhängigkeit von der Zeit..... | 98 |
| 5.2 Wasser in hydrophob modifiziertem MCM-41 | 101 |
| 5.2.1 M-MCM-41 ohne Trocknung..... | 101 |
| 5.2.2 Trockenprozess (M-MCM-41 nach Trocknung) | 102 |
| 5.2.3 Benetzung von M-MCM-41 mit Wasser in Abhängigkeit von der Wassermenge | 103 |
| 5.2.4 Benetzung von M-MCM-41 mit Wasser in Abhängigkeit von der Zeit..... | 104 |
| 5.3 Wasser in SBA-15 | 107 |
| 5.4 D ₂ O in MCM-41 | 111 |
| 5.4.1 Benetzung mit D ₂ O in Abhängigkeit von der Silicaoberfläche | 111 |
| 5.5 Wasser in porösem Kohlenstoffmaterial | 114 |
| 5.5.1 Material..... | 114 |
| 5.5.2 Ergebnisse..... | 116 |
| 6. Spin-Relaxation und Diffusion von Wasser in mesoporösem Silica | 129 |
| 6.1 Spin-Relaxation von Wasser in mesoporösem Silica | 129 |
| 6.1.1 Relaxationsrate | 130 |
| 6.1.2 Material..... | 131 |
| 6.1.3 T ₁ -Relaxation in mesoporösen Silica..... | 131 |

| | |
|--|------------|
| 6.1.4 T_2 -Relaxation in mesoporösem Silica | 135 |
| 6.1.5 Das Verhältnis T_1/T_2 | 138 |
| 6.2 Selbstdiffusion von Wasser in mesoporösem Silica..... | 138 |
| 6.2.1 NMR-Diffusometrie | 138 |
| 6.2.2 Modell für anisotrope Selbstdiffusion in MCM-41 | 140 |
| 6.2.3 Selbstdiffusion des Wassers in mesoporösem MCM-41 | 143 |
| 6.2.4 Selbstdiffusion des Wassers in modifiziertem MCM-41..... | 151 |
| 7. Zusammenfassung und Ausblick | 155 |
| 7.1 Zusammenfassung | 155 |
| 7.2 Ausblick..... | 158 |
| 8. Literatur | 159 |
| Anhang | 166 |
| Liste der Abkürzungen | 175 |

1. Einleitung und Motivation

Poröse Materialien haben aufgrund ihrer einzigartigen Strukturen und Eigenschaften in den Bereichen Chemie, Physik und Materialwissenschaften große Beachtung gefunden. Diese Materialien verfügen über hochgeordnete Porenstrukturen und hohe spezifische Oberflächen, die den Transport, die Adsorption und das Reaktionsverhalten von Gastmolekülen erheblich beeinflussen können. Die Untersuchung des dynamischen Einflusses poröser Materialien auf Gastmoleküle ist der Schlüssel zu Verständnis und Optimierung ihrer Anwendungen in Katalyse, Trennung, Sensorik usw. [1][2][3][4].

Die physikalischen und thermodynamischen Eigenschaften einer Flüssigkeit in Nanoporen unterscheiden sich von denen der Bulkphase. Diese Unterschiede sind darauf zurückzuführen, dass die Dimensionen des Systems mit der Reichweite intermolekularer Wechselwirkungen vergleichbar sind. Daher müssen die Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeit und Flüssigkeit sowie zwischen Flüssigkeit und Porenwand berücksichtigt werden, um diese Eigenschaften zu verstehen [5].

Auf dem Gebiet der mesoporösen Materialien ist die präzise Synthese die größte Herausforderung. Es wird jedoch schwierig sein, jeden mesostrukturellen Parameter wie Mesophase, Porengröße, Wandstärke, Morphologie, Dimension und Oberflächeneigenschaften vollständig zu manipulieren. Nur wenige sehr gut charakterisierte Modellsysteme stehen zur Verfügung, deren Untersuchung zu interpretierbaren Ergebnissen führt. Die Adsorption und Diffusion von Gastmolekülen in porösen Materialien zeigen Abhängigkeiten von zahlreichen Parametern, wie der Porengröße, der Porenstruktur sowie der Oberflächenchemie [6][7], die für ein Modellsystem möglichst bekannt sein sollten.

Vor diesem Hintergrund stellten sich in dieser Arbeit zwei Aufgaben. Die erste ist die Synthese und Modifizierung von mesoporösen Silica-Materialien. Für die Synthese wurde die Soft-Templating-Methode verwendet. Die Modifizierung erfolgte mittels Post-Synthese und Cokondensation. Die zweite Aufgabe bestand in der Untersuchung der Adsorption und Dynamik kleiner Moleküle (hier H_2O) in mesoporösen Materialien. Es wurden poröse Silica- und Kohlenstoffmaterialien als Modellsysteme verwendet. In dieser Arbeit stellt Kapitel 2 kurz den Forschungsstand zu mesoporösen Materialien und die verwendeten Charakterisierungsmethoden vor. Kapitel 3 beschreibt die Anwendung der Festkörper-NMR-Spektroskopie als leistungsfähige und zuverlässige

Methode zur Verfolgung von Strukturveränderungen mit einigen Beispielen für Polymere und Nanomaterialien, die neben mesoporösen Materialien untersucht wurden. Kapitel 4 befasst sich mit Synthese, Oberflächenmodifizierung und Charakterisierungsergebnissen der mesoporösen Silicas. Das Verhalten von Wasser in porösen Strukturen wird in Kapitel 5 präsentiert. Hauptsächlich unter Verwendung von ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie werden die chemischen Verschiebungen der verschiedenen Protonenspezies in mit Wasser benetztem porösem Material untersucht. Der Einfluss von hydrophilen und hydrophoben Oberflächen und der Porengröße auf die NMR-Spektren wird diskutiert. Im Vergleich mit den Silicas wird auch ein Kohlenstoffmaterial untersucht. Die Relaxation und Diffusion von eingeschränktem Wasser werden in Kapitel 6 vorgestellt. Kapitel 7 ist eine Zusammenfassung der Doktorarbeit. Eine schematische Darstellung der wesentlichen Forschungsinhalte wird mit Abb. 1-1 gezeigt.



Abb. 1-1: Schematische Darstellung der wesentlichen Forschungsinhalte der Arbeit.

2. Grundlagen und Methoden

2.1 Mesoporöse Materialien und ihre Synthese

Unter porösen Materialien versteht man Stoffe, die in ihrer Struktur Hohlräume oder Poren aufweisen. Diese Hohlräume können verschiedene Größen und Geometrien haben und miteinander verbunden oder isoliert sein. Nach einer IUPAC-Norm werden poröse Materialien in mikro-, meso- und makroporöse Stoffe eingeteilt; die entsprechenden Bereiche der Porendurchmesser sind in Tab. 2-1 zusammengefasst [8]. Mikroporen werden weiter in Ultramikroporen und Supermikroporen unterteilt [8].

Tab. 2-1 Einteilung poröser Materialien nach IUPAC [8]

| Definition | Durchmesserbereich | Beispiele |
|---|--------------------|-------------------------------|
| Mikropore | < 2 nm | Zeolite, MOF, Aktivkohle |
| Ultramikropore (enge Mikropore) | < 0,7 nm | / |
| Supermikropore (weite Mikropore) | > 0,7 nm | / |
| Mesopore | 2 – 50 nm | M41S, SBA |
| Makropore | > 50 nm | Gläser, photonische Kristalle |

2.1.1 Forschungsgeschichte der mesoporösen Materialien

Mesoporöses Material wurde erstmals im Jahr 1990 von Forschern in Japan entdeckt. Yanagisawa et al. [9] vermischten das Schichtsilikatmaterial Kanemit mit langkettigem Alkyltrimethylamin unter alkalischen Bedingungen, wodurch durch Ionenaustausch dreidimensionale mesoporöse Silikatmaterialien mit einer engen Porengrößenverteilung erzeugt wurden. Im Jahr 1992 berichteten Kresge und Beck [10] von der Mobil Oil Corporation, dass sie durch Verwendung von kationischen Tensiden als Templat eine neue, M41S genannte Serie geordneter mesoporöser Materialien auf Basis von Silikat bzw. Aluminosilikat mit einstellbaren Porendurchmessern im Bereich von 1,5–10 nm erfolgreich synthetisieren konnten. Huo et al. [11] synthetisierten eine Reihe mesoporöser Materialien mit Käfigstrukturen. Im Unterschied zur Synthese von mesoporösen M41S-Materialien verwendeten sie doppelkettige Tenside, um die Käfigstrukturen in kurzer Zeit bei Raumtemperatur oder niedrigerer Temperatur unter

sauren Bedingungen zu erhalten. Nachfolgend wurden mesoporöse Materialien chemisch modifiziert [12]. Modifikationen umfassen die Dotierung des Gerüsts sowie die Modifizierung und Funktionalisierung der Porenoberfläche. Die Dotierung des Gerüsts bezieht sich hauptsächlich auf die Einführung von Heteroatomen wie Al^{3+} , Ti^{4+} , B^{3+} in das Gerüst reiner mesoporöser Materialien auf Siliziumbasis, um ihnen saure oder alkalische Zentren oder katalytisch aktive Zentren zu verleihen.

Die Funktionalisierung mesoporöser Oberflächen ist die am weitesten verbreitete und effektivste Methode zur Herstellung mesoporöser Wirt-Gast-Verbundwerkstoffe. Beispielsweise kann die Verwendung hydrophober Substanzen zur Modifizierung die hydrothermale Stabilität und die Gasadsorptionsleistung des Materials verbessern. Mit Thiol- und Thioethergruppen modifizierte mesoporöse Materialien können Schwermetallionen wie Hg^{2+} und Pb^{2+} adsorbieren.

Die erfolgreiche Synthese geordneter mesoporöser Filme wurde erstmals 1997 von Lu et al. [13] beschrieben. Sie können durch die Verwendung einer sauren Alkohollösung als Reaktionsmedium und den Prozess der verdunstungsinduzierten Selbstorganisation synthetisiert werden. Das erschließt neue Möglichkeiten für mesoporöse Materialien in den Bereichen Membrantrennung und Katalyse, Mikroelektronik, Sensorik und optoelektronische Anwendungen.

Im Jahr 1998 berichteten Zhao et al. [14] erstmals über die Synthese von mesoporösen Materialien mit großer Porengröße unter Verwendung nichtionischer Triblock-Copolymere, die als SBA-15 bezeichnet werden. Aufgrund der großen Porengröße (5–30 nm) und Wandstärke (3,1–6,4 nm) wurden die thermische und hydrothermale Stabilität deutlich verbessert, wodurch sich der Anwendungsbereich mesoporöser Materialien erweitert. Auf dem Gebiet der mesoporösen Materialien gibt es die meisten Forschungsberichte über SBA-15-basierte Materialien.

Im Jahr 1999 replizierten Ryoo et al. [15] erfolgreich andere mesoporöse Materialien unter Verwendung mesoporöser Materialien als harte Template. Die Autoren kopierten die mesoporösen Kohlenstoff-Molekularsiebe CMK-1 unter Verwendung von MCM-48 oder SBA-1 als Templat. Dieses Verfahren bietet auch einen praktischen Weg für die anschließende erfolgreiche Synthese nicht siliziumbasierter mesoporöser Materialien wie Edelmetalle, Metalloxide und Sulfide. Im Jahr 2003 schlugen Zhao et al. das Konzept der „Säure-Base-Paarung“ vor [16]. Durch Verwendung anorganischer

Vorläufer mit Säure-Base-Paarung wurde eine Reihe mesoporöser Nicht-Silizium-Materialien hergestellt. Das ist eine universelle Methode zur Synthese mehrkomponentiger mesoporöser Oxidmaterialien. Che et al. [17] berichteten über die Synthese chiraler mesoporöser Materialien mit Spiralkanälen unter Verwendung anionischer chiraler Tenside als Template. Dieses mesoporöse Material mit einer einzigartigen Porenstruktur spielt eine Rolle bei der Erkennung und Trennung von chiralen Molekülen.

Mesoporöse Materialien weisen einzigartige Strukturen und Eigenschaften auf. Eine ausführliche Darstellung der Modifikationsmöglichkeiten, Strukturen und anwendungsrelevanten Eigenschaften befindet sich in [18], Abb. 1.

2.1.2 Synthese und Funktionalisierung von mesoporösem Silica

2.1.2.1 Soft-Templating-Methode

Soft Templating hat sich zu einem allgemeinen Syntheseweg für geordnete mesoporöse Materialien entwickelt und kann in zwei verschiedene Synthesestrategien unterteilt werden: *kooperativer Mechanismus* und *echter Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (true liquid crystal templating, TLCT)* [19]. Das beim *Soft Templating* verwendete Templat ist im Allgemeinen ein geordnetes Tensidaggregat, das aus amphiphilen Molekülen, die Mizellen oder Flüssigkristalle bilden, besteht. Abb. 2-1 ([20], Abb. 2) zeigt den Syntheseweg.

Gemäß dem *TLCT*-Mechanismus bilden die amphiphilen Moleküle (z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid CTAB) zunächst Mizellen. Die Mizellen wachsen dann zu stäbchenförmigen Mizellen, die sich weiter zu einer hexagonalen flüssigkristallinen Phase anordnen. Anschließend wird der Silica-Präkursor (Tetraethylorthosilicat TEOS) zugegeben, der sich um die mesogenen Aggregate ansammelt und kondensiert. Abschließend wird die Flüssigkristallphase (Templat) durch Extraktion oder Kalzinierung entfernt, um das mesoporöse Produkt zu erhalten. Dieser Mechanismus gilt für hohe Konzentrationen von Tensiden. Andererseits ist es auch möglich, dass sich die flüssigkristalline Phase bei geringeren Konzentrationen an Tensidmolekülen bildet. In diesem Fall entsteht sie durch die kooperative Selbstorganisation des Silica-Präkursors und des Tensids. Durch Änderung des Molverhältnisses von Tensid/Präkursor entstehen flüssigkristalline Phasen mit

hexagonaler, kubischer oder lamellarer Anordnung, wobei nach der Kalzinierung die mesoporösen Silica MCM-41, -48 und -50 mit Porengrößen zwischen 2 und 10 nm und amorpher Porenwand entstehen [21][22]. Daher können mesoporöse Silica unterschiedlicher Strukturen durch Steuerung der Morphologie des *Soft Templates* erhalten werden.

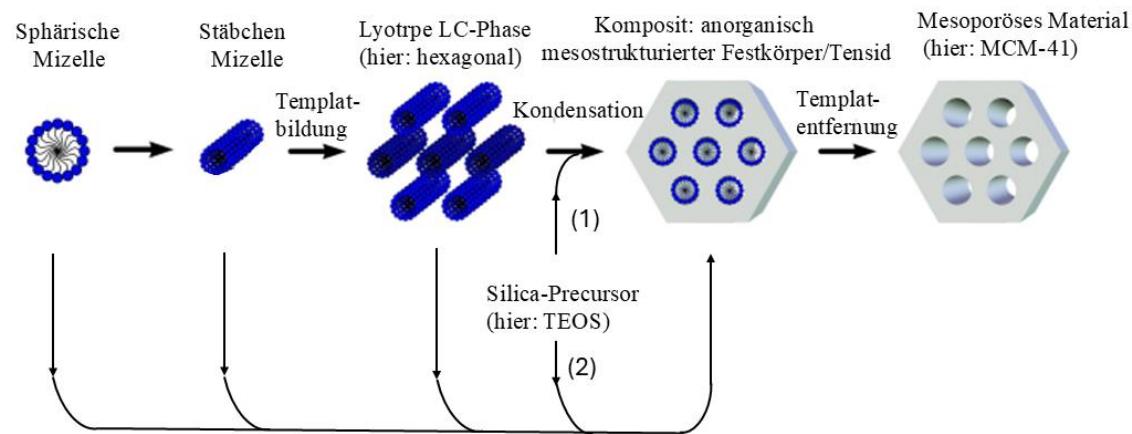


Abb. 2-1: *Soft Templating* zur Synthese mesoporöser M41S-Materialien (modifiziert aus Referenz [19][20]). **1)** echter Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (true liquid crystal templating, TLCT), **2)** kooperativer Flüssigkristall-Templat-Mechanismus. LC steht für Flüssigkristall (liquid crystal). (In Anlehnung an F. Hoffmann et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 3218; mit Genehmigung. © 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

2.1.2.2 Organische Oberflächenfunktionalisierung von mesoporösem Silica

Die Oberfläche mesoporöser Silica enthält eine große Anzahl an Hydroxylgruppen und weist eine hohe Oberflächenenergie auf. Das Material kann daher leicht agglomerieren. Durch Modifikation kann die Oberflächenenergie reduziert werden. Aufgrund der hohen Geometrie, spezifischen Oberfläche und thermischen Stabilität von mesoporösem Silica eignet es sich gut als Matrix für den Einbau organischer Moleküle in die Oberflächen. Es können zwei Methoden für die Oberflächenfunktionalisierung verwendet werden: Postsynthese und Cokondensation.

Postsynthese (“Grafting”)

Unter Postsynthese versteht man die nachträgliche Modifizierung der Oberfläche mesoporöser Silica mit organischen Gruppen. Eine schematische Darstellung der Funktionalisierung sieht man in Abb. 2-2 ([20], Abb. 4). Dieser Prozess erfolgt

hauptsächlich durch Reaktion von Organosilanen des Typs $((R'O)_3SiR)$, Chlorsilan $(ClSiR_3)$ oder Silazanen $HN(SiR_3)_3$ mit den freien Silanolgruppen der Porenoberflächen. Die Reaktion wird üblicherweise unter Stickstoffschutz durchgeführt, was die Hydrolyse des Organosilane selbst hemmen kann. Diese Modifizierung zerstört die Struktur des mesoporösen Materials nicht und man kann den Funktionalisierungsgrad gut steuern, weshalb die Postsynthese häufig verwendet wird. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass, wenn die Organosilane bevorzugt in Porenöffnungen reagieren, die Diffusion weiterer Moleküle in das Zentrum der Poren beeinträchtigt wird, was wiederum zu einer inhomogenen Verteilung der organischen Gruppen innerhalb der Poren führt. Im Extremfall (z.B. bei sehr voluminösen organischen Gruppen) kann es zu einem vollständigen Verschluss der Poren (Porenblockierung) kommen [20].

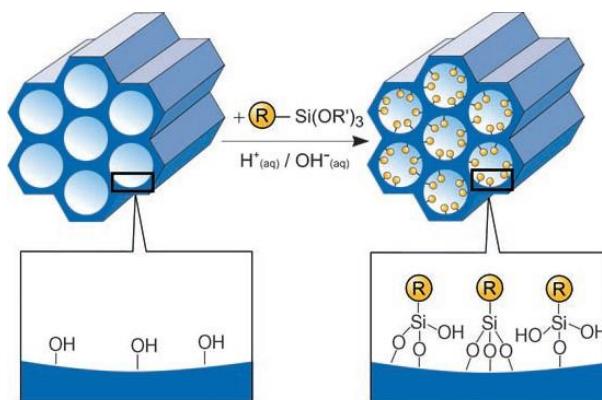


Abb. 2-2: Postsynthetische Funktionalisierung zur organischen Modifikation mesoporöser Silica-Materialien mit terminalen Organosilanen des Typs $(R'O)_3SiR$, R =organische funktionelle Gruppe [20]. (Aus F. Hoffmann et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 3220; mit Genehmigung. © 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

Cokondensation (One-Pot-Synthesis)

Cokondensation ist eine einstufige Herstellungsmethode. Unter der Wirkung von Tensid-Templat werden Organosilan (hier $(R'O)_3SiR$) und der anorganische Silica-Präcursor (hier $(RO)_4Si$) gleichzeitig in das Reaktionsgefäß zugegeben. Die organischen Einheiten werden direkt als Bestandteile der Silica-Matrix und an den Porenwänden kovalent verankert. Daher tritt bei der Cokondensation keine Porenblockierung auf. Darüber hinaus sind die organischen Einheiten im Allgemeinen

homogener verteilt als in Materialien, die mit Postsynthese hergestellt werden. Allerdings hat die Cokondensation auch eine Reihe von Nachteilen: Die Herstellung erfolgt unter sauren oder alkalischen Bedingungen. Viele Organosilane sind unter solchen Bedingungen instabil und werden leicht zersetzt. Die Einführung einer großen Menge an funktionellen Gruppen verursacht auch eine Störung der Porenordnung. Folglich überschreitet der Gehalt an organischen Einheiten in der Silica-Phase normalerweise nicht 40 Mol % [20].

Die Methode der Cokondensation ist in Abb. 2-3 ([20], Abb. 5) schematisch dargestellt.

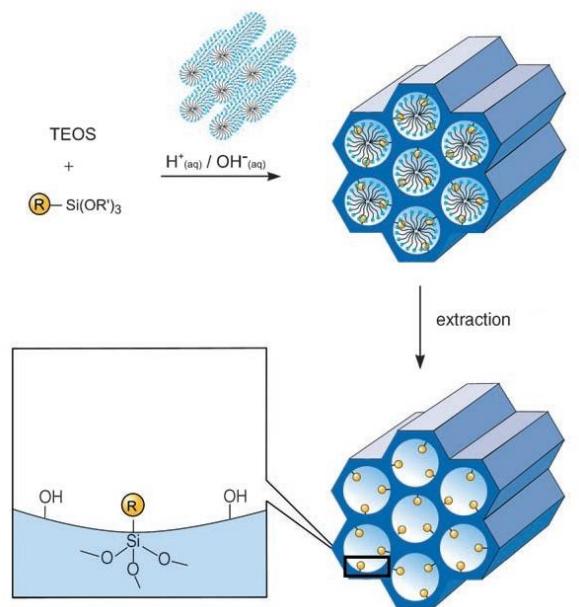


Abb. 2-3: Cokondensationsmethode zur organischen Modifikation mesoporöser Silica-Materialien. R=organische funktionelle Gruppe [20]. (Aus F. Hoffmann et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 3220; mit Genehmigung. © 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

2.1.2.3 Herstellung periodischer mesoporöser Organosilicas (PMOs)

Periodische mesoporöse Organosilicas (PMOs) sind anorganisch-organische hybride poröse Materialien. Im Gegensatz zu den organisch modifizierten Silica-Phasen, die durch Postsynthese oder Cokondensation gewonnen werden, werden die organischen Einheiten hier über zwei kovalente Bindungen in die dreidimensionale Netzwerkstruktur der Silica-Matrix eingebunden und somit völlig homogen in den Porenwänden verteilt. Der Organosilan-Präkursor hat die allgemeine Form $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$ mit R = organische Brückengruppe und R' = Me, Et usw. Die möglichen

verbrückenden organischen Gruppen sind zahlreich; Beispiele sind kurze gesättigte aliphatische Verbindungen (Methylen $-\text{CH}_2-$, Ethylen $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ und ihre mono- oder disubstituierten Derivate), ungesättigte Kohlenstoffketten (Ethenylen $-\text{CH}=\text{CH}-$), längere kettenartige Brücken mit Heteroatomen sowie aromatische Brücken (einschließlich 1,4-Phenylen $-\text{C}_6\text{H}_4-$, Biphenylen $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$ und deren Derivate, 2,5-verbrücktes Thiophen $-\text{C}_5\text{H}_4\text{S}-$). Die Entfernung des Templaats erfolgt wegen der thermischen Instabilität der organischen Gruppen innerhalb des Gerüsts normalerweise durch Lösungsmittelextraktion und nicht durch Kalzinierung. PMOs mit besonders großen Poren (> 10 nm) können unter Verwendung hydrophober Verbindungen wie 1,3,5-Trimethylbenzol und 1,3,5-Triisopropylbenzol als Mizellenquelle erzeugt werden. Die erhaltenen PMOs haben wurmlochartige Kanäle und die organische Brückengruppe R kann über eine Bromierungsreaktion funktionalisiert werden [23][24][25].

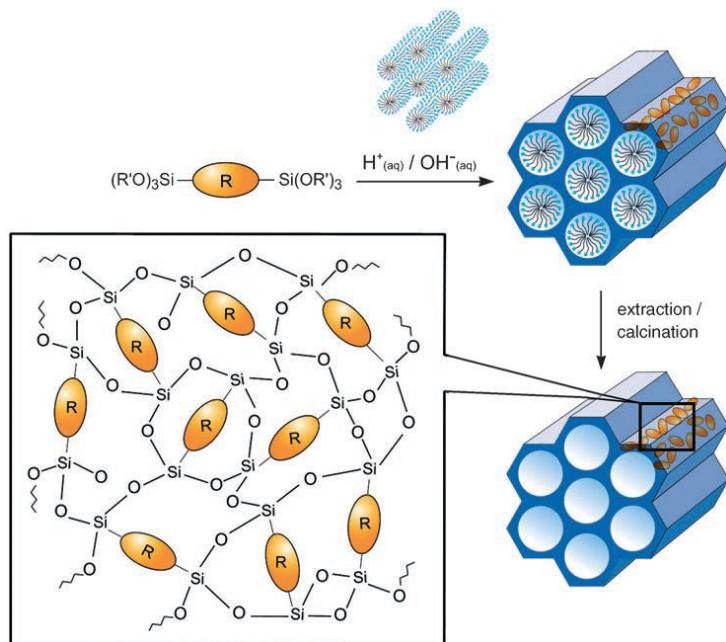


Abb. 2-4: Allgemeiner Syntheseweg zu PMOs, aufgebaut aus bissilylierten organischen Brückeneinheiten. R = organische Brücke [20]. (Aus F. Hoffmann et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 3221; mit Genehmigung. © 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

2.2 NMR-Untersuchungen an mesoporösen Materialien

Die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) wird in der Forschung an porösen Materialien häufig eingesetzt, da sie die molekulare Struktur, Dynamik und Wechselwirkungen auf atomarer Ebene untersuchen kann. Der Beitrag von NMR-Untersuchungen an porösen Materialien enthält vielseitige Aspekte, z.B. strukturelle Charakterisierung [26], Analyse der Oberflächenchemie und -funktionalisierung [27], Adsorptions- und Diffusionsstudien von kleinen Gastmolekülen [28][29], Katalyse und Reaktivität [30] sowie Gast-Wirt-Wechselwirkungen [31].

NMR liefert wertvolle Einblicke in die Strukturmerkmale poröser Materialien, wie z.B. ihre Gerüstkonnektivität, Porengrößenverteilung und Oberflächenmorphologie. Insbesondere Festkörper-NMR-Techniken werden eingesetzt, um die lokale Umgebung von Atomen innerhalb des porösen Gerüsts zu untersuchen und so deren räumliche Anordnung und Konnektivität aufzuklären [32].

Poröse Materialien werden häufig einer Oberflächenmodifikation unterzogen, um ihre Eigenschaften für bestimmte Anwendungen wie Katalyse, Adsorption oder Arzneimittelabgabe anzupassen. Mithilfe der NMR-Spektroskopie werden Oberflächenfunktionalisierungsprozesse untersucht, darunter das Aufpropfen organischer Gruppen oder Metallkomplexe auf die Materialoberfläche [33].

NMR wird häufig zur Untersuchung von Adsorptions- und Diffusionsprozessen in porösen Materialien eingesetzt. Durch die zeitliche Verfolgung der chemischen Verschiebungen und des Relaxationsverhaltens der in den Poren adsorbierten Moleküle können Faktoren wie Adsorptionskinetik, Oberflächenwechselwirkungen und Diffusionsdynamik untersucht werden. Diffusions-NMR-Techniken liefern quantitative Informationen über Porengröße, -form und -konnektivität sowie das Diffusionsverhalten von Gastmolekülen [34][35].

Für die Untersuchung von Silica ist die ^{29}Si -NMR von Bedeutung. Siloxane und Silsesquioxane sind eine Klasse von Verbindungen mit Si-O-Si als Grundgerüst. Mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie kann auf die Struktureinheit geschlossen werden. Die Struktureinheit der Siloxane wird in Abhängigkeit von der Art und Anzahl der substituierten Gruppen am Silizium benannt [36]. Typische Silizium-Struktureinheiten sind in Abb. 2-5 dargestellt. Man unterscheidet die M-Einheit $\text{R}_3\text{SiO}_{0,5}$, die D-Einheit R_2SiO , die T-Einheit $\text{RSiO}_{1,5}$ und die Q-Einheit SiO_2 .

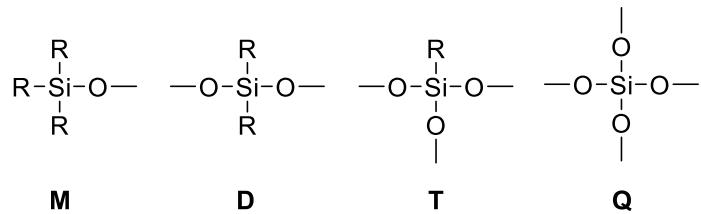


Abb. 2-5: Struktureinheiten von Silsesquioxanen und Siloxane.

Die in der Struktureinheit erhaltenen R-Gruppen können unterschiedliche funktionale Gruppen sein, die jeweils zu verschiedenen charakteristischen Bereichen der chemischen Verschiebung führen. Diese funktionellen Silane können Hydrolyse und Kondensation eingehen, was zu einer Vielzahl von Strukturen einschließlich von Linearen, zyklischen, Leiter- und Käfigstrukturen, vergleich beispielweise Abb. 1 in [36] führt.

Nach der Anzahl der SiO-Gruppen am Silizium werden die M-, D-, T- und Q-Einheit wieder jeweils in M^n (M^0 und M^1), D^n (D^0 , D^1 und D^2), T^n (T^0 , T^1 , T^2 und T^3) und Q^n (Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 und Q^4) unterteilt, wie in Abb. 2-6 gezeigt. Durch Verknüpfung mehrerer Einheiten können lineare und zyklische Silica-Strukturen entstehen, beispielsweise $(D^2)_3$ - oder $(D^2)_4$ -Ringe [36].

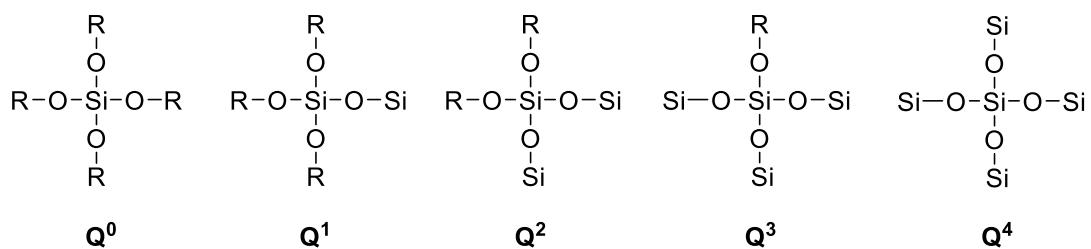


Abb. 2-6: Silica-Strukturen für linear verknüpfte Q-Einheiten.

2.3 N₂-Physisorption

Die Anreicherung von Molekülen einer flüssigen oder gasförmigen Phase (Adsorbat) an einer festen Oberfläche (Adsorbens) wird als Adsorption bezeichnet. Der umgekehrte Vorgang ist die Desorption. Die Physisorption erfolgt durch Van-der-Waals-Kraft und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Molekülen. Gasphysisorption ist eine wichtige Methode zur Charakterisierung poröser Materialien, um Informationen über die Oberfläche, das Porenvolumen, die Porengrößen und

Porengrößenverteilung zu erhalten. Die eingesetzten Gase können Stickstoff bei $T = 77$ K, Argon bei 87 K, Kohlendioxid bei 273 K und organische Dämpfe sein [8].

Um die bereits vorhandenen Adsorbate zu entfernen, wird die Probe vor der N_2 -Physisorptionsmessung bei erhöhter Temperatur und verminderter Druck für mehrere Stunden aktiviert. Sorptionsdaten können volumetrisch oder gravimetrisch gemessen werden. Hier wird lediglich auf die volumetrische Methode eingegangen. Dabei wird die Probe evakuiert und anschließend kleine Portionen Stickstoff zudosiert. Durch die Auftragung der adsorbierten Menge an Stickstoff gegen den relativen Druck (P/P_0) (im Bereich von 0,05 und 0,99), nämlich die Kurve isothermer Physisorption, können Rückschlüsse auf die Probe gezogen werden [37].

2.3.1 Klassifizierung der isothermen Physisorption und Hysterese

Nach den Empfehlungen der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) von 1985 werden Physisorptionsisothermen in sechs Typen eingeteilt, welche in Abb. 2-7 ([8], Abb. 2) dargestellt sind.

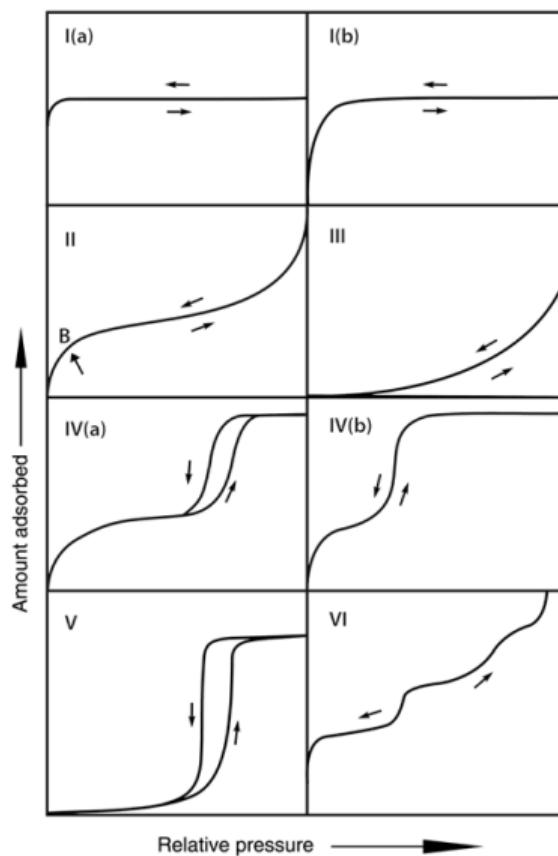


Abb. 2-7: Klassifizierung der isothermen Physisorption [8]. (Aus M. Thommes et al., *Pure Appl. Chem.* 2015, 87, 1058; mit Genehmigung. ©2015 IUPAC & De Gruyter.)

Typ-I-Isotherme (reversibel): von mikroporösen Materialien mit relativ kleinen äußereren Oberflächen. Die adsorbierte Menge an Gas nähert sich einem Grenzwert.

Typ-I(a): von kleinen Mikroporen (Porengröße $<\sim 1$ nm);

Typ-I(b): von Mikroporen und möglicherweise engen Mesoporen ($<\sim 2,5$ nm).

Typ-II-Isotherme (reversibel): von unporösen oder makroporösen Materialien. Die Kurvenform ist das Ergebnis einer Monoschicht-Mehrschicht-Adsorption. Punkt B: Ende der Monoschichtbedeckung, wobei eine allmähliche Änderung der Steigung der Kurve einen Hinweis auf einen Übergang zur Mehrschichtbedeckung gibt.

Typ-III-Isotherme: kein Punkt B und daher keine Monoschichtbildung. Das Adsorbat bildet Cluster aufgrund der schwachen Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen.

Typ-IV-Isotherme: von mesoporösen Materialien. Die anfängliche Monoschicht-Mehrschicht-Adsorption ergibt den gleichen Kurvenverlauf wie beim entsprechenden Teil einer Typ-II-Isotherme, dann folgt eine Kapillarkondensation. Ein typisches Merkmal von Typ-IV-Isothermen ist ein Sättigungsplateau mit variabler Länge am Ende.

Typ-IV(a): Die Kapillarkondensation ist von einer Hysterese (Differenz zwischen dem Verlauf der Adsorption und der Desorption) begleitet. Der Beginn hängt von der Porengröße ab (z.B. für N₂-Physisorption bei 77 K in zylindrischen Poren beginnt die Hysterese, wenn die Porendurchmesser größer als 4 nm sind).

Typ-IV(b): Ohne Hysterese, die Isothermen sind vollständig reversibel.

Typ-V-Isotherme: mesoporöse Materialien mit schwachen Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat.

Typ-VI-Isotherme (reversibel): schrittweise Adsorption auf einer sehr gleichmäßigen nichtporösen Oberfläche. Die Stufen entsprechen der Kapazität für jede adsorbierte Schicht.

Bei Typ-IV- und -V-Isothermen können Hystereseffekte beobachtet werden. Man unterscheidet fünf verschiedene Formen von Hysterese. Jeder charakteristische Typ hängt eng mit Porenstruktur und Adsorptionsmechanismus zusammen, wie in Abb. 2-8 gezeigt ([8], Abb. 3).

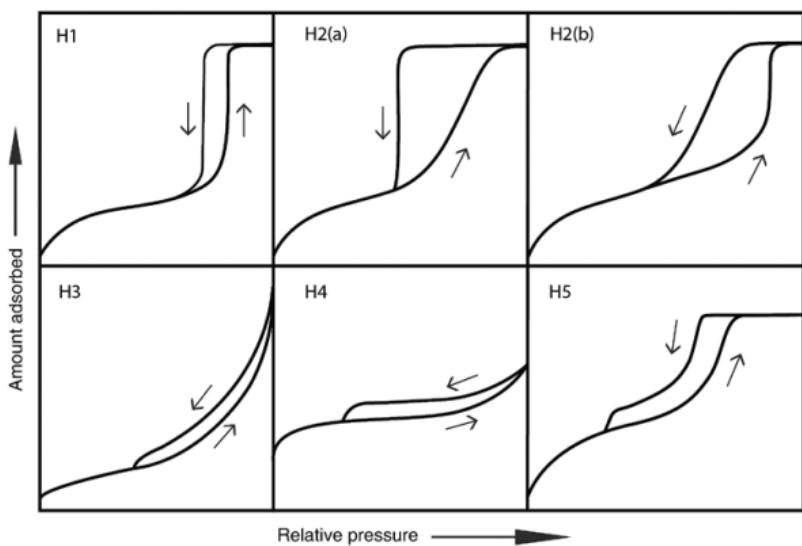


Abb. 2-8: Klassifizierung von Hysterese bei der Physisorption [8]. (Aus M. Thommes et al., *Pure Appl. Chem.* 2015, 87, 1060; mit Genehmigung. ©2015 IUPAC & De Gruyter.)

H₁-Typ: zylindrische homogene mesoporöse Materialien mit engen Porengrößenverteilungen, wie z. B. mesoporöses Silica (MCM-41, MCM-48, SBA-15). Ein offensichtliches Merkmal in diesem Fall sind die steile und enge Hysterese, die das Ergebnis einer verzögerten Kondensation im Adsorptionszweig ist.

H₂-Typ: uneinheitliche mesoporöse Materialien bzw. von der Zylinderform abweichende Porengeometrie (*pore-blocking-* und *cavitation-*Effekte).

H_{2(a)}: Adsorptionszweig mit kleinerer Steigung als im Desorptionszweig (SBA-16, KIT-5)

H_{2(b)}: Adsorptionszweig mit größerer Steigung als im Desorptionszweig

H₃-Typ: kommt in Aggregaten mit Schichtstrukturen und mesoporösen Materialien mit schlitzförmigen Poren vor.

H₄-Typ: ähnlich wie H₃-Typ, aber gibt es eine Adsorption bei niedrigen Werten von P/P₀, die mit der Mikroporenfüllung zusammenhängt (Zeolith).

H₅-Typ: mehrere Desorptionsstufen, bei Materialien, die teilweise blockierte Mesoporen enthalten.

Ein gemeinsames Merkmal der H₃-, H₄- und H₅-Typen ist, dass die N₂-Physisorption im Bereich von P/P₀~0,4–0,5 einen schnellen Abfall des Desorptionszweigs zeigt.

2.3.2 Berechnung der spezifischen Oberfläche mit der BET-Methode

BET-Plot

Die spezifische Oberfläche kann mithilfe der BET-Theorie (Brunauer, Emmett und Teller) berechnet werden [8]. Das Mehrschicht-Adsorptionsmodell der BET-Theorie basiert auf dem Monoschicht-Adsorptionsmodell der Langmuir-Theorie. Es wird angenommen, dass die Gasmoleküle in unzähligen Schichten an Festkörpern adsorbieren können, dass es keine Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Schichten gibt und dass die Langmuir-Adsorptionstheorie für jede Monoschicht gilt. Im Adsorptionsgleichgewicht kann die Adsorbatmenge grafisch mit der linearen BET-Gleichung

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C} \right) \frac{P}{P_0} \quad (2-1)$$

berechnet werden. Dabei ist:

P, P_0 : Druck in der Probenkammer und beim Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs

V : adsorbiertes Gasvolumen bei Druck P

V_m : adsorbiertes Gasvolumen der Monoschicht

C : BET-Konstante, $C = e^{\frac{(E_1-E_L)}{RT}}$, die die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Probe und Adsorbat beschreibt. E_1 ist die Adsorptionswärme für die erste Schicht und E_L ist die Enthalpie der Verflüssigung des gasförmigen Adsorptivs.

Die schematische Darstellung des BET-Adsorptionsmodells und des BET-Plots sind in Abb. 2-9 dargestellt. Anhand der Steigung und des Y-Achsenabschnitts des BET-Plots können das Adsorptionsvolumen in der Monoschicht (V_m) und die BET-Konstante (C) berechnet werden. Sind die Probenmasse und die Größe eines Adsorbatmoleküls bekannt, so kann mit der Gleichung

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V_{mol,g}} \cdot N_A \cdot \sigma \cdot \frac{1}{m} \quad (2-2)$$

auf die spezifische Oberfläche S_{BET} geschlossen werden, wobei

S_{BET} : gesamte spezifische Oberfläche

$V_{mol,g}$: Molvolumen des idealen Gases. $V_{mol,g} = 22,4 \text{ L/mol}$ (101,325 kPa, 1 atm).

N_A : Avogadro-Konstante, $N_A = 6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

σ : Querschnittsfläche der Adsorbatmoleküle

m : Masse der entgasten Probe

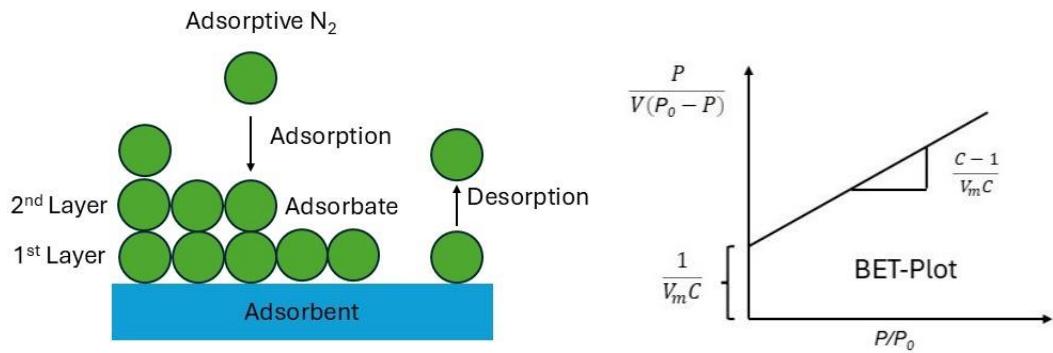


Abb. 2-9: BET-Adsorptionsmodell und BET-Plot aus Gleichung (2-1).

Der lineare Bereich des BET-Plots liegt häufig in einem Relativdruckbereich zwischen 0,1 und 0,3 bei N₂-Physisorption für Isothermen vom Typ II und IVa (nicht poröse und mesoporöse Materialien) [8].

Bei mikroporösen Materialien unterscheiden sich die Ergebnisse bei einfacher Anwendung des klassischen BET-Relativdruckbereichs deutlich [38]. Um dieses Problem zu lösen, werden mehrere Datenpunkte bei niedrigerem P/P₀ verwendet. Dies führt zu dem neuen Problem, wie die Datenpunkte auszuwählen sind, damit sie die Anforderungen des BET-Modells erfüllen. Das BET-Modell erfordert, dass die BET-Konstante C positiv ist sowie der lineare Anpassungskoeffizient R größer als 0,999 ist. Je größer C, desto besser ist die lineare Anpassung. C hängt exponentiell mit der Energie der Monoschichtadsorption zusammen und liefert einen nützlichen Hinweis auf die Form der Isotherme. Die BET-Konstanten C verschiedener Isothermentypen sind in Abb. 2-10 zu sehen. Bei C < 2 gilt die BET-Methode nicht mehr [8].

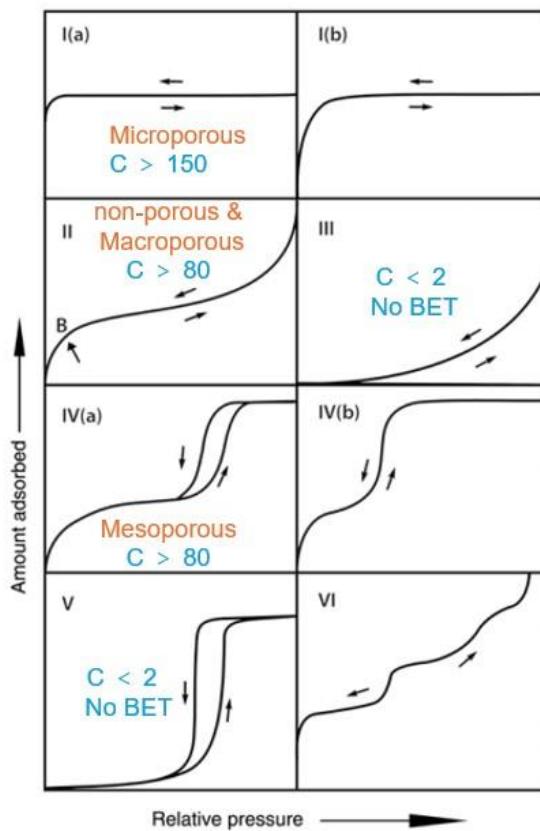


Abb. 2-10: BET-Konstante C für verschiedene Isothermentypen. (In Anlehnung an M. Thommes et al., *Pure Appl. Chem.* 2015, 87, 1058; mit Genehmigung. © 2015 IUPAC & De Gruyter.)

Die Software der Instrumentenhersteller für Gasphysisorption verfügt über einen zusätzlichen Mikropore BET-Assistant, der auf der Rouquerol-Transformation basiert, wobei eine Möglichkeit zum Filtern von Datenpunkten vorgeschlagen wird.

Bei dieser Rouquerol-Transformation werden beide Seiten der BET-Gleichung (2-1) mit P/P_0 multipliziert. Die resultierende Gleichung

$$\frac{1}{V\left(1-\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m C} \times \frac{P_0}{P} + \frac{(C-1)}{V_m C} \quad (2-3)$$

wird als Rouquerol-Gleichung bezeichnet. Abb. 2-11 ([39], Abb. 2) zeigt BET-Plot ($\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)}$ gegen P/P_0) und Rouquerol-Plot ($(n(1-P/P_0))$ gegen P/P_0). Bei der Rouquerol-Kurve gibt es ein Maximum. Die ausgewählten Punkte zur Anpassung des BET-Modells liegen im ansteigenden Teil des Rouquerol-Plots ($C > 0$) und enthalten alle Daten mindestens bis zur Monoschicht-Adsorption V_m .

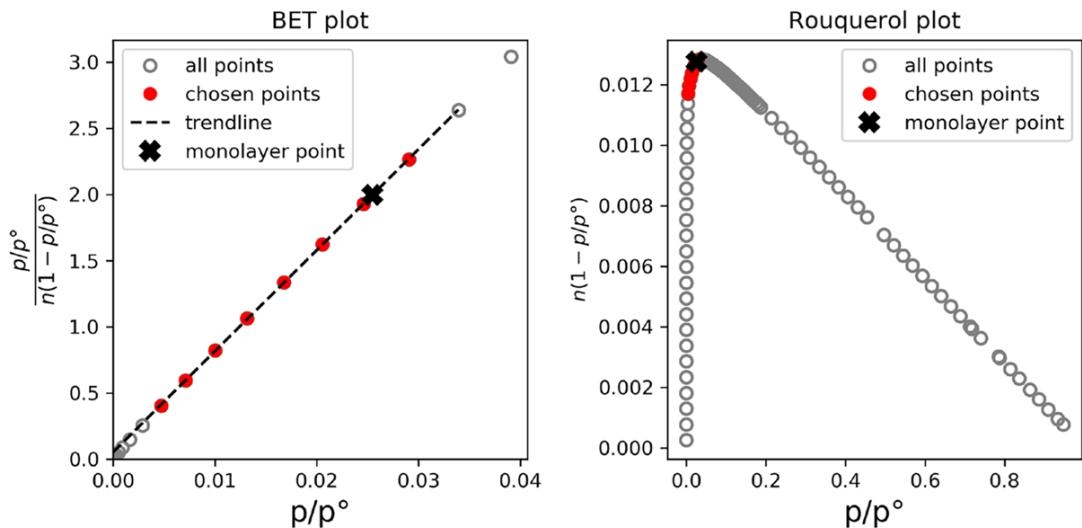


Abb. 2-11: Links: BET-Plot mit den ausgewählten Punkten zur Anpassung der BET-Gleichung; rechts: Rouquerol-Plot. Im Bild 2-11 ist n , die Stoffmenge des adsorbierten Gases verwendet. Diese ist proportional zu dem in den Gleichungen (2-1) und (2-3) verwendete Volumen des adsorbierten Gases, V . (Aus P. Iacomi et al., *Adsorption* 2019, 25, 1538; mit Genehmigung. © 2019 Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature.)

t-Plot (statistische Thickness Methode)

Der t-Plot [8] ist eine empirische Methode zur Analyse des Mikroporenvolumens, der Mikroporenoberfläche und der Außenoberfläche von porösen Materialien. Für den t-Plot wird die Adsorptionsisothermen-Kurve (Adsorptionsmenge gegen P/P_0) in eine Kurve umgerechnet, die auf der Dicke der Adsorptionsschicht basiert (Dicke der Adsorptionsschicht gegen P/P_0). Die Dicke der Adsorptionsschicht t wird durch

$$t = t_m \frac{V}{V_m} = 0,354 \text{ nm} \frac{V}{V_m} \text{ (für N}_2, 77 \text{ K)} \quad (2-4)$$

berechnet, wobei davon ausgegangen wird, dass Stickstoffmoleküle dicht in einer hexagonalen Form auf der Oberfläche des Materials angeordnet sind. t_m ist die Dicke der Monoschicht adsorbiertener Moleküle, im Fall von Stickstoff gleich 0,354 nm [40].

Bei unporösem oder makroporösem Material ist der t-Plot eine gerade Linie (Standardkurve), die durch den Koordinatenursprung verläuft (siehe Abb. 2-14 a). Aus der Steigung k kann die spezifische Oberfläche gemäß $S = N_A \cdot \sigma \cdot k \cdot t_m$ berechnet werden. Der Wert stimmt mit den Ergebnissen der BET-Methode überein.

Bei porösen Materialien zeigen die t-Plots keine lineare Kurve aufgrund der Porenfüllung.

Für mikroporöses Material sieht der t-Plot wie in Abb. 2-12 b gezeigt aus.

- I. Wenn der Relativdruck zunimmt, findet zuerst die Füllung der Mikroporen statt. Die Steigung k_1 ist die gesamte spezifische Oberfläche einschließlich der Mikroporen.
- II. Danach erscheint ein Knickpunkt und der dem Knickpunkt entsprechende t-Wert ist der Porendurchmesser der Mikroporen. Nach dem Füllen der Mikroporen werden die Adsorbatmoleküle an der Außenfläche adsorbiert. Die Steigung k_2 , die geringer ist als die der Standardkurve k_1 , ist die äußere spezifische Oberfläche. Daher kann die spezifische Oberfläche der Mikroporen aus der Differenz zwischen der gesamten spezifischen Oberfläche und der äußeren spezifischen Oberfläche ermittelt werden. Der Y-Achsenschnittpunkt ist das Mikroporenvolumen.

Für mesoporöses Material sieht der t-Plot aus wie Abb. in 2-12 c.

- I. Bei niedrigerem P/P_0 nimmt die Adsorptionsschichtdicke allmählich zu. Die Steigung k_1 ist die gesamte spezifische Oberfläche des Adsorbens.
- II. Wenn der Relativdruck weiter ansteigt, unterliegen die Adsorbatmoleküle einer Kapillarkondensation und die Adsorptionsmenge nimmt mit zunehmendem Relativdruck stark zu. Der t-Wert am zweiten Knickpunkt ist der Porendurchmesser der Mesoporen.
- III. Nach der Kapillarkondensation folgt die Adsorption der Adsorbatmoleküle an der Außenfläche. Die Steigung k_2 ist die äußere spezifische Oberfläche des Adsorbens. Daher kann die spezifische Oberfläche der Mesoporen aus S_{total} und S_{external} ermittelt werden. Der entsprechende Y-Achsenschnittpunkt ist das Mesoporenvolumen.

Wenn sowohl Mikro- als auch Mesoporen vorliegen, ist der t-Plot eine Kombination aus Plot b) und c) (Abb. 2-12 d). Dabei finden die Mikroporenfüllung, die Adsorption an der Mikroporenaußenseite, die Kapillarkondensation in den Mesoporen und die Adsorption an der Mesoporenaußenseite nacheinander statt. Die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen werden aus den Steigungen und dem Y-Achsenschnittpunkt ermittelt.

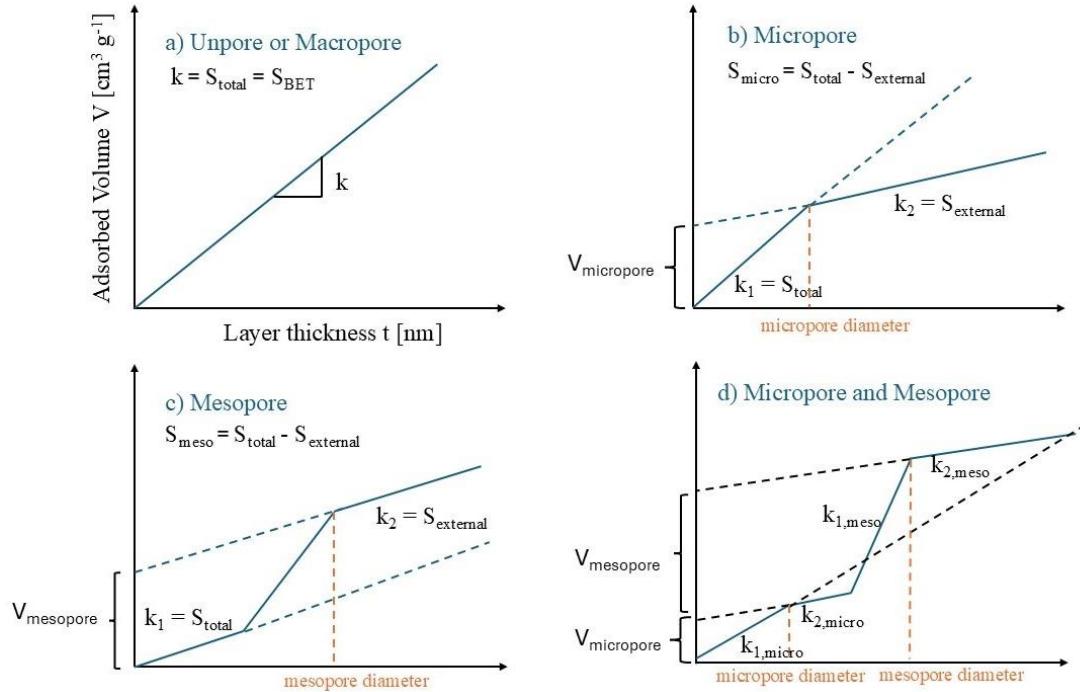


Abb. 2-12: t-Plot (Adsorptionsmenge V gegen Adsorptionsschichtdicke t) für unporöse und verschiedene poröse Materialien. Je nach Typ des Plots werden die Informationen über Oberfläche und Porenvolumen aus der Liniensteigung und dem Y-Achsenschnittpunkt gewonnen [41].

2.3.3 Berechnung der Porengrößen (Porengrößenverteilung)

Die Analyse von zylindrischen Poren kann mit der Theorie von Barrett, Joyner und Halenda durchgeführt werden [42]. Sie basiert auf der Kelvin-Gleichung. Die berechnete Porengröße muss allerdings um die Adsorbschichtdicke (t-Plot) korrigiert werden. Man erhält

$$\ln(P/P_0) = -2\gamma V_{mol,l}/RT(r_p - t) \quad (2-5)$$

mit

γ : Oberflächenspannung der Flüssigkeit

$V_{mol,l}$: molare Flüssigkeitsvolumen

r_p : Porenradius

Für kleinere Mesoporen ist der t-Plot jedoch nicht ganz zufriedenstellend, da die Krümmung und die Oberflächenspannung der Flüssigkeit nicht richtig berücksichtigt

werden. Die BJH-Methode unterschätzt daher die Porengröße für kleine Mesoporen (Porendurchmesser $< \sim 10$ nm) um $\sim 20\text{--}30\%$ [8].

Die Einschränkungen der Kelvin-Gleichung können durch die Anwendung molekularer Simulation oder *density function theory* (DFT) (z. B. *nonlocal density functional theory* NLDFT) umgangen werden [8][37][43]. Sie liefern ein mikroskopisches Adsorptionsmodell und die thermodynamischen Eigenschaften der Flüssigkeit in den Poren und sind für einen Porengrößenbereich von 0,35 nm bis 100 nm anwendbar. Dabei müssen das Adsorbens (und dessen Wechselwirkungen mit dem Adsorptiv) und die Porengometrie bekannt sein, um diese anschließend mit den experimentellen Daten vergleichen zu können.

2.4 Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD)

Röntgenbeugung (XRD) ist eine zerstörungsfreie Analysemethode zur Untersuchung von Pulvern und Feststoffen wie Mineralien, Zeolithen und metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs). Durch die Analyse der Position der Reflexe kann die Kristallstruktur der Probe, wie etwa die Gitterparameter, bestimmt werden.

Die Röntgenstrahlung (X-Ray) ist eine elektromagnetische Welle mit extrem kurzer Wellenlänge (ca. $10^{-8} \sim 10^{-12}$ m) und hoher Energie. Sie wechselwirkt mit der Elektronenhülle von Atomen. Sind die Atome regelmäßig angeordnet (beispielsweise in einem Kristallgitter), so kommt es zu Beugungerscheinungen, siehe Abb. 2-13. Wenn der Gangunterschied der Strahlen gleich einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge ist, wird die Intensität der an den Kristallebenen gebeugten Strahlen verstärkt. Die dabei zu erfüllende Bedingung ist durch die Braggsche Gleichung

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2-6)$$

gegeben mit

d: Abstand der Kristallebenen

θ : Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der reflektierenden Kristallebene

λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung (in dieser Arbeit $\text{CuK}_\alpha = 1,54056$ Å)

n: Reflexionsordnung

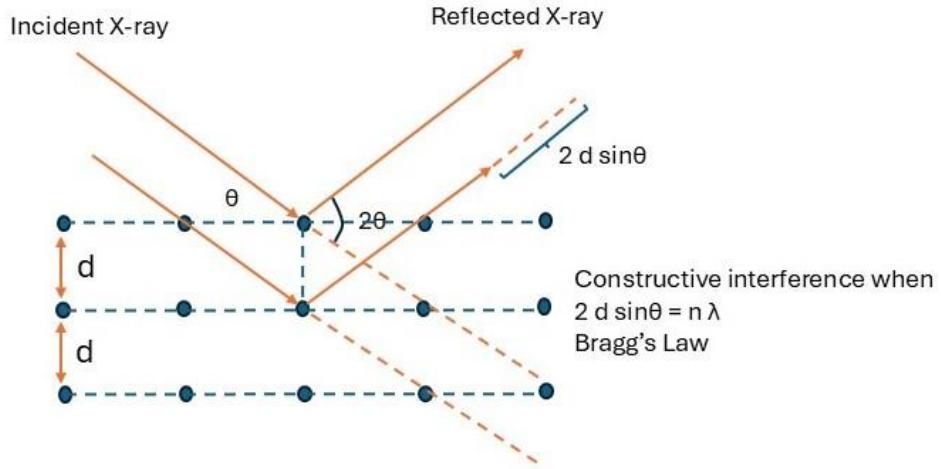


Abb. 2-13: Schematische Darstellung der Röntgenbeugung von Kristallen.

Durch Variation des Winkels θ können verschiedene Kristallebenen abgetastet werden. Je nach Größe des Winkels unterscheidet man zwischen Weitwinkel- und Kleinwinkelbeugung (WAXD und SAXD). Der Weitwinkelbereich liegt normalerweise bei $20\text{--}80^\circ$. In dieser Arbeit für mesoporöses Material wird der Kleinwinkelbereich von $1\text{--}10^\circ$ verwendet.

Bei Kleinwinkelmessungen sind die Reflexe oft schwach, sodass die Indizierung häufig schwierig ist. In solchen Fällen kann die theoretische Lage der Reflexe mithilfe der bekannten Miller-Indizes berechnet werden [44]. Im hexagonalen Gitter besteht folgender Zusammenhang zwischen der Gitterkonstante a und dem Abstand der Gitterebenen d_{hkl} :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3} \cdot (h^2 + hk + k^2) + \frac{a^2}{c^2} \cdot l^2}} \quad (2-7)$$

Für zweidimensionale Gitter (z. B. mit p6mm-Symmetrie) ist der Miller-Index $l = 0$. Dann kann die Gleichung (2-7) vereinfacht werden:

$$d_{hk} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3} \cdot (h^2 + hk + k^2)}} \quad (2-8)$$

Mithilfe der Gitterkonstante a , dem Abstand der Gitterebenen d_{hkl} und dem Porendurchmesser d_{BJH} nach der BJH-Methode kann die Porenwanddicke d_{wand} ermittelt werden. Beispielsweise wird in dieser Arbeit für MCM-41 die Porenwanddicke aus dem Messwert d_{100} , der mit der Gitterkonstanten a

zusammenhängt, ermittelt. Die Gitterkonstante ist gleich dem Abstand der Porenzentren, so dass die Porenwanddicke aus der Differenz zwischen a und dem Porendurchmesser d_{BJH} berechnet werden kann [45]:

$$d_{Wand} = a - d_{BJH} = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}} - d_{BJH} \quad (2-9)$$

2.5 NMR-Technik

2.5.1 Grundlagen

Prinzip der NMR-Spektroskopie

Jeder Atomkern hat eine konstante Spinquantenzahl S , die Null, halbzahlig oder ganzzahlig sein kann. Wenn sich Kerne in einem homogenen Magnetfeld B_0 befinden, können sie $2S+1$ Orientierungen annehmen. Die unterschiedlichen Orientierungen werden durch die magnetische Quantenzahl m_s unterschieden. m_s läuft in Schritten von 1 von $-S$ bis S . Jede der Orientierungen des Kernspins im magnetischen Feld hat eine andere Energie. Das heißt, dass jeder Atomkern im Magnetfeld $2S+1$ Energieniveaus hat, die als Zeeman-Niveaus bezeichnet werden [46].

Die Aufspaltung der Zustände mit unterschiedlichem m_s eines Atomkerns im Magnetfeld in die unterschiedlichen Energieniveaus wird als Zeeman-Aufspaltung bezeichnet. Die Energiedifferenz zwischen zwei Orientierungen ist abhängig von der Magnetfeldstärke B_0 , wie in Abb. 2-14 schematisch dargestellt ist. ΔE steigt linear mit wachsendem B_0 .

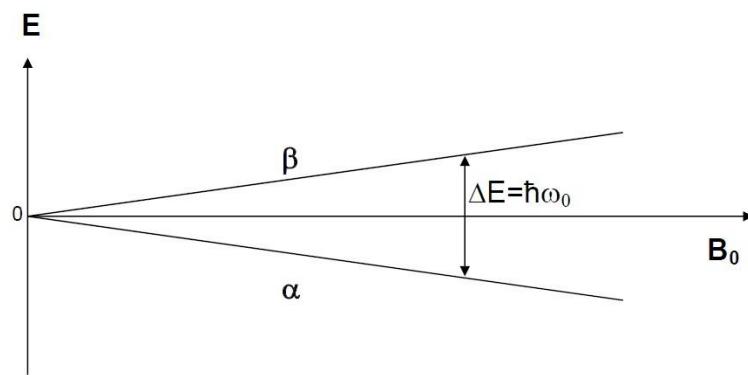


Abb. 2-14: Zeeman-Aufspaltung. α und β sind die unterschiedlichen Spinzustände, \hbar ist die reduzierte Planck-Konstante und ω_0 ist die Larmorkreisfrequenz.

NMR-aktive Kerne

Nicht alle Atomkerne sind NMR-aktiv. Ihre Kernspinquantenzahl muss ungleich null sein, damit eine Kernresonanz eintreten kann. Weiterhin ist es wichtig, dass die relative Häufigkeit eines Kerns im Vergleich zu seinen Isotopen möglichst hoch ist, damit die Methode empfindlich genug ist.

Chemische Verschiebung

Die chemische Verschiebung δ wird in ppm (parts per million) angegeben und ist unabhängig vom Magnetfeld. Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Signale sind dadurch bedingt, dass die Atome eine unterschiedliche Umgebung haben. Die chemische Verschiebung wird hauptsächlich durch die Elektronenumgebung und deren Abschirmwirkung auf das äußere Magnetfeld bestimmt. Das Magnetfeld der Elektronen kann das Magnetfeld an einem Kern auf zwei Arten verändern:

- Entschirmung: Verstärkung des Magnetfelds, was zu einer Niedrigfeldverschiebung (größeren chemischen Verschiebungen) führt.
- Abschirmung: Abschwächung des Magnetfelds, was zu einer Hochfeldverschiebung (kleineren chemischen Verschiebungen) führt.

2.5.2 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Im Fall der NMR-Untersuchung unlöslicher Proben oder für Proben, deren Verhalten „*in Situ*“ im festen Zustand untersucht werden soll, benutzt man die Festkörper-NMR-Technik.

Es gibt verschiedene äußere und innere Wechselwirkungen der Spins im Festkörper. Die äußere Interaktion kommt durch die Wechselwirkung mit dem externen statischen Magnetfeld (Zeeman-Wechselwirkung) und dem Radiofrequenzfeld zustande. Zu den inneren Wechselwirkungen zählen die dipolare Kopplung der Spins untereinander, die bereits genannte chemische Verschiebung, welche sich durch die elektronische Umgebung der Spins ergibt, und die J-Kopplung, bei der die Wechselwirkungen der Kerne durch Bindungselektronen vermittelt wird. Bei Kernen mit einem Spin $S > \frac{1}{2}$ wird noch die quadrupolare Wechselwirkung aufgrund der nicht sphärischen Kernladungsverteilung beobachtet [47].

In Flüssigkeiten werden die anisotropen Wechselwirkungen (anisotrope chemische Verschiebung, dipolare Kopplung und quadrupolare Kopplung), welche die Spektrallinien verbreitern können, aufgrund der schnellen freien Bewegung der Moleküle eliminiert. Daher ist das Resonanzsignal im NMR-Spektrum einer Flüssigkeit sehr scharf und die Spektren weisen eine hohe Auflösung auf. Dagegen ist im Festkörper die Bewegung der Atomkerne eingeschränkt und dies führt zu erheblichen Verbreiterungen der NMR-Spektren.

Mit Hilfe der „magic angle spinning“ (MAS)-Technik können die anisotropen Wechselwirkungen reduziert werden, so dass flüssigkeitsähnliche hochauflöste NMR-Spektren entstehen. Die MAS-Technik wird in Abb. 2-15 ([48], Abb. 1) dargestellt. Dabei wird die Probe um eine Achse rotiert, die mit dem Magnetfeld einen festen Winkel von $54,7^\circ$ bildet.

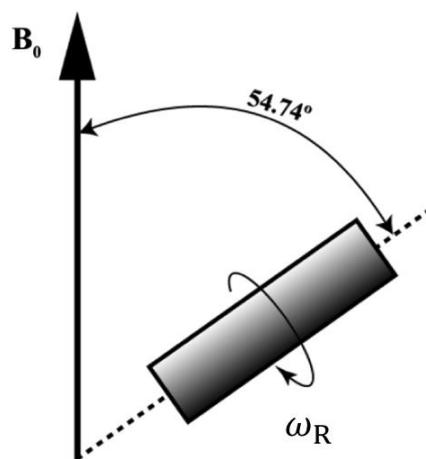


Abb. 2-15: Anordnung der Probe beim MAS-Experiment. Der Probenrotor wird unter einem Winkel von $54,7^\circ$ relativ zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet und mit der Kreisfrequenz ω_R rotiert [48]. (In Anlehnung an A. Alia et al., *Photosynth Res.* 2009, 102, 417; mit Genehmigung. © 2009 Springer Nature.)

Obwohl durch das schnelle Drehen der Probe die spektrale Auflösung verbessert wird, gibt es den Nachteil, dass die Rotation zu Rotationsseitenbanden führt. Dies sind Störsignale, die sich aus der durch die Rotation bedingten Modulation des lokalen Magnetfeldes, das auf die Spins wirkt, ergibt. Die Seitenbanden erscheinen auf jeder Seite des Signals der untersuchten Kerne und bei Frequenzabständen, die gleich Vielfachen der Rotationsfrequenz sind [49].

2.5.3 Kreuzpolarisation (CP)

Es gibt zwei Probleme bei der Festkörper-NMR. Das erste Problem ist, dass es für bestimmte Kerne, insbesondere solche mit geringer Empfindlichkeit oder geringer natürlicher Häufigkeit (seltene Kerne genannt und mit der Kernspinquantenzahl S bezeichnet, z.B. ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si mit natürlichen Häufigkeiten von 1,1 %, 4,7 % bzw. 0,03 %), schwierig ist, ein ausreichendes Signal zu erhalten. Insbesondere ist zusätzlich das gyromagnetische Verhältnis dieser seltenen Kerne sehr klein. Die zweite Schwierigkeit ist, dass die T_1 -Relaxationszeit der seltenen Kerne wegen geringerer homonuklearer Dipol-Dipol-Wechselwirkung meistens sehr lang ist. Die lange T_1 -Relaxationszeit bedeutet lange Wartezeiten (Recycle Delay $\geq 5 T_1$) zwischen Scans.

Wenn mehrere Scans erforderlich sind, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu steigern, ist die Messung von Festkörper-NMR-Spektren sehr zeitaufwendig [50]. (Im Unterschied zu reproduzierbaren Signalen ist das Rauschen zufällig und nimmt mit der Wurzel aus der Scanzahl zu).

Kreuzpolarisation ist die am weitesten verbreitete Doppelresonanzmethode in der Festkörper-NMR. Die Kreuzpolarisationstechnik überträgt die Magnetisierung von den häufig vorkommenden Kernen (bezeichnet mit I , z.B. ^1H , ^{19}F mit natürlicher Häufigkeit von 99,9 % bzw. 100 %) auf die seltenen Kerne [51]. Somit erhöht CP die Empfindlichkeit der Kerne mit geringer Häufigkeit. Darüber hinaus kann mit CP die Zeit zwischen Scans verkürzt werden, da T_1 der reichlich vorhandenen Kerne kürzer ist als T_1 der seltenen Kerne, z.B. $T_1(^1\text{H}) (\approx 1 \text{ s}) < T_1(^{13}\text{C}) (\approx 30 \text{ s})$ [52].

CP wird normalerweise mit MAS und Hochleistungsentkopplung kombiniert. Abb. 2-16 ist eine schematische Darstellung der Kreuzpolarisations-Impulsfolge kombiniert mit Entkopplung. Zunächst wirkt ein 90° -Impuls auf die häufigen Kerne (I -Kerne), um die durch das statische Magnetfeld B_0 erzeugte Magnetisierung der I -Kerne in die transversale Richtung umzulenken. Diese Magnetisierung wird dann durch ein Hochfrequenzfeld $B_{1,I}$ in transversaler Richtung gehalten (Spin Lock), während ein weiteres Hochfrequenzfeld $B_{1,S}$ auf den S -Kern angewendet wird. Wenn die Leistung der beiden HF-Felder die Hartmann-Hahn-Bedingung

$$\gamma(I)B_{1,I} = \gamma(S)B_{1,S} \quad (2-10)$$

erfüllt, kommt es zwischen den beiden Kernen zu einem Magnetisierungstransfer, der durch heteronukleare Dipolwechselwirkungen vermittelt wird. Dies führt zu einer Verstärkung der transversalen Magnetisierung der seltenen Kerne. Der Verstärkungsfaktor C ist proportional zum Quotienten der gyromagnetischen Verhältnisse von I-Kern und S-Kern ($C \propto \frac{\gamma(I)}{\gamma(S)}$).

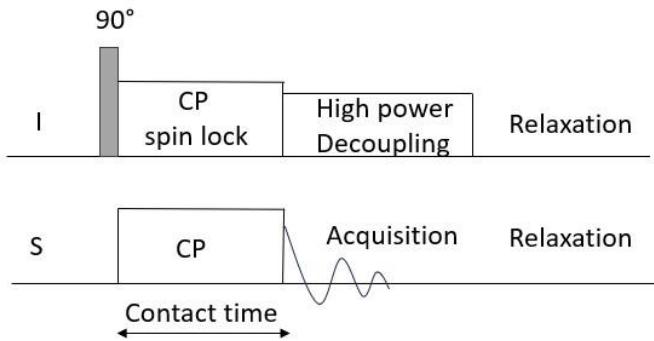


Abb. 2-16: Die Impulssequenz der Kreuzpolarisation (CP). Die Kontaktzeit ist die Dauer des Spinlocking, in der die Polarisation der S-Spins stattfindet. Magnetisierung wird von I-Kernen auf S-Kerne übertragen.

Spintemperatur

Der Mechanismus von CP kann durch das Konzept der Spintemperatur erklärt werden. Der Besetzung der Energieniveaus des Spinsystems kann auf Grund der Boltzmann-Verteilung eine Temperatur, die Spintemperatur, zugeordnet werden [50][53][54].

Werden viele Atomkerne mit Spinquantenzahl $S=1/2$ (z.B. Protonen) bei einer bestimmten Temperatur in ein statisches Magnetfeld B_0 gebracht, so bildet sich ein thermisches Gleichgewicht zwischen dem Spinsystem und der Umgebung (Probe). Die Besetzung der Energieniveaus E_1 und E_2 ist daher abhängig von der Temperatur der Probe. D.h. je höher die Temperatur, desto kleiner der Besetzungsunterschied $\Delta N = N_1 - N_2$. Dies ist ein typischer Fall für die Anwendung der Boltzmann-Statistik:

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp \frac{-(E_1 - E_2)}{kT} \quad (2-11)$$

Mit

N_1, N_2 : Besetzungszahlen des niedrigeren und des höheren Energieniveaus

E_1, E_2 : Energie des niedrigeren und des höheren Energieniveaus

k : Boltzmann-Konstante

T : Temperatur

Die unterschiedliche Besetzung der Niveaus führt zu einer resultierenden Gesamtmagnetisierung (Polarisierung) (Abb. 2-17). Für das I-Spinssystem ist die Energiedifferenz größer, daher kann das I-Spinsystem als ein kaltes System gesehen werden. Im rotierenden Koordinatensystem, wo nur das B_1 -Feld wirkt, ist das I-System sogar kälter als seine Umgebung, da seine durch das B_0 -Feld verursachte Polarisation höher ist als dem B_1 -Feld entspricht. Für das S-Spinsystem gibt es zu Beginn der Kontaktzeit, d.h. vor der Kreuzpolarisation, keine Nettomagnetisierung im B_1 -Feld wegen des kleinen gyromagnetischen Verhältnisses und der langen T_1 -Zeit. Dies entspricht einer Gleichbesetzung der beiden Spinzustände des S-Systems. Das findet nur bei der Spintemperatur $T = \infty$ statt. Daher kann das S-Spinsystem als unendlich warm gesehen werden.

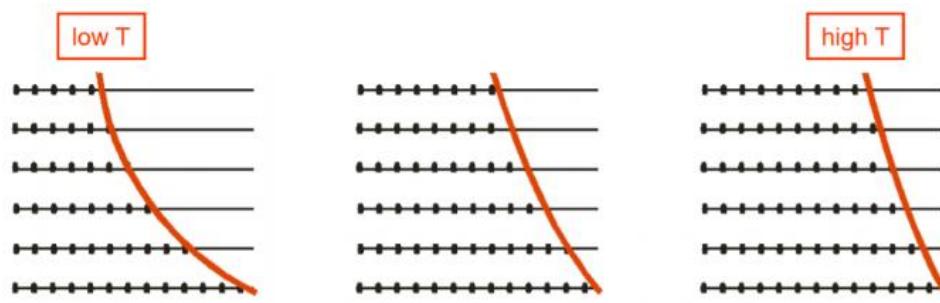


Abb. 2-17: Die Besetzung der Energieniveaus des Spinsystems durch eine Boltzmann-Verteilung. Bei niedriger Temperatur: große Besetzungsdifferenz, hohe Polarisation; bei hoher Temperatur: kleine Besetzungsdifferenz, kleine Polarisation.

Im *Laboratory Frame* (Magnetisierung entlang der z-Achse) weisen I- und S-Spins unterschiedliche Abstände zwischen den Energieniveaus auf und die Magnetisierung kann nicht von einem Spinsystem auf das andere übertragen werden. Im *Rotating Frame* (Magnetisierung in der xy-Ebene nach 90° -Impuls) wird die Impulsleistung während der Kontaktzeit jedoch so angepasst, dass die Energieabstände von I und S gleich sind. Abb. 2-18 zeigt die Energiedifferenz für die I- und S-Spinsysteme im Laborsystem und im rotierenden System bei Erfüllung der Hartman-Hahn-Bedingung. Durch die Hartmann-Hahn-Bedingung wird der Kontakt zwischen I- und S-System hergestellt und das S-System wird im Bad der kalten I-Spins abgekühlt, d.h. polarisiert.

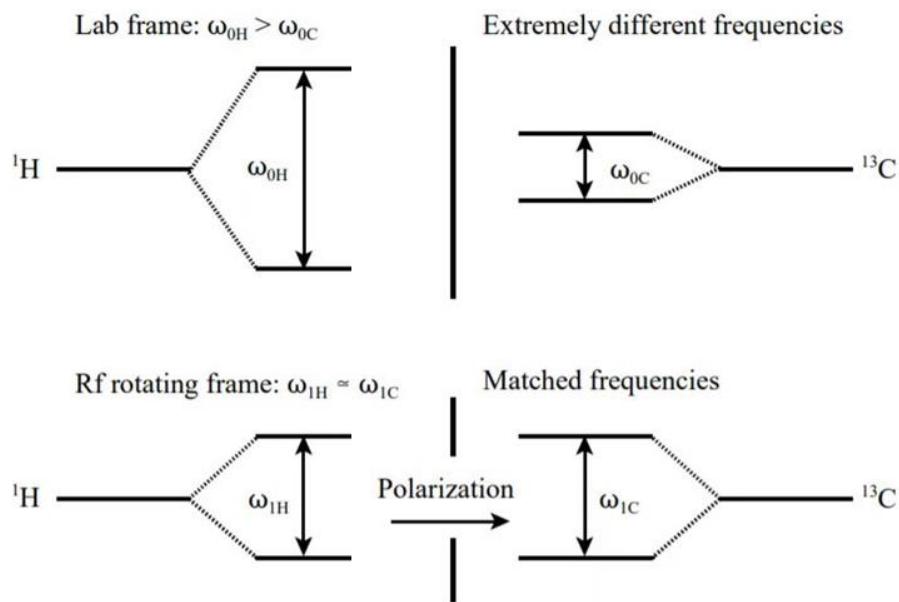


Abb. 2-18: Zeeman Energieniveau. **Oben:** im *Laboratory Frame*, ohne Hartmann-Hahn-Match: die Separation der Energieniveaus von ^1H ist größer als bei ^{13}C , die Nettomagnetization (Polarisation) wird durch das statische Magnetfeld B_0 gehalten. **Unten:** im *Rotating Frame*, bei Hartmann-Hahn-Match: durch Einstellung der Spinlock-Feldstärke ist die Separation der Energieniveaus von ^1H gleich wie im Fall von ^{13}C . Bei $\omega_{1,\text{H}} = \omega_{1,\text{C}} \Leftrightarrow (\gamma B_1)_{\text{H}} = (\gamma B_1)_{\text{C}}$, kommt es zwischen den beiden Kernen zu einem Polarisationstransfer.

Allerdings sind die I- und S-Spinsysteme nicht vom Gitter isoliert. Aufgrund der homonuklearen Wechselwirkung tauschen sie auch Energie mit dem Gitter aus. Dies ist der Spin-Gitter-Relaxationsprozess im *rotating frame* mit der Relaxationszeit $T_{1,\rho}$. Das klassische I-S-Modell ist in Abb. 2-19 ([50], Abb. 6) zu sehen.

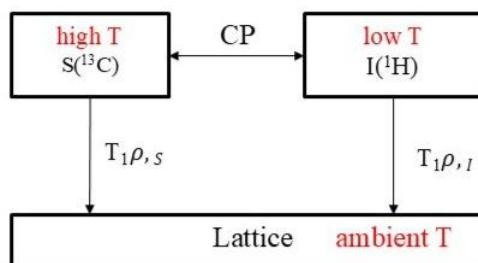


Abb. 2-19: I-S-Modell für CP-Thermodynamik [50]. (In Anlehnung an W. Kolodziejski et al., *Chem. Rev.* 2002, 102, 616.; mit Genehmigung. © 2002 American Chemical Society.)

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der thermodynamische Prozess in den I- und S-Spinsystemen zunächst die Spintemperatur des S-Spinsystems bei kurzer Kontaktzeit senkt, während die Polarisation des S-Spinsystems zunimmt. $T_{1\rho,S}$ führt zu Absenken der Spintemperatur, also zusätzlicher Zunahme der Polarisation. Für längere Kontaktzeit schlägt $T_{1\rho,I}$ zu Buche, was zu einer Zunahme der Spintemperatur von ^1H und durch Kontakt mit den S-Spins zur Zunahme der Spintemperatur der S-Spins, d. h. zur Abnahme der Polarisation der S-Spins führt. Eine schematische Darstellung des Prozesses ist in Abb. 2-20 ([50], Abb. 7) zu sehen. Dieser Prozess weist darauf hin, dass CP keine quantitative Technik ist. Er hängt vom Mechanismus der Magnetisierungsübertragung zwischen den I- und S-Spinsystemen ab. Daher müssen Optimierungsexperimente durchgeführt werden, um die optimale Kontaktzeit unter bestimmten experimentellen Bedingungen zu finden.

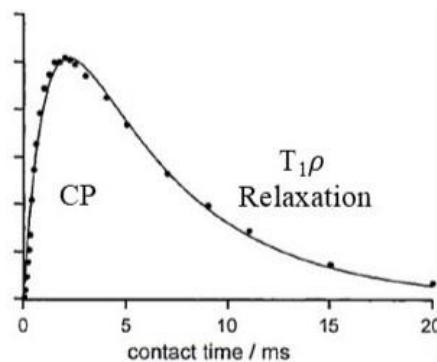


Abb. 2-20: Prozess der CP und Relaxation [50]. (In Anlehnung an W. Kolodziejski et al., *Chem. Rev.* 2002, 102, 617.; mit Genehmigung. © 2002 American Chemical Society.)

2.5.4 Spin-Relaxation

Relaxation ist das Phänomen, dass die Gesamtheit der Spins von einem Nichtgleichgewichtszustand in den ursprünglichen Gleichgewichtszustand zurückkehrt. Es ist ein Energieumwandlungsprozess, bei dem Energie zwischen den Spins (transversale Relaxation T_2) sowie zwischen Spins und Umgebung (longitudinale Relaxation T_1) ausgetauscht wird. In den folgenden Abschnitten werden die beiden Relaxationsarten sowie die Messmethoden von T_1 und T_2 detailliert beschrieben. Die Betrachtung erfolgt im rotierenden Koordinatensystem.

2.5.4.1 Die longitudinale Relaxationszeit T_1

T_1 bedeutet die „Lebensdauer“ der z-Magnetisierung M_z im Nichtgleichgewichtszustand. Diese Zeitkonstante beschreibt, wie schnell M_z in den Gleichgewichtszustand zurückkehrt. Diese Geschwindigkeit wird mathematisch durch die Blochsche Gleichung gegeben:

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = -\frac{M_z(t) - M_\infty}{T_1} \quad (2-12)$$

Hier ist M_∞ die Magnetisierung im Gleichgewichtszustand, $M_z(t)$ die Magnetisierung zur Zeit t . Nach Integration der Gl. (2-12) ergibt sich:

$$M_z(t) = M_\infty + (M_0 - M_\infty) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (2-13)$$

M_0 ist der Anfangswert der z-Magnetisierung vor Beginn der Relaxation.

Die Standardmethode zur Messung von T_1 ist die Inversion-Recovery-Sequenz [55]. Abb. 2-21 zeigt die Inversion-Recovery-Sequenz und das Prinzip der Datengewinnung. Zuerst wird ein 180_x° -Impuls an die Probe angelegt, um die Nettomagnetisierung von $+z$ auf $-z$ zu drehen. Die Nettomagnetisierung unterliegt der Relaxation für eine gegebene Zeit τ und wird dann durch Anlegung eines 90_x° -Impuls in transversale Magnetisierung überführt, die detektiert werden kann. Das Experiment wird mit verschiedenen Wartezeiten τ wiederholt. Die gemessenen M_z -Werte werden als Funktion von τ aufgetragen. Für die Inversion-Recovery-Sequenz gilt $M_0 = -M_\infty$ und somit wird Gl. (2-13) zu:

$$M_z(t) = M_\infty (1 - 2 \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right)) \quad (2-14)$$

T_1 wird durch Anpassung von Gl. (2-14) an die Messwerte ermittelt.

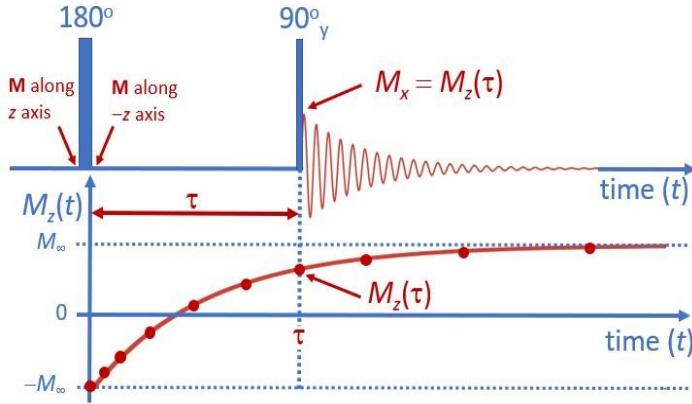


Abb. 2-21: Impulssequenz und Experiment für die Inversion-Recovery-Methode zur Messung von T_1 . Die Größe und das Vorzeichen der z-Magnetisierung spiegeln sich in den Spektren wider. Durch die Analyse der Peakhöhen als Funktion der Wartezeit τ wird die Rate der Wiederherstellung der z-Magnetisierung ermittelt.

2.5.4.2 Die transversale Relaxationszeit T_2

Die Zeitkonstante T_2 beschreibt den Verlust der transversalen Magnetisierung in der xy-Ebene. Wenn die Spins zuerst durch einen Radioimpuls in der transversalen Ebene platziert werden, sind sie alle in einer Richtung ausgerichtet. Wegen der Feld- und Probeninhomogenität ($T_{2,inh}$) und der Wechselwirkung zwischen den Spins (T_2) geht diese Anordnung allmählich verloren. Dies führt zu einem Phasenverlust und die Magnetisierung zerfällt auf null. Der Zerfall hat die Form $\exp(-t/T_2^*)$, wobei die Zeitkonstante T_2^* mit $T_{2,inh}$ und T_2 über die Beziehung $\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_{2,inh}} + \frac{1}{T_2}$ zusammenhängt.

Um den Feldinhomogenitätsbeitrag zu eliminieren und die wahre transversale Relaxationszeit T_2 zu messen, wird die CPMG-Spin-Echo-Impulssequenz verwendet. Wie in Abb. 2-22 [56] gezeigt, dass ein 90_y -°-Impuls die Spins in die xy-Ebene dreht. Die infolge von T_2^* dephasierenden Spins erzeugen dann ein Signal mit schnell abnehmender Intensität. Nach einer Zeit τ wird ein 180_x -°-Impuls angelegt, die Spins werden „umgedreht“ (um 180° um die Impulsachse gedreht) und bei 2τ refokussiert. Diese Rephasierung wird als Spin-Echo bezeichnet. Durch das Spin-Echo werden nur die reversiblen Beiträge zur transversalen Relaxation ($T_{2,inh}$) refokussiert. Die wahre T_2 -Relaxation bewirkt eine Reduktion der Echointensität. Bei dem CPMG-Verfahren wird eine Reihe von 180° -Impulsen in Intervallen τ , 3τ , 5τ usw. nach dem 90° -Impuls angelegt. Die Spin-Echos werden dann zu den Zeitpunkten 2τ , 4τ , 6τ usw. beobachtet. Da die Dephasierung aufgrund der molekularen Wechselwirkungen nicht mehr

vollständig neu fokussiert werden kann, nimmt die Höhe der Mehrfachechos ab. Die Echointensität in Abhängigkeit von der Zeit $t = 2n\tau$ mit $n = 1,2,3 \dots$ wird gemessen und mit der folgenden Gl. (2-15) angepasst:

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0) e^{-\frac{t}{T_2}}, \quad (2-15)$$

$M_{xy}(0)$ ist die Magnetisierung in der xy-Ebene im Anfangszustand unmittelbar nach dem 90° -Impuls.

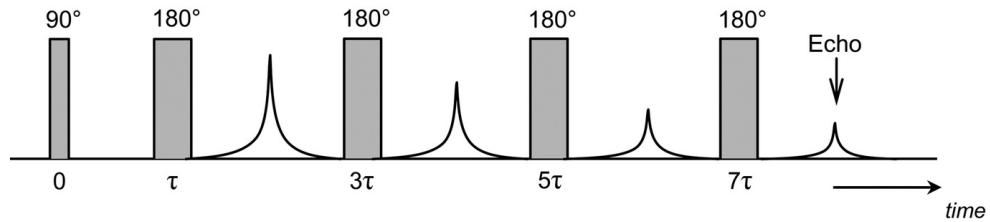


Abb. 2-22: CPMG-Spin-Echo-Impulssequenz zur Messung von T_2 [56]. Die einzelnen Echos mit der Zeitkonstante T_2^* ab, die Maxima aufeinander folgender Echos dagegen mit T_2 .

3. Beispiele für die Anwendung der Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie spielt eine wichtige Rolle bei der Charakterisierung der lokalen Struktur in verschiedenen Materialien wie Batterien, Katalysatoren, Glas, Membranproteinen, Nanomaterialien, Polymeren, Pharmazeutika usw. [57][58][59][60][61][62]. In diesem Kapitel werden Beispiele für ^1H - und ^{13}C -Festkörper-NMR-Untersuchungen an verschiedenen Polymer- und Nanomaterialien, die von Kooperationspartnern zur Verfügung gestellt wurden, dargestellt.

3.1 Analyse der Zusammensetzung von Polydivinylbenzol-Mikro- und Nanokügelchen

Hochvernetzte Polydivinylbenzol-Mikrokügelchen (PDVB) und -Nanokügelchen (NPDVB) wurden von der Gruppe von Leena Nebhani (IIT Delhi, Department of Materials Science and Engineering) hergestellt. Sie werden durch Destillations-Fällungs-Polymerisation synthetisiert [63]. Dieser Syntheseweg erfordert lediglich den Vernetzer Divinylbenzol (DVB), den Radikalinitiator AIBN und ein θ -Lösungsmittel für DVB (Acetonitril). DVB ist in zwei technischen Qualitäten erhältlich, DVB 55 (55 Gew.-% Divinylbenzol-Isomer) und DVB 80 (80 Gew.-% Divinylbenzol-Isomer), die aus Isomeren von DVB sowie 3- und 4-Ethylvinylbenzol bestehen. Die Kernkügeln enthalten drei Arten von strukturellen aromatischen Einheiten im Rückgrat von PDVB und der Rest enthält Vinylgruppen („aktive“ Stellen), wie in Abb. 3-1 ([63], Scheme 1) gezeigt.

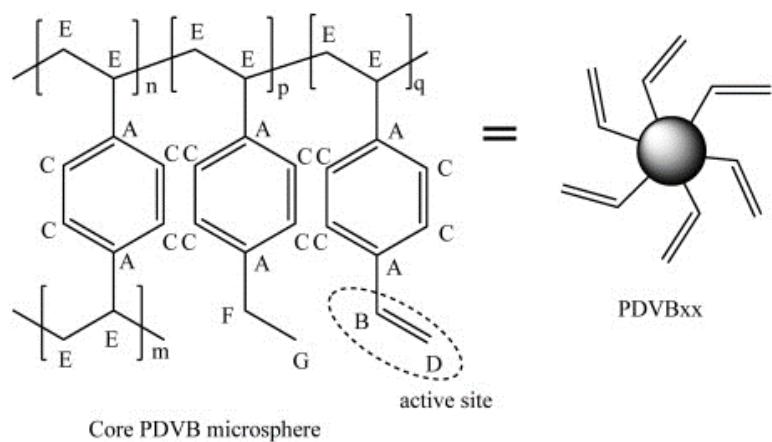


Abb. 3-1: Schematische Darstellung der Poly(divinylbenzol)-Kugeln [63]. (Aus M. Gaborieau, L. Nebhani et al., *Macromolecules* 2010, 43, 3870; mit Genehmigung. © 2010 American Chemical Society.)

¹H-MAS-NMR-Spektren

Abbildung 3-2 zeigt die ¹H-MAS-NMR-Spektren der Polydivinylbenzol-Kugeln (PDVB und NPDVB), die bei einer Rotationsfrequenz von 10 kHz erhalten wurden. Das Gesamtspektrum ist eine Überlagerung einer großen Anzahl von verschiedenen Protonen. Dabei zeigen sich zwei Signale, eines bei 0,95 ppm von den aliphatischen Protonen und das andere Signal bei 6,5 ppm von den aromatischen Protonen [63]. Allerdings zeigt sich eine unzureichende Auflösung für die Vinylgruppen, die im Bereich von 6 bis 7 ppm erwartet werden. Aufgrund ihres hohen Vernetzungsgrades ist die Mobilität der Proton gering, somit sind die Signale breit. Daher sind die ¹H-Festkörper-NMR-Spektren aufgrund ihrer begrenzten Auflösung nicht für die Beobachtung oder Quantifizierung aktiver Zentren in den PDVB-Mikrokügelchen geeignet.

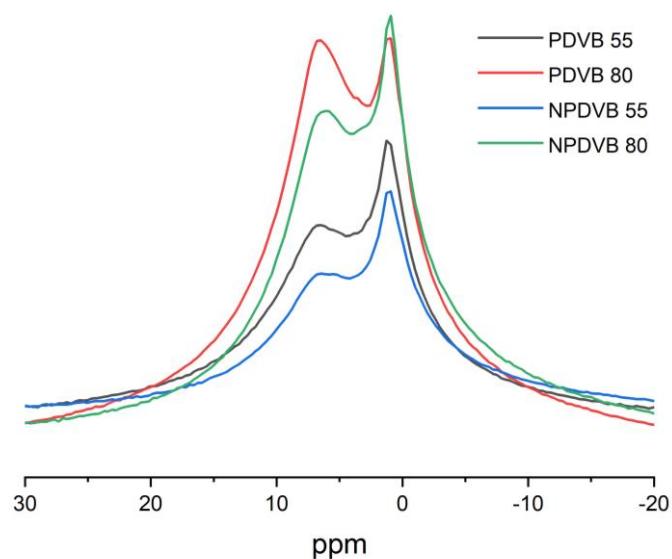


Abb. 3-2: ¹H MAS-NMR Spektren bei einer Rotationfrequenz von 10 kHz für die Proben PDVB und NPDVB. (Parameter: *Acquisition Points* = 4096, *Dwell Time* = 10 μ s, *Last Delay* = 3 s, *Scans* = 64, 90°-Pulse length = 4,75 μ s. Adamantane as external standard, CH-Signal at 1,98 ppm).

Der Einfluss des DVB-Massenanteils dagegen ist im ¹H-NMR-Spektrum deutlich zu erkennen. Wie in Abbildung 3-2 dargestellt, ist der Peak der PDVB 80 höher als der PDVB 55 Mikrokügelchen mit einem Integrationsverhältnis von 1,76. Ähnliche Ergebnisse gibt es auch in der Nanokügelchenprobe NPDVB 80 mit einem Integrationsverhältnis von 2,11 zu NPDVB 55. Darüber hinaus hängen die Peakintegration auch mit der Art der Polymerkügelchen zusammen. Mikrokügelchen

haben eine höhere Integration als Nanokügelchen. Man kann erwarten, dass bei den 55er Proben der rechte (aliphatische) Peak, zu dem die Gruppen F und G beitragen, relativ stärker ist im Vergleich zum linken (aromatischen) Peak.

¹³C-MAS-NMR-Spektren

Zur Bestimmung der Proben-Zusammensetzung wird besser ¹³C-MAS-NMR-Spektroskopie verwendet. Hier wurden ¹³C-MAS-NMR Spektren durch *single pulse excitation* (SPE) und Kreuzpolarisation (CP) bei einer Rotationsfrequenz von 10 kHz gemessen. Abb. 3-3 zeigt die Einzelpuls-¹³C-MAS-NMR-Spektren für die Probe PDVB 80. Es wurden zwei Signalbereiche gefunden. Der erste Signalbereich zwischen 100 und 160 ppm stammt aus dem aromatischen Ring und dem Vinylbereich. Der zweite Bereich zwischen 0 und 60 ppm enthält die Signale der aliphatischen Kohlenstoffe in der Polymerkette. Unterhalb der aromatischen Region wurde ein breites Hintergrundsignal beobachtet, das wahrscheinlich vom Probenkopf stammt. Dies wurde durch den Vergleich mit dem ¹³C-MAS-NMR-Spektrum des leeren Rotors unter genau denselben Bedingungen verifiziert. Das für PDVB 80 beobachtete breite Signal überlagert genau das Hintergrundsignal. Nach Abzug des Hintergrundsignals ergibt sich das tatsächliche ¹³C-MAS-NMR Spektrum. Die Kohlenstoff-Zuordnungen [60] werden in Tab. 3-1 zusammengefasst. Peak A bei 145,11 ppm ist der quartäre Kohlenstoff am aromatischen Ring und Peak C bei 126,33 ppm gehört zum tertiären Kohlenstoff. Peak B (137,34 ppm) und Peak D (114,35 ppm) sind von der Vinyl-Gruppe. Im aliphatischen Bereich stammen die Peaks E (40,51 ppm), F (30,79 ppm) und G (14,60 ppm) vom CH-Grundgerüst, CH₂ und CH₃ der Ethylgruppe am aromatischen Ring.

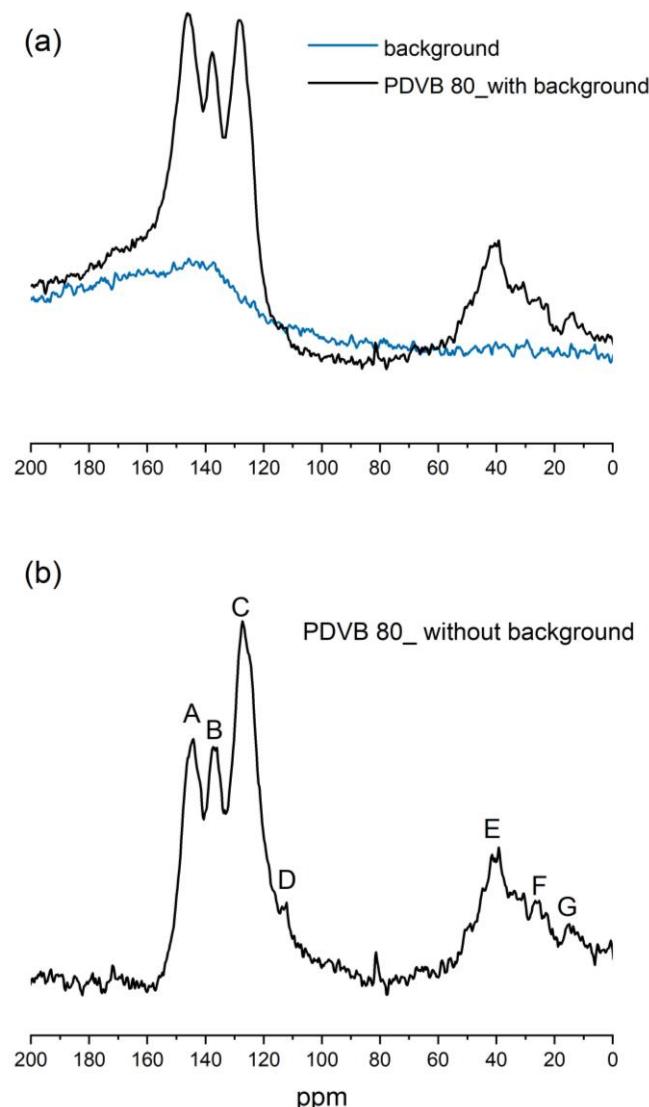


Abb. 3-3: ^{13}C -Festkörper-NMR mit Einzelimpulsanregung für Probe PDVB 80. (Parameter: *Acquisition Points* = 4096, *Dwell Time* = 10 μs , *Last Delay* = 60 s, *Scans* = 2358, 90° -Pulse length = 4,75 μs . Adamantane as external standard, CH-Signal at 29,5 ppm).

Tab. 3-1: ^{13}C Peak-Zuordnung für Probe PDVB 80

| Peak | Chemische Verschiebung (ppm) | Zuordnung |
|------|------------------------------|--|
| A | 145,11 | Quartäres C am aromatischen Ring |
| B | 137,34 | -CH der Vinylgruppe |
| C | 126,33 | Tertiäres C am aromatischen Ring |
| D | 114,35 | -CH ₂ der Vinylgruppe |
| E | 40,51 | CH ₂ und CH des Grundgerüsts |
| F | 30,79 | CH ₂ der Ethylgruppe am aromatischen Ring |
| G | 14,60 | CH ₃ der Ethylgruppe am aromatischen Ring |

Zur Erhöhung der Signalintensität wurden ^{13}C -CP/MAS-NMR Spektren aufgezeichnet. Abb. 3-4 zeigt die ^{13}C -NMR der vier PDVB-Proben im Vergleich. Es stellt sich heraus, dass die Proben PDVB 80 und NPDVB 80 einen signifikant höheren Anteil an B-Signalen als PDVB 55 und NPDVB 55 aufweisen. Das entspricht den Massenanteilen von DVB. Je höher der Massenanteil an DVB ist, desto höhere Intensität hat das B-Signal.

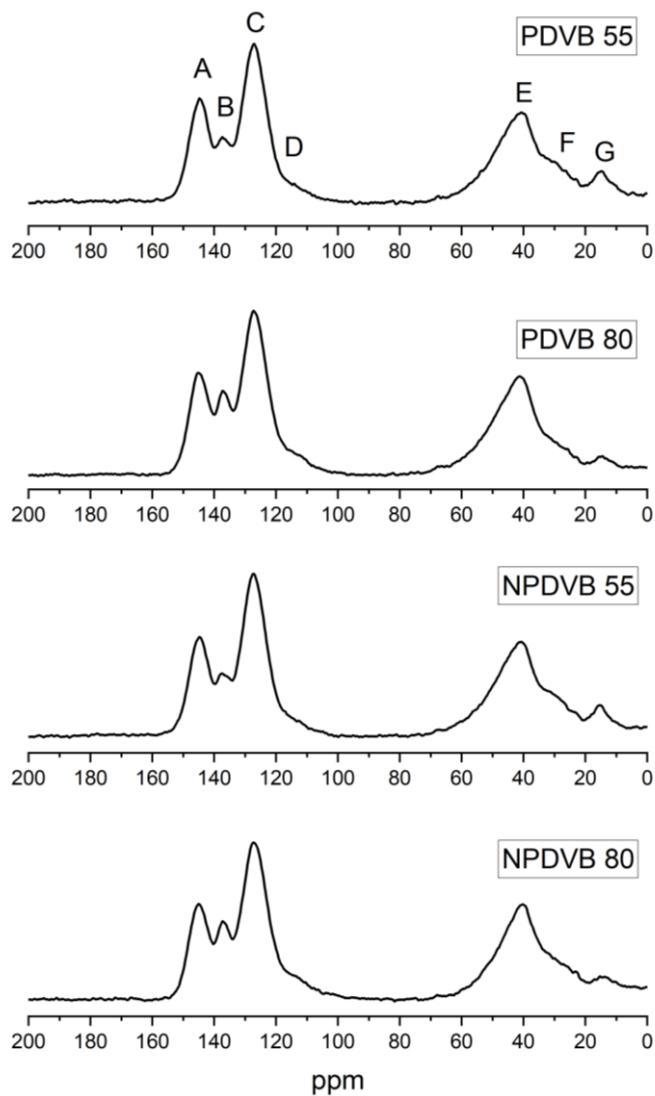


Abb. 3-4: ^{13}C -MAS/NMR Spektren bei einer Rotationsfrequenz von 10 kHz. (Parameter: *Acquisition Points* = 4096, *Dwell Time* = 10 μs , *Last Delay* = 5 s, *Scans* = 8192, 90° -Pulse length = 4,75 μs , *Contact time* = 2 ms, *Fourier transformation with zero filling* = 0 and *Line Broadening* = 50; *phase correction with phase 0* = 120° and *phase 1* = -360°). Adamantane as external standard, CH-Signal at 29,5 ppm.

Abb. 3-5 vergleicht die ^{13}C -MAS-NMR-NMR-Spektren mit CP und SPE für die Probe PDVB 80. Im Vergleich zur ^{13}C -SPE/MAS-NMR zeigt die CP/MAS-NMR eine deutliche Verstärkung des Signals. Der aromatische Bereich wurde ca. 5,4-fach verstärkt und der aliphatische Bereich wurde ca. 7,5-fach verstärkt, was auch in Tabelle 3-2 zu erkennen ist.

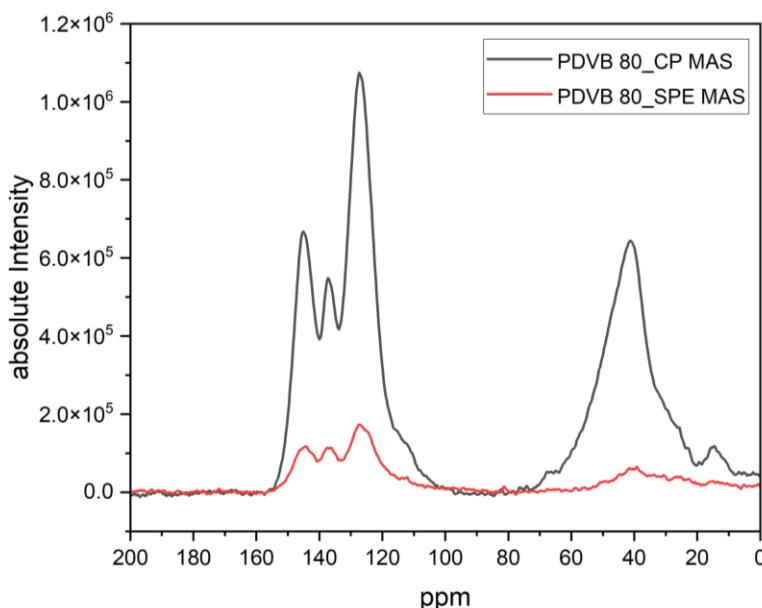


Abb. 3-5: ^{13}C -MAS-NMR Spektren von PDVB 80 mit Kreuzpolarisation (CP) und Einzel-Impuls-Anregung (SPE).

Tab. 3-2: Vergleich der Intensität

| Probe | Integral 1 (90-160 ppm) | Integral 2 (0-80 ppm) |
|--------------------------|----------------------------|--------------------------|
| PDVB 55 (CP MAS) | 1,27 E7 | 1,12 E7 |
| NPDVB 55 (CP MAS) | 1,78 E7 | 1,55 E7 |
| PDVB 80 (CP MAS) | 2,04 E7 | 1,64 E7 |
| NPDVB 80 (CP MAS) | 1,88 E7 | 1,67 E7 |
| PDVB 80 (SPE MAS) | 0,37 E7 | 0,22 E7 |

3.2 Analyse der Modifizierung eines Merrifield-Harzes

An dieser Stelle wird die chemische Modifikation eines Merrifield-Harzes (Kooperation mit Rungdong Zhou, Arbeitsgruppe von Jan Paradies, Organische Chemie, Universität Paderborn) durch ^{13}C MAS-NMR Spektroskopie verfolgt.

Die Merrifield-Synthese ist ein Verfahren zur Synthese von Peptiden [64][65]. Das Verfahren bedient sich einer festen Phase (Harz) aus Polystyrol, das an der Oberfläche

CH₂Cl-Gruppen trägt. Diese Festphase wird als Merrifield-Harz (Struktur (1) in Abb. 3-6 oben) bezeichnet. Struktur (2) und (3) in Abb. 3-6 sind zwei durch Modifikation erhaltene Varianten. Abb. 3-6 unten zeigt die ¹³C-NMR-Spektren des Merrifield-Harzes in jedem Modifizierungsschritt.

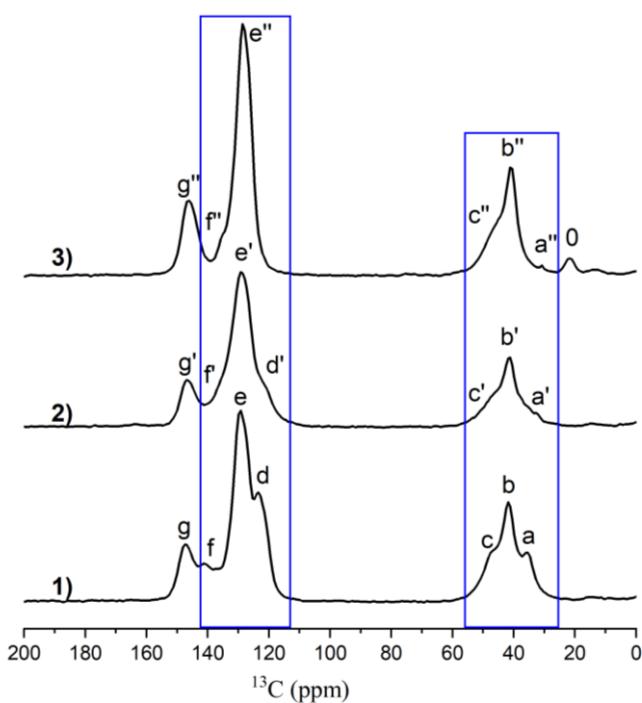
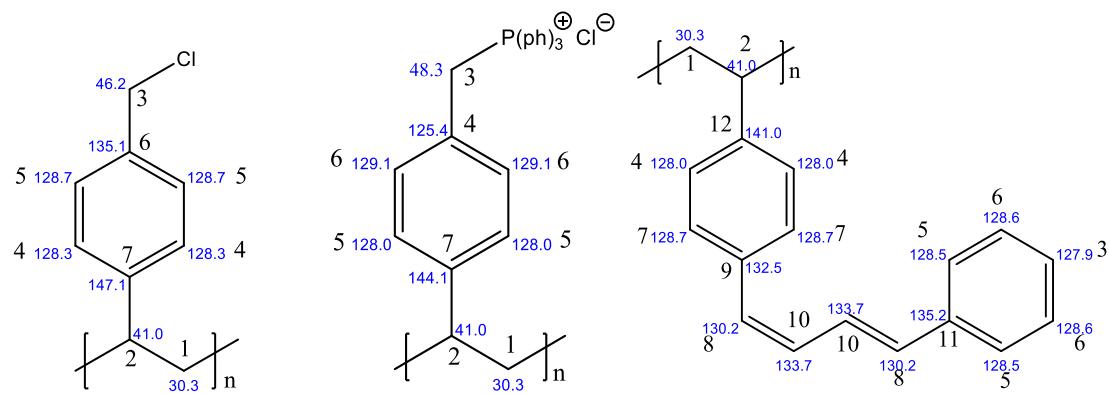


Abb. 3-6: **Oben:** Struktur der Merrifield-Harze und Simulation der ^{13}C -chemischen Verschiebungen (Simulation mit der ChemDraw). **Unten:** ^{13}C -CP/MAS-NMR Spektren des Merrifield-Harzes (1) und seiner Modifikationen (2) und (3). (Parameter: *acquisition Points* = 4096, *Dwell Time* = 10 μs , *Last Delay* = 5 s, *Scans* = 4096, *contact time* = 2 ms, 90° -*Pulse length* = 4,75 μs). Adamantane as external standard, *CH*-Signal at 29,5 ppm.

3. Beispiele für die Anwendung der Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die aliphatischen und aromatischen Kohlenstoffe können in den ^{13}C -NMR-Spektren deutlich unterschieden werden. Für das unmodifizierte Merrifield-Harz (Struktur 1) gibt es drei aliphatische Peaks bei 35,3 ppm (a), 41,8 ppm (b) und 47,6 ppm (c), die von den Polystyrol-Hauptketten und der CH_2Cl -Gruppe stammen. Darüber hinaus liegen vier aromatische Peaks bei 123,4 ppm (d), 129,2 ppm (e), 140,9 ppm (f) und 147,4 ppm (g) vor. Diese chemischen Verschiebungen stimmen nahezu mit den Simulationsergebnissen (Abb. 3-6 oben) überein. Nachdem das Chloratom durch ein Phosphoratom ersetzt wurde (Struktur 2), nimmt die Auflösung der Spektren ab. Dies könnte daran liegen, dass die Reaktion unvollständig ist, was zu überlappenden Peaks mit denen des Edukts (1) führt. Die Breite kann auch durch leicht unterschiedliche chemische Verschiebungen infolge unterschiedlicher Umgebungen im ungeordneten Polymer bedingt sein. Wenn die Triphenylphosphingruppen weiter durch Phenyl-1,3-Butadien ersetzt werden (Struktur 3), werden die aromatischen Peak-Bereiche intensiver. Da die Probe (3) mehrere aromatische Kohlenstoffe und Vinyl enthält, zeigen sich viele ähnliche chemische Verschiebungen in den aromatischen Bereichen, die schwer voneinander zu trennen sind. Es gibt einen zusätzlichen Peak 0 bei 21,7 ppm, der möglicherweise von einer Verunreinigung herrührt.

Im aliphatischen Bereich ist zu beobachten, dass Peak a im Spektrum für Probe (1), (2) und (3) zunehmend schwächer ist und sich zu kleineren chemischen Verschiebungen (Peaks a' und a'') verschiebt. Die Substitution hat somit auch Einfluss auf die Polymerhauptketten.

3.3 Analyse der Synthese von periodisch mesoporösem Organosilica (PMO)

Von Tobias Wagner (Arbeitsgruppe von Michael Tiemann, Anorganische Chemie, Universität Paderborn) wurde periodisch mesoporöses Organosilica hergestellt. Die Synthese der modifizierten PMOs ist in Abb. 3-7 gezeigt. Aus dem Präkursor 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol wird durch Kondensation zunächst die mesoporöse PMO-Ausgangsverbindung (bezeichnet als TW-030) hergestellt. Anschließend wird das Material z.B. durch Nitrierung, Reduktion der Nitrogruppen und Sulfonierung der aromatischen Brücken modifiziert.

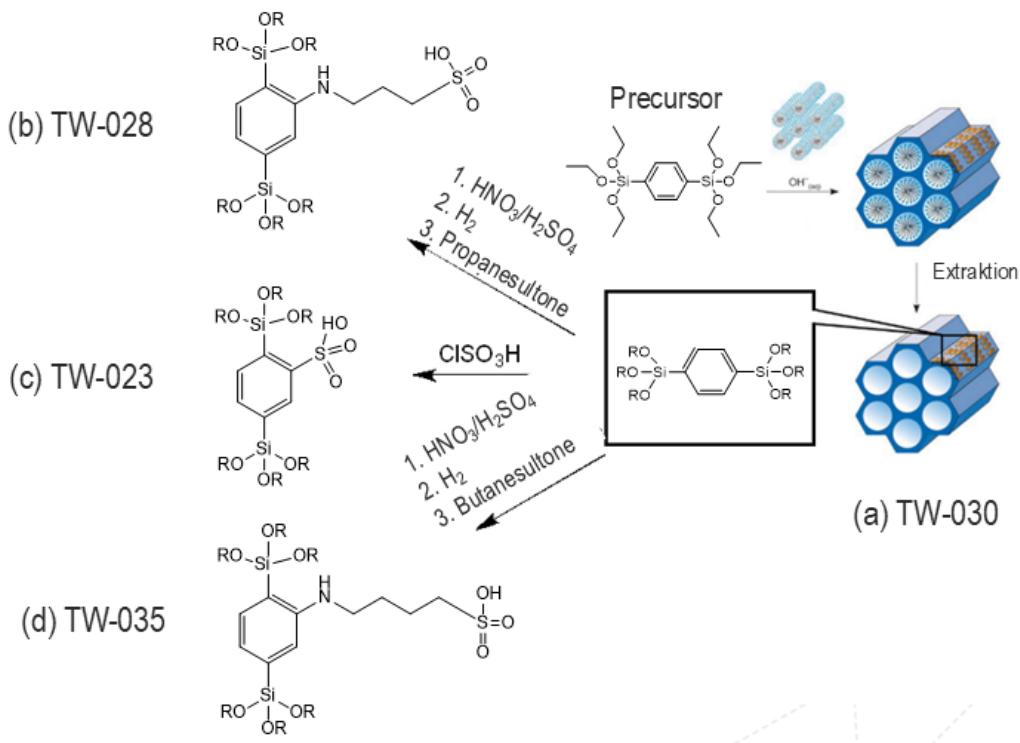


Abb. 3-7: Modifizierung der mesoporösen Silica PMOs durch **b)** 1. Nitrierung von PMO mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$; 2. Hydrierung zu anilinverbrücktem PMO; 3. Reaktion mit 1,3-Propansulton. **c)** Direkte Sulfonierung des aromatischen Rings. **d)** 1. Nitrierung von PMO mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$; 2. Hydrierung zu anilinverbrücktem PMO; 3. Reaktion mit 1,4-Butansulton. Die mit Syntheseweg b) c) und d) hergestellten Produkte werden jeweils als TW-028, TW-023 und TW-035 bezeichnet. (Bild aus Tobias Wagner).

^{13}C -CP/MAS-NMR- und ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie

Die ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren des kondensierten Ausgangsmaterials (TW-030) und der Produkte (TW-023, -028 und -035) sieht man in Abbildung 3-8. Die Peaks bei 1,3 und 266,2 ppm sind Rotationsseitenbanden (mit Stern gekennzeichnet). Die ^{13}C -Peakzuordnung ist in Tab. 3-3 aufgelistet.

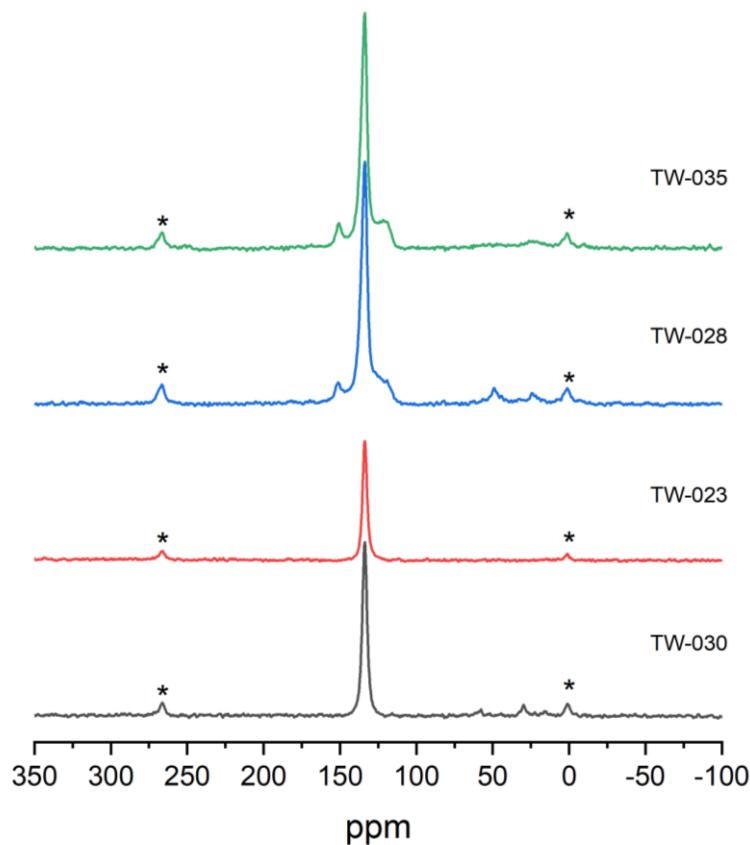


Abb. 3-8: ^{13}C -CP/MAS-NMR Spektren mit einer Rotationsfrequenz von 10 kHz. (Parameter: Dwell Time = 10 μs , Last Delay = 5 s, Scans = 8192 (für TW-023: Scans = 4096), 90°-Pulse length = 4,75 μs , contact time = 2 ms). Adamantane as External Standard, CH-Signal at 29,5 ppm.

Tab. 3-3: ^{13}C -Chemische Verschiebung der PMOs

| Probe | ppm | | | | | | | |
|---------------|-------|-------|-----------------|------|------|------|------|------|
| TW-030 | - | 133,7 | - | 58,3 | - | 29,8 | - | 15,8 |
| TW-023 | - | 133,7 | - | - | - | - | - | - |
| TW-028 | 151,2 | 133,7 | Bereich 112-127 | - | 48,6 | - | 24,3 | - |
| TW-035 | 150,6 | 133,7 | Bereich 112-127 | - | 48,6 | - | 24,3 | - |

Für das Ausgangsmaterial TW-030, wurden vier deutliche Peaks bei 133,7 ppm, 58,3 ppm, 29,8 ppm und 15,8 ppm beobachtet. Das Flüssigkeits-NMR-Spektrum des monomeren Präkursors (Abb. 3-9 oben) zeigt vier aufgelöste Peaks bei 134,2 ppm, 133,3 ppm, 58,9 ppm und 18,4 ppm, die ähnlichen chemischen Verschiebungen wie die

3. Beispiele für die Anwendung der Festkörper-NMR-Spektroskopie

Peaks im simulierten ^{13}C -NMR-Spektrum haben (Abb. 3-9 unten). Dies bedeutet, dass im Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektrum noch Peaks der Ethoxygruppen nachweisbar sind, die Kondensation also nicht vollständig ist. Der Peak im aliphatischen Bereich bei 29,8 ppm stammt allerdings nicht vom Ausgangsmaterial, sondern ist möglicherweise auf eine nicht vollständige Extraktion zurückzuführen.

Bei Probe TW-023 zeigt sich nur ein aromatischer Peak bei 133,7 ppm, es gibt keinen Hinweis auf eine Funktionalisierung des Rings. Das Fehlen der aliphatischen Peaks weist auf die Hydrolyse der Ethoxygruppen hin.

Für die Probe TW-028 zeigen sich ein weiterer aufgelöster aromatischer Peak bei 151,2 ppm und eine breite Schulter im Bereich zwischen 112 und 127 ppm. Anhand der simulierten chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR (Abb. 3-10) ist ersichtlich, dass die Peaks bei 24,3 ppm und 48,6 ppm von den zur Modifizierung eingefügten Ketten am aromatischen Ring stammen. Der kleinere der beiden Peaks kann anhand der Simulation der mittleren Methylengruppe zugeordnet werden. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial fehlt jedoch auch der Peak der -OEt-Gruppe, was ebenfalls auf eine Hydrolyse der Ethoxygruppen hinweist.

Für die Probe TW-035 wurden neben dem ähnlich wie bei TW-028 veränderten aromatischen Bereich (die Schulter rechts ist in diesem Fall klar als Peak erkennbar, der auch Rotationsseitenbanden aufweist) im aliphatischen Bereich zwei schwache breite Peaks bei 24,3 und 48,6 ppm detektiert. Peaks von der Ethoxygruppen sind nicht erkennbar, d.h., dass die R-Gruppe hydrolysiert wurde. Die Peaks im aliphatischen Bereich und die Veränderung im aromatischen Bereich zeigen, dass die Seitenkette bei der Modifikation mit dem Benzolring verbunden wurde.

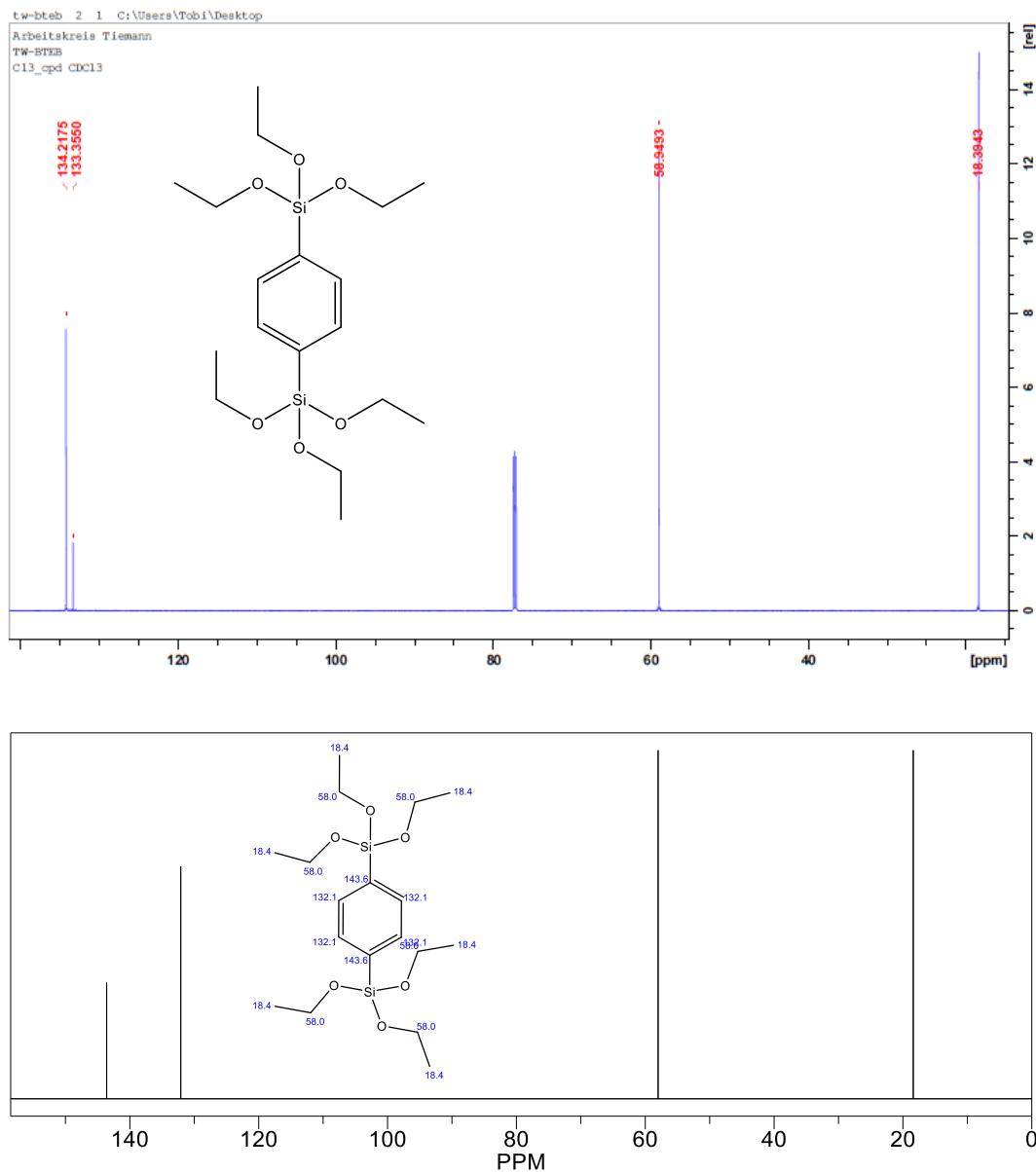


Abb. 3-9: Das Flüssigkeits- ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, CDCl_3) (oben) und das simulierte ^{13}C -NMR-Spektrum (unten) für das Monomer, das als Präkursor für TW-030 dient.

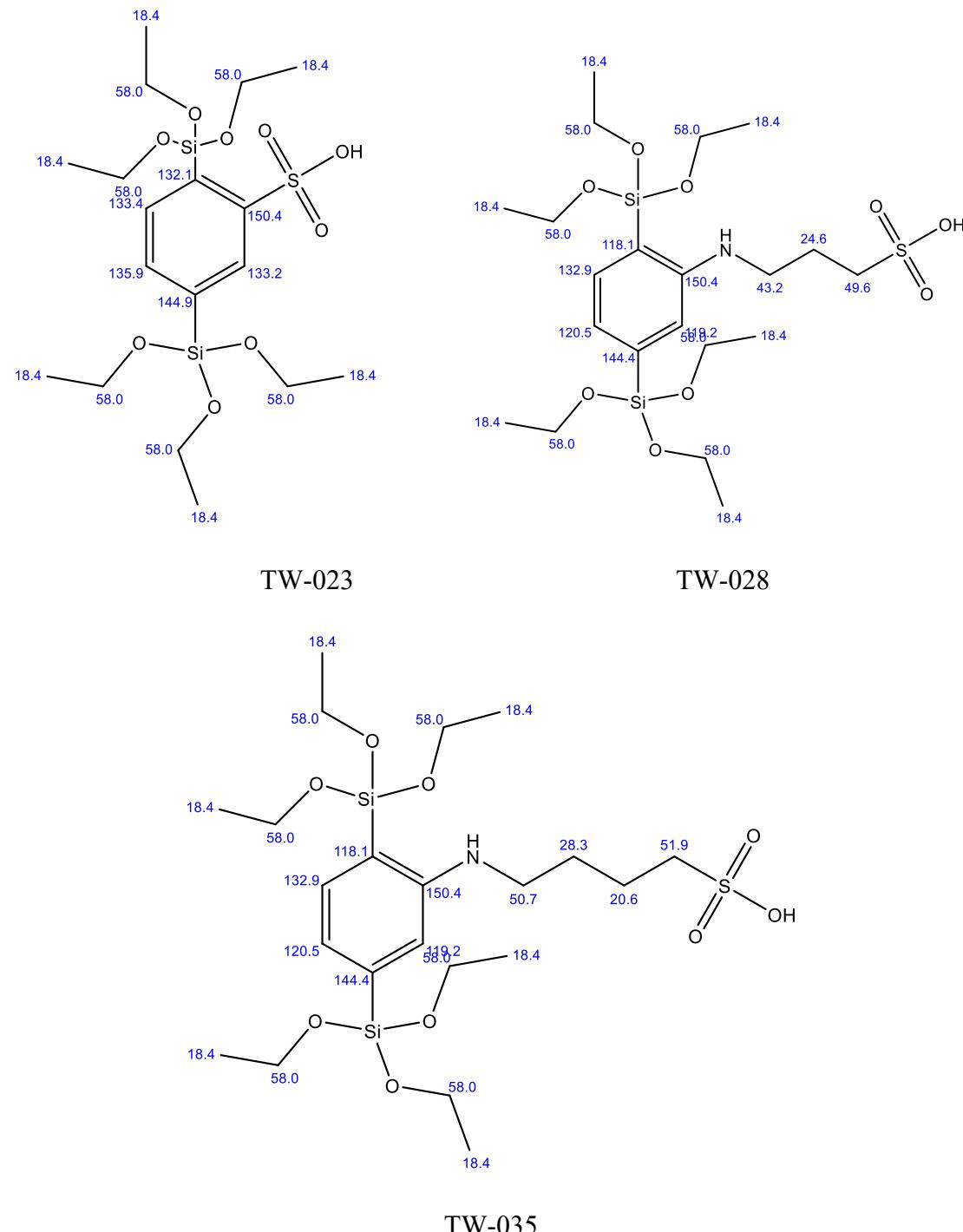


Abb. 3-10: Die simulierten chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Positionen für die Proben TW-023, -028 und -035 (Simulation mit ChemDraw).

In der Praxis kommt es aufgrund der langen Messzeit häufig zu einem Abbruch der Datenakkumulation, der mit einer Hardware-Fehlermeldung einhergeht. Mehrere Messungen können jedoch nach Fourier-Transformation miteinander addiert werden. Hier sind die ^{13}C -NMR-Spektren der Probe TW-035 mit verschiedenen Scans in Abb. 3-11 dargestellt, um die Addition der Spektren zu veranschaulichen. Es wurden drei

Experimente (a), (b) und (c) durchgeführt. Nach Addition jeder Messung nehmen die Seitenbanden (Peaks mit Sternchen) bei 1,65 ppm und 267,52 ppm wegen der höheren Scanzahl zu. Auch die Intensität und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des aromatischen Bereichs wurden durch die schrittweise Addition der Spektren verbessert.

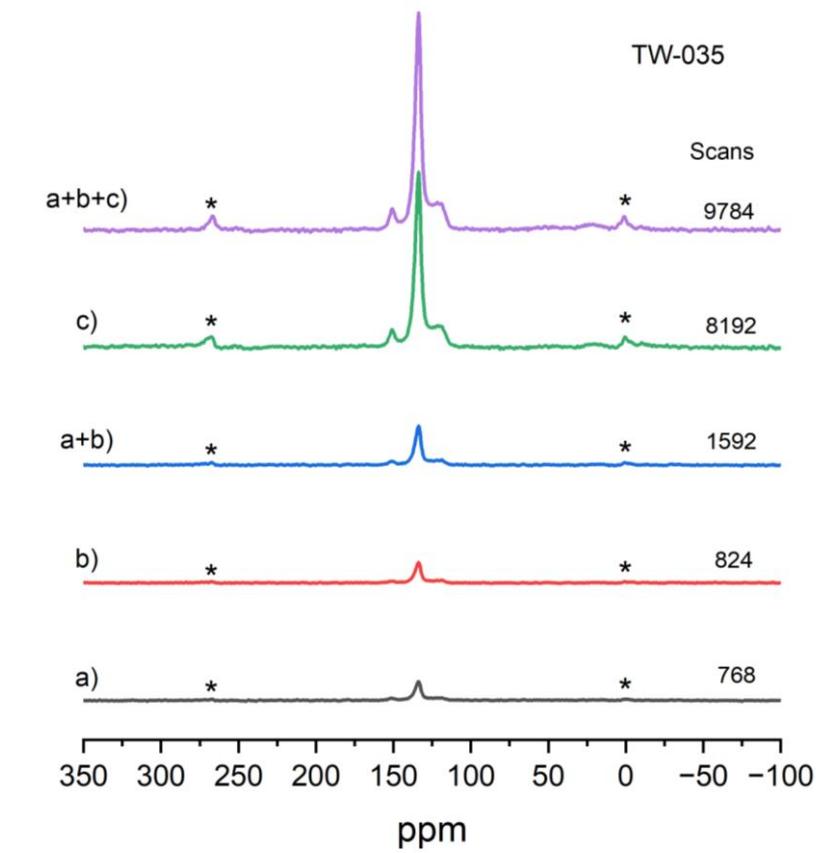


Abb. 3-11: Die schrittweise Addition von ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren bei 10 kHz für Probe TW-035.

Tab. 3-4: Integral zwischen 110 ppm und 160 ppm für ^{13}C -NMR von TW-035.

| Experiment | Scans | Integral |
|--------------|-------|----------|
| a | 768 | 0,82 E6 |
| b | 824 | 0,77 E6 |
| a+b | 1592 | 1,59 E6 |
| c | 8192 | 7,00 E6 |
| a+b+c | 9784 | 8,55 E6 |

3.4 Analyse der Struktur des polymeren Kronenethers $P_{18}C_6$ und des Komplexes

$P_{18}C_6\text{-CaI}_2$

$P_{18}C_6$ ist die Abkürzung für Poly[(dibenzo-18-krone-6)-co-formaldehyd] und $P_{18}C_6\text{-CaI}_2$ die Abkürzung für den Ca^{2+} -Kronen-ether-Komplex von $P_{18}C_6$. Die Strukturen dieser Verbindungen, die von Sascha Bierbach (Arbeitsgruppe von Thomas Werner, Organische Chemie, Universität Paderborn) zur Verfügung gestellt wurden, sind in Abb. 3-12 dargestellt.

Das ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum von $P_{18}C_6$ (Abb. 3-13) zeigt gut aufgelöste aromatische Peaks bei 161,3 ppm, 147,4 ppm, 131,8 ppm und ein breites Signal im Bereich um 116 ppm. Die aliphatischen Kohlenstoffe liegen bei 55 ppm und 69 ppm. Nach der Koordination mit Ca^{2+} verschwindet der Peak bei 161,3 ppm. Der gesamte aromatische Peakbereich ist im Vergleich zu $P_{18}C_6$ konzentrierter, die Peaks verschieben sich auf 144,7 ppm, 133,1 ppm und einen Bereich um 115 ppm. Im Gegensatz dazu wurden die beiden Peaks der aliphatischen Kohlenstoffe stärker voneinander getrennt und auf 52 ppm bzw. 72 ppm verschoben.

Dies zeigt, dass sich die Komplexierung von Ca^{2+} auf das gesamte Gerüst einschließlich der aromatischen Ringe auswirkt.

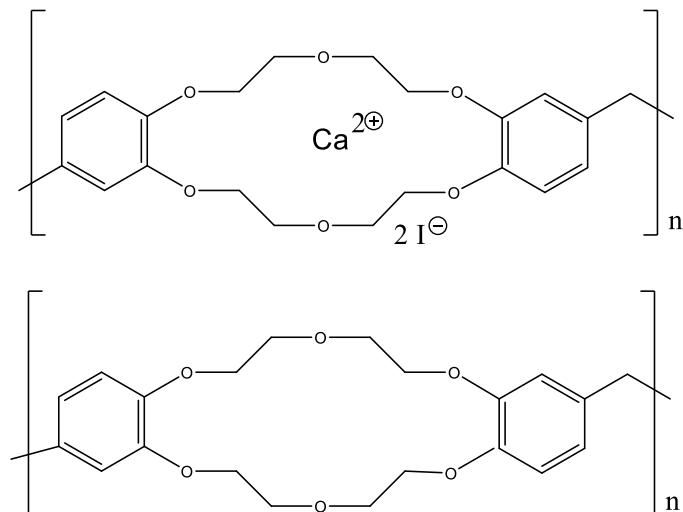


Abb. 3-12: Strukturen von $P_{18}C_6$ und $P_{18}C_6\text{-CaI}_2$.

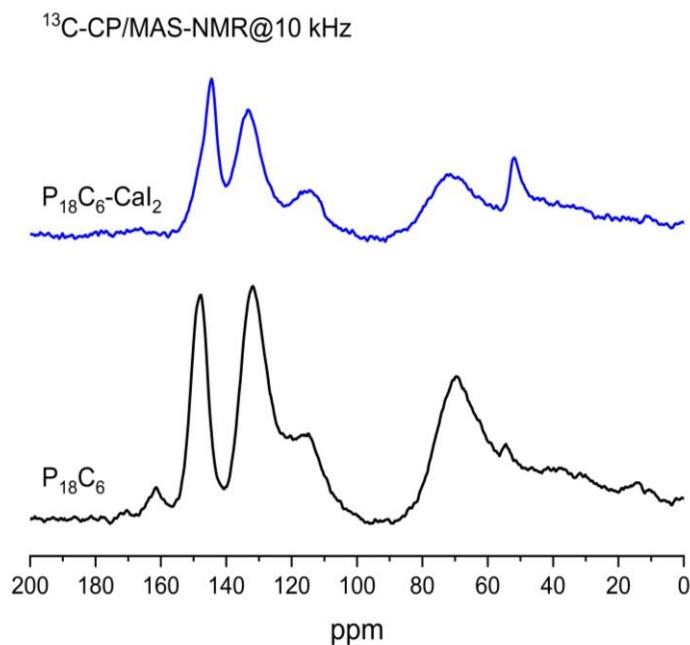


Abb. 3-13: ¹³C-CP/MAS-NMR Spektren bei 10 kHz für P₁₈C₆ mit und ohne CaI₂.
(Parameter: acquisition Points = 4096, Dwell Time = 10 μ s, Last Delay = 5 s, Scans = 4096, contact time = 2 ms, 90°-Pulse length = 4,75 μ s). Adamantane as external standard, CH-Signal at 29,5 ppm.

Zusammenfassung

¹³C-CP/MAS-NMR kann eine leistungsstarke Methode zur Aufnahme gut aufgelöster Festkörper-Spektren sein, auch wenn, vor allem bei Polymeren, die Peaks im Vergleich zur Flüssigkeits-NMR sehr breit sind. Sie bietet eine praktische Möglichkeit zur Bestimmung chemischer Strukturen und zur Analyse der Synthese. Aufgrund der begrenzten Rotationsfrequenz treten mitunter Rotationsseitenbanden auf. Auflösung und Signal-zu-Rausch-Verhältnis können durch Verwendung von NMR-Spektrometern mit höherer Feldstärke verbessert werden.

4. Synthese und Charakterisierung mesoporöser Silica-Materialien

4.1 Synthese von nicht modifiziertem MCM-41

Die Synthese wurde nach Kumar et al. [66] durchgeführt. 9,6 g CTAB ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_4^+\text{Br}^-$) wurden in 480 ml Wasser in einem 800 ml Becherglas gelöst. Anschließend wurden zunächst 41 ml Ammoniaklösung (25 %) zugegeben und für 5 min gerührt, dann 40 ml TEOS (99 %) ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$) zugegeben und über Nacht gerührt, während das Becherglas mit PARAFILM bedeckt ist. Nach der Synthese von Kumar et al. [66] hat die Mischung eine molare Zusammensetzung wie in Tabelle 4-1 zeigt.

Tabelle 4-1: Molare Zusammensetzung der Reaktionsmischung bei der Synthese von nicht modifiziertem MCM-41

| Substanzen | TEOS | NH ₄ OH | CTAB | H ₂ O |
|---------------------------------|------|--------------------|------|------------------|
| Molarer Anteil (mol) | 1 | 1,64 | 0,15 | 126 |

Nach der Reaktion wurde das Produkt abgesaugt und mit Wasser gewaschen, anschließend über Nacht bei 120 °C im Trockenschrank (im Abzug) getrocknet. Die Ausbeute ist 9,968 g. Das getrocknete weiße Produkt ist normalerweise sehr hart und wurde zunächst fein gemörsert und dann im Rohrofen kalziniert (550 °C, 1 °C/ min, 1,5 h). Man erhält etwa 9,8 g MCM-41. Wenn nach der Kalzinierung das Produkt etwas gelb erscheint, war das Tensid CTAB möglicherweise nicht vollständig entfernt worden; das Produkt kann dann ein zweites Mal kalziniert werden.

Die Reaktionen bei der Synthese sind die folgenden:

- alkalisch katalysierte Hydrolyse von TEOS



- Kondensation

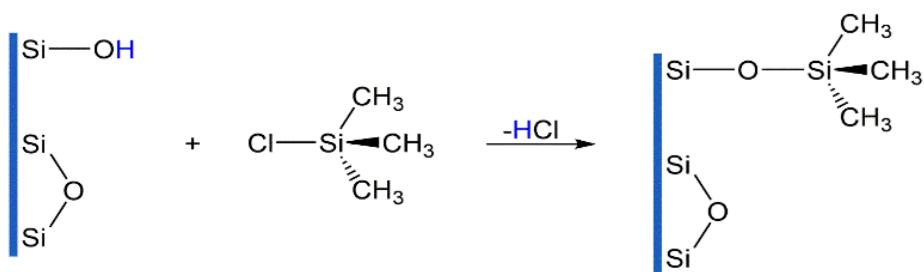


4.2 Synthese von hydrophobisiertem MCM-41 durch Postsynthese

4.2.1 Postsynthese mit Chlortrimethylsilan (TMCS)

2 g MCM-41 (nach Kalzinierung) wurden im Vakuum bei 100 °C für 24 h getrocknet. Nach Abkühlen wurde das Pulver in 40 ml wasserfreiem Toluol für 10 min gerührt, dann wurde 1 ml Chlortrimethylsilan (TMCS, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$) dazu gegeben und bei 90 °C unter Rückfluss für 48 h gerührt. Nach dem Abfiltrieren wurde das Produkt mit wasserfreiem Toluol, warmem Wasser und Aceton gewaschen und bei 100 °C über Nacht getrocknet. Das Produkt ist mit Trimethylsilyl-Gruppen (TMS) auf der Silicaoberfläche funktionalisiert [67][68].

Die Reaktion bei der Oberflächenfunktionalisierung ist die folgende:



4.2.2 Postsynthese mit Dimethyldichlorsilan (DMDCS)

Da das Dimethyldichlorsilan leicht hydrolysierbar ist, muss während der Reaktion eine wasserfreie Umgebung gewährleistet werden. Vor der Reaktion wurde die Öffnung des Kühlers durch ein mit wasserfreiem Magnesiumsulfat gefülltes Trockenrohr geschützt. Das reine MCM-41 (nach dem Kalzinieren) wurde zunächst 24 Stunden lang im Vakuum bei 120 °C getrocknet und dann in 40 ml wasserfreiem Toluol suspendiert. Dann wurde DMDCS unter Rühren in den Reaktionskolben injiziert. Die Mischung wurde zunächst 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann 24 Stunden lang bei 90 °C unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt wurde abfiltriert und mit trockenem Toluol und Wasser gewaschen, dann im Vakuum bei 120 °C getrocknet. Die zwei verwendeten Materialansätze sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

Tab. 4-2: Die Materialansätze für die Postsynthese von MCM-41

| Probe | MCM-41 | Toluol | DMDCS |
|----------------------------|--------|--------|--------|
| MCM-41-1 ml DMDCS | 0,7 g | 40 ml | 1 ml |
| MCM-41-0,5 ml DMDCS | 0,7 g | 40 ml | 0,5 ml |

4.3 Synthese von hydrophobisiertem MCM-41 durch Cokondensation

Für die Cokondensation wurde ein Teil des in der Synthese eingesetzten Tetraethoxysilans (TEOS) durch Triethoxymethylsilan (TEMS) oder Triethoxyvinylsilan (TEVS) ersetzt. Nach der Synthese von Kruk *et al.* [69] hat die Mischung eine molare Zusammensetzung wie in Tabelle 4-3 zeigt.

Tabelle 4-3: Molare Zusammensetzung der Reaktionsmischung bei der Synthese von hydrophobisiertem MCM-41 durch Cokondensation

| Substanzen | TEMS bzw. TEVS | TEOS | NH ₄ OH | CTAB | H ₂ O |
|--------------------------------|-------------------|--------------|--------------------|------|------------------|
| Molare Anteil (mol) | x/100 | (100-x) /100 | 16,1 | 0,24 | 128,7 |

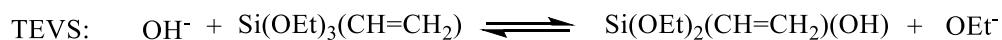
In dieser Arbeit wurden 25 bzw. 35 Mol-% des eingesetzten TEOS durch TEMS oder TEVS ersetzt. Die Ansätze für die Reagenzien sind in Tabelle 4-4 aufgeführt. Eine Lösung aus CTAB, Ammoniaklösung (25 %) und Wasser wurde bei Raumtemperatur hergestellt. Zu dieser Lösung wurde eine Silica-Quelle aus einer Mischung aus TEOS und TEVS oder TEMS hinzugefügt. Die Mischung wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, in eine Glasflasche überführt und 4 Tage lang bei 80 °C hydrothermal behandelt. Anschließend wurde das Produkt gründlich mit Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Das CTAB-Templat wurde durch Extraktion oder Kalzinieren entfernt. (Die hergestellten Proben und entsprechende Templatentfernung sind in Tabelle 4-5 zusammengestellt). Die Schritte für das Kalzinieren und Extraktion sind wie folgt:

Extraktion mit Methanol: 0,5 g getrocknetes Produkt wurde mit einer Lösung aus 320 ml Methanol und 10 ml Salzsäure (37 %) für 4 Stunden lang gerührt. Anschließend wurde die Mischung abfiltriert und mit Methanol und Wasser gewaschen, bis das Filtrat einen pH-Wert von ca. 7 erreicht. Anschließend wurde die Probe bei Raumtemperatur getrocknet.

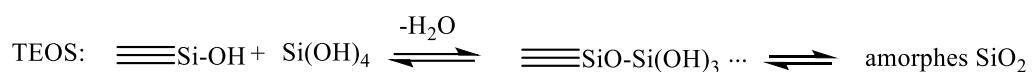
Kalzinieren: Das getrocknete Produkt wurde im Luftstrom kalziniert (540 °C, 5 h, 1 °C/min).

Die Reaktionen bei der Synthese sind im Folgenden genannt. Hier wird nur die erste Stufe der Hydrolyse und Kondensation gezeigt. (Die weitere Hydrolyse und Kondensation führt zu weiteren Silica-Strukturen).

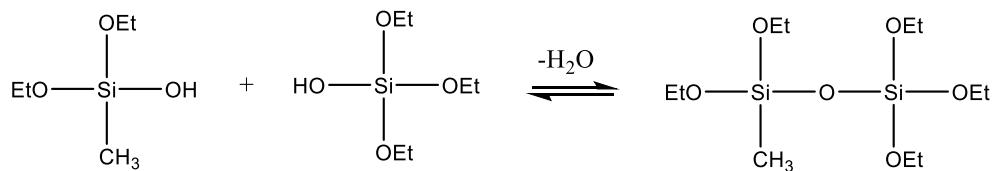
- alkalische katalysierte Hydrolyse der Comonomere:



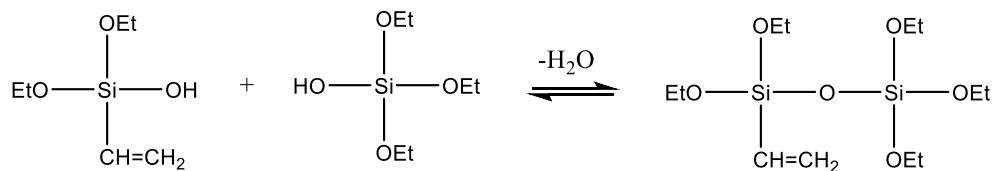
- Kondensation



TEMs+TEOS:



TEVS+TEOS:



Tab. 4-4: Die Materialansätze bei der Synthese von porösem Silica durch Cokondensation

| Probe Materialien | MCM-41-M25 | MCM-41-M35 | MCM-41-V25 | MCM-41-V35 |
|------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| TEOS 99% | 4,17 ml (18,69 mmol) | 3,59 ml (16,06 mmol) | 4,17 ml (18,69 mmol) | 3,59 ml (16,06 mmol) |
| TEMS 98% | 1,2 ml (6,23 mmol) | 1,73 ml (8,65 mmol) | - | - |
| TEVS 98% | - | - | 1,3 ml (6,23 mmol) | 1,82 ml (8,65 mmol) |
| CTAB | 2,16 g (5,93 mmol) | | | |
| NH₄OH 25 % | 31 ml (0,4 mol) | | | |
| Wasser | 57,3 ml (3,17 mol) | | | |

Tab. 4-5: Die hergestellten porösen Silica und die verwendeten Charakterisierungsmethoden

| Verfahren der Synthese | Probe | Methode der Templatentfernung | Charakterisierungsmethode |
|--|---|-------------------------------|--|
| Nach der Synthese von Kumar <i>et al.</i> [66] | MCM-41 (Charge 1: Für Modifizierung mit TMCS Charge 2: Für Modifizierung mit DMDCS) | Kalzinieren | <ul style="list-style-type: none"> • N₂-Physisorption • XRD • IR-ATR-Spektroskopie • TGA • ²⁹Si-MAS-, ¹H-MAS-, ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie |
| | „MCM-41-as synthesized“ * | Mit Template | <ul style="list-style-type: none"> • IR-ATR-Spektroskopie |
| | „MCM-41-Calcination“ * | Kalzinieren | |
| | „MCM-41-Extraction“ * | Extraktion | |
| Nachträgliche Modifizierung Von MCM-41 [67][68]. | M-MCM-41 | Kalzinieren | <ul style="list-style-type: none"> • N₂-Physisorption • XRD • IR-ATR-Spektroskopie • TGA • ²⁹Si-MAS-, ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie |
| Nachträgliche Modifizierung Von MCM-41 | MCM-41-1 ml DMDCS | | <ul style="list-style-type: none"> • N₂-Physisorption • XRD • IR-ATR-Spektroskopie • ²⁹Si-MAS-, ¹H-MAS-, ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie |
| Cokondensation, nach der Synthese von Kruk <i>et al.</i> [69]. | MCM-41-M25 | Kalzinieren | <ul style="list-style-type: none"> • N₂-Physisorption • XRD • IR/KBr-Spektroskopie • ²⁹Si-MAS-, ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie |
| | MCM-41-M35 | | |
| | MCM-41-V25 | | |
| | MCM-41-V35 | | |
| | MCM-41-V35-neu | Extraktion | <ul style="list-style-type: none"> • ²⁹Si-MAS-NMR-Spektroskopie |

* Die IR-ATR-Spektren der drei Silica-Proben sind im Anhang A. 1 gezeigt

4.4 Ergebnisse der Charakterisierung der verschiedenen MCM-41-Materialien

4.4.1 Charakterisierungsmethoden

N₂-Physisorptionsmessungen

N₂-Physisorptionsanalysen wurden mit einer Quantachrome Autosorb 6 bei -196 °C mit Stickstoff (Reinheit von 99,999 %) durchgeführt. Die Proben wurden vor der Messung für mindestens 12 h bei 120 °C aktiviert. Die Bestimmung der BET-Oberfläche erfolgte typischerweise in einem Relativdruckbereich zwischen 0,1 und 0,3. Bei Proben mit großem Mikroporenanteil kann dieser Bereich leicht zu niedrigeren Werten variieren, um einen möglichst guten linearen Fit zu erhalten.

Das Mikroporenvolumen wurde mittels der t-plot-Methode ermittelt. Der Fitbereich war dabei stark probenabhängig und lag in einem Relativdruckbereich zwischen 0,1 und 0,4. Das Porenvolumen wurde am vorletzten Adsorptionspunkt (bei einem Relativdruck von etwa 0,99) bestimmt. Die Porengrößenbestimmung erfolgte mittels BJH-Theorie aus dem Desorptionsast.

Röntgenpulverdiffraktometrie

Vor der Röntgenpulverdiffraktometrie wurden die Proben zu feinen Pulvern gemörsert. Die Messungen wurden mit einem Bruker AXS D8 Advance unter Verwendung von Cu- $K\alpha$ Strahlung (40 kV, 40 mA) gemessen. Die Schrittweite betrug $2\theta = 0,0075^\circ$ im Bereich zwischen 0,55° und 10,00°.

IR-ATR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden als KBr-Pressling oder im ATR-Modus an einem Bruker Vertex 70 (Bruker Optik, Ettlingen, Germany) durchgeführt.

Thermogravimetrie (TGA)

Die Massenabhängigkeit von der Temperatur wurde mittels einer Thermowaage der Firma Netzsch (STA409PC) untersucht. Dabei wurde ein Probengefäß aus Aluminiumoxid und 10-25 mg Probe verwendet. Die Messung erfolgte in einem Sauerstoff/Argon-Strom (20/80 Vol.-%) mit einer Flussrate von $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Die Heizrate betrug $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie wurde am 300 MHz Tecmag Apollo NMR Spektrometer mit einem Magnetfeld von 7 T durchgeführt. Das Spektrometer ist mit MAS-Probenköpfen für 7 mm bzw. 4 mm große Rotoren ausgestattet. In dieser Arbeit

wurden die Messungen mit 4 mm Rotoren durchgeführt. Die Larmorfrequenzen von ^1H , ^{13}C und ^{29}Si liegen bei 299,814 MHz, 75,468 MHz bzw. 59,627 MHz.

In dieser Arbeit wurden für ^1H -, ^2H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren das H_2O -Signal bei 4,7 ppm, D_2O -Signal bei 4,8 ppm, das CH-Signal von Adamantan bei 29,5 ppm und das $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ -Signal von Octakis(trimethylsiloxy)silsesquioxan (Q_8M_8) bei 11,5 ppm jeweils als externe Referenz verwendet.

Relaxation und Diffusometrie

Die Relaxationszeit wurde am 20 MHz Minispec mit einem Magnetfeld von 0,5 T durchgeführt. T_1 und T_2 wurden mit Inversion-Recovery bzw. CPMG-Impulsequenz gemessen. Die Diffusionsmessung wurde am 700 MHz Spektrometer mit PFG-STE-Sequenz gemessen.

Alle Datenauswertungen in dieser Arbeit wurden mit Origin 2022b durchgeführt.

4.4.2 Vergleich von reinem MCM-41 und TMS-modifiziertem Silica

Hier erfolgt ein Vergleich zwischen dem MCM-41 der Charge 1 und dem dadurch mit TMCS modifizierten MCM-41.

4.4.2.1 N_2 -Physisorption

Zunächst wurden die reine und die TMS-modifizierten MCM-41-Silica-Proben durch N_2 -Physisorption charakterisiert, um das Porenvolumen, die spezifische Oberfläche und die Porengrößenverteilung zu bestimmen. Abbildung 4-1 zeigt die N_2 -Physisorptionsisothermen und die Porengrößenverteilung (BJH- und DFT-Methode) der reinen MCM-41 und der mit TMCS funktionalisierten Probe (als M-MCM-41 bezeichnet). Man erkennt, dass MCM-41 und M-MCM-41 ähnliche Isothermen zeigen; beide sind vom Typ IV (b) ohne Hysterese. Das ist typisch für Mesoporen. Adsorption sowie Desorption sind fast vollständig reversibel. Es gibt fünf Bereiche in der Isothermenkurve. Der erste Bereich im Niederdruckbereich (P/P_0 unter 0,02) resultiert aus der Monoschichtadsorption. Anschließend erfolgt die Mehrschichtadsorption bis $\text{P}/\text{P}_0 \approx 0,24$. Der dritte Bereich im relativen Druckbereich zwischen 0,24 und 0,35 gehört zur Karpillarkondensation, gefolgt von einem langsam ansteigenden Plateau, was einer allmählichen vollständigen Füllung der Mesoporen entspricht. Ab $\text{P}/\text{P}_0 \approx 0,997$ kommt es zu einem starken Anstieg, der mit der Füllung der Makroporen und dem Interpartikelvolumen zusammenhängt.

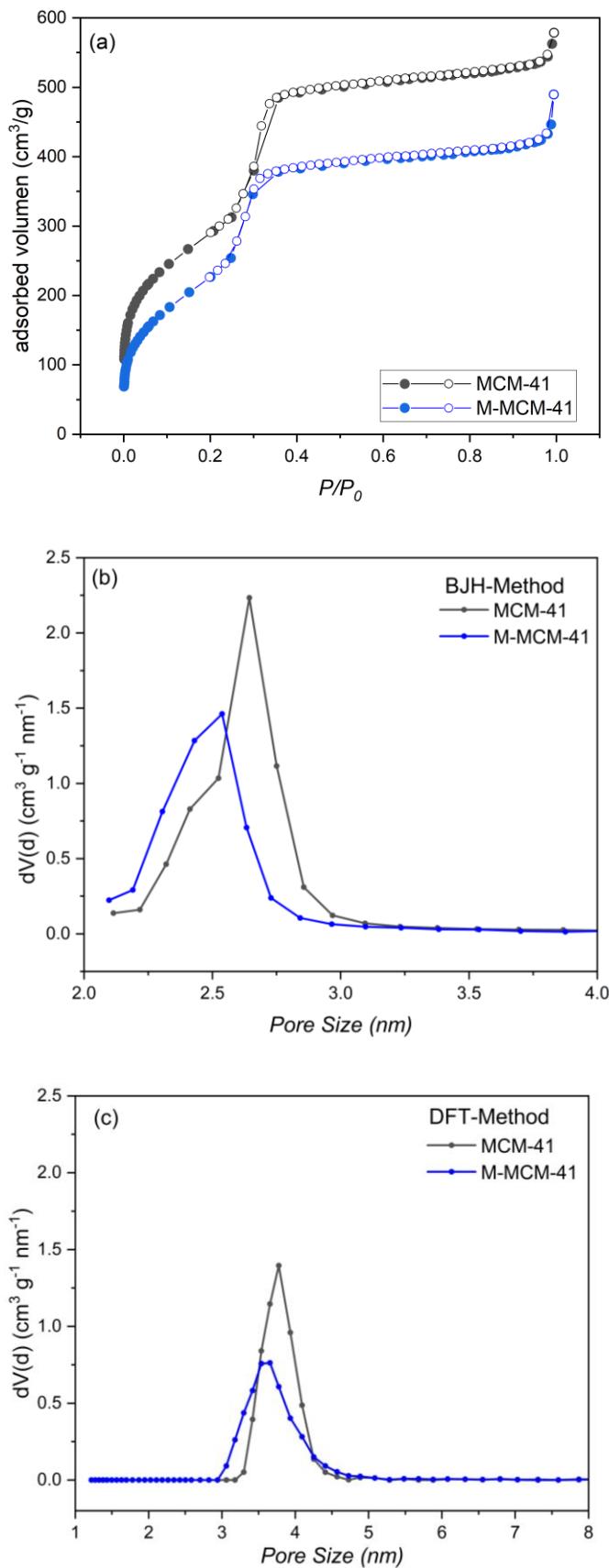


Abb. 4-1:

N_2 -Physisorption für reines templatfreies MCM-41 (Charge 1) und mit TMS-Gruppen silyliertem MCM-41.

(a)

N_2 -Physisorptionsisothermen (schwarze Kurve um 20 mL g^{-1} vertikal verschoben).

Die geschlossenen Symbole bezeichnen den Adsorptionsast, die offenen den Desorptionsast.

(b)

BJH-Porengrößenverteilungen aus der Desorption

und (c)

DFT-Porengrößenverteilungen.

Die entsprechenden BJH- und DFT-Porengrößenverteilungen (Abb. 4-1 (b) und (c)) für MCM-41 zeigen Maxima bei 2,6 nm bzw. 3,8 nm, für M-MCM-41 bei 2,5 nm bzw. 3,6 nm. Nach der Oberflächenfunktionalisierung mit TMCS wird der Poredurchmesser leicht um 0,1 nm (für d_{BJH}) bzw. 0,2 nm (für d_{DFT}) reduziert. Es wird angenommen, dass dies durch die angehängten TMS-Gruppen verursacht wird [68].

Das Gesamtporenvolumen V_{total} und die spezifische Oberfläche S_{BET} werden mithilfe eines BET-Plot ermittelt. Der verwendete BET-Relativdruckbereich beträgt 0,06 bis 0,25 für MCM-41 und 0,07 bis 0,25 für M-MCM-41. In diesem Bereich werden gut angepasste Linien mit einem Korrelationskoeffizienten $R > 0,999$ erhalten (siehe Abb. 4-2). Die für MCM-41 und M-MCM-41 erhaltenen C-Konstanten betragen 66 und 35.

Aus dem Achsenabschnitt und der Steigung gemäß der BET-Formel (2-1) erhält man neben C die Monoschicht-Adsorptionskapazität V_m . Für MCM-41 beträgt sie 0,29 cm³/g und für M-MCM-41 0,25 cm³/g. Das Gesamtporenvolumen V_{total} für MCM-41 beträgt 0,83 cm³/g und ist größer als der Wert von 0,69 cm³/g für M-MCM-41. Aus V_{total} und V_m kann dann die Anzahl der Adsorptionsschichten abgeschätzt werden, die für beide Proben etwa 2,8 ist.

Darüber hinaus wird gemäß Gleichung (2-4) die Dicke der Adsorptionsschicht zu 1 nm bzw. 0,98 nm für MCM-41 und M-MCM-41 berechnet. Wenn der BJH-Poredurchmesser um die Dicke der Adsorptionsschicht korrigiert wird, ist der Poredurchmesser nahezu derselbe wie der DFT-Poredurchmesser. Beispielsweise für MCM-41 wird der d_{BJH} (2,6 nm) bei einer Adsorptionsschichtdicke von 1 nm auf 3,6 nm (2,6 nm + 1 nm) korrigiert und für M-MCM-41 auf 3,48 nm korrigiert.

Die BJH-Porengröße nach der Oberflächenfunktionalisierung nimmt um 0,12 nm ab. Zur Berechnung wird angenommen, dass sich nach der Silylierung eine Monoschicht aus TMS-Gruppen auf den MCM-41-Oberflächen gebildet hat. Die maximale laterale Ausdehnung einer TMS-Gruppe beträgt ungefähr 0,37 nm [68]. Die Verringerung des Poredurchmessers sollte daher etwa 0,74 nm betragen. Es wird vermutet, dass der Unterschied von 0,62 nm zwischen theoretischen und BJH-Berechnungen mit der ungleichmäßigen Verteilung der TMS-Gruppen in der Pore zusammenhängt.

Die erhaltene BET-Oberfläche des MCM-41 ist ebenfalls größer als die der funktionalisierten Probe. Der S_{BET} -Wert für MCM-41 beträgt 996 m²/g und 891 m²/g

für M-MCM-41. Die durch die N₂-Physisorption ermittelten Parameter sind in Tabelle 4-6 zusammengefasst.

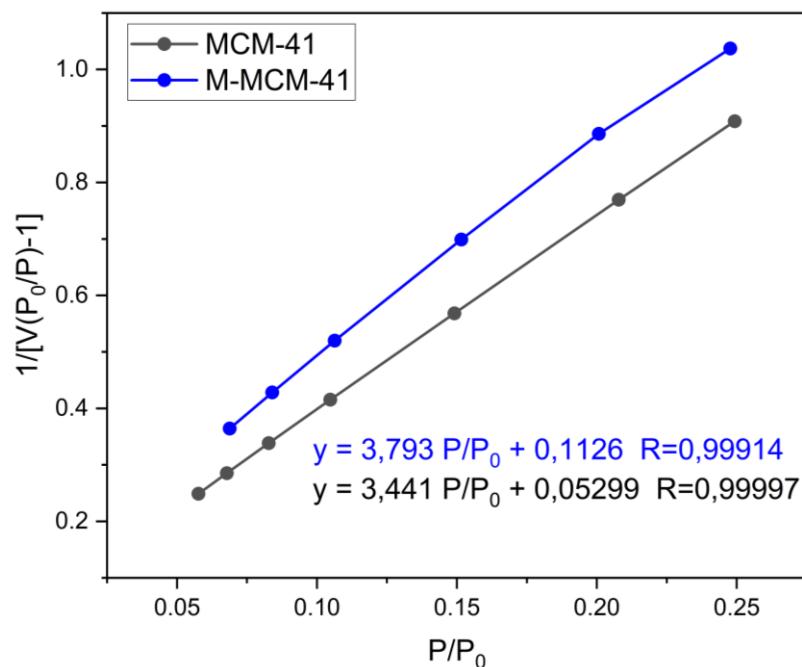


Abb. 4-2: BET-Plot für reines templatfreies MCM-41 (Charge 1) und mit TMS-Gruppen silyliertes MCM-41.

Tab. 4-6: Charakteristische Parameter aus der N₂-Physisorption für die Proben MCM-41 (Charge 1) und M-MCM-41

| Probe | Poren-durchmesser (nm) | | BET-Parameter | | | | Schichtdicke t (nm) | d _{BJH, korr} (nm) |
|----------|------------------------|------------------|--------------------------------------|---|----|-------------------------------------|---------------------|-----------------------------|
| | d _{BJH} | d _{DFT} | S _{BET} (m ² /g) | V _{total} (cm ³ /g) | C | V _m (cm ³ /g) | | |
| MCM-41 | 2,6 | 3,8 | 996 | 0,83 | 66 | 0,29 | 1,0 | 3,6 |
| M-MCM-41 | 2,5 | 3,6 | 891 | 0,69 | 35 | 0,25 | 0,98 | 3,48 |

4.4.2.2 XRD

Die Kleinwinkeldiffraktogramme für MCM-41 (Tab. 4-5, Charge 1) und die TMCS-funktionalisierte Probe M-MCM-41 sind in Abbildung 4-3 dargestellt. In zwei Messungen in den Winkelbereichen von 1-5° und 1-10° sind jeweils 3 Reflexe zu erkennen. Ein intensiver Reflex entspricht (100) und zwei kleinere Reflexe (110) und (200). Nach der Funktionalisierung mit TMS-Gruppen erhöhte sich die Intensität. Das hängt wahrscheinlich mit der fehlenden Verfügbarkeit von SiOH-Gruppen, während

der Silylierung zusammen, da adsorbierete Wassermoleküle die Intensität des Hauptpeaks (100) stark beeinflussen können [45].

Die Peakposition bleibt fast konstant, d.h. dass die ermittelten Gitterkonstanten a mit einem Wert von ca. 4,5 nm sehr ähnlich sind. Mit der Gitterkonstante und dem erhaltenen BJH-Porendurchmesser (Korrektur) wird dann die Porenwanddicke unter Verwendung von Gleichung (2-9) ermittelt. Bei modifizierten Proben liegt sie bei 0,97 nm und bei unmodifizierten Proben bei 0,81 nm für die Messung im Winkelbereich 1-5° und variiert um ca. 0,1 nm für die Messung im Bereich 1-10°. Die Porenwanddicke entspricht den Literaturwerten zwischen 0,8 nm und 1,2 nm für MCM-41 [45]. Die Daten sind in Tab. 4-7 zusammengefasst.

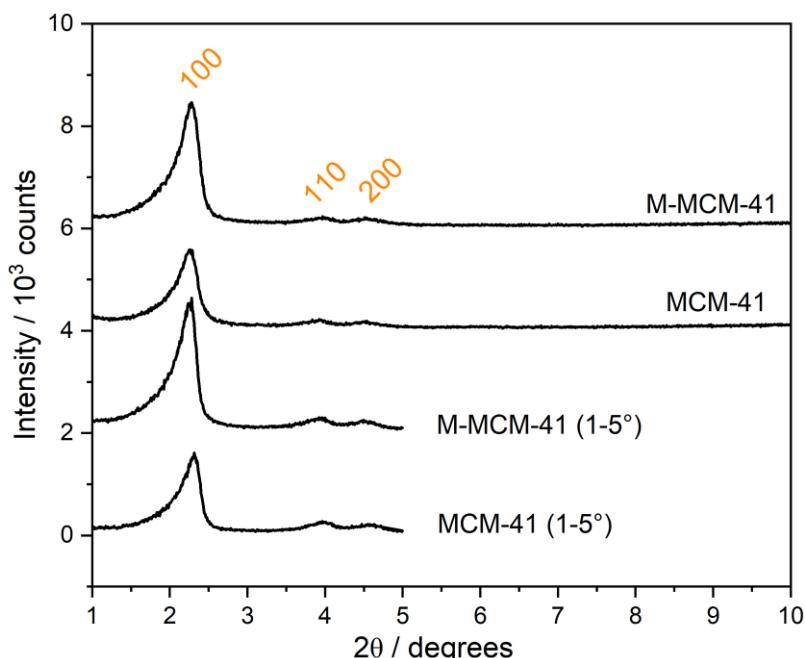


Abb. 4-3: XRD für die Proben MCM-41 (Charge 1) und M-MCM-41 im Winkelbereich von 1-5° und 1-10°.

Tab. 4-7: Gitterkonstante und Porenwanddicke für Probe MCM-41 (Charge 1) und M-MCM-41.

| Probe | 2θ | d_{100} (nm) | a_{100} (nm) | d_{BJH} (nm) | Porenwanddicke (nm) |
|-------------------------|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------------|
| MCM-41 (1-5°) | 2,31 | 3,82 | 4,41 | 3,60 | 0,81 |
| M-MCM-41 (1-5°) | 2,27 | 3,89 | 4,45 | 3,48 | 0,97 |
| MCM-41 (1-10°) | 2,29 | 3,85 | 4,49 | 3,60 | 0,89 |
| M-MCM-41 (1-10°) | 2,28 | 3,87 | 4,47 | 3,48 | 0,99 |

4.4.2.3 IR, ^{29}Si -, ^{13}C -CP/MAS-NMR und TGA

Zur Charakterisierung der Silica-Gerüststruktur und der Silica-Oberfläche wurden IR-, ^{29}Si -, ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren und TGA verwendet.

IR-ATR-Spektren

Die IR-ATR-Spektren für MCM-41 und M-MCM-41 sind in Abb. 4-4 dargestellt. Ein starker Peak bei 1070 cm^{-1} und ein schwacher Peak bei 1245 cm^{-1} können der asymmetrischen Strettschwingung der Si-O-Si-Gruppen zugeordnet werden. Die Peaks bei 445 cm^{-1} und bei 804 cm^{-1} sind charakteristisch für die Si-O-Si-Biege- bzw. die typische symmetrische Strettschwingung von Si-O-Si [70]. Die symmetrische und asymmetrische Strettschwingung und die Biegeschwingung von Si-O-Si hängen mit dem Silica-Gerüst zusammen [71]. Die Bande bei 970 cm^{-1} stammt von der Silanol-Gruppe.

Die Peaks bei 1635 cm^{-1} und bei 2364 cm^{-1} sind Störsignale, die durch die adsorbierten Wassermoleküle bzw. das im Lichtweg vorhandene CO_2 verursacht werden.

Im Spektrum der silylierten Verbindung (M-MCM-41) ist die Existenz schwacher Peaks bei etwa 754 cm^{-1} und 848 cm^{-1} zu erkennen, die charakteristisch für Si-C-Strettschwingungen sind und im Spektrum von MCM-41 fehlen. Das Vorhandensein dieser Si-C-Peaks weist auf die Gegenwart von TMS-Gruppen hin. Darüber hinaus wird eine C-H-Schwingung zwischen 2850 und 2950 cm^{-1} erwartet, bei der es sich um typische Adsorptionsbanden von $-\text{CH}_3$ und $-\text{CH}_2$ handelt. In diesem Bereich zeigt sich ein sehr schwaches Signal bei der modifizierten Probe. Das ist möglicherweise auf die sehr geringe Konzentration von TMCS zurückzuführen, die während der Synthese in der Reaktionslösung nur 5 Gew. % beträgt. Andere Möglichkeiten könnten sein, dass der Funkrationalisierungsgrad sehr gering ist oder die TMS-Gruppe nicht homogen auf der Silica-Oberfläche verteilt wurde, was die Identifizierung mit IR-Spektren erschwert.

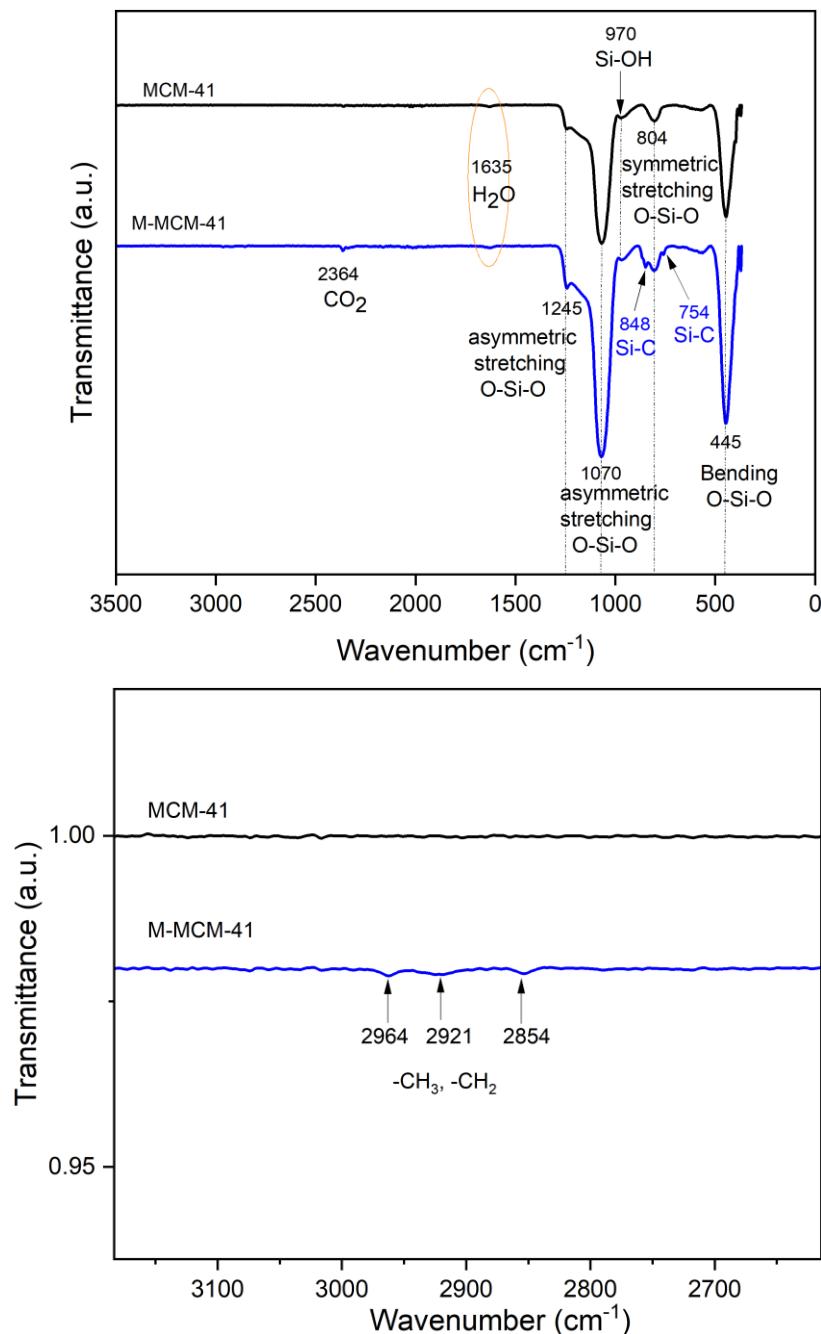


Abb. 4-4: IR/ATR-Spektren für reines templatfreies MCM-41 (Charge 1) und mit TMS-Gruppen silyliertes MCM-41. Unten: Vergrößerung des Alkyl-Bereichs.

TGA-Analyse

Thermogravimetrische Gewichtsverlustkurven für MCM-41 und M-MCM-41 sind in Abb. 4-5 dargestellt. Bei beiden Proben kommt es bei Temperaturen bis 100 °C zu einem anfänglichen Gewichtsverlust. Dieser Gewichtsverlust ist auf die Desorption von physisorbiertem Wasser auf der Silica-Oberfläche oder in den Makroporen zwischen den Silicapartikeln zurückzuführen. Das reine MCM-41 hat einen Wasserverlust von

2 %, die modifizierten Proben von 1 %. M-MCM-41 weist einen relativ geringen Verlust an physisorbiertem Wasser auf, was indirekt bestätigt, dass der Ersatz von Silanolgruppen durch Trimethylsilylgruppen die Oberflächen-Hydrophobie verbessert.

Bei höheren Temperaturen über 230 °C zeigt MCM-41 einen linearen Gewichtsverlust von 2,2 %. Dies könnte auf den Wasserverlust aufgrund der Kondensation benachbarter Silanolgruppen unter Bildung einer Siloxanbindung zurückzuführen sein [72]. Der geringe Verlust lässt darauf schließen, dass das Silica-Gerüst hitzestabil ist.

Für silyliertes MCM-41 wird ein Massenverlust bei Temperaturen zwischen 230 °C und 600 °C beobachtet, was der Entfernung der an Si-MCM-41 gebundenen TMS-Gruppen entspricht. Oberhalb von 600 °C wird eine weitere Zersetzung aufgrund der Dehydroxylierung von Silanolgruppen unter Bildung von Siloxanbrücken beobachtet. Der Gesamtgewichtsverlust oberhalb von 230 °C bis 1000°C beträgt 3,8 % und ist damit höher als der von MCM-41 mit 2,2 %, was darauf hindeutet, dass bei M-MCM-41 mehrere Komponenten verloren gehen. Der Unterschied von 1,6 % ist wahrscheinlich auf die TMS-Gruppe zurückzuführen.

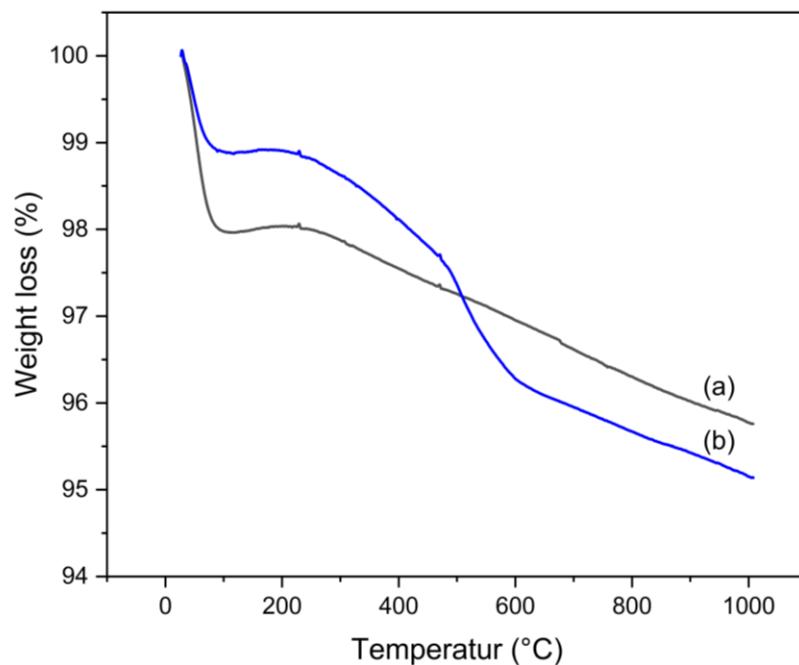


Abb. 4-5: TGA-Kurve von (a) reinem templatfreiem MCM-41 (Charge 1) und (b) mit TMS-Gruppe silyliertem MCM-41.

²⁹Si-MAS-NMR-Spektren

Abb. 4-6 zeigt die ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren für das MCM-41 mit und ohne TMS-Gruppen. Zwei Resonanzen bei $-109,7$ ppm und $-99,8$ ppm stammen von Q^4 [$\text{Si}(\text{OSi})_4$] bzw. Q^3 [$\text{HOSi}(\text{OSi})_3$]. In der silylierten Probe ist bei 15 ppm ein zusätzliches Signal zu erkennen, das den gebundenen TMS-Gruppen [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OSi})$] zugeordnet wird. Für die nicht silylierte Probe werden aus der Dekonvolution zwei Gaußlinien mit Anteilen von 41% (Q^3 -Peak) und 59% (Q^4 -Peak) abgeschätzt. Für die silylierte Probe erhält man drei Gaußlinien, die Anteile von $3,3\%$ (M-Peak), $26,7\%$ (Q^3 -Peak) und $70,0\%$ (Q^4 -Peak) haben. Der relative Anteil an Q^4 -Silizium steigt nach der Silylierung dramatisch an, da die Siliziumstellen während der Silylierung neu verteilt wurden [68]. Diese ²⁹Si-NMR-Ergebnisse zeigen, dass die SiOH -Gruppen einer Silylierung mit TMS zugänglich sind.

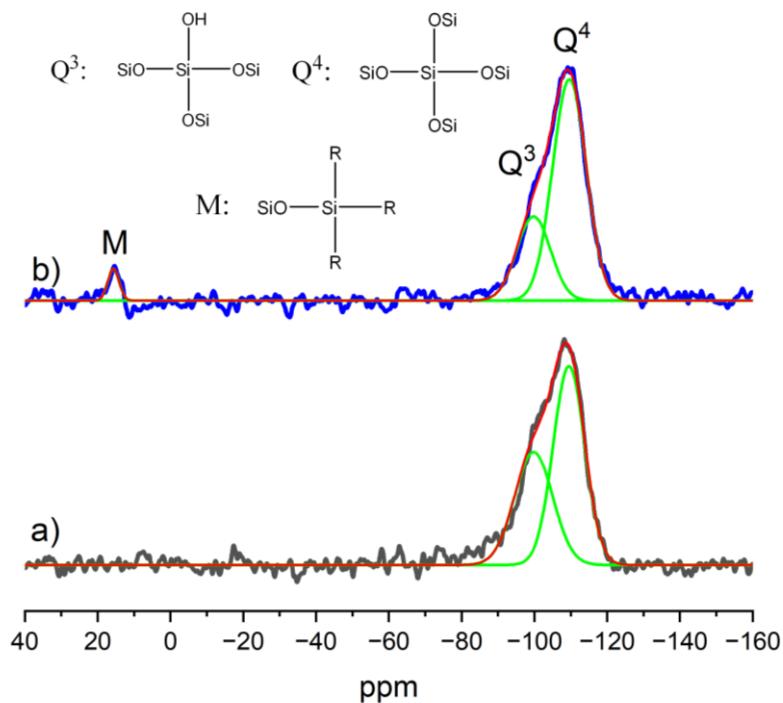


Abb. 4-6: ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren bei einer Rotationsfrequenz von 7 KHz. (a) reines templatfreies MCM-41 (Charge 1) und (b) mit TMS-Gruppe silyliertes MCM-41. Rote Linie: Kumulativer Peakfit. Grüne Linie: Dekonvolution der Spektren. (Parameter: *Acq. Points* = 4096 , *Dwell Time* = $40\ \mu\text{s}$, *Last Delay* = $50\ \text{s}$, *Scans* = 1000 , *Receiver Gain* = 1000 , 90° -*Pulse Length* = $2,5\ \mu\text{s}$).

¹³C CP/MAS-NMR-Spektren

Die gebundene TMS-Gruppe wurde mithilfe von ¹³C CP/MAS-NMR-Spektroskopie weiter untersucht. Wie erwartet weist reines MCM-41 kein ¹³C-Signal auf (Abb. 4-7 unten). Nach der Modifikation mit TMCS zeigt sich ein breites Signal bei etwa 150 ppm und ein sehr schmales Signal bei -1 ppm (Abb. A. 2-3 in Anhang A. 2). Das breite Signal stammt vom Probenkopf. Nach Subtraktion dieses Hintergrunds verbleibt nur ein einziger scharfer Peak bei etwa -1 ppm (Abb. 4-7 rechts) mit einer Breite auf halber Höhe (FWHM) von 3 ppm, der der Methylgruppe auf der Silica-Oberfläche entspricht [72]. Das Ergebnis der ¹³C CP/MAS-NMR-Spektrum zeigt, dass Trimethylsilylgruppen erfolgreich auf das Si-MCM-41 aufgepropft wurden. Es wurde auch festgestellt, dass das organische Tensid-Templat in MCM-41 durch Kalzinieren vollständig entfernt wurde, da keine ¹³C-Peaks vorhanden waren.

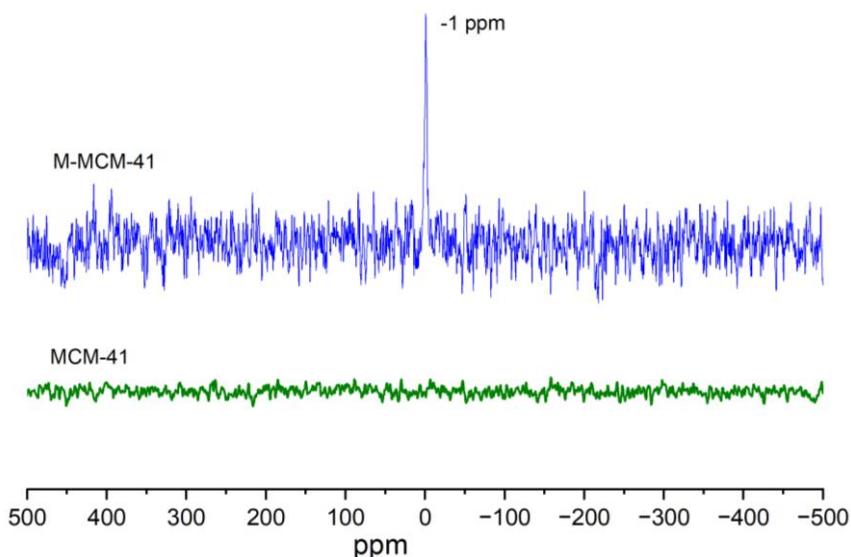


Abb. 4-7: ¹³C CP/MAS-NMR-Spektren bei einer Rotationsfrequenz von 7 kHz. Spektrum von silyliertem MCM-41 ohne Probenkopf (vgl. Abb. A. 2-3) und von reinem MCM-41. (Parameter: *Acq. Points* = 2048, *Dwell Time* = 10 μ s, *Last Delay* = 5s, *Scans* = 4096, *Receiver Gain* = 100, *Contact Time* = 1 ms, 90°-Pulse Length = 3,5 μ s).

Zusammenfassung der Charakterisierung für das mit TMCS modifizierte MCM-41

Die Modifikation des MCM-41 mit TMCS erfolgreich. Aus der N₂-Physisorption ergibt sich, dass nach der Modifikation der Porendurchmesser, das Gesamtporenvolumen und die spezifische Oberfläche im Vergleich zu reinem MCM-41 verringert werden. Die Proben zeigen mehrere Röntgenreflexe (100, 110 und 200), was auf eine geordnete

Mesoporenstruktur hinweist. Nach der Modifikation bleibt die Struktur unverändert. Mittels TGA-Analyse, IR/ATR-Spektrum, ^{29}Si -MAS-NMR- und ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren wurde bestätigt, dass die Methylgruppen an der Silica-Oberfläche gebunden sind.

4.4.3 Vergleich von reinem MCM-41 und DMS-modifiziertem Silica

Hier erfolgt ein Vergleich zwischen dem MCM-41 der Charge 2 und dem dadurch mit DMDCS modifizierten MCM-41.

4.4.3.1 N_2 -Physisorption

Abb. 4-8 a zeigt die N_2 -Isothermen für reines und mit DMDCS modifiziertes MCM-41. Die Typ IV-Isothermen ohne Hysterese deuten auf mesoporöses Material hin. Nach der Modifizierung mit DMDCS ist der starke Anstieg der Kapillarkondensation von 0,3 P/P_0 zu 0,25 P/P_0 (für 0,5 ml DMDCS) bzw. 0,20 P/P_0 (für 1 ml DMDCS) verschoben, woraus sich ein kleinerer Porendurchmesser ableitet.

Die BJH-/DFT-Porengrößenverteilung und der BET-Plot (Abb. 4-8 b, c und 4-9) zeigen, dass das Gesamtporenvolumen und der Porendurchmesser durch die Funktionalisierung mit organischen Gruppen etwas abnehmen.

Der Porendurchmesser für die mit 1 ml DMDCS modifizierte Probe liegt bei 1,7 nm. Die spezifische Oberfläche wird aufgrund des Vorhandenseins von Mikroporen vergrößert. Allerdings ist der Mikroporenanteil durch t-Plot nicht erreicht, was auf einen zu geringen Mikroporenanteil zurückzuführen ist. Die C-Konstante ist ebenfalls verkleinert, was darauf hindeutet, dass die Wechselwirkungen zwischen der Silica-Oberfläche und dem Adsorptiv (Stickstoff) mit steigender DMDCS-Konzentration immer schwächer werden.

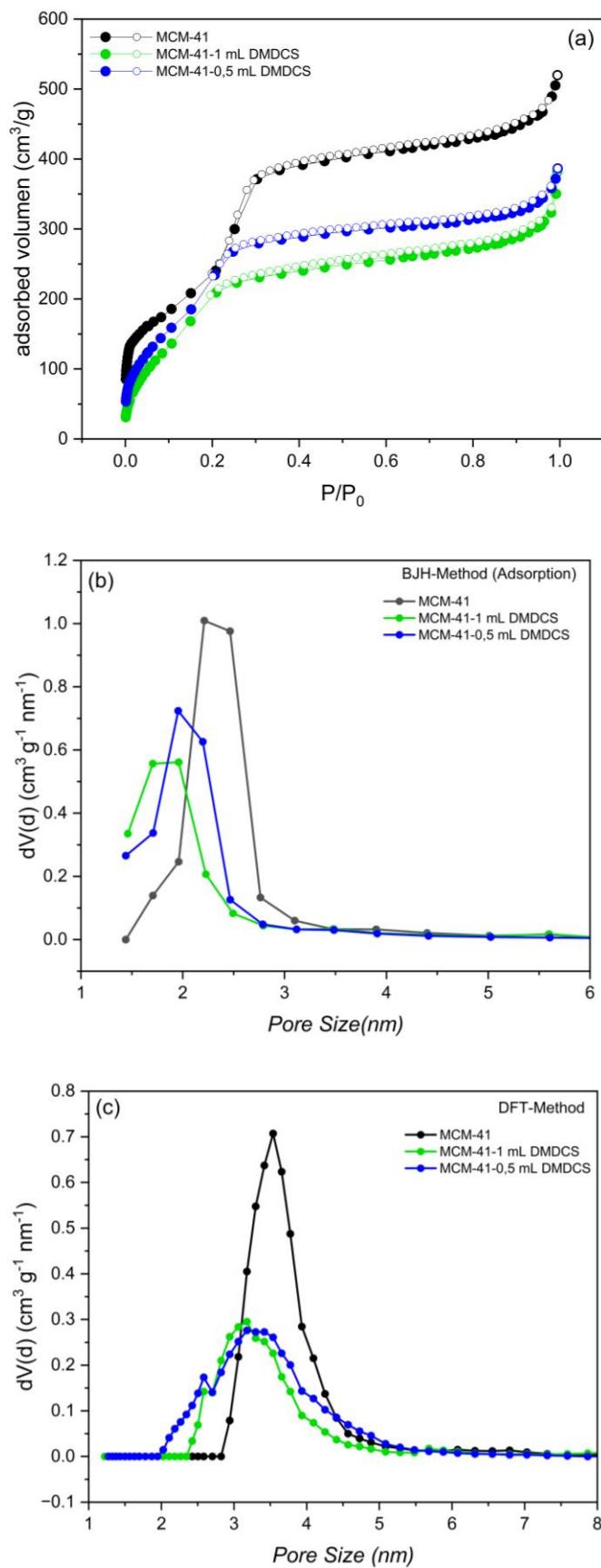


Abb. 4-8:

N_2 -Physisorption für reines templatfreies MCM-41 und mit DMS-Gruppen silyliertes MCM-41.

(a)

N_2 -Physisorptionsisothermen, (b)

BJH-Porengrößenverteilungen aus der Desorption

und (c)

DFT-Porengrößenverteilungen.

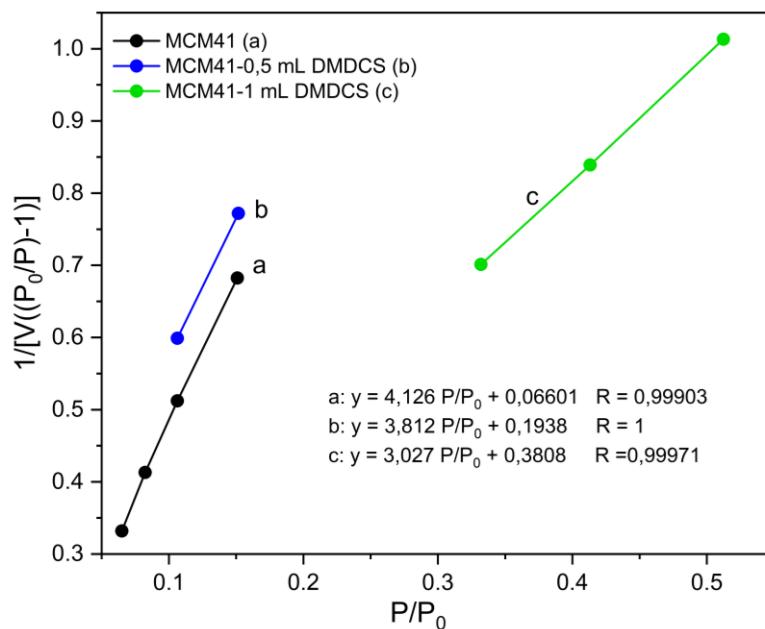


Abb. 4-9: BET-Plot für (a) reines templatfreies MCM-41, (b) mit 0,5 ml DMS-Gruppen silyliertes MCM-41 und (c) mit 1 ml DMS-Gruppen silyliertes MCM-41.

Tab. 4-8: Parameter aus N₂-Physisorption für reines und mit DMS-Gruppen silyliertes MCM-41

| Proben | Porendurchmesser (nm) | | V _{total} (cm ³ /g) | S _{BET} (m ² /g) | C |
|----------------------------|-----------------------|------------------|---|--------------------------------------|----|
| | d _{BJH, ad} | d _{DFT} | | | |
| MCM-41 | 2,2 | 3,5 | 0,78 | 830,8 | 63 |
| MCM-41-0,5 mL DMDCS | 2 | 3,3 | 0,57 | 869,3 | 21 |
| MCM-41-1 mL DMDCS | 1,7 | 3,2 | 0,54 | 1021,9 | 9 |

4.4.3.2 XRD

Das XRD zeigt die charakteristischen Peaks bei 100, 110, 200 und 210 für reines MCM-41 (Tab. 4-5, Charge 2). Nach der Modifikation wurden die Peaks bei 110, 200 und 210 schwächer oder verschwanden sogar, was auf eine Verringerung der Ordnung hindeutet, wobei aber die porösen Kanäle in einer hexagonalen Anordnung verbleiben. Die Peakpositionen von 100 sind im Vergleich zu reinem MCM-41 zu relativ kleineren 2 θ -Werten verschoben, was auf die Zunahme der Gitterkonstante hinweist. Jedoch ist die Zunahme gering (siehe Tabelle 4-9) und wahrscheinlich innerhalb des experimentellen Fehlers. Die Gitterkonstante für die beiden mit unterschiedlichen Mengen an DMDCS modifizierten Proben sind gleich.

Die Reflexionsintensität nahm nach der Funktionalisierung mit DMS-Gruppe leicht ab, was darauf hinweist, dass die funktionellen Gruppen auf die Oberfläche von MCM-41 aufgepropft wurden. Diese Intensitätsänderung ist entgegengesetzt zu der der mit TMS-Gruppen funktionalisierten Proben. Allerdings hängt die Peakintensität von vielen Faktoren ab, beispielsweise der Partikelgröße des Pulvers und der Ebenheit der Oberfläche bei der Probenvorbereitung. Daher können aus der Peakintensität keine genauen Informationen über die Struktur gewonnen werden. Die ermittelten Gitterkonstanten sind in Tab.4-6 ersichtlich.

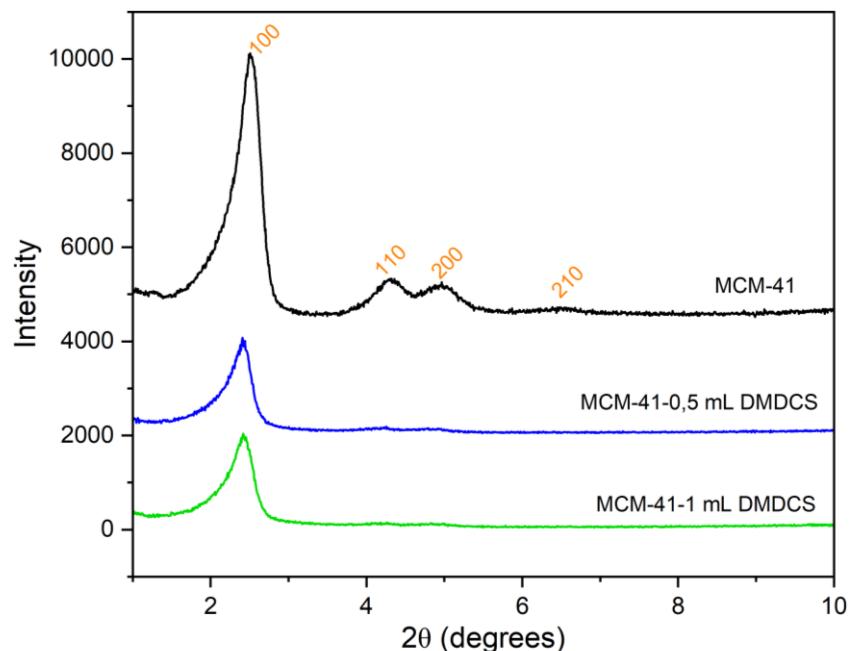


Abb. 4-10: XRD für mit DMS-Gruppe silyliertes MCM-41.

Tab. 4-9: XRD-Parameter für mit DMS-Gruppe silyliertes MCM-41

| Probe | MCM-41 | | | MCM-41-0,5 ml DMDCS | MCM-41-1 ml DMDCS |
|-----------------------------|--------|------|------|---------------------|-------------------|
| hkl | 100 | 110 | 200 | 100 | 100 |
| 2θ | 2,49 | 4,29 | 4,97 | 2,41 | 2,41 |
| d_{hkl} (nm) | 3,54 | 2,06 | 1,78 | 3,66 | 3,66 |
| a (nm) | 4,09 | 4,12 | 4,11 | 4,23 | 4,23 |

4.4.3.3 IR-ATR-, ^{13}C -CP-, ^{29}Si - und ^1H -MAS-NMR-Spektren

IR-ATR-Spektroskopie

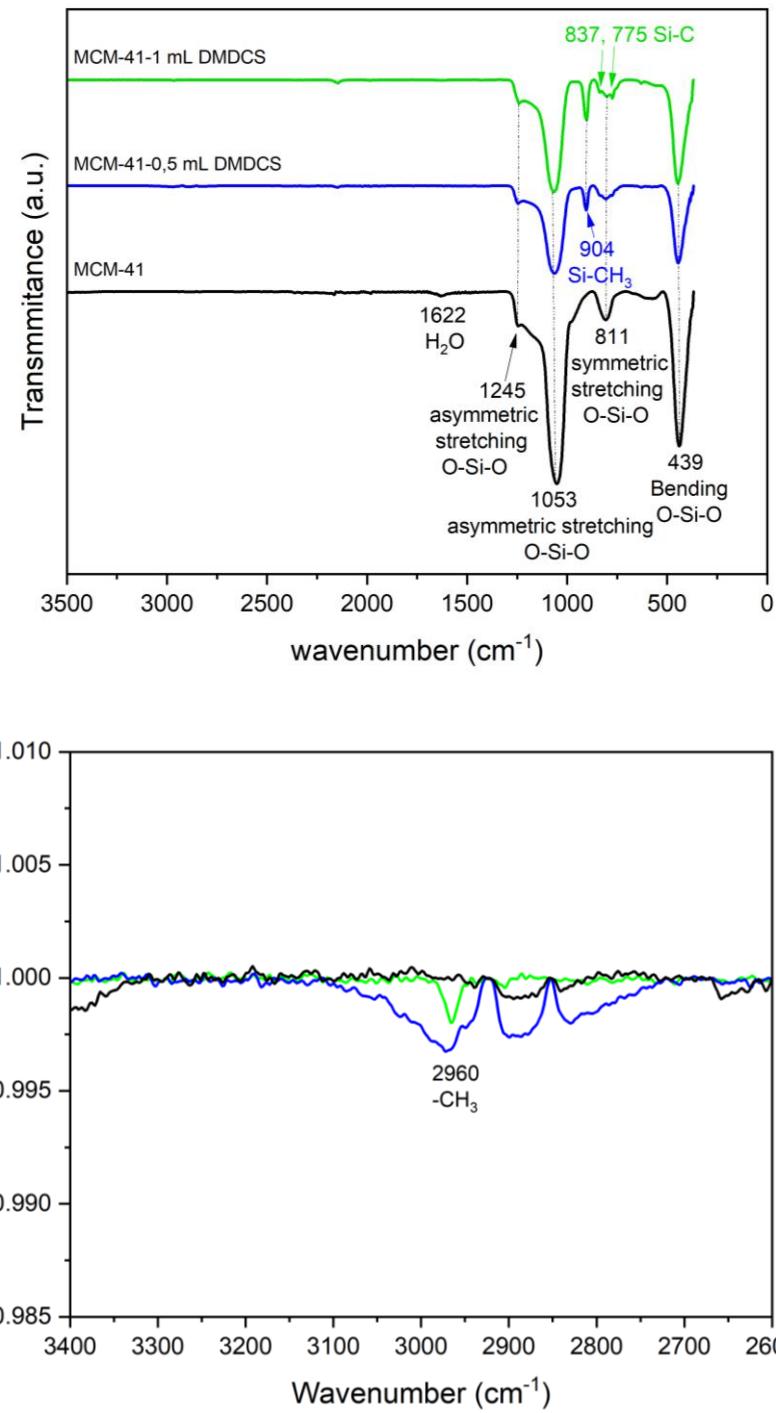


Abb. 4-11: IR/ATR-Spektren für reines und mit DMS-Gruppen silyliertes MCM-41.
Unten: Vergrößerung des Methyl-Bereichs.

Aus der Abb. 4-11 ist zu sehen, dass die Biegeschwingung von Si-O-Si bei 439 cm^{-1} , die symmetrische Strettschwingung von Si-O-Si bei 811 cm^{-1} und die asymmetrische Strettschwingung von Si-O-Si bei 1053 cm^{-1} bzw. 1245 cm^{-1} jeweils deutlich sichtbar sind, sowohl in reinem als auch in modifiziertem MCM-41 [70][73].

Zusätzliche Banden für modifiziertes MCM-41 bei 904 , 837 und 775 cm^{-1} werden Si-CH₃ zugeordnet [74]. Die Bande bei ca. 975 cm^{-1} stammt von der Silanol-Gruppe, welche bei den modifizierten Proben nicht mehr erkennbar ist. Das zeigt, dass die Silanol-Gruppen mit DMDCS umgesetzt wurden. Bei ca. 2960 cm^{-1} erscheinen die schwachen Methyl-Signale bei den modifizierten Proben.

Die Si-CH₃-Banden bei 904 cm^{-1} sind relativ stärker für die mit 1 ml DMDCS modifizierte MCM-41 Probe als für die mit 0,5 ml DMDCS modifizierte, was auf einen Einfluss der DMDCS-Konzentration auf den Funktionalisierungsgard hindeutet. Höhere Konzentration an DMDCS führt zu einem intensivieren charakteristischen Si-C-Peak.

Die IR/ATR-Spektren beweisen das erfolgreiche Propfen der Methylgruppe auf der Silica-Oberfläche. Da die IR-Spektren nicht quantitativ sind, wird der Einfluss von DMDCS mittels ²⁹Si-NMR untersucht. Dabei muss eigentlich unter Bedingungen, bei denen alle ²⁹Si-Kerne vollständig relaxieren, gemessen werden. Da die langen Relaxationszeiten von ²⁹Si lange Wartezeiten erfordern werden, wird hier auf quantitative Messungen verzichtet. Die Spektren liefern nur relative Intensitätsunterschiede zwischen verschiedenen Proben, aber keine absoluten Intensitäten der Einzelpeaks (z. B. Q³ und Q⁴) innerhalb eines Spektrums.

²⁹Si-MAS-NMR-Spektren

Abbildung 4-12 zeigt die chemische Verschiebung von ²⁹Si für die unmodifizierte und die beiden mit DMDCS-modifizierten MCM-41-Proben. Im Vergleich zum reinen MCM-41 zeigt das mit DMDCS modifizierte MCM-41 neben den Q⁴- und Q³-Peaks zusätzliche Signale, die bei 0,4 ppm für Probe MCM-41-0,5 ml DMDCS und bei -1,6 ppm für Probe MCM-41-1 ml DMDCS liegen. Diese Signale repräsentieren wahrscheinlich die zyklische Struktur der D-Einheit, die bei 1–3 ppm dokumentiert ist [36]. Die mögliche Reaktion während der Postsynthese könnte sein, dass das DMDCS direkt mit benachbarten Silanol-Gruppen kondensiert, indem HCl abgespalten werden. Dann werden zyklische Siloxane mit einer (D²)₃-Struktur gebildet (Abb. 4-13).

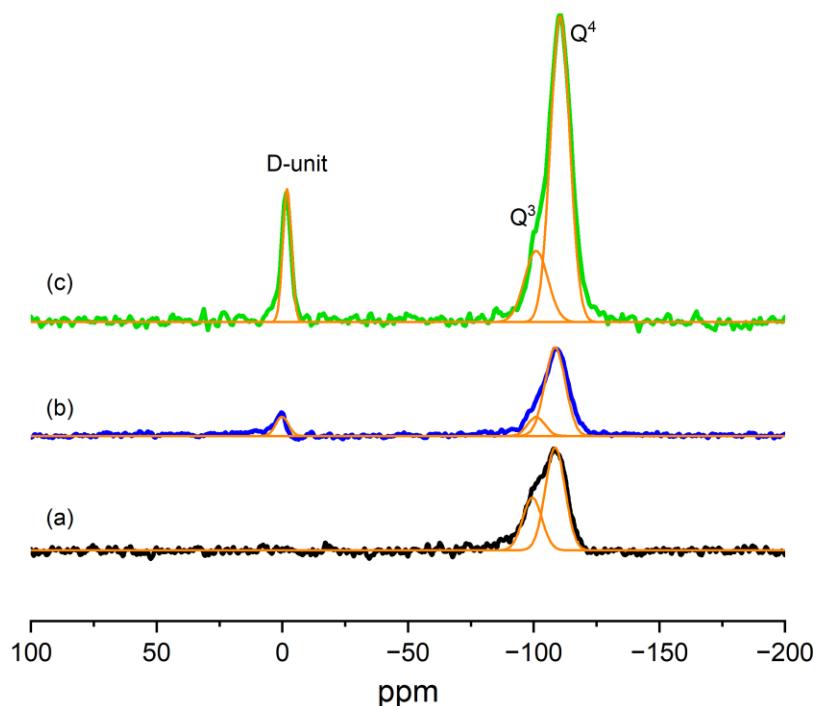


Abb. 4-12: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren bei einer Rotationsfrequenz von 7 kHz. (a) reines MCM-41, (b) mit 0,5 ml DMDCS modifiziertes MCM-41, (c) mit 1 ml DMDCS modifiziertes MCM-41. (Parameter: *Acq. Points* = 4096 for (a) and (c); 8192 for (b), *Dwell Time* = 5 μs , *Last Delay* = 50 s, *Scans* = 4096, *Receiver Gain* = 100, 90°-Pulse Length = 2,5 μs).

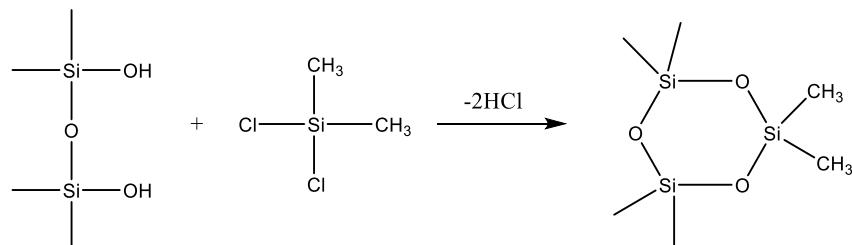
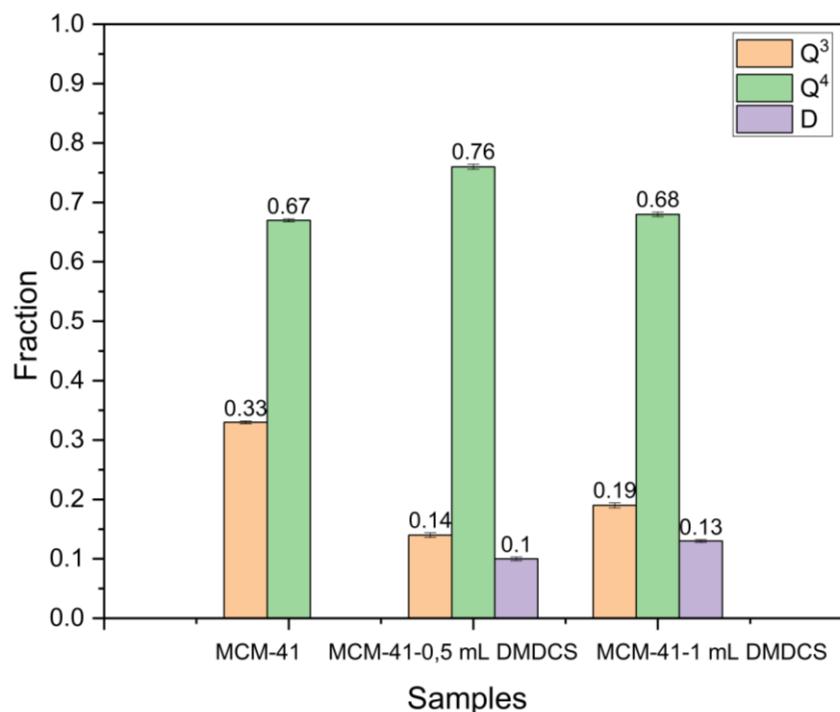


Abb. 4-13: Reaktion von Silanol mit DMDCS zur Bildung einer zyklischen D-Einheit.

Die Anteile der Q^3 , Q^4 und D-Peaks sind in Tab. 4-10 zusammengefasst und in Abb. 4-14 graphisch dargestellt. Die Anteile der D-Einheit für MCM-41-1 ml DMDCS und MCM-41-0,5 ml DMDCS betragen 13 % bzw. 10 %. Dies weist darauf hin, dass mehr DMDCS zu mehr Funktionalisierung führt. Andererseits sind die Q^3 -Gruppen bei 1 ml stärker, was eine geringere Funktionalisierung zeigt. Insgesamt sind die Fehler bei dieser Auswertung sehr groß.


 Abb. 4-14: Anteile von Q³-, Q⁴- und D-Peak.

 Tab. 4-10: Gaussian-Peakanalyse^(*) für das mit DMDCS modifizierten MCM-41-Proben

| Probe | Peak | Intergralfläche | FWHM | Peak Position | Fläche % |
|------------------------|----------------|------------------|------|---------------|----------|
| MCM-41 | Q ³ | 7,1 E5 ± 0,5 E4 | 9 | -99 | 33 |
| | Q ⁴ | 14,1 E5 ± 0,5 E4 | 9,2 | -108 | 67 |
| MCM-41-0,5 ml DMDCS | D | 1,7 E5 ± 0,5 E4 | 6 | 0,4 | 10 |
| | Q ³ | 2,3 E5 ± 0,7 E4 | 8 | -101 | 14 |
| | Q ⁴ | 12,5 E5 ± 0,7 E4 | 9,5 | -108 | 76 |
| MCM-41-1 ml DMDCS | D | 7,9 E5 ± 1,5 E4 | 4 | -1,6 | 13 |
| | Q ³ | 11,7 E5 ± 2,6 E4 | 11 | -101 | 19 |
| | Q ⁴ | 41 E5 ± 2,3 E4 | 9 | -110 | 68 |

(*): Um eine gute Anpassung der Gaussian-Peakanalyse (hoher Regressionskoeffizient R-Wert) zu erhalten, wird versucht, nach einer geeigneten Kombination aus FWHM, Peakposition und Integralfläche zu suchen. Hierzu werden die im Vorversuch ermittelte Integralfläche und die Peakposition festgelegt und anschließend die passende FWHM ermittelt.

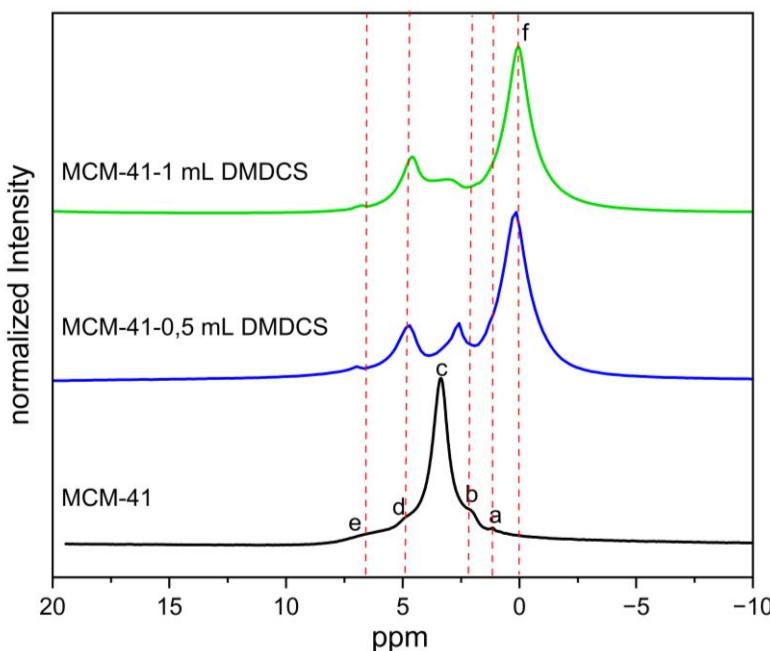
¹H-MAS-NMR-Spektren

Abb. 4-15: ¹H-MAS-NMR-Spektren bei einer MAS-Frequenz von 7 kHz für die mit DMDCS modifizierten MCM-41-Proben im Vergleich zu unmodifiziertem MCM-41. (Parameter: *Acq. Points* = 2048, *Dwell Time* = 10 μ s, *Last Delay* = 5 s, *Scans* = 64, *Receiver Gain* = 100, 90° -Pulse Length = 3,2 μ s).

Abb. 4-15 zeigt die ¹H-MAS-NMR-Spektren für nicht modifiziertes MCM-41 und die mit DMDCS modifizierten MCM-41-Proben. Bei reinem MCM-41 treten fünf Peaks bei 1,1 ppm (Peak a), 2,0 ppm (Peak b), 3,4 ppm (Peak c), 4,7 ppm (Peak d) und 6,9 ppm (Peak e) auf, bei denen es sich jeweils um monomere Wassermoleküle (H_2O , a), Oberflächen-Silanol (Si-OH, b), Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen dem Sauerstoffatom des Wassers und Silanol (c), Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasserstoffatom des Wassers und der Silicat-Wand (Si-O-Si, d) sowie Wassercluster (H_2O , e) handelt [75].

Nach der Modifikation verschwindet der Peak c und Peak d steigt an. Dies bedeutet, dass das physisorbierte Wasser infolge der Modifikation H-Brücken nicht mehr mit Silanolgruppen (Peak c), sondern überwiegend mit der Silicawand (Peak d) bildet. Das Verschwinden von Peak c zeigt die Hydrophobisierung der Silica-Oberfläche an. In der modifizierten Probe erscheint außerdem ein neuer Peak f bei 0,1 ppm, der von der auf der Silica-Oberfläche verankerten Methylgruppe (Si-CH₃) stammt.

Darüber hinaus verschiebt sich der Peak b (Si-OH) nach der Modifikation zu niedrigerem Magnetfeld (größere ppm), was auf die veränderte lokale Umgebung der Si-OH-Gruppe durch die Bindung von Methylgruppen zurückzuführen ist. Die Intensität von Peak b für MCM-41-1 ml DMDCS ist kleiner als die für MCM-41-0,5 ml DMDCS, d. h. es wurden mehr Silanolgruppen funktionalisiert.

¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren

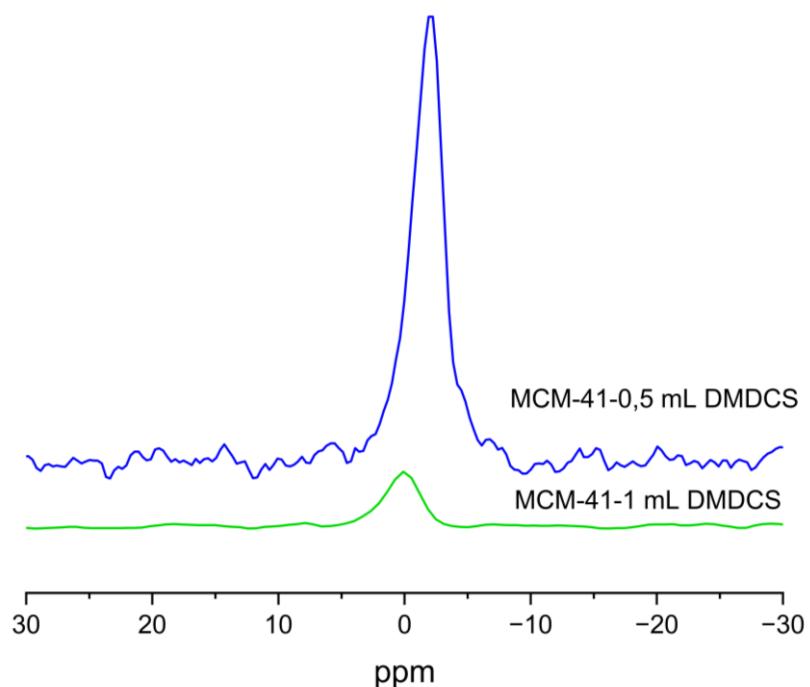


Abb. 4-16: ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren bei einer MAS-Frequenz von 7 kHz für die mit DMDCS modifizierten MCM-41-Proben. (Parameter: *Acq. Points* = 4096, *Dwell Time* = 50 μ s, *Last Delay* = 5 s, *Scans* = 4096, *Receiver Gain* = 100, *Contact Time* = 1 ms, *90°-Pulse Length* = 3,5 μ s).

Die Gegenwart von Methylgruppen in den funktionalisierten Silicas wurde auch durch ¹³C-CP/MAS-NMR untersucht. MCM-41-1 ml DMDCS zeigt einen Peak bei 0,1 ppm und MCM-41-0,5 ml DMDCS zeigt ein Peak bei -1,9 ppm. (Der Unterschied könnte durch mitunter auftretende, bisher nicht erklärbare Veränderungen der Spektrometerfrequenz bedingt sein.) Diese Peaks haben FWHM-Breiten zwischen 2 und 3 ppm und repräsentieren das Si-CH₃.

Zusammenfassung der Ergebnisse für die Modifikation von MCM-41 mit DCDMS

¹H-, ²⁹Si- und ¹³C-MAS-NMR und IR-Spektren zeigen, dass die methylhaltigen Silangruppen erfolgreich an die Silica-Oberfläche bindet. Die Silanolgruppen sind daher nach der Modifizierung durch DMS-Gruppen ersetzt und die Oberfläche ist somit hydrophob. Die Verankerung der DMS-Gruppe führt zu einem D-Peak in den ²⁹Si-NMR-Spektren, der möglicherweise einem zyklischen Siloxan mit drei Siloxangruppen zugeordnet werden kann.

Der Funktionalisierungsgrad kann anhand des Methylgruppengehalts ermittelt werden. Anhand der ²⁹Si-NMR-Spektren wurde der Methylgruppengehalt (D-Signal) für MCM-41-1 ml DMDCS mit 13 % und für MCM-41-0,5 ml DMDCS mit 10 % bestimmt. Jedoch sind diese Werte bei einer DMDCS-Menge von 1 ml aufgrund einer höheren Anzahl an Q³-Gruppen stark fehleranfällig.

Nach der Modifikation verringerten sich der Porendurchmesser und das Gesamtporenvolumen aufgrund der verankerten organischen Gruppen. Es wurde auch festgestellt, dass die aus dem BET-Plot ermittelte C-Konstante mit zunehmender DMDCS-Konzentration abnimmt. Dies bedeutet, dass die C-Konstante umso kleiner ist, je hydrophober die Silica-Oberfläche ist.

4.4.4 Funktionalisierung mesoporöser MCM-41 durch Cokondensation

Eine homogene Verteilung der organischen Moleküle in der Oberfläche ist für viele Anwendungen wichtig, weshalb in dieser Arbeit die Oberfläche von MCM-41 auch mittels Cokondensation funktionalisiert wurde. Für der Funktionalisierung wurden die Silane TEMS oder TEVS als Siliziumquelle mit organischen Resten zusammen mit TEOS verwendet. Dabei kamen die Mischungen der Siliziumquellen TEMS/TEOS und TEVS/TEOS mit Stoffmengenanteilen von 25 % und 35 % zum Einsatz.

4.4.4.1 N₂-Physisorption

Abbildung 4-17 zeigt die N₂-Physisorptionisothermen des durch Cokondensation funktionalisierten MCM-41 (Proben, zum Beispiel das 25 % TEMS-haltige Silica mit Kalzinieren, als MCM-41-M25_K bezeichnet). Die bei Beladung mit 25 % bzw. 35 % TEMS und 25 % TEVS hergestellten Proben zeigen Typ-IV-Isothermen, was auf Mesoporen hinweist. Die Kurve für Proben mit 35 % TEVS ähnelt Typ I, der nur eine deutliche Adsorption beim anfänglichen relativen Druck zeigt, was typisch für

Materialien mit Mikroporen und kleinen Mesoporen (kleiner als 2,5 nm) ist. Alle vier Proben weisen eine H₄-Hysteresis im relativen Druckbereich von 0,45 bis 1,0 auf, was im Allgemeinen auf schlitzförmige Poren hinweist oder in Aggregaten mit Schichtstruktur auftritt. Die Hysteresis in der Probe mit 35 % TEMS ist viel größer als in den anderen drei Proben, was einen größeren Anteil an schlitzförmigen Poren bedeutet.

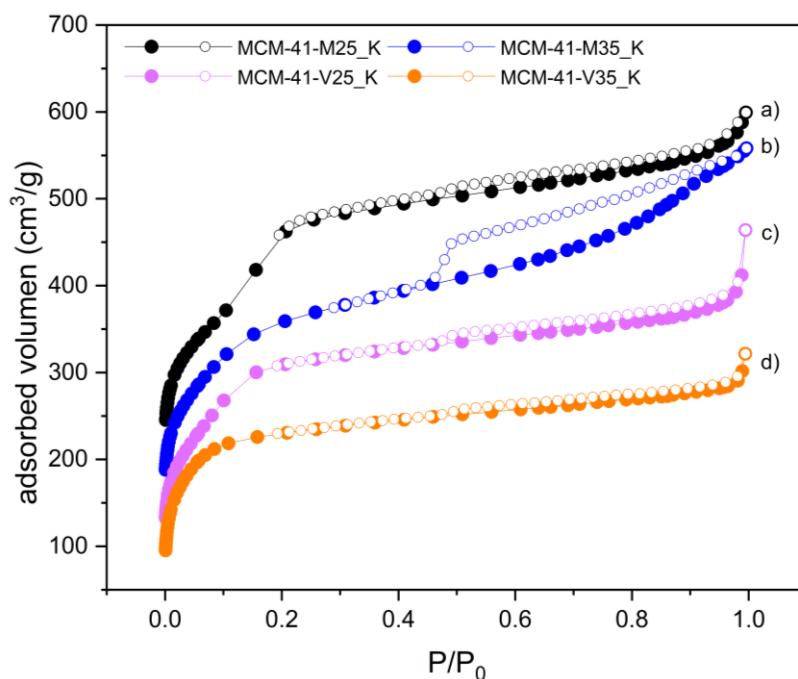


Abb. 4-17: N₂-Physisorption der durch Cokondensation modifizierten MCM-41 (Template mit Kalzinieren entfernt). Die Isothermen sind jeweils um 100 ml/g vertikal verschoben. (Die Messungen wurden mit dem Mikroporenprogramm durchgeführt. Damit werden mehr Daten bei niedrigem relativem Druck erfasst.)

Die Abbildungen 4-18 (oben) stellt die Porengrößenverteilungen mittels der BJH-Methode aus dem Desorptionsast dar. Die vier Proben weisen bei ca. 4 nm ein Maximum auf. Das ist ein typischer „scheinbarer Peak“ bei der Desorption, die hier bei $P/P_0 \approx 0,49$ auftritt. Dieser „scheinbare Peak“ ist nicht Teil der BJH-Porengrößenverteilung. Der Grund für das Auftreten des „scheinbaren Peaks“ ist wie folgt: Prinzipiell, wenn P/P_0 abnimmt, wird das kondensierte Adsorbat in den Poren während der Desorption dekondensiert oder verdampft. Bei Proben mit komplexen Poren kann es während der Desorption zu einem starken Abfall der Adsorptionskapazität kommen. Bei Proben unter adsorbierten Stickstoffbedingungen bei 77 K tritt dieser steile Abfall bei der Desorption bei etwa $P/P_0 = 0,42$ auf. Dieser

steile Abfall wird durch den Effekt der Oberflächenspannung verursacht, der von der Adsorptionstemperatur und der Art des Adsorbats abhängen [76].

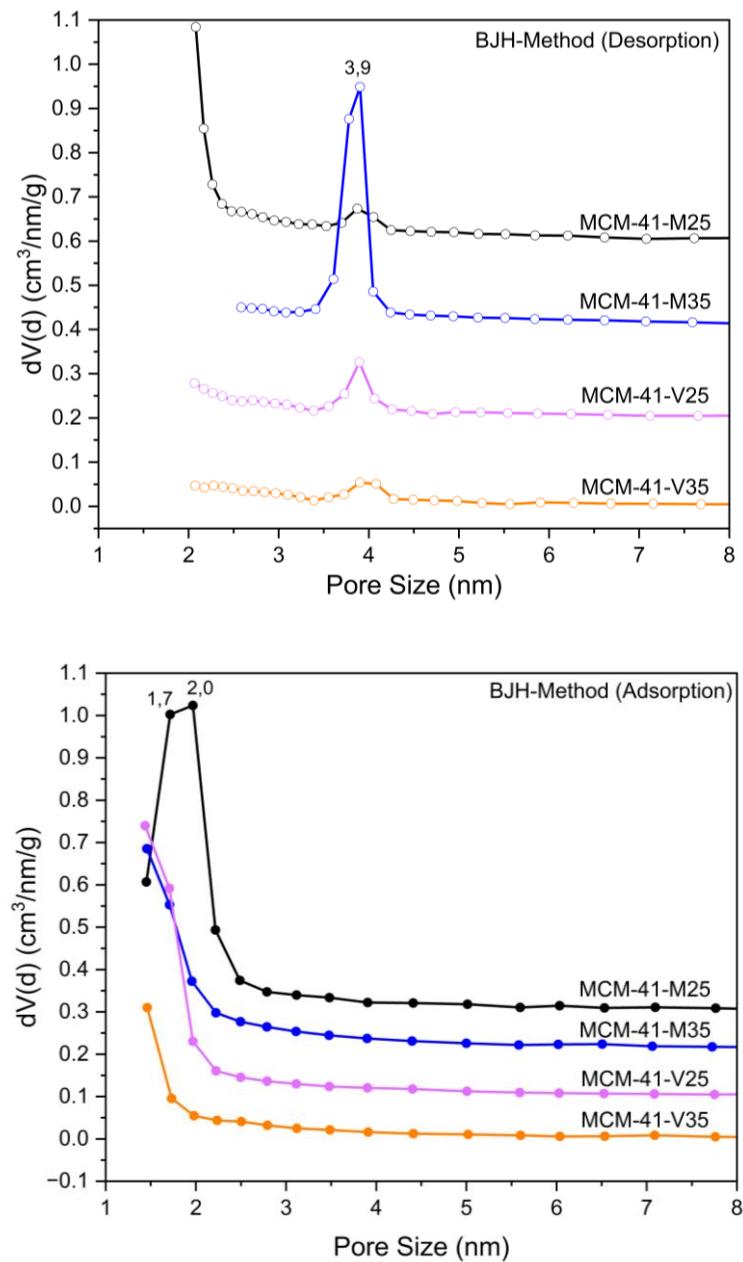


Abb. 4-18: BJH-Porengrößenverteilungen aus dem Desorptionsast (oben) und dem Adsorptionsast (unten) der durch Cokondensation modifizierten MCM-41 (Templat mit Kalzinieren entfernt). Die Kurven sind jeweils um 0,2 bzw. 0,1 $\text{ml g}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ vertikal verschoben.

In Abb. 4-18 (oben) ist ersichtlich, dass der „scheinbare Peak“ für MCM-41-M35 größer ist, was einem relativ größeren Abfall der Adsorptionsmenge in den Isothermen entspricht. Für die Probe MCM-41-V35 gibt es fast keinen „scheinbaren Peak“, da bei den Isothermen fast kein steiler Abfall zu sehen ist.

Um den „scheinbaren Peak“ zu vermeiden, werden die BJH-Porenverteilungen aus dem Adsorptionsast ermittelt. Abb. 4-18 (unten) zeigt, dass die Maxima bei ca. 1,72 nm bis 2,0 nm für MCM-41-M25 beobachtet werden. Für die anderen drei Proben sind die Peaks der BJH-Porengrößenverteilung aber nicht erreichbar, da die Porengrößen schon kleiner als 2 nm sind. Für Mikroporen (Poredurchmesser kleiner als 2 nm) kann die BJH-Methode nicht angewendet werden. Dies liegt daran, dass die Wechselwirkung zwischen benachbarten Porenwänden von Mikroporen sehr stark ist und der adsorbierte verflüssigte Stickstoff nicht als Flüssigkeit mit herkömmlichen thermodynamischen Eigenschaften angesehen werden kann. Die Kelvin-Gleichung kann daher nicht mehr verwendet werden. Die Porengrößenverteilung in Mikroporen wird dann mit dem NLDFT-Modell dargestellt.

Die DFT-Porengrößenverteilungen sind in Abb. 4-19 gezeigt. Die Kurven weisen auf eine teilweise hierarchische Porenstruktur hin, welche drei Arten von Poren enthält: (i) Mikroporen (< 2 nm) bei Probe MCM-41-V35 (ii) kleine Mesoporen (2,5, 2,6 und 2,9 nm) bei den anderen drei Proben und (iii) größere Mesoporen (5,3 nm) bei MCM-41-M35 und MCM-41-V25.

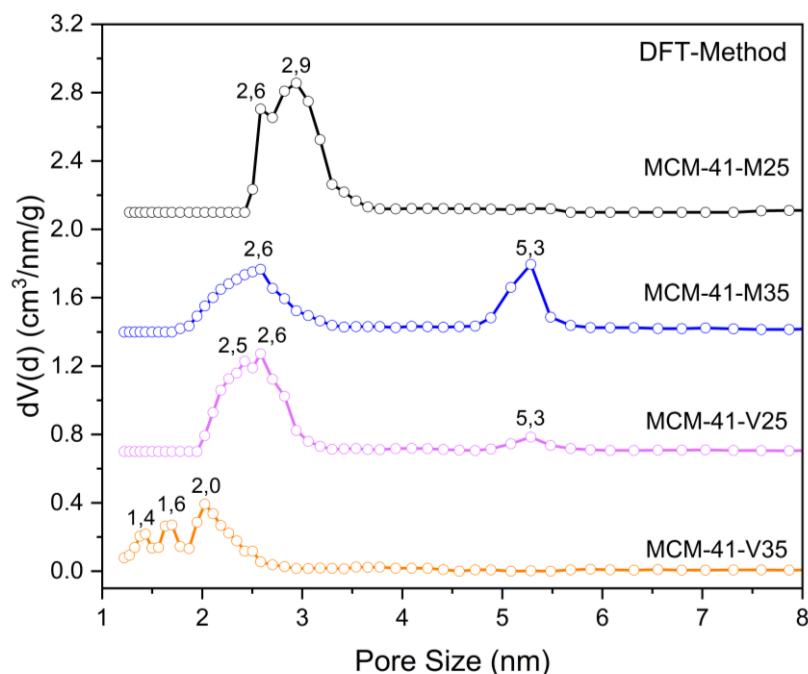


Abb. 4-19: DFT-Porengrößenverteilungen der durch Cokondensation modifizierten MCM-41 (Templat mit Kalzinieren entfernt). Die Kurven sind jeweils um $0,7 \text{ ml g}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ vertikal verschoben.

Die spezifische Oberfläche S_{BET} und das Porenvolumen V_{total} wurden mit der BET-Methode bestimmt. Der relative Druckbereich für das lineare BET-Diagramm ist probenabhängig, wie in Abb. 4-20 (oben) gezeigt, für P/P_0 unterhalb von 0,16. Die beiden Bedingungen für die Linearität des BET-Plots werden mit der Konstante $C > 0$ und dem Korrelationskoeffizienten $R > 0,999$ erfüllt. Aus den BET-Ergebnissen ist ersichtlich, dass die mit TEVS funktionalisierten Proben im Vergleich kleinere Porenvolumina aufweisen als die mit TEMS funktionalisierten Proben. Von diesen weist MCM-41-V35 das kleinste Porenvolumen, die kleinste spezifische Oberfläche und die größte C-Konstante mit einem Wert von 152 auf. Die große C-Konstante beweist auch, dass eine starke Wechselwirkung zwischen dem Adsorbens und dem adsorbierten verflüssigten Stickstoff in Mikroporen besteht.

Um die Mikroporosität zu untersuchen, werden t-Plots erstellt (Abb. 4-20 unten). Damit werden die Mikroporenvolumina V_{mikro} , die Mikroporenoberfläche S_{mikro} und die äußere Oberfläche S_{ext} ermittelt. Die Summe aus S_{mikro} und S_{ext} entspricht genau dem Wert von S_{BET} . Der Anteil des Mikroporenvolumens und der spezifischen Oberfläche wird in Bezug auf das gesamte Porenvolumen bzw. die spezifische Oberfläche bestimmt. Es ist ersichtlich, dass höhere Beladungen mit TEMS oder TEVS einen höheren Volumenanteil und Oberflächenanteil an Mikroporen aufweisen. Darüber hinaus hat auch die Art der Funktionalisierungsgruppe einen relativ großen Einfluss auf den Mikroporenanteil, wobei die Mikroporenvolume mit der TEVS-Gruppe größer sind als mit der TEMS-Gruppe. In Abb. 4-21 fällt auf, dass die Probe MCM-41-V35 das höchste prozentuale Mikrovolumen ($V_{mikro} \%$) mit einem Wert von 56,8 % und die höchste prozentuale Oberfläche von Mikroporen ($S_{mikro} \%$) mit einem Wert von 77,3 % aufweist. Die Daten der Porengrößen, der BET-Ergebnisse und des t-Plots sind in Tab. 4-11 und 4-12 zusammengefasst.

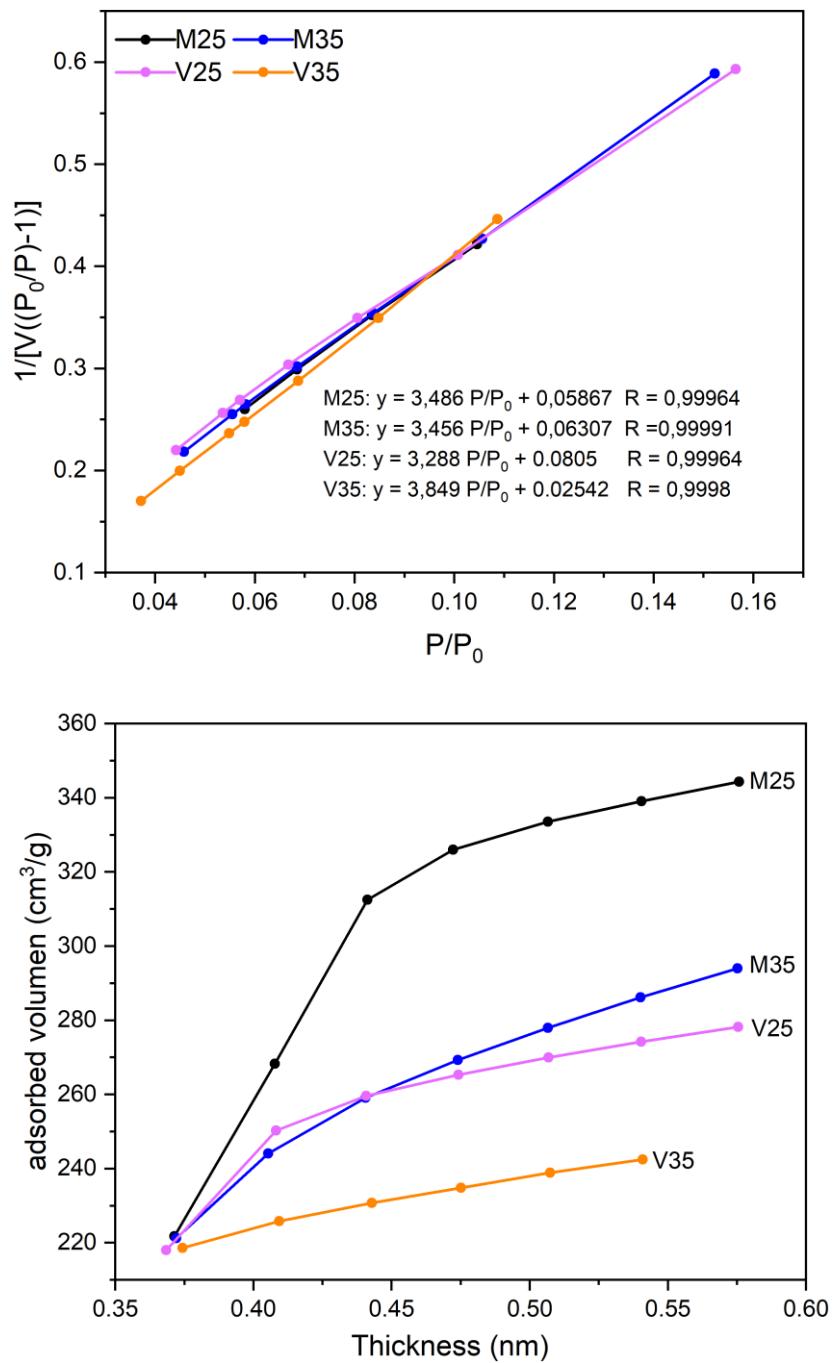


Abb. 4-20: BET-Plot (oben) und t-Plot (unten) der durch Cokondensation modifizierten MCM-41 (Templat durch Kalzinieren entfernt).

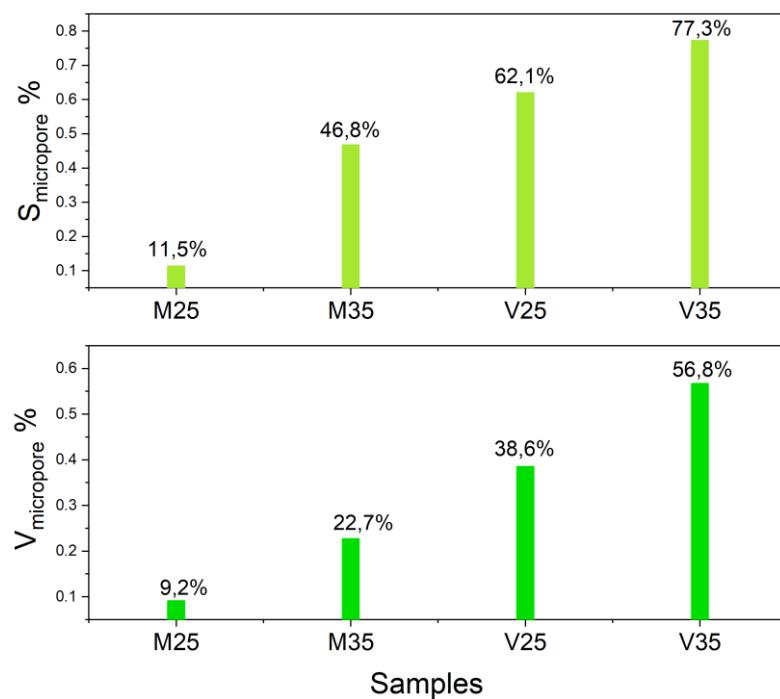


Abb. 4-21: Mikrovolumenanteil (oben) und Mikrooberflächenanteil (unten) der Mikroporen für die durch Cokondensation modifizierten MCM-41 (Templat mit Kalzinieren entfernt).

Tab. 4-11: Ergebnisse der N_2 -Physisorption und BET-Plot für die durch Cokondensation modifizierten MCM-41

| Proben | Porendurchmesser (nm) | | | V_{total} (cm ³ /g) | S_{BET} (m ² /g) | C |
|-------------------|-----------------------|----------------------|------------------|---|--------------------------------------|-----|
| | $d_{\text{BJH, de}}$ | $d_{\text{BJH, ad}}$ | d_{DFT} | | | |
| MCM-41-M25 | | 1,7; 2,0 | 2,6; 2,9 | 0,68 | 982,4 | 60 |
| MCM-41-M35 | 3,9 | - | 2,6; 5,3 | 0,71 | 989,6 | 56 |
| MCM-41-V25 | | - | 2,5; 2,6; 5,3 | 0,56 | 1033,9 | 42 |
| MCM-41-V35 | | - | 1,4; 1,6; 2,0 | 0,47 | 898,9 | 152 |

Tab. 4-12: t-Plot-Ergebnisse (Mikroporenvolumen und Mikroporenoberfläche) für die durch Cokondensation modifizierten MCM-41

| Proben | V_{mikro} (cm ³ /g) | $V_{\text{mikro}} \%$ | S_{mikro} (m ² /g) | S_{external} (m ² /g) | $S_{\text{mikro}} \%$ | $S_{\text{external}} \%$ |
|-------------------|---|-----------------------|--|---|-----------------------|--------------------------|
| MCM-41-M25 | 0,06 | 9,2 | 112,8 | 869,6 | 11,5 | 88,5 |
| MCM-41-M35 | 0,16 | 22,7 | 463,6 | 526,0 | 46,8 | 53,2 |
| MCM-41-V25 | 0,22 | 38,6 | 642,1 | 391,9 | 62,1 | 37,9 |
| MCM-41-V35 | 0,27 | 56,8 | 694,9 | 204,0 | 77,3 | 22,7 |

4.4.4.2 IR/KBr-, ^{13}C -CP/MAS-NMR-, ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren

IR/KBr-Spektren

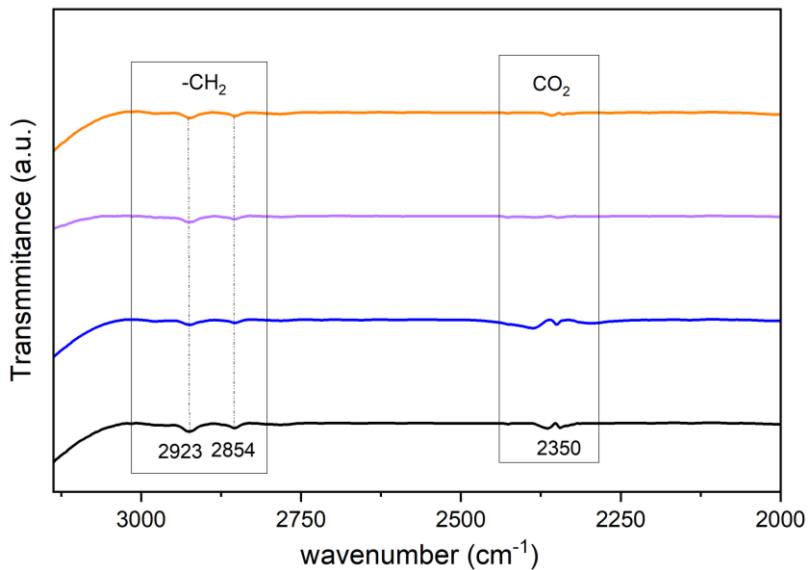
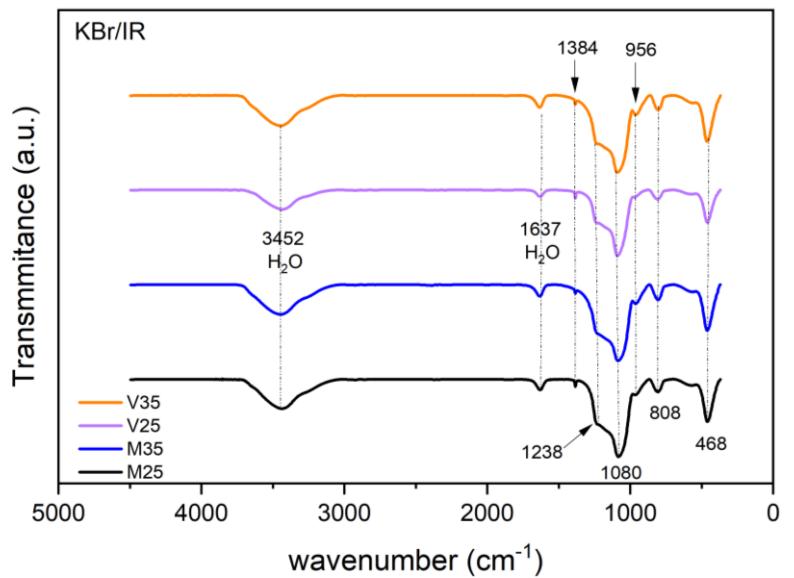


Abb. 4-22: IR/KBr-Spektren für durch Cokondensation modifiziertes MCM-41. Unten: Vergrößerung des Methyl-Bereichs.

Die Zusammensetzung der funktionalisierten Oberfläche wird durch IR/KBr-Spektroskopie charakterisiert (Abb. 4-22). Für alle Proben sind zwei Signale von adsorbiertem Wasser aufgrund der Feuchtigkeitsaufnahme des KBr-Presslings erkennbar. Davon entspricht die breite Bande bei 3452 cm^{-1} der Strettschwingung der

intramolekularen Wasserstoffbindung (OH) und die schmale Bande bei 1637 cm^{-1} der charakteristischen Biegeschwingung von absorbiertem Wasser [70].

Bei niedrigen Wellenzahlen liegt der Bereich von Silica-Gerüstschwingungen. Die Biegeschwingung von Si-O-Si bei 460 cm^{-1} , die symmetrische Streckung von Si-O-Si bei 804 cm^{-1} und die asymmetrische Streckung von Si-O-Si bei 1080 cm^{-1} bzw. 1238 cm^{-1} sind gut zu erkennen. Die Banden bei 956 cm^{-1} entsprechen der Silanolgruppen. Der Peak bei 1384 cm^{-1} stammt sehr wahrscheinlich von der Verunreinigung im KBr-Pressling, es ist ein charakteristischer Peak für Nitrat. Zwischen 2850 und 2980 cm^{-1} zeigen sich sehr schwache Signale von den -CH₂-Gruppen. Es konnte nicht bestätigt werden, ob der -CH₂-Peak von den Proben stammt, da keine Messung des Hintergrunds an einer KBr-Probe durchgeführt wurde. Bei etwa 2350 cm^{-1} erscheint ein weiteres Störsignal, das vom im Lichtweg vorhandenen CO₂ herrührt.

Die IR/KBr-Spektren der durch Cokondensation hergestellten Proben zeigen keine typischen Banden für TEM- oder TEV-Gruppen auf der Silica-Oberfläche. Möglicherweise wurden diese Gruppen bei der Entfernung des Templates durch Kalzinieren verbrannt. Dies kann durch den Vergleich der IR-Spektren mit den Ausgangsmaterialien nachgewiesen werden. Abb. 4-23 zeigt, dass die Ausgangsmaterialien für die Synthese (CTAB, TEOS, TEMS und TEVS) deutliche Methyl- und Methylengruppen, insbesondere typische Si-CH=CH₂ bei 1010 cm^{-1} für TEVS und Si-CH₃ bei 1265 cm^{-1} für TEMS aufweisen, die in Abb. 4-22 (oben) fehlen.

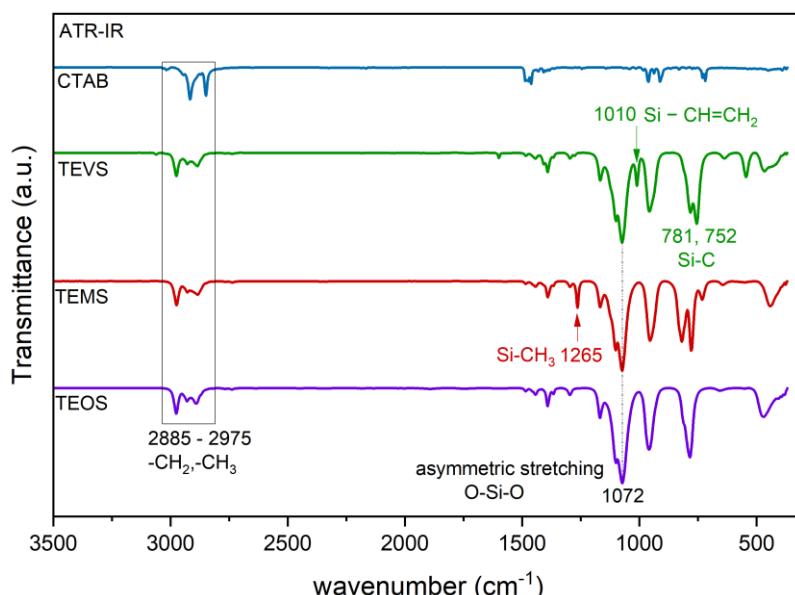


Abb. 4-23: IR/ATR-Spektren für Ausgangsmaterialien bei der Synthese von Silica-Materialien.

²⁹Si-MAS-NMR-Spektren

Die ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren des durch Cokondensation modifizierten MCM-41 sind in Abb. 4-24 (oben) zu sehen. Für MCM-41-V25 und -V35 liegen ein Q³-Peak [(OH)Si(OSi)₃] bei ca. -102 ppm und ein Q⁴-Peak [Si(OSi)₄] bei ca. -111 ppm vor. (Das schwache Q²-Signal bei ca. -91 ppm wird hier nicht berücksichtigt, da es ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis hat.) Für MCM-41-M25 und -M35 dagegen sind zusätzliche Q²-Peaks [(OH)₂Si(OSi)₂] bei ca. -92 ppm eindeutig erkennbar. Die erwartete Si-R (R = -CH₃, -CH=CH₂)-Einheit, die im ²⁹Si-NMR ein T-Signal (zwischen -55 und -65 ppm) zeigen sollte, wurde nicht gefunden.

Das ²⁹Si-MAS-NMR-Ergebnis stimmt mit dem Ergebnis der IR/KBr-Spektren überein. Die erfolglose Cokondensation ist durch die Verbrennung der Alkylgruppen bei der Kalzinierung bedingt. Die Zersetzungstemperatur des Si-C bei der TGA-Messung liegt zwischen 230 °C und 600 °C, während das Kalzinieren bei 550 °C durchgeführt wurde.

²⁹Si-MAS-NMR-Spektren nach Extraktion für Probe MCM-41-V35 werden in Abb. 4-24 (unten) gezeigt. Im Vergleich zu den ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren nach Kalzinieren tauchen neben den Q², Q³ und Q⁴-Peak noch ein Q⁰-Peak bei -71 ppm und ein Q¹-Peak bei -80 ppm auf, die von Si(OH)₄ und (SiO)Si(OH)₃ stammen. Das weist darauf, dass die durch Extraktion behandelten Proben mehr Silanolgruppen als die kalzinierten Proben aufweisen. Jedoch findet sich auch nach Extraktion nicht die erwünschte T-Einheit im ²⁹Si-NMR-Spektrum. Sehr wahrscheinlich wurde die Si-CH₃-Gruppe auch durch Extraktion beschädigt.

Die Anteile der Qⁿ-Peaks wurden durch das Integralverhältnis ermittelt. Die Ergebnisse der Peakanalyse mit Gaußfunktionen ist in Tab. 4-13 zusammengefasst.

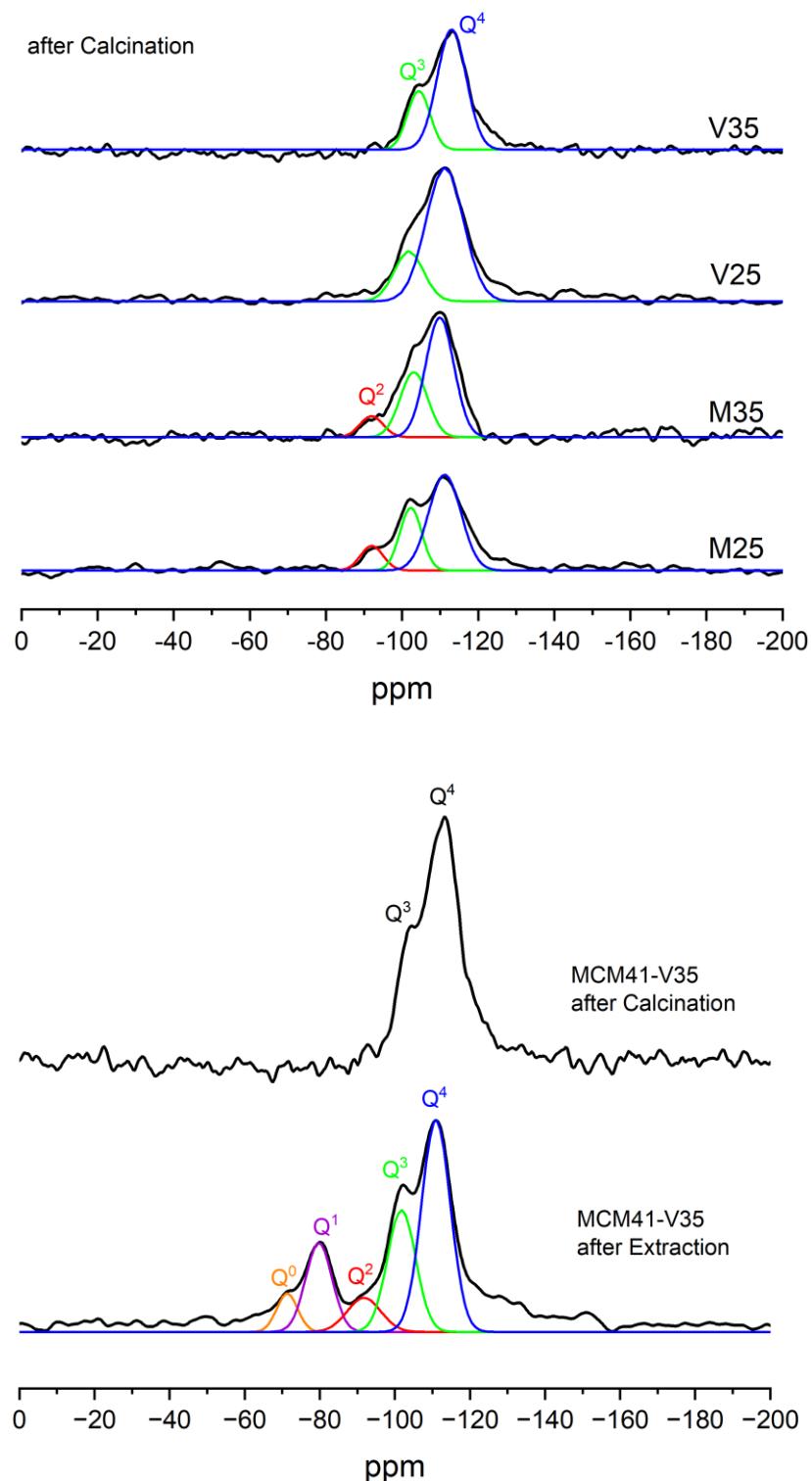


Abb. 4-24: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren bei einer Rotationsfrequenz von 3 kHz für die durch Cokondensation hergestellten MCM-41. Oben: Nach Kalzinieren, unten: Vergleich der mit Kalzinieren und Extraktion hergestellten MCM-41-V35. (Parameter: *Acq. Points* = 2048, *Dwell Time* = 5 μs , *Last Delay* = 50 s, *Scans* = 1368, *Receiver Gain* = 100, 90°-Pulse Length = 2,5 μs).

Tab. 4-13: Gaussian-Peakanalyse für durch Cokondensation modifiziertes MCM-41

| Probe | Peak | Fläche Integral | FWHM (ppm) | Peak Position | Fläche % |
|--------------|----------------|------------------|------------|---------------|----------|
| M25_K | Q ² | 9,5 E5 ± 3,7 E4 | 7 | -92 | 10 |
| | Q ³ | 23,6 E5 ± 3,7 E4 | 6,8 | -102 | 26 |
| | Q ⁴ | 53,1 E5 ± 4,5 E4 | 10 | -111 | 64 |
| M35_K | Q ² | 8,4 E5 ± 4,7 E4 | 7,2 | -92 | 8,6 |
| | Q ³ | 30,6 E5 ± 5,6 E4 | 8,5 | -103 | 31,4 |
| | Q ⁴ | 58,4 E5 ± 5,7 E4 | 8,8 | -109 | 60 |
| V25_K | Q ³ | 25,1 E5 ± 4,3 E4 | 9 | -102 | 22,7 |
| | Q ⁴ | 85,5 E5 ± 4,8 E4 | 11,5 | -111 | 77,3 |
| V35_K | Q ³ | 22,7 E5 ± 4,2 E4 | 7 | -104 | 27,5 |
| | Q ⁴ | 60 E5 ± 4,8 E4 | 9 | -113 | 72,5 |
| V35_E | Q ⁰ | 6,8 E5 ± 2,3 E4 | 6,5 | -71 | 5,8 |
| | Q ¹ | 20 E5 ± 2,6 E4 | 8,3 | -80 | 17 |
| | Q ² | 9,8 E5 ± 2,9 E4 | 10,6 | -92 | 8,3 |
| | Q ³ | 29,5 E5 ± 2,7 E4 | 8,9 | -102 | 24,9 |
| | Q ⁴ | 52 E5 ± 2,7 E4 | 9 | -111 | 44 |

K: Templatentfernung durch Kalzinierung; E: Templatentfernung durch Extraktion

¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren

Um weiter zu bestätigen, dass die Si-CH₃-Gruppen durch die Extraktion zersetzt wurden, sind ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren für MCM-41-V35 vor und nach der Extraktion in Abb. 4-25 dargestellt. Die Peaks 1–6 sind nur vor der Extraktion vorhanden. Sie könnten vom Ausgangsmaterial TEVS, TEOS und CTAB stammen. Durch Simulation der chemischen Verschiebungen von TEVS und CTAB ist ersichtlich, dass die Peaks 1–5 von der -CH₃- oder -CH₂-Gruppe des CTAB und vom Ethoxy stammen könnten (die Peakzuordnung und Simulation der Edukt-Spektren sind in Tab. 4-14 und Abb. 4-26 zu sehen). Anhand der Simulation ist Peak 6 bei etwa 140 ppm charakteristisch für die Vinylgruppe in TEVS. Dies zeigt, dass die TEV-Gruppe vor der Extraktion auf der Silica-Oberfläche kondensiert war. Nach der Extraktion wurde kein Peak gemessen. Die TEV-Gruppe und das Templat CTAB wurden durch Extraktion vollständig entfernt.

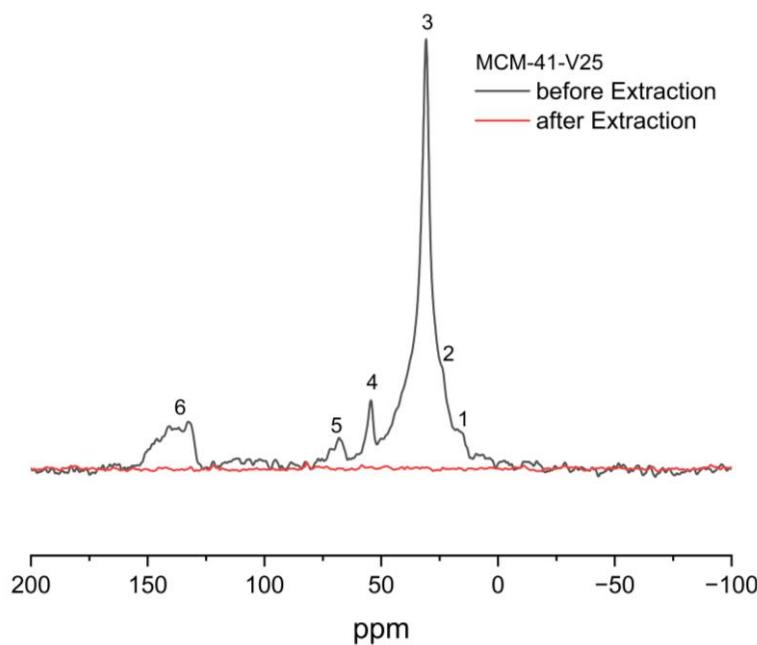


Abb. 4-25: ¹³C-CP/MAS-NMR Spektren bei 10 kHz für die durch Cokondensation modifizierte MCM-41-V35 (Template mit Extraktion entfernt). (Parameter: *Acq. Points* = 4096, *Dwell Time* = 50 μ s, *Last Delay* = 5 s, *Scans* = 4096, *Receiver Gain* = 100, *Contact Time* = 1 ms, *90°-Pulse Length* = 3,5 μ s).

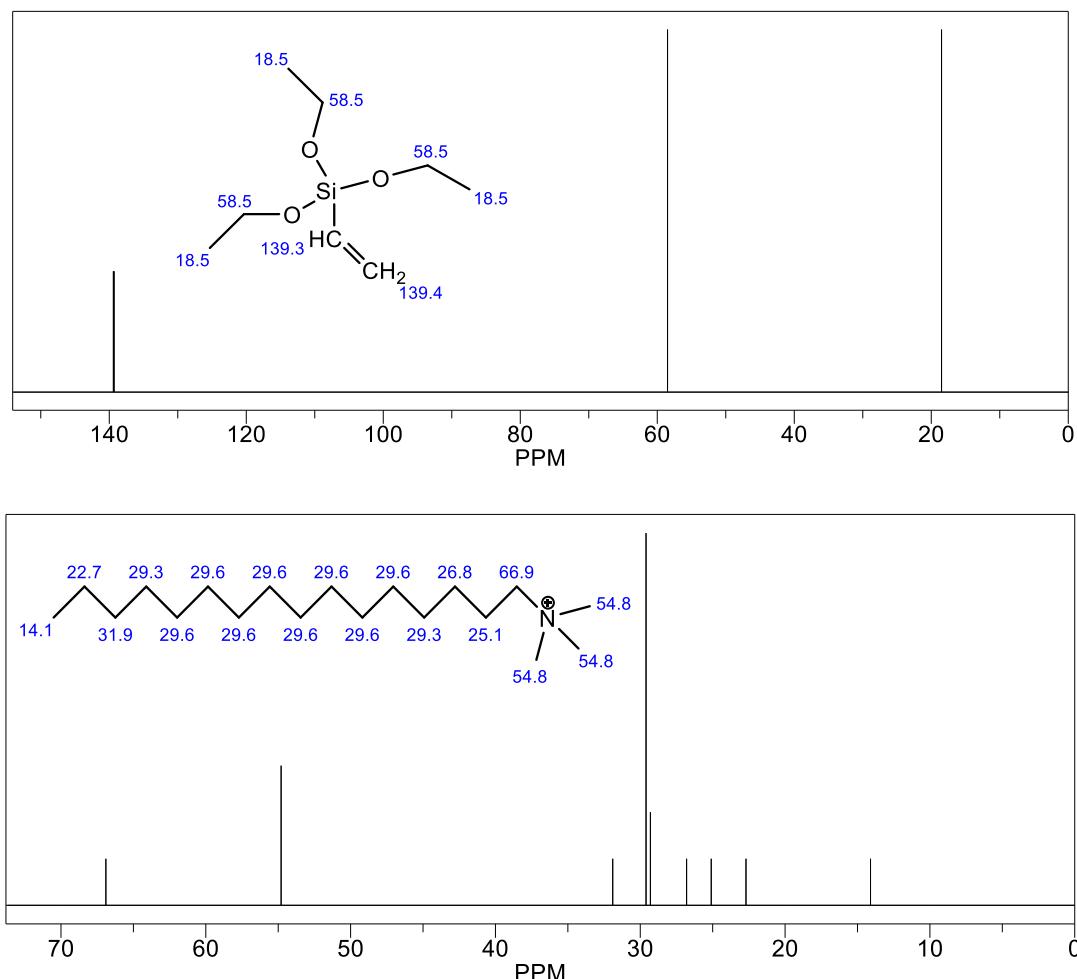


Abb. 4-26: Simulation der ^{13}C -NMR-Spektren für TEVS und CTAB.

Tab. 4-14: ^{13}C -Peakzuordnung für die gemessene Probe MCM-41-35 vor der Extraktion und simulierte chemische Verschiebungen für die Edukte.

| Peak | Chemische Verschiebung (ppm) | Peakzuordnung |
|------|------------------------------|--|
| 1 | 16 | -CH ₃ der Ethoxygruppe |
| 2 | 24 | -CH ₂ der Alkylketten in CTAB |
| 3 | 31 | -CH ₂ der Alkylketten in CTAB |
| 4 | 54,3 | -CH ₃ der Ammoniumgruppe |
| 5 | 68-77 | α -CH ₂ |
| 6 | 128-153 | -CH ₂ und -CH der Vinylgruppe |
| TEVS | 18,5 | -CH ₃ der Ethoxygruppe |
| | 58,5 | -CH ₂ der Ethoxygruppe |
| | 139,3 | -CH ₂ der Vinylgruppe |
| | 139,4 | -CH der Vinylgruppe |
| CTAB | 14,1 | -CH ₃ der Alkylketten in CTAB |
| | 22-32 | -CH ₂ der Alkylketten in CTAB |
| | 54,8 | -CH ₃ der Ammoniumgruppe |
| | 66,9 | α -CH ₂ |

4.4.4.3 XRD

Obwohl die IR-, ^{29}Si - und ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren zeigen, dass die TEM- und TEV-Gruppen nicht erfolgreich an der Silica-Oberfläche verankert wurden, zeigt das Diffraktodiagramm Unterschiede in der Struktur. Im Vergleich zu reinem MCM-41, das eine Gitterkonstante von 4,59 nm hat, liegt die Gitterkonstante von durch Cokondensation modifiziertem MCM-41 zwischen 3 und 3,8 nm.

In Abb. 4-27 kann man sehen, dass die Reflexe 110, 200 und 210 nach der Cokondensation im Vergleich zu reinem MCM-41 verschwunden sind. Peak 100 ist verschoben, wird breiter und die Peakintensität nimmt ab. Die Verringerung der Gitterkonstante und die Verbreiterung der Peaks deuten darauf hin, dass die Struktur nach den Modifikationen amorpher ist. Es könnte sein, dass beim Verbrennen der TEM- oder TEV-Gruppe durch Kalzinierung die Gitterdefekte zurückbleiben, was zu einer Schädigung der Struktur führt.

Darüber hinaus zeigen die XRD-Ergebnisse den Einfluss der Art und Menge der organischen Gruppe auf die Struktur von MCM-41. Eine höhere Beladung mit TEVS oder TEMS führt zu einer kleineren Gitterkonstante. Außerdem weist das mit TEVS hergestellte MCM-41 auch eine kleinere Gitterkonstante auf als das mit TEMS hergestellte MCM-41. Die Gitterkonstanten sind in Tab. 4-15 aufgeführt.

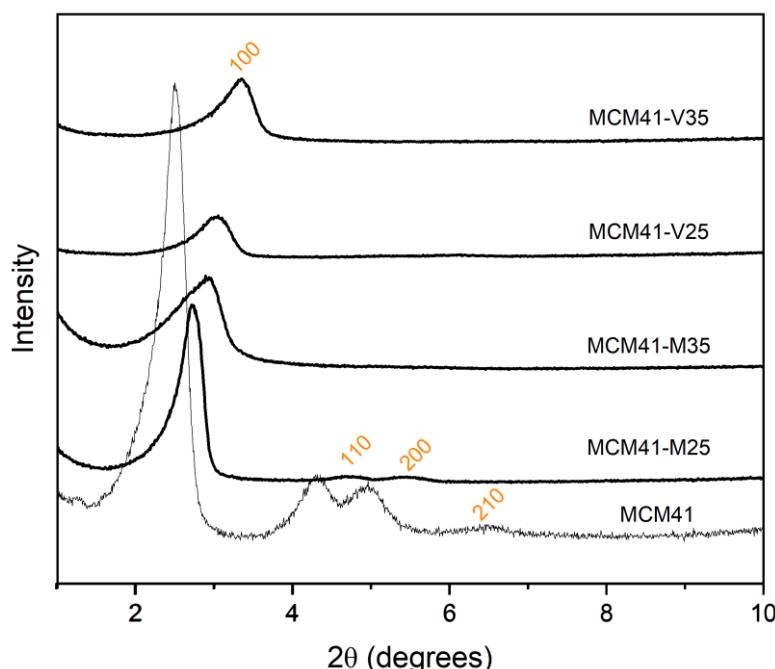


Abb. 4-27: XRD der durch Cokondensation modifiziertes MCM-41.

Tab. 4-15: Gitterkonstante der durch Cokondensation modifizierten MCM-41-Proben

| Probe | 2θ | d_{100} (nm) | a_{100} (nm) |
|-------------------|-----------|----------------|----------------|
| MCM-41 | 2,49 | 3,54 | 4,09 |
| MCM-41-M25 | 2,71 | 3,26 | 3,76 |
| MCM-41-M35 | 2,89 | 3,05 | 3,53 |
| MCM-41-V25 | 3,05 | 2,89 | 3,34 |
| MCM-41-V35 | 3,35 | 2,63 | 3,04 |

Zusammenfassung der Charakterisierung für die durch Cokondensation hergestellten Silica-Materialien

Die Versuche der Cokondensation mit TEMS/TEOS und TEVS/TEOS zur Modifizierung der MCM-41-Silicaoberfläche sind nicht erfolgreich. Mittels IR-, ^{29}Si -NMR- und ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren ist zu sehen, dass die charakteristische Alkyl-Gruppe sowohl durch Kalzinieren als auch durch Extraktion entfernt wird. Das Entfernen der Alkyl-Gruppe führt möglicherweise zu Gitterdefekten, welche in einer kleineren Gitterkonstante im Vergleich zu reinem MCM-41 und einer amorpheren Struktur resultieren. Eine andere mögliche Ursache, der nicht erfolgreichen Modifikation ist, dass in der Kondensationsmischung TEMS bzw. TEVS und TEOS nicht gut miteinander reagieren. Das gebildete Produkt hat einen großen Anteil an Mikroporen und die Porengrößenverteilung ist damit nicht homogen.

5. Wasser in benetzten mesoporösen Silica- und Kohlenstoffmaterialien

5.1 Wasser in unmodifiziertem MCM-41

5.1.1 MCM-41 unter Raumluft ohne Trocknung

Mesoporöse Silica-Materialien, die nicht hydrophobisiert wurden, sind stark hygroskopisch und neigen dazu, schnell Wasser aufzunehmen. Um den Hydratationszustand des unbehandelten (ohne Trocknung) MCM-41 zu untersuchen, wurden ^1H -MAS-NMR-Spektren gemessen.

Das ^1H -NMR-Spektrum von MCM-41 (Abb. 5-1) zeigt verschiedene Protonenspezies. Die Protonenspezies bestehen aus den wasserstoffverbrückten Wassermolekülen und den oberflächengebundenen Silanolgruppen. Die chemischen Verschiebungen der Protonenspezies werden durch die lokale Umgebung der H-Atome bestimmt und im Vergleich zu Literatur zugeordnet [75][77]. Bei 0,8-1,4 ppm werden einzelne isolierte Wassermoleküle gefunden. Oberflächengebundene Silanolgruppen liegen bei etwa 1,9–2,2 ppm. Bei 3,4 ppm liegt physisorbiertes Wasser vor, das über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Silanolgruppen verbunden ist. Die Schulter bei 5 ppm stammt von Wassermolekülen, welche über Wasserstoffbrückenbindungen mit der Silica-Wand Si-O-Si verbunden sind. Der zu tieferem Magnetfeld verschobene breite Peak um 6,5 ppm wird Bulkwasser zugeordnet. Die ^1H -Peaks sind in Tab. 5-1 aufgeführt.

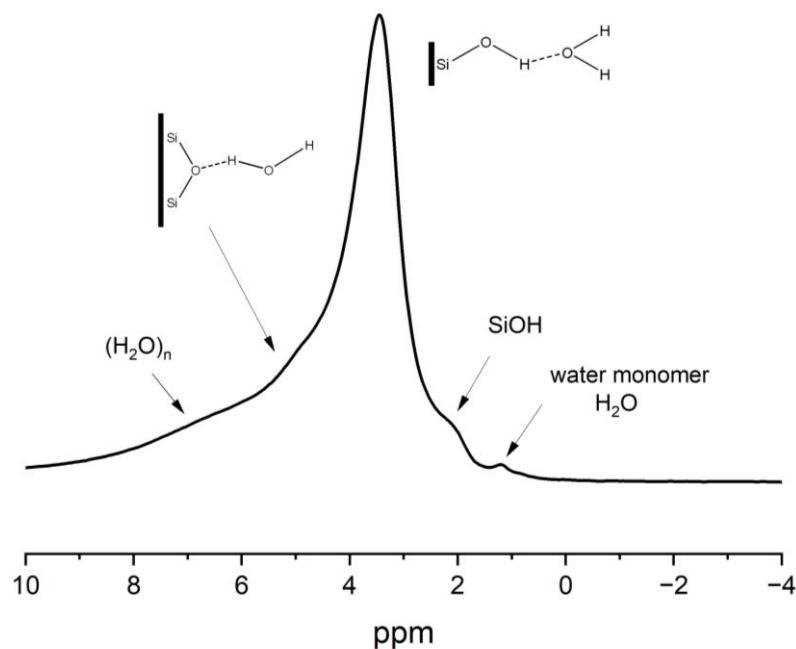


Abb. 5-1: ¹H-MAS-NMR-Spektrum von ungetrocknetem MCM-41 (Charge 1) bei einer Rotationsfrequenz von 7 kHz. (Parameter: *Acq. Points* = 4096, *Dwell Time* = 10 μ s, *Last Delay* = 5 s, *Scans* = 64, *Receiver Gain* = 100, 90° -Pulse Length = 3,2 μ s).

Tab. 5-1: chemische Verschiebung der Protonenspezies in ungetrockneten MCM-41 (Charge 1)

| Peak Position (ppm) | Protonenspezies | Literaturwert (ppm) |
|----------------------------|---------------------------------|---------------------|
| 0,8-1,4 | Wasser Monomer | 0,8-1,5 [75] |
| 1,9-2,2 | Isolierte Silanol | 1,7-1,8 [75] |
| 3,4 | O-gebundenes Wasser mit SiOH | 2,1-2,8 [75] |
| Schulter bei 5 | H-gebundenes Wasser mit Si-O-Si | 5,5 [77] |
| breiter Peak um 6,5 | Bulkwasser | 4,5-5,5 [75] |

5.1.2 Trockenprozess (MCM-41 nach Trocknung)

Um das Verhalten wohldefinierter Mengen an Wasser in den Poren zu untersuchen, muss die Oberfläche in einen wohldefinierten Zustand gebracht werden. Das bedeutet, dass die Probe getrocknet werden muss, bis nur noch Silanolgruppen vorhanden sind.

Zum Trocknen wurde mesoporöses Silica MCM-41 in den Rotor dicht gepackt und anschließend über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Um ein Schmelzen der Kunststoffkappe des Rotors zu vermeiden, wurde der Rotor beim Trocknen ohne Abdeckung im Trockenschrank belassen. Nach dem Trocknen wurde der Rotor langsam abgekühlt, die Kappe aufgesetzt und anschließend die ^1H -MAS-NMR-Messung durchgeführt. Nach der Messung wurde derselbe Rotor noch einmal ohne Kappe bei höherer Temperatur getrocknet. Die Probe wurde so nacheinander bei Temperaturen von 60 °C, 120 °C und 180 °C über Nacht getrocknet.

Die ^1H -MAS-NMR Spektren in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur sind in Abb. 5-2 gezeigt. Die Ergebnisse zeigen den Wasserverlust während des Trockenprozesses. Im Vergleich zur nicht getrockneten Probe, die der Raumluft ausgesetzt war, zeigen die ^1H -NMR-Spektren der getrockneten Proben, dass zuerst, nach Trocknung bei 60 °C, Wassermonomere (H_2O) und bei höheren Temperaturen Wassercluster (H_2O)_n verloren gehen. Das physisorbierte Wasser (Peak P) wurde zu niedrigeren ppm verschoben und deutlich reduziert. Gleichzeitig steigt der Peak der Silanolgruppe (Peak S) stark an. Es könnte sein, dass die Protonen der Si-OH-Gruppen austauschen – und somit bei anderen Frequenzen erscheinen. Wenn kein Wasser für den Austausch mehr vorhanden ist, findet man wieder das Si-OH-Signal an der richtigen Stelle. Bei weiterer Trocknung bei 120 °C und 180 °C wird das physisorbierte Wasser weiter reduziert, aber nicht vollständig entfernt. Das gesamte physisorbierte Wasser kann im Hochvakuum von 10^{-6} mbar entfernt werden [75], was hier nicht verwendet wurde.

Die spektrale Intensität wird in Abhängigkeit von der Temperatur reduziert. Die Intensität bei 60 °C ist relativ gering. Mögliche Abweichungen in der Intensität können durch unterschiedlich gutes Tuning des Probenkopfes bei der Messung bedingt sein.

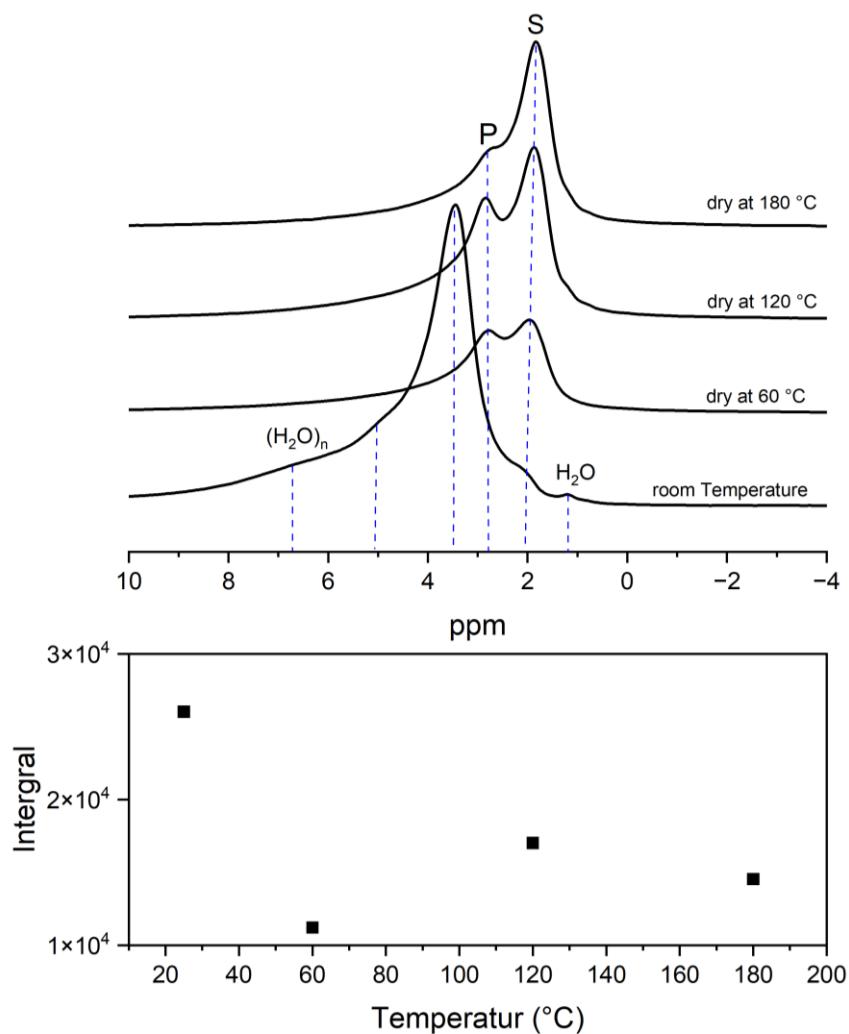


Abb. 5-2: ^1H -MAS-NMR Spektren (bei 7 kHz) und die spektrale Intensität (zwischen -4 ppm und 10 ppm, ohne Seitenbanden (die Seitenbanden sind außerhalb des gezeigten ppm-Bereichs) von MCM-41 (Charge 1) ohne Trocknung und nach Trocknung bei erhöhten Temperaturen.

5.1.3 Benetzung von MCM-41 mit Wasser in Abhängigkeit von der Wassermenge

Das mesoporöse Silica MCM-41 wurde mit Wasser benetzt, um das Wasserverhalten mit der Grenzfläche des MCM-41 zu untersuchen. Basierend auf dem Ergebnis der N_2 -Physisorption wird eine 100 %ige Benetzung als vollständige Füllung des ermittelten Porenvolumens definiert. Das Porenvolumen des MCM-41 beträgt in diesem Experiment $0,8393 \text{ cm}^3/\text{g}$, daher wird die Zugabe von $0,8393 \mu\text{l}$ Wasser pro mg Probe als 100 % Porenfüllung definiert. Mit einer Eppendorf-Mikropipette wurde die definierte Menge an Wasser in den NMR-Rotor gegeben. Anschließend wurde der

Rotor mit einer Kappe verschlossen und mit ^1H -MAS-NMR-Spektren gemessen. Nach der Messung wurde der Rotor sofort wieder geöffnet und eine weitere definierte Wassermenge zugegeben. Auf diese Weise wurden eine Reihe von ^1H -MAS-NMR-Spektren mit Füllfaktoren von 0 Vol.% bis 100 Vol.% erzeugt.

Abb. 5-3 zeigt die Spektren und die spektrale Intensität der mit Wasser benetzten MCM-41-Proben. Bei einem niedrigen Füllfaktor von 0,05 % ist das physisorbierte Wasser (Peak P) zunächst zu einer kleineren chemischen Verschiebung verschoben, was auf ein anfängliches Eindringen des Wassers in die Mesopore hindeutet. Bei einem Füllfaktor von 6 % beginnt man Bulkwasser (Peak B) zu erkennen. Der Peak verstärkt sich bei hohen Füllfaktoren. Wassermonomere (H_2O) und Silanol (Peak S) sind ab einem Füllfaktor von 30 % nicht mehr nachweisbar und das physisorbierte Wasser (Peak P) verschwindet ab einem Füllfaktor von 70 %. Dies bedeutet, dass die Mesoporen bei einem Füllfaktor von 70 % vollständig mit Wasser gefüllt sind. Der hier verwendete Füllfaktor entspricht nicht dem tatsächlichen Grad der Porenfüllung, da die Proben nicht vollständig trocken waren und die Fehler bei der Berechnung des Porenvolumens und beim Abmessen der zugesetzten Wassermengen relativ groß sind. Die Abb. 5-3 unten zeigt, dass die spektrale Intensität zuerst nur langsam und dann mit zunehmendem Wassergehalt linear zunimmt, wobei zu beachten ist, dass die zugesetzten Wassermengen besonders bei kleinen Volumina stark fehlerbehaftet sind.

Mit zunehmender Benetzung ändert sich die chemische Verschiebung. Der Bulkwasser-Peak wird zu kleinen ppm verschoben und der Peak des physisorbierten Wassers wird zu großen ppm verschoben. Dies deutet auf einen Austausch zwischen dem Bulkwasser und dem physisorbierten Wasser hin.

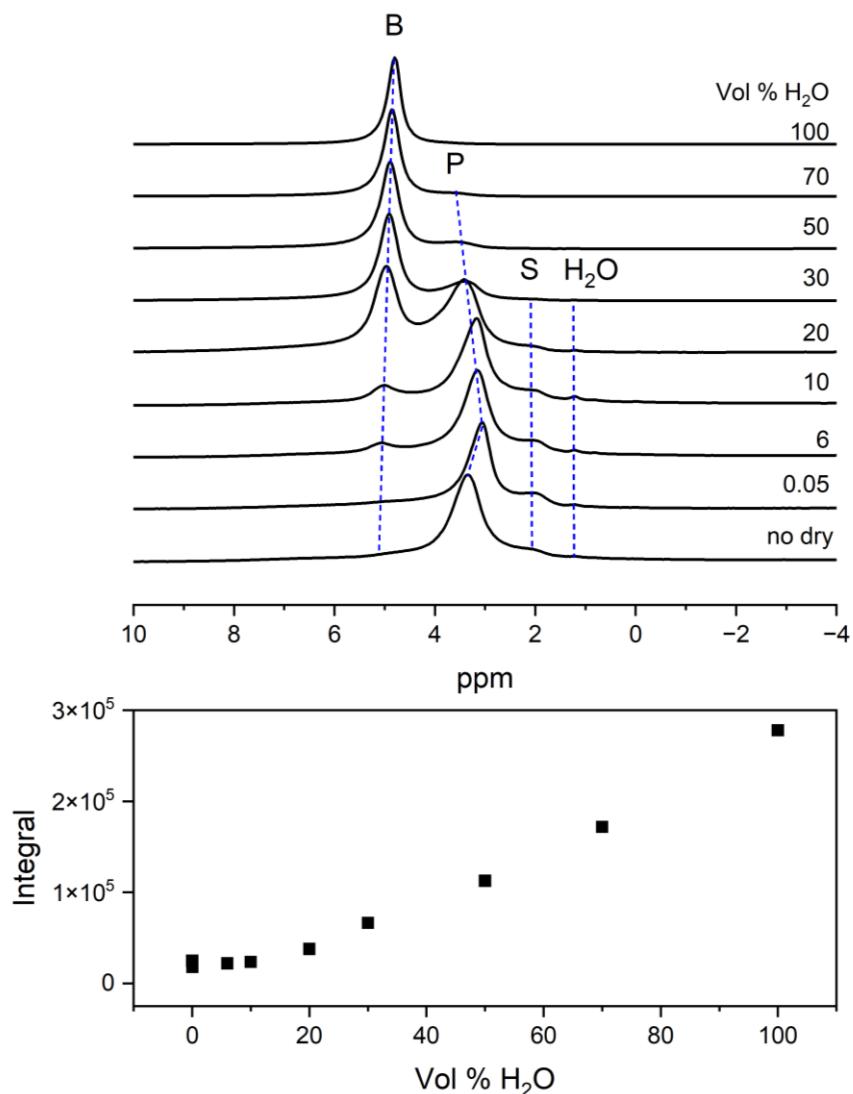


Abb. 5-3: ^1H -MAS-NMR Spektren (bei 3 kHz) und die spektrale Intensität (zwischen -10 ppm und 18 ppm, einschließlich Seitenbanden) von Wasser in MCM-41 (Charge 1) in Abhängigkeit von der Wassermenge. Jedes Spektrum wird auf eigenes Maximum normalisiert.

5.1.4 Benetzung von MCM-41 mit Wasser in Abhängigkeit von der Zeit

Um den Diffusionsprozess des Wassers in MCM-41 bis zum Gleichgewicht zu veranschaulichen, wurde die getrocknete MCM-41-Probe mit Wasser versetzt und das ^1H -MAS-NMR-Spektrum als Funktion der Zeit beobachtet.

In der Referenz [75] wurde die benetzte Probe nach der ^1H -NMR-Messung wieder getrocknet, dann weiter mit der nächsten Wassermenge benetzt. Dieser Trocken-Benetzung-Zyklus wird keinen irreversiblen Einfluss auf die Porenstruktur aufweisen.

In dieser Arbeit wird dieser Zyklus nicht wiederholt, sondern es wurden zwei Rotoren mit MCM-41 vorbereitet, die für Messungen mit Füllfaktoren von 6 % und 20 % dienten. ^1H -MAS-NMR-Spektren wurden in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen.

Die Diffusionsprozesse von 6 Vol.% H_2O in MCM-41 sind in Abb. 5-4 (links) zu beobachten. Ausgehend vom trockenen Zustand des mesoporösen Silica MCM-41 (getrocknet bei 180 °C), das nur eine Silanolgruppe (bei 1,8 ppm) und physisorbiertes Wasser (bei 3,1 ppm) aufweist, wird unmittelbar nach Zugabe von 6 Vol.% H_2O ein Spektrum erhalten, in dem das physisorbierte Wasser unter einem breiten Signal nicht nachweisbar ist und der Wassercluster (bei 5 ppm) auftritt. Nach 15 Minuten verschiebt sich der Peak der Wassercluster auf etwa 4,3 ppm. Das physisorbierte Wasser tritt wieder als großer Peak auf und das Signal der Silanolgruppe wurde reduziert. Mit der Zeit nimmt das Signal von physisorbiertem Wasser zu und das der Silanolgruppe ab. Die Gesamtintensität (siehe Abb. 5-5, links für 6 Vol.% H_2O) nimmt mit der Zeit zu, da das Wasser erst allmählich in den Messbereich der Spule eindringt. Nach 60 Minuten bleibt die Intensität nahezu konstant. Nach 3 Tagen nimmt die Intensität leicht ab. Im ^1H -NMR-Spektrum ist zu erkennen, dass der Peak des Bulkwassers reduziert wurde. Das Bulkwasser ist vermutlich nach langer Zeit verdunstet.

Die Diffusionsprozesse von 20 Vol.% H_2O in MCM-41 sind in Abb. 5-4 (rechts) zu beobachten. Diesmal wurde von einer nicht getrockneten Probe des mesoporösen Silicas MCM-41 ausgegangen. Wenn 20 Vol.% H_2O zu MCM-41 gegeben wurde, tritt das Bulkwasser im ersten gemessenen Spektrum nach 5 Minuten auf. Die Spektren entwickelten sich dann im Laufe der Zeit ähnlich wie bei 6 Vol.%, allerdings mit einem stärkeren Peak des Bulkwassers, wobei das Wassermonomer bei 1,2 ppm, das physisorbierte Wasser bei 3,7 ppm und das Bulkwasser bei 5 ppm liegen. Die Gesamtintensität bleibt nach 35 Minuten nahezu konstant (siehe Abb. 5-5, rechts für 20 Vol.% H_2O). Der Gleichgewichtszustand wird im Vergleich zu 6 Vol.% H_2O schneller erreicht. Nach etwa 150 Minuten beginnt die Intensität abzusinken.

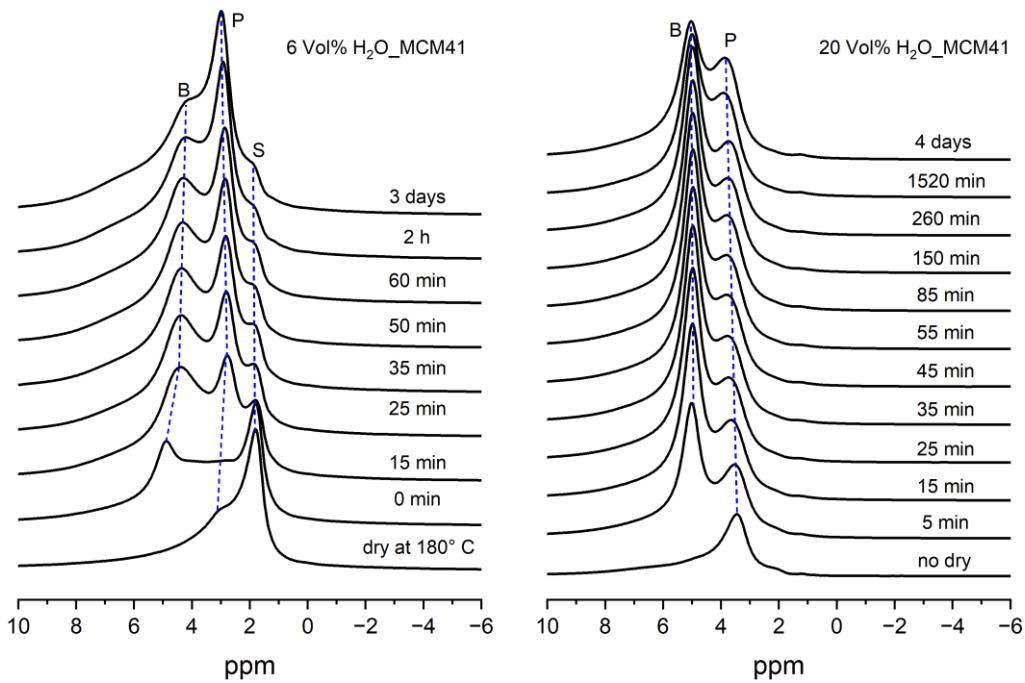


Abb. 5-4: ^1H -MAS-NMR Spektren (7 kHz) von Wasser in MCM-41 (Charge 1) in Abhängigkeit von der Zeit. Jedes Spektrum wird auf das eigene Maximum normalisiert. Links: mit 6 % Füllfaktor; rechts: mit 20 % Füllfaktor. (Peak B: Bulkwasser; Peak P: physisorbiertes Wasser; Peak S: Silanol).

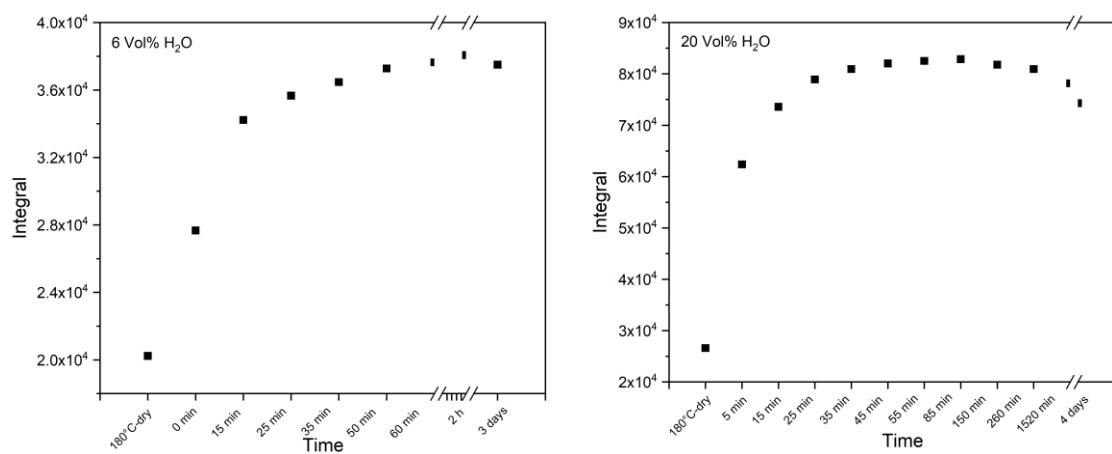


Abb. 5-5: Integral (zwischen -2 ppm und 12 ppm, ohne Seitenbanden) der ^1H -MAS-NMR-Spektren (7 kHz) von Wasser in MCM-41 (Charge 1) in Abhängigkeit von der Zeit. Links: mit 6 % Füllfaktor; rechts: mit 20 % Füllfaktor.

Zusammenfassung

Die gezeigten ^1H -MAS-NMR-Spektren von MCM-41 zeigen, dass in den Mesoporen von Silica verschiedene Protonenspezies existieren, die durch ihre chemischen Verschiebungen charakterisiert werden. Es können Wassermonomer, Bulkwasser und auf der Silicaoberfläche physisorbiertes Wasser identifiziert werden. Das Wassermonomer und das Bulkwasser können bei 60 °C entfernt werden. Das physisorbierte Wasser wird mit zunehmender Temperatur teilweise entfernt, Reste an Wasser verblieben aber immer noch bis zu 180 °C. Durch Füllen der Mesoporen mit unterschiedlichen Wassermengen lässt sich erkennen, dass bei 70 Vol.% H_2O die Silicaoberfläche vollständig mit Wasser bedeckt ist. Der dynamische Füllprozess von Wasser in Poren kann durch die Änderung der ^1H -NMR-Spektren im Verlauf der Zeit veranschaulicht werden. Je mehr Wasser im MCM-41 eingefüllt ist, desto schneller dringt das Wasser in die Probe ein. Es dauert 60 Minuten für MCM-41 bei Zugabe von 6 Vol.% H_2O und 35 Minuten bei Zugabe von 20 Vol.% H_2O bis das Wasser gleichmäßig in der Probe verteilt ist. Nach einer langen Zeit scheint das Bulkwasser zu verdunsten. Qualitativ sind diese Ergebnisse in sehr guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Bunkowsky und Mitarbeitern [77].

5.2 Wasser in hydrophob modifiziertem MCM-41

Als Beispiel für ein hydrophobisiertes Silica wurde TMCS-modifiziertes MCM-41 (Probenbezeichnung M-MCM-41) ausgewählt. Um den Einfluss der Oberflächenhydrophobie auf das Wasserverhalten zu untersuchen, wird das modifizierte mesoporöse Silica M-MCM-41 mit Wasser gefüllt und mittels ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Basierend auf dem Ergebnis der N_2 -Physisorption beträgt das Porenvolumen von M-MCM-41 0,69 cm^3/g , daher wird die Zugabe von 0,69 μL Wasser pro mg Probe als 100 % Porenfüllung definiert. Vor dem Benetzen wurde das M-MCM-41 getrocknet.

5.2.1 M-MCM-41 ohne Trocknung

Das bei Raumtemperatur (ohne Trocknen) gemessene ^1H -MAS-NMR Spektrum zeigt zwei deutliche Peaks bei -0,1 ppm und 3,0 ppm, die von der mit der Silicaoberfläche verbundenen Methylgruppe bzw. physisorbiertem Wasser stammen (Abb. 5-6). Der Peak bei 3 ppm zeigt links eine breite Schulter, ähnlich wie im Fall von MCM-41 (Abb. 5.1).

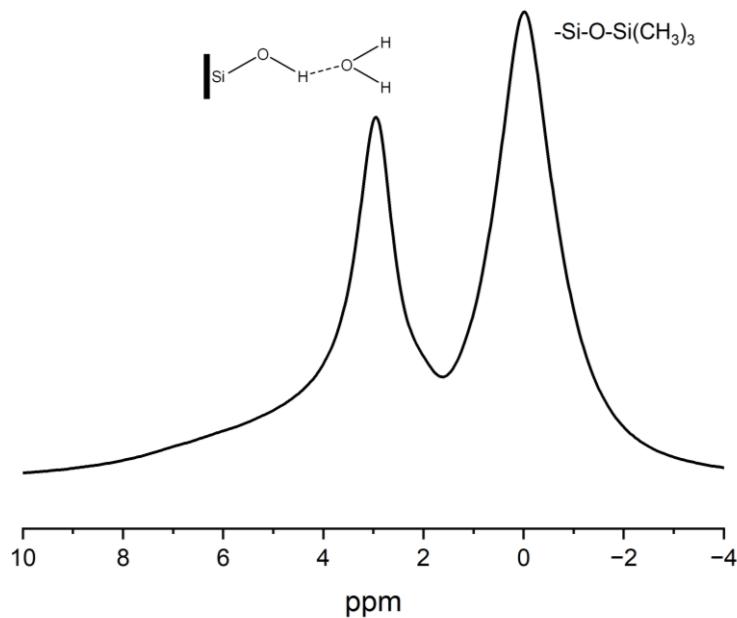


Abb. 5-6: ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie bei 7 kHz für ungetrocknetes M-MCM-41.
(Parameter: Acq. Points = 4096, Dwell Time = 10 μs , Last Delay = 5 s, Scans = 64, Receiver Gain = 100, 90°-Pulse Length = 3,2 μs).

5.2.2 Trockenprozess (M-MCM-41 nach Trocknung)

M-MCM-41 wurde wie MCM-41 bei erhöhten Temperaturen getrocknet und mit ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht (Abb. 5-7). Nach dem Trocknen bei 60 °C verschiebt sich das physisorbierte Wasser (Peak P) von 3,0 ppm auf 2,8 ppm und die Intensität nimmt stark ab. Gleichzeitig tritt die Silanolgruppe (Peak S) in Erscheinung. Offenbar wurden nicht alle Silanolgruppen funktionalisiert. Das physisorbierte Wasser war bei 120 °C nicht mehr nachweisbar. Während die Trocknung von MCM-41 zeigte, dass das physisorbierte Wasser selbst bei 180 °C nicht vollständig entfernt wird, wird das physisorbierte Wasser in M-MCM-41 schon bei 120 °C vollständig entfernt. Dies zeigt, dass das sorbierte Wasser von der hydrophoben Silica-Oberfläche leichter entfernt werden kann als von der hydrophilen Silica-Oberfläche. Aufgrund des Wasserverlustes während des Trocknungsprozesses nimmt die Gesamtintensität des Spektrums mit steigender Temperatur ab. Der Methylpeak bei 0 ppm (Peak M) verändert sich während des Trocknens nicht.

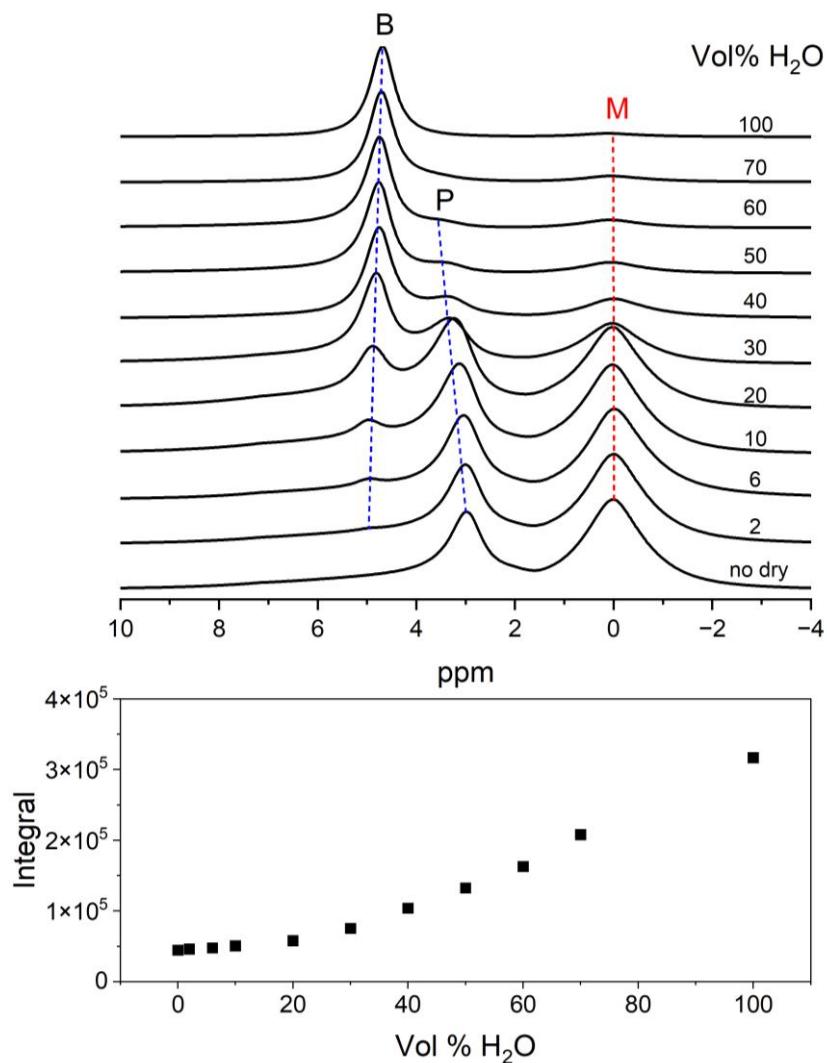


Abb. 5-7: ^1H -MAS-NMR-Spektren und die spektrale Intensität (zwischen -4 ppm und 10 ppm, ohne Seitenbanden) von M-MCM-41 bei 7 kHz bei erhöhter Temperatur.

5.2.3 Benetzung von M-MCM-41 mit Wasser in Abhängigkeit von der Wassermenge

Das M-MCM-41 wurde mit unterschiedlichen Mengen an Wasser benetzt, um das Wasserverhalten auf der hydrophoben Oberfläche des M-MCM-41 zu untersuchen.

Es ist in Abb. 5-8 erkennbar, dass nach der Benetzung mit 6 Vol.% H₂O das Bulkwasser bei 5 ppm deutlich sichtbar wird. Bei der Benetzung mit 30 Vol.% H₂O tritt ein "Wendepunkt" auf, an dem der Peak von Bulkwasser (Peak B) stärker wird als der Peak von physisorbierten Wasser (Peak P) und die relative Intensität des Methylsignals (Peak M) stark abnimmt. Die absolute Intensität des Methylsignals bleibt gleich, das scheinbare Verschwinden ist durch die Normierung der Spektren auf das jeweilige Maximum bedingt. Bei weiteren Füllungen bis zu 60 Vol.% verschwindet das

physisorbierte Wasser. Mit zunehmender Wassermenge zeigt die spektrale Intensität zuerst einen langsamen und ab 30 Vol.% einen schnelleren linearen Anstieg, analog zu MCM-41.

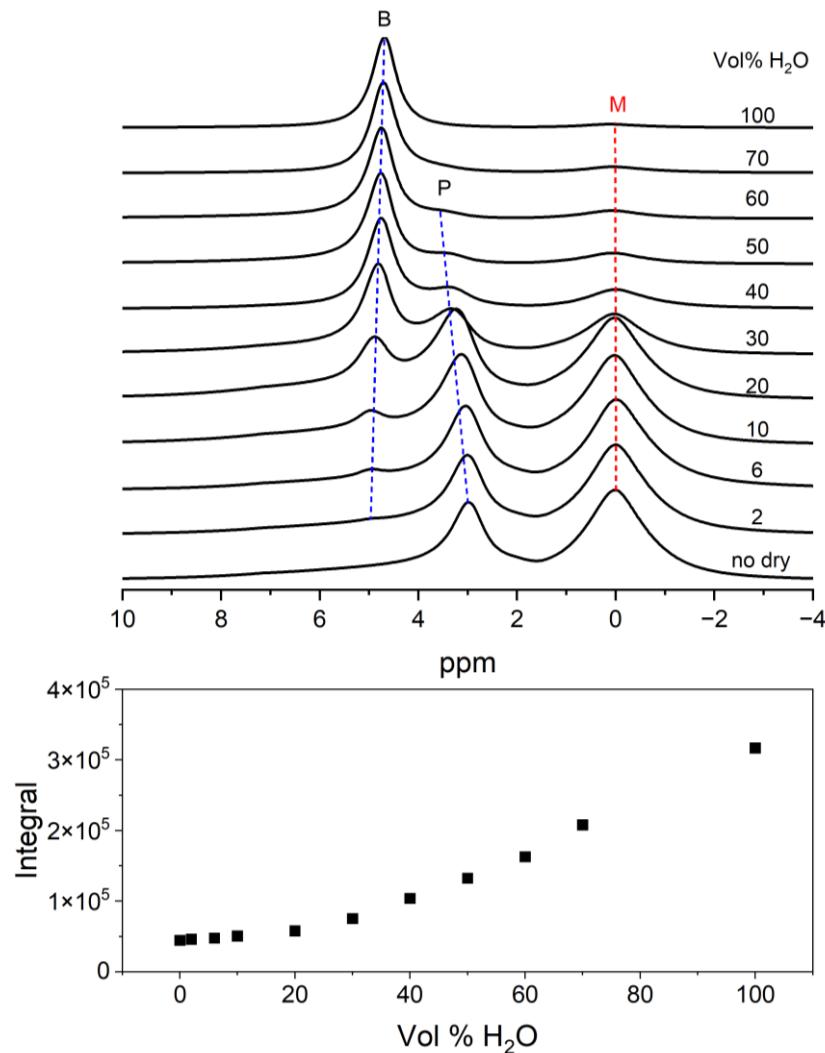


Abb. 5-8: ^1H -MAS-NMR-Spektren (bei 7 kHz) und die spektrale Intensität (zwischen -4 ppm und 10 ppm, ohne Seitenbanden) von Wasser in M-MCM-41 in Abhängigkeit von der Wassermenge. Jedes Spektrum wird auf eigenes Maximum normalisiert.

5.2.4 Benetzung von M-MCM-41 mit Wasser in Abhängigkeit von der Zeit

Abb. 5-9 zeigt die ^1H -MAS-NMR-Spektren von Wasser in M-MCM-41 in Abhängigkeit von der Zeit. Drei NMR-Rotoren mit M-MCM-41 wurden mit 2 Vol.-%, 6 Vol.-% bzw. 20 Vol.-% H_2O benetzt. Vor dem Benetzen wurden die Proben jeweils bei 180 °C getrocknet, wobei sich kleine Unterschiede im ^1H -NMR zeigten.

Bei der Probe mit 2 Vol.-% H₂O tritt das Bulkwasser (Peak B) nach der Benetzung bei der ersten Messung nach 5 min auf und verschwindet dann. Nach 15 min ist die Gesamtintensität konstant und das Wasser ist gleichmäßig in der Probe verteilt (Abb. 5-10). Bei der Probe mit 6 Vol.-% H₂O tritt das Bulkwasser unmittelbar nach der Benetzung auf und wurde dann mit der Zeit allmählich schwächer. Nach 15 min bleibt die Gesamtintensität konstant und ein Gleichgewicht ist erreicht. Einen Tag später ist das Bulkwasser weg. Bei der Probe mit 20 Vol.-% H₂O dominiert der Peak des Bulkwassers, der mit der Zeit allmählich schwächer wurde. Nach 3 Stunden ist das Bulkwasser immer noch sehr stark.

Während des Diffusionsprozesses für die drei verschiedenen Füllfaktoren wurde das Bulkwasser zu kleineren ppm und die anderen Peaks zu größeren ppm verschoben. Dies deutet auf Austauschprozesse zwischen den unterschiedlichen Wasserreservoirn hin. Dass aber, analog zu MCM-41, bei mittleren Füllfaktoren die Peaks von physisorbiertem Wasser und von Bulkwasser koexistieren, lässt Rückschlüsse auf den Füllmechanismus zu. Die Porenfüllung in MCM-41 erfolgt aufgrund seines kleinen Porendurchmessers (3,8 nm) durch Porenkondensation [77]. Zu Beginn werden die Porenoberflächen zunächst nur benetzt, gefolgt von einer Koexistenz gefüllter Poren mit benetzten Poren, wodurch die unterschiedlichen Wasserpeaks entstehen. Bei weiterer Füllung können die Poren vollständig aufgefüllt werden. Die Schwächung und das Verschwinden des Bulkwassers in der Probe, die mit 2 Vol.-% und 6 Vol.-% H₂O benetzt ist, deuten darauf hin, dass sich das Bulkwasser im Laufe der Zeit auf der Oberfläche verteilt. Wenn mehr Wasser fließt, wächst die Porenkondensation axial [77] und nur das Signal des Bulkwassers tritt in Erscheinung.

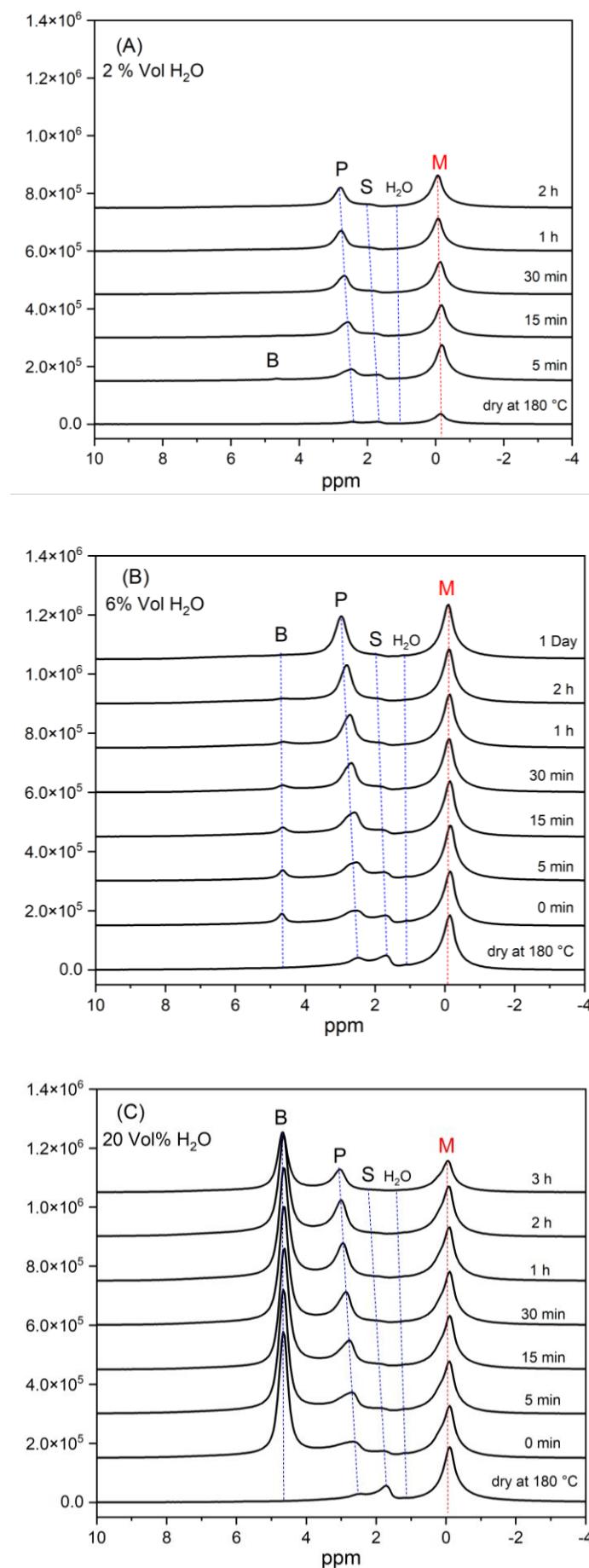


Abb. 5-9:

^1H -MAS-NMR-Spektren (7 kHz) von Wasser in M-MCM-41 in Abhängigkeit von der Zeit.

(A) Füllfaktor von 2 %,
 (B) Füllfaktor von 6 %
 und (C) Füllfaktor von 20 %.

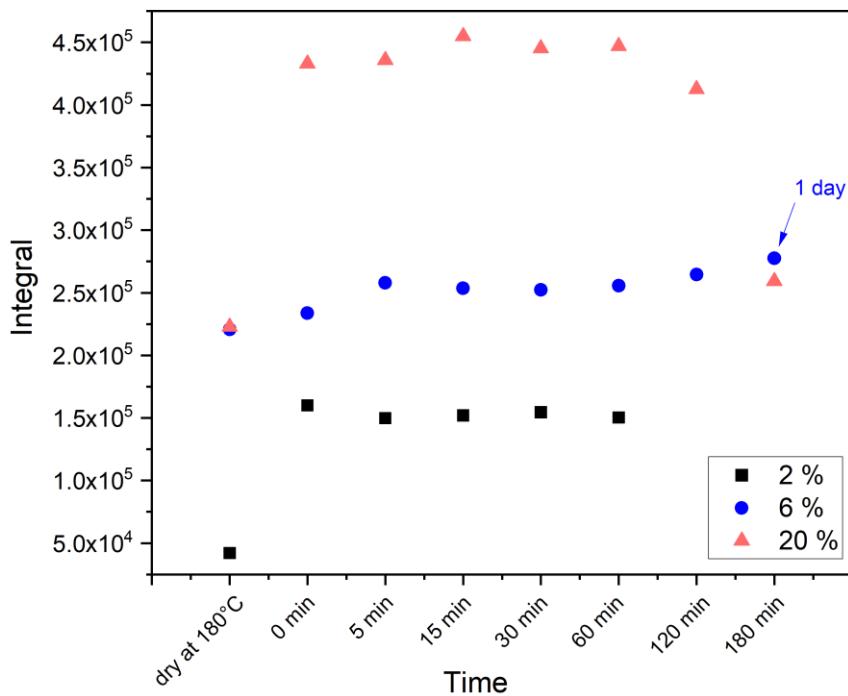


Abb. 5-10: Die spektrale Intensität der ^1H -NMR-Spektren (zwischen -4 ppm und 6 ppm, ohne Seitenbanden) von Wasser in M-MCM-41 in Abhängigkeit von der Zeit.

Zusammenfassung

Im natürlichen Zustand (ohne Trocknung) wurden nur physisorbiertes Wasser und das Signal der Methylgruppe im modifizierten Silica M-MCM-41 gefunden. Aufgrund der Hydrophobie der Silicaoberfläche ist das physisorbierte Wasser durch Trocknung (bei 120 °C) leichter zu entfernen als das in hydrophilen Poren (bei 180 °C noch Wasser vorhanden). Mit zunehmendem Füllfaktor nimmt das Signal des Bulkwassers zu und bleibt dann im Gleichgewicht bestehen. Der dynamische Prozess der Porenfüllung lässt sich direkt durch die Änderung der chemischen Verschiebung und die zeitliche Änderung des Peaks veranschaulichen.

5.3 Wasser in SBA-15

Da der Füllmechanismus in Mesoporen mit der Porengröße zusammenhängt, wird hier wie bereits früher von Grünberg et al. [77] auch die Benetzung in SBA-15 untersucht. SBA-15 hat mit einem BJH-Porendurchmesser von 11 nm einen größeren Porendurchmesser als MCM-41. Die N_2 -Physisorption und die daraus ermittelten Parameter sind in Abb. 5-11 und Tab. 5-2 zu sehen. Die spezifische Oberfläche beträgt 540 m^2/g und das Porenvolumen 1,387 cm^3/g . Die C-Konstante beträgt 475,8, was auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen N_2 und Silicaoberfläche hinweist.

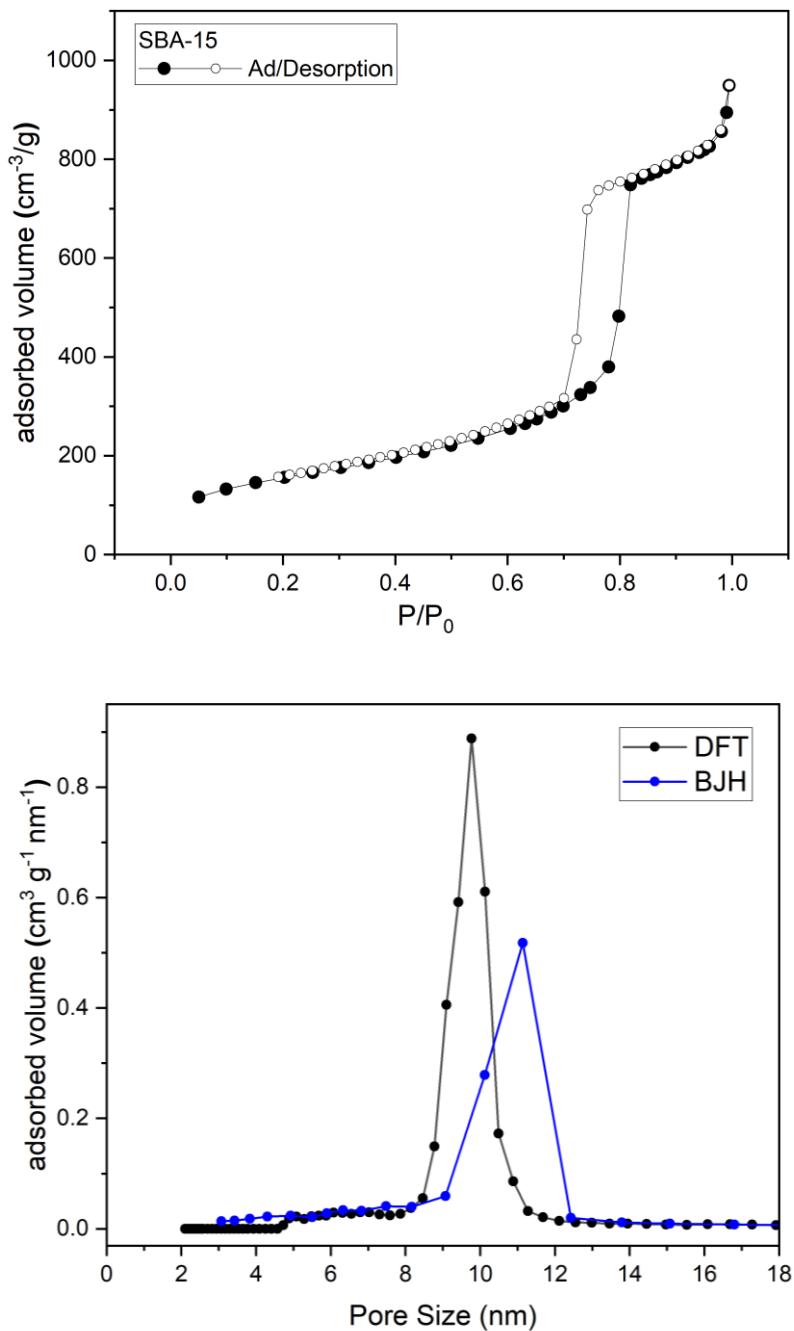


Abb. 5-11: N₂-Physisorption (oben) und Porengrößenverteilung (unten) von SBA-15.

Tab. 5-2: Ergebnisse der N₂-Physisorption von SBA-15.

| Probe | d _{BJH} nm | d _{DFT} nm | BET-Oberfläche m ² /g | Porenvolumen cm ³ /g | C |
|---------------|------------------------|------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-------|
| SBA-15 | 11 | 9,7 | 540 | 1,387 | 475,8 |

Die ^1H -MAS-NMR-Spektren des mit unterschiedlichen Wassermengen benetzten SBA-15 sind in Abb. 5-12 dargestellt.

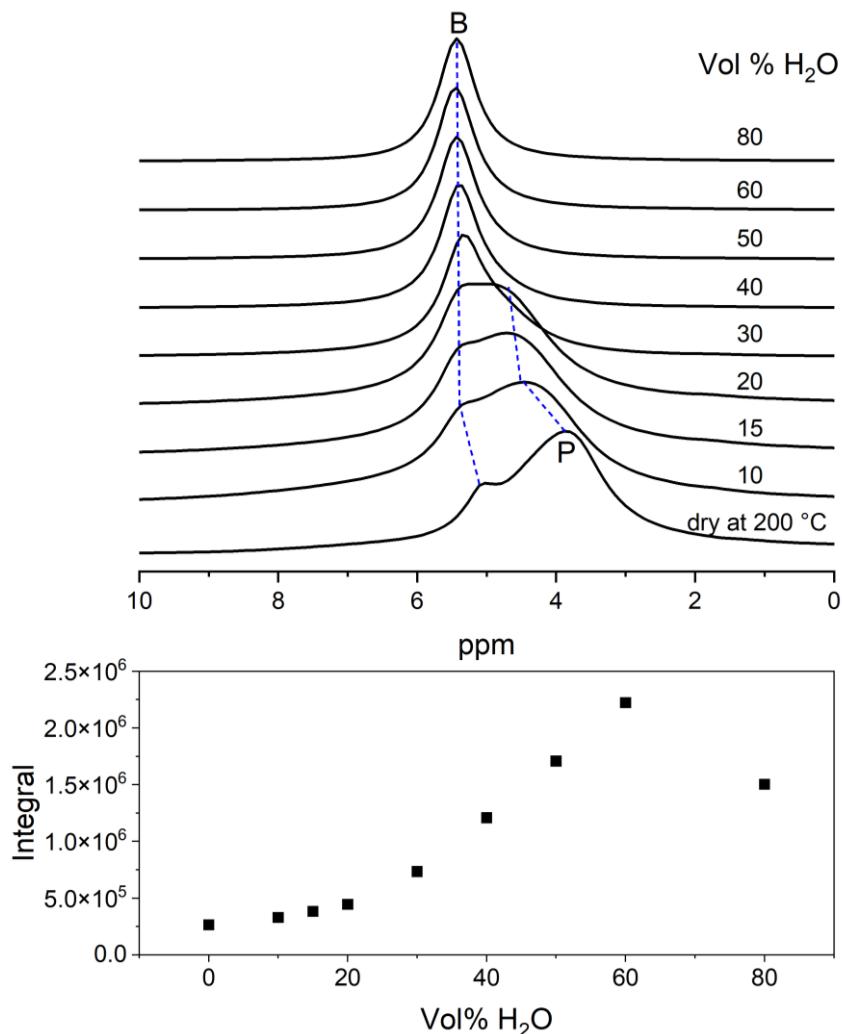


Abb. 5-12: ^1H -MAS-NMR Spektren (bei 7 kHz) und die spektrale Intensität (zwischen -30 ppm und 40 ppm, einschließlich der Seitenbanden) von Wasser in SBA-15 in Abhängigkeit von der Wassermenge. Jedes Spektrum wird auf eigenes Maximum normalisiert.

Das physisorbierte Wasser (Peak P) verschiebt sich zu großen ppm und verschwindet oberhalb von 30 Vol.-% H_2O . Danach bleibt mit zunehmender Wassermenge nur noch das Bulkwasser übrig. Die spektrale Intensität nimmt mit zunehmender Wassermenge zu (bei 80 Vol.-% H_2O weicht sie ab, vermutlich ein Ausreißer). Die Intensität bei Beladungen von 10, 20 und 40 Vol.% ist innerhalb von 30 Minuten nahezu konstant, aber die Linienform ändert sich noch (Abb. 5-14). Die Zeitabhängigkeit zeigt den Trend zum Verschmelzen der beiden Peaks (P und B) zu einem einzigen Peak, wie er im Fall

eines Austauschs zwischen Bulkwasser und physisorbiertem Wasser zu erwarten ist. Es ist zu vermuten, dass man bei längerer Wartezeit für die Equilibrierung der Proben anstelle der Spektren in Abb. 5.12 Spektren analog zu denen von Grünberg et al. [77] erhalten hätte. Diese zeigen nur einen Peak, der sich mit zunehmendem Füllfaktor zu höheren ppm verschiebt. Dieses Phänomen beweist den Füllmechanismus in den im Vergleich zum MCM-41 größeren Mesoporen. Wie in Abb. 5-15 ([77], Abb. 6) dargestellt, ist die Schichtdicke von Wasser überall gleich (daher nur ein Peak) und die Wasserschicht in der Pore wächst radial.

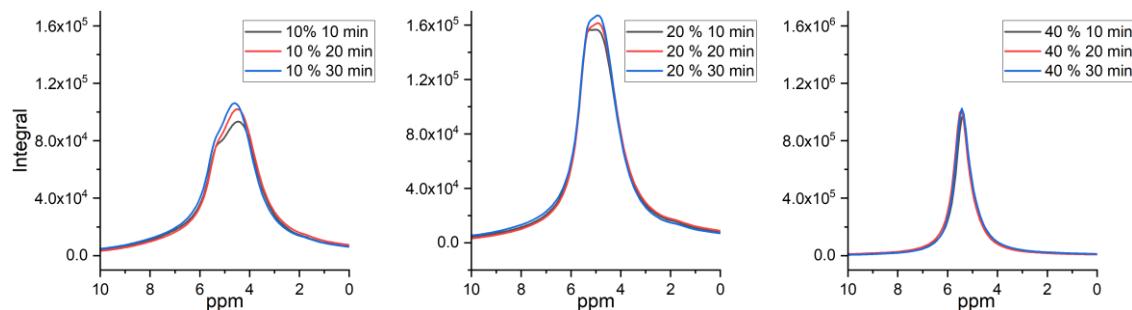


Abb. 5-13: Zeitliche Änderung der ^1H -NMR-Spektren für SBA-15 bei Beladung mit unterschiedlichen Mengen an Wasser.

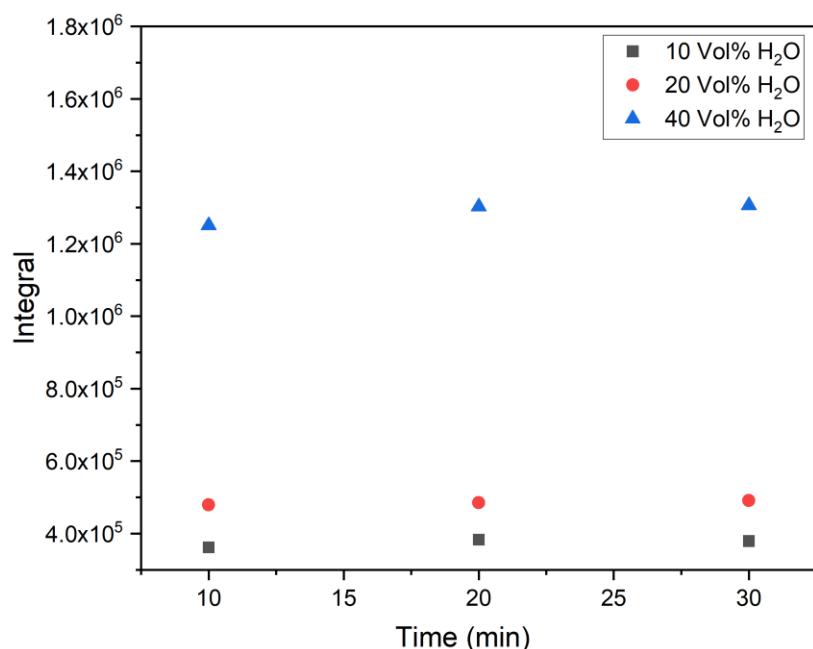


Abb. 5-14: Spektrale Intensität der ^1H -NMR-Spektren für SBA-15 bei Beladung mit unterschiedlichen Mengen an Wasser.

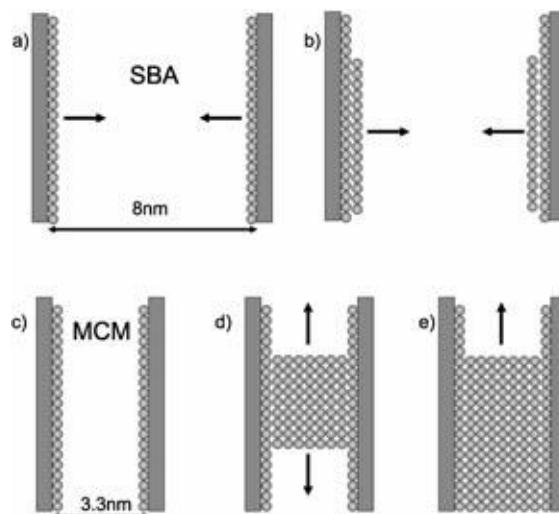


Abb. 5-15: Mechanismus der Porenfüllung in (a, b) SBA-15: radiales Wachsen und (c, d, e) MCM-41: axiales Wachsen [77]. (Aus B. Grünberg et al., *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 5694; mit Genehmigung. © 2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

5.4 D₂O in MCM-41

5.4.1 Benetzung mit D₂O in Abhängigkeit von der Silicaoberfläche

Um das Verhalten von D₂O im mesoporösen Material zu untersuchen, wird ²H-NMR bei 25 °C für reines MCM-41 (Charge 1) und modifiziertes MCM-41 (M-MCM-41, modifiziert mit Trimethylchlorsilan) gemessen. Die Spektren wurden unter statischen Bedingungen (ohne MAS) aufgenommen.

MCM-41 und M-MCM-41 wurden bei 140 °C getrocknet und dann jeweils in den Rotor gepackt. Mit einer Eppendorf-Pipette wurde eine definierte Menge an D₂O in den Rotor getropft. Anschließend wurden die Proben einige Tage ruhen gelassen, damit sich das D₂O möglichst gleichmäßig im Material verteilte. Zum Vergleich wurden unterschiedliche Mengen an D₂O (Reinheit von 99,9%) verwendet. Darüber hinaus wurde die Benetzung bei gesättigten Bedingungen durchgeführt. Hierzu wurde das mesoporöse Material in D₂O suspendiert und anschließend das Lösungsmittel durch Filtration entfernt, danach wurde das wassergesättigte Material in den Rotor gepackt. Die vorbereiteten Proben sind in Tabelle 5-3 aufgeführt.

Tab. 5-3: Parameter für die Probenvorbereitung

| Proben | Massen an Silica (g) | Porenvolumen (cm ³ /g) | Volumen des D ₂ O (μl) | Tagen bevor der Messung |
|-------------------------------------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| MCM-41-20% D₂O | 0,0241 | | 4 | 1 |
| MCM-41-100% D₂O | 0,0224 | 0,8393 | 18,8 | 4 |
| MCM-41-Saturation | / | | / | 0 |
| M-MCM-41-20% D₂O | 0,028 | | 3,9 | 1 |
| M-MCM-41-100% D₂O | 0,0311 | 0,69 | 21,5 | 4 |
| M-MCM-41-Saturation | / | | / | 0 |

Abbildung 5-16 zeigt die ²H-NMR-Spektren von MCM-41 und M-MCM-41. In beiden Fällen werden die Peaks mit zunehmender Wassermenge schmäler. Die Lorentz-Linienbereiten sind in Tab.5-4 zu sehen. Mehr D₂O führt zu einem höheren Anteil an Wasser, das in seiner Bewegung nicht durch Wechselwirkungen mit der Porenwand behindert wird und damit im Mittel zu höherer Beweglichkeit der Wassermoleküle, was zu kleineren Halbwertsbreiten führt. Bei kleineren Wassermengen liegt ein großer Anteil an physisorbiertem D₂O vor, dass aufgrund seiner geringen Beweglichkeit keine vollständig gemittelte Quadrupolwechselwirkung und somit breite Linien zeigt.

Andererseits ist der Peak von reinem MCM-41 breiter als der von M-MCM-41, was auf den Einfluss der Oberflächenpolarität auf die D₂O-Mobilität hinweist. An der hydrophobisierten Oberfläche sind die Moleküle weniger stark gebunden, was zu höherer Beweglichkeit führt.

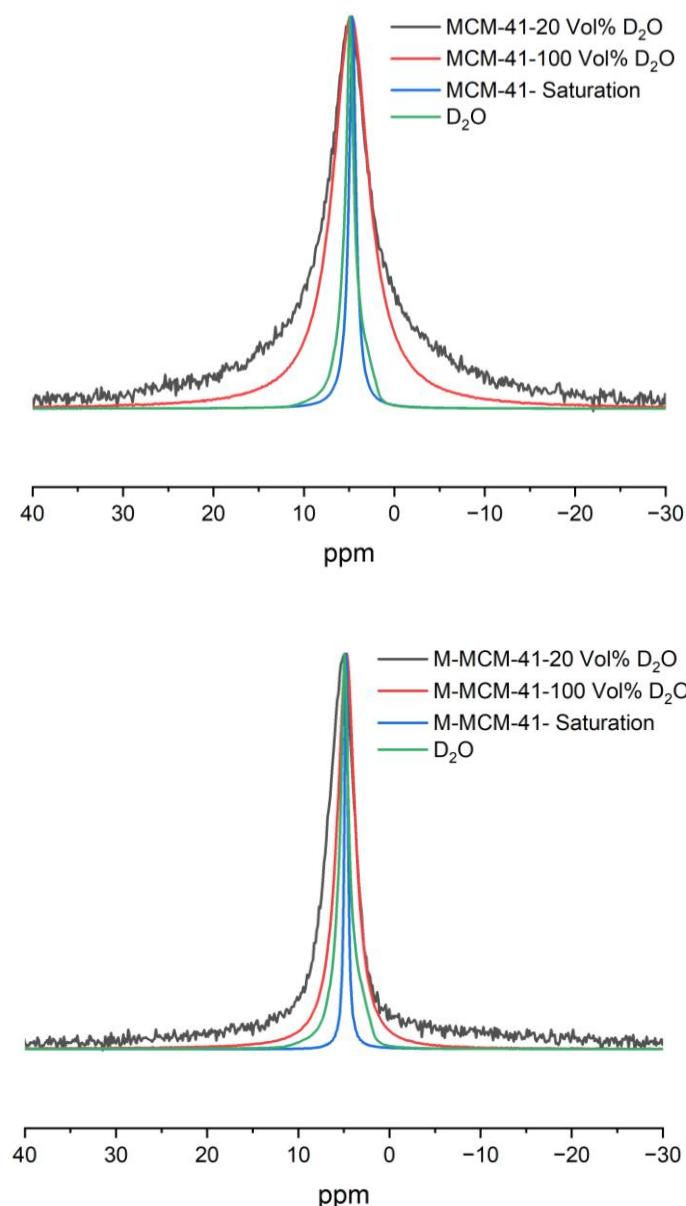


Abb. 5-16: ^2H -NMR-Spektren ohne MAS bei 25°C für unterschiedliche Mengen von D_2O in MCM-41 (Charge 1) und M-MCM-41. (D_2O bei 4,8 ppm als Referenz der chemischen Verschiebung). Jedes Spektrum wurde auf eigenes Maximum normalisiert.

Tab. 5-4: Lorentz-Linienbreite

| Probe | Lorentz-Linienbreite (Hz) |
|--|---------------------------|
| MCM-41-20% D_2O | $367,5 \pm 0,7$ |
| MCM-41-100% D_2O | $237,2 \pm 0,03$ |
| MCM-41-Saturation | $45,5 \pm 0,0$ |
| M-MCM-41-20% D_2O | $182,7 \pm 0,4$ |
| M-MCM-41-100% D_2O | $124,7 \pm 0,03$ |
| M-MCM-41-Saturation | $44,7 \pm 0,1$ |

5.5 Wasser in porösem Kohlenstoffmaterial

5.5.1 Material

Mikro- und Nanosphären aus Kohlenstoff wurden eingehend untersucht in den letzten Jahren. Sie können mit zahlreichen Methoden synthetisiert werden, beispielweise durch chemische Gasphasenabscheidung, Lichtbogenentladung, Druckkarbonisierung, Soft- Templating und hydrothermale Karbonisierung (HTC) [78][79][80][81][82]. Bei der HTC werden organische Kohlenstoffvorläufer thermisch zwischen 150 °C und 350 °C behandelt, um kohlenstoffangereicherte Feststoffe zu erreichen, die oft auch als Hydrokohle bezeichnet und typischerweise für feste Biobrennstoffe, Bodensanierung oder Funktionsmaterialien eingesetzt werden [83][84]. Als Kohlenstoffvorläufer wurden zahlreiche organische Materialien verwendet, darunter viele Saccharide wie Glucose, Fructose, Saccharose, Stärke, Cellulose und Furfural [85][86][87][88][89][90][91][92]. Typischerweise aus Sacchariden gewonnene Hydrokohle besteht aus gleichmäßigen Mikrokügelchen mit glatter Oberflächentopografie und sehr geringer Porosität. Die chemischen Prozesse während der HTC von Sacchariden umfassen Hydrolyse, Isomerisierung, Dehydrierung, Polykondensation und Aggregation [93]. Die resultierende Hydrokohle besteht hauptsächlich aus Furanringen, die über keto-aliphatische Ketten vernetzt sind [94].

Diese aus Sacchariden gewonnene Hydrokohle wurde für eine Vielzahl von Anwendungen entwickelt. Obwohl sie eine geringe Oberfläche und Porosität aufweist, bieten die chemisch aktiven funktionellen Gruppen auf den Oberflächen der Hydrokohlenstoffe (Ketone, COOH-Gruppen und Hydroxyl) eine zufriedenstellende Adsorptionsfähigkeit [95] insbesondere für die Adsorption von Schwermetallen [96]. Sie können auch als Opfertemplate für die Synthese von Metalloxid-Nanostrukturen dienen [97][98] oder zur Nanopartikelbeladung für Katalyseanwendungen [99][100]. Auch eine Post-Karbonisierung durch Pyrolyse kann durchgeführt werden [101][102][103][104][105]. Letztere dient normalerweise zur Herstellung von Elektrodenmaterial. Wortmann et al. haben Hydrokohle hergestellt, ihre Post- Karbonisierung durchgeführt und eine systematische Charakterisierung mit zahlreichen Methoden wie TGA, DSC, FTIR, XPS, XRD, TEM, HIM und ^{13}C -NMR durchgeführt [105].

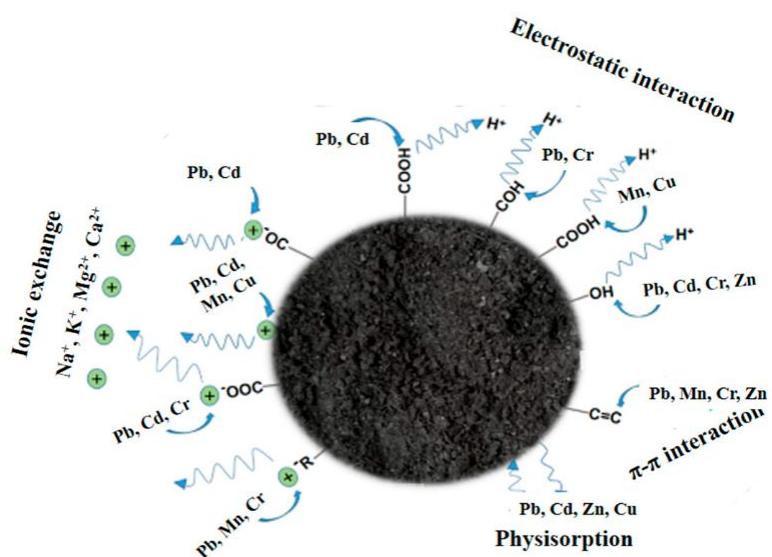


Abb. 5-17: Mögliche Wechselwirkung zwischen Hydrokohlenoberfläche und Schwermetallen [96]. (Aus J. Petrović et al., *Processes* 2024, 12, 9; mit Genehmigung. © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland.)

Eine schematische Darstellung der Synthese sieht man in Abb. 5-18 ([105], Abb. 1). Mikrokugelförmige Hydrokohle wurde mittels hydrothermaler Karbonisierung einer wässrigen Saccharoselösung bei 150 °C hergestellt. Die Post-Karbonisierung erfolgte dann in Stickstoffatmosphäre bei Temperaturen von 550 °C, 700 °C, 850 °C und 1000 °C. Die chemische Umstrukturierung des Grundmaterials mit zunehmenden Temperaturen ist in Tab. 5-5 zusammengefasst.

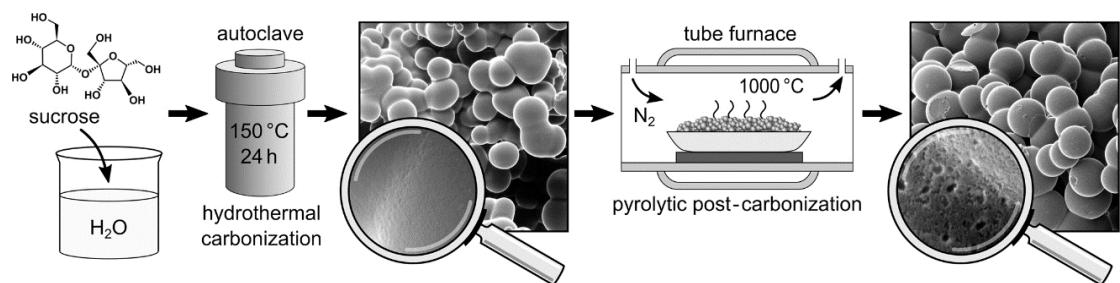


Abb. 5-18: Schematische Darstellung der Herstellung von Hydrokohle aus Saccharose [105]. (Aus M. Wortmann et al., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2022, 161, 105404; mit Genehmigung. © 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.)

Tab. 5-5: Chemische Umstrukturierung der Hydrokohle bei erhöhten Temperaturen

| Temperatur | Chemische Umstrukturierung |
|----------------------|--|
| 550 °C | Zersetzung der aliphatischen Kohlenstoffspezies |
| 550 °C-700 °C | Bildung sauerstoffreicher Nanocluster |
| 700 °C-800 °C | Übergang von mikrokugelförmiger Form zur mesoporösen Kugeltopografie |
| 850 °C | vollständige Zersetzung und Bildung gleich großer Poren |
| 1000 °C | Bildung von Makroporen |

5.5.2 Ergebnisse

5.5.2.1 N₂-Physisorption

Die Post-Karbonisierung von Hydrokohle zeigt eine deutliche Änderung der Porosität mit zunehmender Temperatur der Post-Karbonisierung, was durch die N₂-Physisorptionsergebnisse veranschaulicht wird. Abb. 5-19 zeigt die N₂-Physisorptions- isothermen der bei erhöhter Temperatur behandelten Hydrokohle. Die beiden Hydrokohlen, die bei 550 °C und 700 °C post-karbonisiert wurden, zeigen eine winzige N₂-Adsorption und damit einen negativen Adsorptionswert mit zunehmendem relativem Druck. Die negative Adsorption könnte durch Instrumentenabweichungen oder kleine Probenmengen verursacht werden. Diese schrittweise Adsorption/Desorption in den Isothermen führt zu mehreren Peaks in der Porengrößenverteilung, wie in Abb. 5-20 gezeigt. Zwischen 2 nm und 6 nm gibt es mehrere Maxima. Im Fall der bei 850 °C post-karbonisierten Hydrokohle tritt ein relativ größeres Adsorptionsvolumen und damit eine größere BET-Oberfläche auf. Dies zeigt, dass sich die Hydrokohle aufgrund der Nachkarbonisierung bei erhöhter Temperatur allmählich zersetzt und sich homogen verteilte Poren bilden. Alle drei N₂-Isothermen sind nicht geschlossen. Dies ist typisch für Proben mit kleiner BET-Oberfläche. Die Ergebnisse der N₂-Physisorption stimmen mit den Schlussfolgerungen der Arbeit von Wortmann et al. [105] überein. Für die Hydrokohle@1000 °C wurden eine größere BET-Oberfläche und ein größeres Porenvolumen als für Hydrokohle@850 °C erwartet (hier nicht gezeigt).

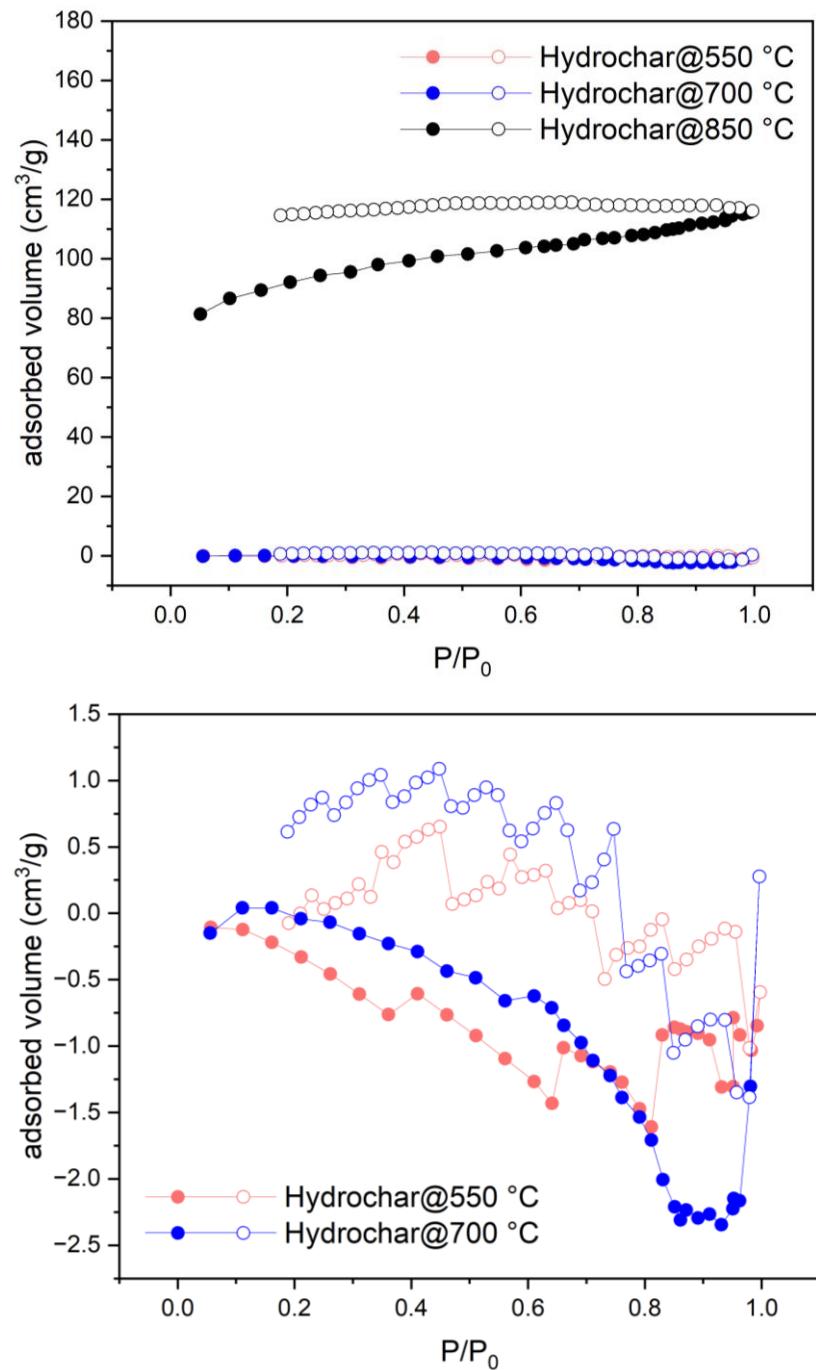


Abb. 5-19: N₂-Physisorption der Hydrokohle nach der Karbonisierung. (Unten: Vergrößerung der Hydrokohle @550 °C und @700 °C).

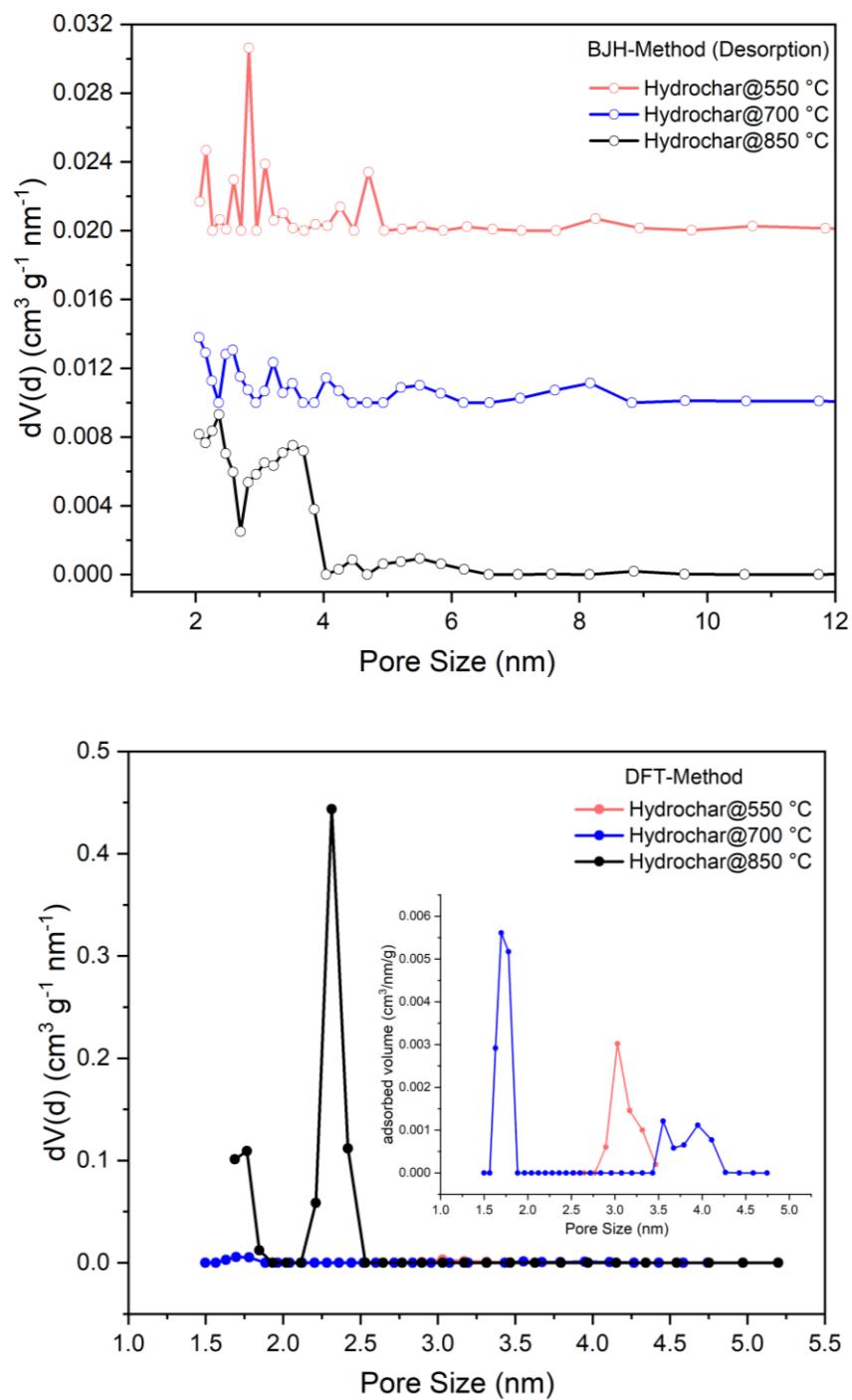


Abb. 5-20: BJH- und DFT-Porengrößenverteilung der Hydrokohle nach der Karbonisierung (DFT-Mode: N_2 at 77 K on carbon, slit/cylindrical pore, NLDFT equilibrium mode). (Unten: DFT-Porengrößenverteilung mit Vergrößerung für Hydrokohle @550 °C und @700 °C).

Tab. 5-6: Ergebnisse der N₂-Physisorption für Hydrokohle nach der Karbonisierung

| Probe | d _{BJH} (nm) | d _{DFT} (nm) | V _{total} (cm ³ /g) | S _{BET} (m ² /g) |
|-------------------|---------------------------------|--------------------------|--|---|
| Hydrokohle@550 °C | | 3,0 | - | - |
| Hydrokohle@700 °C | Stufige Verteilung (1-10 nm) | 1,7; 3,6; 4,0 | - | - |
| Hydrokohle@850 °C | | 1,8; 2,3 | 0,18 | 276 |

Aufgrund der Porenstruktur und der spezifischen Oberfläche kann poröser Kohlenstoff zur Adsorption und Speicherung von Wasser verwendet werden. Die bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellte Hydrokohle weist unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften auf und beeinflusst somit die Adsorptionskapazität. Im Folgenden wurde das Verhalten der Wasseradsorption und die Wechselwirkung von Wasser mit der Kohlenstoffoberfläche mittels ¹H-NMR untersucht.

5.5.2.2 ¹H-NMR der getrockneten Hydrokohle

Die bei unterschiedlichen Temperaturen pyrolysierten Hydrohohlen wurden zuerst bei 200 °C getrocknet. Es zeigen sich deutliche Unterschiede in der ¹H-Peakform und den ¹H-chemischen Verschiebungen.

Für Hydrokohle@550 °C zeigt sich ein breiter Peak bei 5,7 ppm, der bei 700 °C noch vorhanden ist, aber bei höherer Temperatur verschwindet. Das gibt Hinweise darauf, dass dieser Peak von Protonen in der Strukturmatrix stammt, denn die Matrix wird bei höheren Temperaturen deprotoniert, was durch ¹³C-NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde [105]. Die anderen ¹H-Peaks der getrockneten Proben sind schmäler und liegen bei hohem Magnetfeld (niedrige ppm). Für Hydrokohle@550 °C tritt ein sehr kleiner Peak bei 1,2 ppm auf, der auch in Hydrokohle@700 °C und@1000 °C an derselben Stelle erkennbar ist. Ein solcher Peak wurde auch für andere Kohlenstoffmaterialien beobachtet, er könnte aus einer Verunreinigung stammen und kann auch durch Erwärmen der Probe bis zu 200 °C nicht entfernt werden. Zusätzlich tritt ein neuer Peak (Peak 2 in Abb. 5-21) für die drei Proben mit den höchsten Post-Karbonisierungstemperaturen auf. Wie weiter unten erklärt wird, stammt Peak 2 von Wasser, das auch durch das Trocknen bei 200 °C nicht vollständig entfernt wurde. Dieser Peak verschiebt sich zu immer kleineren ppm (@700 °C bei 2,0 ppm, @850 °C

bei 0,6 ppm und @1000 °C bei -0,1 ppm). Diese Hochfeldverschiebungen könnten mit der zunehmend stärker aromatischen Struktur des Kohlenstoffmaterials zusammenhängen, in dem induzierte Ringströme von aromatischen Strukturen an der Oberfläche das externe Magnetfeld abschirmen. Dieser Ringstrom-Effekt führt zu typischen Hochfeldverschiebungen bei vielen aromatischen Strukturen [106][107][108].

Nach dem Benetzen der Hydrokohle mit Wasser (Abb. 5-22) erschien in der Probe Hydrokohle@550 °C ein neuer Peak bei 3,6 ppm, der Peak 2 in den anderen drei getrockneten Proben ähnelte, was darauf hindeutet, dass Peak 2 in den getrockneten Proben von adsorbiertem Wasser stammte. Über derartiges in porösem Kohlenstoffmaterial sorbiertes Wasser wurde auch in früheren Arbeiten berichtet [107][108].

Die Tatsache, dass Peak 2 in Hydrokohle@550 °C nur nach der Benetzung auftaucht (bei getrockneter Probe nicht beobachtet), zeigt die relativ schwache Adsorptionsfähigkeit des Wassers im Vergleich zu den bei höheren Temperaturen pyrolysierten Hydrokohlen. Dies könnte mit den funktionellen Gruppen an der Oberfläche oder den Porengrößen zusammenhängen. Wie bereits in der Arbeit von Wortmann [105] mittels FTIR und HIM gezeigt wurde, zersetzen sich die sauerstoffhaltigen Gruppen der Hydrokohle ab 700 °C und die Porenstruktur verändert sich mit zunehmender Temperatur von Mikroporen zu Makroporen [105]. In Abb. 5-21 ist auch zu sehen, dass die relative Intensität des Peaks 2 probenabhängig ist. Die relative Intensität des Peaks 2 bei der Hydrokohle@850 °C ist stärker als die bei der Hydrokohle@700 °C. Das ist einerseits eine Folge der Verringerung der Menge wasserstoffhaltiger Gruppen in der Matrix ("Struktur-Protonen") und andererseits der Zunahme der BET-Oberfläche bei mit zunehmend höheren Temperaturen hergestellten Proben, was zu einer Zunahme der Menge an adsorbiertem Wasser (verantwortlich für Peak 2) führt [107]. Allerdings ist Peak 2 für die Hydrokohle@1000 °C schwer zu bestimmen, da er sich mit einem sehr breiten Hintergrund überlappt. Dieser breite Hintergrund könnte auf eine Linienverbreiterung durch ein inhomogenes Magnetfeld zurückzuführen sein, das durch das Vorhandensein paramagnetischer Substanzen in der Hydrokohle entstehen kann, die während der Synthese eingeführt werden könnten (z. B. aus den Autoklaven während der thermischen Karbonisierung von Saccharose, siehe

Abb. 5-18). Auch die mit der Karbonisierungstemperatur zunehmende Graphitisierung und damit verbundene Suszeptibilitätseffekte können die Breite des Peaks erklären.

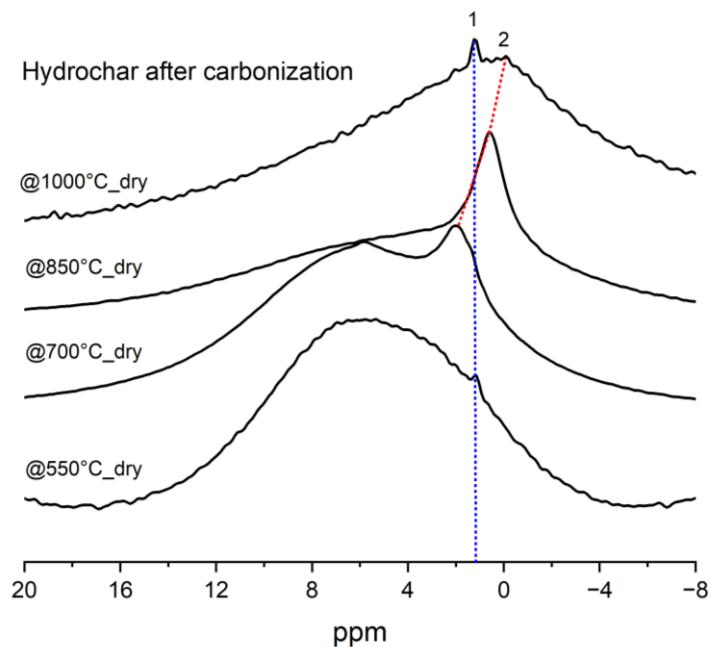


Abb. 5-21: ^1H -MAS-NMR-Spektren von Hydrokohle nach Karbonisierung bei erhöhten Temperaturen, die bei 200 °C getrocknet wurden. Die Spektren wurden bei einer MAS-Frequenz von 10 kHz aufgenommen.

Tab. 5-7: ^1H Peak-Zuordnung für Hydrokohle nach der Karbonisierung

| Hydrokohle | Breiter Peak (ppm) | Peak 1 (ppm) | Peak 2 (ppm) |
|------------|--------------------|--------------|--------------|
| @550 °C | um 5,7 | 1,2 | - |
| @700 °C | um 5,7 | 1,3 | 2,0 |
| @850 °C | um 5,7 | 1,2 | 0,6 |
| @1000 °C | - | 1,2 | -0,1 |

Insgesamt zeigt die Hydrokohle eine Fähigkeit von Wasseradsorption. Im folgenden Abschnitt 5.5.2.3 wird die Wasseradsorption durch ^1H -NMR untersucht.

5.5.2.3 ^1H -NMR der mit Wasser benetzten karbonisierten Hydrokohlen

In Abhängigkeit von der Wassermenge

Abb. 5-22 zeigt die ^1H -NMR-Spektren der wasserbenetzten Hydrokohlen als Funktion der Wassermenge. Die vier Proben wurden nach dem Trocknen bei 200 °C jeweils mit 0,2 μL , 1 μL und 4 μL Wasser beladen. Es wurde eine deutliche Hochfeldverschiebung

des sorbierten Wassers als Funktion der Wassermenge gefunden, die in Abb. 5-23 (oben) dargestellt ist.

Für Hydrokohle@550 °C liegt der Peak des sorbierten Wassers nach Benetzung mit 0,2 μ L Wasser bei 3,6 ppm. Nach Benetzung mit 1 μ L und 4 μ L Wasser verschiebt sich das sorbierte Wasser auf 3,1 ppm bzw. 3,0 ppm. Bei Hydrokohle@700 °C ist die chemische Verschiebung des sorbierten Wassers nach Benetzung mit 0,2 μ L Wasser nahezu gleich derjenigen von Peak 2 im getrockneten Zustand und verschiebt sich nach Benetzung mit 1 μ L und 4 μ L auf 1,2 bzw. 0 ppm. Bei Hydrokohle@850 °C und @1000 °C verschiebt sich das sorbierte Wasser immer in den negativen ppm-Bereich. Insbesondere nach Benetzung mit 1 μ L und 4 μ L treten sogar zwei oder mehr Peaks auf. Wie an den weiter unten diskutierten zeitabhängigen Messergebnissen zu sehen, muss jedoch auch berücksichtigt werden, dass die in Abb. 5-22 gezeigten Spektren nach 15 min nicht in allen Fällen den Gleichgewichtszustand der Wasserverteilung in den Proben widerspiegeln.

Anhand der Spektren in Abb. 5-22 lässt sich erkennen, dass das Verhalten des sorbierten Wassers in der post-karbonisierten Hydrokohle nicht nur von der Wassermenge, sondern auch von der Karbonisierungstemperatur abhängt. Mehr Wasser führt zu einer negativeren chemischen Verschiebung. Dies könnte daran liegen, dass das Wasser umso stärker abgeschirmt wird, je mehr Wasser im karbonisierten Kohlenwasserstoff adsorbiert ist. Aufgrund des freien Elektronenpaares des Sauerstoffs kann das Wasser als Elektronendonator wirken und dadurch die π -Elektronendichte der Aromaten erhöhen und so den Ringstrom-Effekt verstärken. Dafür wird eine Erklärung in der Literatur leider nicht gefunden.

Die negativen chemischen Verschiebungen von Wasser in Kohlenstoffmaterialien stehen im Gegensatz zum Verhalten in mesoporösem Silica, wo sich das physisorbierte Wasser mit zunehmendem Wassergehalt in Richtung positiver ppm verschiebt. Dennoch kann adsorbiertes Wasser in mesoporösem Silica oder porösem Kohlenstoff in beiden Fällen als abgeschirmtes Wasser bezeichnet werden, da seine chemischen Verschiebungen im Vergleich zum Referenzwasser (Bulkwasser bei 4,7 ppm) in Richtung Hochfeld (niedrige ppm) verschoben sind. Anders als beim Ringstrom-Effekt in porösem Kohlenstoff wird das adsorbierte Wasser in Silicamaterialien durch die Bildung von Wasserstoffbrücken mit der Silicaoberfläche abgeschirmt.

Andererseits ändert sich auch die Morphologie der Hydrokohle nach der Karbonisierung bei höheren Temperaturen, sodass eine Veränderung des Wasserpeaks von Hydrokohle@850 °C zu @1000 °C auftritt, welche auf eine unterschiedliche Funktionalisierung an der Oberfläche hindeutet. In Abb. 5-23 (unten) ist deutlich erkennbar, dass bei derselben Wassermenge die ^1H -chemische Verschiebung bei höherer Carbonisierungstemperatur stärker negativ ist. Darüber hinaus wird während des Benetzungsprozesses auch beobachtet, dass der Peak der Matrixprotonen (der breite Peak bei etwa 5,7 ppm) mit zunehmendem Wassergehalt relativ schwächer wird, was aufgrund des geringeren Anteils der Matrixprotonen am Gesamtsignal zu erwarten ist.

Mit zunehmender Wassermenge wird das Signal des sorbierten Wassers (Abb. 5-22 und Tab. 5-8) immer mehr in Richtung Hochfeld verschoben. Allerdings ist bis zu 4 μL noch kein Bulkwasser (bei ca. 4,7 ppm) zu erkennen, was darauf hinweist, dass alle Wassermoleküle auf der Kohlenstoffoberfläche adsorbiert sind.

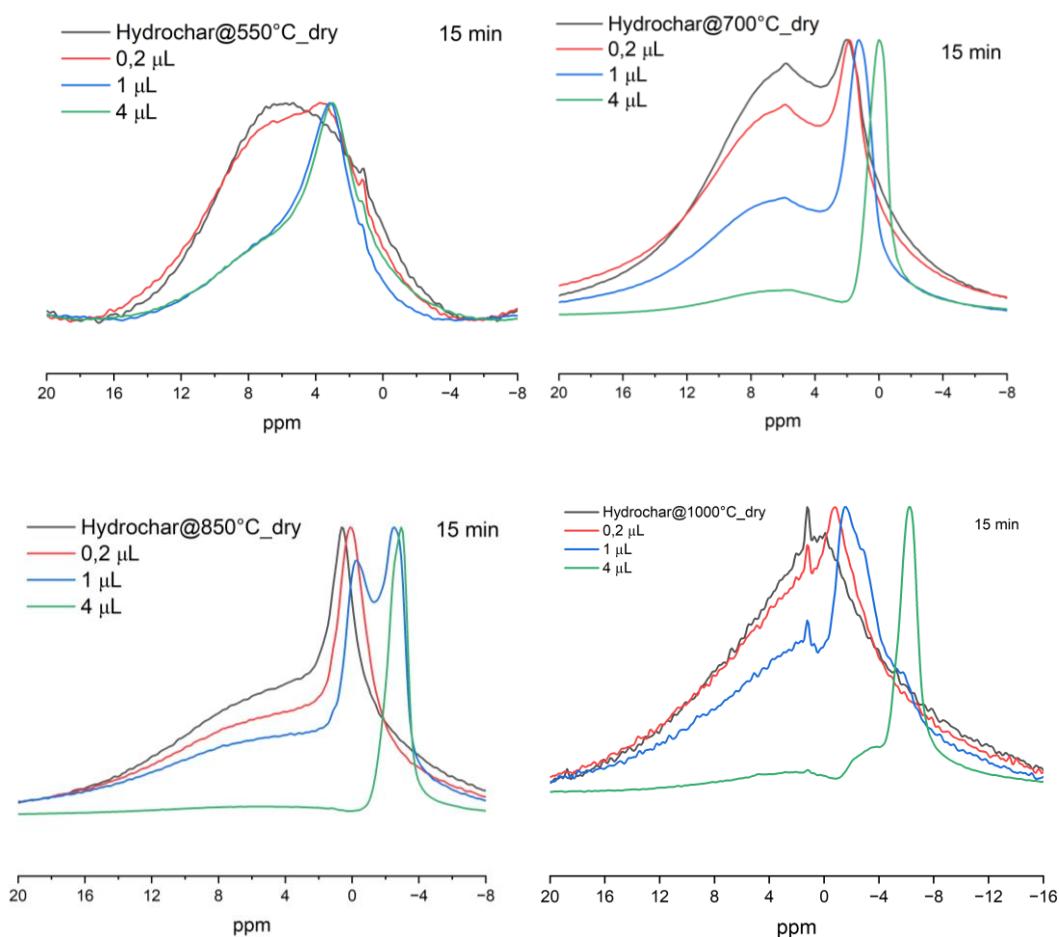


Abb. 5-22: ^1H -MAS-NMR Spektren bei 10 kHz von benetzter Hydrokohle mit Wasser. Jedes Spektrum wurde auf das Maximum normalisiert.

Tab. 5-8: ^1H -chemische Verschiebung der benetzte Hydrokohle mit Wasser

| H_2O (μL) | Matrix- Proton (ppm) | Verunreinigung (ppm) | Sorbiertes Wasser (abgeschirmtes Wasser) (ppm) | | | |
|---|----------------------------|-------------------------|---|---------|------------|------------------|
| | | | @550 °C | @700 °C | @850 °C | @1000 °C |
| dry | | | - | 2,0 | 0,6 | -0,1 |
| 0,2 | 5,7 | 1,2 | 3,6 | 1,9 | 0,1 | -0,8 |
| 1 | | | 3,1 | 1,2 | -0,3; -2,5 | -1,5; -2,8; -5,8 |
| 4 | | | 3,0 | 0 | -2,6; -2,9 | -2; -3,4; -6,2 |

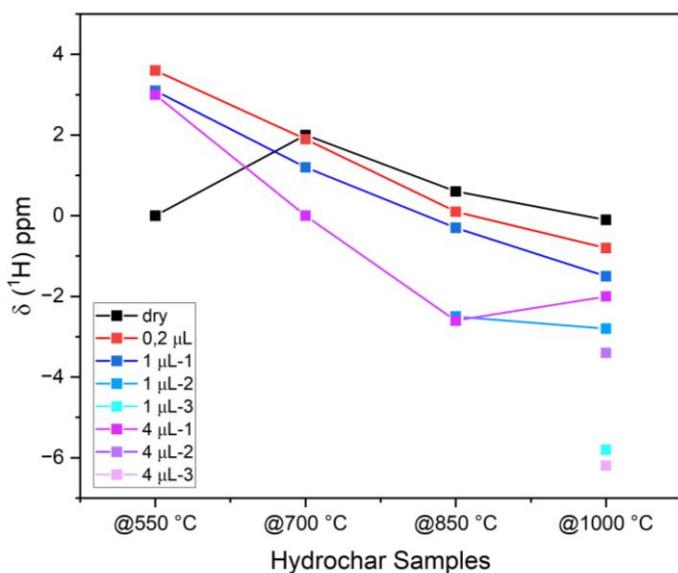
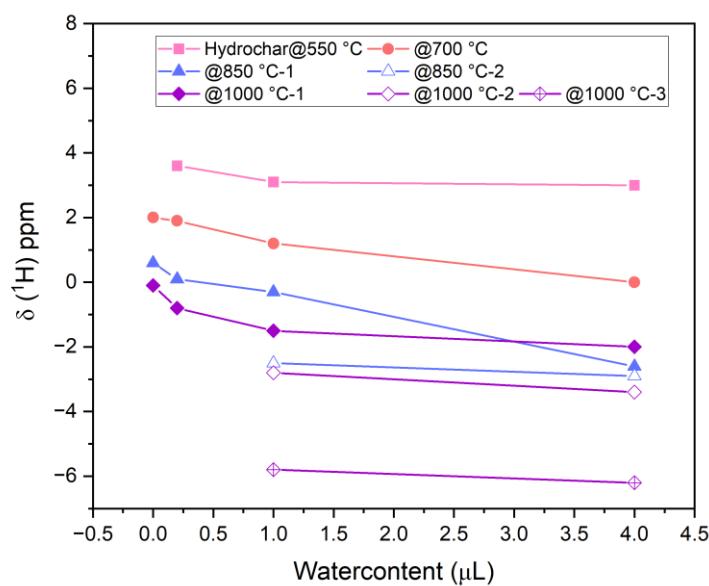


Abb. 5-23: ^1H -Chemische Verschiebung des sorbierten Wassers in karbonisierter Hydrokohle. (Oben: chemische Verschiebung gegen Wassermenge; unten: chemische Verschiebung gegen Art der Probe).

In Abhängigkeit von der Zeit

Insgesamt zeigt das sorbierte Wasser in porösem Kohlenstoff eine Sorptionsdynamik, die von der Wassermenge und der Porenstruktur abhängt. Wie die Sorption bei gleicher Wassermenge und Probe fortschreitet, kann mittels $^1\text{H-NMR}$ als Funktion der Zeit untersucht werden.

Abb. 5-24 und 5-25 zeigen die zeitliche Veränderung des $^1\text{H-NMR}$ der benetzten Hydrokohle mit 1 μL bzw. 4 μL H_2O . Bei den mit 1 μL Wasser benetzten Proben nimmt die Gesamtintensität mit der Zeit leicht ab, während sie bei den mit 4 μL Wasser benetzten Proben leicht zunimmt (Abb. 5-26), was auf einen relativ stabilen Benetzungsprozess ohne Wasserverdunstung hindeutet. In Abb. 5-24 (mit 1 μL Wasser) ist zu erkennen, dass sich bei den Hydrokohle@550 °C und @700 °C kaum Veränderungen der Spektren zeigen und bei den anderen zwei Proben zwei oder drei Peaks auftreten, deren relative Intensität sich mit der Zeit ändert. Insbesondere bei Hydrokohle@850 °C wurde der Peak bei -2,5 ppm mit der Zeit schwächer und der Peak bei -0,3 ppm allmählich größer. In Abb. 5-25 (mit 4 μL Wasser) ist zu erkennen, dass bei den vier Proben der breite Peak (Matrix-Protonen) mit der Zeit in Relation zu den schmalen Peaks an Höhe zunimmt. Dies könnte durch eine geringe Verbreiterung des schmalen Peaks bedingt sein.

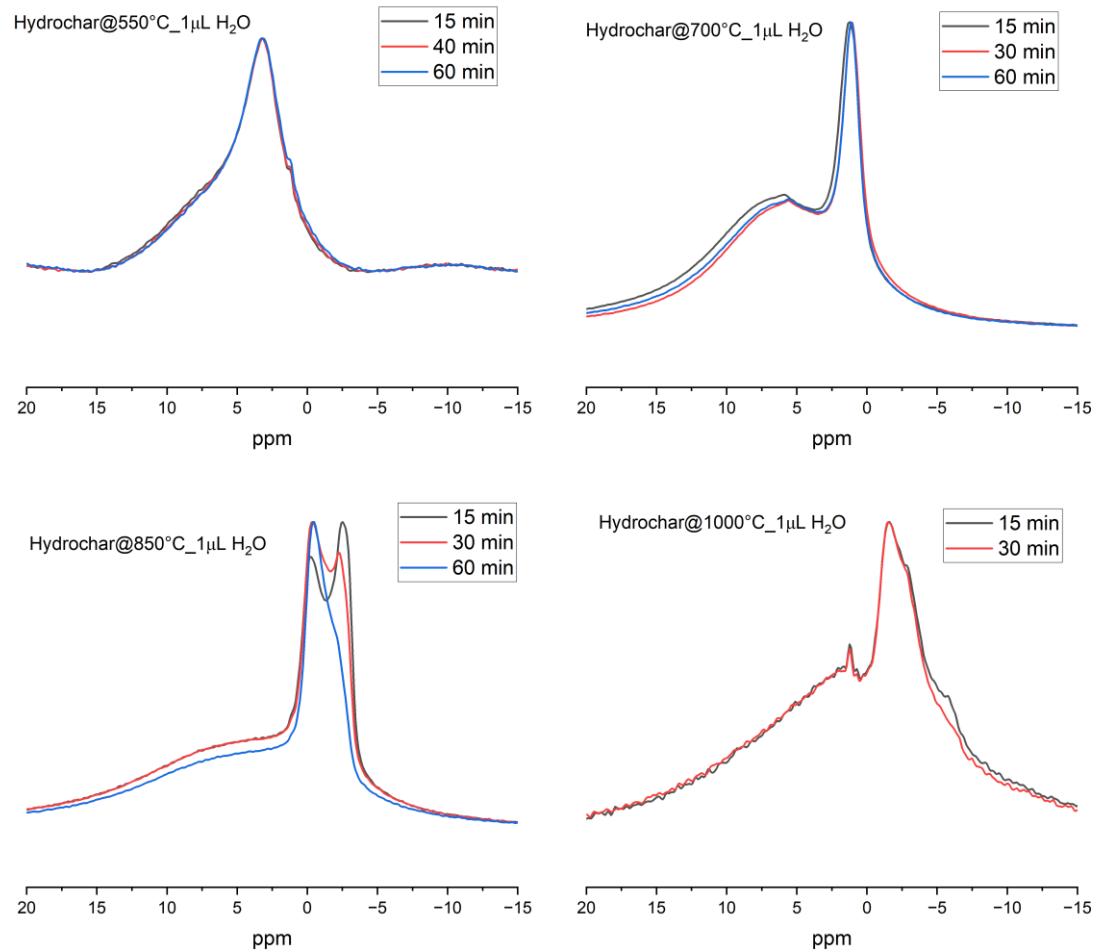


Abb. 5-24: Zeitabhängige ^1H -MAS-NMR-Spektren bei 10 kHz von benetzter Hydrokohle mit 1 μL Wasser. Jedes Spektrum wurde auf das Maximum normalisiert.

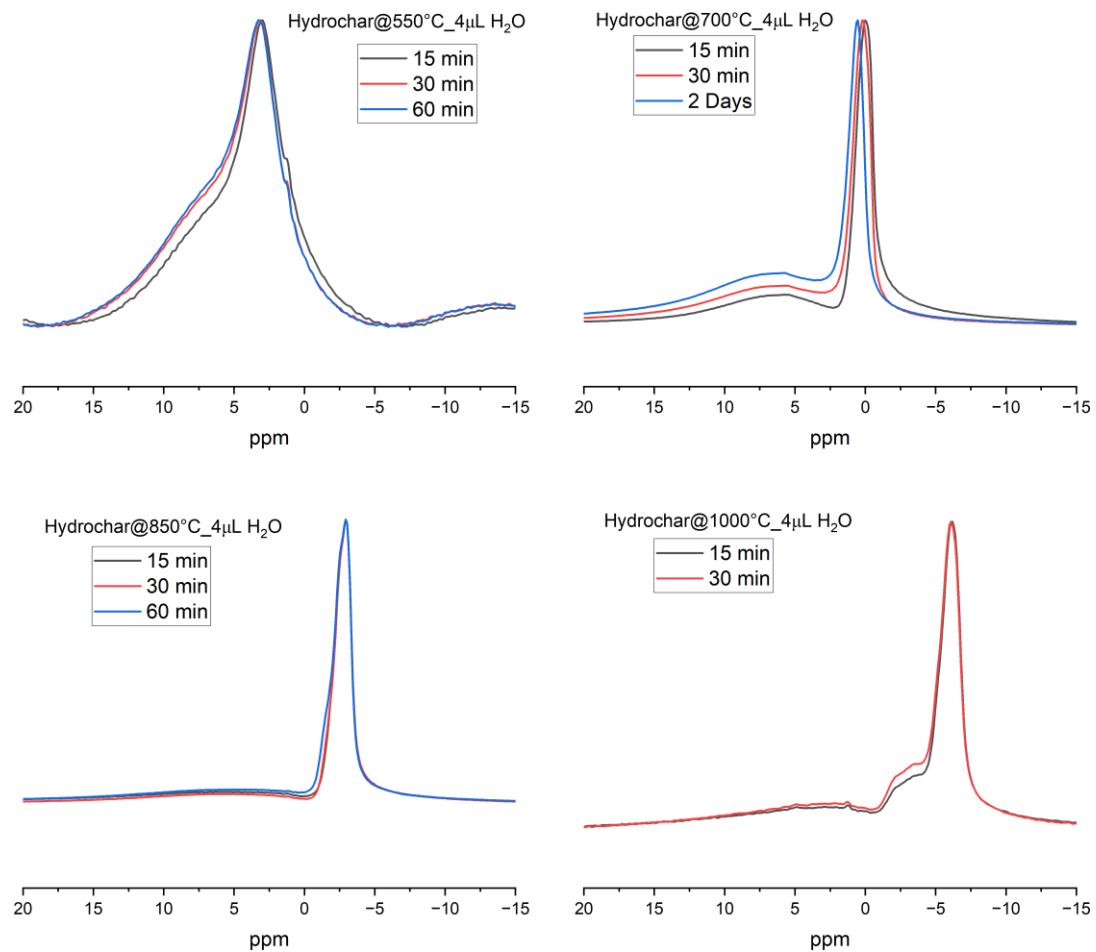


Abb. 5-25: Zeitabhängige ¹H-MAS-NMR-Spektren bei 10 kHz von benetzter Hydrokohle mit 4 μL Wasser. Jedes Spektrum wurde auf das Maximum normalisiert.

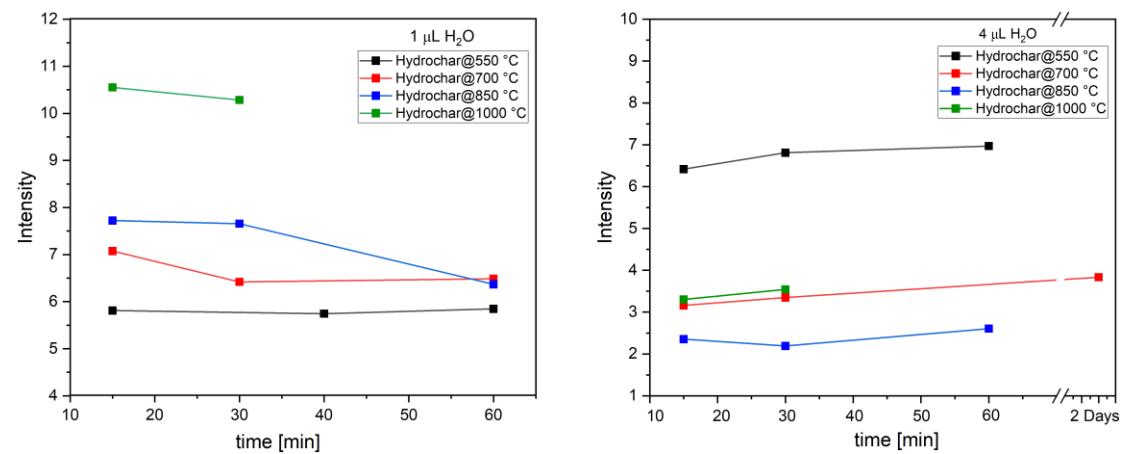


Abb. 5-26: Zeitliche Intensitätsänderung (Integralbereich zwischen -15 und 20 ppm) der benetzten Hydrokohle (Links: Benetzung mit 1 μL H₂O, rechts: Benetzung mit 4 μL H₂O).

Zusammenfassung

Die pyrolysierten Hydrokohlen zeigen eine Fähigkeit zur Wasseradsorption. Selbst die bei der höchsten Temperatur karbonisierte Probe, die aus fast reinem Kohlenstoff besteht, ist offenbar hinreichend hydrophil. Dabei zeigt die ¹H-chemische Verschiebung des physisorbierten Wassers zwei Abhängigkeiten.

- I. Bei derselben Probe mit zunehmender Wassermenge (von 1 µL bis 4 µL) zeigt das physisorbierte Wasser wegen des Ringstrom-Effekts, der durch die aromatische Struktur erzeugt wird, eine negativere chemische Verschiebung als Bulkwasser oder physisorbiertes Wasser in Silica. Mehr adsorbiertes Wasser führt zu stärker negativer chemischer Verschiebung, was darauf hindeutet, dass das Wasser den Ringstrom-Effekt verstärkt. Bei Wassermengen bis zu 4 µL (4 µL bei einer ungefähren Masse von 60 mg mesoporösem Material) wurde kein Signal von Bulkwasser gefunden, d.h., dass alle Wassermoleküle auf der Kohlenstoffoberfläche adsorbiert sind.
- II. Bei derselben Wassermenge, in Abhängigkeit von der Probenstruktur, zeigt das physisorbierte Wasser mit zunehmender BET-Oberfläche (bei erhöhter Karbonisierungstemperatur) eine zunehmend negativere chemische Verschiebung. Dies kann sowohl durch die zunehmende Aromatizität der Grenzfläche als auch durch abnehmende Porendurchmesser bedingt sein.

6. Spin-Relaxation und Diffusion von Wasser in mesoporösem Silica

6.1 Spin-Relaxation von Wasser in mesoporösem Silica

Die NMR-Relaxationszeitanalyse bietet die Möglichkeit, die Molekulardynamik in porösen Materialien zu untersuchen [109][110]. Mesoporöses Silica wird häufig als Modellsystem verwendet, um die Dynamik von Wasser in räumlich begrenzter Geometrie zu untersuchen [111].

Dieses Kapitel konzentriert sich auf die Relaxation von Wasser in mesoporösen Silica und versucht, Informationen darüber zu liefern, wie die verschiedenen Umgebungen einer molekularen Spezies ihre Mobilität beeinflussen.

Die T_1 - und T_2 -Relaxationen werden durch Fluktuationen der lokalen Magnetfelder verursacht, die durch Rotations- und Translationsbewegungen moduliert werden. Mehrere Quellen tragen zur NMR-Relaxation bei, insbesondere die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die chemische Verschiebungsanisotropie und die paramagnetische Spin-Elektron-Wechselwirkungen [55][112]. Das Vorhandensein paramagnetischer Spezies hat bekanntermaßen einen starken Einfluss auf die NMR-Relaxationszeiten von Flüssigkeiten. Dies ist in Lösungen bekannt, aber es ist auch der Fall, wenn Flüssigkeiten in Poren eingeschlossen sind. Einige Mechanismen tragen zur T_2 -Relaxation bei, z.B. Oberflächenrelaxativität und molekulare Diffusion im inhomogenen Magnetfeld [113]. Kürzlich wurde auch gezeigt, dass das Verhältnis der longitudinalen Relaxationszeit zur transversalen Relaxationszeit, T_1/T_2 , mit der Energie der Oberflächenwechselwirkungen in Zusammenhang gebracht werden kann und ein nützlicher Indikator zur Quantifizierung der Stärke der Oberflächenwechselwirkung in porösen Materialien ist [29].

Im Vergleich zur Bulkphase sind die Relaxationszeiten eingeschlossener Moleküle, die sich in der Nähe einer Porenoberfläche befinden, aufgrund hydrophober, hydrophiler und Wasserstoffbrückenbindung-Wechselwirkungen zwischen diesen Molekülen und einer festen Oberfläche kürzer [77][114].

Die Motivation an dieser Stelle bestand darin, die Proben MCM-41 und modifizierte MCM-41 mithilfe des 0,5 T NMR-Systems zu charakterisieren. Wir untersuchten die transversalen und longitudinalen Relaxationszeiten sowie das T_1/T_2 -Verhältnis in Abhängigkeit vom Wassergehalt in beiden Proben.

6.1.1 Relaxationsrate

Im Unterschied zu den Messungen am 300-MHz-NMR-Spektrometer sind die Messdaten, die da 20-MHz-Gerät liefert, wegen des geringen Feldhomogenität nicht spektral aufgelöst. Daher sind die Relaxationszeiten der Protonen in benetzten mesoporösen Silica-Materialien gemittelte Werte, da die Protonen sich sowohl im Innerraum der Pore (Bulk) als auch physisorbiert an Silica-Oberflächen befinden, was schon bei der ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie diskutiert wurde. Bei diesen Fällen handelt es sich entweder um langsame (Bulkphase) oder schnelle (Oberflächenphase) Relaxationen [115].

Die Reziproke der Relaxationszeit wird als Relaxationsrate bezeichnet. Die Relaxationsrate von Wasser in einer Pore wird als Summe dreier Relaxationsraten mit Gleichung (6-1) beschrieben [116].

$$\frac{1}{T_i} = \frac{1}{T_{i,b}} + \frac{1}{T_{i,s}} + \frac{1}{T_{i,D}} \quad (6-1)$$

Dabei ist $T_{i,b}$ die Relaxationszeit für Bulkwasser, $T_{i,s}$ die Relaxationszeit wegen der Wechselwirkung mit der Oberfläche und $T_{i,D}$ die durch die Diffusion beeinflusste Relaxationszeit. Die Indizes 1 und 2 entsprechen der Spin-Gitter- bzw. Spin-Spin-Relaxationszeit. Die Diffusionsrelaxationsrate $\frac{1}{T_{i,D}}$ kann bei schneller Diffusion und schwachem Magnetfeld ignoriert werden [117][118].

Im Fall der schnellen Diffusion wird davon ausgegangen, dass alle Protonen mit der festen Oberfläche wechselwirken, und für die Oberflächenrelaxationsrate $\frac{1}{T_{i,s}}$ gilt Gleichung [115][119]

$$\frac{1}{T_{i,s}} = \rho_i \frac{S}{V} = \rho_i \frac{C}{r} \quad (6-2)$$

mit

S/V: Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Pore

ρ_i : Oberflächenrelaxivität, welche die Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Spins von Flüssigkeitsmolekülen und einer festen Oberfläche repräsentiert

r: Radius der Pore

C_f : Porenformfaktor, der abhängig von der Porenform und gleich 1, 2 bzw. 3 für planare, zylindrische bzw. kugelförmige Poren ist (hier für MCM-41 ist der C-Wert gleich 2).

6.1.2 Material

Die Proben MCM-41 (Charge 1) und mit TMCS modifiziertes MCM-41 (M-MCM-41) wurden jeweils mit definierter Menge an Wasser mithilfe eines Mörsers für ca. 10 min verrieben. Dann wurden die so benetzten Proben in NMR-Röhrchen überführt und geschüttelt, bis ein kompakter Bodensatz entstand. Beide Silica-Proben wurden mit Füllfaktoren von 10 %, 30 %, 50 %, 80 % und 100 % hergestellt und vor der Messung über Nacht stehen gelassen.

Die Charakterisierung der mesoporösen Silica ist in Kapitel 4 ausführlich dargestellt. Die wichtigsten Parameter der hier verwendeten Proben sind in Tab. 6-1 noch einmal dargestellt.

Tab. 6-1: Parameter aus den N₂-Physisorptions-Messungen an den mesoporösen Silicas

| Probe | Porendurchmesser | Oberfläche | Gesamtporenvolumen |
|----------|-----------------------|--------------------------------------|--------------------|
| | d _{DFT} (nm) | S _{BET} (m ² /g) | V (ml/g) |
| MCM-41 | 3,8 | 1000 | 0,83 |
| M-MCM-41 | 3,6 | 890 | 0,69 |

Die ¹H-Relaxation wurde mit einem Bruker Minispec (20 MHz-Spektrometer) bei 30 °C durchgeführt. Wir benutzen das Programm „Bruker the minispec“ zur Messung und die Probe E1405208 zur täglichen Überprüfung des Spektrometers. Eine Inversion Recovery-Sequenz 180 – τ – 90 und eine CPMG-Sequenz 90x – (τ – 180y – τ – Echo)_n wurden für die Messungen der T₁- bzw. T₂-Relaxationszeiten verwendet.

6.1.3 T₁-Relaxation in mesoporösen Silica

Die longitudinale Relaxationszeit T₁ wird durch Anpassung der Gl. $M_z(t) = M_\infty + (M_0 - M_\infty) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)$ an die Messdaten erhalten. Die T₁-Fitergebnisse sind in Abb. 6-1 und Tab. 6-2 dargestellt.

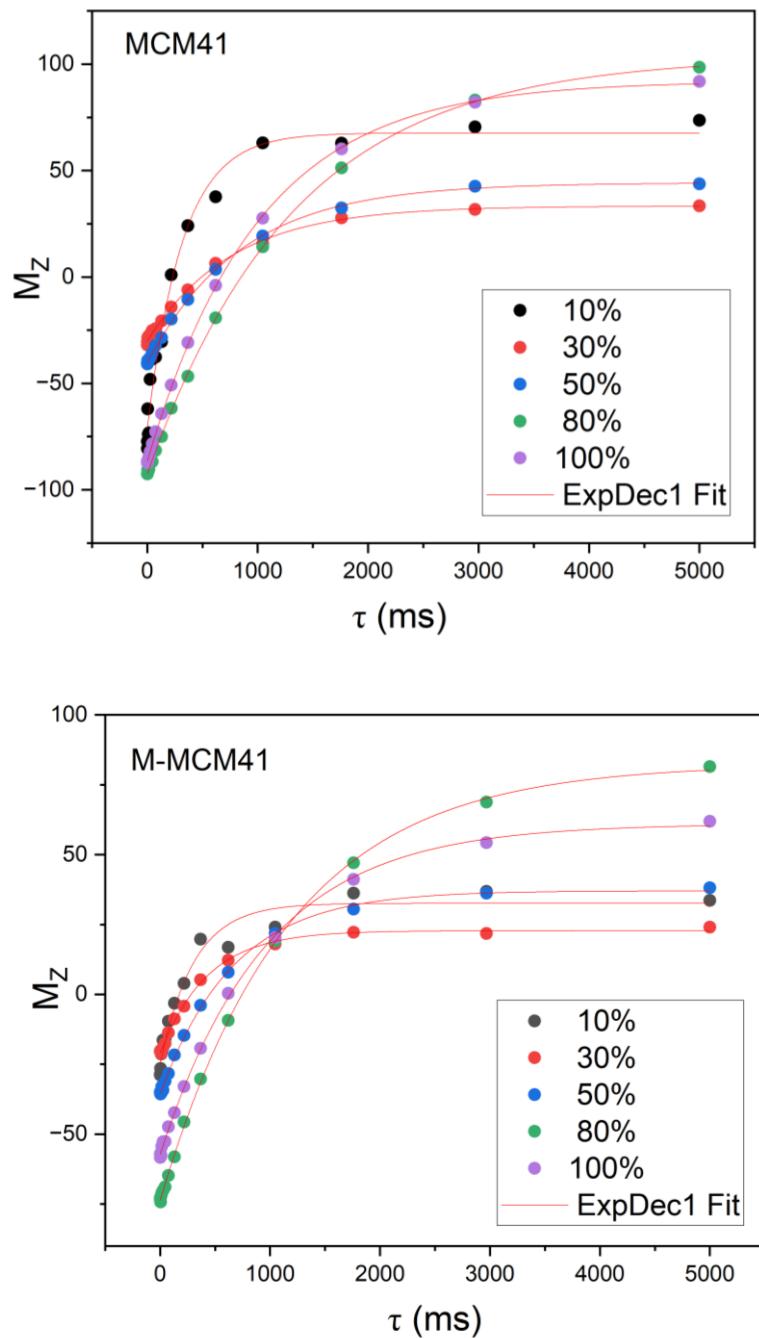


Abb. 6-1: Zeitlicher Verlauf der z-Magnetisierung im Inversion-Recovery-Experiment. Die Kurven sind monoexponentielle Anpassungen (siehe Text), um die longitudinalen Relaxationszeiten T_1 zu erhalten für reines mesoporöses Silica MCM-41 (Charge 1) (oben) und modifiziertes mesoporöses Silica (M-MCM-41) (unten), die jeweils mit unterschiedlichen Wassermengen benetzt sind.

Die Relaxationsrate aller Protonen in der Probe erhält man mit der vereinfachten Form von Gleichung (6.1), $\frac{1}{T_i} = \frac{1}{T_{i,b}} + \frac{1}{T_{i,s}}$. Hier ist eine Beispielberechnung für $T_{1,s}$ von MCM-41 bei einem Füllfaktor von 10 %: Mit $T_1 = 318,72$ ms und $T_{1,b} = 2816,97$ ms (von reinem Wasser bei 30 °C, siehe Abb. A.3-1 im Anhang) wird $T_{1,s}$ mit 359,71 ms berechnet. Dann wird die Spin-Gitter-Oberflächenrelaxivität ρ_1 mithilfe von Gleichung (6-2) berechnet. Dabei sind die DFT-Porendurchmesser aus der N₂-Physisorption von MCM-41 und modifiziertem MCM-41, 3,8 bzw. 3,6 nm, und die Porenradien entsprechend 1,9 bzw. 1,8 nm. ρ_1 ist somit 0,00264 (für beide Proben gleich bei gleichem Füllfaktor von 10 %). Die $T_{1,s}$ und ρ_1 für die anderen Füllfaktoren von MCM-41 und dem modifizierten MCM-41 sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst und in Abb. 6-2 veranschaulicht.

Einerseits sind die Werte von T_1 und $T_{1,s}$ abhängig vom Wassergehalt. Für beide Proben nehmen sie mit zunehmendem Wassergehalt bis zum Füllfaktor von 80 % zu. Bei der modifizierten Probe tragen vor allem bis zu Füllfaktor unterhalb von 30 % auch die Methylprotonen zur Relaxation bei. Die Spin-Gitter-Oberflächenrelaxivität ρ_1 (siehe Abb. 6-2 unten) dagegen nimmt mit zunehmendem Wassergehalt ab. Das heißt, je mehr Wasser das Material enthält, desto kleiner ist die Wechselwirkung zwischen den Spins von Wasser und Silicaoberfläche. Diese Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen der ¹H-MAS-NMR-Spektroskopie (siehe Kapitel 5, Abb. 5-3 und 5-8) überein. Dort wurde gezeigt, dass mit zunehmender Wassermenge das physisorbierte Wasser verschwand und allmählich nur das Bulkwasser verbleibt.

Andererseits hängen T_1 und $T_{1,s}$ von der Oberflächenpolarität ab. Für die hydrophile Oberfläche (MCM-41) sind diese Relaxationszeiten länger als für die hydrophobe Oberfläche (modifiziertes MCM-41) bei gleichem Füllfaktor. Die entsprechend Spin-Gitter Oberflächenrelaxivitäten ρ_1 erscheinen somit kleiner für die hydrophile Oberfläche (MCM-41). Allerdings sind die Unterschiede, außer bei einem Füllfaktor von 30 %, sehr klein und die Schwankungen der Werte sind groß, so dass man nicht mit Sicherheit sagen kann, ob wirklich ein Unterschied zwischen den Proben besteht.

Eine Ausnahme ist, dass die T_1 und $T_{1,s}$ für beide Proben bei 100 %-Füllfaktor abnehmen, was darauf hindeuten würde, dass nachdem die Poren vollständig gefüllt sind, diese Wechselwirkung wieder stärker ist. Dies erscheint sehr unwahrscheinlich. Vermutlich sind eher die Messwerte bei einem Füllfaktor von 80% Ausreißer, so dass

der Trend zunehmender Relaxationszeiten über den gesamten Benetzungsbereich gegeben ist.

Zu den Messdaten soll noch eine Bemerkung am Rande gemacht werden. Für die Inversion-Recovery-Sequenz sollte im Idealfall die Magnetisierung im Gleichgewichtszustand M_∞ denselben Absolutwert haben wie die z-Magnetisierung unmittelbar nach der Inversion M_0 . Der Absolutwert des hier in der Tabelle 6-2 erfassten M_∞ ist jedoch meistens größer als der von M_0 . Eine Möglichkeit besteht darin, dass der RF-Impuls die Magnetisierung nicht exakt um 180° invertiert.

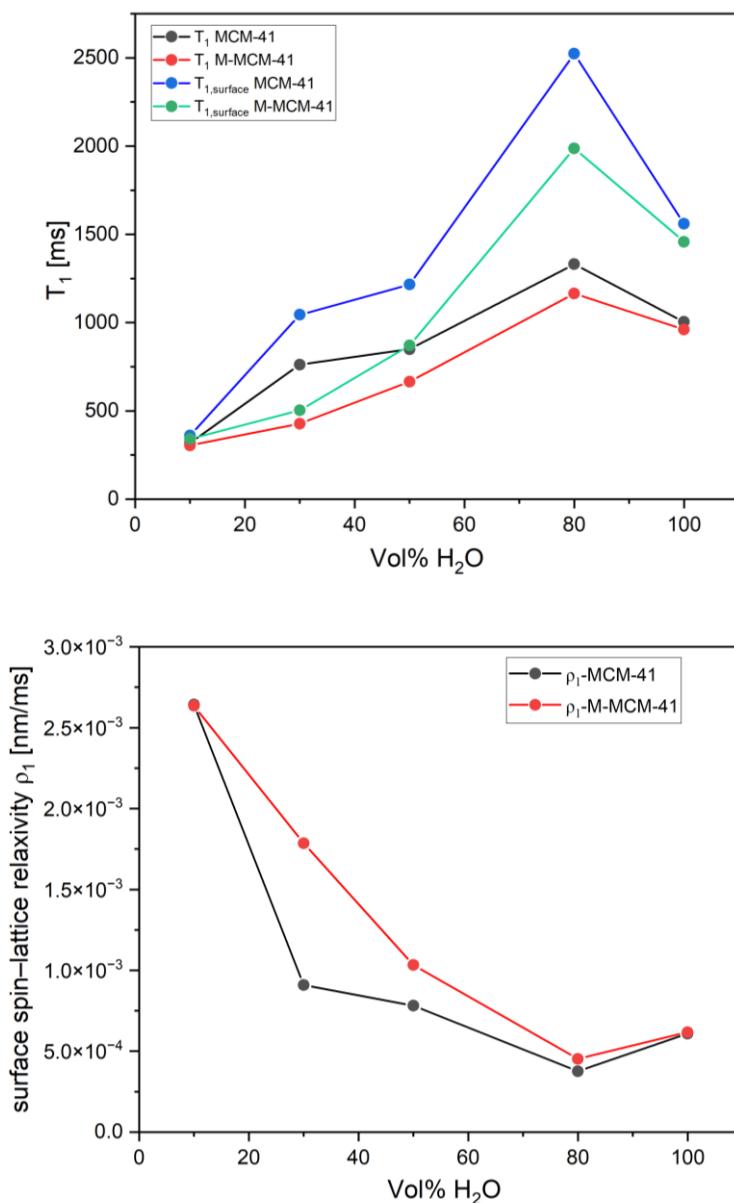


Abb. 6-2: Longitudinale Relaxationszeit T_1 (Oben) und die Spin-Gitter-Oberflächenrelaxivität ρ_1 (Unten) für MCM-41 (Charge 1) und modifiziertes MCM-41 (M-MCM-41) in Abhängigkeit vom Wassergehalt.

Tab. 6-2: T_1 (bei 30 °C), Fit-Ergebnisse und berechnete $T_{1,s}$ sowie ρ_1 für MCM-41 (Charge 1) und modifiziertes MCM-41 (M-MCM-41)

| Füllfaktor | M_∞ | M_0 | T_1 [ms] | $T_{1,s}$ [ms] | ρ_1 [nm/ms] |
|-----------------|------------|--------|------------|----------------|------------------|
| | MCM-41 | | | | |
| 10 % | 67,61 | -71,66 | 318,7 | 359,4 | 0,003 |
| 30 % | 33,27 | -30,15 | 762,2 | 1044,9 | 9,1 E-4 |
| 50 % | 44,17 | -40,33 | 849,3 | 1215,8 | 7,8 E-4 |
| 80 % | 103,49 | -92,59 | 1331 | 2523,6 | 3,8 E-4 |
| 100 % | 91,93 | -86,81 | 1004,2 | 1560,5 | 6,1 E-4 |
| M-MCM-41 | | | | | |
| 10 % | 32,58 | -25,09 | 304,6 | 341,5 | 0,003 |
| 30 % | 22,75 | -21,21 | 427,5 | 504 | 0,001 |
| 50 % | 37,05 | -35,73 | 665,5 | 871,3 | 0,001 |
| 80 % | 82,34 | -73,83 | 1165 | 1986,9 | 4,5 E-4 |
| 100 % | 60,96 | -57,39 | 960,8 | 1458 | 6,2 E-4 |

Tab. 6-3: T_2 (bei 30 °C), Fit-Ergebnisse und berechnete $T_{2,s}$ sowie ρ_2 für MCM-41 (Charge 1) und modifiziertes MCM-41

| Füllfaktor | MCM-41 | | M-MCM-41 | |
|--------------|---------------------|------------------|---------------------|------------------|
| | $T_2, T_{2,s}$ [ms] | ρ_2 [nm/ms] | $T_2, T_{2,s}$ [ms] | ρ_2 [nm/ms] |
| 10 % | 2,8 | 3 E-4 | 1,6 | 4,4 E-4 |
| 30 % | 3,4 | 2,5 E-4 | 4,6 | 1,5 E-4 |
| 50 % | 2,9 | 3 E-4 | 6 | 1 E-4 |
| 80 % | 4,2 | 2 E-4 | 4 | 1,5 E-4 |
| 100 % | 5,2 | 1,6 E-4 | 7,9 | 8,5 E-5 |

6.1.4 T_2 -Relaxation in mesoporösem Silica

Die transversale Relaxationszeit T_2 der benetzten mesoporösen Silicas wird durch die Gleichung $M_{xy}(t) = M_{xy}(0) e^{-\frac{t}{T_2}}$ angepasst.

Für Probe MCM-41 und das modifizierte MCM-41 sind die T_2 -Anpassungen in Abb. A. 3-3 im Anhang zu sehen. Da die Echointensität bei langer t-Zeit schwach und fehlerbehaftet ist, so dass die Kurven nicht mehr exponentiell sind, werden die Daten nur für die ersten 10-100 % des Intensitätsbereichs ausgewertet. Dabei wird eine monoexponentielle Funktion benutzt und der Fit-Parameter y_0 als 0 eingestellt. (Die Fits für den gesamten Datenbereich, beispielsweise für MCM-41, sind in Abb. A. 3-4

im Anhang gezeigt. Der Vergleich der T_2 -Ergebnisse für die beiden Fit-Bereiche in Abb. A. 3-2 zeigt nur sehr kleine Unterschiede).

Die T_2 -Fitergebnisse sind in Abb. 6-3 und Tabelle 6-3 dargestellt. Mit steigendem Wassergehalt sind die T_2 -Zeiten der benetzten Probe immer länger (in einem Bereich von 1 bis 10 ms) geworden, was auf eine schnellere Beweglichkeit der Moleküle hindeutet. Die T_2 -Zeit der Bulkphase (von reinem Wasser bei 30 °C, siehe Abb. A3-1 im Anhang) ist 467 ms und viel größer im Vergleich zur T_2 -Zeit in den Poren und somit vernachlässigbar. Eine Möglichkeit für die kleinen T_2 -Zeiten in den Poren sind paramagnetische Verunreinigungen. Dann kann die Gleichung (6-1) zu $\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2,s}}$ vereinfacht werden. Die transversale Relaxationrate des Wassers in den Poren ist damit gleich der transversalen Oberflächenrelaxationrate, d.h., dass die Oberflächenrelaxation die gemessenen Relaxationszeiten dominiert.

Die Spin-Spin-Oberflächenrelaxativität ρ_2 wird mithilfe der Gleichung $\frac{1}{T_{2,s}} = \rho_2 \frac{S}{V}$ berechnet. Dabei sind die BET-Oberfläche für MCM-41 und das modifizierte MCM-41 1000 bzw. 890 m²/g und das Porenvolumen 0,83 bzw. 0,69 ml/g. Die berechneten Ergebnisse sind in Tab.6-3 zu sehen und veranschaulicht in Abb. 6-3. Ähnlich wie die Spin-Gitter-Oberflächenrelaxativität ρ_1 zeigen die Werte von ρ_2 mit steigendem Wassergehalt eine abfallende Tendenz. Ein Unterschied ist, dass ρ_2 für das modifizierte MCM-41 bei fast allen Füllfaktoren (30 % – 100 %) kleiner ist als die Werte für MCM-41. Bei einem Füllfaktor von 10 % ist ρ_2 für das modifizierte MCM-41 dagegen größer. Das gibt Hinweis darauf, dass der Einfluss der Methylgruppe auf die Spin-Spin-Oberflächenrelaxativität bei einem Füllfaktor von 10 % relativ wichtig ist. Und Ab 30% Füllfaktoren kann der Signalbeitrag der Methylgruppen im Fall von M-MCM-41 vernachlässigt werden.

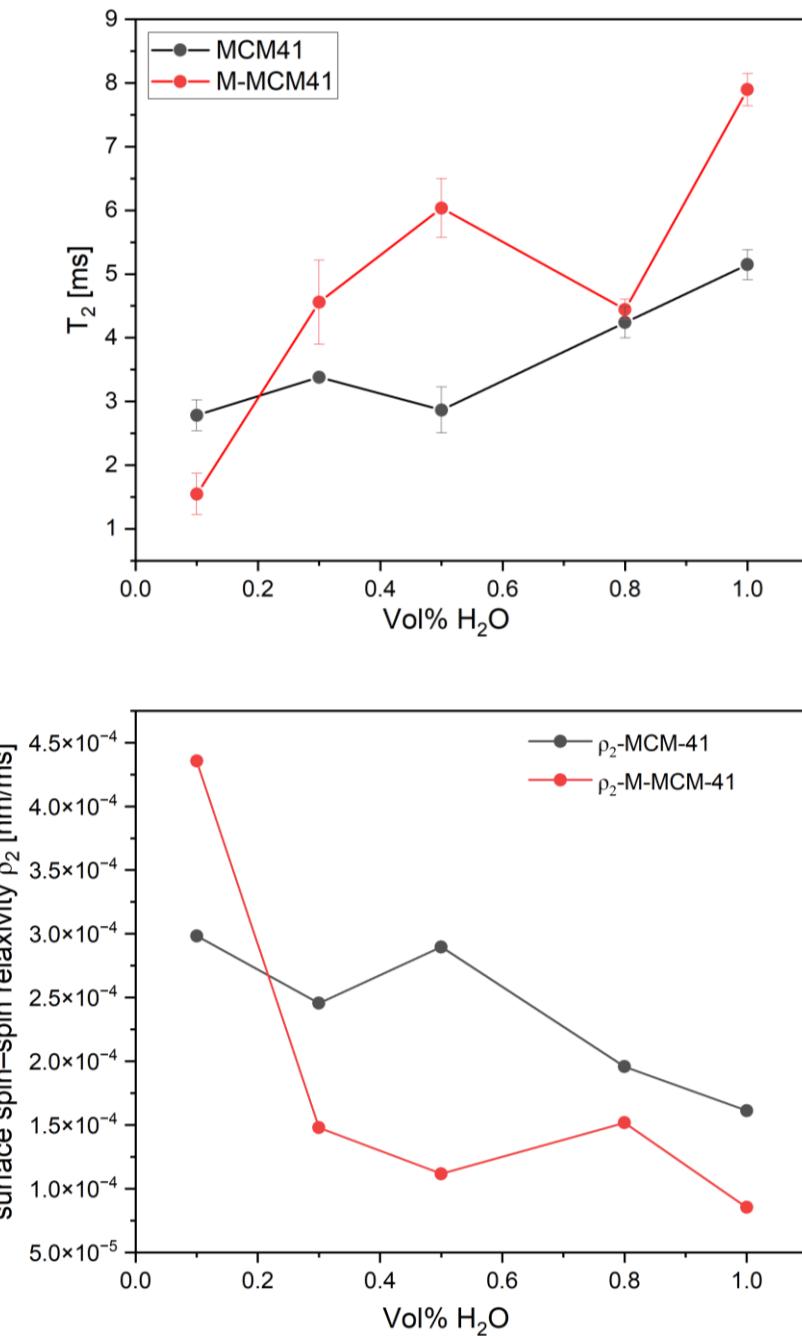


Abb. 6-3: Die transversale Relaxationszeit T_2 (oben) und die Spin-Spin-Oberflächenrelaxativität ρ_2 (unten) für MCM-41 (Charge 1) und modifiziertes MCM-41 (M-MCM-41) in Abhängigkeit vom Wassergehalt.

6.1.5 Das Verhältnis T_1/T_2

Das Verhältnis T_1/T_2 ist ein wichtiger Parameter für die Stärke der Wasser-Oberflächen-Wechselwirkung. T_1 der mesoporösen Silica ist viel länger als T_2 , also $T_1/T_2 \gg 1$. Die Abb. 6-4 zeigt, dass T_1/T_2 für MCM-41 und modifiziertes MCM-41 bei allen Füllfaktoren im Bereich von 100 bis 300 liegt. Die Verhältnisse T_1/T_2 streuen insgesamt sehr stark, eine klare Tendenz ist nicht feststellbar. Die wichtigsten Faktoren, die das Verhältnis beeinflussen, sind Veränderungen der molekularen Mobilität an der Oberfläche. Schlussfolgerungen darüber sind angesichts der stark streuenden Daten jedoch nicht möglich.

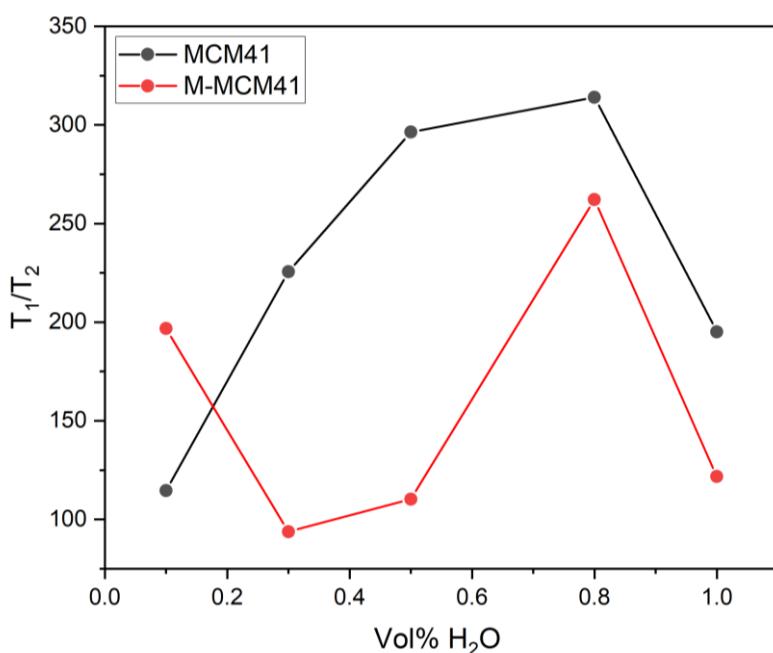


Abb. 6-4: T_1/T_2 in Abhängigkeit vom Füllfaktor für MCM-41 (Charge 1) und modifiziertes MCM-41 (M-MCM-41).

6.2 Selbstdiffusion von Wasser in mesoporösem Silica

6.2.1 NMR-Diffusometrie

Die Diffusion kann in verschiedene Typen unterteilt werden, z.B. Ficksche Diffusion (von chemischen Potenzial- bzw. Konzentrationsdifferenzen getrieben) und Selbstdiffusion. In allen Flüssigkeiten kann es zur Selbstdiffusion kommen, die im Laufe der Zeit zu einer Positionsänderung einzelner Moleküle führt. Diese translatorische Diffusion in einer Flüssigkeit ist das Ergebnis einer zufälligen

thermischen Bewegung von Molekülen. Befindet sich die Flüssigkeit im thermischen Gleichgewicht, wird die zufällige molekulare Bewegung Selbstdiffusion genannt und durch einen Diffusionskoeffizienten D (m^2/s) gekennzeichnet. Im Langzeitlimit kann der Selbstdiffusionskoeffizient mit

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \rangle \quad (6-3)$$

beschrieben werden. $\mathbf{r}_i(t)$ ist der Ort des diffundierenden Teilchens i zum Zeitpunkt t und $\langle [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \rangle$ das mittlere Verschiebungsquadrat (*mean square displacement*, MSD). Die Klammern $\langle \dots \rangle$ kennzeichnen den Mittelwert über alle Teilchen i ; im Folgenden ist der Index i zur Vereinfachung weggelassen. Für isotrope eindimensionale (1D) -Diffusion beispielsweise entlang der z -Achse gilt für das MSD [120]:

$$\langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle = \langle R^2 \rangle = 2D_z t \quad (6-4)$$

Hier ist D_z der Diffusionskoeffizient entlang der z -Achse. Gleichung 6-4 gilt für normale Selbstdiffusion (ohne Einschränkung der Flüssigkeit durch beispielsweise Grenzflächen).

NMR mit gepulsten Feldgradienten (pulsed field gradient, PFG) ist eine etablierte Methode für die Messung des Selbstdiffusionskoeffizienten [120]. Diese Methode basiert auf NMR-Impulssequenzen, die ein primäres Spinecho (SE) oder ein stimuliertes Spinecho (STE) der transversalen Magnetisierung der betrachteten Kernspins erzeugen. Eine schematische Darstellung der PFG-STE-Sequenz ist in Abb. 6-5 gezeigt. Durch Zufügen gepulster Magnetfeldgradienten in der Defokussierungs- und Refokussierungsperiode der NMR-Impulssequenz wird das beobachtete Spinecho empfindlich gegenüber der Selbstdiffusion der Moleküle, die den untersuchten Kernspin tragen. Wegen der Positionsänderung der Moleküle während der Impulssequenz in Folge der Selbstdiffusion wird ein reduziertes Echo-Signal detektiert. Die Intensität des Spin-Echos (A) wird in Abhängigkeit von der Gradientenstärke (g) gemessen und der Selbstdiffusionskoeffizient D wird durch Fitten mit der Stejskal-Tanner-Gleichung erhalten:

$$\frac{A}{A_0} = \exp[-(gy\delta)^2 D(\Delta - \delta/3)] \quad (6-5)$$

A_0 ist die Echointensität ohne Gradienten-Impulse, g das gyromagnetische Verhältnis des detektierten Isotops (hier ^1H , $g = 2.67 \times 10^8 (\text{T s})^{-1}$), δ die Dauer ("Länge") des Gradienten-Impulses (typisch im Bereich von 0-10 ms) und Δ der zeitliche Abstand

zwischen zwei äquivalenten Zeitpunkten der beiden Gradienten-Impulse (auch als Diffusionszeit bezeichnet).

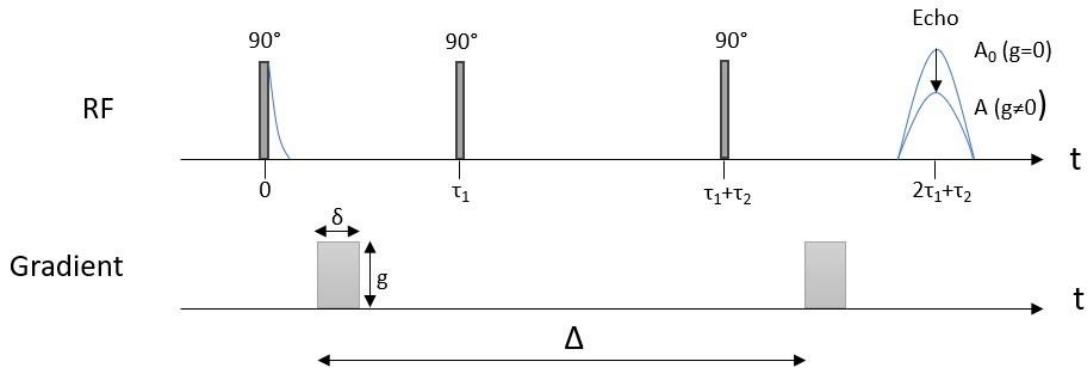


Abb. 6-5: Die PFG-STE Impulssequenz.

6.2.2 Modell für anisotrope Selbstdiffusion in MCM-41

Im Fall der Diffusion in isotropen Systemen sind die Selbstdiffusionskoeffizienten in den drei Richtungen gleich ($D_x = D_y = D_z$). Dadurch kann D direkt durch PFG-NMR gemessen werden [121].

Für bestimmte Systeme, z.B. biologische Gewebe [122] und Flüssigkristalle, ist die Selbstdiffusion anisotrop. Die anisotrope Diffusion führt zu einem nichtexponentiellen Stejskal-Tanner-Plot. Die Gleichungen für einen axialsymmetrischen Diffusionstensor mit unterschiedlicher Diffusion parallel bzw. senkrecht zur Symmetriearchse finden sich beispielsweise in Callaghans Buch [123]. Bei Schichtgeometrien (z.B. lyotrope lamellare Phase) ist zu erwarten, dass die Diffusion parallel zu den Schichtnormalen (D_{\parallel}) langsamer als die Diffusion senkrecht zu den Schichtnormalen (D_{\perp}) ist, daher $D_{\perp} > D_{\parallel}$. Das Gegenteil, $D_{\perp} < D_{\parallel}$ wird für die Diffusion in zylindrischen Poren oder im Inneren der Zylinder lyotroper hexagonaler Phasen gefunden. Als parallele Richtung, wird dabei die Richtung entlang der Symmetriearchse, hier also der Zylinderachse, bezeichnet. Biologische Gewebe sind oft lokal anisotrop und Diffusion Tensor Imaging (DTI) [124] ist eine relativ neue Technologie und ein aktives Forschungsgebiet [125]. Hier interessieren wir uns für die Diffusion in mesoporösen Silica, die ebenfalls anisotrop sein sollte. An dieser Stelle wird versucht, den Diffusionstensor zu erhalten, indem eine modifizierte Stejskal-Tanner-Gleichung an die Daten angepasst wird.

Das Kleinwinkel-XRD-Diagramm von MCM-41 beweist, dass mesoporöses Silica MCM-41 eine anisotrope Porenstruktur zeigt; die Lage der 100-, 110- und 200-Reflexe deutet auf eine hexagonale Fernordnung der Kanäle hin. Eine Probe besteht aus vielen Domänen, die jeweils durch eine bestimmte Richtung der Kanalachse gekennzeichnet sind. Der molekulare Transport adsorbierter Spezies durch das Poresystem erfolgt vorzugsweise entlang der Kanalachse. Der Selbstdiffusionskoeffizient parallel zur Kanalrichtung (D_{\parallel}) ist viel größer als der Selbstdiffusionskoeffizient senkrecht dazu (D_{\perp}) [121]. Unter der Voraussetzung, dass die Domänen mit unterschiedlicher Orientierung hinreichend groß sind, so dass die Diffusion über Domänengrenzen hinweg vernachlässigt werden kann, ist die Annahme gerechtfertigt, dass die Selbstdiffusion innerhalb des Poresystems durch einen axialsymmetrischen Tensor \mathbf{D} beschrieben werden kann:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & D_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & D_{\perp} \end{pmatrix}, D_{\parallel} > D_{\perp} \geq 0 \quad (6-6)$$

Wenn ein solcher anisotroper Selbstdiffusionsprozess mit PFG-NMR untersucht wird, muss berücksichtigt werden, dass das MSD von der Ausrichtung der Kanäle in Bezug auf die gepulsten Feldgradienten abhängt. Das MSD entlang einer Achse, die in einem Winkel zur Symmetriearchse des Diffusionstensors ausgerichtet ist, ist gegeben durch [123]:

$$\langle R^2 \rangle = 2D_{\parallel}\Delta_r \cos^2 \theta + 2D_{\perp}\Delta_r \sin^2 \theta \quad \text{mit } \Delta_r = \Delta - \frac{\delta}{3} \quad (6-7)$$

Für eine Probe mit zufälligen Orientierungen der lokalen Diffusionstensoren (Pulverprobe) wird die gesamte Echointensität A der Probe durch Integration über alle Orientierungen im Raum erhalten [123]:

$$\begin{aligned} A &= \frac{\int_0^{\pi} \exp[-\gamma^2 \delta^2 g^2 \Delta_r (D_{\parallel} \cos^2 \theta + D_{\perp} \sin^2 \theta)] \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi} \sin \theta d\theta} \\ &= \exp(-\gamma^2 \delta^2 g^2 \Delta_r D_{\perp}) \int_0^1 \exp[-\gamma^2 \delta^2 g^2 \Delta_r (D_{\parallel} - D_{\perp}) x^2] dx \quad (6-8) \end{aligned}$$

Es gibt zwei Grenzfälle, $D_{\parallel} \gg D_{\perp}$ (1D-Diffusion, in zylindrischem Poresystem, hier angenommen) und $D_{\perp} \gg D_{\parallel}$ (2D-Diffusion, in lamellaren Systemen). Die Echointensitäten für diese beiden Spezialfälle sind:

$$\begin{aligned} A_{1D} &= \int_0^1 \exp(-\gamma^2 \delta^2 g^2 \Delta_r D_{\parallel} x^2) dx \\ A_{2D} &= \exp(-\gamma^2 \delta^2 g^2 \Delta_r D_{\perp}) \int_0^1 \exp(\gamma^2 \delta^2 g^2 \Delta_r D_{\perp} x^2) dx \end{aligned} \quad (6-9)$$

Die Integrale in Gleichung (6-8) und (6-9) haben die Form

$$\int_0^x \exp(-at^2) dt \quad \text{or} \quad \int_0^x \exp(at^2) dt \quad (6-10)$$

mit $a > 0$. Sie hängen mit der Fehlerfunktion $\text{erf}(x)$ und der imaginären Fehlerfunktion $\text{erfi}(x)$ zusammen.

$$\begin{aligned} \text{erf}(x) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \\ \text{erfi}(x) &= -i \text{erf}(ix) \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{t^2} dt \end{aligned} \quad (6-11)$$

Durch Substitution von x mit $\sqrt{a} t$ ergeben sich die Gleichungen (6-12):

$$\begin{aligned} \int_0^1 \exp(-at^2) dt &= \frac{1}{\sqrt{a}} \int_0^{\sqrt{a}} \exp(-x^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{a}} \text{erf}(\sqrt{a}), \\ \int_0^1 \exp(at^2) dt &= \frac{1}{\sqrt{a}} \int_0^{\sqrt{a}} \exp(x^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{a}} \text{erfi}(\sqrt{a}). \end{aligned} \quad (6-12)$$

Mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} b &= \gamma^2 \delta^2 \Delta_r \\ \tilde{D} &= |D_{\parallel} - D_{\perp}| \end{aligned} \quad (6-13)$$

bekommen wir

$$a = b \tilde{D} g^2 = \begin{cases} b(D_{\parallel} - D_{\perp})g^2 & \text{für Zylinder} \\ b(D_{\perp} - D_{\parallel})g^2 & \text{für Lamellen} \end{cases} \quad (6-14)$$

Dann erhält man für die Echointensität die folgende Gleichung:

$$A = \begin{cases} \exp(-bD_{\perp}g^2) \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{b\tilde{D}g^2}} \text{erf}(\sqrt{b\tilde{D}g^2}) & \text{für Zylinder} \\ \exp(-bD_{\perp}g^2) \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{b\tilde{D}g^2}} \text{erfi}(\sqrt{b\tilde{D}g^2}) & \text{für Lamellen} \end{cases} \quad (6-15)$$

6.2.3 Selbstdiffusion des Wassers in mesoporösem MCM-41

Die reinen mesoporösen MCM-41-Silica mit Porendurchmessern von jeweils 4,2 nm und 3,5 nm wurden mit unterschiedlichen Füllfaktoren an Wasser benetzt. Eine definierte Wassermenge, bezogen auf das Porenvolumen, wurde mit einer Eppendorf-Pipette zu den gemessenen MCM-41-Silica gegeben. Danach wurden die Proben für etwa 10 Minuten lang gemahlen und in NMR-Röhrchen überführt, wobei eine möglichst kompakte Füllung sichergestellt wurde. An diesen benetzten Proben wurden Diffusionsmessungen bei 25°C durchgeführt. Die Messparameter der Diffusionsmessungen sind in Tabelle 6-4 dargestellt.

Das hier verwendete MCM-41-Silica mit $d = 3,5$ nm ist dieselbe Probe wie in Tabelle 4-5 (Charge 2). Die andere MCM-41-Silica-Probe ($d = 4,2$ nm) wurde von der Arbeitsgruppe Tiemann (Anorganische Chemie, Universität Paderborn) hergestellt und vermessen; die Daten werden hier analysiert.

Tab. 6-4: Messparameter für PFG-STE NMR

| Proben | Porendurchmesser | Wassergehalt | δ | Δ |
|--------|------------------|--------------|----------|----------|
| | [nm] | | [s] | [s] |
| MCM-41 | 4,2 | 50 % | | |
| | | 75 % | 0,00076 | 0,1299 |
| | | 100 % | 0,00086 | |
| | 3,5 | 125 % | 0,00068 | 0,1499 |
| | | 150 % | 0,0008 | |
| | | 100 % | 0,00064 | 0,1399 |
| | 3,5 | 150 % | 0,0005 | 0,2999 |
| | | 200 % | 0,00092 | 0,1799 |

Abbildung 6-6 zeigt die relative Echointensität von Wasser in MCM-41 bei verschiedenen Gradienten. Die Echointensität zeigt einen nichtexponentiellen Abfall. Die Daten werden mit einer Biexponentialfunktion und einem anisotropen Diffusionsmodell (Gleichung 6-15 für Zylinder) angepasst. Die angepassten Kurven sind im Anhang zu sehen. Dabei zeigt sich im Fall des Modells anisotroper Diffusion eine gute Anpassung nur im Anfangsbereich der Kurven bis zu einer Reduktion der

Echointensität um etwa eine Größenordnung; bei stärkerer Echo reduktion liegen die angepassten Kurven niedriger als die Messwerte.

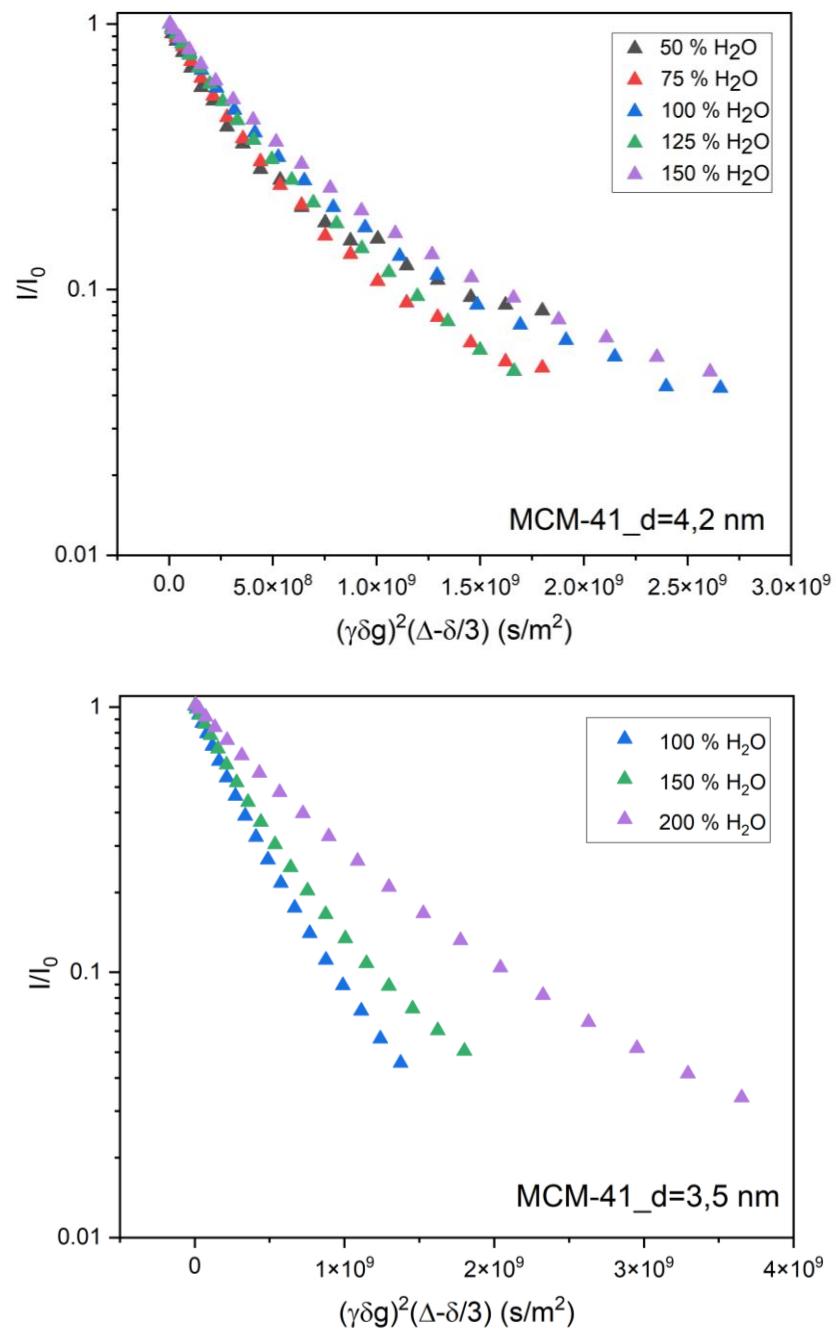


Abb. 6-6: Die relative Echointensität von Wasser in MCM-41 in Abhängigkeit von der Gradientenstärke für verschiedene Porenfüllungen. Oben: Porendurchmesser $d = 4,2$ nm; unten: Porendurchmesser $d = 3,5$ nm.

Die Selbstdiffusionskoeffizienten wurden durch die Fit-Ergebnisse erhalten. Tab. 6-5 und 6-6 fassen die Diffusionkoeffizienten zusammen, jeweils aus dem Fitten mit der Biexponentialfunktion und dem anisotropen Diffusionsmodell. D_{fast} und D_{slow} sind die Ergebnisse aus der Anpassung mit einer biexponentiellen Funktion. D_{\perp} , \tilde{D} und D_{\parallel} sind die Ergebnisse aus der Anpassung mit dem anisotropen Modell.

Man erkennt, dass die schnelle Diffusion einen größeren Anteil hat. (Der schnelle und langsame Intensitätsanteil sind in Abb. 6-7 dargestellt). Für MCM-41 ($d = 4,2 \text{ nm}$) liegen die langsamsten Diffusionskoeffizienten im Bereich von 7×10^{-10} bis $15 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, während die schnellen Anteile im Bereich von 3×10^{-9} bis $5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ sind. Die Diffusionskonstanten für den schnellen Anteil sind somit deutlich größer als der Diffusionskoeffizient von freiem Wasser ($2,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ bei RT).

D_{\perp} und \tilde{D} werden direkt als Fitparameter erhalten und D_{\parallel} aus der Umrechnung mit der Gleichung (6-13). Für MCM-41 ($d = 4,2 \text{ nm}$) liegen die Werte von D_{\perp} im Bereich von 6×10^{-10} bis $11 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, \tilde{D} und D_{\parallel} im Bereich von 5×10^{-9} bis $10 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Diese Werte sind ebenfalls viel größer (fast das Zwei- bis Fünffache) als der Diffusionskoeffizient von freiem Wasser bei RT.

Tab. 6-5: Diffusionskoeffizient von Wasser in MCM-41 ($d = 4,2$ und $3,5 \text{ nm}$) (biexponentieller Fit).

| Füllfaktor | Selbstdiffusionskoeffizient $10^{-9} [\text{m}^2/\text{s}]$ | | | |
|--------------------------------|---|-------------------|---|-----------------------------------|
| | $D_{\text{fast}} [\text{m}^2/\text{s}]$ | A_{fast} | $D_{\text{slow}} [\text{m}^2/\text{s}]$ | $D_{\text{slow}}/D_{\text{fast}}$ |
| | (MCM-41 $d = 4,2 \text{ nm}$) | | | |
| 50 % | 4,84 | 70 % | 0,74 | 0,15 |
| 75 % | 3,91 | 74 % | 0,99 | 0,25 |
| 100 % | 3,42 | 70 % | 0,82 | 0,24 |
| 125 % | 4,56 | 47 % | 1,5 | 0,33 |
| 150 % | 3,15 | 66 % | 0,79 | 0,25 |
| (MCM-41 $d = 3,5 \text{ nm}$) | | | | |
| 100 % | 4.08 | 59 % | 1.67 | 0,41 |
| 150 % | 3.24 | 71 % | 1.06 | 0,33 |
| 200 % | 2.06 | 57 % | 0,76 | 0,37 |

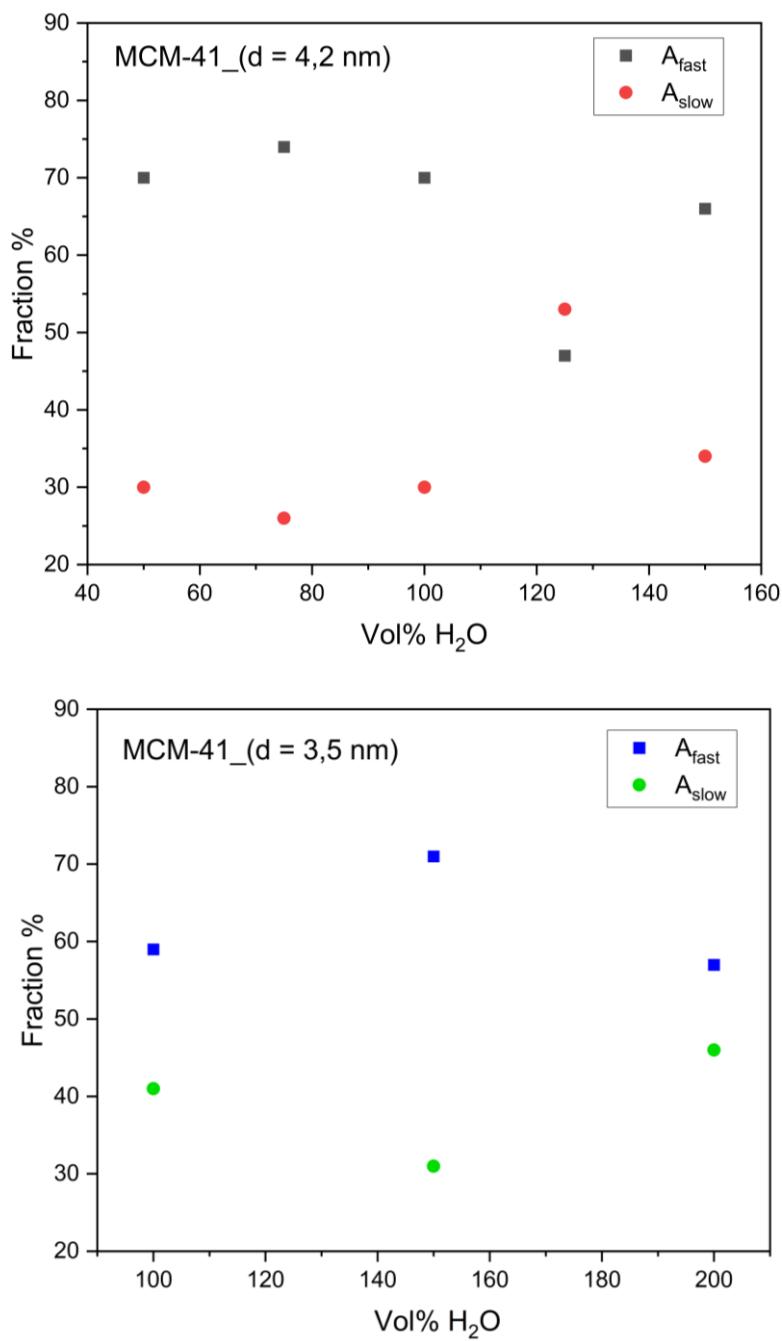


Abb. 6-7: Intensitätsanteile des schnell und langsam diffundierenden Wassers bei 298 K in Abhängigkeit vom Wassergehalt in MCM-41 ($d = 4.2 \text{ nm}$ und 3.5 nm).

Tab. 6-6: Diffusionskoeffizient von Wasser in MCM-41 ($d = 4,2$ und $3,5$ nm) (aus Fit mit Modell der anisotropen Diffusion)

| Füllfaktor | Selbstdiffusionskoeffizient 10^{-9} [m ² /s] | | | |
|-----------------------|---|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| | D_{\perp} [m ² /s] | \tilde{D} [m ² /s] | D_{\parallel} [m ² /s] | D_{\perp}/D_{\parallel} |
| | (MCM-41 $d = 4,2$ nm) | | | |
| 50 % | 0,64 | 10 | 10,6 | 0,06 |
| 75 % | 1,1 | 6,92 | 8,00 | 0,14 |
| 100 % | 0,81 | 5,96 | 6,77 | 0,12 |
| 125 % | 1,1 | 5,32 | 6,42 | 0,17 |
| 150 % | 0,92 | 5,24 | 5,96 | 0,12 |
| (MCM-41 $d = 3,5$ nm) | | | | |
| 100 % | 1.60 | 4.27 | 5.87 | 0,27 |
| 150 % | 1.20 | 3.85 | 5.05 | 0,24 |
| 200 % | 0,69 | 2.10 | 2.80 | 0,25 |

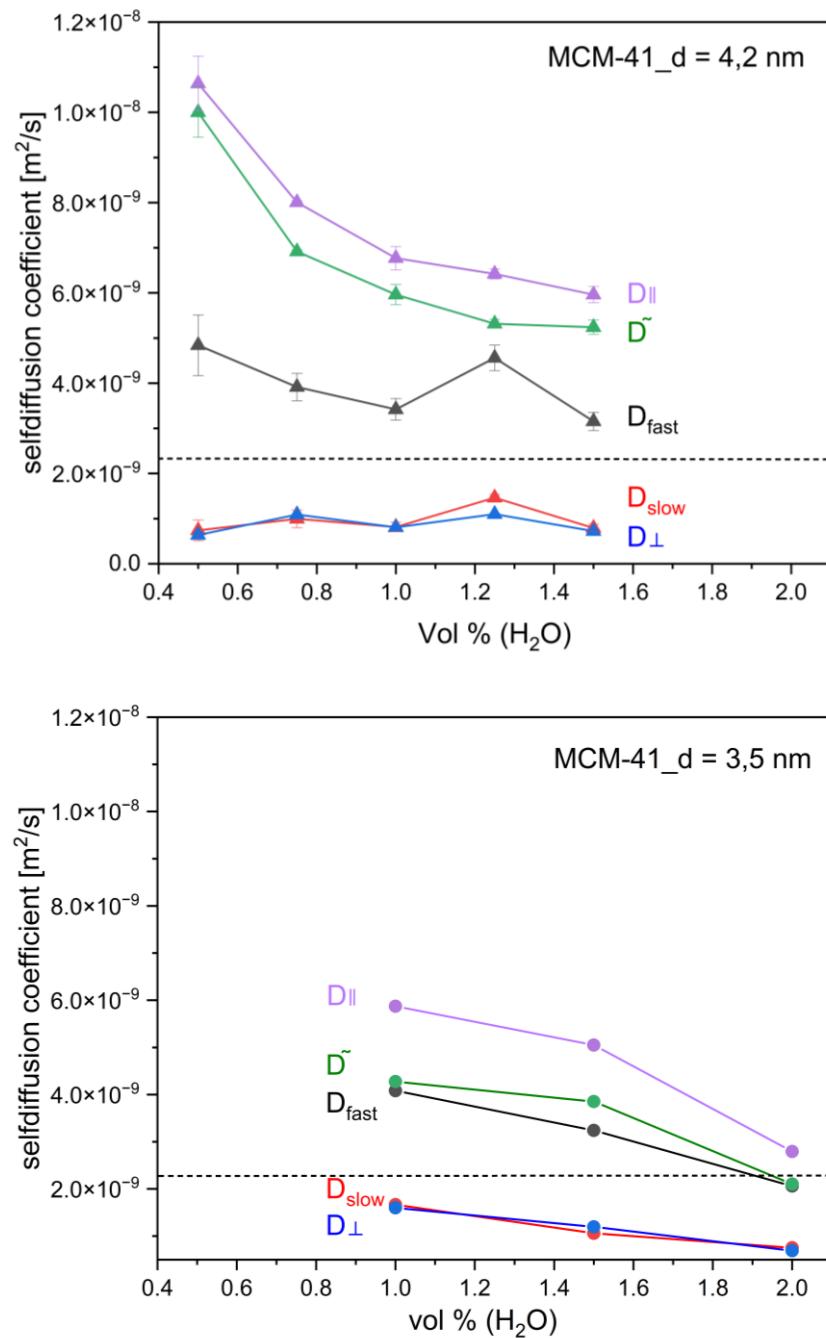


Abb. 6-8: Die Selbstdiffusionskoeffizienten des Wassers in MCM-41 in Abhängigkeit vom Wassergehalt. Die schwarze Hilfslinie repräsentiert den Selbstdiffusionskoeffizienten von freiem Wasser bei 298 K. Oben: Porendurchmesser $d = 4.2 \text{ nm}$, unten: Porendurchmesser $d = 3.5 \text{ nm}$.

Abb. 6-8 (oben) zeigt die Selbstdiffusionskoeffizienten von D_{fast} , D_{slow} , D_{\perp} , \tilde{D} und D_{\parallel} für MCM-41 ($d = 4,2 \text{ nm}$) in Abhängigkeit vom Wassergehalt. Es ist klar, dass D_{slow} und D_{\perp} sehr ähnlich ist. Mit zunehmender Wassermenge bleiben D_{slow} und D_{\perp} nahezu unverändert und schwanken um ca. $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Der Wassergehalt hat einen sehr kleinen Einfluss auf die D_{\perp} -Werte.

Andererseits zeigen D_{fast} , \tilde{D} und D_{\parallel} mit zunehmender Wassermenge einen Abwärtstrend. Im Unterschied zu $D_{\perp} \approx D_{\text{slow}}$ sind D_{fast} $2-5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ kleiner als D_{\parallel} , wobei sich ein Unterschied zwischen den beiden Fit-Modellen zeigt. Abb. 6-9 zeigt die Werte der Verhältnisse $D_{\text{slow}}/D_{\text{fast}}$ und D_{\perp}/D_{\parallel} . In MCM-41 mit einem Durchmesser von 4,2 nm haben sich die D-Verhältnisse mit zunehmendem Füllfaktor etwas erhöht, was darauf hinweist, dass die Diffusion bei niedrigen Füllfaktoren stärker eingeschränkt wird. Die D-Verhältnisse bei MCM-41 mit einem Durchmesser von 3,5 nm wurden lediglich für Füllfaktoren größer als 100% gemessen. Bei der Vollfüllung der Poren zeigt sich kaum eine Abhängigkeit der Einschränkung von den Füllfaktoren.

Abb. 6-8 (unten) zeigt die Diffusionskoeffizienten für Porendurchmesser von 3,5 nm. D_{\perp} und D_{slow} sind unterhalb von $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und liegen in einem ähnlichen Bereich wie D_{\perp} und D_{slow} in Poren von 4,2 nm. D_{\perp} , \tilde{D} und D_{\parallel} liegen mit Werten zwischen 2×10^{-9} und $6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ in einem kleineren Bereich als bei der Silica-Probe mit einem Porendurchmesser von 4,2 nm. Die Porendurchmesser haben demnach deutlichen Einfluss auf die Werte D_{fast} und D_{\parallel} . Aufgrund der erhöhten Kollisionsfrequenz von Wassermolekülen (mit den Wänden, zu denen eine attraktive, die Dynamik verlangsamende Wechselwirkung besteht) in kleineren Porendurchmessern kommt es zur Hinderung der Diffusion entlang der Porenachse.

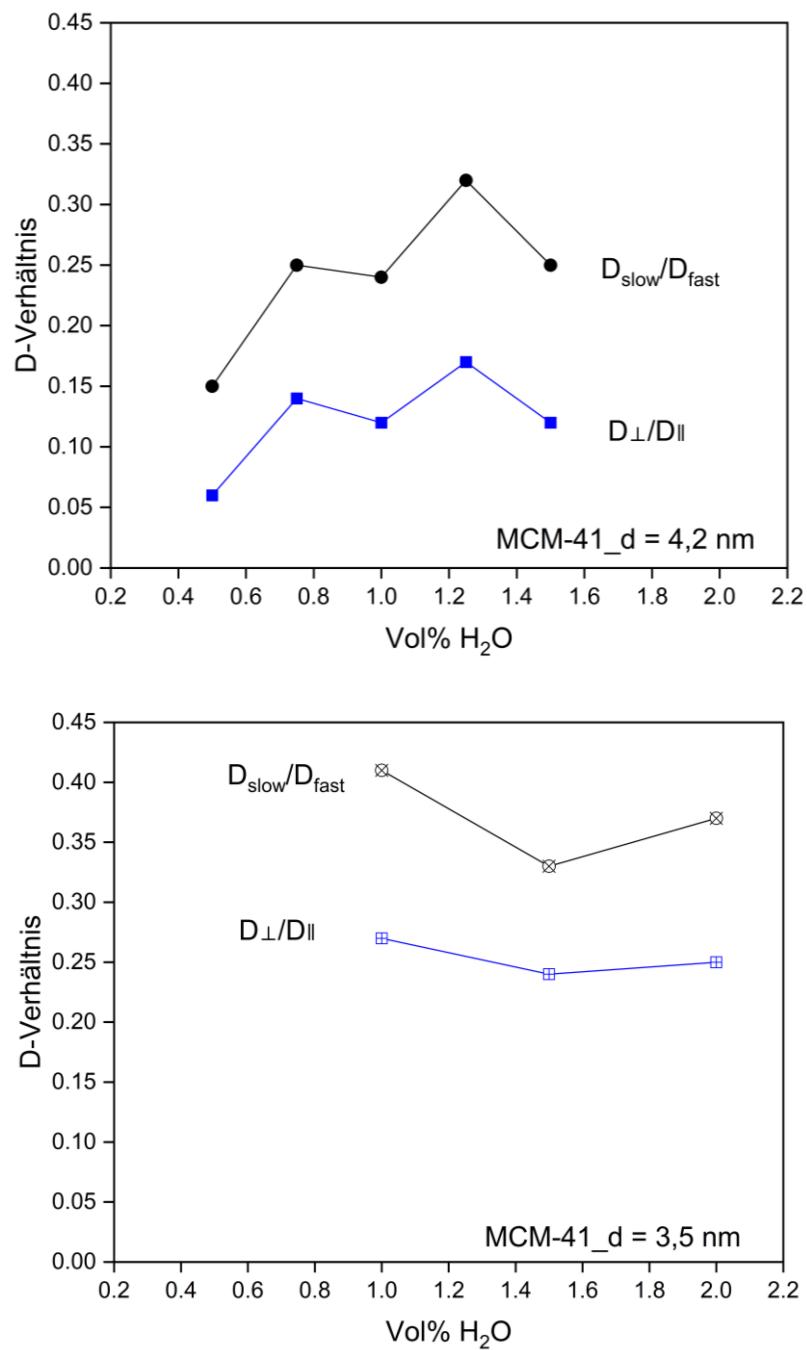


Abb. 6-9: Verhältnisse der Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Füllfaktoren.

6.2.4 Selbstdiffusion des Wassers in modifiziertem MCM-41

An dieser Stelle wird die Selbstdiffusion des Wassers in Silica mit Meso- und Mikroporen untersucht. Die verwendeten Proben sind das durch Cokondensation hergestellte MCM-41-M35 mit einem Mikroporenanteil von 22,7 % und MCM-41-V35 mit einem Mikroporenanteil von 56,8 %.

Der Abfall der Echointensität in Abhängigkeit von der Gradientenstärke für die modifizierten Silica und nicht modifiziertes MCM-41 ist in Abb. 6-10 gezeigt. Die Daten für I/I_0 kleiner als 10 % können mit dem Modell anisotroper Diffusion nicht gut angepasst werden. Die aus den Fits mit beiden Modellen erhaltenen Diffusionskoeffizienten sind in Abb. 6-11 dargestellt. Die Werte von D_{\parallel} sind deutlich größer als die von D_{\perp} . D_{\perp} liegt unterhalb von $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ für alle Proben und D_{\parallel} liegt zwischen $5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und $8,5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. D_{\parallel} -Werte in den Proben mit Mikroporen sind relativ größer als für Proben nur mit Mesoporen, was auf eine stärkere Behinderung der radialen Diffusion in Mikroporen hinweist. Andererseits zeigen biexponentielle Anpassungsergebnisse schnelle Anteile zwischen $4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und $6,5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und langsame Anteile zwischen $1,5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und $3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Diese D_{fast} - und D_{slow} -Werte werden nicht stark von der Porengröße beeinflusst.

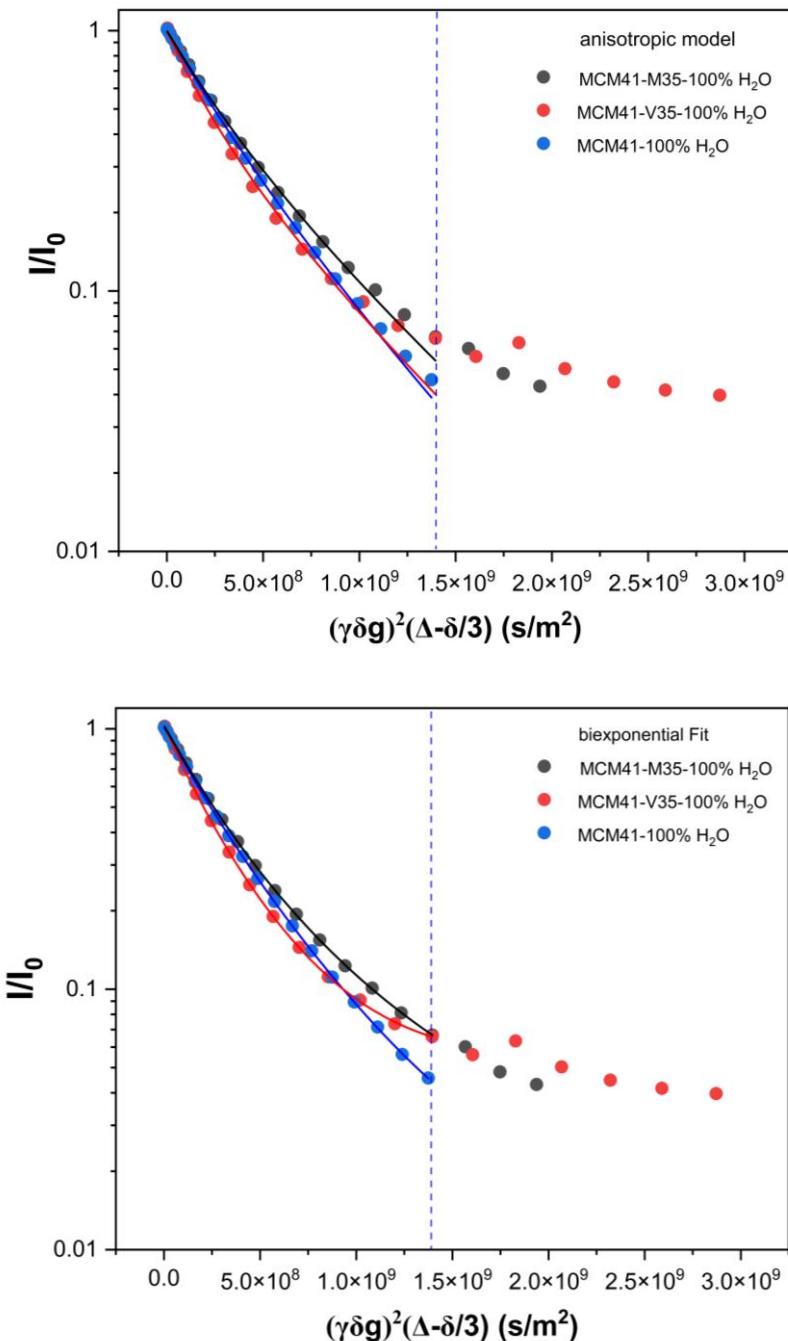


Abb. 6-10: Abfall der Echointensität in Mikroporen (MCM-41-M35&V35) und in Mesoporen (MCM-41) (Charge 1). Oben: Fit mit dem Modell anisotroper Diffusion; unten: biexponentieller Fit. (Für einen besseren Vergleich sind alle Kurven im selben Bereich bis ca. $1,3 \times 10^{-9} \text{ s/m}^2$ gefittet).

Tab. 6-7: Selbstdiffusionskoeffizient in Mikroporen und Mesoporen

| Proben | Vol.% H ₂ O | d _{DFT} [nm] | Selbstdiffusionskoeffizient 10 ⁻⁹ [m ² /s] | | | | | Anteil A _{fast} |
|-------------------|---------------------------|-----------------------|--|------|-----------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|
| | | | D _⊥ | D̃ | D | D _{fast} | D _{slow} | |
| MCM-41 | | 3,8 | 1,65 | 3,97 | 5,62 | 4,93 | 2,22 | 36 % |
| MCM-41-M35 | 100 % | 2,6 | 1,35 | 4,5 | 5,85 | 4,1 | 1,65 | 35 % |
| MCM-41-V35 | | 1,4; 1,6; 2,0 | 1,41 | 6,83 | 8,24 | 6,53 | 2,81 | 58 % |

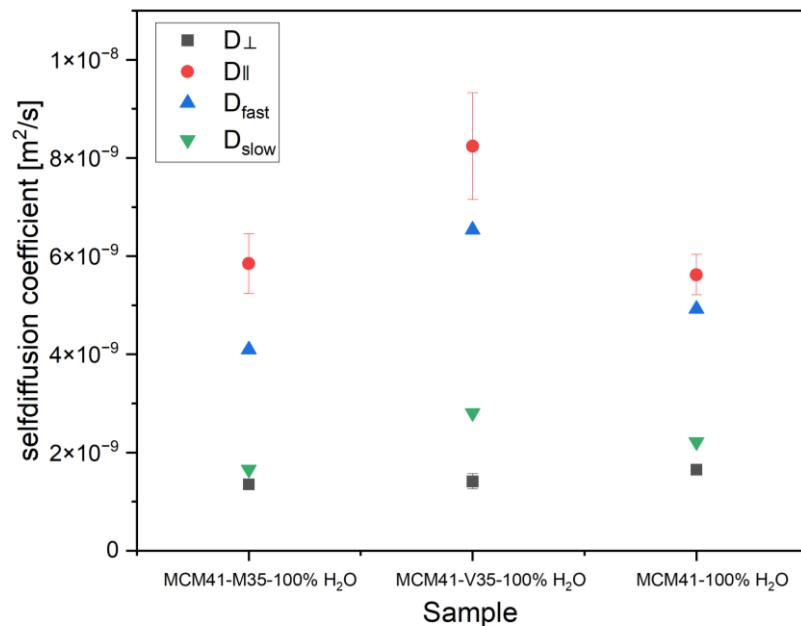


Abb. 6-11: Selbstdiffusionskoeffizienten in Mikroporen (Probe MCM-41-M35 und V35) und Mesoporen (Probe MCM-41) (Charge 1).

Diskussion und Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde nur ein Modell mit einer einheitlichen Porengröße in dem mesoporösen Material diskutiert. Für einheitliche Poren sind die Diffusionskoeffizienten näher an der Silicaoberfläche und im Porenzentrum unterschiedlich. Aufgrund der starken Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Silicaoberfläche und physisorbiertem Wasser wird der Transport des Wassers eingeschränkt. Im Vergleich dazu ist die Diffusion im Porenzentrum relativ frei. Wegen des schnellen Austauschs der Wassermoleküle an den Wänden und im Inneren der Poren kann man aber experimentell nicht zwischen den Wassermolekülen an der Wand und denen im Innern der Pore unterscheiden, da die Beobachtungszeit viel zu groß ist.

Während dieser Zeit wechseln die Moleküle sehr oft zwischen Wand und Poreninnerem, so dass nur ein gemittelter Diffusionskoeffizient beobachtet wird. Bei der anisotropen Diffusion ist der Raum entlang der Porenachse relativ größer als in der radialen Richtung. Die radiale Diffusion ist eingeschränkt und erfolgt über Fehlstellen. Deswegen ist D_{\parallel} größer als D_{\perp} . In einer idealen unendlich langen Pore mit undurchdringbaren Wänden würde es gar keine Diffusion senkrecht zur Wand geben. Tatsächlich ist D_{\perp} gar nicht so viel kleiner als D_{\parallel} . Das bedeutet, dass die Porenwände Löcher haben, dass die Poren gekrümmt sind oder dass die Poren so kurz sind, dass das Wasser zwischen Domänen unterschiedlicher Orientierung diffundieren kann.

Die Untersuchung des Diffusionskoeffizienten bei unterschiedlichem Wassergehalt in mesoporösen Silica zeigt, dass der Wassergehalt im untersuchten Bereich zwischen 50 und 200 % Wasser kaum Einfluss auf D_{\perp} und D_{slow} hat. D_{fast} und D_{\parallel} nahmen jedoch mit zunehmendem Wassergehalt deutlich ab. Darüber hinaus unterscheiden sich D_{fast} und D_{\parallel} auch je nach Porendurchmesser ($d = 4,2 \text{ nm}$ und $d = 3,5 \text{ nm}$): bei kleinen Poren sind die Werte kleiner. Dies gilt ebenso für Mikroporensysteme, bei denen D_{\parallel} deutlich geringer ist als bei Mesoporen.

Ein ungeklärter Punkt ist, dass der Diffusionskoeffizient D_{\parallel} , der durch das anisotrope Modell erhalten wird, und der Diffusionskoeffizient D_{fast} , der durch das biexponentielle Modell erhalten wird, beide größer als der von freiem Wasser sind. Es handelt sich möglicherweise um einen systematischen Fehler bei den Messungen und weitere Untersuchungen sind erforderlich. Die Diffusionszeiten von Wasser in porösen MCM-41, die kleiner sind als die von freiem Wasser, wurden von Stallmach et al. berichtet, wobei für das anisotrope Diffusionsmodell D_{\parallel} von $5,7 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ und D_{\perp} von $1,6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ermittelt wurde [121]. Unabhängig davon, ob es sich um einen biexponentiellen oder einen anisotropen Fit handelt, treten in den verwendeten Modellen nur zwei Diffusionskoeffizienten auf. In der Praxis gibt es tatsächlich eine Porengrößenverteilung, daher können auch die Diffusionskoeffizienten eine Verteilung zeigen. Da es eine große Anzahl miteinander verbundener Poren gibt, wird die Diffusion von Flüssigkeiten in verschiedenen Poren durch die räumliche Geometrie beeinflusst. In Verbindung mit der unregelmäßigen Konnektivität zwischen Hohlräumen ist die Diffusion im System viel komplexer als die in einer geschlossenen einzelnen Pore.

7. Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersuchte das Verhalten von Wassermolekülen als Gastmolekülen in porösem Silica und porösem Kohlestoff. Es wurde die Adsorption, Relaxation und Diffusion der Gastmoleküle in eingeschränkten Poresystemen betrachtet.

Zunächst wurde die hauptsächlich verwendete Analysemethode, die Festkörper-NMR, anhand von Beispielen zur effizienten Analyse von Polymeren und Nanomaterialien diskutiert. Vor allem die Anwendung von ^{13}C -NMR zur Strukturbestimmung und Syntheseverfolgung zeigt nützliche Informationen. In Kapitel 3 wurde beispielweise die Analyse von Polydivinylbenzol-Mikrokügelchen (PDVB), eines Merrifield-Harzes, von periodisch mesoporösen Organosilicas (PMOs) und des Kronenether-Komplexes P_{18}C_6 mittels Festkörper-NMR dargestellt.

Das mesoporöse Silica MCM-41 wurde mittels Soft Templating hergestellt. CTAB und TEOS dienten als Templat bzw. Silicaquelle. Die hydrophile Silicaoberfläche des reinen MCM-41 wurde anschließend durch Postsynthese (Probensynthese mit 1 ml TMCS, 0,5 ml DMDCS und 1 ml DMDCS) und Cokondensation (Silicaquelle: TEMS bzw. TEVS vermischt mit TEOS) modifiziert. Die hergestellten Proben wurden mit N_2 -Physisorption, XRD, IR/ATR sowie ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Nach der Modifikation von MCM-41 als Ausgangsmaterial für die Postsynthese haben sich der Porendurchmesser und das Gesamtporenvolumen im Vergleich zu reinem MCM-41 verringert. Das XRD-Diagramm weist die für eine hexagonale Struktur charakteristischen Reflexe 100, 110 und 200 auf. Nach der Modifikation bleibt die Struktur unverändert. Mittels TGA-Analyse, IR/ATR-, ^{29}Si -MAS-NMR und ^{13}C -CP/MAS-NMR Spektren wurde bestätigt, dass die Funktionalisierungsgruppe an der Silicaoberfläche gebunden war. Durch die Modifikation mit DMDCS zeigte sich eine Abhängigkeit von der DMDCS-Konzentration. Es wurde festgestellt, dass die aus dem BET-Plot ermittelte C-Konstante nach der Modifikation abnimmt. Die Abnahme der C-Konstante ist in Übereinstimmung mit einer stärker hydrophoben Silicaoberfläche. Andererseits zeigte sich, dass durch Cokondensation keine erfolgreich funktionalisierten Proben hergestellt werden konnten. Möglicherweise läuft die Reaktion bei der Hydrolyse und

Kondensation nicht wie gewünscht oder die Si-C-Bindung wird durch die anschließende Aufarbeitung (Kalzinieren oder Extraktion) zerstört. Allerdings führt dieser Syntheseweg zu einer kleineren Gitterkonstante im Vergleich zu reinem MCM-41. Das Produkt enthält einen hohen Anteil an Mikroporen und die Porengrößenverteilung ist dadurch nicht homogen. Diese verschiedenen im Rahmen dieser Arbeit hergestellten mesoporösen Silica-Materialien wurden als Modellsysteme für die Studie des Verhaltens von Gastmolekülen eingesetzt.

Der Einfluss der Polarität der Silica-Oberfläche auf in den Poren eingeschränkte Gastmoleküle wurde mittels ^1H -MAS-NMR untersucht. Die hydrophile (reines MCM-41) und eine hydrophobe (TMCS-modifiziertes MCM-41) Silica-Probe wurden schrittweise mit unterschiedlichen Wassermengen (Füllfaktoren von 0 % bis 100 %) benetzt. Die ^1H -MAS-NMR-Spektren zeigen Signale unterschiedlicher Protonenspezies, die mit physisorbiertem Wasser, Wassermonomeren, Bulkwasser und Silanolgruppen in Zusammenhang stehen. Das physisorbierte Wasser in hydrophilem MCM-41 wurde selbst bei Trocknung bis 180 °C nicht vollständig entfernt. Das Bulkwasser dominiert sowohl auf hydrophilen als auch auf hydrophoben Oberflächen bei 30 % Vol. H_2O , was darauf hindeutet, dass die Silica-Oberfläche bei 30 % Vol. H_2O größtenteils benetzt ist. Die zeitliche Veränderung der ^1H -NMR-Spektren zeigt den dynamischen Füllprozess in den Poren. Je mehr Wasser in hydrophiles MCM-41 gefüllt wird, desto schneller erreicht die Wasserdiffusion ein Gleichgewicht. Das Diffusionsgleichgewicht in hydrophobem MCM-41 zeigt ein sehr ähnliches Verhalten.

Der Füllmechanismus von Wasser in Poren zeigt die bereits von Grünberg et al. [76] gefundene Abhängigkeit von der Porengröße, wie durch die Untersuchung der Adsorption von Wasser in den beiden hydrophilen mesoporösen Systemen MCM-41 ($d = 3,8 \text{ nm}$) und SBA-15 ($d = 11 \text{ nm}$) bestätigt wurde. Bei SBA-15 wurden bei niedrigem Füllfaktor nur zwei Peaks gefunden. Einer davon stammt von physisorbiertem Wasser und der andere vom Bulkwasser, dessen Peakposition sich mit der Wassermenge verschiebt. Bei MCM-41 erscheint zusätzlich das Signal der Silanolgruppe und des Monomerwasser. Diese Unterschiede belegen unterschiedliche Füllprozesse bei kleineren und größeren Mesoporen [76]. Bei MCM-41 wächst die Füllung nach einer anfänglichen Bedeckung der Oberflächen in Richtung der Porenachse. Bei SBA-15

hingegen wächst die Porenfüllung aufgrund seines größeren Poredurchmessers radial. Diese unterschiedlichen Mechanismen erklären das unterschiedliche Verhalten des Bulkwasser-Peaks: In beiden MCM-41-Materialien ist seine Position konstant und er koexistiert mit dem Peak von physisorbiertem Wasser (Koexistenz von Monoschicht und komplett gefüllter Pore), während sie sich in SBA-15 zu größeren ppm verschiebt (einheitlich dicker werdende Adsorptionsschicht) [76]. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass der Mechanismus für hydrophile und hydrophobe Poren gleich ist, also nur von der Porengröße abhängt.

Der Einfluss der Polarität der Silica-Oberfläche auf die eingeschränkten Gastmoleküle wurde durch Relaxation weiter untersucht. Die longitudinale (T_1) und transversale Relaxationszeit (T_2) wurden bei zunehmendem Füllfaktor gemessen. Es zeigte sich, dass T_1 und T_2 mit zunehmendem Füllfaktor ansteigen (für T_1 zwischen 10 % und 80 %, für T_2 zwischen 10 % und 50 %, was auf eine erhöhte Wassermobilität hindeutet. T_1/T_2 ist ein wichtiger Parameter für die Stärke der Wasser-Oberflächen-Wechselwirkung und zeigt bei einem Füllfaktor von 30 % bis 80 % einen zunehmenden Trend. Darüber hinaus ist T_1/T_2 für hydrophobe Oberflächen kleiner als für hydrophile Oberflächen, was auf die geringere Wasser-Oberflächen-Wechselwirkung in den hydrophoben Poren hinweist. Ab 30% Füllfaktoren kann der Signalbeitrag der Methylgruppen im Fall von M-MCM-41 vernachlässigt werden.

Die Diffusion des eingeschränkten Wassers wurde mittels PFG-STE-NMR untersucht. Die Diffusionszeit wurde mithilfe eines anisotropen Modells (D_{\perp} und D_{\parallel}) und eines biexponentiellen Modell (D_{fast} und D_{slow}) angepasst. Das anisotrope Modell zur Anpassung der Daten zeigt bei den starken Gradienten keine Übereinstimmung mit den Messdaten. Die Diffusionskoeffizienten bei erhöhtem Wassergehalt in mesoporöser Kieselsäure zeigen, dass der Wassergehalt wenig Einfluss auf D_{\perp} und D_{slow} hat. Allerdings nahmen D_{fast} und D_{\parallel} mit zunehmendem Wassergehalt deutlich ab. Darüber hinaus unterscheiden sich D_{fast} und D_{\parallel} zwischen Poren mit $d = 4,2$ nm und $d = 3,5$ nm; bei kleineren Poren sind D_{fast} und D_{\parallel} kleiner. Dies gilt auch für Systeme mit hohem Anteil an Mikroporen, bei denen D_{\parallel} deutlich geringer ist als bei reinen Mesoporen. Die beobachteten Abweichungen nach oben für den jeweils höheren Diffusionskoeffizienten der beiden Modelle im Vergleich zum Diffusionskoeffizienten

von freiem Wasser lassen die Absolutwerte der Daten jedoch fragwürdig erscheinen und eine Überprüfung ist erforderlich.

Neben Wasser in mesoporösen Silica-Materialien wurde auch Wasser in einem mesoporösen Kohlenstoff (pyrolysierte Hydrokohle) untersucht. Bei Benetzung mit Wasser (1 μL bis 4 μL auf ca. 60 mg an Kohlenstoffmaterial) zeigt das Signal des physisorbierten Wassers mit zunehmendem Wassergehalt eine Hochfeldverschiebung (negative ppm). Das Phänomen steht in starkem Gegensatz zu den NMR-Spektren von Wasser in porösem Silica. Es ist eine Folge des Ringstromeffekts bei den Aromaten, der zu einer typischen negativen chemischen Verschiebung für Moleküle in der Nähe aromatischer Grenzflächen führt.

7.2 Ausblick

Es gibt noch einige Aspekte, die weiter untersucht und optimiert werden können.

- (i): Um eine erfolgreiche Modifizierung der porösen Silica durch Cokondensation zu erreichen, kann die Menge der verwendeten Comonomere reduziert werden oder andere Syntheseparameter können optimiert werden.
- (ii) Beim Benetzen des pyrolysierten Kohlenstoffs wurde kein Bulkwasser, das bei etwa 4,7 ppm auftritt, beobachtet. Dies könnte mit größeren Wassermengen ($> 4 \mu\text{L}$) erreicht werden, um so weitere Information über den Füllmechanismus zu erhalten.
- (iii): Die Diffusionsmessungen sollten experimentell überprüft werden. Wegen der komplexen Probenstruktur ist das Auffinden geeigneter Modelle zur Anpassung der Diffusionsdaten noch eine Herausforderung.
- (iv): Andere kleine Gastmoleküle, insbesondere hydrophobe Moleküle im Vergleich zum hydrophilen Wasser, könnten in einschränkenden Systemen auch ein interessantes Verhalten zeigen.

8. Literatur

- [1] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science* 2013, 341, 1230444.
- [2] P.Z. Moghadam, T. Islamoglu, S. Goswami, J. Exley, M. Fantham, C.F. Kaminski, R.Q. Snurr, O.K. Farha, D.F. Jimenez, *Nat. Commun.* 2018, 9, 1378.
- [3] H. Furukawa, F. Gandara, Y.B. Zhang, J. Jiang, W.L. Queen, M.R. Hudson, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 4369–4381.
- [4] R. Krishna, *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 3099–3118.
- [5] K. Yamashita, H. Daiguji, *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 2084–2095.
- [6] K. Lan, D.Y. Zhao, *Nano Lett.* 2022, 22, 3177–3179.
- [7] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.P. Ramírez, *Microporous and Mesoporous Materials* 2003, 60, 1–17.
- [8] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F.R. Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 2015, 87, 1051–1069.
- [9] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 1990, 63, 988–992.
- [10] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834–10843.
- [11] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schüth, G.D. Stucky, *Nature* 1994, 368, 317–321.
- [12] Y. Gao, Q. Wang, G.Z. Ji, A. Li, J.M Niu, *RSC Adv.* 2021, 11, 5361–5383.
- [13] Y. Lu, R. Ganguli, C.A. Drewien, M.T. Anderson, C.J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M.H. Huang, J.I. Zink, *Nature* 1997, 389, 364–368.
- [14] D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 1998, 279, 548–552.
- [15] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 7743–7746.
- [16] B. Tian, X.Y. Liu, D.Y. Zhao et al., *Nature Mater.* 2003, 2, 159–163.
- [17] S.N. Che, Z. Liu, T. Ohsuna, K. Sakamoto, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Nature* 2004, 429, 281–284.
- [18] L.H. Zu, W. Zhang, L.B. Qu, L.L. Liu, W. Li, A.B. Yu, D.Y. Zhao, *Adv. Energy Mater.* 2020, 2002152.

- [19] C.T. Kresge, W.J. Roth, *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 3663-3670.
- [20] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 3216–3251.
- [21] J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olson, E.W. Sheppard, *Chem. Mater.* 1994, 6, 2317–2326
- [22] J.C. Vartuli, C.T. Kresge, W.J. Roth, S.B. McCullen, J.S. Beck, K.D. Schmitt, M.E. Leonowicz, J.D. Lutner, E.W. Sheppard, *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials* 1996, 1-19.
- [23] C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M.J. MacLachlan, G.A. Ozin, *Chem. Commun.* 1999, 2539–2540.
- [24] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna and O. Terasaki, *Nature* 2002, 416, 304–307.
- [25] M.P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 15176–15177.
- [26] Z. Tian, P. Jiang, R. Xu, *J. Phys. Chem. Lett.* 2024, 15, 3023–3028.
- [27] S. Peng, B. Huang, Y. Lin, G. Pei, L. Zhang, *Microporous and Mesoporous Materials* 2022, 336, 111862.
- [28] J. Kärger, M. Avramovska, D. Freude, J. Haase, S. Hwang, R. Valiullin, *Adsorption* 2021, 27, 453–484.
- [29] C.D'Agostino, J. Mitchell, M.D. Mantle, L.F. Gladden, *Chem. Eur. J.* 2014, 20, 13009-13015.
- [30] W. Wang, J. Xu, F. Deng, *Natl Sci Rev.* 2022, 9, 1-23.
- [31] F. Stallmach, J. Kärger, *Adsorption* 1999, 5, 117–133.
- [32] C.A. Fyfe, K.T. Mueller, G.T. Kokotailo, *NMR Techniques in Catalysis*, Boca Raton, CRC Press, 1994.
- [33] S.L. Burkett, *Chemistry of Materials* 1996, 8, 1731-1736.
- [34] D.H. Brouwer, *Annual Reports on NMR Spectroscopy* 2008, 64, 1-41.
- [35] J. Mitchell, *Magnetic Resonance Imaging* 2008, 26, 1113-1121.
- [36] Y. Sato, R. Hayami, T. Gunji, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2022, 104, 36–52.
- [37] S. Lowell, J. Shields, M. Thomas, M. Thommes, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 14117-14120.
- [38] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, *Studies in Surface Science and Catalysis* 2007, 160, 49-56.
- [39] P. Iacomi, P.L. Llewellyn, *Adsorption* 2019, 25, 1533–1542.

- [40] P. Hudec, A. Smiešková, Z. Židek, P. Schneider, O. Šolcová, *Studies in Surface Science and Catalysis* 2002, 142, 1587-1594.
- [41] B.C. Lippens, J.H. de Boer, *Journal of Catalysis* 1965, 4, 319-323.
- [42] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 373–380.
- [43] J. Landers, G.Y. Gor, A.V. Neimark, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2013, 437, 3–32.
- [44] W.J. Moore, *Physikalische Chemie* 1986.
- [45] D.Méhn, Z. Kónya, J. Halász, J.B. Nagy, B. Rác, A. Molnár, I. Kiricsi, *Applied Catalysis A: General* 2002, 232, 67-76.
- [46] P. Zeeman (25.05.1865 - 09.10.1943), niederländischer Physiker, Nobelpreis 1902.
- [47] R.K. Harris, R. Wasylishen, *Encyclopedia of NMR* 2012.
- [48] A. Alia, S. Ganapathy, H.J.M. de Groot, *Photosynth Res.* 2009, 102, 415–425.
- [49] Bruker Avance Beginners Guide, Chapter 7. The NMR Sample, Version 007, 2018.
- [50] W. Kolodziejski, J. Klinowski, *Chem. Rev.* 2002, 102, 613–628.
- [51] S.R. Hartmann, E.L. Hahn, *Phys. Rev.* 1962, 128, 2042.
- [52] E.O. Stejskal, J.D. Memory, *High Resolution NMR in the Solid State, Fundamentals of CP/MAS*, Oxford University Press, 1994.
- [53] A. Bragam, W.G. Proctor, *Phys. Rev.* 1958, 109, 1441.
- [54] Pines, M. G. Gibby, J.S. Waugh, *J. Chem. Phys.* 1973, 59, 569.
- [55] J. Keeler, *Understanding NMR Spectroscopy* 2002, Chapter 3, 15.
- [56] Praktikumsskript der NMR-Versuche, 2024, Universität Paderborn.
- [57] T. Wolf, S. Kumar, H. Singh, T. Chakrabarty, F. Aussenac, A.I. Frenkel, D.T. Major, M. Leskes, *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 451–462.
- [58] W. Hui, Y. Zhou, Y. Dong, Z. Cao, F. He, M. Cai, D. Tao, *Green Energy & Environment* 2019, 4, 49-55.
- [59] S. Das, A. Madheshiya, M. Ghosh, K.K. Dey, S.S. Gautam, J. Singh, R. Mishra, C. Gautam, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2019, 126, 17-26.
- [60] D.B. Good, M.A. Voinov, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2019, 126, 17–26.
- [61] B.B. Shi, H. Guan, L. Shangguan, H. Wang, D. Xia, X. Kong, F. Huang, *J. Mater. Chem. A* 2017, 5, 24217.
- [62] S. Ando, J. Kikuchi, Y. Fujimura, Y. Ida, K. Higashi, K. Moribe, K. Yamamoto, *Journal of Pharmaceutical Sciences* 2012, 101, 3214-3221.

- [63] M. Gaborieau, L. Nebhani, R. Graf, L. Barner, C.B. Kowollik, *Macromolecules* 2010, 43, 3868–3875.
- [64] R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 2149–2154.
- [65] B. Marglin, R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 5051–5052.
- [66] D. Kumar, K. Schumacher, C du Fresne von Hohenesche, M. Grün, K.K Unger, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2001, 187–188, 109–116.
- [67] A. Han, Y, Qiao, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007, 40, 5743-5746.
- [68] X.S. Zhao, G.Q. Lu, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 1556-1561.
- [69] M. Kruk, T. Asefa, M. Jaroniec, G.A. Ozin *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 6383–6392.
- [70] V. Umamaheswari, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Journal of Catalysis* 2002, 210, 367-374.
- [71] H. R. Pouretedal, M. Ahmadi, *Int. Nano. Lett.* 2012, 2, 10.
- [72] N.I. Taib, S. Endud, M.N. Katun, *International Journal of Chemistry* 2011, 3, 3.
- [73] G.S. Ahmed, M. Gilbert, S. Mainprize, M. Rogerson, *Plast. Rubber Compos.* 2009, 38, 13–20.
- [74] J. Bullot, M.P. Schmidt, *Phys. Stat. Sol. (b)* 1987, 143, 345-418.
- [75] M. Brodrecht, E. Klotz, C. Lederle, H. Breitzke, B. Stühn, M. Vogel, G. Buntkowsky, *Z. Phys. Chem.* 2018, 232, 1003-1015.
- [76] K.S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* 1985, 57, 603-619.
- [77] B. Grünberg, T. Emmler, E. Gedat, I. Shenderovich, G.H. Findenegg, H. H. Limbach, G. Buntkowsky, *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 5689-5696.
- [78] P. Serp, R. Feurer, P. Kalck, Y. Kihn, J.L. Faria, J.L. Figueiredo, *Carbon* 2001, 39, 621–626.
- [79] N. Sano, H. Wang, I. Alexandrou, M. Chhowalla, K.B.K. Teo, G.A.J. Amaratunga, K. Iimura, *J. Appl. Phys.* 2002, 92, 2783–2788.
- [80] M. Washiyama, M. Sakai, M. Inagaki, *Carbon* 1988, 26, 303–307.
- [81] Y. Fang, D. Gu, Y. Zou, Z. Wu, F. Li, R. Che, D. Zhao, *Angew. Chem.* 2010, 122, 8159–8163.
- [82] T. Wang, Y. Zhai, Y. Zhu, C. Li, G. Zeng, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018, 90, 223–247.
- [83] M.M. Titirici, M. Antonietti, *Chem. Soc. Rev.* 2020, 39, 103–116.

- [84] J.A. Libra, K.S. Ro, C. Kammann, A. Funke, N.D. Berge, Y. Neubauer, K.H. Emmerich, *Biofuels* 2011, 2, 89–124.
- [85] M. Sevilla, A.B. Fuertes, *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 4195–4203.
- [86] Y. Mi, W. Hu, Y. Dan, Y. Liu, *Mater. Lett.* 2008, 62, 1194–1196.
- [87] Y. Cheng, M. Yang, C. Fang, J. Chen, M. Bai, J. Su, *Chem. Lett.* 2017, 46, 1400–1402.
- [88] S. Mitchell, N. Frese, A. Gölzhäuser, A. Bowers, K. Sattler, *Carbon* 2015, 95, 434–441.
- [89] O. Haibo, L. Cuiyan, H.J. Feng, F. Jie, *RSC Adv.* 2014, 4, 12586–12589.
- [90] M. Sevilla, A.B. Fuertes, *Carbon* 2009, 47, 2281–2289.
- [91] X. Chen, Z. Li, L. Wei, X. Li, S. Liu, J. Gu, *Microporous Mesoporous Mater.* 2015, 210, 149–160.
- [92] Y. Qi, M. Zhang, L. Qi, Y. Qi, *RSC Adv.* 2016, 6, 20814–20823.
- [93] N. Baccile, G. Laurent, F. Babonneau, F. Fayon, M.M. Titirici, M. Antonietti, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 9644–9654.
- [94] M.S. Santana, R.P. Alves, W.M. da S. Borges, E. Francisquini, M.C. Guerreiro, *Bioresource Technology* 2020, 300, 122653.
- [95] M.M. Titirici, M. Antonietti, A. Thomas, *Chem. Mater.* 2006, 18, 3808–3812.
- [96] J. Petrović, M. Ercegović, M. Simić, M. Koprivica, J. Dimitrijević, A. Jovanović, J.J. Pantić, *Processes* 2024, 12, 1–17.
- [97] W. Shen, Y. Zhu, X. Dong, J. Gu, J. Shi, *Chem. Lett.* 2005, 34, 840–841.
- [98] X. Sun, Y. Li, *Angew. Chem.* 2004, 116, 607–611.
- [99] P. Kim, J.B. Joo, W. Kim, J. Kim, I.K. Song, J. Yi, *Catal. Lett.* 2006, 112, 213–218.
- [100] H.N. Tran, C.K. Lee, T.V. Nguyen, H.P. Chao, *Environ. Technol.* 2018, 39, 2747–2760.
- [101] M. Zheng, Y. Liu, Y. Xiao, Y. Zhu, Q. Guan, D. Yuan, J. Zhang, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 8455–8459.
- [102] H. N. Tran, S.J. You, H.P. Chao, *Waste Manag. Res.* 2016, 34, 129–138.
- [103] Z. Wen, Q. Wang, Q. Zhang, J. Li, *Electrochem. Commun.* 2007, 9, 1867–1872.
- [104] S. Xu, C. Liu, F. Ye, Y. Guo, J. Wiezorek, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2017, 515, 1–11.

- [105] M. Wortmann, W. Keil, B. Brockhagen, J. Biedinger, M. Westphal, C. Weinberger, E. Diestelhorst, W. Hachmann, Y.J. Zhao, M. Tiemann, G. Reiss, B. Hüsgen, C. Schmidt, K. Sattler, N. Frese, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2022, 161, 105404.
- [106] Y. Xu, T. Watermann, H. H. Limbach, T. Gutmann, D. Sebastianib, G. Buntkowsky, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 9327-9336.
- [107] L. B. Casabianca, *J. Phys. Chem. A* 2016, 120, 7011-7019.
- [108] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 6317- 6318.
- [109] X.N. Li, Y.Q. Li, C. Chen, D.W. Zhao, X.J. Wang, L. Zhao, H. Shi, G.H. Ma, Z.G. Su, *J. Porous Mater.* 2015, 22, 11–20.
- [110] O. Mohnke, B. Hughes, *Water Resour. Res.* 2014, 50, 5309–53.
- [111] C. Casieri, F. De Luca, L. Nodari, U. Russo, C. Terenzi, V. Tudisca, *J. Appl. Phys.* 2012, 112, 084904.
- [112] M.H. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, John Wiley & Sons Inc., Somerset, New Jersey, US, 2001.
- [113] J. Mitchell, L.M. Broche, T.C. Chandrasekera, D.J. Lurie and L.F. Gladden, *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 17699–17706.
- [114] G. Buntkowsky, H. Breitzke, A. Adamczyk, F. Roelofs, T. Emmler, E. Gedat, B. Grunberg, Y. Xu, H.H. Limbach, I. Shenderovich, A. Vyalikh, G. Findenegg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, 9, 4843–4853.
- [115] J.P. Korb, *New Journal of Physics* 2011, 13, 035016.
- [116] K. R. Brownstein, C. E. Tarr, *Phys. Rev. A* 1979, 19, 2446.
- [117] S. Godefroy, J.P. Korb, M. Fleury, R.G. Bryant, *Phys. Rev. E* 2001, 64, 021605.
- [118] P. Zhao, L. Wanga, C. Xu, J. Fu, Y. Shi, Z. Mao, D. Xiao, *Marine and Petroleum Geology* 2020, 111, 66.
- [119] K. Keating, R. Knight, *Geophysics* 2007, 72, 27-32.
- [120] W.S. Price, *NMR Studies of Translational Motion Principles and Applications*, Cambridge University Press, 2009.
- [121] F. Stallmach, J. Kärger, C. Krause, M. Jeschke, U. Oberhagemann, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 9237-9242.
- [122] M.M. Al-Zu'bi, A.S. Mohan, S.S. H. Ling, *IEEE Access* 2019, 7, 141929-141940.

- [123] P.T. Callaghan, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*, Oxford, 1991.
- [124] P.J. Basser, J. Mattiello, D. LeBihan, *Biophysical Journal* 1994, 66, 259-267.
- [125] D. Topgaard, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, 18, 8545-8553.

Anhang

A. 1 Vergleich der IR/ATR-Spektren von MCM-41 mit den Ausgangsmaterialien CTAB/TEOS

Abbildung A.1 zeigt die IR/ATR-Spektren des Templaats CTAB, des Vorläufers TEOS und des MCM-41 Produkts. Das Produkt mit Templat für Synthese MCM-41 wird als „MCM-41-as synthesized“ bezeichnet. Nach der Entfernung des Templaats durch Kalzinieren bzw. Extraktion wurden die Proben als „MCM-41-Calcination“ und „MCM-41-Extraction“ bezeichnet. Es ist zu sehen, dass bei etwa 3000 cm^{-1} CTAB, TEOS und das „MCM-41-as synthesized“ klare -CH₂- und -CH₃-Gruppen zeigen. Nach Kalzinieren und Extraktion sind diese Gruppen nicht mehr nachweisbar; sie wurden offenbar vollständig entfernt.

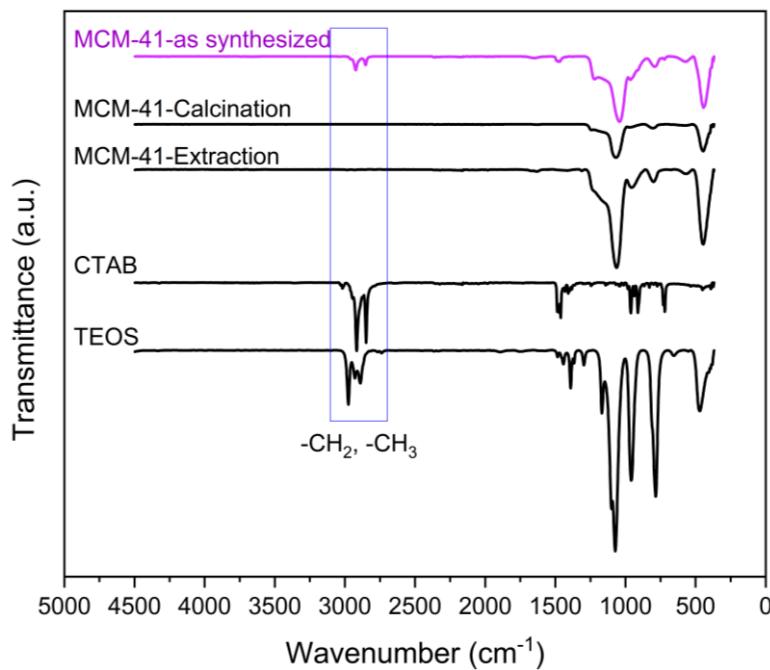


Abb. A. 1: IR/ATR für unbehandeltes und mit Kalzinieren bzw. Extraktion behandeltes MCM-41 im Vergleich zu CTAB und TEOS.

Tab. A.1: Struktur der Chemikalien

| Chemikalien | Struktur |
|------------------------------------|----------|
| TEMS, Triethoxymethylsilan | |
| TEVS, Triethoxyvinylsilan | |
| TEOS, Tetraethylorthosilicat | |
| DMDCS, Dimethyldichlorsilan | |
| CTAB, Cetyltrimethylammoniumbromid | |

A. 2 Zusätzliche NMR-Spektren

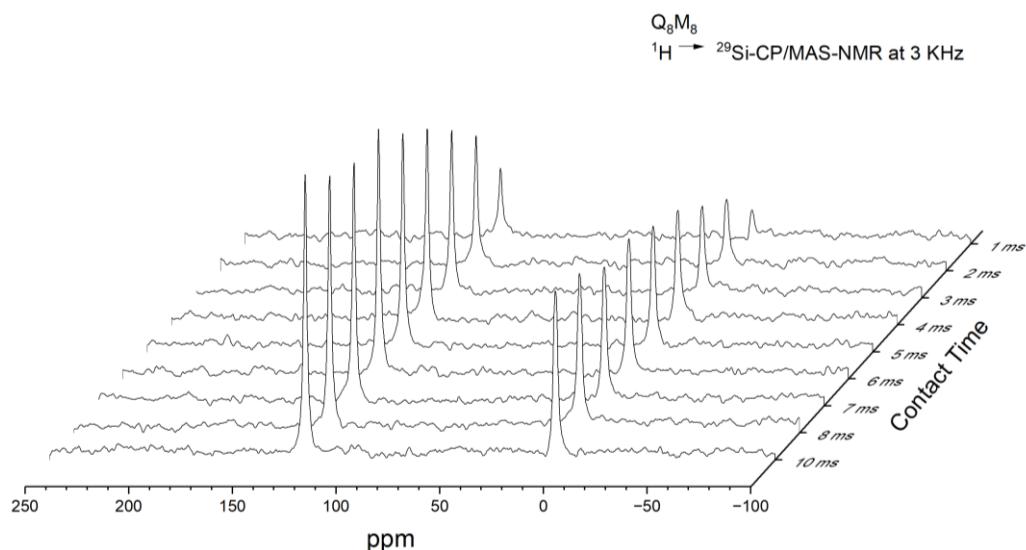


Abb. A. 2-1: ^{29}Si CP/MAS-NMR von Q_8M_8 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit (zwischen 1 und 10 ms).

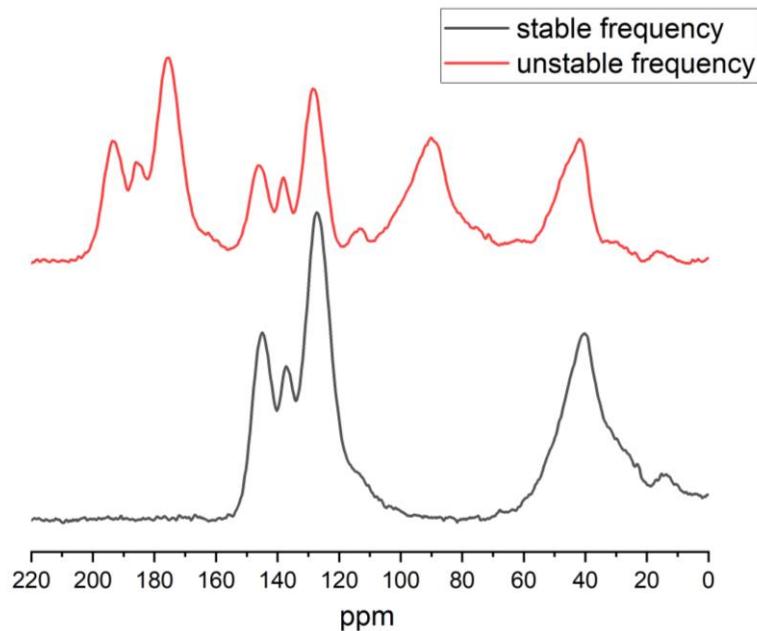


Abb. A. 2-2: Frequenzinstabilität: ein Beispiel von ^{13}C CP/MAS-NMR. Normalerweise ist die Frequenz stabil über Tage und Wochen (schwarzes Spektrum). Manchmal gibt es eine Frequenzänderung (hin und zurück) innerhalb von Minuten bis Stunden (rotes Spektrum). Möglicherweise ist es eine Folge von Druckveränderungen im Magnet.

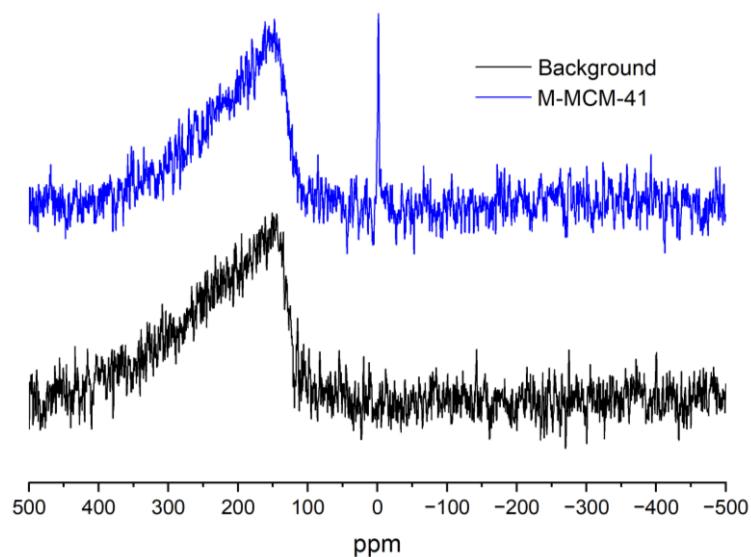


Abb. A. 2-3: ^{13}C CP/MAS-NMR-Spektren mit einer Rotationsfrequenz von 7 kHz. Spektrum von silyliertem MCM-41 mit Rotorhintergrund und Spektrum eines leeren Rotors. (Parameter: *Acq. Points* = 2048, *Dwell Time* = 10 μs , *Last Delay* = 5s, *Scans* = 4096, *Receiver Gain* = 100, *Contact Time* = 1 ms, 90°-Pulse Length = 3,5 μs).

A. 3 Fits der Relaxationsdaten

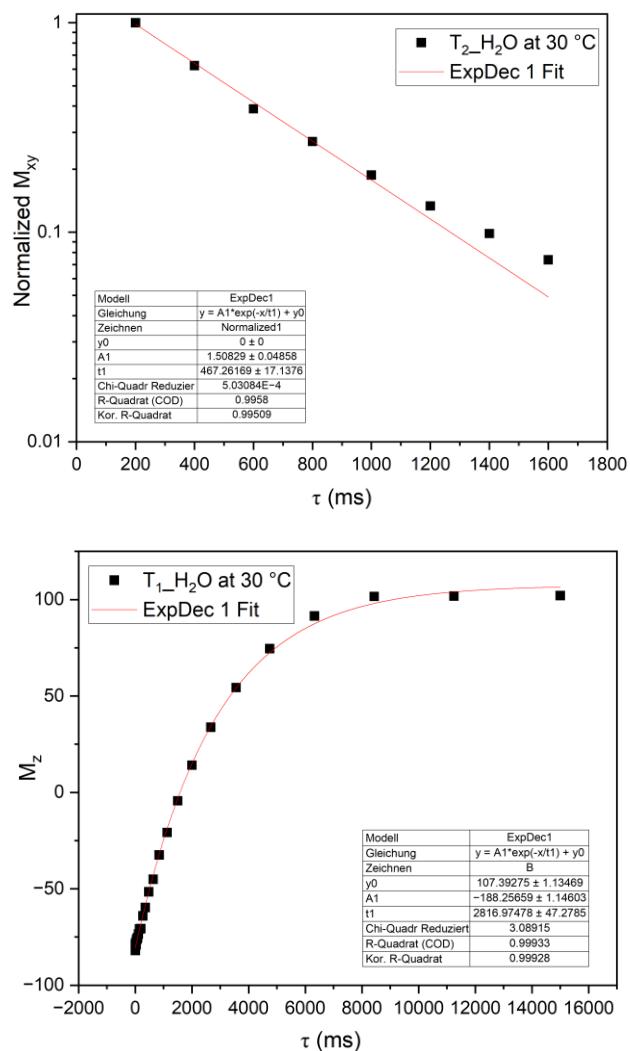


Abb. A. 3-1: T_1 und T_2 des reinen Wassers bei 30 °C.

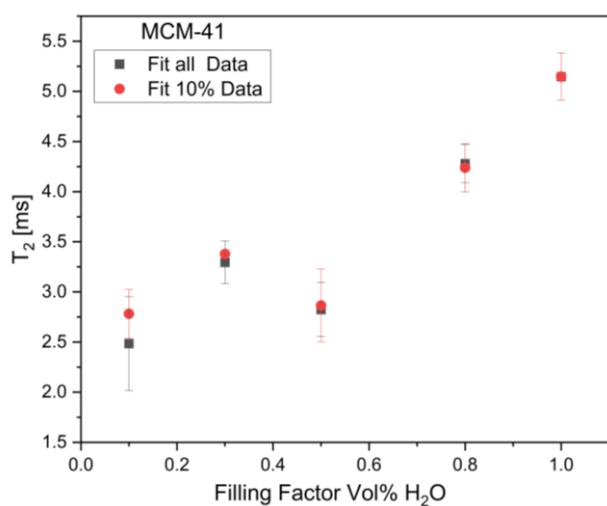


Abb. A. 3-2:

T_2 (für Probe MCM-41, Charge 1)) aus Fit von allen Daten und von den ersten Daten bis zu einer Abnahme der Intensität auf 10 %.

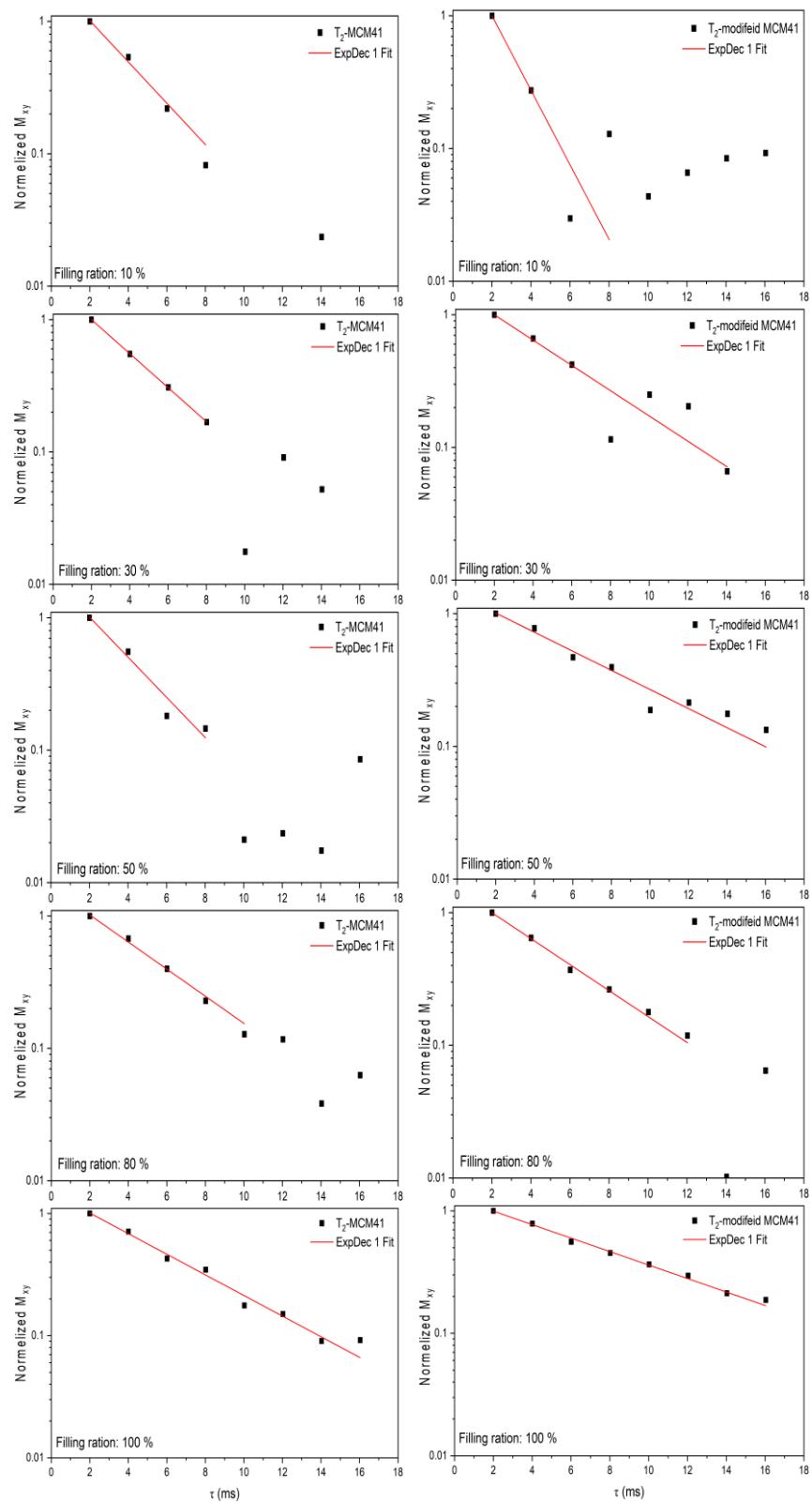


Abb. A. 3-3: T_2 -Fit bei unterschiedlichem Wassergehalt (T_2 bei 30 °C gemessen) für die Daten im Intensitätsbereich von 100 % bis 10 %. Links: Fit für Probe MCM-41 (Charge 1); rechts: Fit für modifiziertes MCM-41 (M-MCM-41).

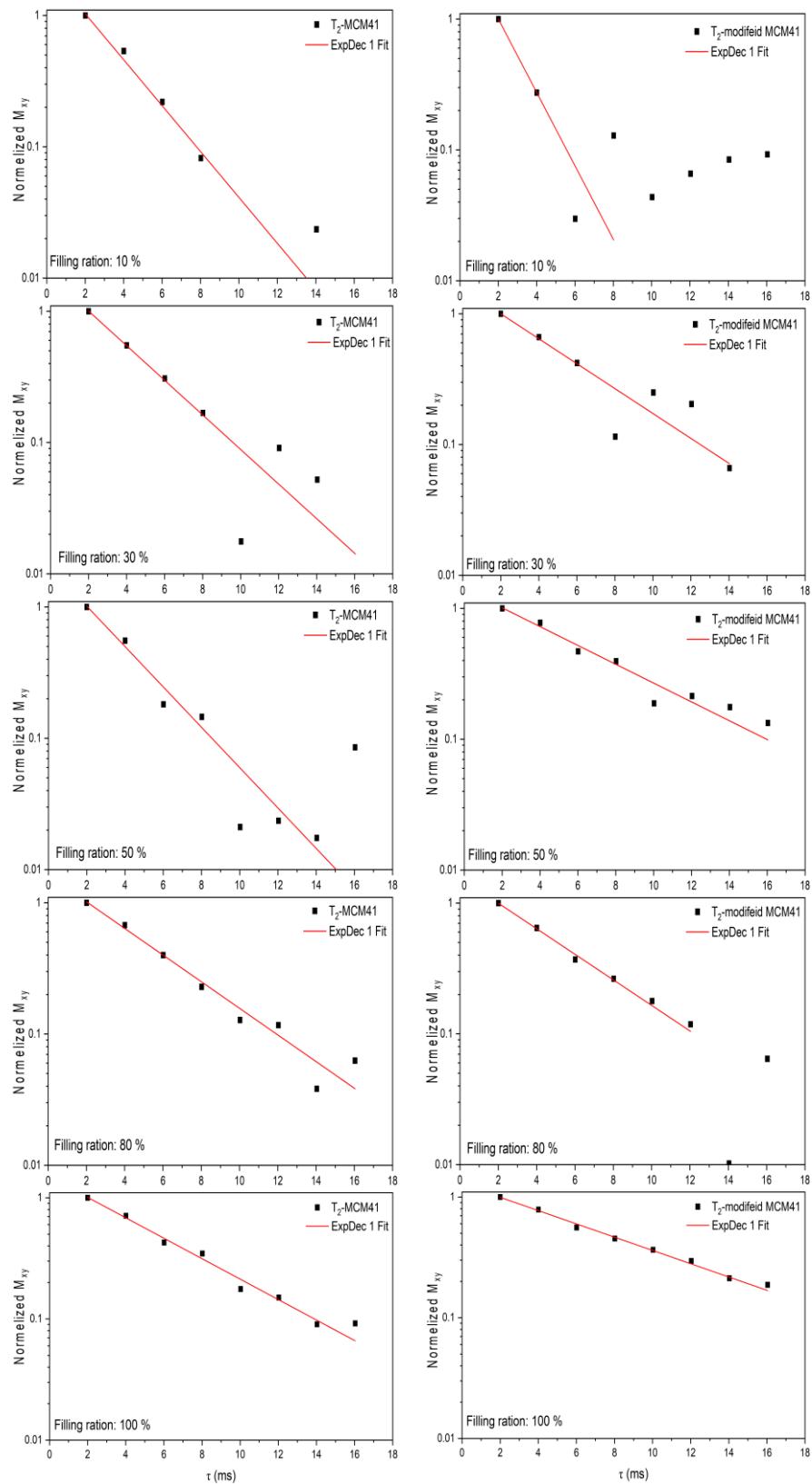
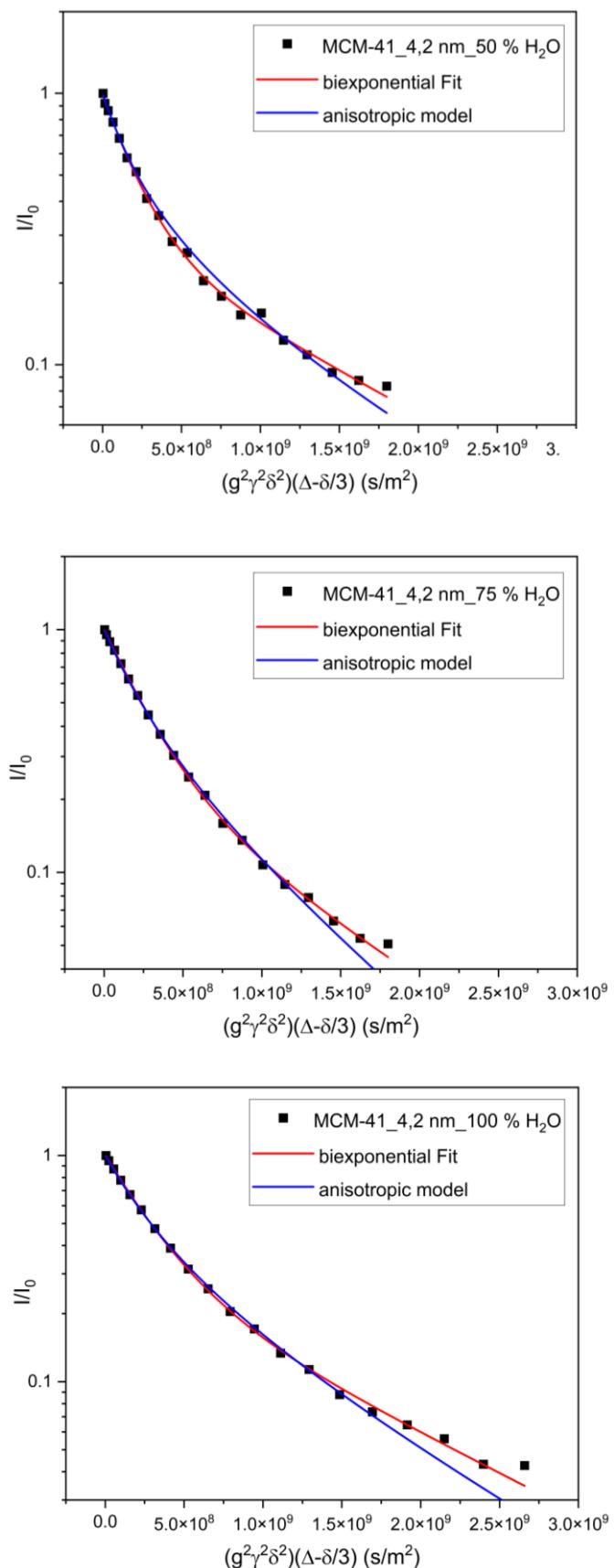


Abb. A. 3-4: T₂-Fit bei unterschiedlichem Wassergehalt (T₂ bei 30 °C gemessen) für den gesamten Datenbereich. Links: Fit für Probe MCM-41 (Charge 1); rechts: Fit für modifiziertes MCM-41 (M-MCM-41).

A. 4 Fits der Diffusionsdaten



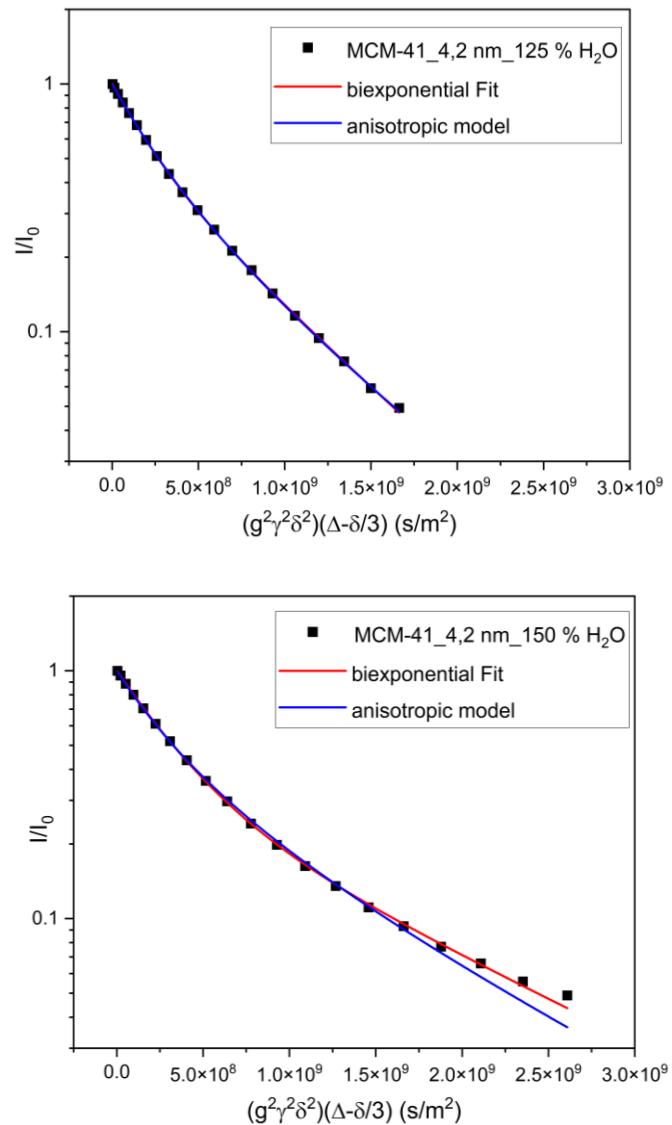


Abb. A. 4-1: Fit mit biexponentieller Funktion und anisotropem Modell für MCM-41
($d = 4.2 \text{ nm}$).

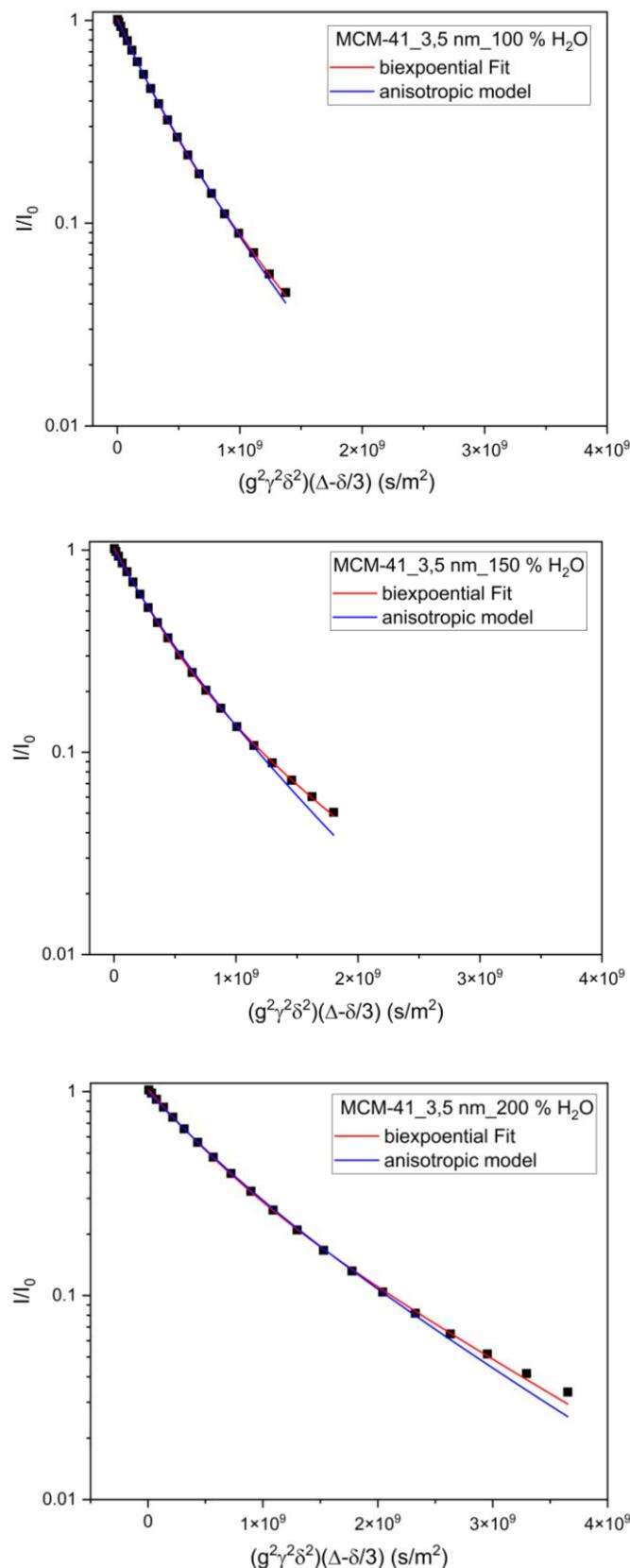


Abb. A. 4-2: Fit mit biexponentieller Funktion und anisotropem Modell für MCM-41 (Charge 2) ($d = 3,5$ nm).

Liste der Abkürzungen

| | |
|------------------|---|
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry |
| MOF | Metal Organic Framework |
| M41S | Mobil 41 Synthesis |
| MCM-41, -48, -50 | Mobil Composition of Matter, number 41, 48, 50 |
| SBA-1, -15, -16 | Santa Barbara Amorphous, number 1, 15, 16 |
| CMK-1 | Carbon Mesostructured from Korea, number 1 |
| KIT-5 | Korean Institute of Technology, number 5 |
| TLCT | True Liquid Crystal Templating |
| CTAB | Cetyltrimethylammoniumbromid |
| TEOS | Tetraethylorthosilicat |
| PMO | Periodic Mesoporous Organosilica |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| BET | Brunauer, Emmett and Teller |
| BJH | Barrett, Joyner and Halenda |
| DFT | Density Function Theory |
| NLDFT | Nonlocal Density Functional Theory |
| XRD | X-Ray Diffraction |
| WAXD | Wide-Angle X-Ray Diffraction |
| SAXD | Small-Angle X-Ray Diffraction |
| MAS | Magic Angle Spinning |
| CP | Cross Polarization |
| γ | Gyromagnetisches Verhältnis |
| ΔN | Besetzungsunterschied |
| N_1, N_2 | Besetzungszahl in niedrigerem und höherem Energieniveau |
| E_1, E_2 | Energie in niedrigerem und höherem Energieniveau |
| K | Boltzmann-Konstante |
| T | Temperatur |
| P | Druck in der Probenkammer |
| P_0 | Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs |
| V | Adsorbiertes Gasvolumen bei Druck P |
| V_m | Adsorbiertes Gasvolumen für Monoschicht |

| | |
|--------------|--|
| C | BET-Konstante |
| S_{BET} | Totale spezifische Oberfläche |
| $V_{mol,g}$ | Molvolumen des idealen Gases |
| N_A | Avogadro-Konstante |
| σ | Querschnittsfläche der Adsorbatmoleküle |
| m | Masse der ausgegasten Probe |
| t_m | Dicke der Monoschicht adsorbierter Stickstoffmoleküle |
| γ | Oberflächenspannung der Flüssigkeit |
| $V_{mol,l}$ | Molares Flüssigkeitsvolumen |
| r_p | Porenradius |
| T_1 | Longitudinale Relaxationszeit im <i>Laboratory Frame</i> |
| $T_{1,\rho}$ | Longitudinale Relaxationszeit im <i>Rotating Frame</i> |
| T_2 | Transversale Relaxationszeit |
| $T_{2,inh}$ | T_2 mit Feld- und Probeninhomogenität |
| M_z | Magnetisierung in z-Richtung |
| $M_z(t)$ | Magnetisierung zur Zeit t |
| M_∞ | Magnetisierung im Gleichgewichtszustand |
| M_0 | z-Magnetisierung vor Beginn der Relaxation |
| CPMG | Carr-Purcell-Meiboom-Gill |
| PDVB | Polydivinylbenzol |
| SPE | Single Pulse Excitation |
| TMCS | Chlortrimethylsilan |
| DMDCS | Dimethyldichlorsilan |
| TEMS | Triethoxymethylsilan |
| TEVS | Triethoxyvinylsilan |
| IR | Infrarotspektroskopie |
| ATR | Attenuated Total Reflectance |
| TGA | Thermogravimetrie |
| Q_8M_8 | Octakis(trimethylsiloxy)silsesquioxan |
| HTC | Hydrothermale Carbonisierung |
| DSC | Differential Scanning Calorimetry |
| XPS | X-Ray Photoelectron Spectroscopy |

| | |
|-----------------|---|
| TEM | Transmission Electron Microscopy |
| FTIR | Fourier-Transform Infrared Spectroscopy |
| HIM | Helium Ion Microscopy |
| ρ_i | Oberflächenrelaxivität |
| r | Radius der Pore |
| C_f | Porenformfaktor |
| D | Diffusionskoeffizient |
| $r_i(t)$ | Ort des diffundierenden Teilchens i zum Zeitpunkt t |
| MSD | Mean Square Displacement |
| PFG-STE | Pulsed Field Gradient-Stimulated Echo |
| g | Gradientenstärke |
| δ | Dauer des Gradienten-Impulses |
| D_{\parallel} | Diffusion parallel zur Porenachse |
| D_{\perp} | Diffusion senkrecht zur Porenachse |
| DTI | Diffusion Tensor Imaging |
| RF | Radiofrequenz |
| FWHM | Full width at half maximum |