

Funktionalisierte poröse Additive für protonenleitende Membranen

angenommene

Dissertation

zur Erlangung des Grades Dr. rer. nat.
der Fakultät V Mathematik und Naturwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

vorgelegt von

Christopher Frederic Seidler

aus Gelsenkirchen

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
Fakultät V Mathematik und Naturwissenschaften
Institut für Chemie
Arbeitsgruppe Technische Chemie 1

2016

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2011 bis Mai 2016 am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum und am Lehrstuhl für Technische Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter der Betreuung von Prof. Dr. Michael Wark angefertigt.

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Außerdem versichere ich, dass die Dissertation weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen hat.

Hiermit erkläre ich, dass mir die Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg bekannt sind und von mir befolgt wurden.

Bochum, 24.05.2016

Christopher F. Seidler

Betreuender Hochschullehrer: Prof. Dr. Michael Wark

Erster Gutachter: Prof. Dr. Michael Wark

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Axel Brehm

Tag der Promotion: 20.07.2016

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die auf verschiedenste Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt dabei Prof. Dr. Michael Wark für die Betreuung dieser Arbeit, die stetigen inspirierenden Diskussionen und die fortwährende Unterstützung, für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die Möglichkeit Einblicke in verschiedene Bereiche aktueller Forschung zu erhalten.

Ich bedanke mich herzlich bei Prof. Dr. Dieter Freude für die Festkörper NMR-Messungen und für die vielen interessanten und gewinnbringenden fachlichen Diskussionen und zahlreichen Hinweise.

Bei Prof. Dr. Axel Brehm bedanke ich mich für die fruchtbaren Diskussionen und die Übernahme des Koreferats.

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Dr. h.c. Frank Rößner für die guten Hinweise und Diskussionen im Lehrstuhlseminar.

Ich danke Dr. Roland Marschall für die zahlreichen Diskussionen, Anmerkungen und Vorschläge, welche die Entwicklung dieser Arbeit begleitet haben.

Bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms 1362 „Poröse metallorganische Gerüstverbindungen – MOF“ bedanken.

Besonders bedanke ich mich auch bei folgenden Kooperationspartnern aus dem Konsortium des SPP 1362 für die gute Zusammenarbeit: Prof. Dr. Peter Behrens und Jann Lippke von der Leibniz Universität Hannover und Prof. Dr. Adelheid Godt, Thomas Preuße und Tobias von Zons von der Universität Bielefeld.

Danken möchte ich auch den Kooperationspartnern von der Christian-Albrechts-Universität Kiel, Prof. Dr. Norbert Stock, Dr. Mark Feyand und Dr. Nele Reimer, für die gute Zusammenarbeit.

Bei Dr. Christian Dunkel bedanke ich mich für die Möglichkeit mit ihm die REM-Aufnahmen anzufertigen sowie für die interessanten und gewinnbringenden Diskussionen. Mein Dank gilt Dr. Dereje Hailu Taffa für die hilfreichen Diskussionen über Impedanzspektroskopie und die hervorragende Zusammenarbeit bei der gemeinsamen Nutzung des Potentiostaten. Dr. Jennifer Strunk und Dr. Jeremy Pietron danke ich dafür, dass sie immer ein offenes Ohr für Diskussionen und Anregungen für meine Arbeit hatten. Bei Dr. Alexander Birkner möchte ich mich für die TEM-Aufnahmen bedanken.

Des Weiteren danke ich Susanne Buse und Noushin Arshadi für die grundlegende Einweisung in die verschiedenen Sorptionsgeräte. Bei Bernd Werner, Rainer Bölts, Bruno Otto und Horst Otto sowie den Werkstätten der Ruhr-Universität Bochum und der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg möchte ich mich für ihre Tatkraft und Hilfe bei allen technischen Problemen bedanken. Sigrid Kalender und Nicole Lenkering danke ich für ihre Hilfe bei allen verwaltungstechnischen Fragen.

Weiterhin möchte ich mich bei allen weiteren Mitarbeitern des Lehrstuhls für Technische Chemie an der Ruhr-Universität Bochum und der Technischen Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg für ihre Kollegialität und Hilfsbereitschaft bedanken; dabei besonders bei Jan Folke, Cedric Müller und Madita Einemann. Ganz besonders möchte ich mich noch bei Dr. Larissa Schwertmann, Dr. Ping Wang, Dr. Ilja Sinev und Martin Pilarski für die gemeinsame Zeit in Labor und Büro bedanken.

Mein ganz besonderer und herzlicher Dank gilt meinen Eltern Birgit und Norbert Seidler, die es mir erst ermöglicht haben das Chemiestudium aufzunehmen und schließlich mit der Promotion zum Abschluss zu bringen sowie ihre fortwährende Unterstützung in allen Lebenslagen. Auch danke ich meinen guten Freunden Stephanie Schneider, Lena Kahlert und Inga Ohs für ihre stete Unterstützung und ihr offenes Ohr für meine Probleme. Meiner Freundin Martina Düßmann danke ich dafür, dass sie immer für mich da ist und für die Geduld und das Verständnis, dass das Verfassen dieser Arbeit ihr abverlangt hat.

Zu guter Letzt möchte ich nicht versäumen, mich bei Ursula Engel und Magarete Bredemeier dafür zu bedanken, dass sie vor so vielen Jahren mein Interesse an der Chemie geweckt haben und mich dazu motiviert haben ein Chemiestudium aufzunehmen.

Kurzzusammenfassung

Im Fokus aktueller Forschung zu Polyelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen stehen Membransysteme, die bei Temperaturen ab 140 °C mit möglichst geringer externer Befeuchtung arbeiten. Sie führen zu einer verbesserten Performanz und höherer Lebensdauer der Brennstoffzellen. Unter den verschiedenen Möglichkeiten der Membranoptimierung stellen Komposit-Membranen eine besonders erfolgversprechende Alternative dar. Bei Komposit-Membranen werden in der Regel die Eigenschaften des protonenleitfähigen Polymers durch den Einbau anorganischer Additive verbessert. Als potentielle Additive werden in der vorliegenden Arbeit verschiedene geordnet mesoporöse Silika und Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs) auf ihre Protonenleitfähigkeit untersucht.

Bei den Silika-Materialien liegt der Fokus auf der Synthese neuer fester Protonenleiter, die alle dieselbe globale kubische Mesostruktur besitzen, sich aber hinsichtlich des Porensystems und des Porendurchmessers unterscheiden. Um die Protonenleitfähigkeit der Materialien zu erhöhen, wird die Oberfläche auf unterschiedliche Weise mit Sulfonsäure funktionalisiert. Neben einer ausführlichen Strukturcharakterisierung wird die Protonenleitfähigkeit der erhaltenen Silika mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Dabei erwies sich das hierarchische Porensystem von KIT-6 als besonders vorteilhaft. Daneben haben der Porendurchmesser, die Höhe der Beladung sowie die Verteilung der protonenleitenden Sulfonsäure-Gruppen und die relative Feuchte einen entscheidenden Einfluss auf die erhaltene Protonenleitfähigkeit. Die besten Protonenleitungen wurden für mittels Co-Kondensation hergestelltes KIT-6 gefunden, welches bei hoher Beladung mit funktionellen Gruppen und 100 % relativer Feuchte (RH) eine für einen festen Protonenleiter sehr hohe Protonenleitfähigkeit von 0,37 S/cm zeigt.

Bei den MOFs liegt der Schwerpunkt in der Analyse der prinzipiellen Eignung als Additiv. Die meisten untersuchten MOFs sind als Additive für Komposit-Membranen durchaus denkbar, können aber bei hoher RH hinsichtlich der Protonenleitfähigkeit nicht mit dem in dieser Arbeit untersuchten KIT-6 konkurrieren. Die meisten MOFs aus der Familie der PIZOFs eignen sich gut als Trägermaterial für TEA-TFA, einem alternativen Protonenträger. Die Protonenleitfähigkeit dieser Komposite ist direkt vom Porenvolumen und der Beladung mit TEA-TFA abhängig. Sie zeigen eine für wasserfreie Umgebungen sehr gute Protonenleitfähigkeit von bis zu $4,8 \cdot 10^{-3}$ S/cm und in feuchter Umgebung bis 100 % RH keine Tendenz zur Auslaugung.

Schlagworte: Brennstoffzellen, mesoporöse Materialien, KIT-6, MCM-48, MOFs, PIZOFs, Metall-Phosphonate, protische ionische Flüssigkeiten, feste Protonenleiter, Protonenleitfähigkeit

Abstract

The focus of current research in the field of polyelectrolyte membrane fuel cells are membrane systems which operate at temperatures above 140 °C with minimum external humidification. This leads to improved performance and a longer life of the fuel cell system. Among the various possibilities for membrane optimization, composite membranes are a particularly promising alternative. Composite membranes are typically made of a proton conductive polymer whose properties were improved by the incorporation of inorganic additives. In the present work different mesoporous silica and metal organic frameworks are examined for their proton conductivity and their suitability as additives for a composite membrane.

In the case of the silica materials, the focus is on the synthesis of new solid proton conductors, which all possess the same global cubic mesostructure but differ in terms of pore system and diameter. In order to increase the proton conductivity, the surface of the materials is functionalized with sulfonic acid by two different ways. Besides a detailed structural characterization of the obtained silica, the proton conductivity is determined by impedance spectroscopy. Here, the hierarchical pore system of KIT-6 proved to be particularly advantageous. In addition, the pore diameter, the amount and the distribution of the proton-conducting sulfonic acid groups as well as the relative humidity have a significant impact on the resultant proton conductivity. The maximum proton conductivities have been determined for co-condensated KIT-6, which shows at 100% relative humidity and with a high loading of functional groups, a very good proton conductivity up to 0.37 S/cm.

In the field of MOFs, the focus is on the analysis of their suitability as membrane additive. Most studied MOFs are conceivable as additives for composite membranes, but cannot compete with the investigated KIT-6 materials at high RH with respect to the proton conductivity. Most PIZOFs are well suited as carrier material for TEA-TFA, an alternative proton carrier. The proton conductivity of these composites is directly dependent on the pore volume and the loading with TEA-TFA. They exhibit very good proton conductivity for anhydrous environments of up to $4.8 \cdot 10^{-3}$ S/cm and in a humid environment up to 100% RH no tendency for leaching.

Keywords: fuel cells, mesoporous materials, KIT-6, MCM-48, MOFs, PIZOFs, metal phosphonates, protic ionic liquids, solid proton conductor, proton conductivity

Inhaltsverzeichnis

SYMBOLVERZEICHNIS	V
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	IX
1. EINLEITUNG	1
1.1 MOTIVATION	1
1.2 ZIELSETZUNG DIESER ARBEIT	2
2. STAND DER TECHNIK	3
2.1 DIE BRENNSTOFFZELLE	3
2.1.1 <i>Geschichte</i>	3
2.1.2 <i>Brennstoffzellen-Grundlagen</i>	5
2.1.3 <i>Die Protonenaustauschmembran- und die Direktmethanol-Brennstoffzelle</i>	9
2.1.4 <i>Überblick über die Kinetik sowie Thermodynamik der Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle</i>	13
2.1.5 <i>Protonenleitfähige Polymermembranen für die PEMFC</i>	16
2.1.6 <i>Die Mechanismen der Protonenleitung in Polymermembranen</i>	19
2.1.7 <i>Verbesserung der PEMFC-Effizienz mittels anorganischer Additive</i>	22
2.1.8 <i>Alternative Protonenleiter</i>	23
2.2 SILIZIUMDIOXID BASIERTE MATERIALIEN	24
2.2.1 <i>Poröse Materialien</i>	24
2.2.2 <i>Geordnete mesoporöse Silika</i>	25
2.2.3 <i>Struktur-dirigierende Reagenzien</i>	28
2.2.4 <i>Mechanismus der Selbststrukturierung und Bildung der mesoporösen Materialien</i>	30
2.2.5 <i>Oberflächenmodifikation von mesoporösem Silika</i>	35
2.3 METALL-ORGANISCHE GERÜSTVERBINDUNGEN	38
2.3.1 <i>Allgemeine Informationen zu MOFs</i>	38
2.3.2 <i>Metallphosphonate</i>	39
2.3.3 <i>Poröse interpenetrierte Zirkonium-organische Gerüstverbindungen</i>	41
2.3.4 <i>Protonenleitfähige MOFs</i>	44
2.4 PROTISCHE IONISCHE FLÜSSIGKEITEN	46
3. EXPERIMENTELLES	49
3.1 SYNTHESSEN	49
3.1.1 <i>KIT-6</i>	49
3.1.1.1 <i>Synthese von nicht funktionalisiertem KIT-6</i>	49
3.1.1.2 <i>Grafting von nicht funktionalisiertem KIT-6</i>	51
3.1.1.3 <i>Synthese von Thiol-funktionalisiertem KIT-6 mittels Co-Kondensation</i>	52
3.1.2 <i>Si-MCM-48</i>	54
3.1.2.1 <i>Synthese von nicht funktionalisiertem Si-MCM-48</i>	54
3.1.2.2 <i>Synthese des mit Thiol-funktionalisiertem Si-MCM-48 mittels Co-Kondensation</i>	55
3.1.3 <i>Oxidation der Thiolgruppe im funktionalisierten mesoporösen Silika zu Sulfonsäure-Gruppen</i>	57
3.1.4 <i>Synthese von porösen interpenetrierten Zirkonium-organischen Gerüstverbindungen</i>	58
3.1.4.1 <i>Synthese von Triethylammoniumtrifluormethansulfonat</i>	59
3.1.4.2 <i>Herstellung von PIZOF/PIL-Kompositen</i>	60

3.1.5 <i>Metall-Phosphonate</i>	61
3.2 CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN	62
3.2.1 <i>Impedanzspektroskopie</i>	62
3.2.1.1 Nyquist-Plot	64
3.2.1.2 Bode-Diagramm	66
3.2.1.3 Messaufbau und Messbedingungen	67
3.2.1.4 Einstellung der relativen Feuchte innerhalb der Messzelle	69
3.2.1.5 Verwendete Probenträger und Elektroden	70
3.2.2 <i>Gassorption</i>	76
3.2.2.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche	78
3.2.2.2 Klassifikation der Isothermen	82
3.2.2.3 Bestimmung des Porendurchmessers	84
3.2.2.4 Messbedingungen	88
3.2.2.5 Auswertung	88
3.2.3 <i>Wassersorption</i>	89
3.2.3.1 Bestimmung des adsorbierten Volumens	90
3.2.3.2 Bestimmung der Dichte	93
3.2.3.3 Auswertung der erhaltenen Wasserisothermen	94
3.2.3.4 Messbedingungen	97
3.2.4 <i>Ionenaustauschkapazität</i>	97
3.2.5 <i>Kernmagnetische Resonanzspektroskopie</i>	98
3.2.5.1 Festkörper-NMR-Spektroskopie	98
3.2.5.2 Chemische Verschiebung	99
3.2.5.3 Dipolare Kopplungen	99
3.2.5.4 MAS-NMR	100
3.2.5.5 Kreuzpolarisation	101
3.2.5.6 Messbedingungen	102
3.2.6 <i>Röntgenbeugung</i>	103
3.2.6.1 Röntgenstrahlen	103
3.2.6.2 Röntgenbeugung (Pulververfahren)	105
3.2.6.3 Röntgenbeugung an geordneten mesoporösen Silika	105
3.2.6.4 Messbedingungen	106
3.2.7 <i>Elektronenmikroskopie</i>	107
3.2.7.1 Transmissionselektronenmikroskopie	109
3.2.7.2 Rasterelektronenmikroskopie	110
4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	111
4.1 NICHT FUNKTIONALISIERTE SILIKA	111
4.1.1 <i>Standard-KIT-6</i>	111
4.1.2 <i>Porenradienmodifikation von KIT-6</i>	119
4.1.3 <i>Nicht modifiziertes MCM-48</i>	126
4.2 MITTELS GRAFTING MIT SO ₃ H FUNKTIONALISIERTES KIT-6	131
4.2.1 <i>Funktionalisierung des Standard- und des modifizierten KIT-6</i>	131
4.2.2 <i>Protonenleitfähigkeit von mit SO₃H graftedem KIT-6</i>	133
4.2.3 <i>Zusammenfassung zur Grafting-Funktionalisierung des KIT-6</i>	137
4.3 MITTELS CO-KONDENSATION FUNKTIONALISIERTE SILIKA	138
4.3.1 <i>Charakterisierung der via Co-Kondensation erhaltenen Silika</i>	138
4.3.1.1 Struktur- und Adsorptionsdaten	138
4.3.1.2 Untersuchungen zum Anteil an Sulfonsäure	151
4.3.2 <i>Protonenleitfähigkeit der mit SO₃H funktionalisierten Silika</i>	161
4.3.3 <i>Vergleich der mittels Co-Kondensation erhaltenem funktionalisierten Silika-Materialien KIT-6 und MCM-48 mit dem aus der Literatur bekannten MCM-41</i>	171
4.3.4 <i>Zusammenfassung zur Co-Kondensations-Funktionalisierung</i>	173

4.4 PORÖSE INTERPENETRIERTE ZIRKONIUM-ORGANISCHE GERÜSTVERBINDUNGEN	175
4.4.1 <i>Wassersorption an PIZOFs</i>	175
4.4.1.1 Sorptionsdaten der PIZOFs	175
4.4.1.2 Zyklische Wassersorption und Stabilität	181
4.4.1.3 Ergebnisse der Wassersorption von PIZOFs	186
4.4.2 <i>Untersuchungen zur Leitfähigkeit von PIZOFs und Infiltration von PIZOFs mit protischer ionischer Flüssigkeit und</i>	187
4.4.2.1 Protonenleitfähigkeit von nicht beladenen PIZOFs	187
4.4.2.2 Modelversuch zur Protonenleitfähigkeit von mit Sulfonsäure-Gruppen funktionalisierten PIZOFs	188
4.4.2.3 Protonenleitfähigkeit des PIZOF/PIL-Komposite bei 0 % RH	190
4.4.2.4 Protonenleitfähigkeit des PIZOF-22/PIL-Komposits in Anwesenheit von Wasserdampf	197
4.4.2.5 Ergebnisse Protonenleitfähigkeit von PIZOF/PIL-Kompositen	200
4.5 METALL-PHOSPHONATE	201
4.5.1 <i>Protonenleitfähigkeit der untersuchten Metall-Phosphonate</i>	201
4.5.2 <i>Einordnung der Protonenleitfähigkeit der Metall-Phosphonate</i>	203
5. ZUSAMMENFASSUNG	205
5.1 ZUSAMMENFASSUNG ZU NICHT FUNKTIONALISIERTEM SILIKA	205
5.2 FAZIT ZU MITTELS GRAFTING FUNKTIONALISIERTEM KIT-6	206
5.3 FAZIT ZU MITTELS CO-KONDENSATION FUNKTIONALISIERTEN SILIKA	207
5.4 ZUSAMMENFASSUNG ZU PIZOFs	208
5.5 ZUSAMMENFASSUNG ZU METALL-PHOSPHONATEN	210
TABELLENVERZEICHNIS	211
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	212
LITERATURVERZEICHNIS	219
ANHÄNGE	XVI
ANHANG A ZUSÄTZLICHE INFORMATIONEN ZU NICHT FUNKTIONALISIERTEN SILIKA-MATERIALIEN	XVI
ANHANG B ZUSÄTZLICHE INFORMATIONEN ZU PER GRAFTING FUNKTIONALISIERTEN SILIKA-MATERIALIEN	XVIII
ANHANG C ZUSÄTZLICHE INFORMATIONEN ZU PER CO-KONDENSATION FUNKTIONALISIERTEN SILIKA-MATERIALIEN	XIX
ANHANG D ZUSÄTZLICHE INFORMATIONEN ZU PORÖSEN INTERPENETRIERTEN ZIRKONIUM-ORGANISCHEN GERÜSTVERBINDUNGEN	XXVII
ANHANG E LEBENS LAUF	XXX
ANHANG F PUBLIKATIONS LISTE	XXXI
ANHANG G WISSENSCHAFTLICHE PRÄSENTATIONEN	XXXII

Symbolverzeichnis

A	Querschnittsfläche
a_0	Gitterkonstante
a_0^3	Volumen der Elementarzelle
a_m	Flächenbedarf eines absorbierten Teilchens
A_S	Oberfläche des Adsorbens
a_s	spezifische Oberfläche
B_0	äußeren homogenen Magnetfelds
B_{rf}	Intensität des Radiofrequenz-Feldes
C	Kondensator
c	Konstante
c_0	Lichtgeschwindigkeit
c_k	Konzentration der Maßlösungen
C_L	Konzentration an Ladungsträgern
C_Z	Kapazität
d_{100}	Netzebenenabstand 100
d_{hkl}	Netzebenenabstand hkl
d_{IS}	dipolare Kopplungskonstante
d_p	Durchmesser der Pore
e	Ladung eines Elektrons
E_0	Adsorptionsenergie eines Adsorbateilchens auf dem Adsorbens
E_A	Aktivierungsenergie
E_L	Adsorptionsenergie eines Adsorbateilchens auf einer bereits adsorbierten Schicht
f	Frequenz
h	Planck'sches Wirkungsquantum
\hat{H}_{CS}	Hamilton-Operator der chemischen Verschiebung
\hat{H}_{IS}	Hamilton-Operator der heteronuklearen dipolaren Kopplung
hkl	Miller indices
h_w	Dicke der Porenwände
I	Stromstärke
$\text{Im}(Z)$	Imaginärteil der Impedanz
\hat{I}_Z	z-Anteil des Kernspin-Operators
K_i	Gleichgewichtskonstante
L	Induktivität
L_D	Dicke
m	Masse
M_{EZ}	Masse der Elementarzelle
M_F	mikroskopische Molarität
m_s	Masse des Adsorbens

N_A	Avogadro-Zahl
n	Stoffmenge
n_a	adsorbierte Stoffmenge
n_m	Monolagenkapazität
p	Druck
p_0	Sättigungsdampfdruck
p_i	Partialdruck des Gases
p_{ref}	Referenzdruck von Wasser bei 20 °C
p_{TV}	Dampfdruck bei Temperatur T_V
R	allgemeine Gaskonstante
R_D	Durchtrittswiderstand
R_E	Elektrolytwiderstand
$Re(Z)$	Realteil der Impedanz
r_k	Kelvinradius
r_p	Radius der Pore
R_Ω	Ohm'sche Widerstand
S	Oberfläche der zylindrischen Poren
Si_Q	Siliziumatome des Gerüsts
Si_T	Siliziumatome mit funktioneller Gruppe
\hat{S}_Z	z-Anteil des Kernspin-Operators
t	Zeit
T	Temperatur
T_1	Eintrittstemperatur
T_2	Austrittstemperatur
T_c	Temperatur kalt
t_D	Schichtdicke der Adsorbatschicht
T_M	Temperatur des Manifold
T_{ref}	Referenztemperatur
T_V	Temperatur für Dampfdruck p_{TV}
T_w	Temperatur warm
U	Spannung
U_R	reversible Ausgangsspannung
U_{th}	Leerlaufspannung
V	Beschleunigungsspannung
V_a	absorbiertes Volumen
V_A	Volumen A
V_{Ads}	Menge an adsorbiertem Wasser
V_B	Volumen B
V_c	Volumen kalt
V_{Dos}	Dosiervolumen
V_{Gas}	dosierte Volumen

V_{HCl}	Volumen Salzsäure
V_{leer}	Volumen der leeren Messzelle
V_{M}	Volumen des Manifolds
V_{m}	adsorbiertes Gasvolumen zur Ausbildung einer Monolage
V_{Mol}	molare Volumen des Fluides
V_{NaOH}	Volumen Natronlauge
V_{tot}	Totvolumen der Messzelle
V_{w}	Volumen warm
V_{x}	Neutralisiertes Volumen
x	Ionenaustauschkapazität
X_{C}	kapazitiver Widerstand
X_{L}	induktiver Widerstand
Z	Impedanz/Wechselstromwiderstand
z	Kompressibilitätsfaktor
Z_{W}	Warburelement
α	Nichtidealitätsfaktor
γ	gyromagnetische Verhältnis
δ	Chemische Verschiebung
δ_{CSA}	Anisotroper Anteil der chemischen Verschiebung
Δd_{p}	differenzielle Porendurchmesser
$\Delta_{\text{f}}H^{\circ}$	Standard-Bildungsenthalpie
ΔH_{v}	Verdampfungsenthalpie
δ_{iso}	Isotroper Anteil der chemischen Verschiebung
Δp	Veränderung des Druckes
Δp_{c}	Änderung des Druckes im kalten Bereich
Δp_{M}	Änderung des Druckes im Manifold
Δp_{w}	Änderung des Druckes im warmen Bereich
$\Delta_{\text{R}}G^{\circ}$	Gibbs-Energie
$\Delta_{\text{R}}S^{\circ}$	Standard-Reaktionsentropie
ΔS_{p}	Differenzielle spezifische Oberfläche
Δt	Differenzielle Dicke der Fluidschicht
ΔT	Temperaturveränderung
ΔU	Summe Spannungsverluste
ΔV_{a}	Differentielles adsorbiertes Volumen
ΔV_{k}	Differentielles Kelvin-Volumen
ΔV_{p}	Differentielles spezifische Volumen
η	Molmenge an Dampf
η_{A}	Anzahl an Mol A
η_{B}	Menge an Mol B
η_{c}	Molmenge im kalten Bereich
η_{carnot}	Wirkungsgrad einer Carnot-Wärmekraftmaschine

η_{FC}	Effizienz einer Brennstoffzelle
η_w	Molmenge im warmen Bereich
θ	Winkel zwischen einfallendem Strahl und Normalen der Gitterebene
Θ	Adsorptionsplätze
Θ_i	Bedeckungsgrad
θ_{NMR}	Winkel zwischen Kern-Kern-Verbindungsvektor und der Richtung des externen Magnetfelds
λ	Wellenlänge der Röntgenstrahlen
λ_{max}	maximale Wellenlänge
λ_{min}	minimale Wellenlänge
π	Pi
ρ_K	kristallographische Dichte
ρ_s	Dichte der Probe
σ	Protonenleitfähigkeit
σ_O	Oberflächenspannung
v_{rot}	Rotationsgeschwindigkeit
ϕ	Phasenverschiebung
ω	Kreisfrequenz
\bar{B}_0	Flussdichte des äußeren homogenen Magnetfelds in z-Richtung
$ Z $	Betrag der Impedanz

Abkürzungsverzeichnis

(2) Zn	Zinkphosphonat $\text{Zn}[\text{p}-(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})]$
(3) Mn	Manganphosphonat $\text{Mn}[\text{m}-(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
$(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$	Alkoxysilanes
°	Grad
μ	Mikro-, 10^{-6}
μm	Mikrometer
Ω	Ohm
%	Prozent
A	Ampere
Å	Ångstrøm (10^{-10} m)
a.u.	beliebige Einheit, engl. arbitrary units
Abb.	Abbildung
Ads.	Adsorption
AFC	Alkalische Brennstoffzelle, engl. Alkaline Fuel Cell
AIL	aprotische ionische Flüssigkeit
Al	Aluminium
AlPOs	Alumophosphate
AMS	Anionic Mesoporous Silica
Äq	Äquivalent
Ar	Argon
arccos	Arkuskosinus
B	Bel, Einheit für Pegel und Maße
bar	Bar
bdc	1,4-Benzoldicarboxylat
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BNC	Bayonet Neill Concelman
BuOH	n-Butanol
C	Celsius
c	Zenti-, 10^{-2}
C	Kohlenstoff
$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	Benzoesäure
ca.	circa, lat. ungefähr
cc	Kubikzentimeter Dampf/Gas, engl. cubic centimeter
CH_3OH	Methanol
ClSiR_3	Chlorsilane
cm	Zentimeter

cm ²	Quadratcentimeter
cm ³	Kubikcentimeter
cmc	Kritische Mizellenkonzentration, engl. critical micelle concentration
cNm	Zentinewtonmeter
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
CO ₃ ²⁻	Carbonat-Ionen
cos	Kosinus
CP	Kreuzpolarisation, engl. cross polarisation
Cr	Chrom
CSA	chemische Verschiebungsanisotropie
CTAB	Hexadecyltrimethylammoniumbromid, Cetyltrimethylammoniumbromid
Cu	Kupfer
d	Dezi-, 10 ⁻¹
dB	Dezibel
DCM	Dichlormethan
Des.	Desorption
DFT	Dichtefunktionaltheorie engl. density-functional theory
DMF	Dimethylformamid
DMFC	Direktmethanol-Brennstoffzelle, engl. Direct Methanol Fuel Cell
E	Extraktion
e ⁻	Elektron
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie engl. electrochemical impedance spectroscopy
engl.	englisch
EO	Ethylenoxid
EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	Triblockcopolymer Pluronic P123
ergs	Erg = 0,1 μJ
et al.	und weitere, lat. et altera
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt
exp	Exponentialfunktion, e ^x
F	Fluor
FDU	Fudan University
Fe	Eisen
Fum	Fumarat
g	Gramm
GDL	Gasdiffusionsschicht, engl. Gas Diffusion Layer
GEF	Glatte Elektrode Flachprobenträger
Gew.%	Gewichtsprozent

Gl.	Gleichung
Gln.	Gleichungen
h	Stunde, engl. hour
H	Wasserstoff Atom
H ⁺	Proton
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
H ₃ O ⁺	Hydroxonium
H ₅ O ₂ ⁺	Zündel-Ion
H ₉ O ₄ ⁺	Eigen-Ion
H _{Ad}	Adsorbiertes Wasserstoffatom
HCl	Salzsäure
HMS	Hexagonal Mesoporous Molecular Sieves
HN(SiR ₃) ₂	Siloxane
H _O	Brennwert oder auch oberer Heizwert, engl. higher heating value, HHV
HT	Hochtemperatur
H _U	Heizwert oder auch unterer Heizwert, engl. lower heating value, LHV
Hz	Hertz
IBU	anorganische Baueinheiten, engl. inorganic building units
ICDD	Internationales Zentrum für Beugungsdaten, engl. International Centre for Diffraction Data, früher: Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)
IEC	Ionenaustauschkapazität, engl. ion exchange capacity
IL	ionische Flüssigkeiten, engl. Ionic Liquid
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie, engl. International Union of Pure and Applied Chemistry
J	Joule
Jh.	Jahrhundert
k	Kilo-, 10 ³
K	Kelvin
K	kalzinieren
K ₂ CO ₃	Kaliumcarbonat
keV	Kiloelektronenvolt
Kg	Kilogramm
kHz	Kiloherz
KIT	Korea Institute of Technology, heute: Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST)
kJ	Kilojoule
KOH	Kaliumhydroxid
korr.	Um die Poren pro Gramm PIZOF korrigiert

kV	Kilovolt
kW	Kilowatt
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
LaB ₆	Lanthanhexaborid
lat.	lateinisch
Li ₂ CO ₃	Lithiumcarbonat
ln	natürlicher Logarithmus, lat. logarithmus naturalis
M	Mega-, 10 ⁶
M	Molar mol/L
m	Meter
m	Milli-, 10 ⁻³
m ²	Quadratmeter
M ²⁺	Metallsalz-Ion
mA	Milliampere
MAS	magic angle spinning
mbar	Millibar
MCFC	Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle, engl. Molten Carbonate Fuel Cell
MCM	Mobil Composition of Matter
MEA	Membran-Elektroden-Einheit, engl. Membrane Electrode Assembly
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
MIL	Material Institut Lavoisier
min.	Minute
ml	Milliliter
mm	Millimeter
mmHg	Millimeter Quecksilbersäule
mmol	Millimol
Mn	Mangan
MnCl ₂	Manganchlorid
Mo	Molybdän
MOF	Metall-organischen Gerüstverbindungen, engl. Metal Organic Framework
mol	Mol
Mol%	Molprozent
MPMS	(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan
MRT	Magnetresonanz-Tomographie
ms	Millisekunde
MSU	Michigan State University
mV	Millivolt
MW	Megawatt

N	Newton
n	Nano-, 10^{-3}
N ₂	Stickstoff
NaOH	Natriumhydroxid
NASA	Nationale Aeronautik- und Raumfahrtbehörde engl. National Aeronautics and Space Administration
n. korr.	Nicht korrigiert
NLDFT	nicht-lokale Dichtefunktionaltheorie, engl. nonlocal density functional theory
nm	Nanometer
nm ²	Quadratnanometer
NMR	Kernspinresonanz, engl. Nuclear Magnetic Resonance
nor.	norwegisch
O ₂	Sauerstoff
O ²⁻	Oxid-Ion
OH ⁻	Hydroxidionen
p	Piko-, 10^{-12}
P	Phosphor
P123	ein Triblock Co-Polymer der Zusammensetzung EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀
Pa	Pascal
PAFC	Phosphorsäure-Brennstoffzelle, engl. Phosphoric Acid Fuel Cell
PBI	Polybenzimidazol
PCPs	poröse Koordinationspolymere, engl. porous coordinations polymers
PDF	Pulverbeugungsdiagramm, engl. powder diffraction file
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEF	Poröse Elektrode Flachprobenträger
PEFC	Polymerelektrolytbrennstoffzelle, engl. Polymer Electrolyte Fuel Cell
PEG	Polyethylenglykol
PEM	Protonenaustauschmembran, engl. Proton Exchange Membrane
PEMFC	Polyelektrolyt-Membran-Brennstoffzelle oder Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle, engl. Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PES	Poröse Elektrode mit Pulverschüttung
PIL	protische ionische Flüssigkeit
PIZOF	Poröse Interpenetrierte Zirkonium-Organische Gerüstverbindungen, engl. porous interpenetrated zirconium-organic frameworks
PMO	periodische mesoporöse Organosilika, engl. periodic mesoporous organosilica
PO	Propylenoxid
PO ₃ H ₂	Phosphorsäure
ppm	Teile pro Million, engl. parts per million
ps	Pikosekunde
Pt	Platin

PTFE	Polytetrafluorethylen
R	organischer Rest
REM	Rasterelektronenmikroskop, engl. scanning electron microscope (SEM)
rf-Felder	Radiofrequenz-Felder
RH	Relative Feuchte, engl. relative humidity
RT	Raumtemperatur, engl. room temperature
RTIL	ionische Flüssigkeiten die bei Raumtemperatur flüssig sind, engl. room temperature ionic liquid
s	Sekunde
S	Siemens
SAPOs	Silikaalumophosphate
SBA	Santa Barbara Amorphous
SBU	sekundäre Baueinheiten, engl. secondary building units
SDA	Struktur-dirigierendes Reagenz, engl. structure directing agent
SH	Thiol
Si	Silizium
sin	Sinus
SiO ₂	Siliziumdioxid
Si-OH	Silanolgruppe
SISA	kooperative Selbstanordnungs-Mechanismus, engl. cooperative self-assembly oder auch surfactant / inorganic self-assembly
SLC	silikatropischen Flüssigkristalle, engl. silicatropic liquid crystal
-SO ₃ ⁻	Sulfonsäure Anion
SO ₃ H	Sulfonsäure
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle, engl. Solid Oxide Fuel Cell
SPEEK	sulfonierte Polyetheretherketone, engl. sulfonated polyetheretherketone
SPSU	sulfonierte Polysulfone, engl. sulfonated polysulfone
ssb	Rotationsseitenbänder, engl. spinning side bands
T	Tesslar
Tab.	Tabelle
TEA	Triethylamin
TEM	Transmissionselektronenmikroskop, engl. transmission electron microscope
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TFA	Trifluormethansulfonsäure
TiO ₂	Titandioxid
TLCT	„wahre“ Flüssigkristall-Templat-Mechanismus, engl. True Liquid Crystal Template mechanism
TMS	Tetramethylsilan
UiO	Universität von Oslo, norw. Universitet i Oslo
V	Volt
VE-Wasser	voll entsalztes Wasser

W	Watt
XRD	Röntgenbeugung, engl. X-Ray diffraction
Y: ZrO ₂	Yttrium-dotiertes Zirkoniumdioxid
Z	Ordnungszahl
Zn	Zink
Zn(NO ₃) ₂	Zinknitrat
Zr	Zirkonium
ZrCl ₄	Zirkoniumchlorid
Zyk.	Zyklus

1. Einleitung

1.1 Motivation

Die Weltbevölkerung steigt mit rascher Geschwindigkeit. Nach der aktuellen Prognose der Vereinen Nationen wird sie im Jahre 2050 auf 9,7 Milliarden Menschen angewachsen sein [1].

Gleichzeitig wächst weltweit auch der Wunsch nach Mobilität und höherem Komfort. Dies führt zu einer steigenden Nachfrage nach Energie [2]. Die steigende Nachfrage steht im Widerspruch zu den immer knapper werdenden fossilen Energieträgern. Auch führt die Nutzung von fossilen Brennstoffen zu einer starken Umweltbelastung. Der Energiesektor ist weltweit für den größten Ausstoß von Treibhausgasen verantwortlich [3]. Der Ausstoß von Treibhausgasen, wie Stickoxiden oder Kohlenstoffdioxid, muss drastisch reduziert werden, um den Klimawandel noch einschränken zu können [4]. Aus diesem Grund sollten noch mehr als bisher umweltfreundliche Technologien, wie Solar- und Windenergie, eingesetzt werden, um Haushalte mit elektrischer Energie zu versorgen und für mobile Anwendungen alternative Antriebssysteme, die keine klimaschädlichen Emissionen ausstoßen [3].

Da mittels Solar- und Windenergie produzierte elektrische Energie nicht kontinuierlich zur Verfügung steht, ist es nötig, in Zeiten von Überproduktion diese zu speichern. Eine Möglichkeit ist die Speicherung als chemischer Energieträger, wie Wasserstoff [5]. Dieser kann dann in Zeiten der Unterversorgung mittels Brennstoffzellen effizient in elektrische Energie umgewandelt werden. Ein weiterer Vorteil der Brennstoffzellen, gegenüber Solar- und Windenergie ist die Möglichkeit einer mobilen Anwendung. Eine der vielversprechendsten Brennstoffzellen-Typen für die mobile Anwendung ist die Polyelektrolyt-Membran-Brennstoffzelle [5-7].

Das Herzstück dieses Brennstoffzellentyps ist eine protonenleitende Membran, die als Festelektrolyt und als Reaktionsraumseparator dient [6-8]. Aufgrund der heutzutage zur Verfügung stehenden Membranen ist die Betriebstemperatur dieser Brennstoffzellen auf ca. 80 °C beschränkt [6]. Für eine höhere Effizienz und eine längere Lebensdauer des in den Brennstoffzellen verwendeten Katalysators sind Temperaturen im Bereich ab 140 °C von Vorteil [9, 10]. Ziel aktueller Forschungen ist daher, eine Erhöhung der Betriebstemperatur von Polyelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen zu erreichen. Dies kann durch die Verwendung eines anderen Polymers für die Membran [10], durch Modifikation der

aktuellen Membran durch anorganische Additive [10 -12] oder durch die Verwendung vom Wasser abweichender protonenleiter Medien erreicht werden [13, 14].

1.2 Zielsetzung dieser Arbeit

Die Zielsetzung dieser Arbeit ist die Entwicklung neuer protonenleitender anorganischer Additive, die den Wasserrückhalt in einer Nafion[®]/Additiv Komposit-Membran verbessern und bei hohen Temperaturen eine gute Protonenleitfähigkeit zeigen.

Dazu wurden verschiedene selbst hergestellte mit Sulfonsäure funktionalisierte geordnete mesoporöse Silika untersucht. Die Erhöhung der bisher aus der Literatur bekannten Grenze für die Protonenleitfähigkeit funktionalisierter Silika und der Einfluss der Porenstruktur auf die erhaltenen Werte für die Protonenleitung standen dabei im Fokus.

Die nächste untersuchte Materialgruppe bestand aus zwei verschiedenen Metallorganischen Gerüstverbindungen (engl. metal organic frameworks, MOFs). Bei den Phosphonaten wurde erkundet, ob es sich bei diesen um feste Protonenleiter handelt und sie somit prinzipiell als Additive für Brennstoffzellmembranen geeignet wären, da sie, aufgrund von nur unvollständig koordinierten Linkermolekülen, über freie Phosphonsäure-Gruppen verfügen.

Der Fokus bei der Untersuchung der porösen interpenetrierten Zirkonium-organischen Gerüstverbindungen (engl. porous interpenetrated zirconium-organic frameworks, PIZOFs) lag auf der Wassersorption, um festzustellen, inwieweit die wasserspeichernden Eigenschaften dieser MOF-Klasse über verschiedene Seitenketten an den Linkern eingestellt werden können. Ziel dieser Untersuchung ist die Auswahl eines PIZOFs hinsichtlich zukünftiger Versuche zur Synthese eines protonenleitenden PIZOFs mit kovalent angebondenen protonenleitenden Gruppen und einer hohen Wasseraufnahme.

In einem letzten Schritt wurde in Ansätzen untersucht, inwieweit sich die PIZOFs als Trägermaterial für eine protische ionische Flüssigkeit, welche ein bekannter alternativer Protonenträger ist, eignen, und inwieweit diese Komposite protonenleitfähig sowie von Auslaugung betroffen sind.

2. Stand der Technik

2.1 Die Brennstoffzelle

2.1.1 Geschichte

Das Prinzip der Brennstoffzelle wurde von Christian Friedrich Schönbein 1839 beschrieben [6, 7, 15 -18]. Etwa zur gleichen Zeit führte William Grove Experimente zur Elektrolyse von Wasser durch. Er fand dabei heraus, dass diese Reaktion auch umkehrbar ist [7, 18, 19] und entwickelte 1843 die erste funktionsfähige Brennstoffzelle, die sogenannte „Galvanische Gas-Batterie“ [15, 17, 18, 20]. Eine Zelle bestand aus zwei Glasröhren in denen sich je ein Platindraht befand, welcher mit Wasserstoff beziehungsweise Sauerstoff umspült wurde. Später nutzte Grove für seine Experimente bis zu 50 einzelne Zellen, die in Reihe geschaltet wurden [15, 18]. Ein System von in Reihe geschalteten Einzelzellen wird heutzutage als Brennstoffzellenstapel (engl. Stack) bezeichnet.

Mit Erfindung des elektrischen Generators ohne Dauermagnet 1866/1867 durch Werner von Siemens [21] nahm das allgemeine Interesse an der Brennstoffzelle ab [7].

Im ausgehenden 19. und beginnenden 20. Jh. wurden dennoch wichtige Fortschritte bei Brennstoffzellen gemacht. Wie etwa die Verwendung eines mit Säure getränkten porösen Materials zur Trennung der Halbzellen im Jahr 1889 durch L. Mond und C. Langer [22], oder die Entwicklung der ersten Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle (engl. Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) im Jahre 1921 durch Emil Baur [18].

Im Jahre 1932 überarbeitete Francis Thomas Bacon das Konzept der Brennstoffzelle. Anstelle des teuren Platins verwendete er Nickel-Schwämme und als Elektrolyt verwendete er das weniger korrosive Kaliumhydroxid. Er nannte diese Zelle „Bacon Zelle“. Es handelte sich um die erste alkalische Brennstoffzelle (engl. Alkaline Fuel Cell, AFC) [7, 17, 18].

Durch die Suche nach einer kompakten und leistungsfähigen Energiequelle für Raumfahrt und Militär wurde ab den 1950er Jahren die Forschung an Brennstoffzellen intensiviert. Da bei dieser Forschung nicht die Kosten im Vordergrund standen, sondern der „Wettkampf ins All“, brachte diese Forschung viele verschiedene Erfindungen hervor [18, 23].

Willard Thomas Grubb war 1955 der erste Forscher, der in einer Brennstoffzelle eine Ionenaustauschermembran, welche auf sulfoniertem Polystyren basierte, als Elektrolyt verwendete. Zusammen mit Leonard Niedrach, welcher ein Verfahren zur Abscheidung von Platin auf diesen Membranen entwickelt hatte, baute er die erste Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (engl. Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC), welche als „Grubb-Niedrach Zelle“ bekannt wurde [7, 17, 18]. Durch ihre Arbeit für General Electric fand diese Entwicklung Eingang in die Raumfahrzeuge des Gemini-Programms (1965–1966) der NASA (National Aeronautics and Space Administration) und stellt die erste kommerzielle Nutzung von Brennstoffzellen dar [7, 8, 17, 18, 24].

In den später durchgeführten Flügen des Apollo-Programms sowie in den Space Shuttels fanden AFCs der Firma Pratt & Whitney Verwendung, welche auf den Patenten für die „Bacon Zelle“ beruhen [7, 17, 25].

Der verstärkte Ausbau von erneuerbaren Energien, insbesondere der Solar- und Windenergie die nicht kontinuierlich verfügbar sind, bringt die Herausforderung mit sich elektrische Energie in Zeiten der Überproduktion zu speichern. Eine Möglichkeit der Speicherung ist die Umwandlung in einen chemischen Energieträger, wie beispielsweise Wasserstoff. Der durch die Elektrolyse von Wasser erzeugte Wasserstoff kann, auf verschiedene Weise gelagert werden und steht dann für eine spätere Nutzung zur Verfügung. Dies führt zu einem weiter stetig steigenden Interesse an Brennstoffzellen, die die in Wasserstoff gespeicherte chemische Energie wieder in elektrische Energie umwandeln [5, 7, 25]. Möglichkeiten der Wasserstoffspeicherung sind die Lagerung in Druckgasbehälter bis aktuell ca. 800 bar, die mit sehr hohen Energiekosten verbundene Verflüssigung von Wasserstoff und Lagerung in Tanks, die Verwendung von schweren Metallhydridspeichern oder die noch relativ neuen und aktuelle ebenfalls mit hohen Energiekosten verbundenen Tieftemperatur-Adsorptivspeicher [26].

Das Interesse an Brennstoffzellen erstreckt sich dabei nicht nur auf ihre Verwendung als stationäre Einheit, wie beispielsweise als Strom- und Notstromgenerator oder zur Versorgung von Einrichtungen die nicht ans Stromnetz angeschlossen werden können, sondern auch besonders auf ihre Anwendung in mobilen Geräten wie Autos, Schiffen oder Flugzeugen [5, 7, 25].

Erfolge bei der Forschung und Nutzung von Brennstoffzellen gibt es dabei bereits besonders im Bereich der stationären Anwendung von Brennstoffzellen, beispielsweise als Blockheizkraftwerk zur dezentralen Erzeugung von elektrischer Energie und Wärme.

Einige Systeme sind bereits kommerziell erhältlich und weisen Leistungen im Bereich von 200 kW bis 11 MW auf, wobei die üblichen Generatoren zwischen 200 kW und 400 kW erzeugen [6, 25, 27].

Der primäre Fokus der aktuellen Forschung liegt allerdings im Bereich der mobilen Anwendung von Brennstoffzellen. Dabei ist insbesondere die Automobilindustrie daran interessiert, umweltfreundliche Antriebe auf der Basis von Brennstoffzelle zu entwickeln. Schon verschiedene Generationen von Konzeptfahrzeugen, wie die NECAR-Serie (1994 – 2002) der Firma Daimler [18], wurden von der Automobilindustrie entwickelt. Das erste, wenn auch nur im begrenzten Rahmen, käuflich erwerbbares Brennstoffzellenauto war der 2007 von Honda vorgestellte FCX Clarity [28]. Im Jahr 2014 stellte Toyota das erste in Serie gebaute Brennstoffzellenauto mit der Bezeichnung FCV vor [29]. Die Einführung in den europäischen und amerikanischen Markt erfolgte unter der Bezeichnung Mirai im Herbst 2015. Des Weiteren hat Toyota im Jahr 2015 über 5600 seiner Patente zur Brennstoffzelle freigegeben, um eine weitere Verbreitung der Technik zu fördern [30].

2.1.2 Brennstoffzellen-Grundlagen

Eine Brennstoffzelle ist eine galvanische Zelle, die mittels eines kontinuierlich zugeführten Brenngases und eines Oxidationsmittels elektrischen Strom erzeugt. Sie besteht aus zwei Elektroden, einer Anode und einer Kathode, welche auch als Brenngaselektrode, respektive als Sauerstoffelektrode, bezeichnet werden. Auf der Anodenseite wird das Brenngas, bei dem es sich um ein Reduktionsmittel, wie Wasserstoff, Methanol oder Methan handelt, und auf der Kathodenseite wird das Oxidationsmittel, Sauerstoff oder Umgebungsluft, über Bipolarplatten und Gasdiffusionsschichten (engl. Gas Diffusion Layers, GDLs) kontinuierlich eingeleitet. Die Bipolarplatten sorgen aufgrund ihres eingefrästen Strömungsfeldes und die GDLs aufgrund ihrer porösen Struktur für eine homogene Verteilung der Gase. Um die beiden Reaktionsräume räumlich voneinander zu trennen, befindet sich zwischen den Elektroden ein fester oder flüssiger Ionenleiter. Bei diesem Elektrolyt kann es sich um eine Flüssigkeit wie Kalilauge oder Phosphorsäure oder um einen Feststoff wie eine Membran oder Zirkoniumoxid handeln. Die an der Anodenseite erzeugten Elektronen fließen durch einen externen Stromkreis zur Kathode und stehen so für elektrische Arbeit zur Verfügung. Für den Ladungsausgleich müssen die jeweiligen ionischen Ladungsträger durch den Elektrolyten diffundieren können. Abb. 2.1 zeigt die Funktionsprinzipien einiger Brennstoffzellen-Typen im Vergleich.

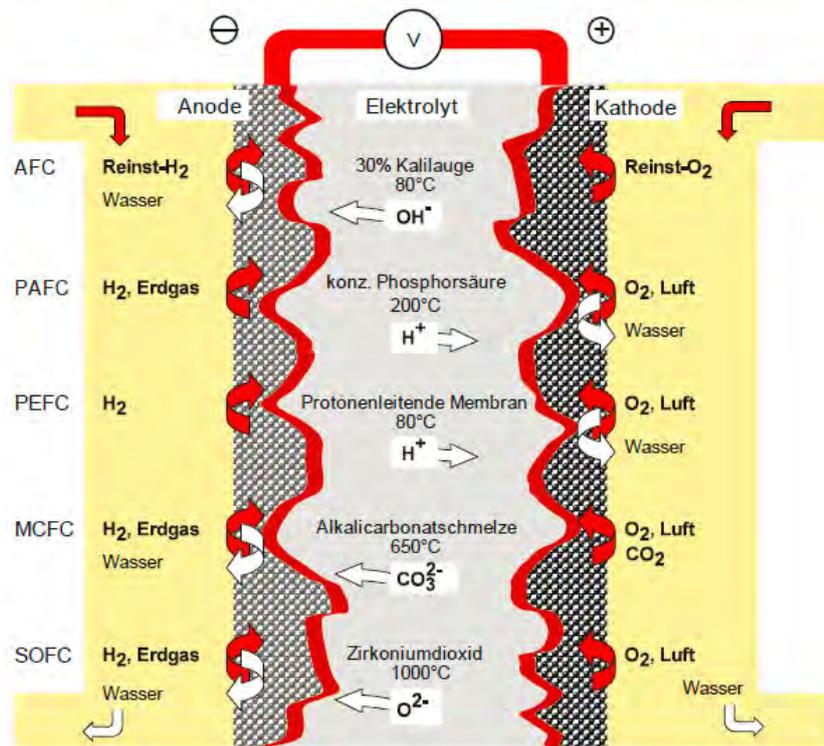


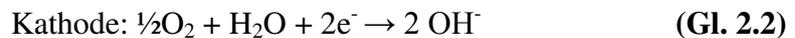
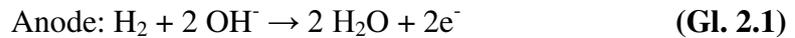
Abbildung 2.1: Darstellung verschiedener Brennstoffzellentypen und der in ihnen stattfindenden Zellreaktionen [17].

Die verschiedenen Typen werden nach ihrer Arbeitstemperatur in Niedertemperatur- (bis 200 °C) und Hochtemperaturzellen (oberhalb von 200 °C) eingeteilt, wobei das verwendete Elektrolyt maßgeblich für die Benennung der Brennstoffzelle verantwortlich ist [7, 8, 17, 25, 27, 31, 32].

Im Niedertemperaturbereich sind vor allem die vier folgenden Brennstoffzellen-Typen von Bedeutung:

Alkalische Brennstoffzellen (engl. Alkaline Fuel Cells, AFCs) werden derzeit in Autos, Raumschiffen und U-Booten eingesetzt. Als Elektrolyt wird eine 30-50 % Kaliumhydroxid (KOH) -Lösung verwendet. Die Brenngase sind reiner Wasserstoff und Sauerstoff. Bei den ionischen Ladungsträgern handelt es sich um Hydroxidionen (OH^-), die von der Kathodenseite zur Anodenseite durch das Elektrolyt diffundieren. Die Anoden- und Kathodenreaktion sind in Gln. 2.1 und 2.2 dargestellt. Die Arbeitstemperatur liegt klassischerweise zwischen 60 °C und 100 °C. Neuere Modelle arbeiten mit Temperaturen zwischen 23 °C und 70 °C Diese Brennstoffzelle benötigt keine Aufwärmzeit, ist also sofort einsatzbereit. Der durchschnittliche Wirkungsgrad liegt zwischen 50 % und 60 %. Die primären Vorteile der AFCs sind die sehr schnelle Kathodenreaktion bei der verwendeten Arbeitstemperatur sowie das günstige Elektrolyt und der Edelmetall-freie

Katalysator [6, 25]. Ihr größter Nachteil ist, dass sämtliches Kohlendioxid (CO_2) aus den Brenngasen entfernt werden muss, um ein Ausfallen des Elektrolyten als Carbonat zu verhindern [6, 25, 31]. Dies beschränkt ihre Anwendungsmöglichkeiten.



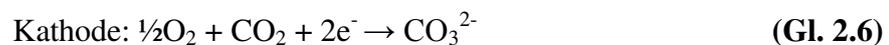
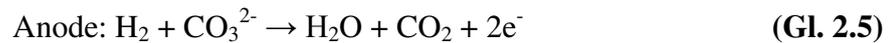
Phosphorsäure-Brennstoffzellen (engl. Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFCs) werden vor allem für die Stromerzeugung in Kombination mit Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen (KWK) verwendet. Des Weiteren wurden sie in Automotiven-Anwendungen eingesetzt. Sie sind die am stärksten kommerzialisierte Art der Brennstoffzelle (Stand 2013) [6]. Bei dem flüssigen Elektrolyt in diesem Brennstoffzellen-Typ handelt es sich um eine konzentrierte Phosphorsäure. Die Arbeitstemperatur beträgt $160\text{ }^\circ\text{C}$ bis $200\text{ }^\circ\text{C}$. Als Kraftstoff können verschiedene Gase verwendet werden, wobei meist entweder Wasserstoff oder Methan Anwendung finden. PAFCs werden von CO_2 nicht beeinflusst und zeigen aufgrund der Arbeitstemperatur eine vergleichsweise hohe Toleranz gegenüber CO [6, 25]. Bei den Ladungsträgern handelt es sich um Protonen. Die bei Wasserstoff stattfindenden Elektrodenreaktionen sind in Gl. 2.3 und 2.4 dargestellt. Der Wirkungsgrad liegt bei ca. 55 %, fällt aber mit der Zeit auf etwa 30 % ab [6]. Die PAFCs benötigen aus dem Stand-by-Modus eine Aufwärmzeit von etwa 30 Minuten. Darüber hinaus benötigen sie fein verteilte Platinkatalysatoren, was ihre Produktion teuer macht [6, 31] und zeigen niedrige Leistungsdichten [6]. In Kombination mit einem Blockheizkraftwerk erreichen sie dennoch einen Wirkungsgrad von ca. 85 %.



Die **Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle** (engl. Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC), welche auch als **Polyelektrolyt-Membran-Brennstoffzelle** oder auch als **Polymerelektrolytbrennstoffzelle** (engl. Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC) bezeichnet wird sowie die auf sehr ähnlichen Funktionsprinzipien beruhende **Direktmethanol-Brennstoffzelle** (engl. Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) werden in Kapitel 2.1.3 näher beschrieben.

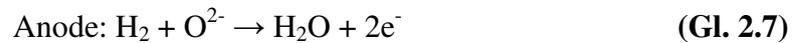
Im Bereich der Hochtemperaturbrennstoffzellen sind insbesondere zwei Typen von Brennstoffzellen von Bedeutung:

Die **Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle** (engl. Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) arbeitet bei Temperaturen von ca. 650 °C. Das Elektrolyt ist eine Schmelze aus einem Gemisch von Lithiumcarbonat und Kaliumcarbonat ($\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{K}_2\text{CO}_3$) mit Carbonat-Ionen (CO_3^{2-}) als Ladungsträger. Mögliche Brennstoffe sind Methan, Biogas oder auch Erdgas, da aufgrund der hohen Arbeitstemperatur die Gase intern zu Wasserstoff reformiert werden. Die entsprechenden Anoden- und Kathodenreaktion sind in Gln. 2.5 und 2.6 dargestellt. MCFCs werden meist als elektrische Generatoren verwendet, wobei ihr variables Brenngas einen großen Vorteil darstellt [6]. Ein weiterer großer Vorteil dieser Brennstoffzellen-Typs ist, dass keine Edelmetallkatalysatoren benötigt werden [6, 31]. Ihr Wirkungsgrad liegt zwischen 60 % und 65 %. Zu ihren Nachteilen zählen die Länge ihrer Aufheizzeit von mehreren Stunden und die hohe Arbeitstemperatur [25] sowie die sehr aggressiven Salzschnmelzen. Diese können zu starker Korrosion und einem hohen Verschleiß an allen Komponenten führen [6, 27].



Festoxid-Brennstoffzellen, auch als oxidkeramische Brennstoffzellen bezeichnet, (engl. Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs) sind die Brennstoffzellen mit der höchsten Arbeitstemperatur von 800 °C bis 1000 °C. Als Elektrolyt wird ein fester keramischer Werkstoff, wie beispielsweise Yttrium-dotiertes Zirkoniumdioxid (Y: ZrO_2) [32], welches auch in Lambda-Sonden eingesetzt wird, als Ionenleiter verwendet. Dieses Material ist aufgrund der Yttrium-Dotierung ein reiner Sauerstoffionenleiter und leitet über Sauerstofffehlstellen O^{2-} -Ionen von der Kathode zur Anode. Bei der SOFC wird zwischen tubularen als auch planaren Bauformen unterschieden. Aufgrund der hohen Arbeitstemperatur können wie bei den MCFCs verschiedene Brenngase verwendet werden, die intern zu Wasserstoff reformiert werden [6]. Des Weiteren werden für die SOFCs auch keine Edelmetallkatalysatoren benötigt [6]. Die an den Elektroden stattfindenden Reaktionen sind in Gln. 2.7 und 2.8 dargestellt. Werden SOFCs in stationären Stromgeneratoren verwendet, liegt der Wirkungsgrad zwischen 55 % und 65 %. Aufgrund des festen Elektrolyts sind sie einfach in der Handhabung [6]. Genau wie die MCFCs benötigen auch die SOFCs eine Aufwärmzeit von mehreren Stunden [6, 25]. Aufgrund der hohen Temperaturen tritt bei den Komponenten eine schnellere Alterung auf [6, 25]. Aktuelle

Forschung im Bereich der SOFCs konzentriert sich auf die Entwicklung dünnerer und alternativer Elektrolytschichten im unteren Bereich der Arbeitstemperatur [6, 32].



2.1.3 Die Protonenaustauschmembran- und die Direktmethanol-Brennstoffzelle

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf der Herstellung und Untersuchung von Additiven für protonenleitende Membranen. Diese Membranen werden sowohl in der PEMFC [6 - 8, 17, 25, 31-34], als auch in der DMFC [6 - 8, 17, 25, 31] verwendet. Aus diesem Grund sollen diese Brennstoffzellen-Typen nachfolgend näher beschrieben werden.

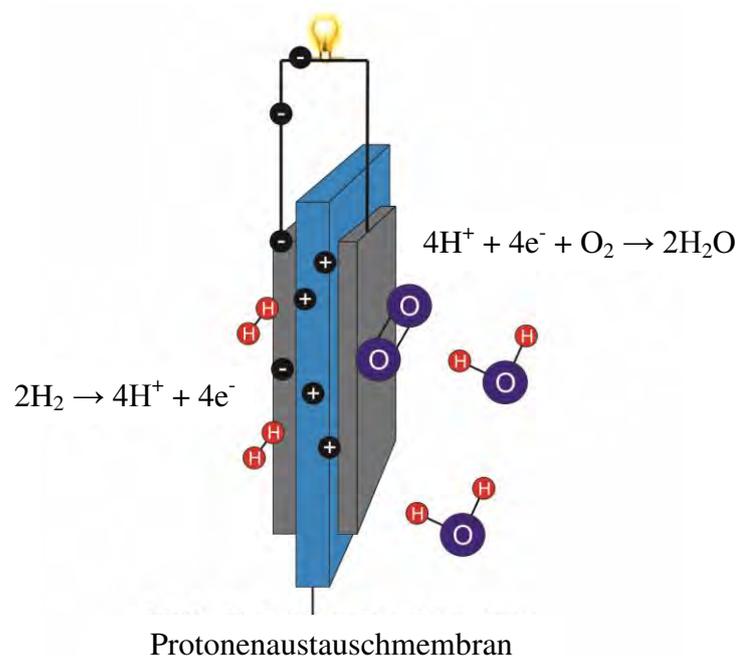


Abbildung 2.2: Arbeitsprinzip einer PEMFC anhand des Schemas einer einzelnen Membran-Elektroden-Einheit.

In Abb. 2.2 ist die Membran-Elektroden-Einheit (engl. Membrane Electrode Assembly, MEA), die Basiseinheit einer PEMFC sowie ihr Funktionsprinzip dargestellt. Die MEA besteht aus zwei mit einem Katalysator beschichteten Elektroden, zwischen denen sich die Protonenaustauschmembran (engl. Proton Exchange Membrane, PEM) befindet. An der Anode wird der Wasserstoff homolytisch gespalten und auf dem Platinkatalysator

adsorbiert, um dann zu Protonen oxidiert zu werden. Diese diffundieren durch die PEM, während die bei diesem Prozess erzeugten Elektronen in einem äußeren Stromkreis für elektrische Arbeit zur Verfügung stehen, bevor sie auf der Kathodenseite Sauerstoff zu O^{2-} -Anionen reduzieren. Diese reagieren mit den Protonen zu Wasser, dem einzigen Nebenprodukt dieses Brennstoffzellen-Typs.

Bei den Elektroden handelt es sich um poröse und gut leitende Kohlenstoff-Vliese, sodass die Gase über den Katalysator und die Membran homogen verteilt werden. Daher werden sie auch Gasdiffusionsschichten (engl. Gas Diffusion Layers, GDL) genannt. Abb. 2.3 zeigt eine MEA mit diesen Schichten im Detail.

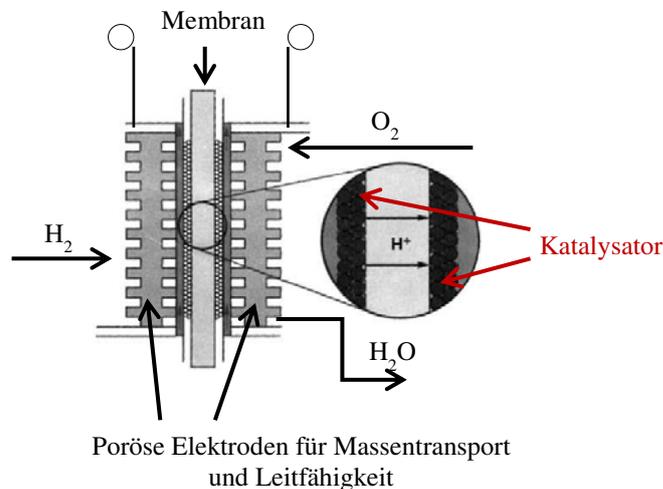
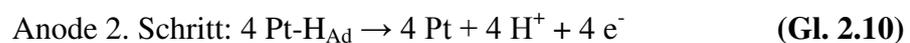


Abbildung 2.3: Detaillierter Querschnitt durch eine Membran-Elektroden-Einheit (modifiziert aus [35]).

In der Regel sind die GDLs hydrophobisiert, sodass das an der Kathode gebildete Wasser aus der Brennstoffzelle abtransportiert wird. Bei dem Katalysator, mit dem die GDLs beschichtet sind, handelt es sich meist um stark dispergierte Platin-Nanopartikel. Der Katalysator wird aufgrund der hohen Aktivierungsenergie der Wasserstoff- und Sauerstoff-Dissoziation benötigt. In den folgenden Gleichungen (Gl. 2.9, Gl. 2.10) ist die anodenseitig an der Oberfläche des Platinkatalysators stattfindende homolytische Spaltung dargestellt. In Gl. 2.11 ist die an der Kathodenseite stattfindende Rekombination der Protonen mit Sauerstoff und den zuvor abgegebenen Elektronen zu Wasser dargestellt.



Daraus ergibt sich die folgende Gesamtreaktion:



Wenn das verwendete Brenngas mit CO verunreinigt ist, kann die in Gl. 2.9 dargestellte Reaktion nicht stattfinden, da CO alle Adsorptionsplätze des Platinkatalysators irreversibel blockiert. CO bindet zwischen ca. 9-mal [36] stärker an die Platinoberfläche als H₂. Die Adsorptionenthalpien betragen nach Mitchel *et. al.* -16 kJ/mol für H₂ und -139 kJ/mol für CO [36]. Bei 80 °C beträgt die maximal im Brenngas zu tolerierende CO-Konzentration zwischen 10 ppm und 20 ppm [9, 10]. Mittels der Erhöhung der Arbeitstemperatur auf über 100 °C kann die Tendenz zur Vergiftung des Katalysators, durch die Umwandlung von CO in nur schwach adsorbierendes CO₂, reduziert werden. Dabei spielen drei Reaktionen eine besondere Rolle. Dies sind die CO-Oxidation (Gl. 2.13) und das Boudouard-Gleichgewicht (Gl. 2.14), die zur Bildung des CO₂ beitragen und die umgekehrte Wassergas-Konvertierungsreaktion (Gl. 2.15), welche CO₂ wieder in CO umsetzt.



Durch eine Erhöhung der Temperatur auf 130 °C kann die Toleranz auf einen Wert von ca. 1000 ppm gesteigert werden [9].

Um eine einzelne PEMFC-Zelle zu bauen, wird die MEA zwischen zwei bipolaren Platten installiert. Die Bipolarplatten verfügen über ein kanalähnliches Verteilungssystem, das sogenannte Strömungsfeld, und sind zuständig für einen effizienten und homogenen Transport der Brenngase zur MEA, Abtransport von überschüssigem Produktwasser sowie für die Abfuhr überschüssiger Wärme und das elektrische Kontaktieren der MEA.

Allerdings kann mit einer einzelnen Brennstoffzelle keine ausreichend hohe Spannung erzeugt werden. Bei 25 °C und 1 bar kann sie nur eine theoretische Spannung von etwa 1,229 V erzeugen. Aufgrund von Überspannungen ist die real verfügbare Spannung sogar noch geringer. Zum Erzeugen einer höheren Spannung wird eine Anzahl von Einzelzellen in Reihe geschaltet, um einen Brennstoffzellenstapel (engl. Stack) zu erhalten. In Abb. 2.4 ist ein solcher Brennstoffzellenstapel schematisch dargestellt.

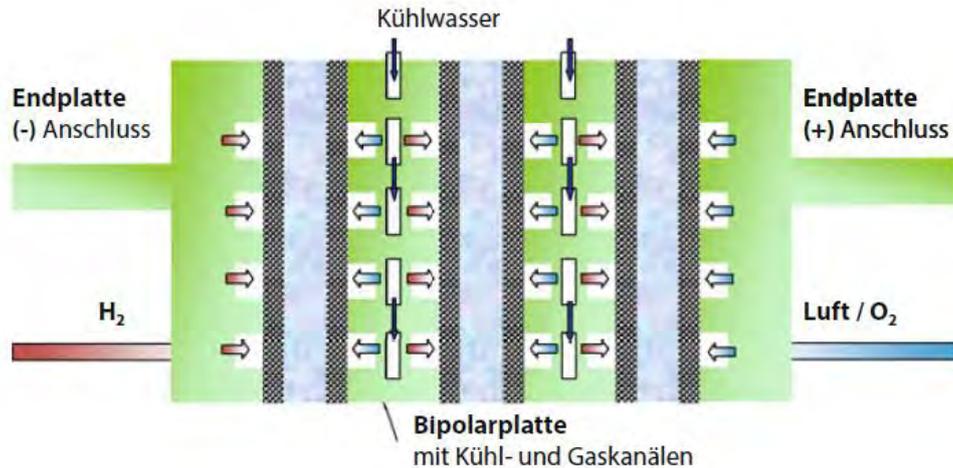
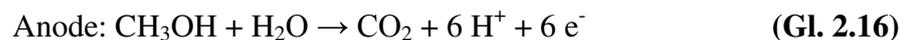


Abbildung 2.4: Aufbau eines Brennstoffzellenstapels [7].

Zu den Vorteilen der PEMFC zählen ihre hohe Leistungsdichte [6, 31, 33] von ca. 1000 W/kg respektive $0,1\text{--}0,6\text{ W/cm}^2$ [6] und geringe Aufheizdauer. Aufgrund des immobilisierten festen Elektrolyten ist sie relativ tolerant gegen Schock und Vibrationen.

Die DMFC arbeitet nach dem gleichen Prinzip wie die PEMFC, mit dem Unterschied, dass Methanol anstelle von Wasserstoff als Brenngas verwendet wird. An der Anode wird Methanol zu Kohlendioxid oxidiert (Gl. 2.16). Die Kathodenreaktion ist in Gl. 2.17 dargestellt.



Während der Methanol-Oxidation können verschiedenste Intermediate gebildet werden [7, 15, 37]. Einige von ihnen, wie beispielsweise CO oder Ameisensäure, werden irreversibel auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert und vergiften den Platinkatalysator. Dies führt zu einem Abfall der Brennstoffverbrauchseffizienz und der Energiedichte der Brennstoffzelle. Wie bei der PEMFC kann bei der DMFC dieses Problem durch eine Erhöhung der Arbeitstemperatur gelöst werden. Dennoch zeigt die DMFC eine geringere Energiedichte als die PEMFC, was mit der langsameren Oxidationsreaktionskinetik, welche den Transport von 6 Elektronen umfasst, erklärt werden kann. Ein weiteres Problem der DMFC ist das Phänomen des Methanol-Kurzflusses (engl. methanol cross-over), wobei Methanol durch die Membran auf die Kathodenseite diffundiert, was zu einem Verlust an Effizienz führt [7, 8, 15].

2.1.4 Überblick über die Kinetik sowie Thermodynamik der Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle

Eine der wichtigsten Eigenschaften, die die Brennstoffzellentechnologie so besonders interessant macht, ist ihr hoher Wirkungsgrad. Eine ideale Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle wandelt bei 25 °C theoretisch ca. 95 % der chemischen Energie in elektrische Energie um [7, 15, 17, 31, 38].

In der Praxis ist der Wirkungsgrad allerdings um etwa 30 % niedriger und liegt um 60 %, da die Ausgangsspannung (U) immer niedriger als die theoretische Spannung "Leerlaufspannung" (U_{th}) ist. Die Differenz zwischen Leerlaufspannung und gemessener Spannung hängt von der Stromdichte und der Kinetik der Elektrodenreaktionen ab. Die resultierende Spannung (U) wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$U = U_{th} - \Delta U \quad (\text{Gl. 2.18})$$

Dabei entspricht ΔU der Summe aller in Abb. 2.5 dargestellten Spannungsverluste. Der Aktivierungsverlust entspricht dem Spannungsverlust, der durch die Polarisationen der Kathode und der Anode sowie durch die Aktivierung von elektrochemischen Reaktionen verursacht wird. Nach Abzug des Aktivierungsverlustes wird die reversible Ausgangsspannung (U_R) erhalten.

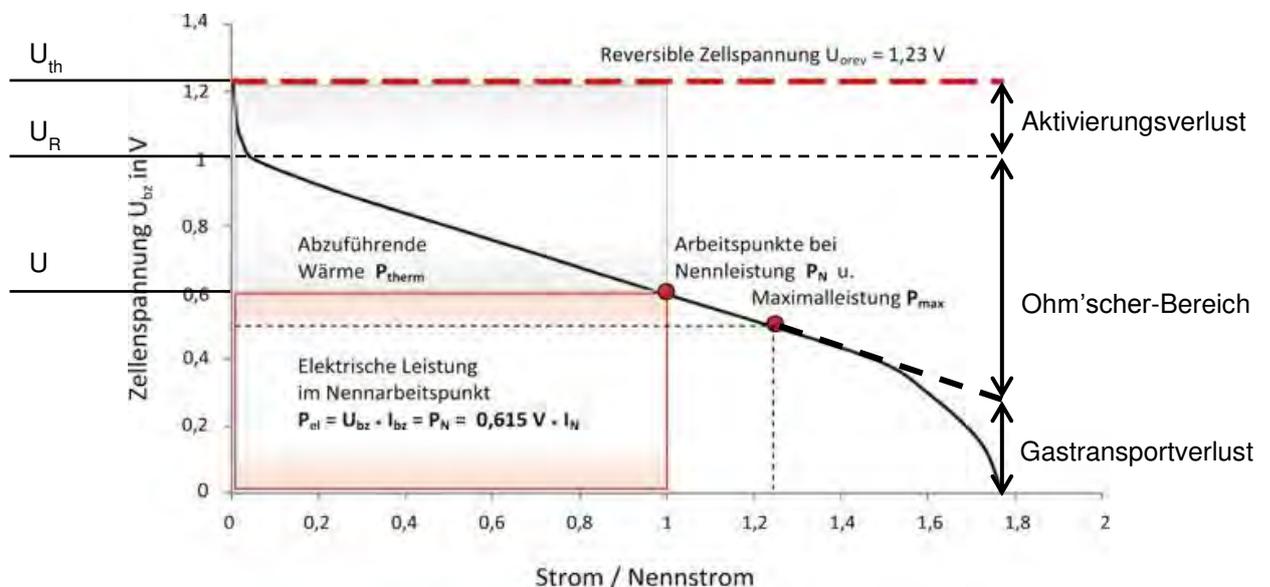


Abbildung 2.5: Kennlinien einer PEM-Brennstoffzelle (modifiziert aus [7])

Ein nahezu linearer Spannungsabfall kann beobachtet werden, wenn die Stromdichte steigt. Gemäß dem Ohm'schen-Gesetz fällt an allen von den Ladungsträgern durchflossenen Komponenten, wie der PEM oder der GDL aufgrund der Innenwiderstände auch die

Spannung ab (Ohm'scher-Bereich). Bei sehr hohen Stromdichten ist auch die Wasserstoffreaktionsgeschwindigkeit hoch. Der Wasserstoff kann nicht schnell genug an die Elektrode diffundieren und reagieren. Es tritt eine Massentransportlimitierung auf und bewirkt einen starken Spannungsabfall gegen Null (Gastransportverlust).

Ein Vergleich zwischen einer Brennstoffzelle und einer Carnot-Wärmekraftmaschine ist in Abb. 2.6 dargestellt. Im Fall einer Carnot-Wärmekraftmaschine kann elektrische Energie nur indirekt aus chemischer Energie gewonnen werden. Brennstoffzellen hingegen können direkt elektrische Energie aus chemischer Energie erzeugen [27, 39].

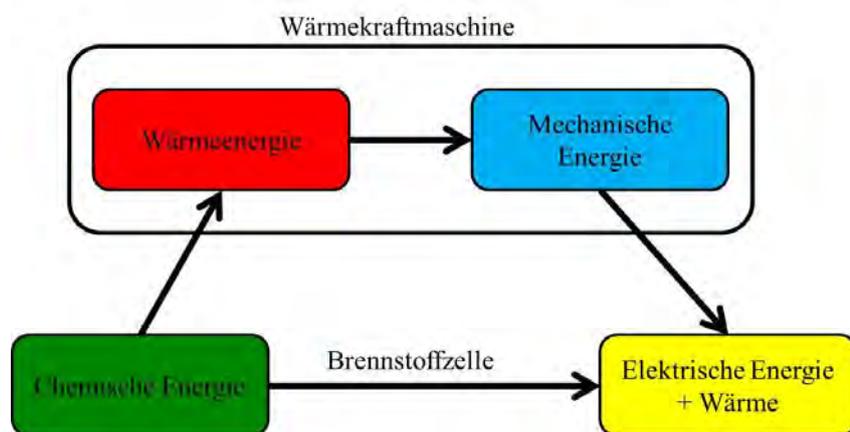


Abbildung 2.6: Energieumwandlung bei einer Wärmekraftmaschine respektive einer Brennstoffzelle.

Die Effizienz einer Wärmekraftmaschine und die theoretische Effizienz einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle werden, in Abhängigkeit von der Arbeitstemperatur in Abb. 2.7 verglichen. Während die Effizienz einer Carnot-Wärmekraftmaschine mit zunehmender Temperatur steigt, nimmt sie im Falle einer Brennstoffzelle ab. Dies kann anhand der Berechnung der Effizienz erläutert werden. Allerdings ist bis zu einer Betriebstemperatur von 1450 °C die theoretische Effizienz einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle immer höher als die einer Carnot-Wärmekraftmaschine.

Der Wirkungsgrad einer Carnot-Wärmekraftmaschine (Gl. 2.19) wird anhand des Unterschieds der Eintritts- (T_1) und der Austrittstemperatur (T_2) der Gase berechnet, wobei die Austrittstemperatur als identisch mit der Arbeitstemperatur betrachtet wird. Somit steigt die Effizienz, wenn die Differenz der beiden Temperaturen steigt.

$$\eta_{\text{carnot}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad T_2 > T_1 \quad (\text{Gl. 2.19})$$

Im Gegensatz dazu wird die Effizienz einer Brennstoffzelle mittels der Gibbs-Energie ($\Delta_R G^\circ$), der Standard-Reaktionsentropie ($\Delta_R S^\circ$) und der Standard-Bildungsenthalpie ($\Delta_f H^\circ$) berechnet (Gl. 2.20). Wie Gl. 2.20 zu entnehmen ist, führt eine Erhöhung der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle zu Einbußen bei der Effizienz.

$$\eta_{\text{FC}} = \frac{\Delta_R G^\circ}{\Delta_f H^\circ} = \frac{\Delta_f H^\circ - T_2 \Delta_R S^\circ}{\Delta_f H^\circ} \quad (\text{Gl. 2.20})$$

Für die Standard-Bildungsenthalpie können prinzipiell, abhängig von der Arbeitstemperatur, zwei verschiedene Werte verwendet werden. Dies sind der Brennwert, auch als oberer Heizwert (H_O) (engl. higher heating value, HHV) bezeichnet, von -241,83 kJ/mol, wenn von der Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff unter der Bildung von gasförmigem Wasser ausgegangen wird; oder der Heizwert, auch als unterer Heizwert (H_U) (engl. lower heating value, LHV) bezeichnet, von -285,84 kJ/mol, wenn davon ausgegangen wird, dass das Wasser nach der Bildung kondensiert. In der Literatur wird zur Beschreibung der Brennstoffzelle meist der Heizwert verwendet.

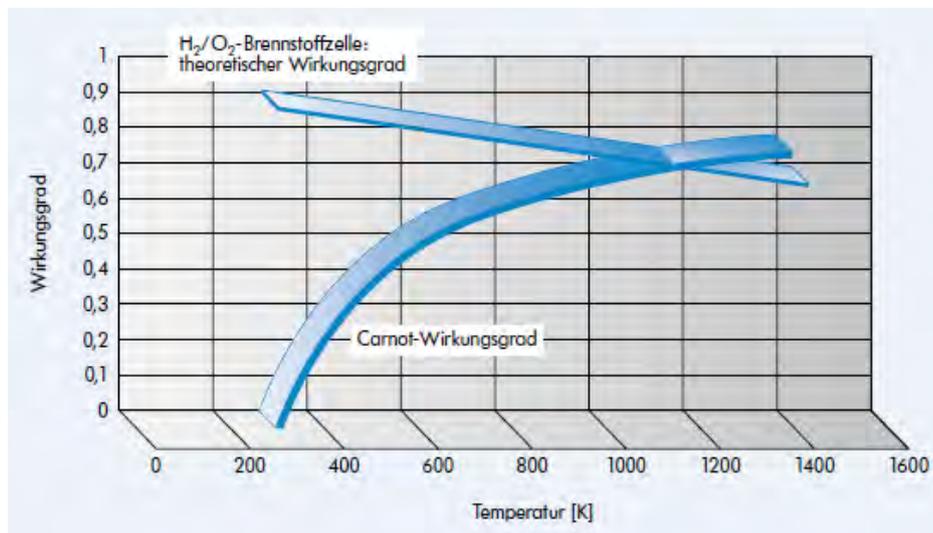


Abbildung 2.7: Maximaler theoretischer Wirkungsgrad von Brennstoffzelle und Wärme-Kraft-Maschine in Abhängigkeit von der Arbeitstemperatur. Die Eingangstemperatur wird bei der Berechnung auf 25 °C festgesetzt [27].

2.1.5 Protonenleitfähige Polymermembranen für die PEMFC

Das Herzstück der PEMFC ist die protonenleitende Membran. Diese muss eine Reihe verschiedener Anforderungen erfüllen [8, 40]:

- Sie muss eine hohe Protonenleitfähigkeit besitzen
- Sie muss eine geringe Durchlässigkeit für die Reaktionsgase aufweisen
- Es muss sich um einen elektrischen Isolator handeln, um Kurzschlüsse zu vermeiden
- Sie muss eine ausreichende mechanische und thermische Stabilität besitzen
- Sie muss bei den Reaktionsbedingungen chemisch und elektrochemisch stabil sein
- Sie muss eine hohe Wasseraufnahme bei geringer Quellung zeigen
- Sie muss eine lange Lebenszeit besitzen
- Sie muss möglichst kostengünstig zu produzieren sein

Die heutzutage üblicherweise verwendeten Membranen basieren auf sulfoniertem Tetrafluorethylen. Dieses Copolymer wurde unter dem Handelsnamen Nafion[®] in den 1960er bis 1970er Jahren von der Firma DuPont entwickelt. Es basiert auf einem hydrophoben fluorierten Rückgrat, welches sich aus zwei unterschiedlichen Blöcken A und B zusammensetzt. An Block A befindet sich eine, ebenfalls fluorierte, Seitenkette unterschiedlicher Länge (C-Block). Diese Seitenketten tragen als Endgruppe eine hydrophile Sulfonsäure-Gruppe. Eine allgemeine Strukturformel für Nafion[®] wird in Abb. 2.8 gezeigt. Die Anzahl der Blöcke ohne Seitenkette (B) ist zwischen 100 – 1000-mal größer, als die der Blöcke mit Seitenkette. Eine vollständige Beschreibung der Struktur des Nafions[®] kann allerdings aufgrund des ungeordneten Kondensationsprozesses der Monomere nicht angegeben werden. Abhängig von den Kondensationsbedingungen werden Nafion[®]-Membranen mit unterschiedlichen Charakteristiken erhalten [8].

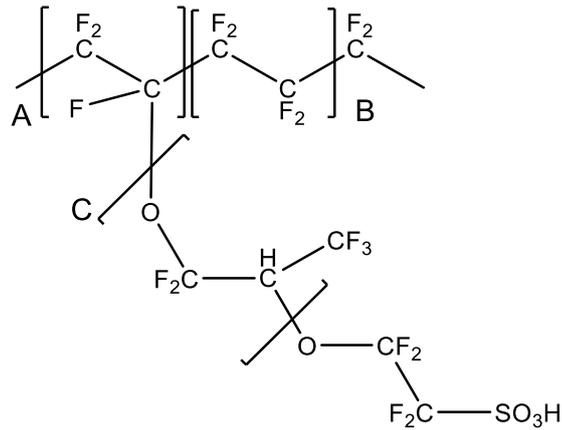


Abbildung 2.8: Molekülstruktur von Nafion®.

Aufgrund der sehr unterschiedlichen Natur von Seitenkette und Rückgrat tritt in der Membran eine Phasenseparation auf. Dies führt zur Ausbildung von hydrophilen Nanodomänen innerhalb der hydrophoben Membran. Diese Domänen, die sich als Kanäle durch die gesamte Membran ziehen und als Wasserspeicher wirken, sind für die gute Protonenleitung des Nafions® verantwortlich [33, 41, 42]. Die Nanodomänen und die Kanalbildung sind schematisch in Abbn. 2.9 und 2.10 gezeigt.

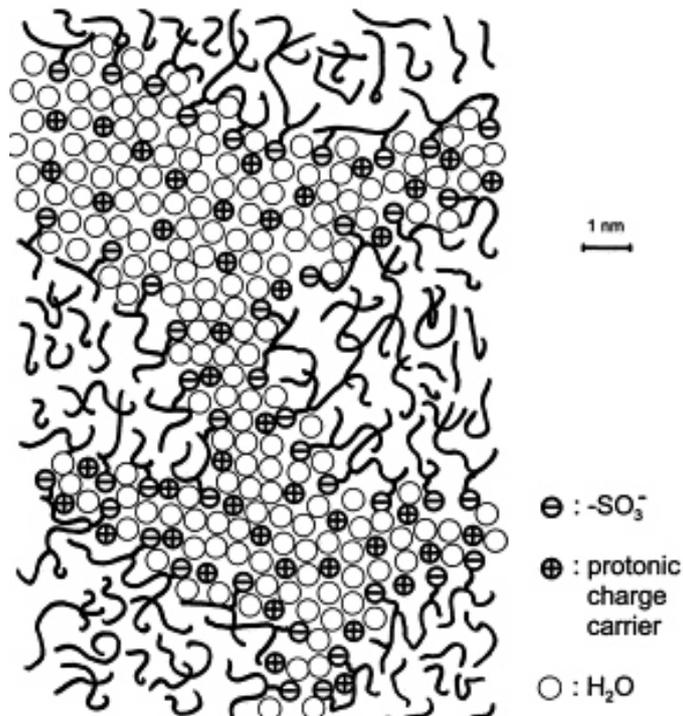


Abbildung 2.9: Schematische zweidimensional Darstellung der Domänen in Nafion® [42].

Obwohl das Quellverhalten von Nafion[®] relativ gering ist [34], führen Veränderungen im Wasserhaushalt der Nafion[®]-Membran zum Quellen und Schrumpfen der hydrophilen Domänen. Dies führt abhängig vom Wassergehalt zu Veränderungen in der Membrandicke und stellt eine erhebliche mechanische Belastung der Membran dar. Ein weiteres Problem, das mit dem Wasserhaushalt der Nafion[®]-Membran einhergeht, ist ihr starker Verlust an Protonenleitfähigkeit oberhalb einer Temperatur von 80 °C – 100 °C durch Austrocknung. Dies ist zum einen auf das Fehlen von Wasser für die Protonenleitung (siehe Kapitel 2.1.6) und zum anderen auf ein Kollabieren der hydrophilen Domänen zurückzuführen [33, 41, 42].

Neben Nafion[®] gibt es noch mehrere kommerzielle Polymermembransysteme, die für die Verwendung in PEMFC miteinander konkurrieren. Die meisten von ihnen basieren ebenfalls auf sulfoniertem Tetrafluorethylen. Dies sind beispielsweise DOW[®] (Dow Chemical), Flemion[®] (Asahi Chemical) oder Aciplex-S[®] (Asahi Glas). Diese Polymere verfügen teilweise über kürzere Seitenketten als Nafion[®] oder auch eine größere Anzahl an Sulfonsäure, zeigen aber meist keine wesentlich höhere Protonenleitfähigkeit. Aufgrund des komplexen Fabrikationsprozesses sind diese Materialien auch nicht günstiger als Nafion[®]-Membranen in der Anschaffung und sind genau wie diese auf niedrige Betriebstemperaturen und / oder hohe relative Feuchten beschränkt [8, 34, 43].

Weitere Alternativen zu Nafion[®] basieren auf verschiedenen sulfonierten aromatischen Polymeren, wie sulfoniertem Polyetheretherketon (engl. sulfonated polyetheretherketone, SPEEK) oder sulfoniertem Polysulfon (engl. sulfonated polysulfone, SPSU). Diese Alternativen zeigen eine insgesamt schlechtere Leistung als Nafion[®]. Gründe dafür sind eine schlechtere Protonenleitfähigkeit oder eine schlechte Stabilität [8, 34, 43].

Aus diesem Grund stellt Nafion[®], trotz seiner Schwächen, besonders im Temperaturbereich oberhalb von 100 °C aktuell immer noch den Standard für protonenleitende Polymere dar [8, 34, 43].

2.1.6 Die Mechanismen der Protonenleitung in Polymermembranen

Der genaue Mechanismus der Protonenleitung ist bis heute nicht abschließend geklärt. Im Allgemeinen werden drei Mechanismen diskutiert, um die Protonenleitfähigkeit von Polymerelektrolyt-Membranen zu beschreiben. Sie lassen sich meist nicht voneinander trennen und können simultan auftreten [8, 34]. Die Mechanismen sind:

- I. Die Oberflächendiffusion entlang funktioneller Gruppen
- II. Strukturdiffusion entsprechend dem Grothuß-Mechanismus
- III. Der Vehikel-Mechanismus, die Diffusion mobiler Spezies

Ein Modell für die Oberflächendiffusion, die das Cluster-Netzwerkmodell von Nafion[®] verwendet, wurde von Gierke *et al.* vorgestellt [8, 44, 45]. Danach erfolgt der Protonentransport entlang der Sulfonsäure-Anionen, die in die ungeordneten, unterschiedlich großen Poren hineinragen, welche durch das Wasser induzierte Anschwellen der Nafion[®]-Membran entstehen (Abb. 2.10). Neuere Untersuchungen verwenden das Zufällige-Netzwerkmodell [8, 46], bei dem es sich um eine erweiterte Version des Cluster-Netzwerkmodell handelt.

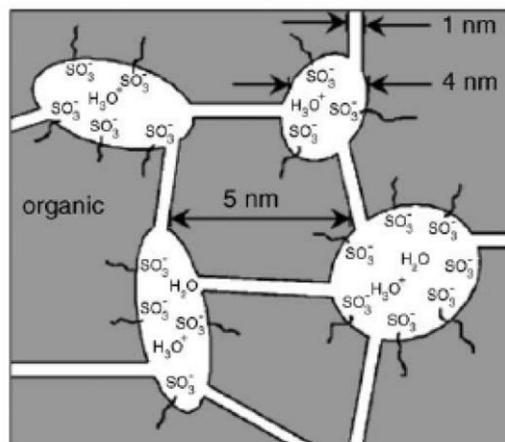


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Cluster-Netzwerkmodells für die Interaktion von Polymer und Wasser in Nafion [8].

Dieser Diffusionsmechanismus kann, unterstützt von einigen Wassermolekülen, auch an der Oberfläche von mit protonenleitenden Gruppen funktionalisierten Materialien ablaufen (Abb. 2.11). Das können funktionalisierte Silika-Materialien oder oberflächenmodifizierte saure Membranen sein [47 - 49].

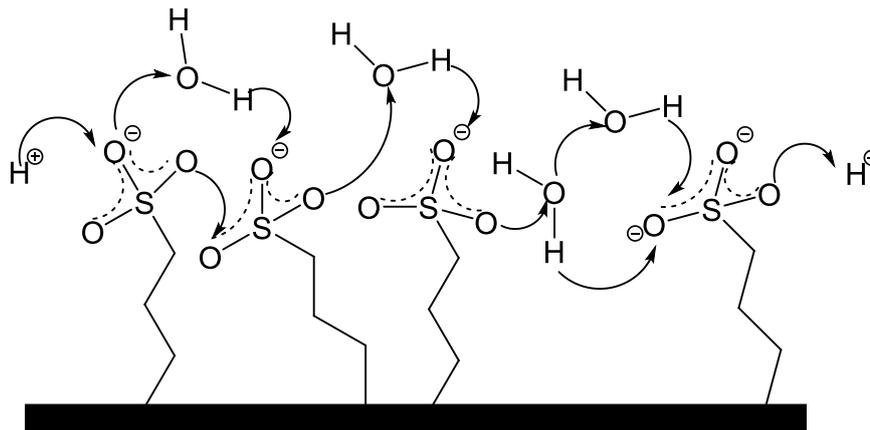


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Protonentransports entlang der Oberfläche von funktionalisierten Materialien. Die gestrichelten Linien deuten die Deportionierung der Sulfonsäuren und die Delokalisierung über die gesamte funktionelle Gruppe an. Die Pfeile beschreiben die möglichen Leitungspfade der Protonen.

In stark hydratisierten Protonenleitern, wie Nafion[®], wird dieser Mechanismus vom Grotthuß-Mechanismus überlagert [50]. Beim Grotthuß-Mechanismus bilden die Wassermoleküle in Nafion[®] mittels Wasserstoffbrückenbindungen Ketten aus, entlang denen die Protonen durch das Brechen und das Bilden neuer Wasserstoffbrückenbindungen („Umklappen“) transportiert werden (Abb. 2.12). Die Aktivierungsenergie, die für diesen Prozess benötigt wird, beträgt zwischen 7,7 kJ/mol und 38,6 kJ/mol [51, 52].

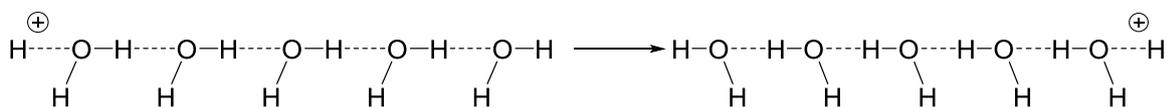


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Protonentransports nach dem Grotthuß-Mechanismus. Die gestrichelten Bindungen entsprechen den zu brechenden und neu zu bildenden Wasserstoffbrückenbindungen.

Nach aktuellem Stand der Forschung werden beim Grotthuß-Mechanismus zwei Intermediate gebildet. Das Zündel-Ion (H_5O_2^+) und das Eigen-Ion (H_9O_4^+), welche für den Protonentransport verantwortlich sind [8, 34, 53 - 55]. Diese Ionen sind von einer primären und einer sekundären Hydrathülle umgeben. Die Übertragung eines Protons von einem Zündel-Ion zu einem Eigen-Ion dauert zwischen 1,3 ps und 1,5 ps. Anschließend erfolgt die Rücktransformation von einem Eigen-Ion in ein Zündel-Ion (Abb. 2.13) [56]. Beim Zündel-Ion wird das zentrale Hydroxonium (H_5O_2^+) von vier Wassermolekülen „pre-solvatisiert“. Dieser Cluster ist dann von einer sekundären Hydrathülle umgeben. Das Proton, das sich zwischen den zwei Sauerstoffatomen des Zündel-Ions befindet, bildet

dann mit einem der Sauerstoffatome ein neues Hydroxonium (H_3O^+). Dieses wird von drei Wassermolekülen mittels Wasserstoffbrücken koordiniert und bildet das Eigen-Ion (H_9O_4^+). Das Eigen-Ion wird ebenfalls von einer sekundären Hydrathülle umschlossen (Abb. 2.13) [56].

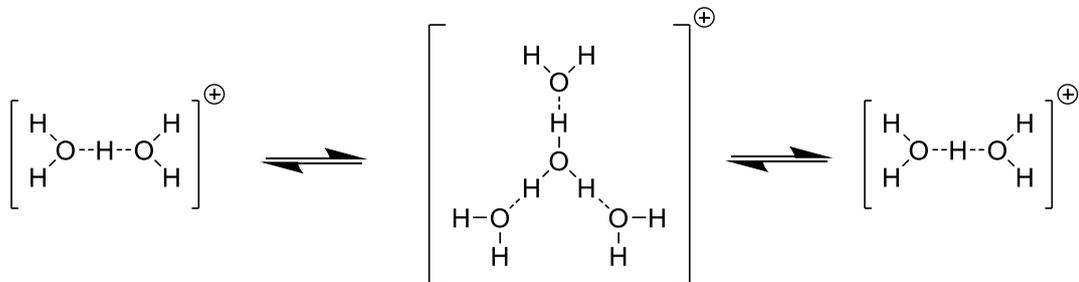


Abbildung 2.13: Protonentransport von einem Zündel-Ion zu einem Eigen-Ion und zurück zu einem Zündel-Ion.

Der Vehikel-Mechanismus basiert darauf, dass ein Proton mit einem oder mehreren Wassermolekülen interagiert. Dies führt zur Bildung eines Hydroxoniums, welches als Vehikel bezeichnet wird. Dabei kann es sich um ein H_3O^+ -Ion oder einen größeren Komplexes (H_5O_2^+ oder H_9O_4^+) handeln. An der Anode führt die Oxidation von Wasserstoff zu einer hohen Protonenkonzentration. Der resultierende Konzentrationsgradient bewirkt eine Diffusion der gebildeten Vehikel durch die Membran in Richtung der Kathode und damit den Transport der Protonen von der Anode zur Kathode. Im Gegensatz zum Grotthuß-Mechanismus erfolgt der Protonentransport nicht über das Brechen und das Bilden von Wasserstoffbrückenbindungen, sondern hängt nur vom Diffusionskoeffizienten der Vehikel ab [34], für diesen Diffusions-Mechanismus wurden von T. Ogawa *et al.* Aktivierungsenergien von ca. 38,6 kJ/mol – etwa 57,9 kJ/mol ermittelt [52].

2.1.7 Verbesserung der PEMFC-Effizienz mittels anorganischer Additive

Wie in Kapitel 2.13 bereits beschrieben wurde, ist es von Vorteil, wenn PEMFCs bei Temperaturen ab etwa 140 °C, betrieben werden. Wie aber in Kapitel 2.1.5 und 2.1.6 bereits dargestellt wurde, nimmt die Protonenleitfähigkeit von Nafion[®] aufgrund von Austrocknung mit steigender Temperatur ab. Eine Möglichkeit dieses zu verhindern besteht in einer Verbesserung der Wasseraufnahme und Speicherung durch die Verwendung von Additiven [10].

Zur Verbesserung des Wasserrückhalts in polyfluorierten Sulfonsäure-Polymeren, wie Nafion[®], wurden schon verschiedene anorganische-organische Hybridmembranen entwickelt, welche hygroskopische anorganische Feststoffe, wie SiO₂- oder TiO₂-Partikel enthalten [11, 12]. Durch die anorganischen Feststoffe in den Komposit-Membranen kann der Feuchtigkeitsverlust bei erhöhter Temperatur deutlich verringert werden. Verschiedene Studien zeigen bereits, dass homogen verteilte anorganische Partikel die Leistung von Nafion[®]-Membranen bei hohen Temperaturen und niedrigen Feuchten verbessern können [34, 57, 58]. Andere anorganische Partikel, die ein hohes Potential als Additiv gezeigt haben, sind mesoporöse Silika-Gläser [59] und SO₃H-funktionalisiertes SiO₂ mit ungeordneten Mesoporen [60] sowie modifizierte mesoporöse Oxide mit geordneten Poren, wie MCM-41 (Mobil Composition of Matter), MCM-48, SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) oder Zeolith Beta [61, 62, 63]. Allerdings muss eine Verbesserung der Wasseraufnahme nicht zu Verbesserung der Leistung führen. Beispielsweise zeigen Versuche mit zeolithhaltigen Komposit-Membranen, die eine hohe Adsorptionskapazität für Wasser besitzen, eine Verschlechterung der Protonenleitfähigkeit im Vergleich mit reinem Nafion[®] [12, 64]. Dies wird dadurch erklärt, dass die Additivpartikel die Perkolationspfade der Protonen teilweise blockieren und damit den Protonenleitfähigkeitsmechanismus in der Membran stören.

Durch die Verwendung von Additiven, die selbst protonenleitfähig sind, besteht die Möglichkeit dies zu verhindern. Protonenleitfähige Gruppen sind beispielsweise Imidazol- [65, 66], Carbonsäure- [61], Phosphorsäure- beziehungsweise Phosphonsäure- [61, 66, 67] oder Schwefelsäure- [61] beziehungsweise Sulfonsäure-Gruppen [63, 66, 68-70]. Schuster *et al.* haben gezeigt, dass besonders letztgenannte für ihre Verwendung in PEMFC-Systemen vorteilhaft sind [71]. Die Protonenleitung nimmt mit steigender Säurestärke der Gruppen, aufgrund der leichteren Protonierbarkeit der funktionellen Gruppen, zu. Dies bestätigen auch Untersuchungen von McKee *et al.*, die auch gezeigt haben, dass die

mesoporösen Materialien besser Protonen leiten als mikroporöse Festkörper [61]. An diesen Ergebnissen ist zu erkennen, dass geordnete funktionalisierte mesoporöse Materialien vielversprechende Additive für protonenleitende Membranen sind.

Laberty-Robert *et al.* [43] haben unterschiedliche Hybridmembranen für die Anwendung in Brennstoffzellen verglichen und dokumentierten das Potential mesoporöser Systeme. Sie schlussfolgern, dass für zukünftige Generationen von Brennstoffzellmembranen, die bei Temperaturen über 100 °C und niedrigen relativen Feuchten Anwendung finden sollen, die Qualität und Performanz stark von der Optimierung der protonenleitenden Additive in den Membranen abhängen wird.

2.1.8 Alternative Protonenleiter

Zum Erreichen einer hohen Protonenleitfähigkeit stellt die Substitution von Wasser gegen ein anderes schwer flüchtiges protonenleitendes Medium eine Alternative zu den anorganischen Additiven, die Wasser in den Membranen speichern sollen, dar. Aktuell werden verschiedene mögliche Medien diskutiert.

Dazu gehört die amphotere, auch in wasserfreier Umgebung stark dissoziierte, Phosphorsäure. Diese wird sowohl zusammen mit Nafion[®], wo sie mit den stärkeren Sulfonsäuren des Nafion[®] Brønsted-Säure-Basen-Paare bildet [72], als auch zusammen mit anderen Membranen, wie Polybenzimidazol (PBI) [43, 73] und Keramikmembranen [74], eingesetzt. Weitere mögliche Medien sind verschiedene Heterozyklen, wie Imidazol, Pyrazol oder Benzimidazol [13], welche sowohl Protonendonorguppen als auch Protonenakzeptorguppen enthalten (sieh auch Kapitel 2.3.4); und protische ionische Flüssigkeiten [14, 75, 76], welche aufgrund ihrer ionischen Struktur praktisch keinen messbaren Dampfdruck besitzen (siehe Kapitel 2.4).

2.2 Siliziumdioxid basierte Materialien

2.2.1 Poröse Materialien

In den letzten Jahrzehnten wurden große Anstrengungen bei der Entwicklung neuer poröser Materialien unternommen, da diese sowohl in der Grundlagenforschung, als auch in der praktischen Forschung und Anwendung eine große Rolle spielen [77, 78]. Sie sind eine wichtige Stoffklasse hinsichtlich ihrer möglichen Anwendung als Adsorbentien, Ionenaustauscher, Sensoren, Katalysatorträger oder Katalysatoren [77, 79 - 83]. Heutzutage sind sie aufgrund ihrer maßgeschneiderten Eigenschaften, wie scharfe Porenradienverteilung, einstellbare Porendurchmesser, chemische und physikalische Stabilität sowie definierte Oberflächenchemie, interessant für die Anwendung in größenspezifischen Prozessen. Nach der Definition der IUPAC (engl. International Union of Pure and Applied Chemistry) können poröse Materialien in drei unterschiedliche Gruppen eingeteilt werden. Poröse Materialien mit einer Porengröße von bis zu 2 nm werden als mikroporös definiert. Mesoporöse Materialien besitzen einen Porendurchmesser von 2 – 50 nm und Materialien mit Porendurchmessern größer 50 nm werden als makroporös bezeichnet [83 - 87]. In Abb. 2.14 sind typische Beispiele für alle drei Gruppen dargestellt.

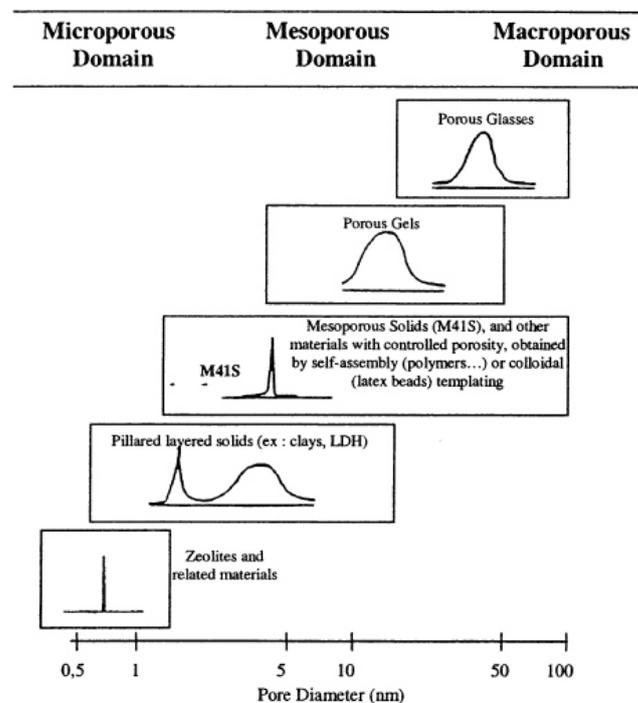


Abbildung 2.14: Beispiele für mikro-, meso- und makroporöse Materialien mit dem jeweiligen Porendurchmesserbereich und einer typischen Porenradienverteilung [83].

Für lange Zeit dominierten mikroporöse Materialien die Forschung im Bereich der porösen Materialien. Die bekanntesten Vertreter dieser Gruppe sind die Alumosilikate, im speziellen die Zeolithe [83, 88]. Zusätzlich sind verwandte Verbindungen mit ähnlicher Struktur, aber unterschiedlicher Zusammensetzung, bekannt. Dies sind beispielsweise die Alumophosphate (AlPOs) [83, 89 - 91] oder Silikaalumophosphate (SAPOs) [83, 92]. Insgesamt sind bis heute 48 natürlich vorkommende Zeolithe und mehr als 175 synthetische bekannt [93]. Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften hinsichtlich einer hohen Ionenaustauschkapazität, einstellbarer Säurestärke und einheitlicher Porenstruktur werden Zeolithe kommerziell genutzt für die Wasserenthärtung und -reinigung, als industrielle Katalysatoren in der Petrochemie und für die Trennung und Reinigung von Gasen und Lösungsmitteln [83, 88, 94, 95]. Trotz ihrer guten Eigenschaften ist die Anwendung von Zeolithe aufgrund ihres geringen Porendurchmessers limitiert.

2.2.2 Geordnete mesoporöse Silika

In den frühen 1990er Jahren haben die Forscher der Firma Mobil und japanische Wissenschaftler unabhängig von einander über die Synthese von geordneten mesoporösen Silika mittels Alkyltrimethylammonium-Tensiden und löslichen Kieselsäure-Spezies berichtet [96 - 98]. Geordnete mesoporöse Materialien eröffneten ein neues Forschungsfeld, da sie aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche, hohen Adsorptionskapazität und ihrem Porensystem mit einstellbaren Porendurchmessern, abhängig vom verwendeten strukturdirigierenden Reagens (siehe Kapitel 2.2.3) zwischen 1,5 nm und 10 nm [96], zu vielen neuen Anwendungsmöglichkeiten führten.

Die Methoden zur Synthese von mesoporösen Silika sind vergleichbar mit den Synthesestrategien, die auch bei anderen Sol-Gel-Synthesen Verwendung finden [99]. Mesoporöse Silika können unter hydrothermalen Bedingungen im Sauren oder Basischen hergestellt werden. Im ersten Schritt werden Wasser, strukturdirigierendes Reagens (Templat) (siehe Kapitel 2.2.3) und Silika-Präkursor vermischt und ein Mineralisator homogen zugegeben. Bei diesem kann es sich entweder um eine Säure oder Base handeln. Die Hydrolyse des Präkursors (Abb. 2.15a) ist von verschiedenen Parametern abhängig. Diese sind der pH-Wert, die Wassermenge und die Konzentration an Silika-Präkursor. Anschließend kondensiert der hydrolysierte Präkursor und bildet Siloxanbindungen aus, unter Abspaltung von Wasser oder Alkohol (Abb. 2.15b).

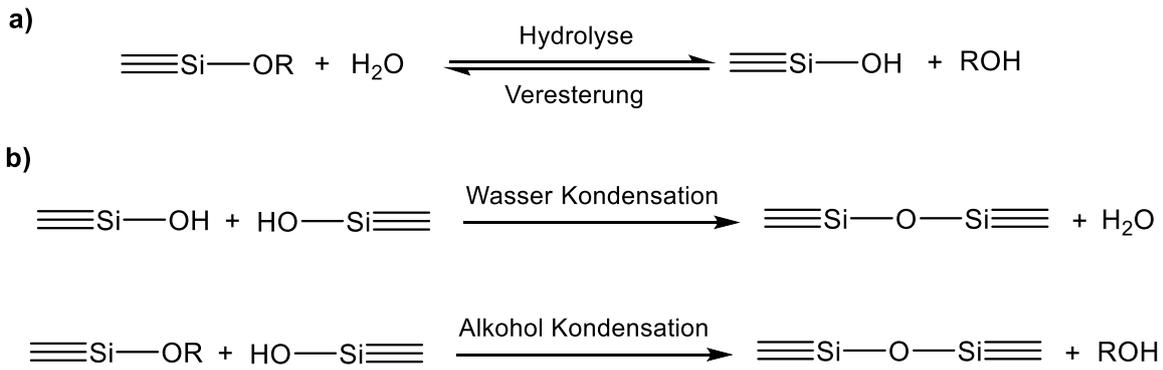


Abbildung 2.15: Reaktionsschema der Hydrolyse (a) und der Kondensation (b) des Silika-Präkursor.

Zunächst bilden sich nur Oligomere und kurze Polymerketten. Diese Suspension von kleinen Feststoffpartikeln wird als Sol bezeichnet. Mit steigender Kondensationsrate erhöht sich die Viskosität. Der sogenannte Gel-Punkt ist erreicht, wenn das sich bildende anorganische Netzwerk sich über das gesamte Reaktionssystem ausgebreitet hat. Anschließend erfolgt die hydrothermale Behandlung, um die Kondensation zu beenden und das Material zu altern. Das durch Filtration erhaltene Silika-Templat-Komposit wird darauf folgend gewaschen und getrocknet. Um das reine mesoporöse Material zu erhalten, muss das Templat mittels Kalzination oder Extraktion entfernt werden.

Obwohl in den letzten Jahren viele verschiedene geordnete mesoporöse Silika synthetisiert wurden, sind nur wenige Mesostrukturen bekannt. Diese können in drei verschiedene Klassen, die ungeordneten-, die 2D- und die 3D-Strukturen, eingeteilt werden. Die Zuordnung der Mesostrukturen zur Klasse der 2D- oder 3D-Strukturen erfolgt anhand der zur Beschreibung der Struktur benötigten Raumgruppe.

Ungeordnete Mesostrukturen besitzen eine ungeordnete Mesoporosität und amorphe Porenwände. Im Gegensatz zu amorphen Silika besitzen die ungeordneten Mesostrukturen sich interpenetrierende 3D-Poren mit einem einheitlichen und einstellbaren Porendurchmesser. Typische Vertreter sind HMS [100] (Hexagonal Mesoporous Molecular Sieves), MSU [101] (Michigan State University) und KIT-1 [102] (Korea Institute of Technology).

Typische Vertreter der 2D-Strukturen sind das erste synthetisierte mesoporöse Silika MCM-41 [96] sowie SBA-3 [103] und SBA-15 [104], als auch MSU-H [101]. Ihre Struktur besteht aus theoretisch unendlich langen zylindrischen Poren in einer zweidimensionalen Struktur, der hexagonal dichtesten Packung. Diese Anordnung entspricht der Raumgruppe $p6mm$ (Abb. 2.16).

3D-Strukturen, die sich aus einer theoretisch unendlichen Anzahl an dreidimensionalen „Einheitszellen“ zusammensetzen, kommen sowohl in hexagonaler als auch kubischer Porenstruktur vor, wobei die kubischen deutlich prominenter sind. Ein Beispiel für die hexagonale mesoporöse Silika ist SBA-2 [105], welches eine $P63/mmc$ Raumgruppe besitzt. Beispiele für eine kubische Porenstruktur sind MCM-48 [96, 97], bei dem es sich um das erste mesoporöse Silika mit einer 3D-Porenstruktur handelt, KIT-5 und KIT-6 [106, 107], FDU-2 und FDU-5 [108, 109] (Fudan University), AMS-8 [110] (Anionic Mesoporous Silica) sowie SBA-16 [111].

In den folgenden Abbn. 2.16 und 2.17 sind die 2D-Struktur $p6mm$ (z.B. MCM-41, SBA-15) und die 3D-Struktur $Ia\bar{3}d$ (z.B. MCM-48, KIT-6) dargestellt, welche häufig im Fokus der Forschung stehen.

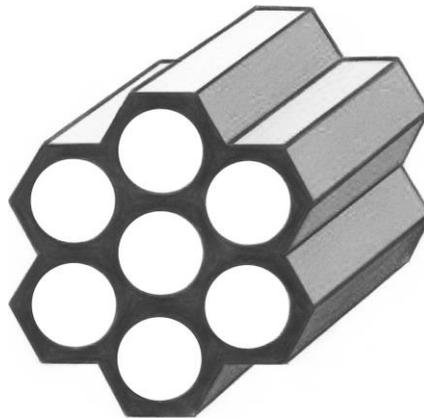


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der 2D-Struktur $p6mm$. Die bekanntesten Materialien mit dieser Struktur sind MCM-41 und SBA-15 (nach [98]).

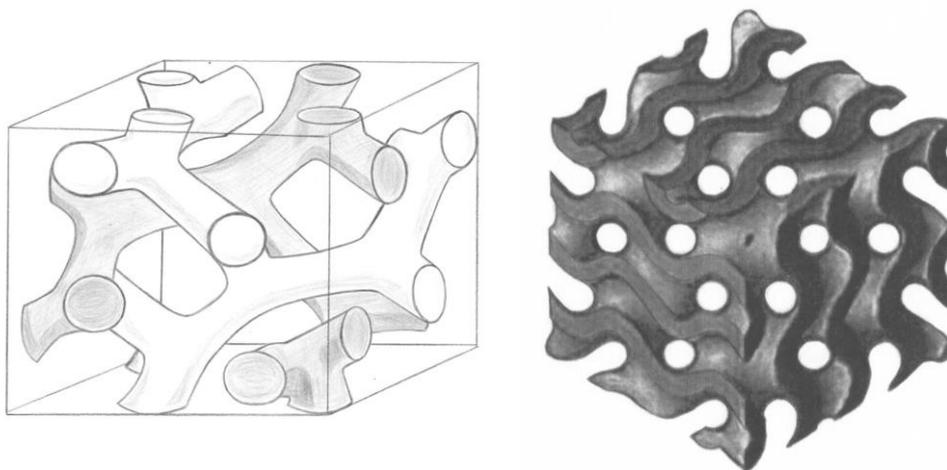


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der 3D-Struktur $Ia\bar{3}d$. Prominente Materialien mit dieser Struktur sind MCM-48 (nach [98]) und KIT-6 (nach [112]).

2.2.3 Struktur-dirigierende Reagenzien

Wie in Abschnitt 2.2.1 und 2.2.2 erwähnt, werden für die Synthese von geordneten mesoporösen Silika Struktur-dirigierende Reagenzien (engl. structure directing agents, SDA), welche auch als Templat bezeichnet werden, benötigt. Bei diesen handelt es sich um Tenside und Block-Copolymere, die zur Gruppe der amphiphilen Moleküle gehören.

Amphiphile Moleküle bestehen aus einem hydrophilen Teil, der sogenannten Kopfgruppe und einem lipophilen Teil, dem sogenannten Schwanz. Lipophile und hydrophile Teile können mehrfach in einem Molekül vorhanden sein. Aufgrund dieser zwei gegensätzlichen Funktionen in einem Molekül besitzen amphiphile Moleküle eine hohe Grenzflächenaffinität, was zu einer Akkumulation an Oberflächen führt und die Oberflächen- und Grenzflächenspannungen drastisch reduziert. Diese Eigenschaft führt dazu, dass amphiphile Moleküle in der Lage sind supramolekulare Aggregate, sogenannte Mizellen, zu bilden (Abb. 2.18). Im polaren Lösungsmitteln (blau), beispielsweise Wasser, bilden amphiphile Moleküle Mizellen, bei denen die lipophilen Teile der Moleküle in der Mizelle liegen, und die hydrophilen Kopfgruppen nach außen zur Grenzfläche orientiert sind. In unpolaren Lösungsmitteln (grün) bilden sich inverse Mizellen, bei denen die Moleküle entgegengesetzt orientiert sind, und die Kopfgruppen im inneren der Mizelle liegen [113-117].

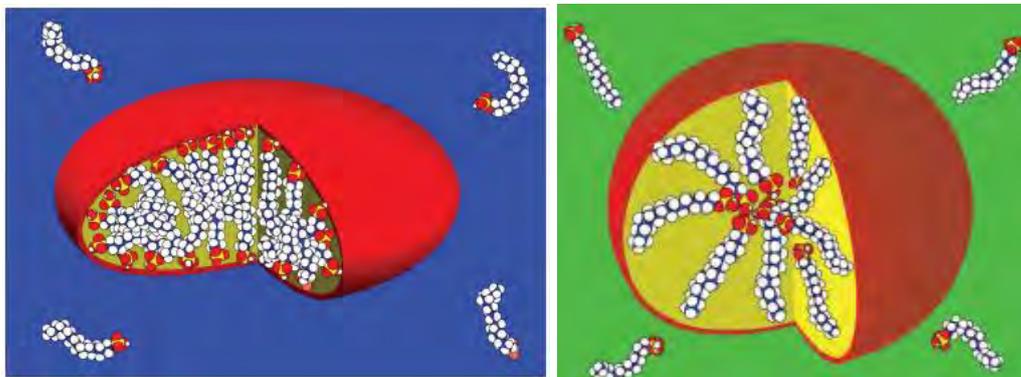


Abbildung. 2.18: Mizelle in polarem Lösungsmittel (links) und inverse Mizelle in unpolarem Lösungsmittel (rechts) [116].

Tenside werden anhand ihrer molekularen Struktur klassifiziert. Es wird zwischen anionischen, kationischen, nichtionischen und amphoteren Tensiden unterschieden. Sie verfügen alle über einen langen Alkylrest als lipophilen Teil, der allerdings unterschiedlich lang sein kann und unterscheiden sich primär in der chemischen Natur der Kopfgruppe [114, 116]. In der Literatur werden für die verschiedenen Tenside häufig Abkürzungen verwendet, die sich von der chemischen Struktur der Moleküle ableiten.

verschiedene Meso-Phasen, wie beispielsweise hexagonale oder kubische lyotropische Flüssigkristalle, bilden (Abb. 2.21) [119, 120].

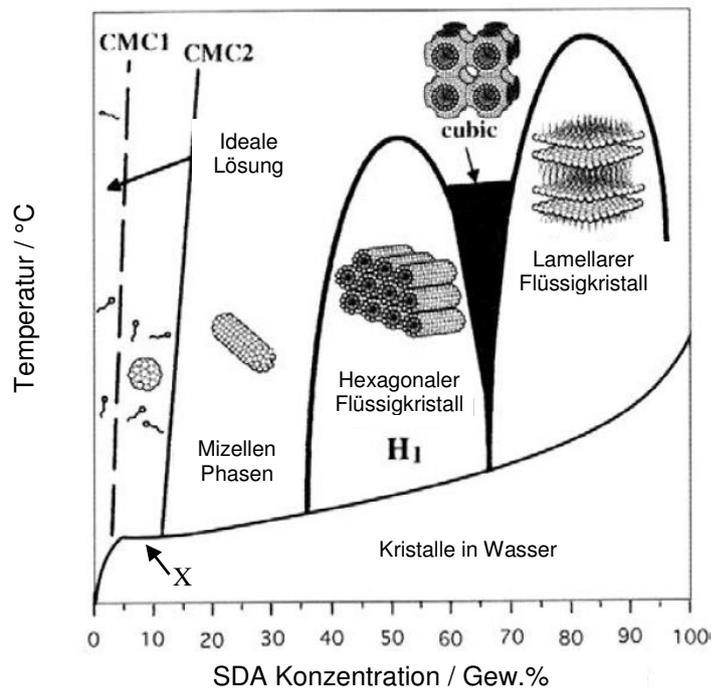


Abbildung 2.21: Phasendiagramm für das binäre System CTAB in Wasser. Es zeigt die Templatstruktur in Abhängigkeit von der SDA-Konzentration und der Temperatur (Abbildung modifiziert [121]).

2.2.4 Mechanismus der Selbststrukturierung und Bildung der mesoporösen Materialien

Seit der Entdeckung der mesoporösen Silika im Jahre 1992 wurde deren Bildungsmechanismus intensiv untersucht. Schon bei ihrer Entdeckung wurde aufgrund der Ähnlichkeit zwischen den lyotropischen Flüssigkristallphasen des Templats und den erhaltenen mesoporösen Silika der sogenannte „wahre“ Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (engl. „true“ liquid crystal templating, TLCT) postuliert [97].

Heutzutage werden primär zwei Bildungsmechanismen bei der Synthese von mesoporösen Silika diskutiert. Dies sind der mehrheitlich akzeptierte TLCT-Mechanismus und der kooperative Selbstanordnungs-Mechanismus (engl. cooperative self-assembly), welcher in der Literatur auch als *surfactant / inorganic self-assembly* (SISA) bezeichnet wird. In Abb. 2.22 sind die beiden Bildungsmechanismen, TLCT-Mechanismus (Reaktionspfad a) und *cooperative self-assembly* (Reaktionspfad b), schematisch dargestellt [97, 98, 122].

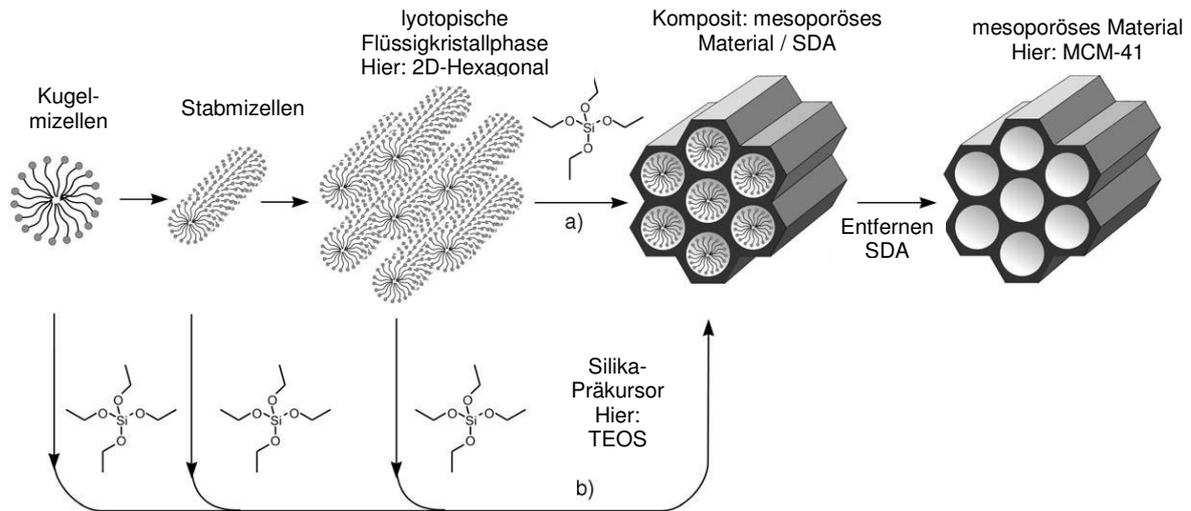


Abbildung 2.22: Mögliche mechanistische Wege für die Bildung von MCM-41. A) TLCT-Mechanismus
B) cooperative self-assembly (Abbildung modifiziert [98]).

Die Bildung mesoporöser Silika nach dem TLCT-Mechanismus ist am Beispiel von MCM-41 durch den Reaktionspfad a in Abb. 2.22 dargestellt. Dabei bilden sich zunächst die verschiedenen lyotropischen Flüssigkristallphasen aus. Nachdem diese sich gebildet haben, lagert sich der Silika-Präkursor um diesen Flüssigkristall an und bildet bei der Kondensation des Präkursor die Form der flüssigkristallinen Phase ab [98, 122]. Neben Beispielen, die diesen Mechanismus nahelegen [123], haben einige Untersuchungen aber auch gezeigt, dass der TLCT-Mechanismus Schwächen bei der Beschreibung der Bildung des mesoporösen Silika hat. So haben Untersuchungen mit kernmagnetischer Resonanzspektroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie gezeigt, dass in der ursprünglichen Synthesevorschrift die Templat-Konzentration deutlich unterhalb der kritischen Mizell-Konzentration lag und auch keine hexagonal geordneten zylindrischen Mizellen gefunden werden konnten [124].

Ein Ansatz, um diese Befunde zu erklären ist der cooperative self-assembly Mechanismus. Dieser entspricht dem Reaktionspfad b in Abb. 2.22.

Der SISA-Mechanismus, der das erste Mal von Stucky [125 - 128], basierend auf Kernmagnetischer Resonanzspektroskopie und Neutronenstreuung, postuliert wurde, geht von einer Interaktion zwischen SDA und Präkursor aus, die zur Ausbildung der geordneten Struktur führt. Die Untersuchungen zeigten, dass abhängig von der SDA-Konzentration sowohl Kugel- als auch Stäbchenmizellen gebildet werden können, die mit einzelnen noch nicht organisierten SDA-Molekülen im Gleichgewicht stehen (Abb. 2.23 A). Direkt nach der Zugabe des Silika-Präkursor setzt ein Ionenaustausch

zwischen SDA und Silika-Präkursor ein, welcher zur Bildung von organisch-anorganischen-Komplexen führt. Die Struktur dieser Komplexe kann durchaus von derjenigen der reinen SDA-Mizellen abweichen (Abb. 2.23 B). Diese organisch-anorganischen-Komplexe unterliegen wie die SDA-Mizellen einem Entropie-getriebenen Prozess der Selbstorganisation, der zur Ausbildung von lyotropischen Flüssigkristallphasen führt. Diese silikatropischen Flüssigkristalle (engl. silicatropic liquid crystal, SLC) bilden die gleichen lyotropischen Flüssigkristallphasen, allerdings bei deutlich geringeren SDA-Konzentrationen (Abb. 2.23 C).

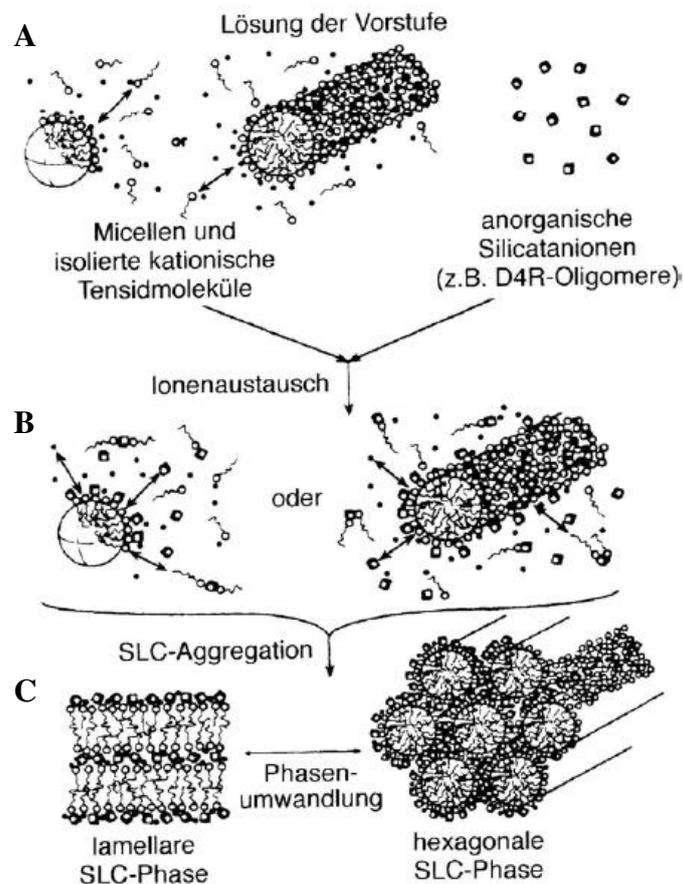


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung der Bildung der silicatropic Flüssigkristallphasen (Abbildung modifiziert [125]).

Stucky und seine Mitarbeiter führten verschiedene allgemeine Syntheserouten unter Verwendung der Wechselwirkung zwischen unterschiedlich geladenen Tensiden (S) und anorganischen Spezies (I) ein. Dabei muss die Chemie der Tensid-Kopfgruppe mit den Anforderungen des Silika-Präkursors zusammenpassen. Beispielsweise kann unter basischen Bedingungen das Silikat-Anionen (I) mit dem Tensid-Kationen (S^+) aufgrund von Coulomb-Wechselwirkungen den Komplex (S^+I) bilden. Die anderen vorgeschlagenen allgemeinen Syntheseschemata waren (S^-I^+), ($S^+X^-I^+$) und (S^-X^+I). Dabei entspricht

2. Stand der Technik

S^+ dem Tensid-Anion und S^- dem Tensid-Kation, I^+ und I^- sind das anorganischen Präkursor-Kation, beziehungsweise –Anion. Bei M^+ handelt es sich um das kationische Gegenion und X^- beschreibt das anionisches Gegenion [83, 98, 127, 128].

Pinnavaia und Mitarbeiter haben allgemeine Syntheschemata bei der Verwendung von nichtionischen SDA vorgestellt, die auf Wasserstoffbrückenbindungen beruhen [129]. Dies sind S^0I^0 beziehungsweise N^0I^0 sowie $(S^0(X^-I^+)^0)$ (S^0 = nichtionische SDA, N^0 = neutrales Amin und I^0 = hydrierte Silikat-Oligomere) [83, 98].

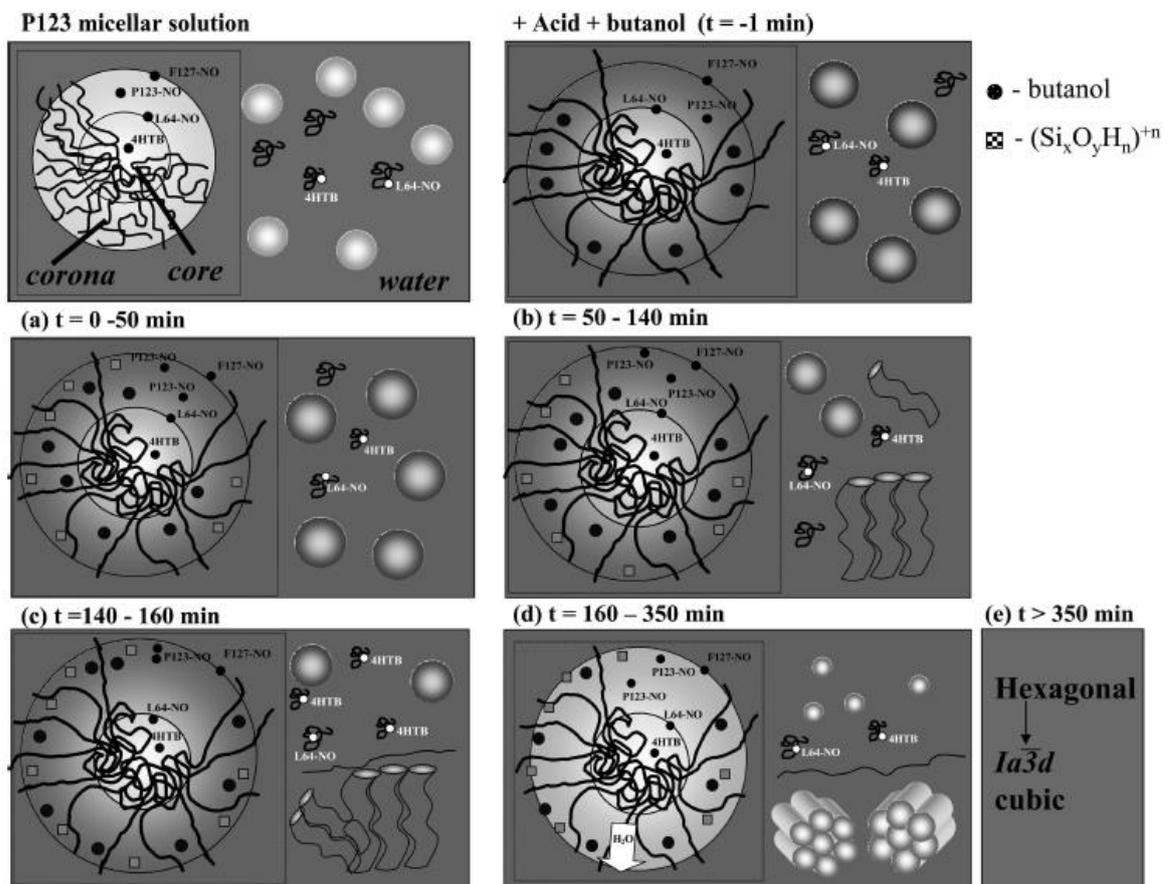


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung des KIT-6-Bildungsmechanismus [130].

Untersuchungen von Daniella Goldfarb und ihren Mitarbeitern [130] beschäftigen sich intensiv mit dem Bildungsmechanismus des in dieser Arbeit häufig verwendeten Silika KIT-6 und zeigen, dass die Bildung nach einem *surfactant / inorganic self-assembly* Mechanismus, mit P123 und BuOH als Templat und Co-Templat sowie TEOS als Silika-Präkursor, verläuft (Abb. 2.24).

Dabei bilden sich im ersten Schritt aus dem P123 Kern-Schale-Mizellen, bei denen der Kern aus dem verknäulten PO-Einheiten und die Schale aus den interagierenden EO-Einheiten besteht.

Im zweiten Schritt werden Salzsäure als Mineralisator und BuOH als Co-Templat zu der Reaktionslösung hinzugefügt. Goldfarb und Mitarbeiter zeigen in ihren Untersuchungen, dass die Zugabe von Butanol zu Beginn der Synthese zu einer besseren Mizellen-Wasser-Interaktion und zu einem Anschwellen der Mizellen-Schale führen, aber nicht notwendig zum Erhalten der kubischen Kristallstruktur ist, solange BuOH zur Reaktionsmischung gegeben wird, bevor das gesamte TEOS kondensiert ist. Dies konnte dadurch gezeigt werden, indem BuOH zu einer SBA-15-Synthese gegeben wurde, nachdem sich der hexagonale SLC bereits gebildet hatte, aber das TEOS noch nicht vollständig kondensiert war. Im gleichen Zuge wurde damit gezeigt, dass die Synthese von kubischen Strukturen nicht auf schwach saure oder basische Bedingungen beschränkt ist, wie bis dahin von *Kim et al.* [112] vermutet, sondern die Säure nur für die Geschwindigkeit der Reaktion verantwortlich ist.

Nach der Zugabe von TEOS setzt an der Schale-Wasser-Grenzfläche der, zu diesem Zeitpunkt ausschließlich vorliegenden, Kugelmizellen Kondensation ein. Des Weiteren setzt eine Verarmung von Wasser und BuOH an der Kern-Schale-Grenzfläche ein. Dieser Schritt beschreibt ungefähr die ersten 50 min. der Bildungsreaktion (Abb. 2.24a).

Im zweiten Reaktionsschritt, der etwa von der 50. bis zur 140. Minute dauert, findet zunächst weitere TEOS-Kondensation statt. Zum Ende dieses Zeitintervalls setzt dann auch eine langsame Umwandlung der Kugelmizellen zu Stabmizellen ein (Abb. 2.24b).

In dem Zeitintervall von der 140. – 160. min. zieht sich der hydrophobe Kern der Mizellen zusammen und wird noch hydrophober, was zu einer Veränderung des Gleichgewichts zwischen Kern und Schale führt. Zur gleichen Zeit findet ein weiteres Anschwellen der Mizellen-Schale und ein Strecken der vorher verknäult vorliegenden EO-Einheiten des P123 statt. Die zuvor vereinzelt Stabmizellen beginnen zu aggregieren und um diese Aggregate findet weiter Kondensation statt (Abb. 2.24c).

Ab ca. 160 min. beginnen die aggregierten Stabmizellen weiter zu kondensieren und bilden bis zum Erreichen der 350. min. eine hexagonale [130] oder lamellare [112] silikatropische Flüssigkristallephase aus. Dieser Reaktionsschritt ist außerdem durch eine verstärkte TEOS-Kondensation gekennzeichnet (Abb. 2.24d).

Nach einer Reaktionszeit von 350 min. findet dann die Umwandlung des hexagonalen oder lamellaren SLC in die kubische Phase statt. Dabei ist nicht abschließend geklärt, ob dieser Schritt noch in Lösung stattfindet oder erst bei der Trocknung des Materials. Allerdings konnten Goldfarb und Mitarbeiter eindeutig zeigen, dass diese Umwandlung nur in Anwesenheit eines Co-Templates wie BuOH stattfindet (Abb. 2.24e).

2.2.5 Oberflächenmodifikation von mesoporösem Silika

Die Kombination der Eigenschaften von organischen und anorganischen Materialien in einem Material ist für die Materialwissenschaft von besonderem Interesse, da das dabei entstehende Material die große Variationsvielfalt der organischen Chemie mit den Vorteilen eines thermisch und mechanisch stabilen Substrats verbindet. Auch können bei dieser Kombination Materialien entstehen, deren Eigenschaften sich grundsätzlich von denen der Einzelkomponenten unterscheiden [98].

Die drei wichtigsten Methoden zum Einbringen von organischen Funktionalitäten in geordnete mesoporöse Silika sind in Abb. 2.25 dargestellt. Dies sind die postsynthetische Modifikation der Oberfläche eines rein anorganischen mesoporösen Silikas, was als Grafting bezeichnet wird (1), die gleichzeitige Kondensation eines Silika- und eines Organo-Silika-Präkursor, was als Co-Kondensation bezeichnet wird (2) und die Verwendung von bisilylierten Organosilika-Präkursoren, um die organische Funktionalitäten als verbindende Einheiten direkt in den Wänden des so entstehenden periodischen mesoporösen Organosilikas (engl. periodic mesoporous organosilicas, PMOs) einzubauen (3) [98]. In dieser Arbeit werden nur die beiden erstgenannten Methoden verwendet.

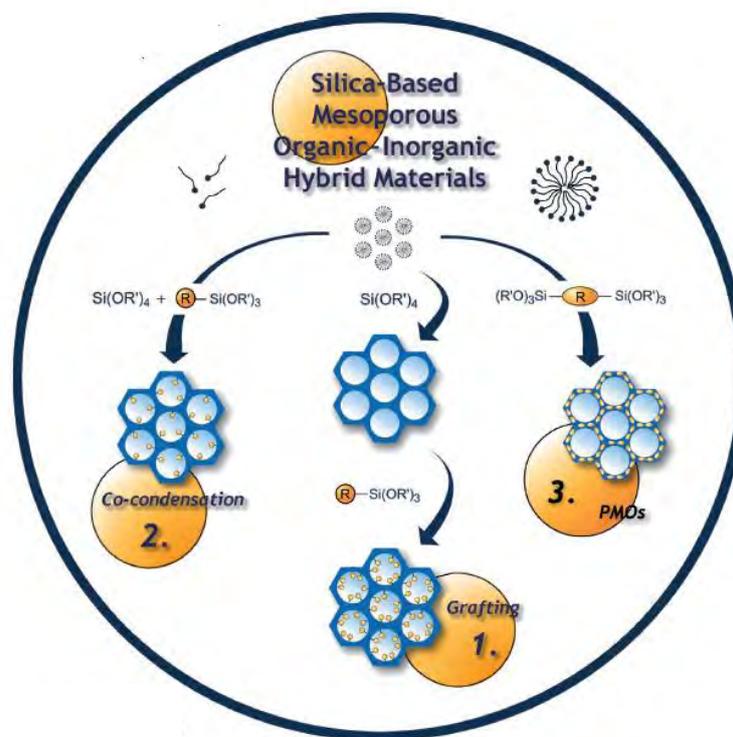


Abbildung 2.25: Schematische Darstellung der drei Methoden 1) Grafting, 2) Co-Kondensation, 3) PMO-Material zur Herstellung eines organischen Silika Hybridmaterials [98].

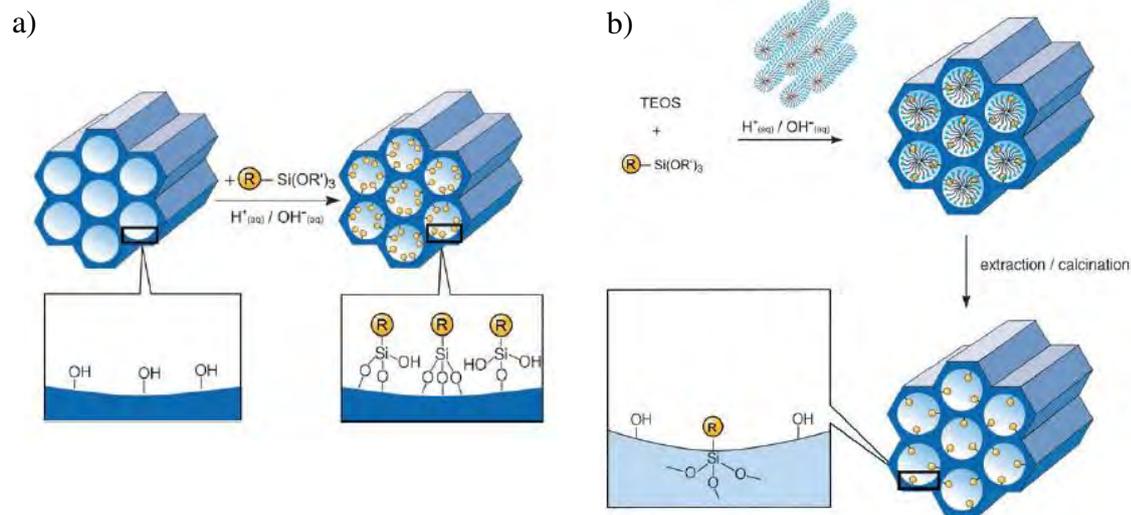


Abbildung 2.26: Schematische Darstellung der Grafting- (a) und der Co-Kondensations-Methode (b) zur Modifizierung von mesoporöser Silika [98].

Grafting (Abb. 2.26a) beschreibt die nachträgliche Funktionalisierung der Oberfläche der mesoporösen Silika mit organischen Gruppen. Bei diesem Verfahren wird üblicherweise ein Alkoxysilan des Typs $(R'O)_3SiR$ mit den freien Silanolgruppen der Silika-Oberfläche umgesetzt. Seltener werden auch Chlorsilane $ClSiR_3$ oder Siloxane $HN(SiR_3)_2$ verwendet [98, 131]. Prinzipiell ist die Verwendung von Chlorsilanen vorteilhafter als die Verwendung von Alkoxysilanen, da diese nicht mit sich selbst sondern nur mit der Oberfläche des mesoporösen Silika reagieren. Aufgrund der einfacheren und sicheren Handhabung der Alkoxysilane wird aber diesen in der Regel der Vorzug gegeben. Grundsätzlich können auf diese Weise eine Vielzahl von organischen Gruppen durch Variation der organischen Reste R eingeführt werden [131].

Diese Funktionalisierungsmethode hat den Vorteil, dass das Silika unter Verwendung bekannter Synthesebedingungen vorgebildet wird. Auf diese Weise wird nach der Modifikation in der Regel die gewünschte Porenstruktur für das funktionalisierte Material erhalten.

Nachteilig bei dieser Methode ist, dass abhängig von der Größe der organischen Reste und dem Grad der Belegung, die Porosität und der Porendurchmesser des Hybridmaterials verringert werden. Dabei ergibt sich ein besonderes Problem, wenn Organosilane bevorzugt an der Porenöffnung reagieren. Dies kann die Diffusion von weiteren Molekülen in das Poreninnere beeinträchtigen, was zu einer inhomogenen Verteilung der funktionellen Gruppen im Inneren der Pore und zu einer insgesamt geringeren Beladung führen kann. Im Extremfall, beispielsweise bei sehr großen organischen Resten, kann dies zu einem vollständigen Verschluss der Poren führen (engl. pore blocking). Eine weitere

Schwierigkeit, die beim Grafting besonders bei hohen Konzentrationen an Organosilane auftreten kann, ist, dass Organosilane nicht mit den Oberflächensilanolgruppen des Silika reagieren, sondern mit sich selbst kondensieren.

Eine alternative Methode zur Synthese von organisch modifizierten mesoporösen Silika-Materialien ist die Co-Kondensation (Abb. 2.26b). Hierbei werden ein Alkoxy-silane des Typs $(R'O)_3SiR$ als funktionalisierter Silika-Präkursor und ein Tetraalkoxysilane (Silika-Präkursor) in Anwesenheit eines SDA gleichzeitig zur Reaktion gebracht. Dies führt zu Materialien, bei denen die organischen Gruppen direkt nach der Synthese kovalent in den Porenwänden verankert sind. Auch mit dieser Methode können eine große Anzahl verschiedener funktioneller Gruppen in das Material eingeführt werden. Die SDA sind dabei die gleichen, die auch für eine reine Silika-Synthese Verwendung finden [98, 131].

Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass im Gegensatz zum Grafting, kein *pore blocking* auftritt, und die funktionellen Gruppen homogen im Silika verteilt sind.

Diese Synthesemethode hat aber auch einige Nachteile. Die Verwendung von funktionalisierten Silika-Präkursoren beeinflusst die Bildung der lyotropischen Flüssigkristallphasen. Dies führt zu einer Abnahme der Porenordnung mit steigender Konzentration an $(R'O)_3SiR$ und kann im Extremfall zur Bildung eines vollkommen ungeordneten Silikas führen. Aus diesem Grund übersteigt der Anteil an funktionalisiertem Präkursor normalerweise nicht 40 Mol%. Des Weiteren ist der Anteil an funktionellen Gruppen im Silika meist geringer, als anhand des Anteils an funktionalisierten Silika-Präkursoren in der Synthesemischung zu erwarten wäre. Dies ist auf die mit steigendem Anteil an funktionalisierten Silika-Präkursoren größer werdende Neigung der Reaktionsmischung zur Homo-Kondensation anstatt zur vernetzenden Co-Kondensation zurückzuführen [98]. Das liegt an den unterschiedlichen Kondensationszeiten der verschiedenen Silika-Präkursoren. Wie auch beim Grafting kommt es bei der Co-Kondensation in der Regel zu einer Verringerung der Porosität und des Porendurchmessers sowie der spezifischen Oberfläche im Vergleich zu der nicht funktionalisierten Silika-Variante. Darüber hinaus ist es in der Regel nicht möglich das Templat mittels Kalzination zu entfernen, da dabei die funktionellen Gruppen ebenfalls entfernt werden würden. Daher können bei Co-Kondensations-Materialien nur sanfte Methoden, wie beispielsweise die Extraktion, verwendet werden.

2.3 Metall-organische Gerüstverbindungen

In dem folgenden Abschnitt werden die allgemeinen Grundlagen von Metall-organischen Gerüstverbindungen (engl. metal organic frameworks, MOFs) näher erläutert. Anschließend wird auf die in dieser Arbeit verwendeten porösen interpenetrierten Zirkonium-organischen Gerüstverbindungen (engl. porous interpenetrated zirconium-organic frameworks, PIZOFs) und Metallphosphonate eingegangen.

2.3.1 Allgemeine Informationen zu MOFs

Metall-organische Gerüstverbindungen, auch als poröse Koordinationspolymere (engl. porous coordinations polymers, PCPs) bezeichnet, sind kristalline, poröse Feststoffe [133].

Das Interesse an dieser Klasse von Verbindungen nimmt seit der Veröffentlichung der Verbindung MOF-5 (Abb. 2.27) von Yaghi *et al.* im Jahr 1999 stetig zu [132].

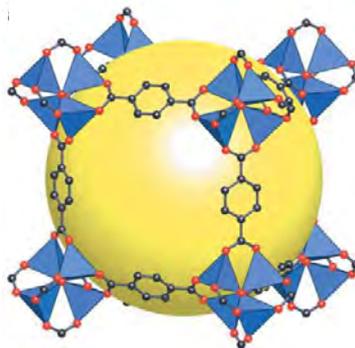


Abbildung 2.27: Struktur von MOF-5 [133].

MOFs setzt sich aus zwei strukturbildenden Komponenten zusammen. Dies sind zum einen Metallkationen, die sich zu Metalloxo-Clustern gruppieren und die Knotenpunkte des MOF-Gerüsts bilden, und zum anderen organische Moleküle, die die Cluster untereinander verbinden. Die Cluster werden auch als sekundäre Baueinheiten (engl. secondary building units, SBU) oder neuer als anorganische Baueinheiten (engl. inorganic building units, IBU) bezeichnet. Die Cluster werden meistens aus ein- bis dreiwertigen Übergangsmetallkationen, wie beispielsweise Cu^+ , Zn^{2+} , Fe^{3+} oder Cr^{3+} , gebildet. Die organischen Moleküle werden allgemein als Linker bezeichnet und müssen über zwei funktionelle Gruppen verfügen mit denen die Metalloxo-Cluster koordinieren können. Als funktionelle Gruppen sind besonders Carboxylate und Nitrile geeignet. Die Koordination zwischen Linker und Cluster muss reversibel sein, damit sich über Alterung das thermodynamisch stabilste kristalline Produkt bilden kann [134, 135].

Ein besonderer Vorteil von MOFs ist die sehr große Vielfalt an möglichen Kombinationen aus verschiedenen Clustern und Linkern [135, 136]. Beispielsweise können durch Variation der Linkerlänge die Porosität und die Neigung zur Ausbildung von interpenetrierten Strukturen der MOFs eingestellt werden [137]. Wenn sich bei der Synthese des MOFs in den Poren des ersten Gerüsts ein weiteres von diesem unabhängiges MOF-Gerüst ausbildet, welches das andere durchdringt, wird von Interpenetration gesprochen.

Auch durch die Wahl bestimmter funktioneller Gruppen an den Linkern lassen sich die Eigenschaften der MOFs verändern. Auf diese Weise lassen sich auch gezielt funktionelle Gruppen einbringen, die in einer Post-Synthese verwendet werden können, um andere funktionelle Gruppen, die nicht in der Synthese eingebaut werden können, nachträglich im Gerüst zu immobilisieren [135, 138].

Aufgrund dieser Vielseitigkeit von MOFs werden verschiedenste Anwendungsmöglichkeiten von MOFs untersucht [136]: ihre Eignung als Speichermedium für Brenngase, wie Wasserstoff oder Methan [139 - 142], ihre Verwendbarkeit für die Trennung und Aufreinigung von Gasen [135, 142], wie etwa die Abtrennung von Kohlendioxid aus Abgasen [143] oder auch die Verwendung als Katalysatoren [135, 144]. Großes Interesse weckt auch ihre mögliche Verwendung als Protonenleiter [135, 145 - 150], worauf in Kapitel 2.3.4 näher eingegangen wird.

2.3.2 Metallphosphonate

Neben Carbonsäuren bieten sich auch Phosphonsäuren zum Aufbau von dreidimensionalen Gerüststrukturen an. Aktuelle Forschungen zeigen, dass Metallphosphonatbasierte Hybridmaterialien ebenfalls Anwendungen in verschiedensten Bereichen finden können. Beispiele sind die Verwendung für die Gasspeicherung und –trennung [151, 152] oder als Katalysator [153, 154]. Durch die höhere Zahl an Ligandatomen und die stärkere Ladung im Vergleich zu Carboxylaten ist eine höhere chemische Stabilität zu erwarten. Durch die stärkere C-P-Bindung, im Vergleich zur C-C-Bindung, ist auch eine erhöhte thermische Stabilität zu erwarten [155]. Dies sind aber auch die Gründe, warum Metallphosphonate dazu tendieren, dichte Ketten oder Schichtstrukturen zu bilden. Metallphosphonate zeichnen sich durch eine sehr flexible und komplexe Strukturchemie aus. Sie ist, wie auch bei den Carboxylatbasierten Strukturen, durch die Funktionalisierung der Linkermoleküle sehr variabel [155].

Je nach Art der Linker und der Cluster liegen in den Metallphosphonaten unkoordinierte saure Zentren vor. Beispiele sind dafür die in der Arbeitsgruppe Stock hergestellten

Tetraphosphonate ($\text{Zn}[\text{p}-(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})]$) im Folgenden als (2) Zn und ($\text{Mn}[\text{m}-(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$) im Folgenden als (3) Mn bezeichnet [156], die in dieser Arbeit hinsichtlich ihrer Eignung für die Protonenleitung untersucht wurden.

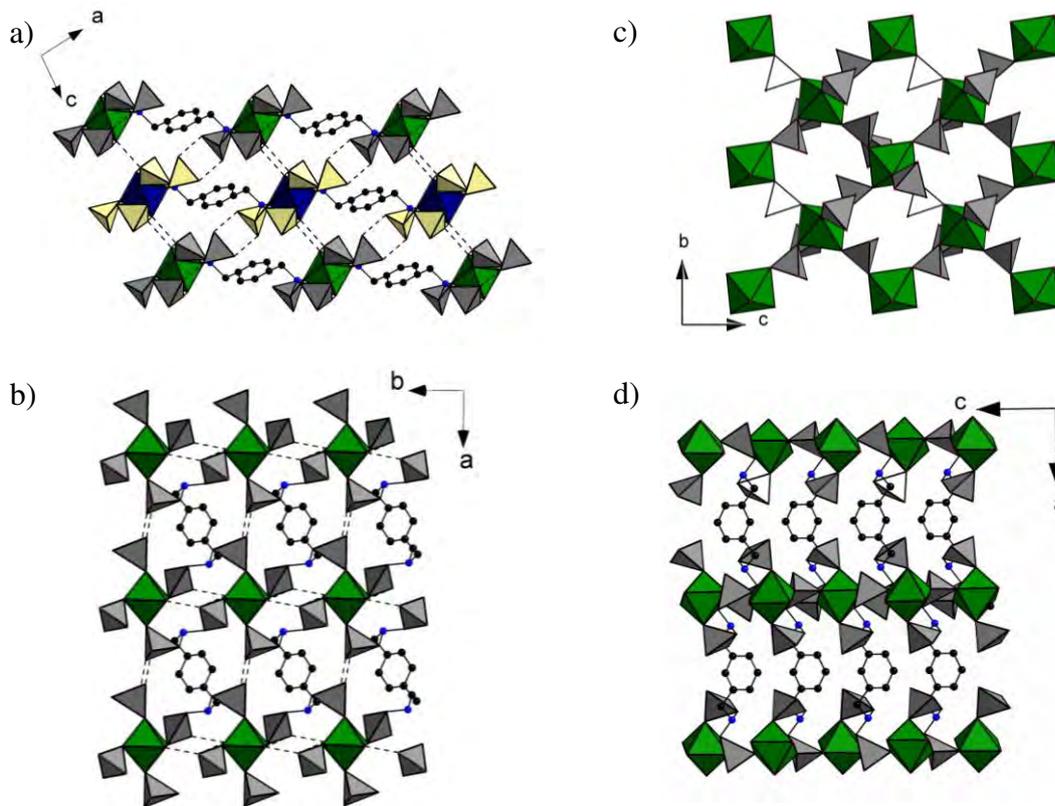


Abbildung 2.28: Kristallstrukturen der Verbindung (2) Zn (links) und (3) Mn (rechts). Die MO_6 Cluster sind grün, die O_3PC -Polyeder in grau dargestellt (blau: Stickstoff, schwarz: Kohlenstoff). In der Darstellung a) ist eine der Schichten farblich hervorgehoben (ZnO_6 : blau, O_3PC -Polyeder: gelb). Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wassermoleküle verzichtet.

Bei der Verbindung (2) Zn handelt es sich um eine Schichtstruktur, die eine triklone Kristallstruktur mit der Raumgruppe (P-1) (Abb. 2.28 a und b) aufweist. Die ZnO_6 -Cluster sind grün dargestellt und verfügen über Sauerstoffatome von vier verschiedenen Phosphonat-Gruppen und zwei koordinierten Wassermolekülen. Zusammen mit den Linkern (Abb. 2.29a) bilden sie die Schichten der Kristallstruktur (Abb. 2.28a), die untereinander mittels zwei unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind.

Die Verbindung (3) Mn liegt in einer orthorombischen Struktur mit der Raumgruppe (Pmcn) vor. Die in grün dargestellten Metallcluster (Abb. 2.28 c und d) setzen sich aus dem zentralen Mangan und sechs Sauerstoffatomen von sechs verschiedenen Phosphonat-

Gruppen zusammen und bilden Schichten, die untereinander mittels der Linkermoleküle (Abb. 2.29b) verbunden sind. Die Struktur beinhaltet außerdem ein nicht koordiniertes Wassermolekül.

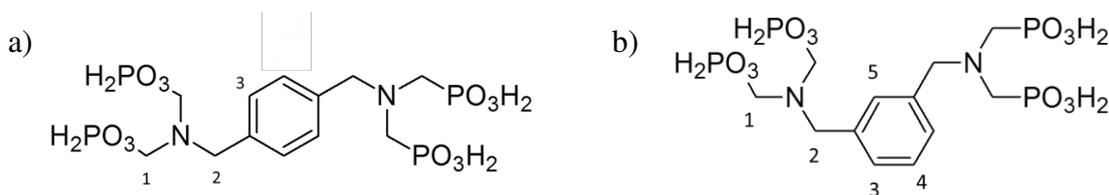


Abbildung 2.29: Strukturformeln der für die Synthese von (2) Zn (a) und (3) Mn (b) verwendeten Tetraphosphonsäure-Linker.

Eine allgemeine Beschreibung der Mikrowellen-unterstützten Synthese dieser Metallphosphonate ist in Abschnitt 3.1.6 zu finden. Eine detaillierte Beschreibung der Synthese und weitergehenden Informationen zu den Materialien (2) Zn und (3) Mn sind in der Literatur zu finden [156].

2.3.3 Poröse interpenetrierte Zirkonium-organische Gerüstverbindungen

Bei den porösen interpenetrierten Zirkonium-organischen Gerüstverbindungen, kurz PIZOFs, handelt es sich um eine Unterklasse der Zirkonium-MOFs, die 2011 erstmals von der Arbeitsgruppe Behrens beschrieben wurde [157, 158].

Sie basiert auf den 2008 von Lillerud *et al.* vorgestellten MOFs UiO-66 – UiO-68 (Universität i Oslo), bei welchen es sich um die ersten dargestellten Zirkonium-MOFs handelt [159]. Besonders UiO-66, der den Ausgangspunkt für die Forschungen hinsichtlich der PIZOFs darstellte, zeichnet sich durch eine gute thermische Stabilität und Beständigkeit gegen Lösemittel aus [160, 161]. Eine Besonderheit der IBU dieser MOFs ($Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$) (Abb. 2.30) ist, dass sie reversibel dehydroxyliert werden kann. Das führt zwar zu einer Verzerrung der IBU, ändert aber nicht die Struktur des MOFs [159]. Für UiO-66 ($Zr_6O_4(OH)_4(bdc)_6$) ($bdc = 1,4$ -Benzoldicarboxylat) findet diese Reaktion zwischen 250 °C und 300 °C statt und führt zu Bildung von $(Zr_6O_6(bdc)_6)$ [159].

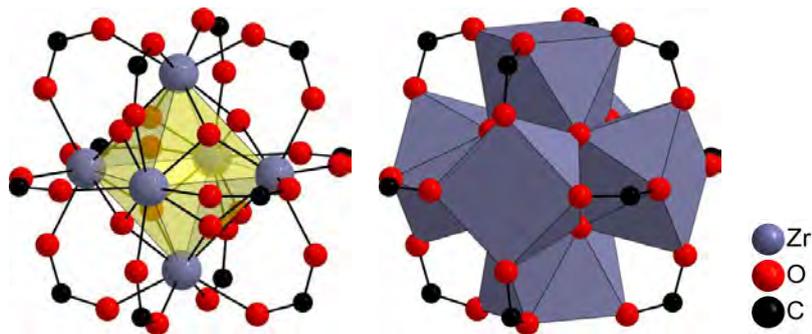


Abbildung 2.30: $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ -Cluster: Dabei handelt es sich um die IBU der MOFs UiO-66 – UiO-68, als auch der PIZOFs. [158].

Die meisten PIZOFs zeigen eine gute thermische Stabilität und Beständigkeit gegenüber Hydrolyse. Sie werden mittels einer modulierten Synthese hergestellt [157, 158] und bestehen aus langen stäbchenförmigen 2,5-disubstituierten 1,4-di-(4-Carboxyphenyl-ethinyl) Benzol-Linkern (Abb. 2.31), welche von der Arbeitsgruppe Godt synthetisiert und untersucht werden, und der von den UiO-MOFs bekannten IBU $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ [157, 158].

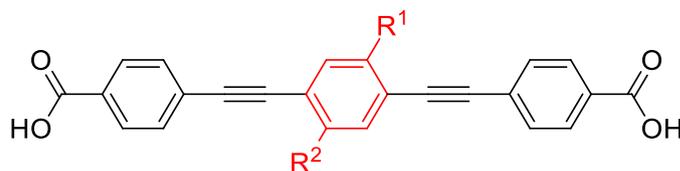


Abbildung 2.31: Allgemeine Struktur des für die PIZOFs verwendeten Linkers (2,5-disubstituiertes 1,4-di-(4-Carboxyphenyl-ethinyl) Benzol).

Dies führt dazu, dass in den PIZOFs, wie bei den UiOs, jede IBU mittels der Linker mit zwölf weiteren IBUs verbunden ist. Die daraus resultierende Struktur ist eine kubisch dichteste Kugelpackung (Abb. 2.32a) mit vier Oktaederlücken und vier konkaven (blau) und vier konvexen (blau) Tetraederlücken [158]. In den konkaven Tetraederlücken befinden sich die IBUs eines zweiten unabhängigen Gerüsts, welches das erste Gerüst durch die Oktaederlücken interpenetriert und dabei die Oktaederlücke zu einer weiteren konvexen Tetraederlücke verengt. Die sich so ergebende interpenetrierte PIZOF-Struktur mit der Raumgruppe (Fd-3m) ist in Abb. 2.32b dargestellt. Die konvexen Tetraederlücken bleiben frei und bilden das dreidimensionale Porensystem des PIZOFs, welches analog zur kubischen Diamantstruktur aufgebaut ist. Jede freie Tetraederlücke ist von vier weiteren Lücken umgeben und hat einen Durchmesser von 19 Å [158].

Alle PIZOFs besitzen dieselbe Struktur von zwei interpenetrierten Gerüsten (Abb. 2.32b). Sie unterscheiden sich nur hinsichtlich der Seitenketten, die sich an den Linkern befinden.

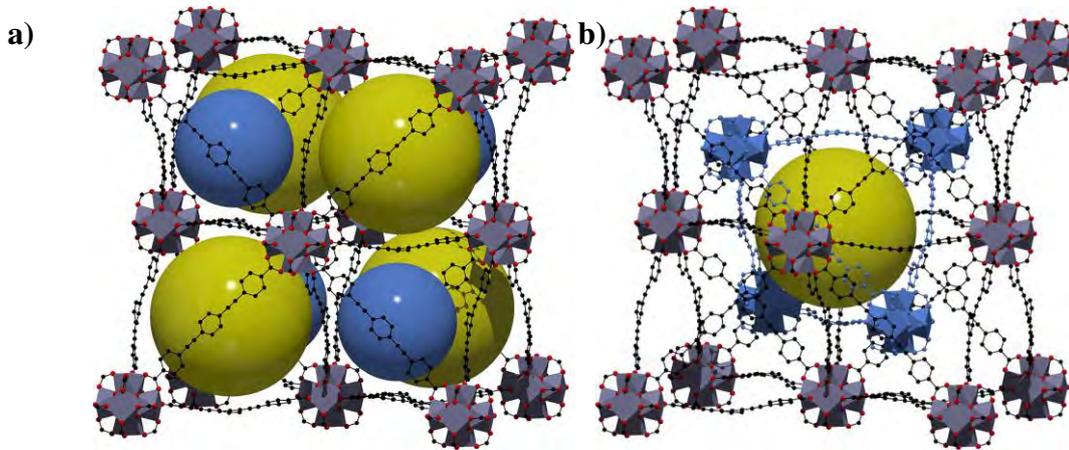


Abbildung 2.32: a) Kubische dichteste Kugelpackung der PIZOF-Struktur (violette Flächen: Polyeder um das Zr, rot: Sauerstoff, schwarz: Kohlenstoff). Die gelben Kugeln entsprechen den konvexen und die blauen den konkaven Tetraederlücken. b) Interpenetrierte PIZOF-Struktur, die IBU des zweiten unabhängigen Gerüsts sind blau eingefärbt [158].

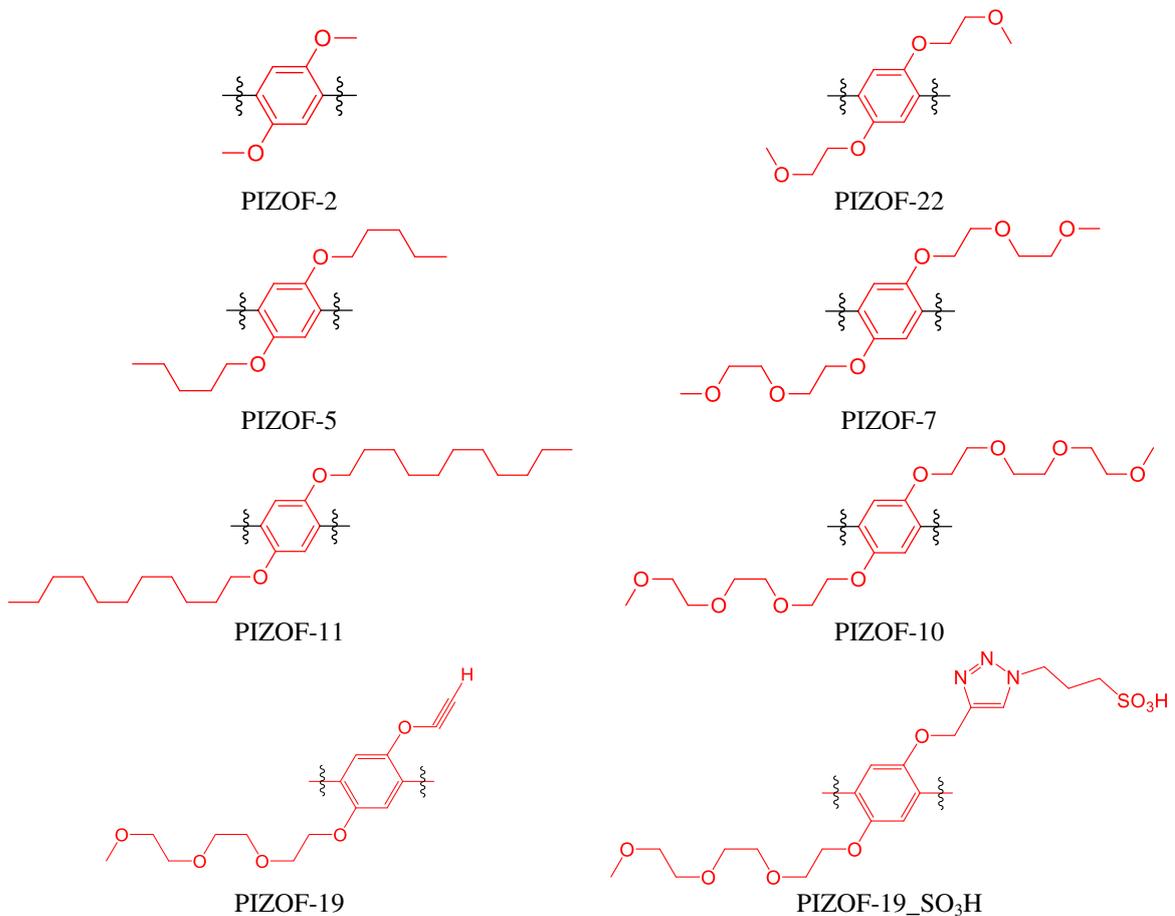


Abbildung 2.33: Darstellung des mittleren Benzolmoleküls des PIZOF-Linkers mit den jeweiligen Seitenketten und den entsprechenden PIZOF-Bezeichnungen.

Mittels der baukastenartigen Klick-Synthese der Linker ist es möglich, eine große Bandbreite an unterschiedlichen Seitenketten mit verschiedenen funktionellen Gruppen zu erzeugen [162]. Bisher sind über 20 verschiedene PIZOFs bekannt, von denen aktuell 14 in der Literatur beschrieben sind [158, 163]. Die in dieser Arbeit näher untersuchten PIZOFs sind in Abb. 2.33 dargestellt. Eine allgemeine PIZOF-Synthese ist in Kapitel 3.1.5 zu finden. Weitergehende Angaben zu den jeweiligen PIZOFs sind in der Literatur [157, 158, 163] und der Dissertation von Jann Lippke [164] zu finden.

2.3.4 Protonenleitfähige MOFs

In den letzten Jahren rücken neben den verschiedenen Metalloxiden und funktionalisierten mesoporösen Silikatmaterialien (siehe Kapitel 2.1.7) auch MOFs immer mehr in den Fokus der Ausschau nach neuen protonenleitenden Materialien [145]. Dabei können die verschiedenen MOFs grob in zwei Gruppen eingeteilt werden. Dies sind zum einen MOFs, die eine gute Protonenleitfähigkeit bis 100 °C zeigen, und zum anderen MOFs, die auch oberhalb von 100 °C eine deutliche Protonenleitfähigkeit besitzen.

Die MOFs, die bis 100 °C gut protonenleitfähig sind, zeigen in der Regel oberhalb einer Temperatur von 100 °C einen starken Abfall ihrer Protonenleitfähigkeit. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Protonen über ein Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Poren geleitet werden, und der MOF nicht hydrophil genug ist, um oberhalb von 100 °C genug Wasser zu adsorbieren, um dieses Netzwerk aufrecht zu erhalten. Der gleiche Fall liegt bei einer nicht ausreichenden Hydratisierung der MOFs vor [165 - 168]. Die leitenden Eigenschaften dieser Materialien hängen stark von den Messbedingungen wie Temperatur und Feuchtigkeit ab.

Durch das Einbringen von zusätzlichen sauren Zentren, wie etwa durch die Beladung mit einer Säure, können MOFs mit einer hohen Protonenleitfähigkeit erhalten werden. Ein Beispiel ist die Infiltration der Nanoporen des Al-MOF MIL-101 (Material Institut Lavoisier) mit Supersäuren, wie Trifluormethansulfonsäure, was zu einem Feststoff mit einer Protonenleitfähigkeit von $8 \cdot 10^{-2}$ S/cm bei Umgebungsbedingungen führt [169].

Die MOFs, die auch oberhalb von 100 °C eine gute Protonenleitfähigkeit besitzen, wurden in der Regel mit einem alternativen Protonenträger, wie Histamin [147], Imidazol [170] oder Triazol [148] beladen, welche nur lose an das MOF-Gerüst gebunden sind. Unter wasserfreien Bedingungen zeigen diese MOFs gute Protonenleitfähigkeiten von bis zu 10^{-3} S/cm bei 150 °C. Das Problem bei diesen MOFs ist, dass sie in Gegenwart von Lösemitteln, beispielsweise Wasser, zum Auslaugen neigen. Die Protonenträger werden von dem Lösemittel ausgewaschen, und der MOF verliert seine protonenleitenden Eigenschaften.

Die zwei in dieser Arbeit untersuchten MOFs gehören je einer dieser beiden Gruppen an. Die in dieser Arbeit untersuchten Phosphonate verfügen über fest an das MOF-Gerüst gebundene saure Zentren und leiten Protonen mittels Wassermolekülen, die in ihren Poren adsorbiert sind. Die PIZOFs wurden mit einem alternativen Protonenträger, einer sogenannten protischen ionischen Flüssigkeit, welche im folgenden Kapitel 2.4 näher beschrieben wird, beladen.

2.4 Protische ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (engl. Ionic Liquids, ILs) sind Flüssigkeiten oder kristalline Feststoffe, die ausschließlich aus Anionen und Kationen bestehen. In Abgrenzung zu Salzschnmelzen besitzen sie einen Schmelzpunkt von unter 100 °C. Diese zunächst willkürlich erscheinende Grenzziehung zwischen ionischen Flüssigkeiten und Salzschnmelzen lässt sich durch die sprunghaft verbesserte Anwendbarkeit flüssiger Salze unterhalb dieser Temperatur erklären; beispielsweise können erst unterhalb von 100 °C organische Lösemittel sinnvoll durch ionische Flüssigkeiten substituiert werden [171 - 173]. ILs, die bei Raumtemperatur flüssig sind, werden auch als RTILs „*room temperature ionic liquids*“ bezeichnet.

Die erste nachweislich synthetisierte ionische Flüssigkeit war die protische IL Ethanolammoniumnitrat, die 1888 von Siegmund Gabriel synthetisiert wurde [171, 172]. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 52 - 55 °C. Im Jahr 1914 wurde Ethylammoniumnitrat von Paul Walden hergestellt und gilt mit einem Schmelzpunkt von 12,5 °C als die erste bei Raumtemperatur flüssige IL [171-173]. Eine wichtige Eigenschaft von ionischen Flüssigkeiten ist, dass sie, aufgrund ihres salzartigen Charakters, unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur über einen praktisch nicht messbaren Dampfdruck verfügen und damit nicht flüchtig sind. Des Weiteren verfügen sie, da sie nur aus Ionen bestehen, über eine hohe Leitfähigkeit. ILs werden allgemein in aprotische ionische Flüssigkeiten (AILs) und protische ionische Flüssigkeiten (PILs) eingeteilt [171].

Da in dieser Arbeit die Protonenleitfähigkeit untersucht wird, muss eine protische ionische Flüssigkeit als Elektrolyt verwendet werden. In PILs kann sich zwischen den Ionen ein dem Grotthuß-Mechanismus vergleichbarer Protonentransport ausbilden. Ein Proton kann von einem Ion aufgenommen werden und mittels Wasserstoffbrückenbindungen an ein anderes Ion weitergegeben werden. Bei aprotischen ionischen Flüssigkeiten kann dieser Mechanismus nicht ausgebildet werden [174]. Die Synthese von PILs basiert auf einem Protonentransfer von einer Brønsted-Säure auf eine Brønsted-Base. Die Synthese der verwendete PIL Triethylammoniumtrifluormethansulfonat (TFA-TEA) (Abb. 2.34.), erfolgt aus Trifluormethansulfonsäure (TFA) und Triethylamin (TEA).

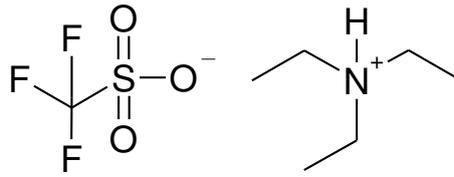


Abbildung 2.34: Strukturformeln von Triethylammoniumtrifluormethansulfonat.

Bei Trifluormethansulfonsäure handelt es sich um eine Supersäure mit einem pK_S -Wert von ca. -13 [175]. Dieser niedrige Wert wird durch die hohe Elektronegativität des Fluors bedingt. Durch die Fluoratome wird der Sulfonsäuregruppe Elektronendichte entzogen, wodurch die Tendenz zur Deprotonierung stark erhöht wird. Aus diesem Grund ist das korrespondierende Anion der Trifluormethansulfonsäure selbst in einer sauren Umgebung sehr stabil.

Für eine hohe Protonenleitfähigkeit ist neben einer großen Säurestärke auch die Größe der Ionen wichtig. Kleine Ionen bewegen sich leichter und weisen deshalb höhere Leitfähigkeitswerte auf [176]. Kleinere mögliche Kationen sind das Ammonium oder das Trimethylammonium. Bisher sind keine stabilen PILs mit diesen Kationen und einer vergleichbaren Säurestärke in der Literatur beschrieben. Generell sind PIL mit Ammoniak oder Trimethylamin als Ausgangsverbindung aufgrund des gasförmigen Zustands der Edukte nur schlecht zugänglich. Eine von M. Martinez *et al.* durchgeführte Untersuchung zur Protonenleitfähigkeit verschiedener PILs zeigte, das Triethylammoniumtrifluormethansulfonat mit $3,1 \cdot 10^{-3}$ S/cm bei 130 °C und 0 % RH die höchste Leitfähigkeit aller untersuchten PILs aufweist [176, 177].

TFA-TEA hat einen Schmelzpunkt von 32 °C, liegt aber bei der üblicherweise verwendeten hohen Reinheit von über 99 % als unterkühlte Flüssigkeit vor und ist damit bei Raumtemperatur flüssig. Es hat einen niedrigen Glasübergangspunkt, der bei -58 °C liegt und eine hohe Zersetzungstemperatur, welche 376 °C beträgt. Die Dichte der PIL bei 25 °C beträgt $1,50 \text{ g/cm}^3$. Die Viskosität der PIL ist auch bei niedrigen Temperaturen klein. Sie beträgt bei 102 °C 0,0185 Pa s [176].

3. Experimentelles

3.1 Synthesen

3.1.1 KIT-6

3.1.1.1 Synthese von nicht funktionalisiertem KIT-6

Für die Synthese des mesoporösen Silikas KIT-6 wurde eine Mischung aus dem Triblockcopolymer Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, Aldrich) und n-Butanol (BuOH, VWR, 99,7 %) als strukturgebendes Agens verwendet. Als Siliziumquelle diente TEOS (Tetraethylorthosilicat, Aldrich, 98 %). Als Reaktionsgefäß wurde eine Polypropylenflasche mit Schraubverschluss verwendet.

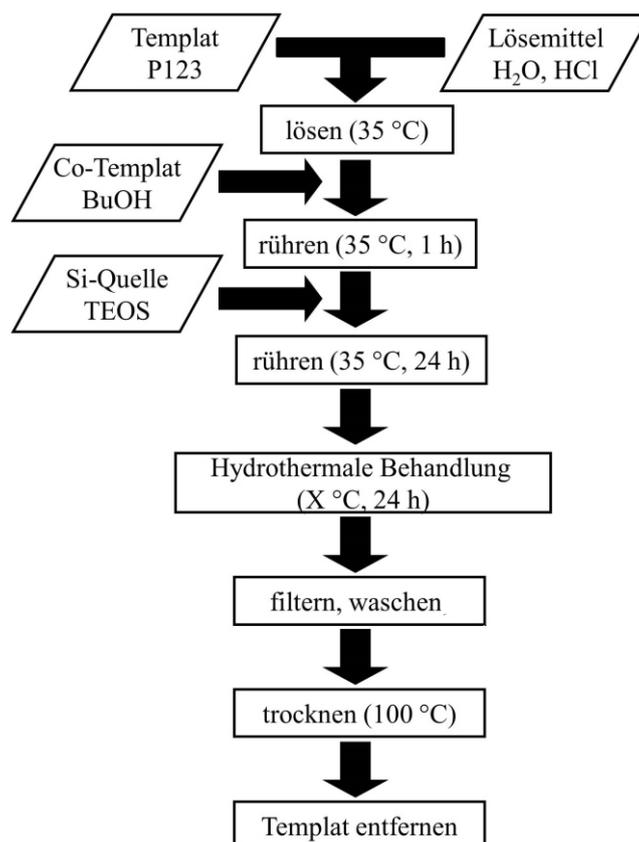


Abbildung 3.1: Syntheschema für nicht funktionalisiertes KIT-6.

Die molare Zusammensetzung der Reaktionsmischung nach Kleitz *et al.* [106, 178] (im weiteren als Standardsynthese bezeichnet) war: P123 : TEOS : BuOH : HCl : H₂O = 0,017 : 1 : 1,31 : 1,83 : 195. Das Material wurde anschließend bei 100 °C gealtert. Für die Standardsynthese wird ein Porendurchmesser von 6 – 7 nm erhalten.

Um einen KIT-6 mit einem deutlich kleineren Porenradius zu erhalten, im Folgenden als KIT-6_P bezeichnet, wurden die in der Literatur beschriebenen Parameter zur Verringerung des Porendurchmessers miteinander kombiniert [106]: Erhöhung des Butanol- und TEOS-Anteils [112] sowie Verringerung der Alterungstemperatur. Für die Synthese wurde folgende Zusammensetzung verwendet: P123 : TEOS : BuOH : HCl : H₂O = 0,017 : 2,4 : 2,22 : 1,83 : 195. Die Alterung wurde bei 50 °C durchgeführt. Diese Synthese wird im Folgenden als „modifizierte KIT-6 Synthese“ beziehungsweise „KIT-6_P Synthese“ bezeichnet und liefert ein Material mit einem Porendurchmesser von 3 – 4 nm.

Für eine typische Standardsynthese wurden bei 35 °C 6 g P123 in 209 ml Wasser und 9,3 ml 35 %iger Salzsäure gelöst. Anschließend wurden 7,4 ml Butanol dazugegeben und die Lösung bei 35 °C 1 h gerührt. Darauffolgend wurden 13,7 ml TEOS zur Reaktionslösung gegeben und diese für weitere 24 h bei 35 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 24 h bei 100 °C im Trockenschrank gealtert. Der entstehende weiße Niederschlag wurde heiß filtriert und für 24 h bei 80 °C getrocknet (Vergleiche Syntheschema Abb. 3.1).

Für eine typische Synthese des Materials KIT-6_P wurden 9,3 g P123 in 325 ml H₂O und 14,4 ml 37 %iger HCl bei 35 °C gelöst. Nachdem alles gelöst war, wurden 19,4 ml BuOH hinzugegeben und alles für 1 h gerührt. Anschließend wurden 51,4 ml TEOS in die Lösung gegeben, und die Reaktionsmischung wurde weitere 24 h bei 35 °C gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung für 24 h bei 50 °C im Trockenschrank gealtert. Der entstehende weiße Niederschlag wurde heiß filtriert und für 24 h bei 80 °C getrocknet (Abb. 3.1).

Die Endprodukte wurden entweder durch ein kurzes Waschen in einer EtOH/ 35 %igen HCl-Mischung (125 ml/ 4 ml) und einem anschließenden Kalzinieren bei 550 °C für 5 h mit einer Heizrampe von 1 °C/min (Probenbezeichnung K) oder mittels Extraktion (Probenbezeichnung E) erhalten. Bei der Extraktion wurde der Niederschlag in EtOH (125 ml/g) und 36 %iger HCl (3,6 ml/g) für 24 h unter Rückfluss gesiedet. Anschließend wurde das Produkt mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

3.1.1.2 Grafting von nicht funktionalisiertem KIT-6

Beim Grafting wird die Oberfläche des KIT-6 mit funktionellen Gruppen nachträglich modifiziert [98]. Um eine Funktionalisierung mit Sulfonsäure zu erreichen, wird die Oberfläche zunächst mit Thiol-Gruppen beladen, die in einem zweiten Schritt dann mit Wasserstoffperoxid oxidiert werden (siehe Kap. 3.1.4). Zur Funktionalisierung wird (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (MPMS, Aldrich 95 %) verwendet, welches mit den Oberflächensilanolgruppen des Silikas reagiert (Abb. 3.2). Zur Funktionalisierung wird der durch Vorarbeiten am Lehrstuhl bekannte Tiefsttemperatur-Reaktionspfad verwendet [66, 68].

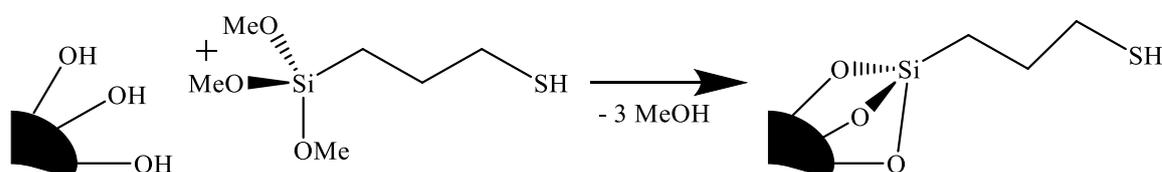


Abbildung 3.2: Grafting der Silikaoberfläche mit MPMS.

In einer typischen Reaktion werden 1,0 g des Materials für 2 h in einem Schlenkkolben evakuiert, sodass noch etwas Restfeuchte als Kopplungs-Reagenz im Silika verbleibt. Anschließend wird der Kolben mit Argon gespült, und das Pulver wird in 40 ml trockenem Dichlormethan (DCM) dispergiert. Die Reaktionsmischung wird mittels eines Eisbades auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und es werden 5, 10, 20 oder 40 mmol/g MPMS (siehe Tab. 3.1) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend 22 h gerührt, wobei das Eisbad langsam auftaut. Durch Filtrieren und Waschen mit DCM und EtOH kann das Thiol-funktionalisierte Produkt erhalten werden (Abb. 3.3).

Tabelle 3.1: Menge des für das Grafting verwendeten MPMS

Anteil MPMS [mmol/g]	Volumen MPMS [ml]
5	0,929
10	1,858
20	3,715
40	7,430

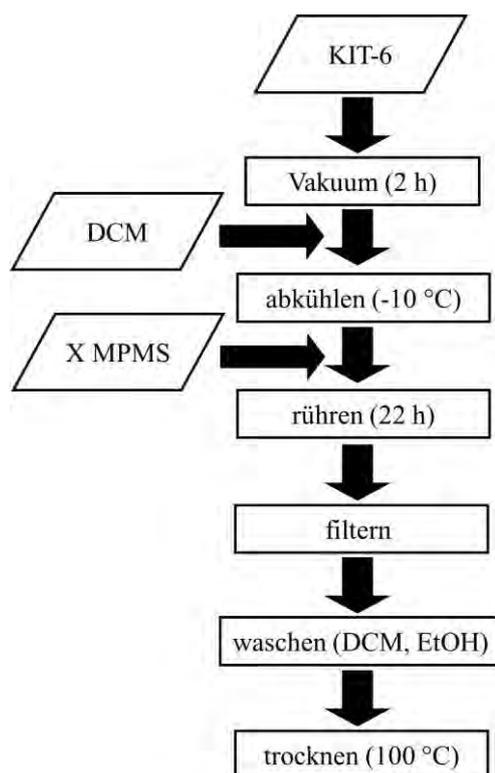


Abbildung 3.3: Allgemeines Schema zum Grafting von KIT-6.

3.1.1.3 Synthese von Thiol-funktionalisiertem KIT-6 mittels Co-Kondensation

Bei der Synthese des mit Thiol-funktionalisiertem KIT-6 mittels Co-Kondensation wurde ein Teil des in der Synthese eingesetzten TEOS gegen (3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan (MPMS, Aldrich 95 %) ausgetauscht. Um die gewünschten Sulfonsäure-Gruppen zu erhalten, wurden die Thiolgruppen in einem weiteren Schritt oxidiert (siehe Kap. 3.1.4). Bei der Synthese des Materials wurden 10, 20 oder 30 Mol% des eingesetzten TEOS durch MPMS ersetzt, daraus ergeben sich für die Reaktionslösungen: P123 : MPMS : TEOS : BuOH : HCl : H₂O = 0,017 : x : 2,4-x : 2,22 : 1,83 : 195. Das Material wurde anschließend bei 100 °C gealtert (siehe Abb. 3.4).

Für eine typische Synthese von funktionalisiertem KIT-6 (Abb. 3.4) wurden in einer Polypropylenflasche bei 35 °C 6 g P123 in 209 ml Wasser und 9,3 ml 35 %iger Salzsäure gelöst. Danach wurde 7,4 ml Butanol dazugegeben und die Lösung bei 35 °C 1 h gerührt. Anschließend wurde TEOS zur Reaktionslösung gegeben und diese für eine weitere Stunde bei 35 °C gerührt. Darauffolgend wurde MPMS zur Reaktionslösung hinzugegeben, und das Rühren wurde für 24 h fortgesetzt. Die Angaben für die jeweiligen Volumina an TEOS und MPMS sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 24 h bei 100°C im Trockenschrank gealtert. Der

3. Experimentelles

entstehende weiße Niederschlag wurde heiß filtriert, kurz mit Wasser und Ethanol gewaschen und für 24 h bei 80 °C getrocknet.

Tabelle 3.2: Mengenangaben des für die Synthesen eingesetzten TEOS und MPMS.

Anteil von MPMS	Volumen TEOS [ml]	Volumen MPMS [ml]
10 %	12,34	1,14
20 %	10,96	2,28
30 %	9,59	3,42

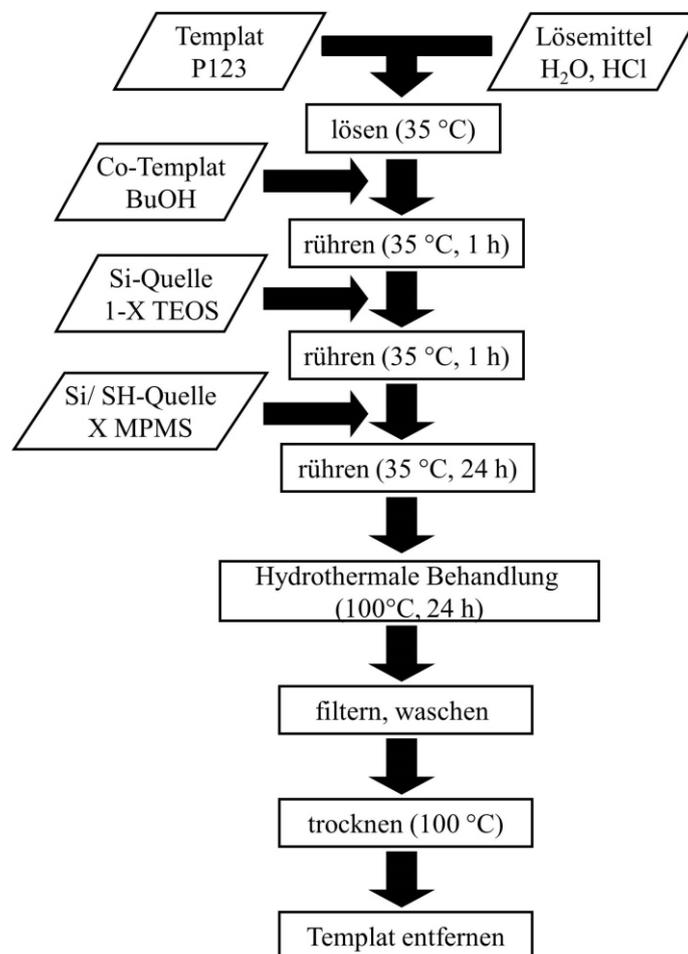


Abbildung 3.4: Syntheschema für mittels Co-Kondensation funktionalisiertes KIT-6.

Bei den durch Co-Kondensation hergestellten Proben konnte das Templat nicht mittels Kalzination entfernt werden, da dabei auch die über das MPMS in das Material eingeführt Thiol-Gruppen entfernt worden wären. Als effektivste Methode zur Entfernung des Templats hat sich das im Folgenden beschriebene Verfahren erwiesen, das für alle Proben angewendet wurde, soweit es nicht anders angemerkt ist.

Das Endprodukt wurde für 1 h in einer Mischung aus 125 ml EtOH und 4 ml 35 %iger HCl gerührt und anschließend abfiltriert. Als zweiter Schritte wurde der Filterkuchen zu einer Mischung aus 125 ml EtOH und 4 ml 35 %iger HCl gegeben und für 1 h bei 35 °C und 80 Hz im Ultraschallbad behandelt, sowie anschließend mit Wasser und Ethanol gewaschen. Darauffolgend wurde das Pulver 3-mal extrahiert. Für die Extraktion wurde der Niederschlag in EtOH (125 ml/g) und 36 % HCl (3,6 ml/g) für 48 h unter Rückfluss gesiedet. Nach jedem Extraktionsschritt wurde die Probe mit Wasser und Ethanol gewaschen und für 24 h bei 100 °C getrocknet.

3.1.2 Si-MCM-48

3.1.2.1 Synthese von nicht funktionalisiertem Si-MCM-48

Für die Synthese des nicht modifizierten mesoporösen Silikas Si-MCM-48 wurde eine aus der Literatur bekannte Synthesevorschrift übernommen [179]. Als Templat wird Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB, Aldrich, 95 %) verwendet.

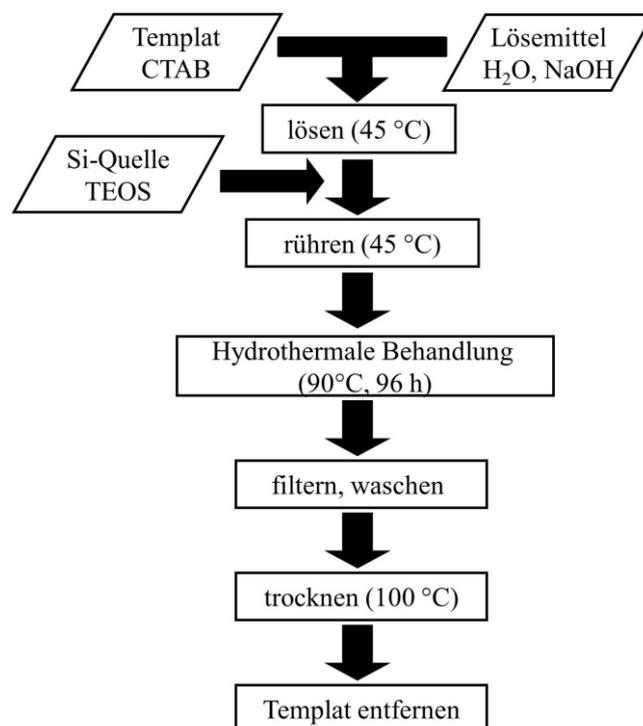


Abbildung 3.5: Syntheseschema für nicht funktionalisiertes Si-MCM-48.

Für die Synthese wurde in einer Polypropylenflasche eine Lösung der Zusammensetzung TEOS : CTAB : NaOH : H₂O in den Verhältnissen 1 : 0,7 : 0,5 : 64 verwendet.

Für die Synthese wurde zunächst eine Lösung aus 44,10 g CTAB, 3,48 g NaOH und 200 ml Wasser bei 45 °C in einem Wasserbad angesetzt. Sobald alles gelöst war, wurde

unter ständigem Rühren langsam 38,63 ml TEOS zur Reaktionslösung hinzugegeben. Es wurde weitergerührt bis sich ein homogenes Sol gebildet hatte. Anschließend wurde die verschlossene Polypropylenflasche für 4 Tage in einem Trockenschrank bei 90 °C gehalten, um das Produkt zu altern. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und danach mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde er 30 Minuten in 50 ml einer Waschlösung bestehend aus 90 Äq. Wasser, 10 Äq. 37 %iger Salzsäure und 5 Äq. EtOH gerührt. Der Feststoff wurde darauffolgend wieder abfiltriert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und bei 100 °C getrocknet.

Das Endprodukt wurde entweder durch ein kurzes Waschen in einer EtOH/HCl (125 ml EtOH/ 3,6 ml 35 %iger HCl) Mischung und anschließendem Kalzinieren bei 540 °C für 5 h (K) oder mittels Extraktion (E) erhalten. Bei der Extraktion wurde der Niederschlag in EtOH (125 ml/g) und 36 % HCl (3,6 ml/g) für 48 h unter Rückfluss gesiedet. Anschließend wurde das Produkt mit Wasser gewaschen und bei 100 °C getrocknet.

3.1.2.2 Synthese des mit Thiol-funktionalisiertem Si-MCM-48 mittels Co-Kondensation

Das funktionalisierte Si-MCM-48 wurde analog zum nicht funktionalisiertem Si-MCM-48 hergestellt. Dazu wurden die entsprechenden Anteile von TEOS durch 10, 20, 30 oder 40 Mol% MPMS substituiert. Dadurch ergab sich in der Syntheselösung eine Zusammensetzung von TEOS : MPMS : CTAB : NaOH : Wasser in den Verhältnissen 1,00-x : x : 0,70 : 0,50 : 64,00. Die so eingeführten funktionellen Gruppen wurden in einem zweiten Schritt zu den benötigten Sulfonsäure-Gruppen oxidiert (siehe Kapitel 3.2.4).

Für die Synthese wurde zunächst eine Lösung aus 22,05 g CTAB, 1,74 g NaOH und 100 ml Wasser bei 45 °C in einem Wasserbad hergestellt. Sobald alle Feststoffe gelöst waren, wurde unter ständigem Rühren langsam eine Mischung aus TEOS und MPMS zur Reaktionslösung hinzugegeben (siehe Tab. 3.3). Das Rühren wurde fortgesetzt, bis sich ein homogenes Sol gebildet hatte.

Anschließend wurde die verschlossene Polypropylenflasche für 96 h in einem Trockenschrank bei 90 °C gehalten. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und danach mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde er 30 Minuten in 50 ml einer Waschlösung, bestehend aus 90 Äq. Wasser : 10 Äq. 37 %iger Salzsäure : 5 Äq. EtOH, gerührt. Der Feststoff wurde darauffolgend wieder abfiltriert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und bei 90 °C getrocknet.

3. Experimentelles

Die so hergestellten Proben konnten nicht kalziniert werden, da neben dem Templat dabei auch die funktionellen Gruppen entfernt worden wären. Aus diesem Grund erfolgte die Aufarbeitung mittels Extraktion. Bei der Extraktion wurde der Niederschlag in EtOH (125 ml/g) und 36 % HCl (3,6 ml/g) für 48 h unter Rückfluss gesiedet. Anschließend wurde das Produkt mit Wasser und Ethanol gewaschen und bei 90°C getrocknet.

Tabelle 3.3: Mengenangaben des für die Synthesen benötigten TEOS und MPMS.

Anteil von MPMS	Volumen TEOS [ml]	Volumen MPMS [ml]
10 %	17,42	1,58
20 %	15,52	3,25
30 %	13,62	4,83
40 %	11,61	6,50

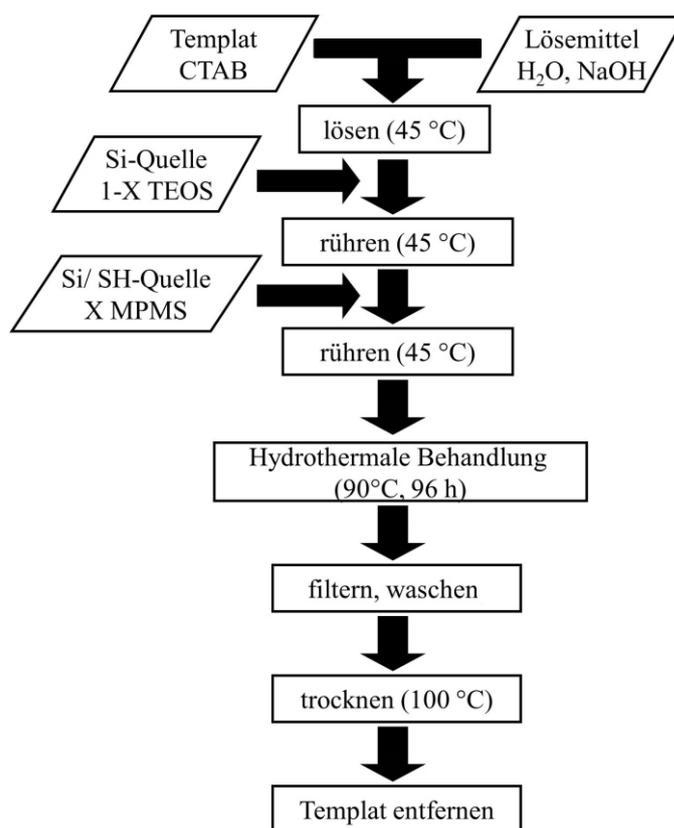


Abbildung 3.6: Syntheschema für mittels Co-Kondensation funktionalisiertes Si-MCM-48.

3.1.3 Oxidation der Thiolgruppe im funktionalisierten mesoporösen Silika zu Sulfonsäure-Gruppen

Um das mit Sulfonsäure funktionalisierte Produkt zu erhalten, werden die mittels MPMS eingebrachten Thiol-Gruppen in den mesoporösen Silika mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2 , 30 Gew.%) oxidiert (Abb. 3.7).

Typischerweise werden pro Ansatz 1 – 2 g des zuvor erhaltenen Pulvers oxidiert. Das Silika wird in 33,33 ml H_2O_2 pro Gramm Pulver suspendiert und für 48 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Pulver filtriert und mit H_2O und EtOH gewaschen. Das noch feuchte Produkt wird danach für 2 h in 100 ml 2M H_2SO_4 pro Gramm eingesetztes Pulver gerührt.

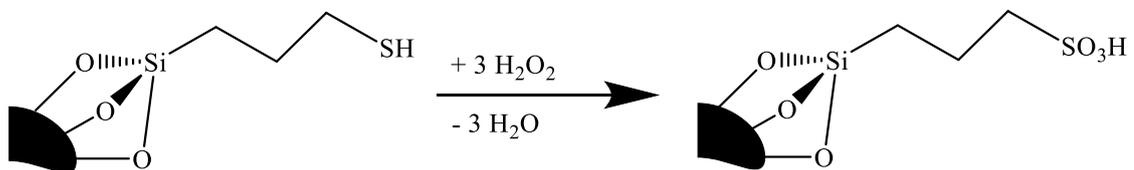


Abbildung 3.7: Oxidation der Thiol-Gruppen des MPMS zu Sulfonsäure.

Abschließend wird das Pulver erneut mit Wasser sowie EtOH gewaschen und bei 80 °C getrocknet, um die Sulfonsäure-Gruppen zu erhalten (Abb. 3.8).

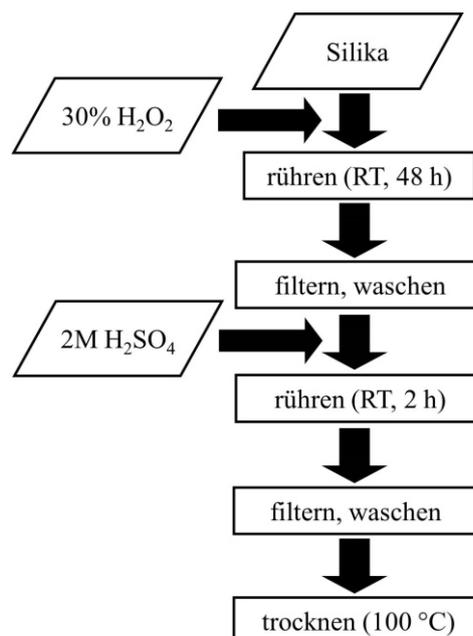


Abbildung 3.8: Syntheschema für die Oxidation der Thiol-Gruppen der funktionalisierten Silikate.

3.1.4 Synthese von porösen interpenetrierten Zirkonium-organischen Gerüstverbindungen

Die Herstellung der PIZOF-Linker erfolgt bei den Kooperationspartnern der Arbeitsgruppe Godt an der Universität Bielefeld durch Thomas Preuß und Tobias von Zons. Die Synthese der PIZOFs erfolgte bei den Kooperationspartnern der Arbeitsgruppe Behrens an der Universität Hannover durch Jann Lippke. Dort wurden auch die Experimente zur N_2/Ar -Sorption sowie die XRD-Messungen an den PIZOFs durchgeführt. Eine detaillierte Synthese der Materialien PIZOF-2, PIZOF-5 und PIZOF-7 ist in der Literatur bereits beschrieben [158]. Eine detaillierte Beschreibung der Synthesen von PIZOF-10 und PIZOF-11 ist in der Masterarbeit von J. Lippke [163] zu finden. Eine Veröffentlichung der detaillierten Synthese des Materials PIZOF-22 ist in Arbeit. Alle verwendeten PIZOFs werden in der momentan in Arbeit befindlichen Dissertation von J. Lippke [164] im Detail beschrieben. In Abb. 3.9 wird die Synthese nur kurz allgemein erläutert.

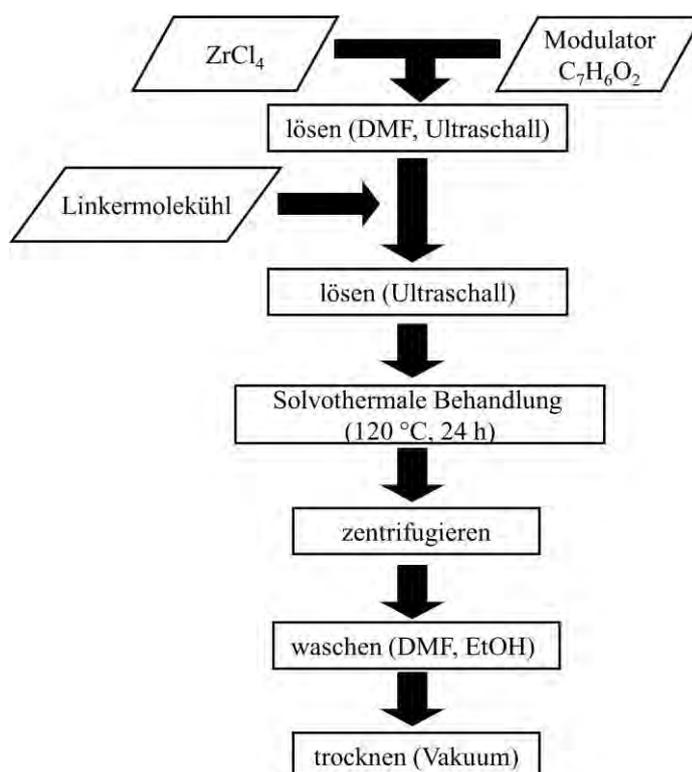


Abbildung 3.9: Allgemeines Syntheschema für die Herstellung von PIZOFs.

Die Synthesen werden üblicherweise in 100 ml Glasflaschen mit Schraubverschluss durchgeführt. Für eine typische Synthese werden Zirkoniumchlorid und Benzoesäure als Modulator in DMF (Dimethylformamid) in einem Ultraschallbad behandelt bis eine klare Lösung vorliegt. Zu dieser Lösung wird dann das entsprechende Linkermolekül gegeben

und mittels Ultraschall gelöst. Die Linker wurden zuvor in der Arbeitsgruppe Godt an der Universität Bielefeld hergestellt. Anschließend wird die Reaktionsmischung in einem Ofen für 24 h bei 120 °C unter statischen Bedingungen behandelt. Die Lösung wird danach abgekühlt und der sich bildende farblose Niederschlag mittels Zentrifugation erhalten. Der Niederschlag wird mit nacheinander mit DMF und EtOH gewaschen und dann im Vakuum getrocknet.

Um die nach der Synthese noch im PIZOF befindlichen Gäste zu entfernen, wird der Niederschlag für 24 h mit Ethanol soxhlettiert und anschließend im Vakuum getrocknet.

3.1.4.1 Synthese von Triethylammoniumtrifluormethansulfonat

Die in dieser Arbeit verwendete protische ionische Flüssigkeit (PIL) Triethylammoniumtrifluormethansulfonat (TFA-TEA) wurde über eine einfache Säure-Base-Reaktion aus den Edukten Trifluormethansulfonsäure (Aldrich, $\geq 99\%$) und Triethylamin (Aldrich, $\geq 99\%$) hergestellt.

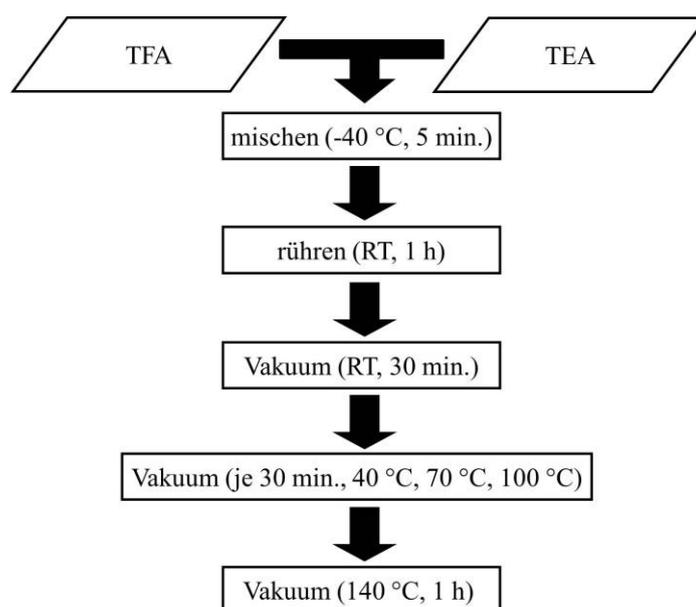


Abbildung 3.10: Syntheseschema für die Herstellung von TFA-TEA.

Da die Reaktion stark exotherm verläuft und gegenüber Feuchte empfindlich ist, wurde sie in einem Trockeneis/Isopropanol-Bad unter Schutzgas durchgeführt. Für die Synthese wurde in einem Schlenkkolben unter Stickstoff 5 g Trifluormethansulfonsäure vorgelegt und abgekühlt. Zu der Säure wurden dann langsam 6 ml Triethylamin (1,3-facher Überschuss) gegeben. Nach vollständiger Zugabe der Säure wurde die Reaktionsmischung 5 min. im Kältebad und anschließend 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Um

danach überschüssiges Triethylamin vom Produkt abzutrennen, wurde darauffolgend Vakuum an den Kolben angelegt und alle 30 min die Temperatur auf 40 °C, 70°C, 100 °C und 140 °C erhöht. Die Reaktionslösung wird dann für 1 h bei 140 °C gehalten und anschließend abgekühlt. Bei der zurückbleibenden klaren bis leicht gelblichen Flüssigkeit handelt es sich um die protische ionische Flüssigkeit.

3.1.4.2 Herstellung von PIZOF/PIL-Kompositen

Für die Herstellung von protonenleitenden Kompositen aus PIZOFs und PILs wurden die in dieser Arbeit verwendeten PIZOFs mit 50 Gew.% TFA-TEA infiltriert. Dazu wurden 40 mg PIL mit 5 ml absolutem Ethanol aufgenommen und zu 40 mg PIZOF gegeben. Diese Mischung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei 80 °C getrocknet, um das Ethanol zu entfernen. Alle erhaltenen Proben zeichnen sich dadurch aus, dass es sich bei ihnen, nach der Entfernung des Ethanols, um dem Augenschein nach trockene Pulver handelt.

3.1.5 Metall-Phosphonate

Die Synthese der untersuchten Metall-Phosphonate erfolgte bei den Kooperationspartnern der Arbeitsgruppe Stock an der Universität Kiel durch Mark Feyand. Eine detaillierte Synthese der untersuchten Materialien ist in der Literatur beschrieben [156]. Hier soll nur eine kurze Darstellung der mikrowellenunterstützten Synthese erfolgen.

Die Synthesen erfolgten mit dem 24-Reaktoren-HT-Reaktorsystem der Firma Anton Paar in 4 ml Mikrowellenreaktoren bei 150 °C (Mikrowellenleistung 400 W) für 12 h. Für die Synthese des untersuchten Zinkphosphonates (2) Zn werden stöchiometrische Mengen an p-(H₂O₃PCH₂)₂N-CH₂C₆H₄CH₂N(CH₂PO₃H₂)₂ (Abb. 2.29a) und Zn(NO₃)₂ verwendet. Für die Synthese des untersuchten Manganphosphonates (3) Mn werden stöchiometrische Mengen an m-(H₂O₃PCH₂)₂N-CH₂C₆H₄CH₂N(CH₂PO₃H₂)₂ (Abb. 2.29b) und MnCl₂ sowie die halbstöchiometrische Menge NaOH verwendet. Nach der Reaktion wurde der entstandene Niederschlag filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

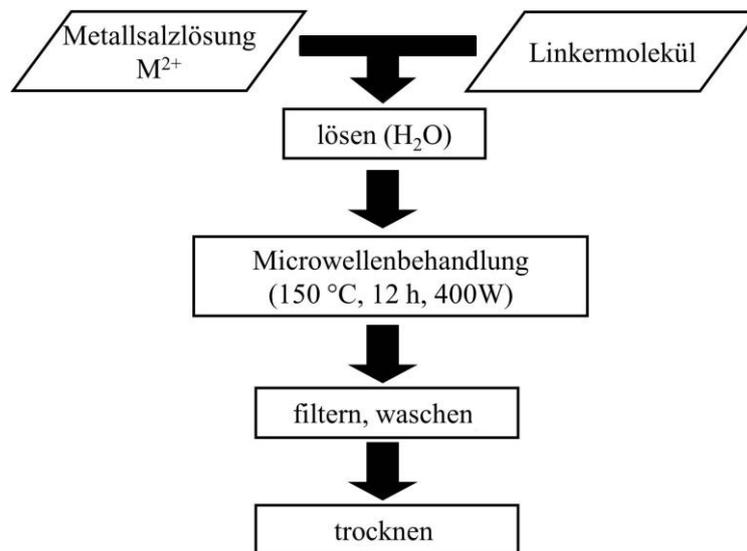


Abbildung 3.11: Syntheschema für die Herstellung der Metallphosphonate.

3.2 Charakterisierungsmethoden

3.2.1 Impedanzspektroskopie

Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) wird die Impedanz (Wechselstromwiderstand) eines Materials über einen breiten Frequenzbereich untersucht. Dabei lassen sich frequenzabhängige Eigenschaften von Lösungen, Feststoffen oder Elektrolyt-Elektroden-Grenzflächen untersuchen [180 - 183].

In dieser Arbeit wird die Impedanzspektroskopie verwendet, um den Ohm'schen Widerstand (Gleichstromwiderstand, R_{Ω}) der untersuchten Festkörperelektrolyte, bei denen es sich näherungsweise um ideale Ohm'sche Komponenten handelt (Gl. 3.9), bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenen relativen Feuchten (RH), welche den Wassergehalt innerhalb der Probe beschreibt, näherungsweise zu bestimmen. Diese Widerstände werden für die Bestimmung der Protonenleitfähigkeit bei den jeweiligen Messbedingungen benötigt. Die Auswertung der Messwerte zur Bestimmung des Ohm'schen Widerstandes kann entweder mittels Nyquist-Plot oder via Bode-Diagramm erfolgen.

Da die Protonenleitfähigkeit nicht direkt gemessen werden kann, muss mit dem Prinzip der Ladungstrennung gearbeitet werden. Bei diesem werden die zu bestimmenden Ladungsträger, im Falle dieser Arbeit Protonen, mit einer messbaren Größe korreliert. Diese messbare Größe ist der elektrische Strom, der durch die Reduktion bzw. Oxidation der Ladungsträger (Wasserstoff/ Protonen) an den Elektroden entsteht.



Für die Bestimmung der Protonenleitfähigkeit wird der Ohm'sche Widerstand des Materials benötigt. Unter Gleichstrombedingungen wird der Ohm'sche Widerstand (R_{Ω}) mittels des Ohm'schen Gesetzes (Gl. 3.1) durch die elektrische Spannung U und die Stromstärke I beschrieben [181].

$$R_{\Omega} = \frac{U}{I} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Da es sich bei den untersuchten Materialien um elektrische Isolatoren respektive Materialien mit einem hohen Ohm'schen Widerstand handelt, kommt es unter Gleichstrombedingungen zu einer Akkumulation von Ladungsträgern an den Oberflächen. Dies führt zu einem unerwünschten exponentiellen Abfall des Stroms. Um dies zu vermeiden, werden die Messungen unter Wechselstrombedingungen durchgeführt.

Unter Wechselstrombedingungen ist der Widerstand zeitabhängig, da sich Strom und Spannung sinusförmig mit der Zeit ändern (3.2 – 3.4) [181].

$$U(t) = |U| \sin(\omega t) \quad (\text{Gl. 3.2})$$

$$I(t) = |I| \sin(\omega t) \quad (\text{Gl. 3.3})$$

$$\omega = 2\pi f \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Dabei sind ω die Kreisfrequenz, t die Zeit, und f die Frequenz. Durch Einsetzen der Gln. 3.2 – 3.4 in Gl. 3.1 wird der frequenzabhängige Wechselstromwiderstand (Z) erhalten. Die Impedanz kann auch durch einen Absolutwert $|Z|$ (Betrag der Impedanz) und die Phasenverschiebung φ zwischen Spannung und Strom beschrieben werden (Gl. 3.5).

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{|U|}{|I|} e^{i\varphi} = |Z| e^{i\varphi} \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Die Impedanz kann mittels der Euler-Gleichung (Gl. 3.6) auch als komplexe Zahl dargestellt werden. Der erste Summand der Wellenfunktion wird dabei als Realteil der Impedanz $\text{Re}(Z)$ und der zweite als Imaginärteil $\text{Im}(Z)$ bezeichnet (Gl. 3.7) [182].

$$e^{i\varphi} = \cos(\varphi) + i \sin(\varphi) \quad (\text{Gl. 3.6})$$

$$Z(\omega) = |Z| \cos(\varphi) + i |Z| \sin(\varphi) = \text{Re}(Z) + i \text{Im}(Z) \quad (\text{Gl. 3.7})$$

Die Impedanz Z kann ebenfalls als Summe von drei Einzelwiderständen (Gl. 3.8) dargestellt werden [182, 183]: dem Ohm'schen Widerstand R_Ω , dem induktiven Widerstand X_L und dem kapazitiven Widerstand X_C [181]. Jede dieser drei Komponenten, Widerstand, Spule und Kondensator, besitzt eine typische Phasenverschiebung.

$$Z = R_\Omega + X_L + X_C \quad (\text{Gl. 3.8})$$

Der Widerstand einer idealen Ohm'schen Komponente R_Ω ist unter Gleich- und Wechselstrombedingungen gleich und die Phasenverschiebung ist null (Gl. 3.9).

$$Z = |Z| = R_\Omega \quad (\text{Gl. 3.9})$$

Der Widerstand einer reinen induktiven Komponente X_L (Gl. 3.10) mit der Induktivität L ist direkt proportional zur Frequenz der Anregung.

$$Z = X_L = i \omega L \quad (\text{Gl. 3.10})$$

Für eine ideale kapazitative Komponente mit der Kapazität C_Z besteht nach (Gl. 3.11) ein inversproportionaler Zusammenhang zwischen der Anregungsfrequenz und dem kapazitiven Widerstand X_C .

$$Z = X_C = -i \frac{1}{\omega C_Z} \quad (\text{Gl. 3.11})$$

Bei der Impedanzspektroskopie wird die zu untersuchende Probe mit einer sinusförmigen Spannung geringer Amplitude angeregt. Da die Impedanz frequenzabhängig ist, wird über ein breites Frequenzspektrum, in der Regel von 1 Hz bis 1 MHz, gemessen, um die Frequenz zu finden, bei der die Phasenverschiebung annähernd null ist und damit die Impedanz näherungsweise dem Gleichstromwiderstand entspricht. Aus dem gemessenen elektrischen Strom als Antwortsignal wird die Impedanz berechnet. Die so erhaltenen Daten können auf unterschiedliche Weise dargestellt und ausgewertet werden [180, 182, 183].

3.2.1.1 Nyquist-Plot

Beim Nyquist-Plot werden Real- und Imaginärteil der Impedanz gegeneinander aufgetragen. Typischerweise besteht ein Nyquist-Plot aus einem oder mehreren Halbkreisen (Ortskurve), welche die Impedanz des untersuchten Materials bei hohen Frequenzen beschreibt sowie einer sogenannten Warburg-Linie (Warburg-Impedanz), welche die Impedanz bei niedrigen Frequenzen beschreibt, wenn Diffusionsprozesse innerhalb des untersuchten Materials auftreten. In Abb. 3.12 ist ein simulierter, nahezu idealer Plot mit einem Halbkreis und einer Warburg-Linie sowie dem dazugehörigen Ersatzschaltbild dargestellt. In einem idealen Nyquist-Plot wären Anfangs- und Endpunkt der Ortskurve sowie ein Punkt der Warburg-Linie Schnittpunkte mit der x-Achse. Das Ersatzschaltbild

3. Experimentelles

simuliert basierend auf einfachen elektrischen Komponenten, wie etwa Spulen und Kondensatoren, den Verlauf der gemessenen Impedanz [182, 183].

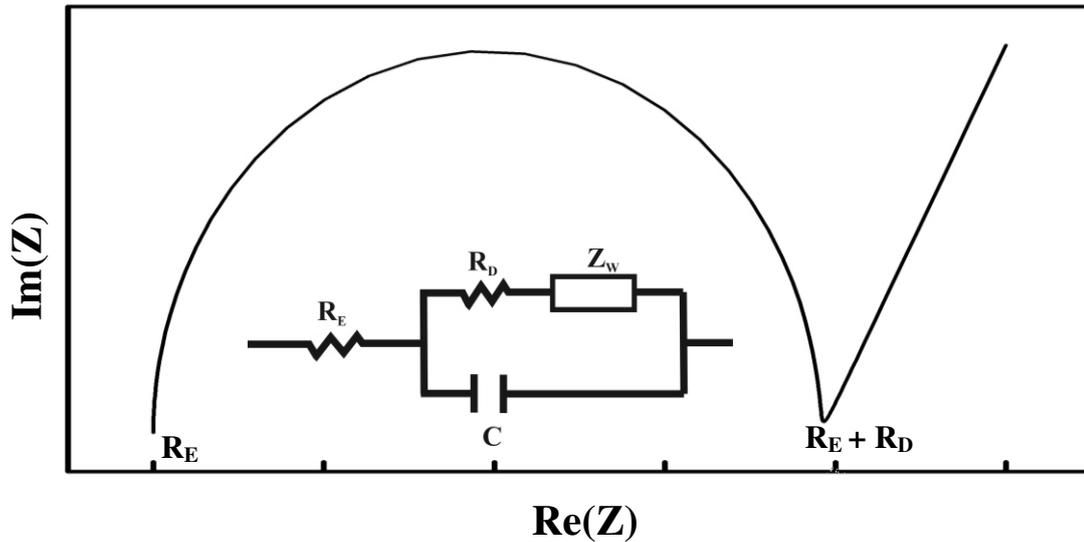


Abbildung 3.12 Simulierter Nyquist-Plots bestehend aus einem Halbkreis und einer Warburg-Linie, mit dazugehörigem Ersatzschaltbild. R_E entspricht dem Elektrolytwiderstand und R_D dem Durchtrittswiderstand. Bei C handelt es sich um einen Kondensator und Z_W ist das sogenannte Warburg-Element. Hohe Messfrequenzen entsprechen einem kleinen, niedrige Messfrequenzen einem hohen Realteil der Impedanz.

Der erste x-Achsen-Abschnitt des Halbkreises entspricht bei dieser Auftragung dem Widerstand des untersuchten Elektrolyten (R_E) und der zweite x-Achsen-Abschnitt der Summe des Elektrolytwiderstandes und des Durchtrittswiderstandes (R_D). Der Durchtrittswiderstand beschreibt den Widerstand der geladenen Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt, welchen die Ladungsträger überwinden müssen. In Ersatzschaltbild sind beide Widerstände dargestellt. Der im Ersatzschaltbild dargestellte Kondensator C beschreibt die elektrischen Eigenschaften der Grenzschicht zwischen Probe und Elektrolyt. Diese kann Ladungsträger speichern und verzögert abgeben und verhält sich damit wie ein Kondensator. Wenn Diffusionsprozesse innerhalb des untersuchten Materials, z.B. einem Festkörperelektrolyten, auftreten, kann zusätzlich eine sogenannte Warburg-Linie bei niedrigen Frequenzen gemessen werden. Der Verlauf der Warburg-Linie wird im Ersatzschaltbild mit der Komponente Z_W beschrieben. Da in dieser Arbeit der Fokus auf der Bestimmung des Elektrolytwiderstandes liegt, um die Protonenleitfähigkeit des Materials zu ermitteln, wird keine weitere Interpretation der Warburg-Impedanz vorgenommen. Für eine eingehende Untersuchung der Warburg-Impedanz müsste ein eigenes Ersatzschaltbild mit verschiedenen Widerständen und Kondensatoren entwickelt werden [182, 183].

In vielen realen Fällen können Nyquist-Plots nur schlecht ausgewertet werden. Die Warburg-Linie und der Halbkreis können so in einander übergehen, dass keine Schnittpunkte mit der x-Achse bestimmt werden können, oder in der Darstellung ist kein Halbkreis zu erkennen. Aus diesem Grund wurde für die Auswertung bevorzugt der Bode-Plot (Bode-Diagramm) verwendet.

3.2.1.2 Bode-Diagramm

Die Darstellung als Bode-Diagramm ergibt für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien in der Regel besser auswertbare Spektren. Aus diesem Grund wurde primär diese Methode benutzt. In Abb. 3.13 ist ein typisches Bode-Diagramm dargestellt. Für ein Bode-Diagramm wird der Betrag der Impedanz logarithmisch und der Betrag des Phasenunterschieds dekadisch gegen die logarithmisch dargestellte Frequenz aufgetragen [181, 182].

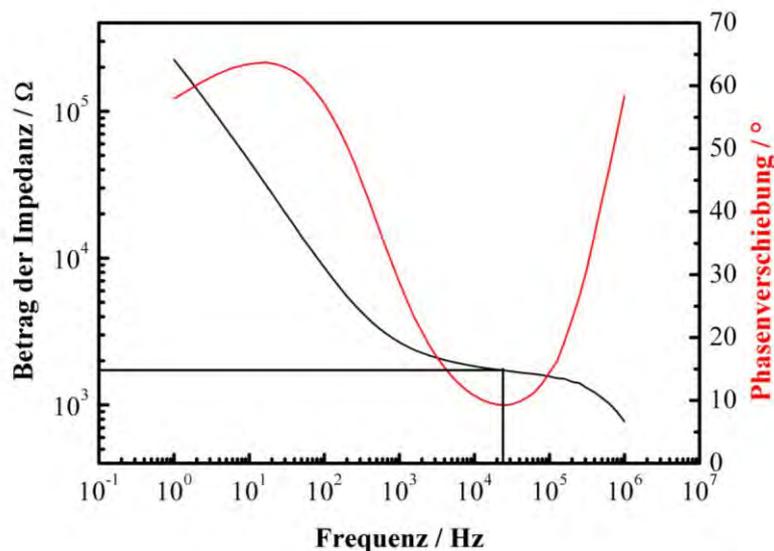


Abbildung 3.13: Beispiel für ein typisches Bode-Diagramm in doppellogarithmischer Auftragung für den Betrag der Impedanz und die Messfrequenz sowie dekadischer Auftragung der Phasenverschiebung.

Bei dieser Auftragung ergibt sich im untersuchten Frequenzbereich für die Phase üblicherweise ein Minimum, genauer gesagt ein Punkt an dem die Phasenverschiebung näherungsweise null ist. Bei der Frequenz, für die der Phasenwinkel ein Minimum aufweist, entspricht der dazugehörige Impedanzwert gemäß Gl. 3.5 näherungsweise dem Ohm'schen Widerstand. Damit die in Gl. 3.9 beschriebene Beziehung zwischen Impedanz und Ohm'schen Widerstand erfüllt ist, muss der Phasenwinkel exakt Null sein. Je geringer also die Abweichung des Minimums der Phasenverschiebung von Null ist, desto besser ist

die Näherung, die durch Verwendung der Impedanz gemacht wird [182]. Der so näherungsweise bestimmte Widerstand R_{Ω} kann zur Berechnung der Protonenleitfähigkeit σ nach Gl. 3.12 verwendet werden.

$$\sigma = \frac{L_D}{R_{\Omega} A} \quad (\text{Gl. 3.12})$$

Dabei entspricht L_D der Dicke der Probe zwischen den Elektroden, und A entspricht der Querschnittsfläche der Probe die auf der Elektrode aufliegt [181, 182]. Diese Werte werden mittels eines Messschiebers und bei dünnen Proben mittels einer Mikrometerschraube ermittelt. Bei dünnen Proben, wie Membranen, wird die Probendicke in der Regel mittels einer Differenzmessung ermittelt. Dazu wird die Dicke der Elektroden bestimmt und anschließend von der Dicke des im Probenträger befindlichen Sandwiches aus Probe und Elektroden (Abb. 3.16) abgezogen.

3.2.1.3 Messaufbau und Messbedingungen

Die Impedanzmessungen wurden mit einer elektrochemischen Arbeitsstation (Potentiostat) „Zahner Zennium“ der Firma Zahner in einem Bereich von 1 Hz bis zu 3,6 MHz bei einer Anregungsspannung (Amplitude) von 100 mV durchgeführt. Zur Aufnahme und Auswertung der Messwerte wurde das Programm Thales USB Version Z2.15a (Stand 31.08.2012) verwendet. Die Auswertung erfolgte aus dem Bode-Plot. Jede Messung wurde dreimal wiederholt, und für die Berechnung der Protonenleitfähigkeit wurde über diese Werte gemittelt.

Für die Messungen wurde eine gasdichte Wasserdampf-Leitfähigkeits-Messzelle („Alberti-Zelle“ [184]) (Abb. 3.14) verwendet, die im Laufe der Arbeit weiterentwickelt und den bei den Messungen auftretenden Herausforderungen angepasst wurde. Diese besteht aus der Probenkammer und einem Wassertank. Beide Komponenten sind mit je einer Heizmanschette und je einem Thermoelement ausgestattet. Die beiden Komponenten sind über ein Edelstahlrohr miteinander verbunden. Während der Messung wird die gesamte Messzelle mit Glasgewebeband zur thermischen Isolierung umwickelt und mit einem Faraday'schen Käfig zur elektrischen Isolierung umgeben. Bedingt durch das Verdampferprinzip ist die Menge an Wasserdampf innerhalb des Wassertanks leichten Schwankungen unterworfen. Aufgrund der Hantelform der Messzelle kann überschüssiger Wasserdampf innerhalb des Steigrohres kondensieren und in den Wassertank zurücktropfen. Auf diese Weise wird das Auftreten von Kondensation innerhalb der Probenkammer

3. Experimentelles

fast vollständig unterbunden. Die Messzelle verfügt über einen BNC-Anschluss, um die Elektroden mit dem Potentiostaten zu verbinden und eine federgelagerte Schraubvorrichtung, um den jeweiligen Probenhalter aus Polytetrafluorethylen (PTFE) einzusetzen sowie die Elektroden elektrisch zu kontaktieren. Im Laufe der Arbeit zeigte sich, dass die erhaltenen Messwerte von plastisch verformbaren Proben wie Membranen oder Pulverschüttungen im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Pulverpresslingen [65, 66] sehr stark von einer reproduzierbaren Kontaktierung der Proben abhängen. Aus diesem Grund wurde im Laufe dieser Arbeit dazu übergegangen, die Proben mittels eines Drehmomentschlüssels zu kontaktieren und die Schraubvorrichtung immer mit einem Drehmoment von 30 cNm anzuziehen. Die Regelung der Temperaturen erfolgte mit Hilfe zweier unabhängiger Thermoelemente (Typ-K) innerhalb der Probenkammer und des Wassertanks. Der Fehler der Temperaturregelung beträgt ca. $\pm 1,5$ °C.

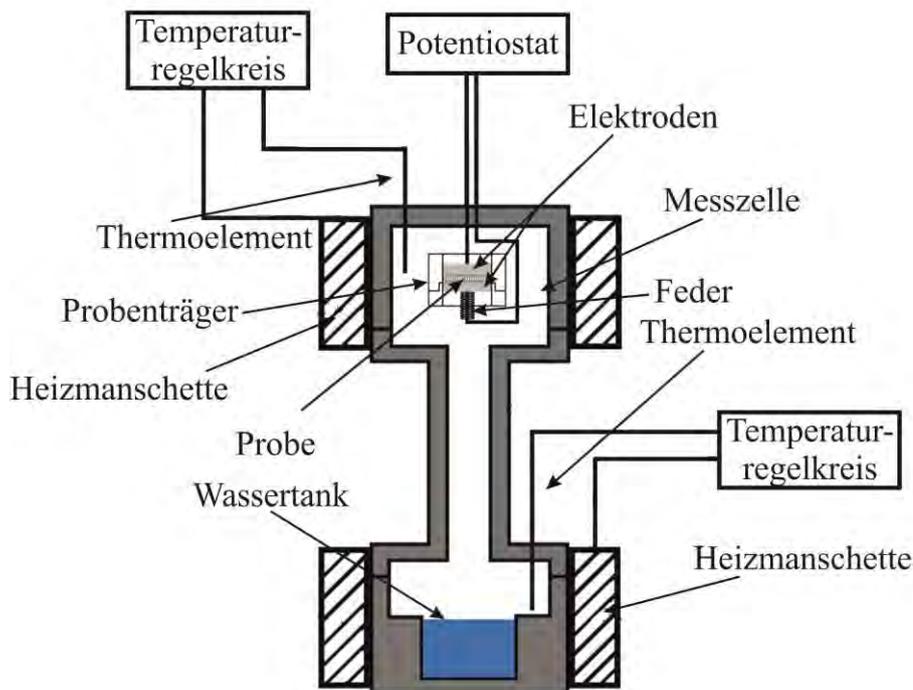


Abbildung 3.14: Schema der verwendeten Wasserdampf-Leitfähigkeitsmesszelle.

3.2.1.4 Einstellung der relativen Feuchte innerhalb der Messzelle

Die oben gezeigte Wasserdampf-Leitfähigkeits-Messzelle ist sehr gut geeignet, um Proben bei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen relativen Feuchten zu untersuchen. In dieser Arbeit wurden Temperaturen zwischen 40 °C und 140 °C und relative Feuchten (engl. relative humidity, RH) zwischen 0 % und 100 % RH bei Equilibrierungszeiten von 1 h zwischen den einzelnen Messungen gewählt. In der Regel erfolgten die Messungen der untersuchten Silika bei 60, 80, 100, 120 und 140 °C und jeweils 0 %, 50 % und 100 % RH. Die Untersuchungen an den Metall-Phosphonaten wurden bei 60, 80, 100, 120 und 140 °C, bei jeweils 0 %, 90 % und 100 % RH durchgeführt. Die PIZOF-PIL-Komposite wurden in der Regel bei 0 % RH unter Schutzgas bei 40, 60, 70, 80, 90, 100 und 120 °C gemessen.

Die Einstellung der Messtemperatur und der relativen Feuchte erfolgt über zwei unabhängig regelbare Heizmanschetten, je eine an der Probenkammer und am Wassertank. Die Einstellung der relativen Feuchte erfolgt gemäß dem Prinzip von Clausius-Clapeyron (Gl. 3.13).

$$p_{T_V} = p_{\text{ref}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_V} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right) \quad (\text{Gl. 3.13})$$

Dabei entspricht p_{T_V} dem Dampfdruck bei der jeweiligen Temperatur T_V , ΔH_v ist die Verdampfungsenthalpie von Wasser und R ist die allgemeine relative Gaskonstante.

Zur Berechnung des jeweiligen Dampfdrucks p_{T_V} bei vorgegebener Temperatur T_V wurden als Referenzpunkte eine Temperatur von 20 °C (T_{ref}) und der aus der Literatur bekannte Dampfdruck von Wasser bei 20 °C (p_{ref}) (0,02835 bar) verwendet [185]. Die sich daraus ergebenden Temperaturen des Wassertanks, die benötigt werden um die jeweilige relative Feuchte in der Probenkammer einzustellen, sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Beispielsweise wird für eine Messung bei 80 °C und 50 % RH eine Wassertanktemperatur von 63 °C benötigt.

Tabelle 3.4: Wassertanktemperaturen zum Einstellen der jeweiligen relativen Feuchte (RH) bei vorgegebener Messzellentemperatur.

<i>Zellentemperatur (°C)</i>	40	60	70	80	90	100	120	140
Relative Feuchte	Am Wassertank einzustellende Temperatur (°C) für die jeweilige RH bei vorgegebener Zellentemperatur							
50 %	27	45	54	63	72	81	99	117
75 %	34	54	63	73	82	92	111	130
90 %	38	58	67	77	87	97	117	136
100 %	40	60	70	80	90	100	120	140

Zur Aktivierung der vorgetrockneten Proben vor den Trockenmessungen (0 % RH) wurden die Proben bei 140 °C über Nacht ausgeheizt.

Vor den Untersuchungen in feuchter Umgebung wurden die vorgetrockneten Proben zunächst bei 140 °C für 5 h ausgeheizt und über Nacht bei 40 °C und 50 % RH konditioniert. Zum Erreichen eines stationären Zustandes wurde zwischen der Einstellung der jeweiligen Messbedingungen und der Messung 1 h gewartet.

3.2.1.5 Verwendete Probenträger und Elektroden

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Arten von Probenhaltern und zwei unterschiedliche Arten von Elektroden für die Messungen verwendet.

Bei dem ersten Probenhalter handelt es sich um einen in der Literatur bekannten Flachprobenträger. Mit diesem können freitragende Pulverpresslinge (Pellets), Membranen oder sehr dünne Probenschüttungen untersucht werden, indem sie zwischen zwei Elektroden gelegt werden. Bei dem zweiten, im Laufe der Arbeit entwickelten, Probenhalter handelt es sich um einen Probenträger, mit dem es möglich ist eine Pulverschüttung zwischen zwei Elektroden zu kompaktieren und dann zu untersuchen.

Bei den Elektroden handelt es sich zum einen um ein Paar poröse Scheiben aus gesintertem Edelpulver und zum anderen um zwei glatte massive Edelpulverschreiben mit dünnen Bohrungen (Nadellöchern, engl. Pinholes). Bei den Elektroden ist zu beachten, dass zum einen Wasserdampf hindurch diffundieren kann und zum anderen, dass für den Fall das innerhalb der Probe Wasserdampf kondensiert, dieser durch die Elektrode abfließen kann. Dies ist wichtig, um eine gute und möglichst gleichmäßige Durchfeuchtung der Probe sicherzustellen. Des Weiteren ist bei der Wahl des Elektroden-

materials zu beachten, dass es sich bei Wasserdampf um ein sehr korrosives Medium handelt. Die Messungen erfolgten in einem Zweielektrodensetup, gegen den internen Standard des Potentiostaten. Dabei wurde je eine Edelstahlscheibe als Arbeits- und eine zweite als Gegenelektrode verwendet.

1) Messungen mit porösen Edelstahlelektroden

Der große Vorteil der porösen Elektroden ist die homogene Durchfeuchtung der Probe mit Wasserdampf. Der primäre Nachteil der porösen Elektroden ist, dass die Probe in die poröse Struktur eindringen kann. Dies kann bei unzureichender Dicke der Probe Kurzschlüsse hervorrufen und führt zu einer inhomogenen und von Messung zu Messung unterschiedlichen Kontaktfläche zwischen Elektrode und Probe. Aus diesen Gründen wurden beim Einsatz der porösen Edelstahlelektroden immer Kohlenstoffvliese verwendet. Durch die Vliese wurde zum einen das Eindringen von feinen Pulverpartikeln in die Elektrode verhindert und zum anderen der Kontakt zwischen Elektrode und Pulver verbessert. Des Weiteren wurde dadurch sichergestellt, dass für jede Messung eine vergleichbare Oberfläche zur Verfügung stand. Bei der Verwendung poröser Elektroden zusammen mit den Vliesen sind die erhaltenen Werte für die Leitfähigkeit meist kleiner als bei der Versuchsanordnung mit glatten Elektroden [i]. Allerdings ähneln die Messbedingungen bei diesem Versuchsaufbau mehr den späteren Einsatzbedingungen in Brennstoffzellen. Die Elektroden in den Brennstoffzellen sind meist ebenfalls porös, und in den Brennstoffzellenstapeln werden sogenannte GDLs (gas diffusion layer) verwendet, bei denen es sich in der Regel um sehr ähnliche Vliese handelt. Alle Messungen an den in dieser Arbeit untersuchten Silika und Metallphosphonate wurden mit porösen Elektroden durchgeführt. Des Weiteren wurde der nicht modifizierte PIZOF-10 auf diese Weise untersucht (siehe Kap 4.4.2.1).

[i] Persönliche Mitteilung von Dr. M. S. Bazarjani bezüglich der von ihm durchgeführten vergleichenden Messungen.

Probenträger für Pulverschüttungen

Für die Messung wurde eine Vertiefung im PTFE-Probenhalters (Abb. 3.15) mit der Pulverprobe gefüllt (ca. 50 mg) und anschließend mit einem Deckel verschlossen. Der Boden dieser Vertiefung und der Deckel bestehen aus den porösen Edelstahlelektroden (\varnothing 8 mm).



Abbildung 3.15: Für Pulverschüttungen verwendeter Probenträger mit porösen Edelstahlelektroden.

Innerhalb des Probenhalters wurde ein Sandwich aus Elektrode, Kohlenstoffvlies, Probenschüttung, Kohlenstoffvlies und Elektrode erzeugt, welches dann in die Probenkammer eingesetzt wurde (Abb. 3.16). Dieses Sandwich wurde dann beim Kontaktieren der Elektroden mit einem Drehmomentschlüssel (30 cNm) reproduzierbar verdichtet und an die elektrischen Kontakte gedrückt, sodass während der Messung in der Zelle ein kompaktes Probenpellet mit reproduzierbarem Anpressdruck vorlag. Da die Abmessungen der Vertiefung und die Dicke der Vliese bekannt sind, ist dadurch auch die Höhe der Probenschüttung bekannt (1,25 mm). Die Höhe wurde für die Berechnung der Protonenleitfähigkeit mittels Gl. 3.7 verwendet. Diese Art der Untersuchung wird im Folgenden als PES bezeichnet.

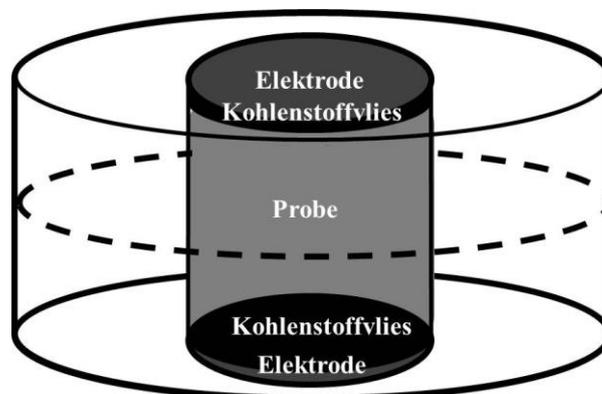


Abbildung 3.16: Schema des im Probenträgers befindlichen Sandwiches aus Elektroden, Kohlenstoffvliesen und Probe.

Flachprobenträger

Vor der Verwendung kompakterter Schüttungen wurden die Messungen mit freitragenden Pellets, Presslinge des jeweils zu untersuchenden Pulvermaterials, in einem PTFE-Flachprobenträger durchgeführt. Bei diesem Probenhalter ist die Boden-Elektrode nicht im Unterteil des Probenhalters versenkt, sondern die Oberfläche der Elektrode ist plan mit der Oberfläche des Unterteils. Die Kontaktierung der Probe erfolgt über ein handfestes Anziehen der Schraubvorrichtung. Diese Messzelle wird im Folgenden PEF genannt.

Bei der Verwendung des Versuchsaufbaus ergab sich allerdings häufig das Problem, dass die Pellets beim Einsetzen in den Probenhalter oder während der Messung zerbrachen. Dies führte zu Kurzschlüssen und nicht reproduzierbaren Messwerten und bedingte einen hohen Zeitaufwand für die Messungen.

Um diese Schwierigkeiten zu lösen, wurde der zuvor beschriebene Probenträger entwickelt und getestet. Da die im Laufe der Arbeit durchgeführte vergleichenden Messungen mit dem neuen Probenträger ergaben, dass sowohl mit Pellets als auch mit kompaktierten Schüttungen ähnliche Ergebnisse erzielt werden konnten, die den zu erwartenden Verlauf der Messung gut widerspiegeln und somit zum Vergleich der verschiedenen Materialien untereinander gut geeignet sind, wurden die Messungen an Pulverpresslingen im Laufe dieser Arbeit eingestellt.

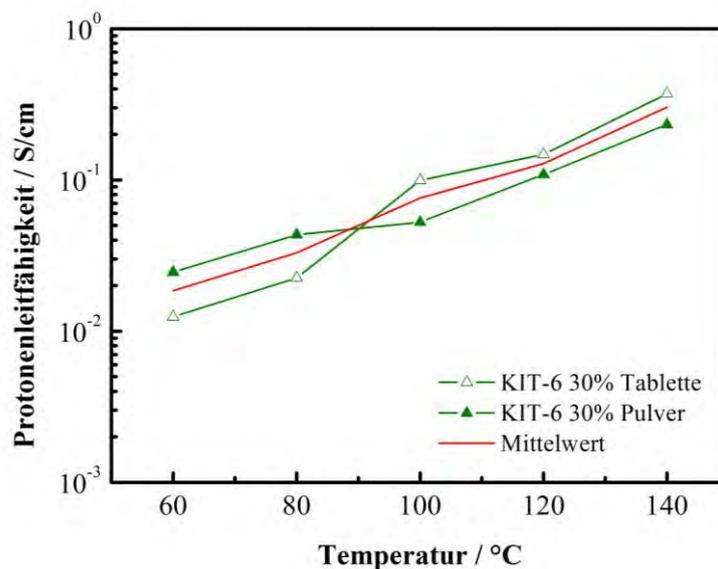


Abbildung 3.17: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit einer Tablette beziehungsweise einer kompaktierten Schüttung des KIT-6-Materials mit 30 % theoretischen Gehalten an MPMS bei 100 % relativer Feuchte.

Für ein co-kondensiertes Silika (KIT-6 30%) wird dieses im Folgenden kurz dargestellt (Abb. 3.17). Beide Versuchsaufbauten gaben den für die Probe zu erwartenden Verlauf der Messung sowohl hinsichtlich der mit der Temperatur steigenden Messwerte als auch der Dimension der erhaltenen Werte gut wieder. Die Abweichung der Messwerte voneinander kann dabei allerdings bis zu ca. 50 % betragen. Dies wird dadurch relativiert, dass sich die mit den beiden Methoden ermittelten Messwerte um einen Median zu bewegen scheinen, wobei die Pulverproben im unteren untersuchten Temperaturbereich 60 °C – 80 °C oberhalb und im oberen Temperaturbereich ab 100 °C unterhalb des Meridians liegen, während es sich für die pelletierte Probe genau andersherum verhält. Die Abweichung der Messungen vom Meridian betragen zwischen ungefähr 10 % und ca. 30 %.

2) Messungen mit Flachprobenträger und glatten Edelstahlelektroden mit Nadellöchern

Ein weiterer in dieser Arbeit verwendeter Versuchsaufbau besteht aus dem Flachprobenträger, in den anstelle der porösen zwei glatte Edelstahlelektroden eingesetzt wurden, im Folgenden als GEF bezeichnet.



Abbildung 3.18: Flachprobenträger mit glatten Edelstahlelektroden.

Der Vorteil dieses Versuchsaufbaus (Abb. 3.18) ist, dass für die Messungen nur eine geringe Probenmenge (ca. 10 mg) benötigt wird. Diese wird direkt auf einer der beiden Elektroden in einer dünnen und gleichmäßigen Schicht verteilt, und anschließend wird der Probenhalter zusammengesetzt. Aufgrund der sehr glatten definierten Elektroden ist dieser Versuchsaufbau auch gut geeignet um dünne plastische Proben, wie Polymer-Membranen, zu untersuchen. Der Probenhalter wird in die Messzelle eingesetzt und mittels eines Drehmomentschlüssels (30 cNm) kontaktiert.

Die Dicke der Probenschicht muss mittels einer Mikrometerschraube bestimmt werden. Dazu wird die Höhe des Elektrodensandwiches mit und ohne Proben gemessen. Die Bestimmung der Probendicke erfolgt zweckmäßigerweise nach der Messung, weil die

Probe beim Kontaktieren gestaucht wird und bei der Dickebestimmung die Elektroden leicht verrutschen können. Beim Verrutschen der Elektroden kann die homogene Probenschicht rissig werden. Dies führt dazu, dass die Probe nicht mehr gemessen werden kann.

Bei diesem Versuchsaufbau werden keine Kohlenstoffvliese verwendet, da Fasern des Vlieses die sehr dünnen Proben leicht durchstechen können und zu Kurzschlüssen führen würden. Die Verwendung von glatten Elektroden ohne Vlies liefert in der Regel höhere Werte für die Protonenleitfähigkeit als die Messung mit porösen Elektroden [ii].

Der primäre Nachteil dieses Versuchsaufbaus gegenüber dem mit porösen Elektroden ist, dass er sehr weit von den realen Einsatzbedingungen in einer Brennstoffzelle entfernt ist. Ein weiterer Nachteil gegenüber den Messungen in PES-Anordnung ist, dass das Aufbringen einer dünnen homogenen Probenschicht auf den Elektroden schwierig ist. Wenn eine ausreichende Menge an Probe zur Verfügung steht, können in PES-Anordnung, im Gegensatz zur GEF-Anordnung, sehr einfach Impedanzmessungen durchgeführt werden.

Aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Probenmenge wurden alle modifizierten PIZOFs in GEF-Anordnung untersucht. Da die meisten dieser Untersuchungen unter Wasserausschluss durchgeführt werden sollten, erfolgte die Präparation soweit wie möglich unter Schutzgas.

Die PIZOF-Proben wurden bei 60 °C für 24 h vorgetrocknet und anschließend dünn auf der unteren Elektrode aufgebracht. Der Probenhalter wurde zusammengesetzt und in ein Schlenkgefäß überführt. Die Probe wurde für 48 h bei 80 °C unter Vakuum in dem Schlenkgefäß getrocknet, um alle Restfeuchte aus der Probe zu entfernen. Das Schlenkgefäß wurde anschließend mit Schutzgas geflutet und in eine Glovebox überführt. In dieser wurde dann der Probenhalter in die Probenkammer überführt und die Messzelle montiert. Die Messung erfolgte dann, wie oben beschrieben, außerhalb der Glovebox.

[ii] Persönliche Mitteilung von Dr. M. S. Bazarjani bezüglich der von ihm durchgeführten vergleichenden Messungen.

3.2.2 Gassorption

Die Gasphasensorption ist eine Analysemethode um verschiedene oberflächen- und strukturbezogene Größen von festen Materialien, wie die spezifische Oberfläche oder den mittleren Porendurchmesser, zu bestimmen. Es wird die Sorption eines Gases bei konstanter Temperatur auf einem Substrat untersucht. Die Messungen können statisch volumetrisch, dynamisch volumetrisch und gravimetrisch erfolgen. Die meisten der kommerziellen Systeme arbeiten nach dem statisch volumetrischen Messprinzip, bei dem das zu sorbierende Gas aus einem Gefäß mit genau bekanntem Volumen, dem sogenannten Dosiervolumen (engl. manifold), in die Probenkammer expandiert wird und der Druckabfall gemessen wird. Die am häufigsten verwendeten Gase für diese Untersuchungen sind Stickstoff, Argon, Krypton, Kohlendioxid, Ammoniak und Wasserstoff [87, 186 - 191, 193, 194].

Die Adsorption ist ein Prozess, bei dem sich ein Stoff aus einer fluiden Phase an einer Festkörperoberfläche anlagert. Die Umkehrung dieses Vorgangs wird als Desorption bezeichnet. Der zu adsorbierende Stoff wird im adsorbierten Zustand Adsorbat und im nicht-adsorbierten Zustand Adsorptiv genannt. Das Substrat, an das adsorbiert wird, wird als Adsorbens bezeichnet (Abb. 3.19) [87].

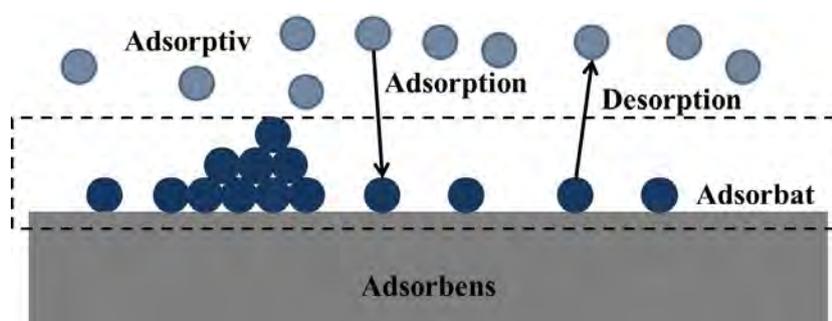


Abbildung 3.19: Nomenklatur der Komponenten einer Adsorption.

Bei der Sorption stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption ein. Dieses ist abhängig von der Sorptionstemperatur, dem Druck bei dem sorbiert wird, der Konzentration des Adsorptivs und der adsorbierten Menge.

Die erhaltenen Daten werden üblicherweise als Isothermen dargestellt. Dabei wird die adsorbierte Menge, üblicherweise das auf ein Gramm der Probe normierte Gasvolumen bei Standardbedingungen, gegen den Relativdruck (p/p_0) bei konstanter Temperatur aufgetragen. Der Druck p entspricht dabei dem Druck, der sich im dynamischen Gleichgewicht einstellt und p_0 ist der Sättigungsdampfdruck des Gases. Die so erhaltenen Isother-

men werden als empirische Modelle genutzt. Da sie aber oft die Überlagerung mehrerer Effekte darstellen, ist eine Aussage über zugrundeliegenden Einflussgrößen und Mechanismen schwierig. Die verschiedenen Modell-Isothermen sind meist kinetisch oder thermodynamisch abgeleitet und können unter Beachtung der bei der Ableitung getroffenen Annahmen und Randbedingungen zur Bestimmung der Zustandsgrößen benutzt werden [87, 190]. Die Randbedingungen für die verwendeten Isothermen-Modelle sind bei der jeweiligen Auswertemethode weiter unten näher beschrieben.

Es werden generell zwei Arten an Sorption unterschieden [87]:

Bei der Physisorption sind die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens relativ schwach (z.B. Van-der-Waals-Wechselwirkungen). Die Adsorptionsenergie, auch als Adsorptionswärme bezeichnet, liegt nur geringfügig über der Kondensationswärme des Fluides. Dadurch können sich leicht auf einer Monolage weitere Schichten anlagern, bis es zur Kondensation kommt [87, 187 - 190].

Bei der Chemisorption treten chemische Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens auf. Diese Wechselwirkungen führen zu einer Monolagenadsorption [87, 187 - 189].

Bei der Physisorption hat sich zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche eines Feststoffes das Berechnungsmodell nach Brunauer, Emmet und Teller (BET-Methode) [87, 190], bei dem eine sogenannte BET-Isotherme berechnet wird, als Methode durchgesetzt. Ausnahmen sind nicht poröse und stark mikroporöse Materialien, die eine monolagenartige Adsorption zeigen und sich meist besser mittels einer Langmuir-Isotherme beschreiben und auswerten lassen [87].

Die Bestimmung des mittleren Porendurchmessers und der Porenradienverteilung eines Feststoffes erfolgt bei der Physisorption klassisch mittels der Methode nach Barret–Joyner–Halenda (BJH-Methode) [191, 194], mittlerweile aber auch immer häufiger über Berechnungen mittels der Dichtefunktionaltheorie (DFT-Methode) insbesondere der nicht-lokalen Dichtefunktionaltheorie (engl. nonlocal density functional theory, NLDFT) [87, 186, 194].

3.2.2.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die spezifische Oberfläche, auch als totale Oberfläche bezeichnet, setzt sich aus zwei Einzelbeträgen zusammen, der externen Oberfläche und der inneren Oberfläche [87].

Die externe Oberfläche, auch als äußere Oberfläche bezeichnet, entspricht der geometrischen Oberfläche eines massiven Körpers. Die innere Oberfläche entsteht durch die Porosität des Körpers.

Die beiden am häufigsten verwendeten Methoden zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche sind die Langmuir-Auswertung bei Monolagenadsorption und die BET-Auswertung bei Multilagenadsorption [190]. Eine Methode um die BET-Auswertung auch auf Materialien anwenden zu können, die bei der Physisorption Monolagenadsorption zeigen, wurde von Rouquerol *et al.* 1994 beschrieben [193].

Langmuir-Auswertung

Das Adsorptionsverhalten von Fluiden bei Monolagenadsorption kann vereinfacht mittels der Langmuir-Isotherme (Gl. 3.14) beschrieben werden.

$$\frac{n_a}{n_m} = \Theta_i = \frac{K_i p_i}{1 + K_i p_i} \quad (\text{Gl. 3.14})$$

Dabei entspricht n_a der adsorbierten Stoffmenge und n_m der Stoffmenge, die zur Ausbildung einer Monolage benötigt wird. Θ_i ist der Bedeckungsgrad des Substrats und K_i die Gleichgewichtskonstante der Adsorption. Der Partialdruck des sorbierten Gas ist p_i .

Die Voraussetzungen für die Ableitung der Langmuir-Isotherme sind:

Eine konstante Anzahl an Adsorptionsplätzen, die energetisch homogen sind sowie eine konstante Stöchiometrie zwischen den adsorbierenden Molekülen und den Adsorptionsplätzen. Des Weiteren muss im Gleichgewicht ein gewisser Prozentsatz Θ der Adsorptionsplätze besetzt und ein gewisser Teil $(1 - \Theta)$ unbesetzt sein. Der Bedeckungsgrad Θ_i ist von Temperatur und Partialdruck des Adsorptivs abhängig. Außerdem muss gewährleistet sein, dass die Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen zu vernachlässigen sind [87, 187, 188].

BET-Auswertung

Die am häufigsten verwendete Isothermengleichung zur näherungsweisen Beschreibung von Mehrlagenphysisorption ist die BET-Isotherme (Gl. 3.15).

$$\frac{n_a}{n_m} = \frac{V_a}{V_m} = \frac{c \cdot p/p_0}{(1-p/p_0)(1+(c-1) \cdot p/p_0)} \quad (\text{Gl. 3.15})$$

Dabei stellt p den Gleichgewichtsdruck und p_0 den Sättigungsdampfdruck dar. V_a entspricht dem adsorbierten Gasvolumen und V_m entspricht dem adsorbierten Gasvolumen zur Ausbildung einer Monolage und c ist eine Konstante die die Interaktion zwischen Adsorbens und Adsorbat beschreibt.

Für die Ableitung der Funktion gelten die gleichen Randbedingungen wie auch für die Langmuir-Isotherme, allerdings müssen noch zusätzliche Bedingungen erfüllt sein: Das Auftreten von Mehrschichtadsorption muss erlaubt sein. Dabei ist die Adsorptionsenthalpie der ersten Schicht ungleich der Adsorptionsenthalpie der folgenden Lagen. Alle Lagen oberhalb der ersten müssen die gleiche Adsorptionsenthalpie besitzen. Sowohl Adsorption als auch Desorption dürfen nur an der jeweils äußersten Lage stattfinden. Die Adsorption von Teilchen in einer neuen Lage ist auch dann möglich, wenn die untere Lage noch nicht komplett ausgebildet ist [87, 188, 190].

Aufgrund der starken Vereinfachungen die bei der Ableitung der BET-Isotherme angenommen werden, wie etwa eine energetisch homogene Oberfläche, eine konstante Stöchiometrie zwischen adsorbierenden Molekülen und Adsorptionsplätzen oder das Fehlen von Interaktion zwischen den Adsorbatmolekülen, treten sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Relativdrücken starke Abweichungen zwischen der BET-Isotherme und der gemessenen Sorptionsisotherme auf. Die Übereinstimmung zwischen den Isothermen ist nur für einen sehr begrenzten Relativdruckbereich gegeben. Der Bereich, in dem die BET-Isotherme gültig ist, ist im sogenannten BET-Kriterium definiert.

Nach dem klassischen BET-Kriterium, das von Brunauer, Emmet und Teller im Jahre 1938 formuliert wurde [190], gibt die BET-Gleichung den Verlauf der gemessenen Isothermen in einem Bereich von $0,05 - 0,35 p/p_0$ hinreichend gut wieder.

Das 1974 von Evert *et al.* formulierte erweiterte BET-Kriterium [192] besagt, dass die BET-Isotherme die gemessene Isotherme nur im Bereich von $0,05$ bis $0,25 p/p_0$ in guter Näherung wiedergibt.

Nur die Messpunkte, die in dem vom BET-Kriterium definierten Bereich aufgenommen wurden, dürfen für die BET-Auswertung benutzt werden. In diesem Bereich ist die BET-Auswertung allerdings auf fast alle Materialien anwendbar, die die weiter oben beschriebenen Voraussetzungen erfüllen.

Die BET-Gleichung wird meist in ihrer sogenannten literarisierten Form verwendet (Gl. 3.16) [187]:

$$\frac{p/p_0}{V_a(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{p}{p_0} \quad (\text{Gl. 3.16})$$

Wird nun $(p/p_0) \cdot (V_a \cdot (1-p/p_0))^{-1}$ gegen den Relativdruck p/p_0 aufgetragen, so können aus dem Achsenabschnitt und der Steigung der BET-Isothermen das Volumen einer Monolage V_m und die c -Konstante ermittelt werden.

Mit dem aus der BET-Gleichung bestimmten Volumen der Monolage V_m kann, durch die Näherung des Adsorptivs als ideales Gas, die Monolagenkapazität n_m nach Gl. 3.17 berechnet werden.

$$n_m = \frac{p V_m}{R T} \quad (\text{Gl. 3.17})$$

Mit der Monolagenkapazität n_m , der Avogadro-Zahl N_A sowie dem Flächenbedarf eines adsorbierten Teilchens a_m und der Masse des Adsorbens m_s , kann die spezifische Oberfläche des Adsorbens a_s (Gl. 3.18) bestimmt werden [87, 187 - 190].

$$a_s = \frac{A_s}{m_s} = \frac{n_m a_m N_A}{m_s} \quad (\text{Gl. 3.18})$$

Das in der Formel für die BET-Isotherme (Gl. 3.16) verwendete c ist eine materialabhängige Konstante (Gl. 3.19), die beschreibt wie gut Adsorptiv und Adsorbens interagieren. Die c -Konstante ist eines der Kriterien, um zu bestimmen, ob die Auswertung der gemessenen Sorptionsisotherme mit der BET-Methode zulässig war. Sie stellt somit ein Maß für die Güte der BET-Auswertung dar.

$$c = \exp \left\{ \frac{E_0 - E_L}{R T} \right\} \quad (\text{Gl. 3.19})$$

Hierbei ist E_0 die Adsorptionsenergie eines Adsorbatteilchens auf dem Adsorbens und E_L die Adsorptionsenergie eines Adsorbatteilchens auf einer bereits adsorbierten Schicht. Bei T handelt es sich um die Temperatur bei der die Messung durchgeführt wird.

So lange c positiv ist, ist in erster Näherung die Größe von c irrelevant. Allerdings lässt eine positive c -Konstante alleine nicht die Schlussfolgerung zu, dass die BET-Methode zur Auswertung der Isothermen verwendet werden durfte. Dazu müssen außerdem die oben beschriebenen Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der BET-Methode gegeben sein [87].

Anhand der Werte die für die c -Konstante erhalten werden, können ungefähre Aussagen zur Interaktion von Adsorptiv, Adsorbat und Adsorbens gemacht werden.

Bei niedrigen c -Werten ($< \sim 50$) liegen sehr schwache Wechselwirkungen vor. Es tritt eine sogenannte Inselbildung auf, bei der sich keine durchgehende Monoschicht ausbildet, sondern Adsorption bevorzugt auf bereits vorhandenen Adsorbatteilchen stattfindet.

Bei großen c -Werten ($> \sim 200$) hingegen handelt es sich um starke Wechselwirkungen zwischen Probe und Adsorbat, sodass sich bevorzugt eine Monolage ausbildet, auf der dann weitere Fluidteilchen adsorbieren können [87].

Das BET-Modell ist nur für positive c -Wert definiert [87, 190]. Wenn bei Anwendung der bisher vorgestellten BET-Kriterien eine negative c -Konstante ermittelt wird, liegt entweder ein stark mikroporöses Material oder ein Fehler in der Messung vor [87, iii]. Auch für hoch funktionalisierte stark kohlenstoffhaltige Materialien wird häufig das Phänomen negativer c -Konstanten beobachtet [87, iv]. Um diese Materialien trotzdem mit dem BET-Modell auswerten zu können, wurde von Rouquerol *et al.* 1994 das sogenannte Rouquerol-Kriterium, das nachstehend an einem Beispiel beschrieben wird, entwickelt [87, 188, 193].

Bei mikroporösen Systemen tritt das Phänomen auf, dass die Poren bereits bei sehr geringen Relativdrücken (bis ca. 0,1) gefüllt sind. Dies bedeutet, dass nach dem klassischen und dem erweiterten BET-Kriterium, nur wenige Messpunkte für eine BET-Auswertung herangezogen werden dürfen. Bei der Methode nach Rouquerol *et al.* wird der Term $(n_a(1 - p/p_0))$, der durch umstellen der Formel 3.12 erhalten wird, gegen den

[iii] Persönliche Information von Dr. V. Hagen (Ruhr-Universität Bochum).

[iv] Mündliche Information der Firma Micromeritics.

Relativdruck aufgetragen; n_a ist die spezifische adsorbierte Stoffmenge bei Standardbedingungen. Durch diese Art der Auftragung wird eine Kurve mit einem Maximum erhalten (Abb. 3.20).

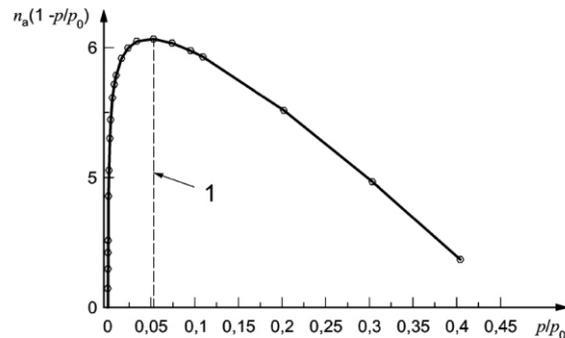


Abbildung 3.20: Rouquerol-Plot [188].

Alle Messpunkte, die einem Relativdruck zwischen 0 und dem Maximum der Kurve haben (siehe mit 1 bezeichnete gestrichelte Linie in Abb. 3.20), können nach Rouquerol für eine Auswertung mittels der BET-Methode verwendet werden. Diese Art der Bestimmung von Messpunkten, die für die Auswertung nach dem BET-Modell geeignet sind, wird als Rouquerol-Kriterium bezeichnet [188].

3.2.2.2 Klassifikation der Isothermen

Bei Sorptionsexperimenten können verschiedene Isothermenformen auftreten. Nach der Klassifikation der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) können die Isothermen in sechs verschiedene Typen eingeteilt werden (Abb. 3.21), die im Folgenden näher beschrieben werden sollen.

Die Typ I-Isotherme tritt bei klassischer Monolagenadsorption auf. Sie ist bei Physisorptionsexperimenten charakteristisch für mikroporöse Materialien mit einer großen internen und einer kleinen externen Oberfläche. Des Weiteren werden Typ I-Isothermen üblicherweise bei der Chemiesorption erhalten. Isothermen der Typen II und III sind bei Multilagenadsorption auf nichtporösem oder makroporösem Material zu beobachten. Der Unterschied zwischen diesen beiden Isothermen liegt in den Wechselwirkungen des Adsorbats begründet. Bei Isothermen des Typs III sind die Wechselwirkung der Adsorbatmoleküle untereinander größer, als zwischen den Adsorbatmolekülen und der Oberfläche, während es bei Typ II umgekehrt ist. Isothermen der Typen IV und V sind bei mesoporesen Materialien zu beobachten. Dabei entsprechen bei Typ V-Isothermen die Wechselwirkungen des Adsorbats denen, die auch bei einer Typ III-Isotherme beobachtet

werden. Bei Typ IV sind, wie auch bei Typ II, die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorptiv größer, als die Wechselwirkungen des Adsorptivs untereinander. Isothermen des Typ VI treten bei einer schrittweisen Adsorption auf einer nicht porösen Oberfläche auf. Prozesse dieser Art finden sich nur selten [87, 188 - 190].

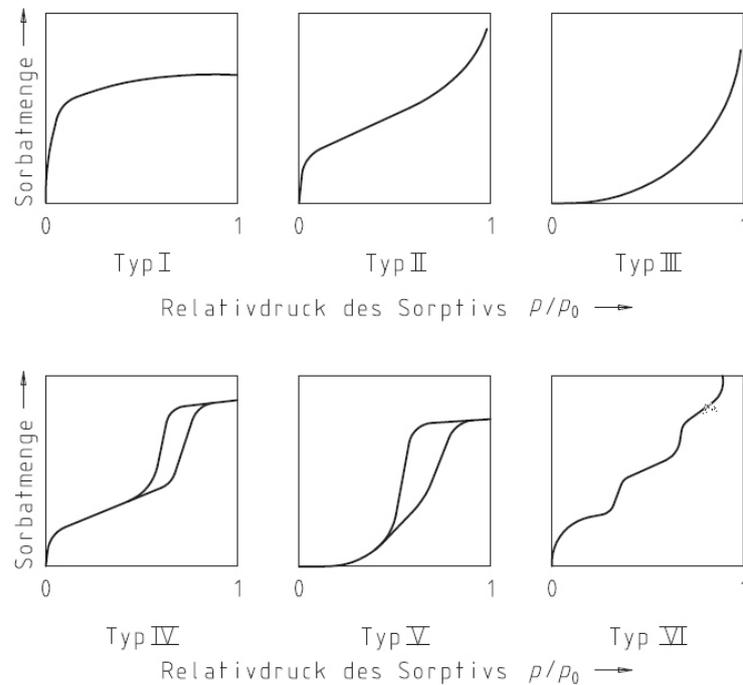


Abbildung 3.21: Typische Adsorptionsisothermen nach der IUPAC Klassifizierung [194].

Bei der Physisorption an porösen Materialien treten Hysterese zwischen Ad- und Desorptionsisotherme auf. Das Auftreten von Hysterese geht einher mit der sogenannten Kapillarkondensation (siehe Bestimmung des Porendurchmessers). Sie beschreibt, dass die Poren des Materials beim Erreichen eines bestimmten Relativdrucks mit Adsorbat gefüllt werden. Bei einer Hysterese ist die Adsorbatmenge nicht nur vom jeweiligen Relativdruck abhängig, sondern auch davon, ob dieser Zustand über Zugabe von Adsorptiv (Adsorption) oder die Entfernung von Adsorbat (Desorption) erreicht wird.

Die Ursachen für Hysterese sind vielfältig. Ausschlaggebend ist jedoch immer, dass die Kontaktflächen zwischen Gasphase und adsorbierter Phase während der Adsorption und der Desorption unterschiedlich sind. In der folgenden Abb. 3.22 ist die IUPAC-Klassifizierung für Hystereseformen bei Typ IV-Isothermen dargestellt. [87, 187 - 190, 194].

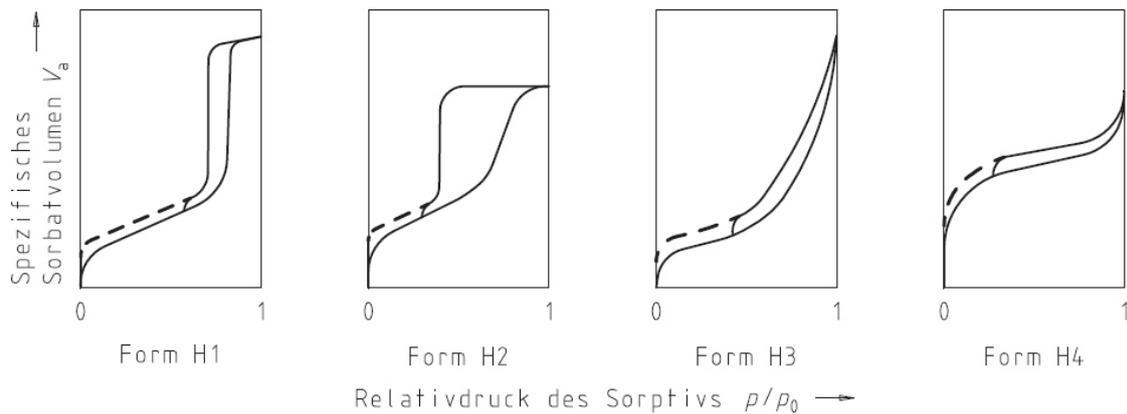


Abbildung 3.22: Typische Hystereseformen [194].

Die Hystereseformen H1 und H2 werden zylinderförmigen Poren und die Formen H3 und H4 schlitzartigen Poren zugeordnet. H1 ist charakteristisch für nahezu ideale zylindrische Poren mit einer kleinen Porenweitenverteilung, während die Form H2 bei irregulären „zylindrischen“ Poren und einer breiten Porenweitenverteilung auftritt. Bei diesen irregulären „zylindrischen“ Poren kann es sich um sogenannte „*Ink-Bottel*“ – Poren oder Engstellen innerhalb eines verbundenen Porensystems (*Necks*) handeln. Ebenso führt ein sehr hohes interpartikuläres Volumen zu einer Typ H2-Hysterese. Typ H4 entspricht ungefähr idealen Schlitzporen mit einem hohen Anteil an Mikroporen, während die sonstigen Arten von irregulären Schlitzporen zu einer H3-Isotherme führen [87, 194].

3.2.2.3 Bestimmung des Porendurchmessers

Während die totale Oberfläche durch die BET-Methode bestimmt werden kann, wird die Verteilung der Oberfläche auf Poren verschiedener Größe (Porosität), die Radien dieser Poren und ihr Volumen mittels der Methode von Barrett, Joyner und Halenda (BJH-Methode) oder über Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie bestimmt [87, 191, 194].

Die BJH-Methode basiert auf der Annahme, dass die Poren beim Sättigungsdampfdruck mit Adsorbat gefüllt sind und mit sinkendem Relativdruck schrittweise wieder geleert werden. Zur Vereinfachung wird bei dieser Methode davon ausgegangen, dass alle Poren zylindrisch sind. Die Menge des bei jedem Schritt freiwerdenden Adsorptivs entspricht dem Volumen der Poren, die bei der jeweiligen Druckveränderung zunehmend geleert werden. Dabei bleibt an den Porenwänden ein dünner Adsorbatfilm zurück. Der Durchmesser der Poren kann, wie in Gl. 3.20 beschrieben, dann unter Berück-

sichtigung des Kelvinradius (Gl. 3.21) und der Dicke des zurückbleibenden Adsorbatfilms (Gl. 3.22), bestimmt werden [87].

$$d_p = 2r_p = r_k + t_D \quad (\text{Gl. 3.20})$$

Hierbei entspricht d_p dem Durchmesser und r_p dem Radius der Pore, r_k dem Kelvinradius und t_D der Schichtdicke der Adsorbatschicht. Der Kelvinradius kann über die Kelvingleichung (Gl. 3.21) bestimmt werden.

$$r_k = -\frac{2}{\ln(p/p_0)} \cdot \frac{V_{\text{Mol}} \sigma_O}{R T} \quad (\text{Gl. 3.21})$$

Dabei entspricht σ_O der Oberflächenspannung und V_{Mol} dem molaren Volumen des Fluides. Für Stickstoff sind dies 8,85 ergs/cm² bei -196 °C und 34,7 cm³/mol [87, 191, 195].

Die Schichtdicke t_D muss für das jeweilige Adsorbat empirisch abgeschätzt werden. Die entsprechenden Werte beziehungsweise Gleichungen sind heutzutage in den Auswerteroutinen der Sorptionsgeräte enthalten. Bei der Verwendung von Stickstoff wird in der Regel folgende empirische Formel (Gl. 3.22) verwendet, um t_D zu beschreiben. Sie wurde 1966 von de Boer *et al.* veröffentlicht [196].

$$t_D = 0,1 \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - 0,4343 \ln(p/p_0)}} \quad [\text{\AA}] \quad (\text{Gl. 3.22})$$

Unter Zuhilfenahme des differentiellen adsorbierten Volumens ΔV_a und der Oberfläche der zylindrischen Poren S sowie der Dicke der differentiellen Fluidschicht Δt , können das differentielle Kelvin-Volumen ΔV_k (Gl. 3.23), das differentielle spezifische Volumen ΔV_p (Gl. 3.24) und die differentielle spezifische Oberfläche ΔS_p (Gl. 3.25) der Poren berechnet werden.

$$\Delta V_k = \Delta V_a - S \Delta t \quad (\text{Gl. 3.23})$$

$$\Delta V_p = \Delta V_k \left(\frac{r_p}{r_k} \right) \quad (\text{Gl. 3.24})$$

$$\Delta S_p = \frac{2 \Delta V_p}{r_p} \quad (\text{Gl. 3.25})$$

Der mittlere Porendurchmesser ergibt sich aus den Summen von ΔV_p und ΔS_p (Gl. 3.26).

$$\bar{d}_p = 4 \frac{\sum \Delta V_p}{\sum \Delta S_p} \quad (\text{Gl. 3.26})$$

Der am häufigsten auftretende Porenradius entspricht dem Maximum der differentiellen Porenvolumenverteilungskurve respektive der differentiellen Porenoberflächenverteilungskurve. Für die Verteilungskurven wird $\Delta V_p/\Delta d_p$ bzw. $\Delta S_p/\Delta d_p$ gegen den Porendurchmesser aufgetragen. Die Verteilungskurven, und damit sowohl der häufigste, als auch der mittlere Porendurchmesser, sind nach IUPAC, abhängig von der Form der Poren und der Form der Hysterese (Abb. 3.22), entweder aus der Desorptionsisotherme, aus der Adsorptionsisotherme oder auch aus beiden Isothermen zu bestimmen (Abb. 3.20) [87,194].

Die BJH-Methode kann für die Beschreibung von Mesoporen verwendet werden. Sie ist besonders gut geeignet, um Poren mit einem Durchmesser von 3 nm bis 20 nm zu beschreiben. Für Porendurchmesser zwischen 20 nm und 50 nm ist die Methode theoretisch ebenfalls geeignet, wobei die Genauigkeit mit steigendem Porendurchmesser abnimmt. Die praktische Grenze für die Anwendbarkeit der BJH-Methode hängt vom jeweiligen Messgerät ab. Entscheidend ist, wie genau der bei steigendem Porendurchmesser kleiner werdende Unterschied zwischen p und p_0 bestimmt werden kann.

Für die Beschreibung von Makroporen ist die BJH-Methode nicht geeignet, da der messbare Unterschied zwischen p und p_0 bei der Gassorption sehr gering ist und daher technisch nicht genau bestimmt werden kann. Für Untersuchungen an Makroporen müssen andere Messmethoden, insbesondere die Quecksilberporosimetrie, verwendet werden.

Zur Beschreibung von Mikroporen ist die BJH-Methode ebenfalls nicht geeignet, da es bei kleinen Poren zur Bildung von Mikrofluiden kommt. Bei Mikrofluiden ist das molare Volumen des Fluides nicht bestimmbar, da die Dichte des Fluides, bedingt durch die engen Poren, nicht konstant ist [87, 191, 194].

Aufgrund der inhomogenen Fluiddichte ist es für Auswertungen im Mikroporenbereich nötig, den mittleren Porenradius und die Porenradienverteilung mittels DFT-Berechnungen zu ermitteln [87, 191, 194]. Bei dieser auf quantenchemischen Berechnungen basierenden Auswertemethode wird an die gemessene Isotherme eine Schar theoretisch berechneter Referenz-Isothermen (Kernel) angepasst. Die Güte der für das zu untersuchende Material erhaltenen Werte ist stark von der Wahl des Kernels abhängig. Die Wahl eines geeigneten Kernels stellt das zentrale Problem bei dieser Art der Auswertung dar. Die verschiedenen Kernels unterscheiden sich stark hinsichtlich der Art und der Oberflächenbeschaffenheit des Adsorbens, der angenommenen Porengeometrie, des verwendeten Adsorbtiivs, der Adsorptionstemperatur und teilweise des erwarteten Porendurchmessers. Die bisher verfügbaren Kernel decken die meisten möglichen Messbedingungen, aber nur einen kleinen Teil aller möglichen Materialien, ab. Daraus folgt, dass für manche, insbesondere neue Materialien, keine geeigneten Kernel existieren. Ein weiteres Problem für die Wahl eines geeigneten Kernels kann dadurch entstehen, dass die benötigten Parameter, z.B. die Oberflächenbeschaffenheit, für das zu untersuchende Material nicht bekannt sind. Daraus ergibt sich, dass die Anwendbarkeit der DFT-Methode nicht immer gegeben ist.

Wenn für das zu untersuchende Material kein spezialisierter Kernel vorhanden ist, jedoch ausreichend genaue Informationen über das zu untersuchende Material bekannt sind, ist es häufig möglich, das Material über einen anderen Kernel näherungsweise zu beschreiben.

Wenn allerdings ein geeigneter Kernel existiert, ist die DFT-Auswertung immer genauer als eine Auswertung mittels der BJH-Methode und ist auch sehr gut zur Untersuchung von Mesoporen geeignet [87, 194].

Obwohl die DFT-Methode die BJH-Methode langsam verdrängt, sind in sehr vielen Veröffentlichungen noch die mittels BJH-Methode bestimmten Werte zu finden. Die mittels BJH- und DFT-Methode bestimmten Werte können sich um bis zu 25 % unterscheiden [87]. Da in den meisten der in diesen Arbeiten verwendeten Literaturstellen die BJH-Methode verwendet wurde, wird diese auch primär zu Beschreibung der in dieser Arbeit hergestellten Materialien verwendet, um eine möglichst gute Vergleichbarkeit mit der Literatur zu erhalten.

3.2.2.4 Messbedingungen

Aller für die Messungen verwendeten Systeme arbeiten nach dem statisch volumetrischen Messprinzip. Für die Messungen an den untersuchten Silika-Materialien wurden die kommerziellen Systeme BELSORP-mini und BELSORP-max der Firma BEL sowie die Systeme TriStarII und ASAP2020 der Firma MicroMeritics, mit Stickstoff als Messgas bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs von -196 °C , verwendet.

Die Adsorptionsversuche an den untersuchten PIZOFs wurden mittels eines Autosorb 1 der Firma Quantachrome, üblicherweise mit Argon als Adsorptiv bei -186 °C durchgeführt. Die Materialien PIZOF-5 und PIZOF-10 wurden zusätzlich mit Stickstoff bei -196 °C untersucht.

Alle Messungen erfolgten üblicherweise im Bereich zwischen $0,05 - 0,95\text{ p/p}_0$. Vor der Messung der Silika erfolgt zunächst eine Entgasung bei 80 °C für 1 h im Vakuum, um eine explosionsartige Desorption aus den Poren der Silika (engl. Steaming) zu vermeiden. Steaming kann zu einer Zerstörung der Porenstruktur und damit einer Verfälschung der Messwerte führen. Anschließend erfolgte die Aktivierung für 24 h bei 150 °C im Vakuum. Die Aktivierung der PIZOFs erfolgte bei 80 °C für 5 Tage im Hochvakuum. Für die Messungen wurden zwischen 30 mg und 150 mg der jeweiligen Probe verwendet. Typischerweise wurden die Messungen mit 50 mg Probe durchgeführt.

3.2.2.5 Auswertung

Die Auswertungen der Proben, die an Geräten der Firma BEL gemessen wurden, erfolgte mithilfe der Software BELMaster Version 5.3 der Firma BEL. Die für die BET-Auswertung verwendeten Messwerte wurden mittels des erweiterten BET-Kriteriums ausgewählt. Die Porengröße wurde mittels der BJH-Methode aus der Adsorptions- und der Desorptionsisotherme bestimmt.

Für die Auswertung, der an den Geräten der Firma MicroMeritics gemessen Proben, wurde die Software MicroActive Version 3.00 verwendet. Die Auswahl der Messwerte für die BET-Auswertung erfolgte mittels des Rouquerol-Kriteriums. Die Porengröße wurde sowohl mittels der BJH-Methode aus der Adsorptions- und der Desorptionsisotherme als auch mittels DFT-Berechnungen bestimmt. Für die DFT-Auswertung wurde der Kernel „oxidisches Material, zylindrische Poren, Stickstoff, 77 K, Adsorption“ der MicroActive Software verwendet. Bezüglich der Messbedingungen und der erwarteten Porengeometrie passt dieser Kernel sehr gut zu den untersuchten Silika. Er ist auch für die erwarteten Porendurchmesser (Mesoporen und Mikroporen) gut geeignet. Bezüglich des Materials ist

er sehr allgemein gehalten. Er ist für alle Arten von oxidischen Materialien geeignet, sodass hier die Übereinstimmung nicht optimal ist. Es stand aber kein für Silika-Materialien optimierter Kernel zur Verfügung.

Die Auswertung der PIZOFs erfolgte mit der Autosorb1 Software Version 1.55 der Firma Quantachrome. Die BET-Auswertung erfolgte unter Verwendung des Rouquerol-Kriteriums. Für die Bestimmung des Porenradius wurde der Kernel „Ar at 87 K_zeolites/silica (cylindr. Pore, NLDFT ads. Branch model)“ aus der Software verwendet. Dieser Kernel beschreibt die Messbedingen, Porengeometrie sowie den erwarteten Porenradienbereich (Mikroporen) sehr gut. Allerdings ist der Kernel für Silika-Materialien optimiert und nicht für MOFs. Von allen in der Autosorb1 Software zur Verfügung stehenden Kernel zeigt dieser aber die beste Übereinstimmung mit den untersuchten Materialien und ist für die Beschreibung der MOFs geeignet [v].

3.2.3 Wasserversorption

Die Wasserversorption ist eine Methode, um die Wasseraufnahme und die Fähigkeit der Wasserspeicherung (Wasserrückhalt) eines Materials zu untersuchen. Sie erlaubt außerdem vergleichende Aussagen zur Hydrophobie oder Hydrophilie der untersuchten Materialien.

Die Wasserversorption kann sowohl gravimetrisch als auch volumetrisch durchgeführt werden. Bei der volumetrischen Bestimmungsmethode werden prinzipiell die gleichen Verfahren und Gesetzmäßigkeiten wie bei der Gasphasenadsorption (siehe Kap. 3.2.2) verwendet, und das adsorbierte Volumen wird in Relation zum Relativdruck (p/p_0) gemessen. Der einzige methodische Unterschied ist, dass anstelle eines Gases Wasserdampf als Adsorptiv verwendet wird. Daher muss gerätetechnisch sichergestellt werden, dass das Adsorptiv nicht im Messgerät kondensiert und die Messergebnisse beeinflusst [195].

Bei dem für die Messungen verwendeten HYDROSORB-1000 der Firma Quantachrome handelt es sich um ein Gerät, welches nach dem statisch volumetrischen Messprinzip arbeitet. Es besitzt ein beheizbares Volumensystem, welches bei 100 °C arbeitet, so dass zum einen im Verdampfer ausreichend Wasserdampf für die Adsorption zur Verfügung steht und zum anderen Kondensation im Dosiervolumen, den Ventilen und

[v] Mündliche Information von Jann Lippke bezüglich einer persönlichen Diskussion mit Dr. Matthias Thommes (Firma Quantachrome).

3. Experimentelles

Leitungen verhindert wird. Die Sorption kann bei Messzellentemperaturen zwischen 10 °C und 75 °C durchgeführt werden. Ein Fließschema des Versuchsaufbaus ist in Abb. 3.23 dargestellt.

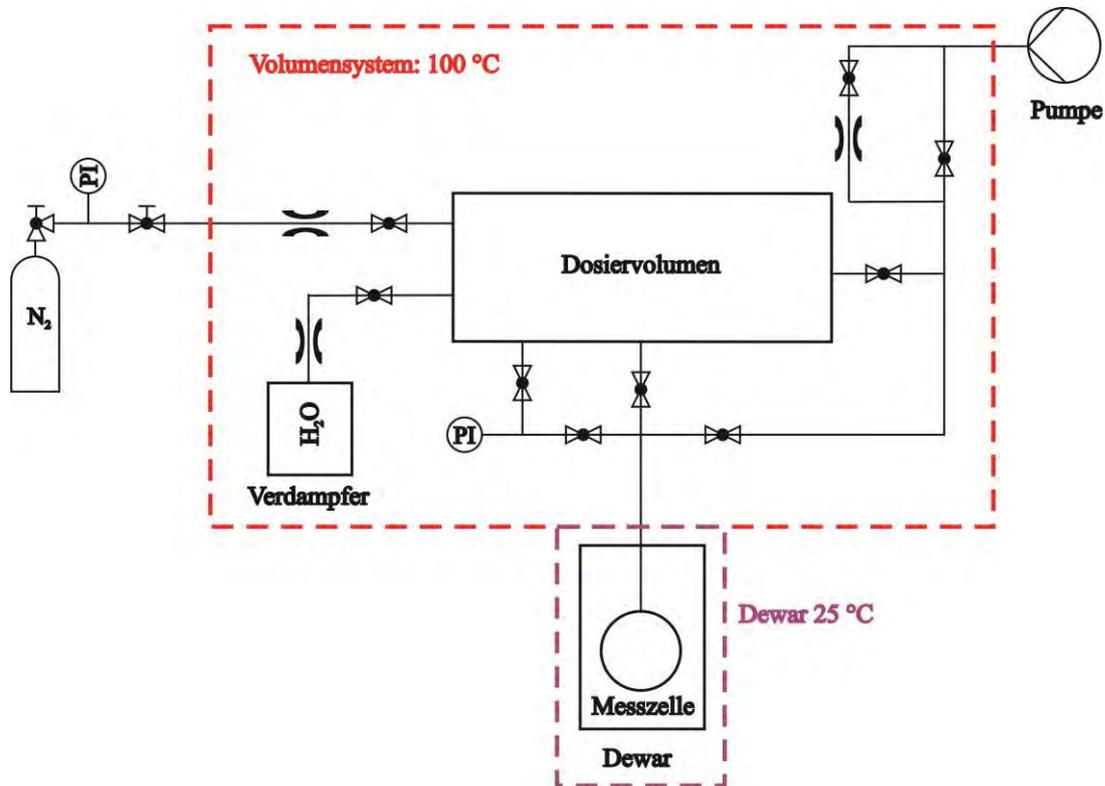


Abbildung 3.23: Fließschema des für die Wassersorption versendeten Gerätes HYDROSORB-1000 der Firma Quantachrome. Die beiden Zonen konstant gehaltener Temperatur sind farblich hervorgehoben.

3.2.3.1 Bestimmung des adsorbierten Volumens

Bei der volumetrischen Wassersorption lässt sich die Dampf-Molmenge η , die aus einem Dosiervolumen (Manifold) in eine leere Messzelle, die teilweise in einen Dewar eingetaucht ist, transferiert wird mit Gl. 3.27 darstellen. Das Volumen V_M und die Temperatur T_M des Manifolds müssen dazu bekannt sein [195].

$$\eta = \eta_c + \eta_w \quad (\text{Gl. 3.27})$$

Dabei entspricht η_c der Molmenge, die sich im kalten Bereich der Messzelle befindet, und η_w der Molmenge, die sich im beheizten Teil der Messzelle befindet.

Unter der Annahme, dass es sich um ein ideales Gas handelt, ergibt sich aus Gl. 3.27:

$$\eta = \frac{\Delta p_M V_M}{R T_M} = \frac{\Delta p_c V_c}{R T_c} + \frac{\Delta p_w V_w}{R T_w} \quad (\text{Gl. 3.28})$$

Hierbei ist Δp_M die Änderung des Druckes im Manifold. Da die Änderungen des Druckes im kalten und warmen Bereich der Messzelle gleich sind ($\Delta p_w = \Delta p_c = \Delta p$), kann Gl. 3.28 wie folgt dargestellt werden:

$$\frac{\Delta p_M V_M}{R T_M} = \frac{\Delta p}{R} \left(\frac{V_c}{T_c} + \frac{V_w}{T_w} \right) \quad (\text{Gl. 3.29})$$

Im realen Fall ist keine scharfe Trennung zwischen der warmen und der kalten Zone der Messzelle vorhanden, sondern es handelt sich um einen kontinuierlichen Übergang. Daher muss ein sogenannter Nichtidealitätsfaktor α eingeführt werden. Eine Möglichkeit der Bestimmung von α ist in Gl. 3.30 dargestellt [197].

$$\alpha = \frac{\frac{1}{z} - 1}{p_0} \quad (\text{Gl. 3.30})$$

Dieser wird mittels des Kompressibilitätsfaktors z (Gl. 3.31) bestimmt.

$$z = \frac{p V_{\text{Mol}}}{n R T} \quad (\text{Gl. 3.31})$$

Durch Einführen von α in Gl. 3.29 ergibt sich dann Gl. 3.32. Von der Firma Quantachrome wird α für Wasser bei den Gerätespezifikationen des HYDROSORB-1000 mit $3 \cdot 10^{-5}$ mmHg angegeben [195].

$$\frac{\Delta p_M V_M}{R T_M} = \frac{\Delta p}{R} \left(\frac{V_c (1 + \alpha p)}{T_c} + \frac{V_w}{T_w} \right) \quad (\text{Gl. 3.32})$$

Wenn nun keine leere Messzelle, sondern eine Probe untersucht werden soll, muss das Volumen der Probe, in der Regel beschrieben durch die Masse der Probe m_s und ihrer Dichte ρ_s , vom Volumen der Messzelle abgezogen werden:

$$\frac{\Delta p_M V_M}{R T_M} = \frac{\Delta p}{R} \left(\frac{(V_c - m_s \rho_s^{-1})(1 + \alpha p)}{T_c} + \frac{V_w}{T_w} \right) \quad (\text{Gl. 3.33})$$

Wird Gl. 3.32 für eine bestimmte Anzahl an Mol η_A gelöst, um innerhalb der Zelle einen bestimmten Druck zu erreichen, ergibt sich Gl. 3.34.

Soll innerhalb der Messzelle der gleiche Druck wie in Gl. 3.34 erreicht werden, wenn sich eine Probe, die allerdings nicht adsorbiert, innerhalb der Zelle befindet, ergibt sich

Gl. 3.35. Dabei entspricht η_B der Menge an Molen, die benötigt wird, um diesen Druck zu erreichen.

$$\eta_A = \frac{\Delta p}{R} \left(\frac{V_c (1 + \alpha p)}{T_c} + \frac{V_w}{T_w} \right) \quad (\text{Gl. 3.34})$$

$$\eta_B = \frac{\Delta p}{R} \left(\frac{(V_c - m_s \rho_s^{-1})(1 + \alpha p)}{T_c} + \frac{V_w}{T_w} \right) \quad (\text{Gl. 3.35})$$

Werden die beiden Gleichungen voneinander subtrahiert, ergibt sich:

$$\eta_B = \eta_A - \frac{\Delta p}{R} \frac{(m_s \rho_s^{-1})(1 + \alpha p)}{T_c} \quad (\text{Gl. 3.36})$$

Wenn Gl. 3.36 auf die korrespondierenden Volumina unter Standardbedingungen bezogen wird, ergibt sich:

$$V_B = V_A - \frac{\Delta p m_s \rho_s^{-1} (1 + \alpha p)}{760} \frac{273,15}{77,4} \quad (\text{Gl. 3.37})$$

Gl. 3.37 beschreibt die Wassermenge die sich ohne Adsorption an der Probe für die jeweiligen Drücke innerhalb der Messzelle befinden würde.

Um das adsorbierte Volumen einer Probe bestimmen zu können, müssen zuerst für die leeren Messzellen Kalibrierungsisothermen erstellt werden. Es ist notwendig diese Kalibrierung für jede Adsorptionstemperatur separat durchzuführen. Für die Kalibrierung werden mit der leeren Messzelle 25 standardisierte Messpunkte aufgenommen und in der Messsoftware gespeichert.

Vor der Messung wird für die Probe unter Verwendung der Kalibrierung für die verwendete Messzelle Gl. 3.37 gelöst. Diese so bestimmten Volumina V_B werden von den während der Messung dosierten Volumina (V_{Gas}) (Gl. 3.38), bezogen auf Standardbedingungen innerhalb des Dosiervolumens (V_{Dos}) und unter Berücksichtigung der Druck- (Δp) und Temperaturveränderung (ΔT), abgezogen. Daraus ergibt sich für jeden gemessenen Druckpunkt die Menge an adsorbiertem Wasser (V_{Ads}) (Gl. 3.39).

$$V_{\text{Gas}} = V_{\text{Dos}} \frac{\Delta p}{\Delta T} \frac{273,15}{760} \quad (\text{Gl. 3.38})$$

$$V_{\text{Ads}} = V_{\text{Gas}} - V_{\text{B}} \quad (\text{Gl. 3.39})$$

Diese Berechnungen sind in der Messsoftware implementiert. Die aus der Auftragung der adsorbierten Menge an Wasserdampf gegen den Relativdruck erhaltenen Wasserdampfsorptionsisothermen sind mit den mittels Gassorption bestimmten Isothermen, beispielsweise von Argon, vergleichbar [195, 198].

3.2.3.2 Bestimmung der Dichte

Da für die Dichte der verschiedenen untersuchten Materialien in der Regel keine Literaturwerte vorliegen, wurde diese für die Silika mittels der Totvolumenmessungen der Gasphasenadsorption nach Gl. 3.40 abgeschätzt.

Das Totvolumen ist das Volumen einer Messzelle, das während einer Messung nicht von einer Probe eingenommen wird.

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_{\text{leer}} - V_{\text{tot}}} \quad (\text{Gl. 3.40})$$

Hierbei ist V_{leer} das Volumen der leeren Messzelle und V_{tot} das Totvolumen der Messzelle vor der Messung der Adsorptionsisotherme.

Für die untersuchten PIZOFs wurde die Dichte der Probe (ρ_s) aus kristallographischen Daten berechnet. Die Dichte von kristallinen Materialien kann mittels der sogenannten Röntgendichte, auch kristallographische Dichte (ρ_K) genannt, beschrieben werden (Gl. 3.41) [199].

$$\rho_s = \rho_K = \frac{M_{\text{EZ}}}{a_0^3 N_A} \quad (\text{Gl. 3.41})$$

Dabei entspricht M_{EZ} der Masse der Elementarzelle, a_0 ist die kristallographisch bestimmte Gitterkonstante, somit entspricht a_0^3 dem Volumen der Elementarzelle, und bei N_A handelt es sich um die Avogadro-Konstante.

3.2.3.3 Auswertung der erhaltenen Wasserisothermen

Bei der Auswertung von Wasserisothermen ist zu berücksichtigen, dass die Menge an adsorbiertem Wasser von verschiedenen Faktoren abhängig ist. Dies sind die Affinität der Oberfläche zu Wasser, die Adsorptionstemperatur, die Konzentration an Wasserdampf und die zugängliche Probenoberfläche [195].

Im Unterschied zur Physisorption von Gasen (siehe Kap. 3.1.2) beruht die Affinität von Adsorbat und Adsorbens bei der Wassersorption nicht nur auf schwachen Wechselwirkungen, sondern auch auf starken elektrostatische Wechselwirkungen, insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen. Die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen hängt von den chemischen Eigenschaften der Probenoberfläche ab. Besonders Sauerstoffgruppen und insbesondere Hydroxylgruppen sorgen für eine hohe Affinität. Außerdem können verschiedene Materialien mit dem verwendeten Wasserdampf reagieren und Hydroxide oder Hydrate bilden. Auch ist zu berücksichtigen, dass die untersuchten Materialien möglicherweise Wasser nicht nur adsorbiert, sondern auch absorbiert [195].

Die Temperatur, bei der die Isothermen gemessen werden, hat einen starken Einfluss auf die Menge an aufgenommenem Wasser. Während der Physisorption stellt sich für jeden gemessenen Relativdruck ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption ein. Eine Erhöhung der Sorptionstemperatur verringert die Menge an Wasserdampf, die zur Gleichgewichtseinstellung benötigt wird. Wenn eine Probe nicht nur physisorbiert, sondern auch mit Wasser reagiert, kann eine Erhöhung der Sorptionstemperatur auch zu einer erhöhten Wasseraufnahme führen. Dies ist dann der Fall, wenn durch die Erhöhung der Temperatur die Aktivierungsenergie für die Reaktion überschritten wird [195].

Die Konzentration an Wasserdampf in der Gasphase, die während der Messung kontinuierlich erhöht wird (Erhöhung des Relativdrucks), hat einen starken Einfluss auf die von der Probe aufgenommene Wassermenge. Bei unpolaren oder hydrophoben Proben ist die aufgenommene Wassermenge für kleine Relativdrücke sehr gering. Bei einer Erhöhung des Relativdruckes wirken diese geringen Wassermengen, aufgrund sich ausbildender Wasserstoffbrückenbindungen zwischen adsorbiertem Wasser und Wassermolekülen in der Gasphase, aber als Promotor für die Aufnahme von weiterem Wasser [195]. Dieser Effekt führt dazu, dass probenabhängig relativ hohe Wasseraufnahmen gemessen werden können, je weiter sich der Relativdruck dem Sättigungsdampfdruck nähert. Allerdings wird sich aufgrund der hydrophoben Eigenschaften der Probe nie eine adsorbierte Monolage ausbilden, sondern es wird primär Inselbildung auftreten (siehe Kapitel 3.2.2), bei der weitere Wassermoleküle bevorzugt auf bereits adsorbierten Wassermolekülen adsorbiert

werden. Isothermen, die dieses Verhalten beschreiben, können als Typ III bzw. Typ V klassifiziert werden (siehe Abb. 3.20), abhängig davon ob es sich bei der Probe um einen nicht porösen oder einen mesoporösen Feststoff handelt.

Hydrophile Proben, deren Oberfläche stärker mit Wasser wechselwirken, besitzen bereits bei niedrigen bis mittleren relativen Drücken eine hohe Wasseraufnahme und erreichen bei einem bestimmten Druck eine theoretische Monolagenbedeckung. Bei einer Erhöhung des Relativdruckes erhöht sich, wie oben beschrieben, auch die Menge an aufgenommenem Wasser, sodass Multilagenadsorption einsetzt. Bei hydrophilen Proben sind die Wechselwirkungen zwischen Probe und Wasser allerdings stärker als bei hydrophoben, sodass in der Regel die Monolage zuerst ausgebildet wird, bevor Multilagenadsorption einsetzt und die aufgenommene Wassermenge gegenüber den hydrophoben Proben deutlich erhöht ist. Dies führt im Fall von nicht porösen Materialien zu einer Typ II und für mesoporöse Materialien zu einer Typ IV-Isotherme (siehe Abb. 3.20) [195].

Typ II- und Typ V-Isothermen könnten theoretisch mittels der BET-Gleichung beschrieben werden. Die Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat sind bei der Wassersorption aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen allerdings meist deutlich stärker und insbesondere spezifischer als in der BET-Theorie vorgesehen; welche von schwachen unspezifischen elektrostatischen Wechselwirkungen, wie Van der Waals Wechselwirkungen, mit Adsorptionsenthalpien von 4 – 40 kJ/mol [87] ausgeht. Aus diesem Grund kann die Anwendbarkeit der BET-Gleichung für Wassersorptionsisothermen angezweifelt werden [198, 200]. Daher wurde in dieser Arbeit darauf verzichtet, Wasserisothermen mittels des BET-Modells auszuwerten.

Stark hydrophile mikroporöse Materialien nehmen den Großteil des adsorbierten Wassers im sehr niedrigen Relativdruckbereich auf und bilden dort eine Monolage aus. Bei Materialien mit kleinen Mikroporen kann, trotz des kleinen kinetischen Radius des Wassers von 0,26 nm [201] beziehungsweise 0,27 nm [198], die Ausbildung von Multilagenadsorption aufgrund schlechter Zugänglichkeit der kleinen Poren für weiteren Wasserdampf gehindert sein. Dies führt dazu, dass diese Isothermen dann schnell ein limitierendes Plateau erreichen und eine Typ I-Isotherme erhalten wird (siehe Abb. 3.21) [195].

Wie der Literatur zu entnehmen ist [195], wirken adsorbierte Wassermoleküle als Promotoren für die Adsorption von weiteren Wassermolekülen. Aus diesem Grund werden Wasserisothermen probenabhängig nur bis zu einem Bereich zwischen 0,90 und 0,94 p/p_0 gemessen. Bei einer weiteren Annäherung an den Sättigungsdampfdruck setzt

Kondensation ein, und es bildet sich flüssiges Wasser innerhalb der Messzelle. Im Extremfall kann die gesamte Messzelle geflutet werden.

Aufgrund dieser Faktoren werden bei den erhaltenen Wasserisothermen nur zwei Punkte zur Beschreibung der untersuchten Proben herangezogen.

Der erste Punkt ist die Menge an aufgenommenem Wasser. Dazu wird bei allen Isothermen die Menge an Wasser, die bis zu einem bestimmten Relativdruck adsorbiert wurde, verglichen. Dies ist ein Relativdruck von $0,94 p/p_0$ bei dem alle vorhandene Mesoporen gefüllt sein sollten, ohne dass bereits externe Kondensation eingesetzt hat.

Der zweite Punkt ist der Startpunkt (engl. Onset) der Adsorption und die Form der bei den Messungen erhaltenen Hysterese. Die erhaltenen Formen ähneln den in Abb. 3.22 dargestellten Hysteresen, allerdings ist deren physikalische Grundlage bei der Wassersorption nicht primär die Form der Poren, sondern maßgeblich die Stärke der Wasser-Proben-Wechselwirkung [195].

Je hydrophiler die untersuchte Probe ist, umso kleiner der Relativdruck des Onsets. Auch die Form und Weite der erhaltenen Hysterese ist abhängig von der Hydrophilie bzw. Hydrophobie der Probe. Je hydrophober die Probe ist, desto schmaler ist die erhaltene Hysterese, da aufgenommenes Wasser sehr schnell wieder desorbiert wird. Aufgrund der stärkeren Wechselwirkung zwischen Wasser und Probe bei steigender Hydrophilie ist die Desorption behindert und es findet eine Verbreiterung der Hysterese statt. Diese Wechselwirkungen können so stark sein, dass mittels einer Druckverringerung nicht das gesamte adsorbierte Wasser in endlicher Zeit desorbiert werden kann. Aufgrund dessen ist bei der Wassersorption von stark hydrophilen Materialien, wie beispielsweise Oxiden, eine offene Hysterese nicht unüblich [195].

Auf eine weitere mathematische Auswertung wird verzichtet, da zur Beschreibung der Isothermen zurzeit kein allgemein anerkanntes aussagekräftiges Modell vorliegt. Dabei wird insbesondere die Anwendbarkeit der BET-Methode kontrovers diskutiert [195, 198, 200, 202].

3.2.3.4 Messbedingungen

Die Wassersorptionsexperimente am Gerät HYDROSORB-1000 der Firma Quantachrome wurden bei 25 °C im Bereich von 0,05 – 0,94 p/p₀ durchgeführt. Die zu untersuchenden Silika wurden zunächst für 1 h bei 80 °C im Vakuum getrocknet, um Steaming zu vermeiden und anschließend für 24 h bei 150 °C im Vakuum aktiviert. Die zu untersuchenden PIZOFs wurden zunächst für 24 h mit Ethanol soxhlettiert und bei 80 °C getrocknet. Anschließend erfolgte ebenfalls eine Trocknung im Vakuum bei 80 °C für 1 h. Die PIZOFs wurden dann für 24 h bei 100 °C im Vakuum aktiviert. Typischerweise wurden 50 mg Probe für die Wassersorption verwendet.

Für ausgewählte Proben wurden zyklische Messungen mit 2-6 Zyklen durchgeführt. Wenn zyklische Messungen durchgeführt wurden, erfolgte zwischen den einzelnen Zyklen in der Regel eine Trocknung und Aktivierung, wie oben für die jeweiligen Proben beschrieben um sicher zu stellen das sämtliches Wasser von der Probe entfernt wurde. Dies ist nötig, um sicherzustellen, das Wasserreste im folgenden Zyklus zum einen nicht die aufgenommene Wassermenge verringern und zum anderen nicht als Promotor fungieren können und somit möglicherweise die Form der Isotherme, insbesondere das Onset, verändern.

Zur Auswertung und Darstellung der Daten wurde die Software HydroWin Version 5.0 der Firma Quantachrome verwendet.

3.2.4 Ionenaustauschkapazität

Mithilfe einer Säure-Base-Rücktitration kann die Ionenaustauschkapazität (engl. ion exchange capacity, IEC) der Silika und damit die Menge an chemisch zugänglichen und in der Protonenleitung aktiven Sulfonsäure-Gruppen, quantitativ bestimmt werden. Bei Grafting-Proben entspricht die mittels IEC ermittelte Menge an Sulfonsäure-Gruppen ungefähr der Gesamtmenge an Schwefel im System. Für die mittels Co-Kondensation erhaltene Proben ist die über IEC ermittelte Menge an Sulfonsäure in der Regel kleiner als die gesamte Menge an Schwefel, da die während der Synthese des Silika in den Wänden eingebauten Thiol-Gruppen des funktionalisierten Präkursor nicht oxidiert werden können (siehe Kapitel 3.1). Sie sind somit nicht Säure-Base-Aktiv und stehen damit nicht für die Protonenleitung zur Verfügung.

Bei dieser Alkalimetrie wurde eine genau bestimmte Menge Silika (ca. 0,1 g) mit einem Überschuss an 0,01 M Natronlauge (100 ml) versetzt und für 48 h gerührt. Dabei werden die Protonen der Sulfonsäure-Gruppen von der Natronlauge neutralisiert. Die nicht

neutralisierte Natronlauge wurde anschließend mit 0,01 M Salzsäure unter Verwendung von Tashiro-Indikator, der seine Farbe beim pH-Wert von VE-Wasser ändert, bis zur Farblosigkeit titriert. Anhand des Verbrauchs an Salzsäure bei der Rücktitration kann mit Gl. 3.42 die Menge an Sulfonsäure-Gruppen des Silikats bestimmt werden.

$$x = \frac{c_k \cdot V_x}{m} \quad (\text{Gl. 3.42})$$

Die Ionenaustauschkapazität x entspricht dabei der Stoffmenge der Sulfonsäure-Gruppen pro Masse der Probe, c_k ist die Konzentration der Maßlösungen, V_x ist das durch das Silikat neutralisierte Volumen an NaOH ($V_x = V_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}}$) und m die Masse der Probe.

3.2.5 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie

Die Kernmagnetische Resonanz (engl. nuclear magnetic resonance, NMR) ist ein spektroskopisches Verfahren zur Aufklärung von Struktur und Dynamik kondensierter Materie in den Naturwissenschaften und ein Bildgebungs-Verfahren (Magnetresonanztomographie, MRT) in der Medizin. Sie basiert auf der Wechselwirkung des Kernspins mit seiner Umgebung bei Anlegen eines starken äußeren Magnetfeldes. [203 - 208].

In dieser Arbeit wird die NMR-Spektroskopie dazu verwendet Informationen über die Struktur und Quantität der verschiedenen Silizium-Atome zu erhalten und somit auch indirekt die Menge an Sulfonsäure-Gruppen zu bestimmen. Dabei ist zu beachten, dass bei dieser indirekten Bestimmung nicht zwischen den in der Synthese eingeführten Thiol-Gruppen und den daraus gebildeten Sulfonsäure-Gruppen unterschieden werden kann. Daher ist zu erwarten, dass für Co-Kondensation-Proben die mittels NMR-Spektroskopie ermittelte Menge an Sulfonsäure-Gruppen größer ist als die mittels IEC ermittelte.

3.2.5.1 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Im Gegensatz zur NMR-Spektroskopie von Flüssigkeiten, die gewöhnlich gut aufgelöste Spektren mit schmalen Linien liefert, haben die Spektren von Festkörpern eine sehr große Linienbreite und eine geringere Auflösung. Der Grund dafür sind vor allem die sogenannte chemische Verschiebungsanisotropie (CSA) sowie die hetero- und die homonukleare dipolaren Kopplungen. Durch eine Reihe von speziellen Techniken, wie beispielsweise das sogenannte „magic-angle spinning“ (MAS) (siehe Kapitel 3.2.5.4), kann die Qualität der Festkörper-NMR-Spektren deutlich verbessert werden, sodass zum

einen gut aufgelöste Spektren erhalten werden, und zum anderen die Messzeit von Festkörper-NMR-Spektren deutlich verkürzt werden kann [207 - 209].

3.2.5.2 Chemische Verschiebung

Die chemische Verschiebung setzt sich aus einem richtungsunabhängigen (isotropen, δ_{iso}) sowie einem richtungsabhängigen (anisotropen, δ_{CSA}) Anteil zusammen und kann mittels des Hamilton-Operators der chemischen Verschiebung (\hat{H}_{CS}) beschrieben werden (Gl. 3.43).

$$\hat{H}_{CS} = \gamma \bar{B}_0 \hat{I}_Z \left[\delta_{iso} + \frac{1}{2} \delta_{CSA} \left(3 \cos^2 \theta_{NMR} - 1 \right) \right] \quad (\text{Gl. 3.43})$$

Hierbei entspricht γ dem sogenannten gyromagnetischen Verhältnis, eine charakteristische Konstante jedes Kerns, \bar{B}_0 der Flussdichte des äußeren homogenen Magnetfelds in z-Richtung, \hat{I}_Z dem z-Anteil des Kernspin-Operators und θ_{NMR} dem Winkel zwischen Kern-Kern-Verbindungsvektor und der Richtung des externen Magnetfelds.

Ist die Elektronendichte um einen Kern nicht kugelsymmetrisch, sondern eher zylindrisch verteilt, wie es beispielsweise bei einer Carbonylbindung der Fall ist, so kann das NMR-Signal je nach Ausrichtung zum Magnetfeld um bis zu 120 ppm variieren. In Pulverproben liegen die einzelnen Moleküle in verschiedensten Orientierungen vor. Daraus resultiert ein NMR-Spektrum mit extrem breiten Linien. Bei Flüssigproben sorgt die Beweglichkeit der Moleküle für eine sich schnell wechselnde Ausrichtung. Dies führt dazu, dass die Elektronendichteverteilung kugelsymmetrisch erscheint und die Linienbreite schmal ist [207, 209].

3.2.5.3 Dipolare Kopplungen

Dipolare Kopplungen können über Bindungselektronen (J-Kopplungen) oder durch den Raum erfolgen. In der Festkörper-NMR-Spektroskopie spielen die für die Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie wichtigen J-Kopplungen in der Größenordnung von hundert Hz keine wesentliche Rolle. Wichtiger sind hier die durch den Raum stattfindenden Wechselwirkungen, welche homo- bzw. heteronuklear erfolgen können [203, 207].

Die homonuklearen dipolaren Kopplungen spielen bei den ^1H -Kernen, die mit einer natürlicheren Häufigkeit von 99,99 % vorkommen, eine große Rolle. Aufgrund des großen gyromagnetischen Verhältnisses können die Wechselwirkungen eine Stärke von bis zu 100 kHz erreichen. Dies führt dazu, dass für alle Materialien die einen hohen Anteil an

Wasserstoffatomen besitzen, wie beispielsweise die meisten organischen Verbindungen, in der Regel sehr schlecht aufgelöste ^1H -Festkörper-NMR-Spektren mit großen Linienbreiten erhalten werden. Für Kerne mit geringer natürlicher Häufigkeit, wie beispielsweise ^{13}C (1,07 %) oder ^{29}Si (4,69 %), ist die statistische Wahrscheinlichkeit sehr gering, dass sich zwei NMR-aktive Kerne in direkter, räumlicher Nachbarschaft befinden, und somit spielt diese Art der Wechselwirkung hier fast keine Rolle [207].

Die heteronuklearen dipolaren Kopplungen entstehen, wenn die Magnetfelder von zwei unterschiedlichen Kernspins miteinander in Wechselwirkung treten. Abhängig von ihrer Orientierung im Raum wird das lokale, effektive Magnetfeld des resonanten Spins verstärkt oder geschwächt. Dies bewirkt eine Veränderung der Resonanzfrequenz und führt zu einer Verbreiterung der Linien. Durch den Hamilton-Operator (Gl. 3.44) kann die heteronukleare dipolare Kopplung beschrieben werden [207, 209].

$$\hat{H}_{\text{IS}} = -d_{\text{IS}} \left(3 \cos^2 \theta_{\text{NMR}} - 1 \right) \hat{I}_Z \hat{S}_Z \quad (\text{Gl. 3.44})$$

Hierbei entspricht d_{IS} der dipolare Kopplungskonstante und \hat{S}_z dem z-Anteil des Kernspin-Operators des Heterokerns.

3.2.5.4 MAS-NMR

Wie in den Gleichungen für die Hamilton-Operatoren der chemischen Verschiebung (Gl. 3.43) und der dipolaren Kopplung (Gl. 3.44) zu sehen ist, sind beide proportional zum Winkel zwischen Kern-Kern-Vektor und äußerem Magnetfeld. Der Term $(3 \cdot \cos^2 \theta_{\text{NMR}} - 1)$ besitzt eine Nullstelle für einen Winkel von $\arccos 3^{-1/2} \approx 54,74^\circ$, dem sogenannten „Magischen Winkel“, welcher dem Winkel der Raumdiagonale eines Würfels entspricht. Wird die Festkörperprobe in diesem Winkel rotiert, mitteln sich die oben genannten Wechselwirkungen zeitabhängig aus. Dazu muss die Rotationsfrequenz der Probe größer als die Stärke der dipolaren Kopplung und der chemische Verschiebungsanisotropie sein. Diese Technik wird als „*magic-angle spinning*“ bezeichnet (Abb. 3.24).

Technisch umgesetzt wird diese Technik, indem die Proben in einen ca. 1 cm langen Rotor mit einem Außendurchmesser von 4 mm aus Zirkoniumoxid mit turbinenartigen Verschlusskappen gefüllt und mittels zweier Luftströme in einer stabilen und zum Stator berührungslosen Position gehalten und in Rotation versetzt werden. Ist die Rotationsgeschwindigkeit (v_{rot}) geringer als die Stärke der chemische Verschiebungsanisotropie, so sind im NMR-Spektrum zusätzliche Signale zu beobachten. Der Abstand dieser Signale

vom eigentlichen Messsignal entspricht der Rotationsfrequenz. Diese zusätzlichen Signale werden als Rotationsseitenbänder (engl. spinning side bands, ssb) bezeichnet [207, 209].

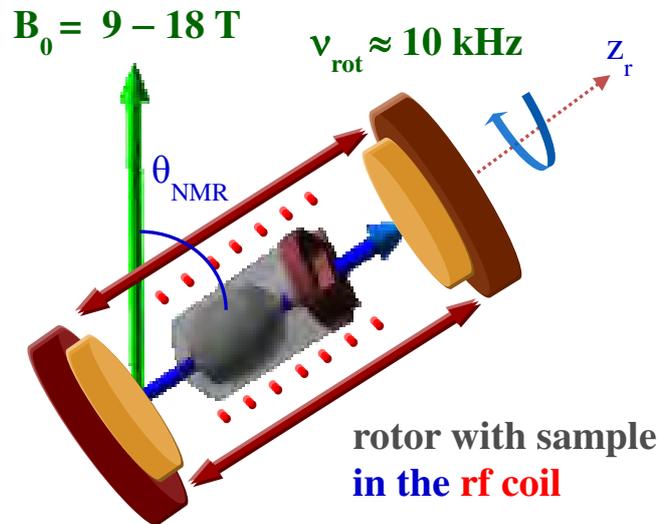


Abbildung 3.24: Schema einer „magic angle spinning“ Anordnung mit ungefähren Angaben zur Magnetfeldstärke und Rotationsfrequenz [vi].

3.2.5.5 Kreuzpolarisation

Ein allgemeines Problem bei der NMR-Spektroskopie ist die Detektion von Kernen mit geringer natürlicher Häufigkeit und niedrigem gyromagnetischen Verhältnis, wie bei der ^{13}C NMR. Aufgrund der geringen Häufigkeit, einer geringeren Intensität und einer langen Spin-Gitter-Relaxationszeit sind zum Erreichen eines guten Signal/Rausch-Verhältnisses lange Messzeiten notwendig. Für viele Messungen kann, um dieses Problem zu umgehen, die Technik der Kreuzpolarisation (engl. cross polarisation, CP) verwendet werden. Bei dieser Technik wird die Magnetisierung von Kernen, die mit einer großen natürlichen Häufigkeit vorkommen, wie etwa ^1H -Kerne, auf Kerne mit geringerer natürlicher Häufigkeit, wie zum Beispiel ^{13}C oder ^{29}Si , übertragen. Praktisch umgesetzt wird dies durch das Einstrahlen zusätzlicher Radiofrequenz-Felder (rf-Felder) unter Beachtung der sogenannten Hartmann-Hahn-Bedingung (Gl. 3.45). Die Hartmann-Hahn-Bedingung beschreibt, welche Intensität die Radiofrequenz-Felder B_{rf} haben müssen, um einen optimalen Polarisationstransfer zwischen I- und S-Spin zu erhalten,

$$\gamma_I B_{\text{rf}I} = \gamma_S B_{\text{rf}S} \quad (\text{Gl. 3.45})$$

[vi] Abbildung zur Verfügung gestellt von Prof. Dr. D. Freude.

Gleichzeitig wird auch die kurze Relaxationszeit der ^1H -Kerne bei der Kreuzpolarisation ausgenutzt. Die Ausnutzung dieser Effekte führt dazu, dass die Messzeiten deutlich verkürzt werden können. Um das Auftreten von heteronuklearen dipolaren Kopplungen zu verhindern, wird zusätzlich die Technik der ^1H -Entkopplung während der Datenakquisition (Aufnahme des freien Induktionsabfalls) verwendet. Dazu wird meistens eine Multipulssequenz verwendet, bei der die ^1H -Spins permanent, aber in wechselnder Phase, angeregt werden. Dies führt dazu, dass keine heteronuklearen Wechselwirkungen auftreten [207, 209].

Unter Verwendung dieser Techniken, MAS und CP, ist es möglich, gut aufgelöste Festkörper-NMR-Spektren mit relativ kleinen Linienbreiten zu erhalten.

3.2.5.6 Messbedingungen

Die Kalibrierung des Magnetfeldes erfolgte durch die Aufnahme des ^1H -MAS-NMR-Signals von hoch viskosem Polydimethylsiloxan (PDMS) als externer Standard, welches eine chemische Verschiebung von 0,07 ppm gegenüber Tetramethylsilan (TMS) aufweist. Auch für die anderen Kerne wurden die von der IUPAC festgelegten Referenzen der chemischen Verschiebungen verwendet [210].

Die ^{29}Si -MAS-NMR-Experimente wurden an einem Spektrometer AVANCE 750 der Firma Bruker durchgeführt, während für ^{13}C -MAS-NMR Untersuchungen vorwiegend das Spektrometer AVANCE 400 eingesetzt wurde. Beide Spektrometer haben wide-bore-Magneten. Die MAS-Rotationsfrequenz war 10 kHz. Nur für die ^{29}Si -Messungen wurden 11 kHz verwendet, um eine Überlagerung von Signalen mit Rotationsseitenbändern zu vermeiden. Alle Messungen wurden an rehydratisierten Proben durchgeführt. Dazu wurden die Proben in die MAS-Rotoren gefüllt und die offenen Rotoren für 12 h bei 95 °C und 100 % RH mit Wasser beladen. Anschließend wurden die Rotoren mit den Kappen verschlossen und in das NMR-Spektrometer eingesetzt.

Die ^1H -Kreuzpolarisation bei ^{13}C -Experimenten erfolgte mittels einer 1,5 dB Hartmann-Hahn-Rampe mit einer Dauer von 10 ms. Für die ^1H -Entkopplung wurde eine Impulsfolge SPINAL 64 [211] mit einer Nutationsfrequenz von 80 kHz eingesetzt. Zum Erhalten eines guten Spektrums werden ungefähr 3000 Scans benötigt, dies entspricht einer Messzeit von ca. 2 h. Für die ^{29}Si -MAS-NMR-Experimente war jedoch eine Messzeit von etwa einem Tag pro Probe notwendig.

3.2.6 Röntgenbeugung

Bei der Röntgenbeugung (engl. X-Ray Diffraction, XRD) werden monochromatische Röntgenstrahlen an geeigneten Gittern gebeugt. Dies können Einkristalle, feine Kristallpulver oder geordnete periodische Strukturen unterschiedlicher Elektronendichte sein.

Aus der Beugung an Einkristallen werden Informationen über Kristall- und Molekülstrukturen erhalten. Die Beugung an Pulvern eignet sich, um Gitterkonstanten und Partikelgrößen zu bestimmen sowie zur Identifikation von Substanzen und Substanzgemischen. Durch die Beugung an geordnet periodischen Strukturen, wie geordnet mesoporösem Silika, kann überprüft werden, ob die gewünschte Porenstruktur bei der Synthese erhalten wurde. Des Weiteren ist sie zur Bestimmung von „Gitterkonstanten“ und zusammen mit einem bekannten Porendurchmesser zur Berechnung der Wanddicke zwischen den Poren geeignet [212 - 218].

3.2.6.1 Röntgenstrahlen

Röntgenstrahlung liegt im Wellenlängenbereich zwischen $0,001 \text{ \AA}$ und 100 \AA . Sie setzt sich aus Bremsstrahlung und charakterisierter Strahlung zusammen.

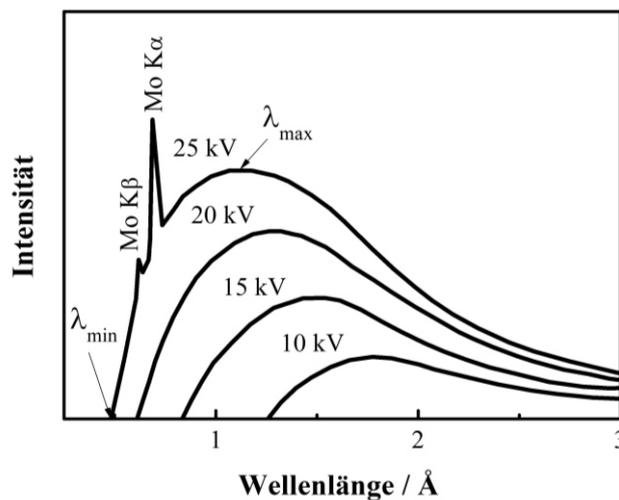


Abbildung 3.25: Röntgenspektrum einer Molybdänröhre, mit bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen freiwerdender Bremsstrahlung und der charakteristischen Molybdän-Strahlung (nach [213]).

Bremsstrahlung wird in einem kontinuierlichen Spektrum erzeugt, wenn beschleunigte Elektronen, die beispielsweise aus einer Glühkathode austreten, in Materie abgebremst werden. Sie ist nur von der Beschleunigungsspannung abhängig (Abb. 3.25). Mit steigender Beschleunigungsspannung (V) nimmt die Intensität der Strahlung zu, und es verschiebt sich das Maximum des Kontinuums zu kleineren Wellenlängen. Die minimale

Wellenlänge (λ_{\min}) lässt sich mittels der Einstein'schen Beziehung durch das Planck'sche Wirkungsquantum h , die Lichtgeschwindigkeit c_0 und die Ladung eines Elektrons e (Gl. 3.46) beschreiben. Das Maximum der Strahlung liegt ungefähr beim 1,5-fachen von λ_{\min} .

$$\lambda_{\min} = \frac{h c_0}{e V} \quad (\text{Gl. 3.46})$$

Charakteristische Strahlung wird emittiert, wenn beschleunigte Elektronen mit den Elektronen eines Atoms in Wechselwirkung treten und ein kernnahes Elektron (Rumpfelektron) auf ein unbesetztes, höher liegendes Niveau angeregt wird oder das Elektron sich ganz vom Atom löst. Letzterer Fall wird als Ionisation bezeichnet. Wenn dieses Loch von einem höher liegenden Elektron aufgefüllt wird, entsteht Röntgenstrahlung einer charakteristischen Wellenlänge. Wenn ein Loch in der K-Schale durch ein Elektron aus der L-Schale aufgefüllt wird, wird von K_{α} -Strahlung gesprochen. K_{β} -Strahlung bezeichnet die Strahlung die emittiert wird, wenn ein Loch in der K-Schale von einem Elektron aus der M-Schale aufgefüllt wird. Ein Röntgenspektrum einer Molybdänröhre mit Bremsstrahlung und charakteristischer Strahlung ist in Abb. 3.25 dargestellt [213, 218].

Für XRD-Messungen wird monochromatische Strahlung benötigt. Um diese zu erhalten, wird die charakteristische Strahlung verwendet. Durch den Einsatz geeigneter Selektivfilter werden bestimmte Wellenlängenbereiche abgeschirmt, sodass primär K_{α} -Strahlung erhalten wird. Es ist jedoch nicht möglich, eine vollständige Absorption bestimmter Wellenlängen (z.B. K_{β}) oder eine vollständige Ausblendung des Untergrundes der Röntgenröhre durch Filter zu erreichen. Für XRD-Messungen wird ein K_{α} - zu K_{β} -Strahlungsverhältnis angestrebt, das zwischen 100 und 300 liegt.

Bei den Filtern handelt es sich um dünne Metallfolien, deren Absorptionskanten zwischen den Wellenlängen der K_{α} - und K_{β} -Linie der verwendeten Röntgenstrahlung liegen. Da die Energie der Absorptionskante mit der Ordnungszahl Z zunimmt, eignet sich in der Regel als Filter für das Anodenmetall ein Metall mit der Ordnungszahl $Z-1$; z.B. Nickel als Filter für Kupfer K_{α} -Strahlung [212-218].

3.2.6.2 Röntgenbeugung (Pulververfahren)

Bei XRD-Messungen an Pulvern wird mit einer stationären Röntgenquelle und einem beweglichen Detektor, der die Intensität der gebeugten Strahlen als Funktion des Winkels Röntgenquelle, Probe und Detektor (2θ) misst, gearbeitet. Ein zusätzliches Rotieren der Probe erhöht die Anzahl an korrekt orientierten Kristalliten. Es wird davon ausgegangen, dass bei einem feinen Pulver immer genug Kristallite so orientiert sind, dass die Bragg'sche Gleichung (Gl. 3.47) erfüllt ist und konstruktive Interferenz auftritt [213, 216, 218]. Aus den Winkeln, bei denen konstruktive Interferenz auftritt, kann der Netzebenenabstand errechnet werden.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta); \quad n = 1, 2, \dots \quad (\text{Gl. 3.47})$$

λ Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d_{hkl} Netzebenenabstand, θ Winkel zwischen einfallendem Strahl und der Normalen der Gitterebene

Da die Röntgendaten (Netzebenenabstand und Intensität des Signals) einer Pulvermessung für Substanzen und Kristallphasen charakteristisch sind, ist es möglich, diese zur Identifikation einer Probe zu benutzen. Dazu wird das gemessene Beugungsdiagramm mit Referenzen aus einer Datenbank, „*Powder Diffraction File*“ (PDF) vom „*International Centre for Diffraction Data*“ (ICDD), respektive für mesoporöse Silika meist mit Beugungsdaten aus anderen Publikationen, verglichen [213, 218].

3.2.6.3 Röntgenbeugung an geordneten mesoporösen Silika

Im Gegensatz zu kristallinen Materialien verfügen mesostrukturierte Materialien über keine kristalline Fernordnung. Allerdings führt die geordnete Porenstruktur zu einem periodischen Elektronendichtekontrast, welcher als Beugungsgitter wirkt. Wenn die Poren des Materials mit einer anderen Substanz als Luft gefüllt sind, führt dies zu einer Änderung des Elektronendichtekontrastes und die Intensität des gemessenen Diffraktogrammes nimmt ab [217].

Da diese Art der Ordnung über sehr viel größere „Gitterabstände“ verfügt, als sie normalerweise in Kristallen beobachtet werden, werden die Reflexe, abhängig von der Porenstruktur, bei sehr kleinen Winkeln ($2\theta = 0,5^\circ - 10^\circ$) gemessen.

Für eine hexagonale Porenstruktur (Abb. 2.16) kann die Gitterkonstante a_0 mittels Gl. 3.48 berechnet werden.

$$a_0 = \frac{2 d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (\text{Gl. 3.48})$$

Der Netzebenenabstand d_{100} ist der ersten Reflexion eines solchen Diffraktogramms zugeordnet und kann mittels der Bragg-Gleichung mit $n=1$ berechnet werden.

Für eine kubische Porenstruktur (Abb. 2.17) kann die Gitterkonstante mittels der folgenden Formel berechnet werden. Dabei entsprechen h , k und l den Millers-Indizes, welche die Netzebene beschreiben und d_{hkl} dem entsprechenden Netzebenenabstand.

$$a_0 = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{Gl. 3.49})$$

Wenn zusätzlich zur Gitterkonstanten a_0 auch noch der Porendurchmesser der geordnet mesoporösen Struktur d_p bekannt ist, kann mit diesen Daten die Dicke der Porenwände h_w nach der folgenden Gl 3.50 berechnet werden.

$$h_w = \frac{a_0}{2} - d_p \quad (\text{Gl. 3.50})$$

3.2.6.4 Messbedingungen

Die untersuchten Silika wurden mittels Bragg-Brentano-Geometrie in einem Winkelbereich von $2\theta = 0,3^\circ - 10^\circ$ bei einer Schrittweite von $0,02^\circ$ mit einem Bruker AXS Advance und einem Bruker D8 Discover unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) und einem sekundären Graphitmonochromator gemessen. Des Weiteren wurde ein Pananalytical Empyrian mit Bragg-Brentano High Definition Modul, $\text{CuK}\alpha$ -Röhre und einem Festkörperdetektor (Solid state area detector PIXcel^{3D}) bei einer Schrittweite von $0,01^\circ$ und $0,04^\circ$ im gleichen Winkelbereich verwendet.

Die PIZOFs wurden mit einem Stadi P der Firma Stoe im Bereich von $2\theta = 2^\circ - 50^\circ$ bei einer Schrittweite von $0,1^\circ$ mit Ge(111)-monochromatisierter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung in Transmission gemessen.

3.2.7 Elektronenmikroskopie

Elektronenmikroskopie ermöglicht die Abbildung einer Oberfläche mit Hilfe von beschleunigten Elektronen. Die Wellenlänge der verwendeten beschleunigten Elektronen ist signifikant kleiner als die des sichtbaren Lichts. Dies führt zu einer deutlich besseren Auflösung ($\sim 0,1$ nm), sodass Strukturen, in Abhängigkeit des untersuchten Materials, in nahezu atomarer Auflösung aufgenommen werden können. Aufgrund der vielen möglichen Wechselwirkungen zwischen verwendetem Elektronenstrahl und Material können verschiedene Antwortsignale untersucht werden. In Abb. 3.26 sind die verschiedenen möglichen Antwortsignale skizziert.

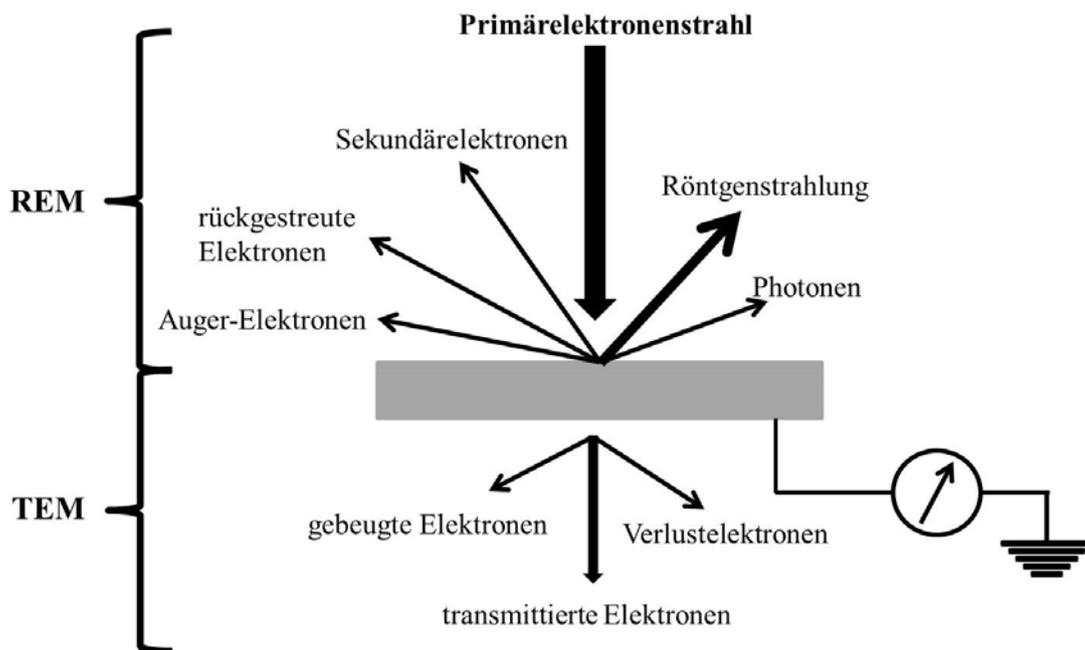


Abbildung 3.26: Mögliche Antwortsignale der Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Probe in einem Elektronenmikroskop (nach [218]).

Mit den verschiedenen Techniken der Elektronenmikroskopie können, je nach betrachtetem Antwortsignal, sowohl Informationen bezüglich der Partikelgröße und –form, als auch beispielsweise die Zusammensetzung des zu untersuchenden Materials bestimmt werden. Es existieren verschiedene Verfahren, nach denen ein Bild erzeugt werden kann. Zum einen kann ein Bild im Ruhemodus aufgenommen werden; dies bedeutet, dass die Probe mit einem feststehenden breiten Elektronenstrahl homogen bestrahlt wird. Zum anderen kann die Probe auch mit einem feinen Elektronenstrahl abgerastert und das Bild so zeilenweise aufgenommen werden. Darüber hinaus wird noch danach unterschieden, welches Signal (z.B. Sekundärelektronen oder rückgestreute

3. Experimentelles

Elektronen) untersucht wird und damit einhergehend welcher Detektor verwendet wird. In Abb. 3.27 sind zwei der drei gängigen Modifikationen eines Elektronenmikroskops dargestellt [218, 219].

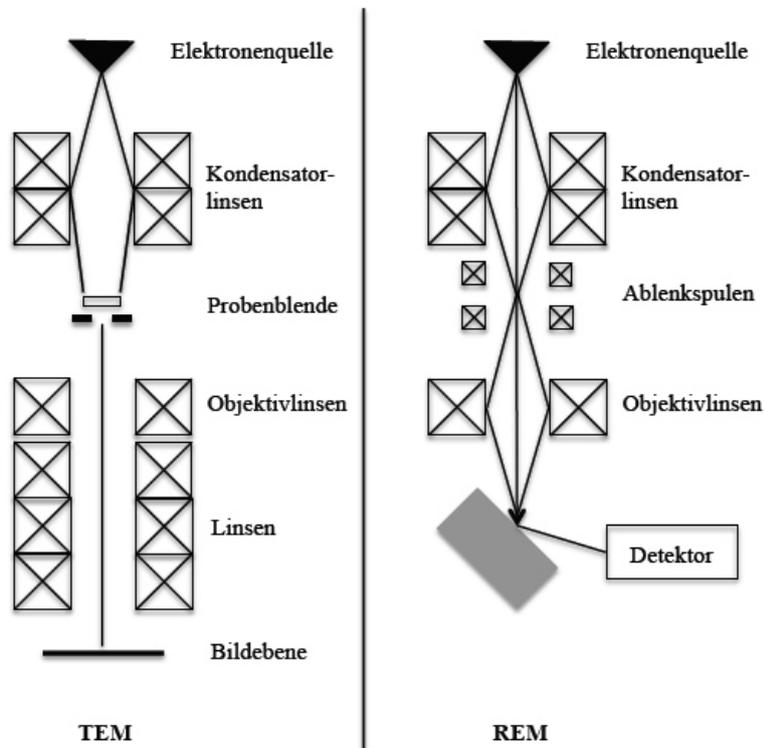


Abbildung 3.27: Schematischer Aufbau eines Elektronenmikroskops in zwei gängigen Modifikation.

Links TEM (Transmissionselektronenmikroskop) und rechts REM (Rasterelektronenmikroskop)

(Abbildung modifiziert [218]).

Während bei TEM (Transmissionselektronenmikroskop, engl. transmission electron microscope) in Transmission ein Ruhebild aufgenommen wird, werden beim REM (Rasterelektronenmikroskop, engl. scanning electron microscope, SEM) unter Abrastern der Probe die zurückgesendeten Signale detektiert (siehe Abb. 3.26) [219].

3.2.7.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie handelt es sich um eine Methode der Elektronenmikroskopie, die sowohl gebeugte, als auch transmittierte Elektronen detektiert. Die Probe wird mit einem Elektronenstrahl von hoher Energie und Intensität (100 – 200 keV) bestrahlt, der durch Kondensatorlinsen parallel zueinander ausgerichtet wird. Die Energie des aus der Probe austretenden Strahls wird detektiert. Die Abschwächung der Energie hängt von der Dicke und der Dichte der Probe ab. Die Auflösung dieser Methode beträgt 0,3 nm bei einer Vergrößerung von $3 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-6} .

Innerhalb der Probe können die Elektronen transmittiert oder gebeugt werden, sodass sie die Probe unter unterschiedlichen Winkeln verlassen können. Elektronen, die die Probe mit dem gleichen Winkel verlassen, werden in der Brennebene in einem Punkt fokussiert und bilden eine zweidimensionale Projektion der Probenmasse. Dieses Zwischenbild kann nun vergrößert und auf dem Detektor abgebildet werden. Werden nur die Elektronen abgebildet, die nicht gebeugt werden, entsteht eine Hellfeldabbildung (bright field image). Bei der ausschließlichen Darstellung von gebeugten Elektronen entsteht eine Dunkel-feldabbildung (dark field image).

Neben diesen Kontrasten gibt es noch den Phasen- und den Beugungs-Kontrast an Kristallgittern. Beim Phasen-Kontrast wird die Phase der Elektronenwelle durch einen Gangunterschied um $\pm \pi/2$ verschoben. Dadurch tritt konstruktive oder destruktive Interferenz auf und das entstehende Bild wird defokussiert. Dies hat eine Verbesserung des Kontrastes zur Folge. Bei kristallinen Partikeln erfolgt die Beugung an den Gitterebenen des Kristalls, sodass ein Drehen der Probe auch einen positiven Einfluss auf den Kontrast haben kann [218].

Die Proben wurden mit einem Hitachi H-8100 Mikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und einem LaB₆-Filament bei einem Vakuum von 10^{-6} mbar untersucht. Für die Präparation der Proben wurde das gemörserte Material in Ethanol aufgenommen und im Ultraschallbad dispergiert. Die entstandene Suspension wurde dann auf den Probenträger, ein Kohlenstoffnetz, aufgetropft.

3.2.7.2 Rasterelektronenmikroskopie

Eine andere Methode der Elektronenmikroskopie ist die Rasterelektronenmikroskopie. Diese ist besonders dazu geeignet die Topographie und die Zusammensetzung der Probenoberfläche zu bestimmen.

Das Rasterelektronenmikroskop zeichnet sich dadurch aus, dass im Gegensatz zum klassischen TEM, ein feiner gebündelter Elektronenstrahl verwendet wird, der über die Probe gerastert wird. Des Weiteren werden beim REM nicht die transmittierten Elektronen detektiert, sondern die an der Probe rückgestreuten Elektronen oder die austretenden Sekundärelektronen. Diese werden in Abhängigkeit vom Ort des Primärelektronenstrahls detektiert. Die Intensität des dargestellten Bildpunktes wird durch die Intensität des gemessenen Stroms bestimmt. Rasterelektronenmikroskope haben proben- und gerätabhängig eine Auflösung von etwa 1 – 10 nm.

Beim Rasterelektronenmikroskop kommen verschiedene Kontraste zum Tragen. In der Regel werden die folgenden drei Kontraste verwendet. Der Flächenneigungskontrast resultiert aus der Orientierung der Oberfläche zum Detektor. Flächen, welche zum Detektor geneigt sind, erscheinen heller, als die vom Detektor abgewandten Flächen. Der Oberflächenkontrast (Topographiekontrast) beruht darauf, dass die erzeugten Sekundärelektronen in der Regel eine sehr geringe Energie ($\approx 5\text{--}50\text{ eV}$) aufweisen. Die detektierten Sekundärelektronen müssen aus der Oberfläche der Probe stammen und können gut zur Untersuchung der Oberflächenstruktur verwendet werden. Rückgestreute Elektronen kommen in der Regel aus tieferen Materialschichten und können Aufschluss über die Probenzusammensetzung geben. Dabei erscheinen Elemente mit höherer Ordnungszahl Z aufgrund größerer Streuung heller als Elemente mit niedriger Ordnungszahl (Z -Kontrast) [218].

Wenn es sich bei den mittels REM zu untersuchenden Materialien um Isolatoren handelt, lädt sich die Probe während der Untersuchung elektrisch auf. Dies führt zu einer deutlichen Verschlechterung des Kontrastes. Um dies zu vermeiden, kann die Probe mit einem leitfähigen Material, üblicherweise Gold oder Kohlenstoff, beschichtet werden.

Zur Bestimmung der Partikelmorphologie wurden ausgewählte Proben an einem Rasterelektronenmikroskop Helios NanoLab 600i der Firma FEI untersucht. Zur Vermeidung von Aufladungseffekten während der Messung wurden die zu messenden Proben durch Sputtern mit Gold (10 nm) beschichtet.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Nicht funktionalisierte Silika

4.1.1 Standard-KIT-6

Wie an den Stickstoffsorptionsisothermen in Abb. 4.1 und 4.2 zu erkennen ist, wird mittels der Standardsynthese für KIT-6 ein mesoporöses Material mit einer Typ IV-Isotherme und einer hohen Stickstoffaufnahme von bis zu 900 cc/g bei 0,94 p/p_0 erhalten. Das Material weist einen deutlichen Mikroporenanteil mit einer Stickstoffaufnahme von bis zu 200 cc/g für Relativdrücke $< 0,1 p/p_0$ auf.

Die hergestellten Silika-Materialien zeigen eine starke Kapillarkondensation von ca. 350 cc/g bei ca. 0,7 p/p_0 und weisen Hysterese des Typs H1 auf. Zwischen einem Relativdruck von ca. 0,65 p/p_0 - 0,72 p/p_0 weist die Hysterese ihre größte Steilheit auf, schließt allerdings erst bei einem Relativdruck von ca. 0,1 p/p_0 . Der Verlauf der Isotherme und der Hysterese ist typisch für Materialien des Typs KIT-6 und deutet auf sehr homogene zylindrische Mesoporen und viele Mikroporen mit einer breiten Verteilung hin [106, 112].

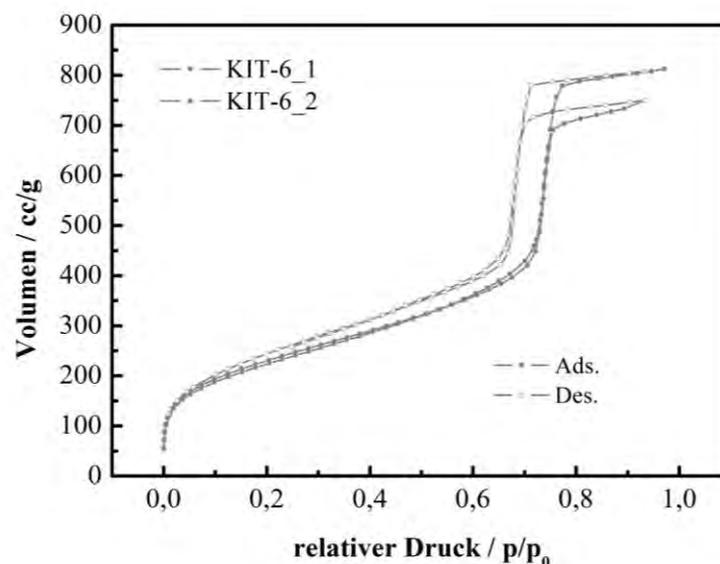


Abbildung 4.1.: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von zwei Chargen KIT-6 die mittels Standard-Synthesevorschrift und anschließendem Kalzinieren erhalten wurden.

Die aus den Isothermen der verschiedenen Chargen des kalzinierten KIT-6 ermittelten Strukturdaten (Tab. 4.1) sind leicht unterschiedlich. Die Abweichung beträgt im Durchschnitt etwa ± 4 %. Da die Isothermen sehr ähnliche Verläufe zeigen, kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass bei allen Synthesen ein sehr ähnliches Material erhalten wurde (Abb. 4.1).

Für die spezifische Oberfläche der kalzinierten Proben wird ein Wert von ca. $800 \text{ m}^2/\text{g}$ erhalten (Tab. 4.1), dies entspricht gut dem von Ryoo und Mitarbeitern beschriebenen Wert, der ebenfalls ungefähr $800 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt. Die Abweichung zwischen dem in dieser Arbeit erhaltenen und dem von ihnen beschriebenen Porendurchmesser ist deutlich größer und beträgt bis zu 30 %. Der mittlere Porendurchmesser der meisten untersuchten kalzinierten KIT-6-Proben liegt zwischen 6,34 nm und 6,77 nm, während der von Ryoo und Mitarbeitern beschriebene Durchmesser zwischen 8,2 nm und 8,5 nm liegt [106, 112]. Der genaue Grund für die beobachteten Unterschiede ist nicht bekannt, allerdings zeigen Untersuchungen von Ryoo und Mitarbeitern, dass bereits kleine Unterschiede bei den Synthesebedingungen großen Einfluss auf die erhaltenen Materialien haben können [112]. Die von Ryoo und Mitarbeitern veröffentlichten Strukturdaten zu unterschiedlichen Chargen des gleichen KIT-6, welches in dieser Arbeit als Standard-KIT-6 bezeichnet wird, zeigen Abweichungen von bis zu 10 % [106, 112].

Der Vergleich der in dieser Arbeit erhaltenen Strukturdaten mit den von Wilson und Mitarbeitern veröffentlichten Strukturdaten eines anderen KIT-6, der nach der gleichen Synthesevorschrift hergestellt wurde [220], zeigen abgesehen von der spezifischen Oberfläche, mit einer Abweichung von ca. 18 %, nur Abweichungen von maximal ca. 9 % und somit eine gute Übereinstimmung.

Abhängig davon, ob das Templat mittels Kalzination (Abb. 4.1) oder mittels Extraktion (Abb. 4.2) entfernt wurde, werden Materialien erhalten, die sich in spezifischer Oberfläche, Porenvolumen (Tab. 4.1) und Porendurchmesser (Tab. 4.1, Abb. 4.4) voneinander unterscheiden. Die spezifische Oberfläche der extrahierten Probe ist mit $894 \text{ m}^2/\text{g}$ ca. 10 % und der Porendurchmesser mit 7,77 nm ungefähr 15 % größer als für die kalzinierten Proben. Das Porenvolumen sinkt durch die Kalzination im Mittel um ca. 13 %.

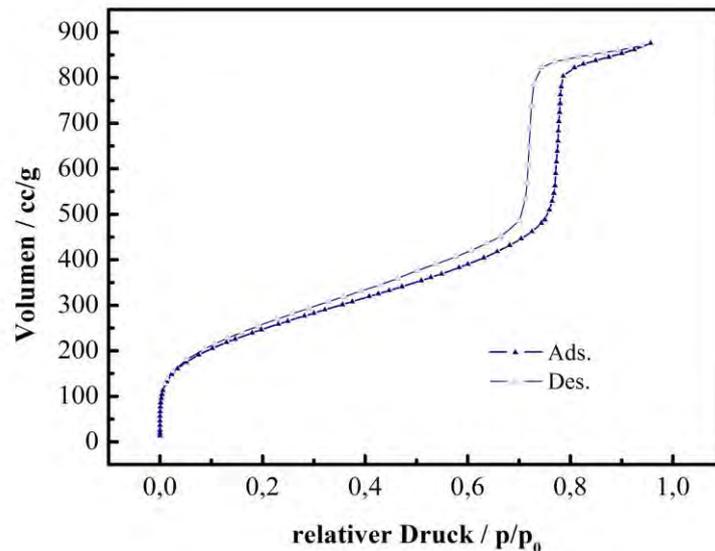


Abbildung 4.2: Adsorptions- und Desorptionsisotherme von einer Charge KIT-6 die mittels Standard-Synthesevorschrift und anschließender Extraktion hergestellt wurde.

Auch die Form der Wasserdampfisotherme (Abb. 4.3) und die Menge des von der Probe aufgenommenen Wasserdampfs hängen von der Art der Templatentfernung ab.

Für die Standard-KIT-6-Materialien werden Typ V-Isothermen erhalten, die bei den kalzinierten Proben eine H1-artige Hysterese und bei der extrahierten Probe eine H2-artige Hysterese aufweisen. Wie für Silika-Materialien zu erwarten, nehmen alle Proben schon bei niedrigem Relativdruck Wasser auf. Während die kalzinierten Proben allerdings erst ab 0,2 p/p_0 eine deutliche Wasseraufnahme zeigen, ist diese bei der extrahierten Probe bereits ab einem Relativdruck von 0,08 p/p_0 der Fall. Dieses ist, wie auch die unterschiedlichen Hysteresen, auf den durch die Kalzination bedingten geringen Anteil von Silanolgruppen zurückzuführen. Dadurch sind die kalzinierten Proben etwas hydrophober als die extrahierte Probe. Aufgrund des kleineren Porendurchmessers setzt die Kapillarkondensation der kalzinierten Proben schon bei ca. 0,8 p/p_0 ein, etwa 0,1 p/p_0 früher als für die extrahierte Probe.

Aufgrund des größeren Porenvolumens und der hydrophileren Oberfläche nimmt die extrahierte Probe mit 1457 cc/g ca. 15 % mehr Wasserdampf auf als die direkt vergleichbare kalzinierte Probe, welche 1269 cc/g aufnimmt (Tab. 4.1).

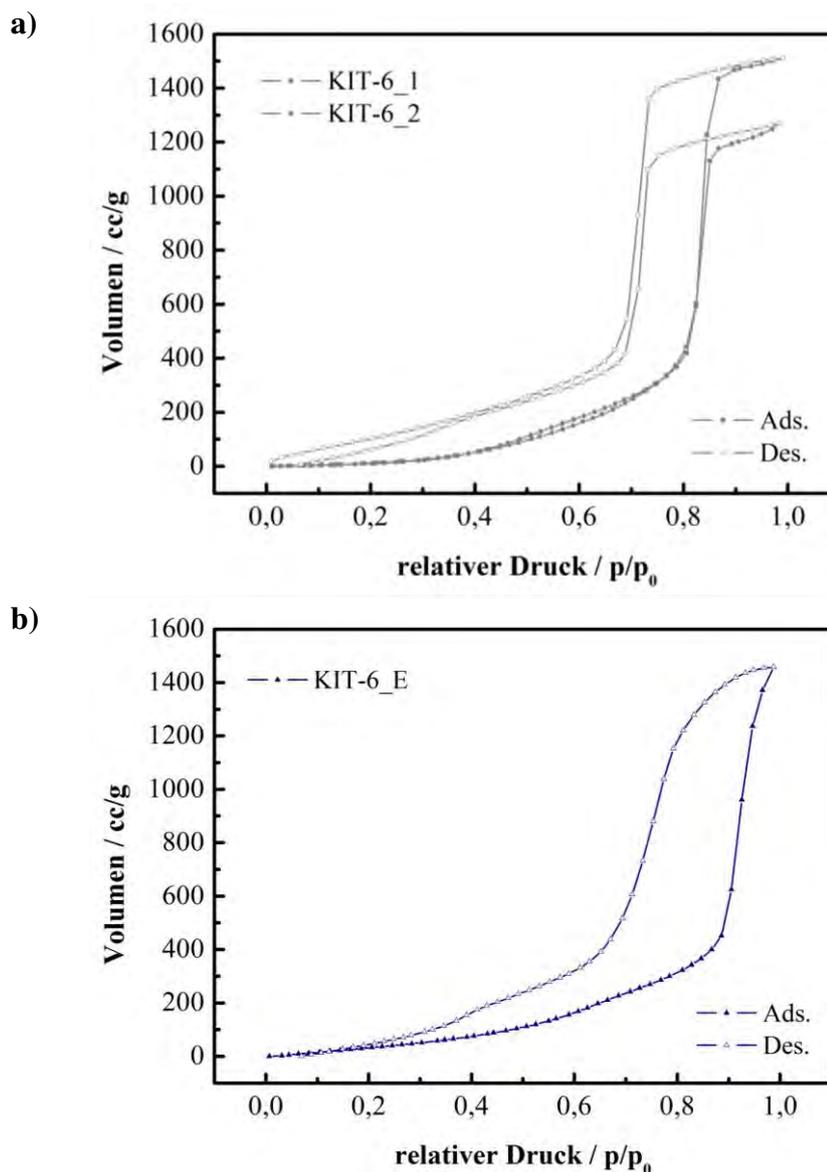


Abbildung 4.3: Wasserdampf Adsorptions- und Desorptionsisotherme von nach der Synthese kalziniertem (a) und extrahiertem (b) Standard-KIT-6.

Die Unterschiede zwischen kalzinierten und extrahierten Proben beruhen darauf, dass bei der Kalzination die Kondensation der Silikatspezies zu thermodynamisch stabilem SiO_2 weiter voranschreitet [221]. Dies führt dazu, dass der Anteil an Silanolgruppen abnimmt, die Struktur der mesoporösen Silika schrumpft und auch ein Teil der Porosität, insbesondere der Mikroporosität, verloren geht (siehe Tab. 4.1, Abb. 4.4). Das Mesoporenvolumen der aus der gleichen Charge stammenden Silika KIT-6_E und KIT-6_2 sinkt um 13 %, von $1,18 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf $1,03 \text{ cm}^3/\text{g}$. Im gleichen Zuge sinkt auch das Mikroporenvolumen der Proben um ca. 18 %, von $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$. Auch nimmt der Anteil an Silanolgruppen ab, was zu einer etwas schlechteren Interaktion der Silika-Oberfläche mit Wasser führt.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.1: Gemessene und berechnete Strukturdaten des KIT-6 nach der Standard-Synthese.

Probe	KIT-6_E	KIT-6_1	KIT-6_2	KIT-6_3	Literatur		
					[106]	[112]	[220]
spezifische Oberfläche / m²/g	894	815	835	800	800	784	661
Gitterkonstante / nm	-	22,76	-	-	22,9	22,70	23,2
Porendurchmesser / nm	7,77	6,77	6,34	5,80	8,5	8,20	6,2
Porendurchmesser- verteilung / nm	6 – 10	5 – 8	5 – 8	-	6 - 9	-	3 – 8
Porenvolumen / cm³/g	1,40	1,31	1,21	1,15	1,05	0,94	1,23
Wanddicke / nm	-	4,61	-	-	2,95	3,15	5,2
Wasserdampf- aufnahme / cc/g	1457	1510	1269	-	-	-	-

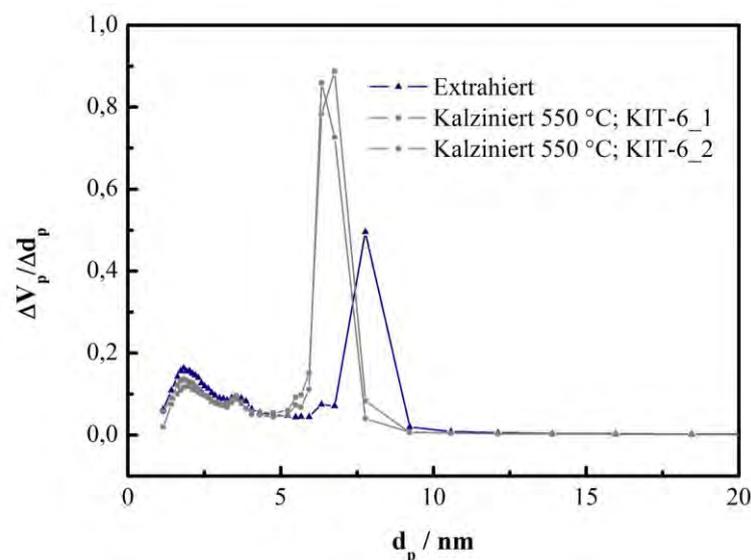


Abbildung 4.4: Porendurchmesserverteilung des Standard-KIT-6 nach Extraktion respektive Kalzination.

Sowohl die extrahierten, als auch die kalzinierten Standard-KIT-6-Silika zeigen im Mesoporenbereich eine scharfe Porendurchmesserverteilung, wobei die Verteilung beim kalzinierten KIT-6 etwas schmäler als bei dem extrahierten KIT-6 ist. Das Maximum der Verteilung für die kalzinierten Proben liegt zwischen 6 nm und 7 nm und für die extrahierten Proben zwischen 7 nm und 8 nm (Abb. 4.4). Die Proben weisen zusätzlich im Mikroporen- und im kleinen Mesoporenbereich zwei weitere kleine Maxima auf. Ein Maximum liegt bei ca. 2 nm und das zweite bei ca. 3,9 nm.

4. Ergebnisse und Diskussion

Das von einer repräsentativen kalzinierten Probe gemessene Kleinwinkel-XRD ist in Abb. 4.5 dargestellt. Nur zwei der drei Hauptreflexe der $Ia\bar{3}d$ -Struktur, die für eine perfekte Ordnung der Mesoporen erwartet werden, sind gut aufgelöst. Dies sind der Reflex 211 bei $0,95^\circ 2\theta$ und 332 bei $1,62^\circ 2\theta$. Die Werte für 2θ in der Literatur betragen für diese Reflexe $0,96^\circ$, respektive $1,68^\circ$ [222]. Der 220-Reflex, der laut Literatur bei $1,16^\circ 2\theta$ zu erwarten wäre, ist als Schulter des Primärreflexes bei $1,13^\circ 2\theta$ zu erkennen.

Das Diffraktogramm zeigt, dass eine geordnete kubische Porenstruktur des Typs $Ia\bar{3}d$ erhalten wurde. Da aber die meisten der kleineren Reflexe fehlen, ist davon auszugehen, dass nicht alle Bereiche des Materials gleich gut geordnet vorliegen. Der intensivste Reflex (211) wird zur Berechnung der Gitterkonstante a_0 nach Gl. 3.49 verwendet. Mit dieser und dem mittels BJH ermittelten Porendurchmesser des Materials wurde die Wandstärke h_w nach Gl. 3.50 berechnet (Tab. 4.1).

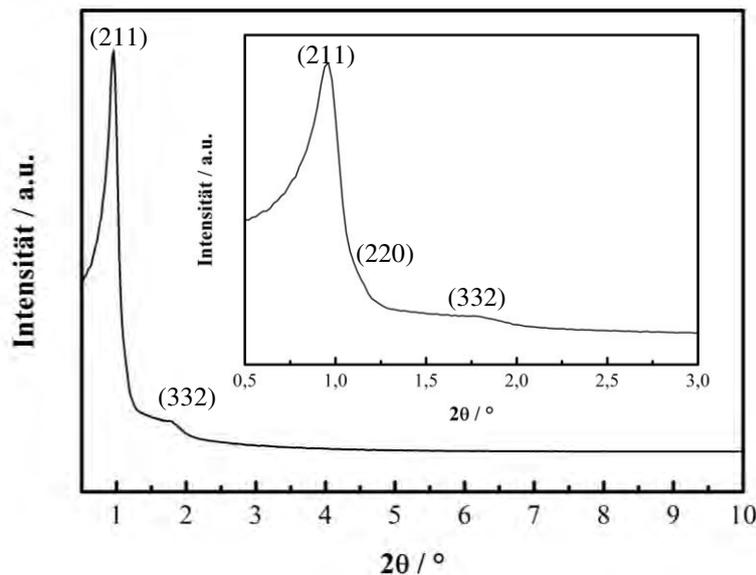


Abbildung 4.5: Kleinwinkel-XRD-Messung einer repräsentativen mittels Standardsynthese erhaltenen KIT-6-Probe nach Kalzination.

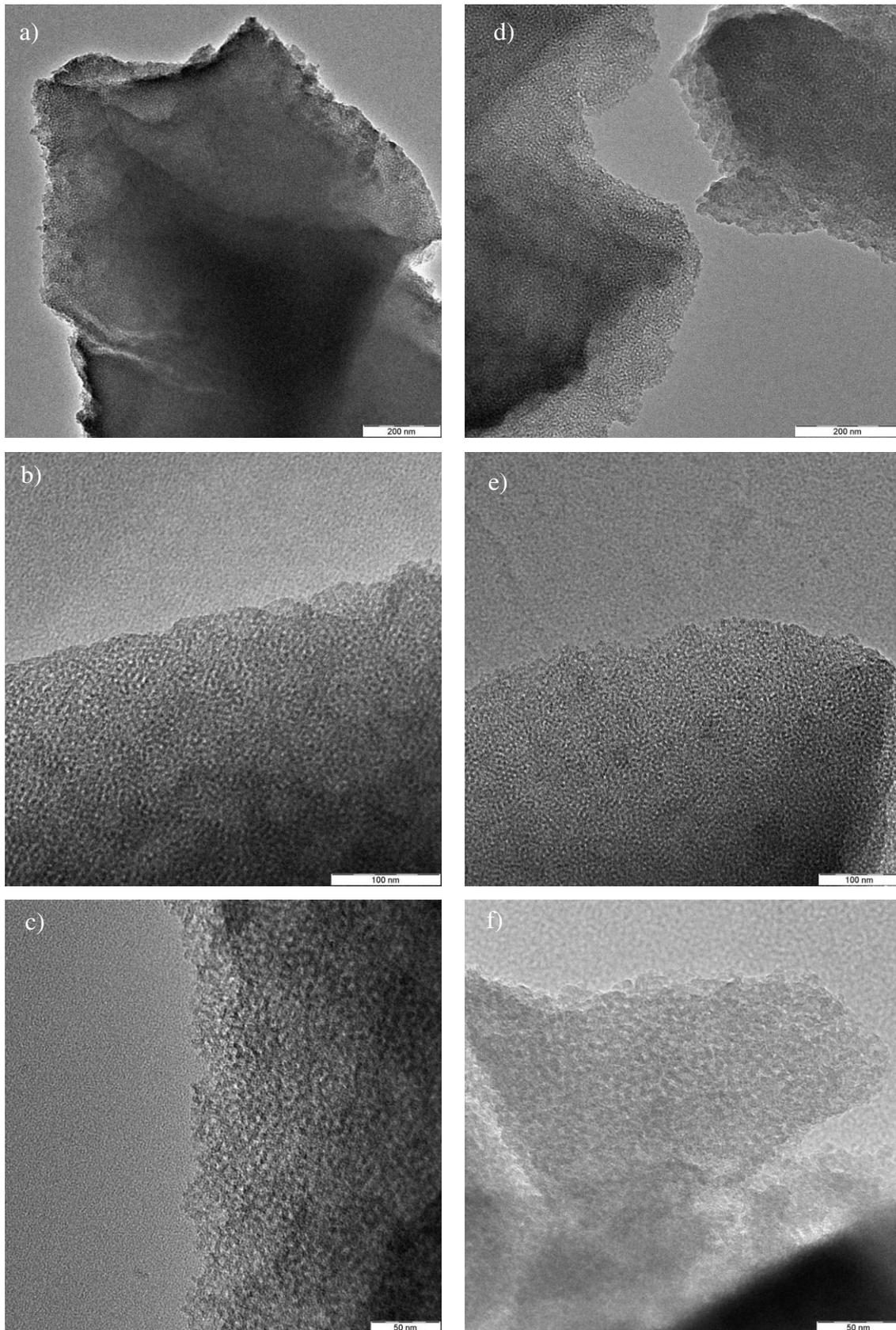


Abbildung 4.6: TEM-Aufnahmen einer kalzinierten (a, b, c) und einer extrahierten (d, e, f) KIT-6-Probe, die nach den Standardsynthesebedingungen hergestellt wurde.

An ausgewählten Proben wurden TEM-Messungen durchgeführt. Die dunklen Bereiche entsprechen den Porenwänden und die hellen Punkte in der Abbildung entsprechen den Poren des Materials. Die TEM-Aufnahmen einer kalzinierten (Abb. 4.6 a, b, c) und einer extrahierten (Abb. 4.6 d, e, f) KIT-6-Standard-Probe bestätigen die mittels XRD erhaltene Aussage, dass in vielen Bereichen der Proben eine geordnete Porenstruktur vorliegt. Besonders in Abb. 4.6a und 4.6d sind aber auch Bereiche der Proben zu erkennen, in denen keine geordnete Porenstruktur vorliegt.

In den sehr dunkelgrauen bis schwarzen Bereichen der Proben ist es schwer zu sagen, ob das Fehlen von erkennbarer Struktur auf das Fehlen von Porenordnung zurückzuführen ist, oder ob in diesen Bereichen die Probe zu dick ist, um vom TEM durchstrahlt zu werden. Da allerdings die Sorptionsuntersuchungen gezeigt haben, dass es sich bei den untersuchten Silika um hochporöse Materialien handelt, ist eher davon auszugehen, dass die Probe an dieser Position zu dick war.

Zusammengefasst ist festzustellen:

Bei der Synthese der Standard-KIT-6 wird ein Material mit einer hohen spezifischen Oberfläche von 800 – 900 m²/g und einer scharfen Porenradienverteilung, deren Maximum zwischen 6 nm und 8 nm liegt, erhalten. Das Material zeigt vorwiegend eine geordnete Porenstruktur. Die Art der Entfernung des Templats hat einen deutlichen Einfluss auf die erhaltenen Ergebnisse bezüglich spezifischer Oberfläche und mittlerem Porenradius, wobei für extrahierte Proben tendenziell größere Werte für spezifische Oberfläche und Porenradius erhalten werden als für kalzinierte Proben.

4.1.2 Porenradienmodifikation von KIT-6

Wie in Abb. 4.6 an den Sorptionsisothermen der beiden Proben zu erkennen ist, wird für das modifizierte KIT-6 (KIT-6_P) ebenfalls eine Typ IV-Isotherme mit einem hohen Anteil an Mikroporen erhalten. Die aufgenommene Stickstoffmenge entspricht aber nur ca. 40 % der Menge die vom Standard-KIT-6 aufgenommen wird. Die Hysterese des modifizierten KIT-6 ähnelt einer H₂-Hysterese. Sie liegt zwischen 0,4 p/p_0 und 0,55 p/p_0 und ist sehr viel kleiner als beim Standard-KIT-6. Im Gegensatz zum Standardmaterial weist das modifizierte KIT-6 nur eine schwache Kapillarkondensation auf. Der sehr gleichmäßige Anstieg der Isotherme nach der Füllung der Mikroporen deutet auf ein relativ kontinuierliches Füllen der Poren hin. Ab einem Relativdruck von ca. 0,6 p/p_0 verläuft die Isotherme fast parallel zur p/p_0 -Achse. Dies zeigt, dass ab diesem Punkt alle Mesoporen gefüllt sind und nur noch an der äußeren Oberfläche Adsorption stattfindet.

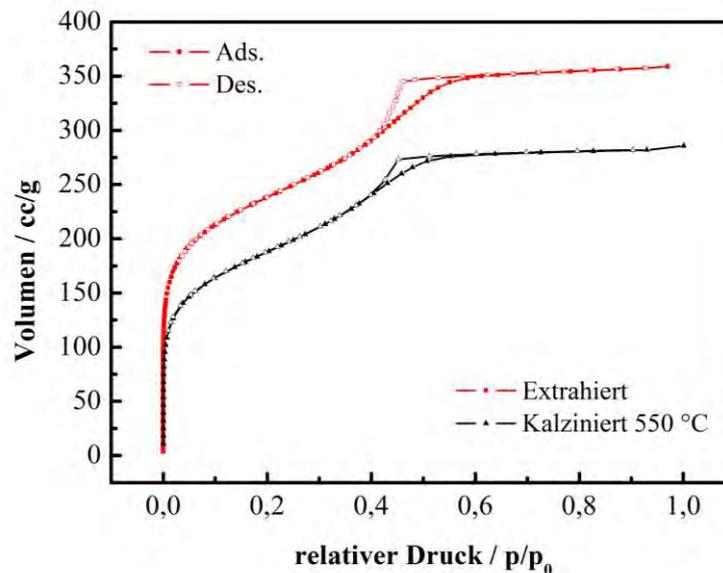


Abbildung 4.7: Adsorptions- und Desorptionsisotherme von extrahiertem und kalziniertem KIT-6 das mittels der modifizierten Synthese hergestellt wurde.

Wie auch für das Standard-KIT-6 hängen die erhaltenen Strukturdaten davon ab, ob das Templat P123 mittels Extraktion (KIT-6_P_E) oder Kalzination (KIT-6_P_K) entfernt wurde. Die spezifische Oberfläche des Materials beträgt 755 m^2/g für die extrahierte und 649 m^2/g für die kalzinierte Probe (Tab. 4.2). Für die Porendurchmesser werden ein deutliches Maximum im kleinen Mesoporenbereich und eine breite Verteilung im Mikroporenbereich erhalten (Abb. 4.8). Durch die erfolgreiche Kombination zweier aus der Literatur [106, 112] bekannter Strategien zur Verkleinerung der Porenradien von Silika wird bei der

modifizierten KIT-6-Synthese ein Material mit einem deutlich verkleinerten Porendurchmesser von 3 - 4 nm erhalten (Abb. 4.8, Tab. 4.2).

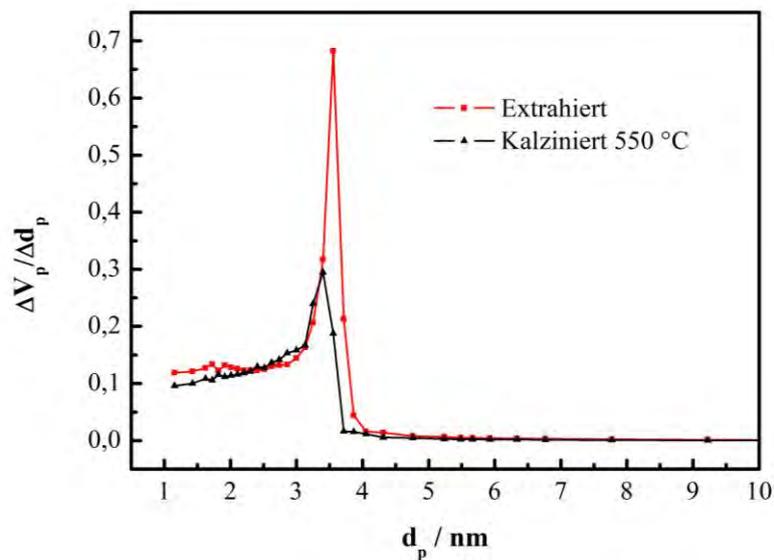


Abbildung 4.8: Porendurchmesserverteilung des modifizierten KIT-6 nach der Extraktion beziehungsweise der Kalzination.

Tabelle 4.2: Strukturdaten von KIT-6-Proben, die mit der modifizierten Synthese erhalten wurden.

Probe	spezifische Oberfläche / m ² /g	Gitter- konstante / nm	Porendurch- messer / nm	Poren- volumen / cm ³ /g	Wand- dicke / nm
KIT-6_P_E	755	18,22	3,55	0,54	5,56
KIT-6_P_K	649	16,38	3,40	0,40	4,79

Bei diesen Strategien handelt es sich um die Erhöhung des Anteils an TEOS und Co-Templat in der Synthesemischung sowie die Verringerung der Alterungstemperatur.

Von Ryoo und Mitarbeitern durchgeführte Untersuchungen zum Einfluss des Anteils von TEOS und Co-Templat [112] zeigen, dass der Einfluss auf die erhaltene spezifische Oberfläche im Vergleich zu den anderen Strukturdaten relativ gering ist. Sie verändert sich maximal um ca. 8 % und folgt keinem erkennbaren Trend. Der Einfluss auf das Porenvolumen und den Porendurchmesser ist deutlich größer, die erhaltenen Werte variieren um bis zu ca. 15 % respektive ungefähr 35 %. Dabei nehmen beide Werte mit steigendem Anteil von TEOS und BuOH tendenziell ab, wobei der Trend beim Porendurchmesser wesentlich ausgeprägter als beim Porenvolumen ist. Außerdem zeigen sie,

dass ein zu hoher Anteil an BuOH in der Synthesemischung zu einem Verlust an Porenordnung führen kann.

Von ihnen ebenfalls durchgeführte Versuche zum Einfluss der Alterungstemperatur [106, 112] zeigen, dass die Alterungstemperatur einen direkten Einfluss auf die erhaltenen Strukturdaten hat; wobei die spezifische Oberfläche ein Optimum durchläuft, während für Porenvolumen und -durchmesser anscheinend ein linearer Zusammenhang besteht und diese mit sinkender Temperatur abnehmen.

Für beide Strategien ist des Weiteren festzustellen, dass eine Verringerung des Porendurchmessers tendenziell immer mit der Bildung von dickeren Porenwänden einhergeht [106, 112].

Aus diesem Grund war zu erwarten, dass neben dem Porendurchmesser auch die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen der KIT-6_P-Proben kleiner als für das Standard-KIT-6 sein werden und das die KIT-6_P-Proben über dickere Porenwände verfügen.

Wie ein Vergleich zwischen den Porendurchmesserverteilungen des Standard-KIT-6 und des modifizierten KIT-6 (Abb. 4.4 und 4.8) zeigt, weist das modifizierte Material, im Gegensatz zum Standard-KIT-6, im Mikroporenbereich kein Maximum auf. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die Erhöhung des Butanol- und TEOS-Anteils in der Synthesemischung zurückzuführen, was die Ausbildung einer einheitlichen Mikroporosität verhindert.

Die Mikroporosität entsteht bei der Aufreinigung der Silika durch das Entfernen der sich während der Synthese verknäuelnden hydrophilen EO-Anteile des P123, welche bei der Kondensation des TEOS in den Porenwänden der Silika eingebettet werden (siehe Kapitel 2.2.4) [112, 130]. Das Co-Templat BuOH interagiert bevorzugt mit den hydrophilen EO-Einheiten und bewirkt somit ein Anschwellen der Schalen der P123-Mizellen [106, 112, 130] und führt anscheinend dazu, dass die Interaktion der EO-Einheiten untereinander verschlechtert wird.

Daneben führt die Erhöhung des TEOS-Anteils in der Synthesemischung dazu, dass sich zwischen den hydrophoben Mizell-Kernen dickere Wände ausbilden [112]. Dies scheint ebenfalls die Interaktion der EO-Einheiten untereinander zu behindern und trägt dazu bei, dass keine einheitlichen Mikroporen gebildet werden.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass die Erhöhung der Butanol- und TEOS-Anteile bewirkt, dass ein Silika mit kleineren Mesoporen und dickeren Poren-

wänden entsteht. Dies führt aber anscheinend gleichzeitig dazu, dass die Ausbildung eines bevorzugten Mikroporendurchmessers, wie bei der Standardsynthese, verhindert wird.

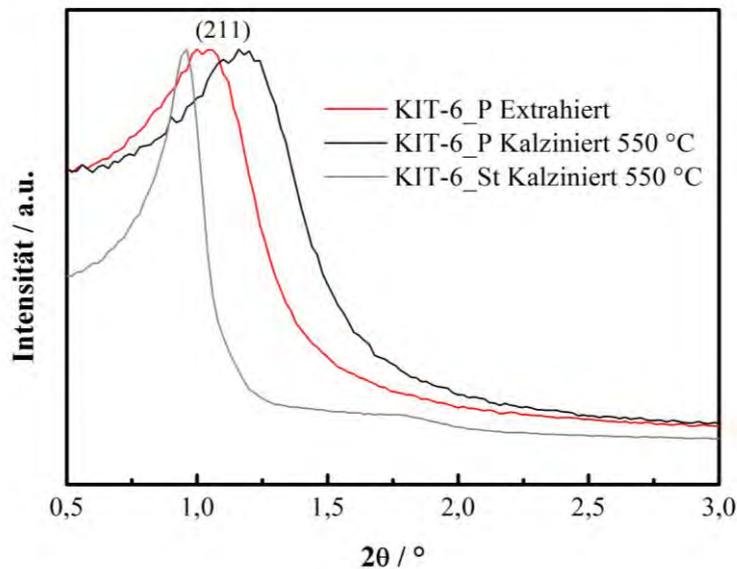


Abbildung 4.9: Kleinwinkel-XRD-Messung des modifizierten KIT-6 nach Kalzination oder Extraktion im Vergleich zum kalzinierten Standard-KIT-6.

Das Kleinwinkel-XRD des extrahierten und des kalzinierten modifizierten KIT-6 ist in Abb. 4.9 dargestellt. Das nicht normalisierte XRD befindet sich in Anhang A. Durch die Verkleinerung des Porendurchmessers verschieben sich die XRD-Reflexe des KIT-6 zu größeren Werten von 2θ . Dieses ist besonders gut im Vergleich zum ebenfalls dargestellten XRD des Standard-KIT-6 zu erkennen. Im Diffraktogramm ist für beide modifizierten Proben der 211-Reflex der $Ia\bar{3}d$ -Struktur bei $1,03^\circ$ (extrahiert) beziehungsweise $1,19^\circ$ (kalziniert) zu erkennen, der allerdings gegenüber dem Diffraktogramm des unmodifizierten KIT-6 stark verbreitert ist. Für die kalzinierte Probe ist außerdem eine Schulter bei $1,46^\circ$ zu erkennen, bei der es sich vermutlich um den 220-Reflex handelt. Ein Signal, das auf den 332-Reflex hindeutet, ist in dem XRD nicht zu erkennen. Dieses sowie die Verbreiterung der Reflexe lässt darauf schließen, dass in der Probe zwar noch eine kubische Ordnung vorhanden ist, allerdings die Modifikation der Synthese dazu geführt hat, dass die KIT-6-Struktur nicht mehr so gut wie in der Standardsynthese ausgebildet wird.

Der 211-Reflex wird zur Berechnung der Gitterkonstante nach Gl. 3.49 verwendet. Mit dieser und dem mittels BJH ermittelten Porendurchmesser des Materials wurde die Wandstärke h_w nach Gl. 3.50 berechnet (Tab. 4.2).

Wie REM-Aufnahmen an der extrahierten modifizierten KIT-6-Probe zeigen, werden, im Gegensatz zu in der Literatur beschriebenem MCM-41 welches sehr einheitliche $1\ \mu\text{m} - 2\ \mu\text{m}$ große relativ sphärische Partikel zeigt [66], sehr ungleichmäßig geformte Partikel mit sehr unterschiedlichen Partikeldurchmessern, hauptsächlich zwischen etwa $5\ \mu\text{m}$ und ca. $50\ \mu\text{m}$, erhalten; Übersichtsbild siehe Anhang A. Die Partikel setzen sich aus einer Vielzahl kleinerer unregelmäßiger Kristallite zusammen, sodass eine sehr unregelmäßige Struktur mit vielen Zwischenräumen und einer rauen Oberfläche entsteht (Abb. 4.10). Der Effekt, dass die meisten Flächen sehr glatt und ebenmäßig erscheinen, ist auf das Bedampfen der Probe mit Gold zurückzuführen. Dies ist jedoch nötig, um ein Aufladen der Probe während der Messung zu verhindern.

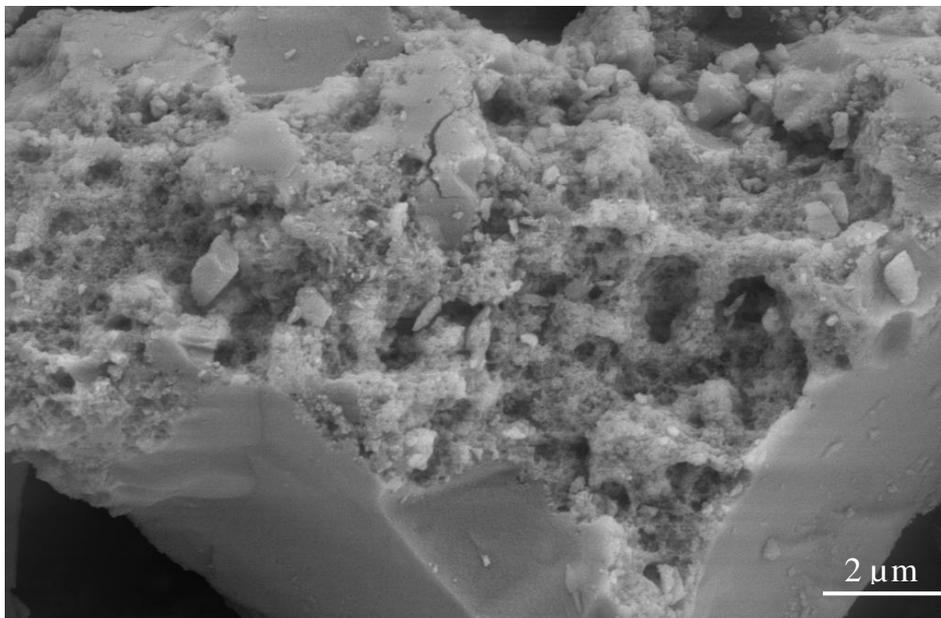


Abbildung 4.10: REM-Aufnahme eines Partikels der Probe KIT-6_P_E. Die Probe wurde für die Messung mit einer dünnen Schicht Gold bedampft.

Wie in Abb. 4.11 und Tabelle 4.3 zu erkennen ist, nimmt das extrahierte KIT-6_P bis zu $567\ \text{cc/g}$ Wasser auf. Wie für Silika zu erwarten, beginnt die Wasseraufnahme sofort mit dem Start der Messung und die Isotherme weist eine nicht schließende Hysterese auf. Erwartungsgemäß nimmt die Wasserdampfaufnahme allerdings von Zyklus zu Zyklus ab. Dabei ist der der Abfall zwischen dem 1. und 2. Zyklus mit einem Unterschied von $50\ \text{cc/g}$ am deutlichsten. Dies entspricht einem Abfall von ca. $9\ \%$. Der Abfall vom 2. zum 3. Zyklus beträgt ca. $4\ \%$. Dies bedeutet, dass die Wasseraufnahmekapazität über die drei Zyklen um ca. $12\ \%$ abgenommen hat. Dabei ist die allgemeine Form der Sorptionsisotherme über alle drei Zyklen erhalten geblieben. Die Abnahme der Wasseraufnahme-

kapazität zeigt, dass das Material von dem Wasserdampf zersetzt wird, während die Abschwächung der Abnahme über die Zyklen zeigt, dass die Zersetzung über die Zyklen langsamer wird (Abb. 4.11).

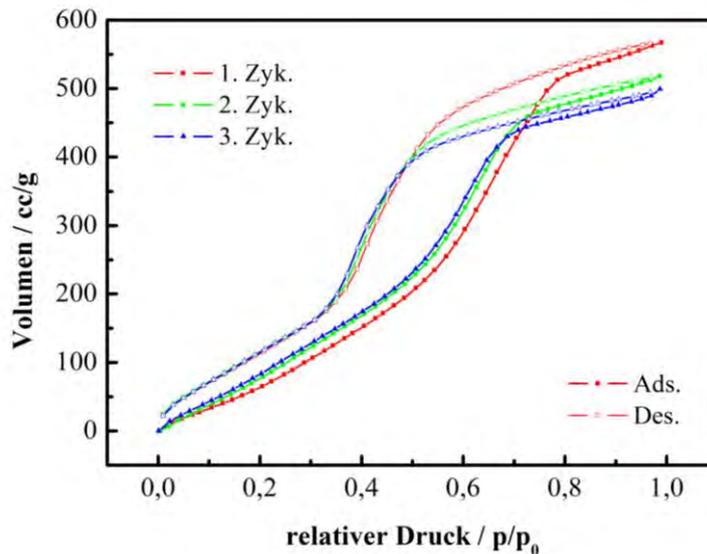


Abbildung 4.11: Zyklische Wasserdampf Adsorptions- und Desorptionsisothermen von extrahiertem KIT-6, das mittels der modifizierten Synthese hergestellt wurde.

Sowohl das Problem der geringen hydrothermalen Stabilität von mesoporös-geordneten Silika und der damit einhergehende Verlust an struktureller Ordnung sowie die Abnahme der spezifischen Oberfläche und Porenvolumen, als auch Methoden zur Stabilisierung der Silika werden schon seit langem in der Literatur diskutiert [221, 223 - 225].

Die Zersetzung der mesoporös-geordneten Silika erfolgt über die Hydrolyse der Siloxan-Bindungen. Dies führt zum Verlust einer geordneten Porenstruktur und bei der Re-Kondensation der gebildeten Silanolgruppen zur Bildung von amorphen SiO_2 . Die Abnahme der Zersetzungsgeschwindigkeit ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass im ersten Zyklus zunächst die weniger stabilen Q_2 -Silika-Spezies an der Oberfläche des Silika angegriffen werden, sodass in den darauffolgenden Zyklen nur noch die stabileren Q_3 -Silika- und insbesondere Q_4 -Silika-Spezies vorliegen. Diese Erklärung passt gut zu einer in der Literatur vorgestellte Methode zur Verbesserung der hydrothermalen Stabilität von mesoporös-geordneten Silika [224], die auf einer Hydrophobierung der Silika-Oberfläche mit Trimethylsilyl-Gruppen, aber auch auf eine Anreicherung von Q_4 -Silika-Spezies an der Silika-Oberfläche mittels postsynthetischer Silylierung beruht. Koyano *et al.* zeigen, dass nach einer Hydrophobierung der Oberfläche von MCM-48 und anschließender mehrtägigen Behandlung mit Wasserdampf keine Änderung des XRDs zu

4. Ergebnisse und Diskussion

beobachtet ist, während bei dem unbehandelten Silika die Intensität des primären XRD-Reflexes stark abgenommen hat. Sie zeigen weiterhin, dass sie für ein MCM-48 dessen Anteil an Q₄-Silika-Spezies postsynthetisch erhöht wurde, zwar eine Abnahme des primären XRD-Reflexes durch die Behandlung mit Wasserdampf zu beobachten ist, diese aber deutlich langsamer voranschreitet.

Tabelle 4.3: Gemessene Daten der Zyklischen Wasserdampfsorption an extrahiertem KIT-6 das Mittels der modifizierten Synthese erhalten wurde.

Probe	spezifische Oberfläche / m ² /g	Wasserdampfaufnahme / cc/g	Porendurchmesser / nm	Porenvolumen / cm ³ /g
KIT-6_P_E 1. Zykl.	755	567	3,55	0,54
KIT-6_P_E 2. Zykl.	-	517	-	-
KIT-6_P_E 3. Zykl.	644	499	3,40	0,37

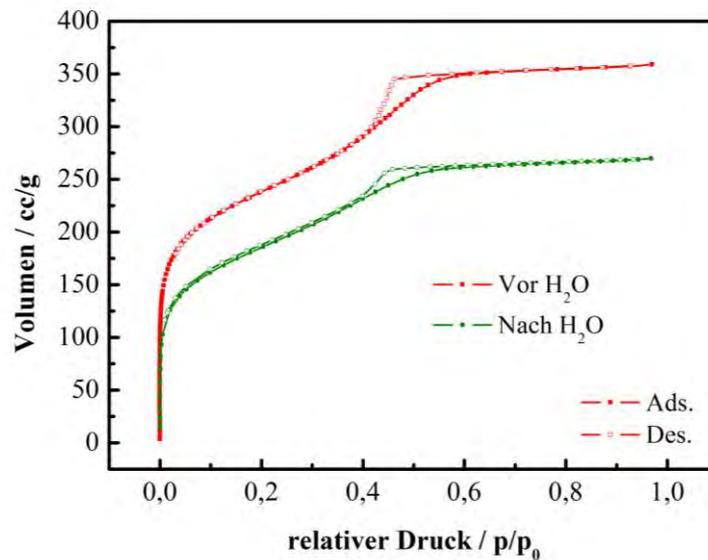


Abbildung 4.12: Adsorptions- und Desorptionsisotherme des extrahiertem bezüglich der Porenradien modifizierten KIT-6 vor und nach der Wassersorption.

Die BET-Untersuchungen der Probe vor dem 1. und nach dem 3. Zyklus (Abb. 4.12) bestätigen die langsame Zersetzung des Materials durch Wasserdampf. Sie zeigen, dass die spezifische Oberfläche des Materials durch die Wassersorption um 111 m²/g, dies entspricht ungefähr 15 %, abgenommen hat. Der mittlere Porendurchmesser ist von 3,55 nm auf 3,4 nm gesunken und das Porenvolumen hat um ca. 32 % von 0,54 cm³/g auf 0,37 cm³/g abgenommen (Tab. 4.3).

Zusammengefasst ist festzustellen:

Durch Kombination zweier aus der Literatur bekannter Strategien zur Verkleinerung der Porenradien von Silika konnten Porendurchmesser von ca. 3 nm erhalten werden. Diese sind deutlich kleiner, als die in der Literatur beschriebenen Porendurchmesser, die für KIT-6 erhalten wurden [112]. Untersuchungen mittels Kleinwinkel-XRD zeigen, dass bei der Synthese eine KIT-6-ähnliche Struktur erhalten wird. Sie zeigen allerdings auch, dass die Ausbildung der Struktur gegenüber der Standardsynthese behindert ist und eine nicht so gute Ordnung erhalten wird. Das so erhaltene KIT-6 könnte aufgrund seines verringerten Porendurchmessers besser für die Protonenleitung als das Standard-KIT-6 geeignet sein, da Untersuchungen von Marschall *et al.* [226] an protonenleitendem MCM-41 gezeigt haben, dass ein Porendurchmesser von ca. 3 nm die Protonenleitung begünstigt.

4.1.3 Nicht modifiziertes MCM-48

Mittels der nicht modifizierten Synthese von MCM-48 wird, wie in Abb. 4.13 zu erkennen ist, ein Material erhalten, das eine Typ IV-Isotherme mit einer nur schwach ausgeprägten Hysterese aufweist. Dies entspricht den aus der Literatur bekannten Stickstoff-sorptionsisothermen von MCM-48 [179, 227] und weist auf ein Material hin, das überwiegend kleine Mesoporen besitzt.

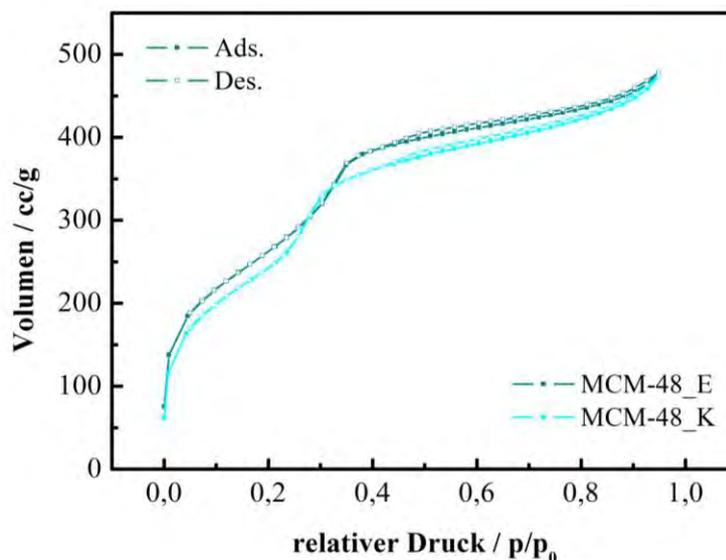


Abbildung 4.13: Stickstoff Adsorptions- und Desorptionsisotherme von nach der Synthese extrahiertem und kalziniertem MCM-48.

Die Isothermen der kalzinierten und der extrahierten Probe zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf. Die Proben nehmen fast dieselbe Menge Stickstoff auf und zeigen überraschenderweise einen, im Vergleich zu den deutlich unterschiedlichen Porendurchmessern, nur kleinen Unterschied bei der Lage der Kapillarkondensation (Tab. 4.4). Die spezifische Oberfläche der extrahierten Probe beträgt $1112 \text{ m}^2/\text{g}$ bei einem Porendurchmesser von $2,8 \text{ nm}$ und die der kalzinierten $1285 \text{ m}^2/\text{g}$ bei einem Porendurchmesser von $2,4 \text{ nm}$ (Tab. 4.4). Die spezifische Oberfläche ist damit nur maximal etwa $200 \text{ m}^2/\text{g}$ größer als in der Literatur beschrieben [227] und stimmt gut mit der bei M. Bandyopadhyay [179] beschriebenen überein. Der Porendurchmesser liegt mit $2 - 3 \text{ nm}$ (BJH), beziehungsweise $3 - 4 \text{ nm}$ (DFT) im Bereich der in der Literatur beschriebenen Porendurchmesser, die $2,3 \text{ nm}$ (BJH) beziehungsweise $3,3 \text{ nm}$ (DFT) betragen [179, 227]. Die Verteilung der Porendurchmesser ist sehr scharf (siehe Anhang A). Die größten Unterschiede bei den ermittelten und aus der Literatur entnommenen Sorptionsdaten zeigen sich beim Porenvolumen. Dieses ist bei den in dieser Arbeit hergestellten, aber unterschiedlich aufgearbeiteten, Proben ungefähr gleich und beträgt ca. $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Tab. 4.4). Dies ist nur etwa halb so groß wie bei M. Bandyopadhyay [179] beschrieben, entspricht aber sehr gut der ungefähr vergleichbaren MCM-48-Probe von K. Schumacher *et al.* [227] (Tab. 4.4).

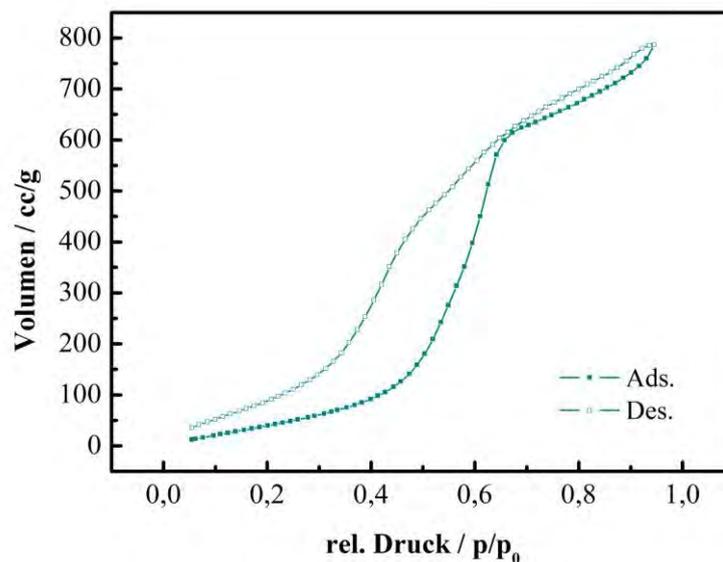


Abbildung 4.14: Wasserdampf Adsorptions- und Desorptionsisotherme von nach der Synthese extrahiertem MCM-48.

Die Wasseraufnahme des extrahierten Standard-MCM-48 startet, wie für Silika-Materialien zu erwarten ist, mit dem Beginn der Messung bei geringen Relativdrücken und zeigt eine nicht schließende Isotherme (Abb. 4.14). Aufgrund des deutlich kleineren

Porendurchmessers, im Vergleich zum extrahierten Standard-KIT-6, startet die Kapillarkondensation schon bei einem Relativdruck von ca. 0,46 p/p_0 , während die des Standard-KIT-6 erst bei ca. 0,87 p/p_0 einsetzt. Die Isotherme von MCM-48 zeigt im oberen Relativdruckbereich eine zweite Hysterese; diese ist vermutlich, wie für die Stickstoffadsorption von Zeolithen bekannt [198], auf die Kondensation in kleinen interpartikulären Poren zurückzuführen.

Die Menge an aufgenommenen Wasserdampf hängt primär von zwei Faktoren ab. Dies sind die Oberflächenchemie des Materials und das Porenvolumen [195, 198, 228]. Da die Oberflächenchemie der nicht funktionalisierten Silika relativ ähnlich ist, ist zu erwarten, dass ihr Einfluss im Vergleich zum sich stark ändernden Porenvolumen gering ist. Aus diesem Grund war zu erwarten, dass das extrahierte Standard-MCM-48, welches ein deutlich kleineres Porenvolumen besitzt, weniger Wasserdampf als das extrahierten Standard-KIT-6 aufnimmt. Das extrahierte Standard-MCM-48 (Abb. 4.14) nimmt mit 786 cc/g nur etwa die Hälfte der Menge auf die von dem extrahierten Standard-KIT-6 (Abb. 4.3b) aufgenommen wird. Aufgrund des größeren Porenvolumens nimmt MCM-48 allerdings erwartungsgemäß mehr Wasserdampf auf als das modifizierte nicht funktionalisierte KIT-6 (ca. 39 %).

Die in der Literatur beschriebene Mengen an Wasserdampf, die von MCM-48 aufgenommen werden, sind sehr unterschiedlich und betragen etwa 330 cc/g [229] beziehungsweise ca. 950 cc/g [228]. Für die in der Literatur beschriebenen MCM-48-Materialien wurden teilweise stark abweichende Synthesebedingungen verwendet und die Strukturdaten nur unvollständig berichtet. Aus diesen Gründen ist ein direkter Vergleich der von MCM-48 aufgenommenen Wasserdampfmenge mit Literaturwerten nur unzureichend möglich. Hinsichtlich der verwendeten Synthesebedingungen und der erhaltenen Form der Adsorptions-Isotherme besteht die größte Übereinstimmung mit dem von P. Taba synthetisierten MCM-48. Dieses zeigt eine ca. 200 cc/g größere Wasseraufnahme bei einem gleichzeitig um ca. 0,1 p/p_0 zu höheren Relativdrücken verschobenen Onset der Kapillarkondensation ($p/p_0 = 0,6$) [228]. Die Verschiebung des Onset ist zum einen auf die mit 3,03 nm etwas größeren Poren zurückzuführen und kann zum anderen ein Hinweis auf eine, zum Vergleich mit dem in dieser Arbeit hergestellten MCM-48, etwas hydrophobere Oberfläche sein.

Tabelle 4.4: Gemessene und berechnete Strukturdaten des Standard-MCM-48 nach Extraktion beziehungsweise Kalzination sowie aus der Literatur entnommene Vergleichswerte.

Probe	MCM-48 E	MCM-48 K	MCM-48 [179]	MCM-48 [227]
spezifische Oberfläche / m²/g	1112	1285	1257	1010
Gitterkonstante / nm	9,4	-	8,4	8,0
Porendurchmesser (BJH) / nm	2,75	2,37	2,3	-
Porendurchmesser (DFT) / nm	3,63	3,03	-	3,3
Porenvolumen / cm³/g	0,84	0,76	1,4	0,8
Wanddicke / nm	1,95 (BJH) 1,07 (DFT)	-	1,9	0,9
Wasserdampfaufnahme / cc/g	786	-	-	-

Die XRD-Messung der extrahierten MCM-48-Probe ist in Abb. 4.15 dargestellt. Das für die Probe gemessene Diffraktogramm zeigt einen intensiven Reflex bei $2,3^\circ$ und einen deutlich schwächeren breiten Reflex bei ca. $4,5^\circ$. Des Weiteren ist bei $2,7^\circ$ noch eine Schulter im Diffraktogramm zu erkennen.

Laut Literatur [179, 224] ist für MCM-48 der intensivste Reflex bei ca. $2,58^\circ 2\theta$ zu erwarten und ein zweiter deutlich schwächerer bei etwa $2,98^\circ 2\theta$. Für ca. $4,47^\circ 2\theta$ sind zwei ungefähr gleich intensive Reflexe zu erwarten. Das erhaltene Diffraktogramm zeigt, dass bei der Synthese die MCM-48-Struktur erhalten wurde. Aufgrund der nicht optimalen Auflösung des XRDs ist ein Vergleich der Intensitäten des 211- und des 220-Reflexes nur schlecht möglich. Infolge des geringeren, als in der Literatur beschriebenen [224], Intensitätsverhältnisses der Reflexe bei $4,5^\circ 2\theta$ zum Hauptreflex muss allerdings davon ausgegangen werden, dass die Fernordnung in dem hergestellten Material im Vergleich zum in der Literatur beschriebenen leicht gestört ist. Das also neben Bereichen mit geordneter MCM-48-Struktur, auch Bereich mit ungeordneter Porosität oder amorphen Anteilen existieren.

Der intensive (211)-Reflex bei $2,3^\circ 2\theta$ wird zur Berechnung der Gitterkonstante des MCM-48 verwendet. Mit dieser und dem mittels BJH beziehungsweise DFT ermittelten Porendurchmesser des Materials wurde die Wandstärke h_w berechnet (Tab. 4.4). Die so ermittelte Wandstärke beträgt 1,95 nm (BJH) beziehungsweise 1,07 nm (DFT) und entspricht damit ungefähr in der Literatur beschriebenen Wanddicken, die ca. 1,89 nm [179]

und 1,81 nm [224] bei Benutzung der BJH-Methode beziehungsweise 0,92 nm [227] bei Benutzung der DFT-Methode betragen.

Allerdings werden bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen und ähnlichem Gehalt an Silizium in der Synthesemischung auch deutlich niedrigere Werte für die Wanddicken in der Literatur beschrieben; 0,94 nm (BJH) [230]. Bei der von Kruk *et al.* durchgeführten Synthese wird ein MCM-48 erhalten, das bei ansonsten mit den anderen hier vorgestellten MCM-48 vergleichbaren Strukturdaten, deutlich größere Poren (3,7 nm (BJH)) besitzt. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die Verwendung von Natriumsilikat als Silika-Präkursor und die Wendung von Ethanol als Co-Templat zurückzuführen.

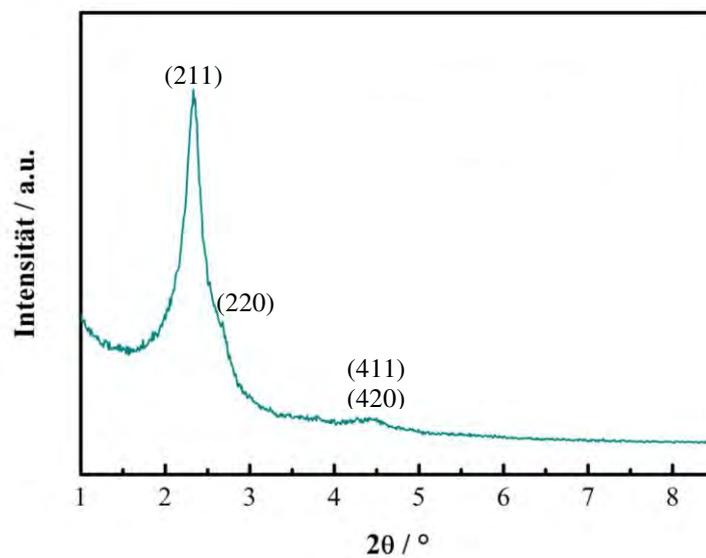


Abbildung 4.15: Kleinwinkel-XRD-Messung des MCM-48 nach der Extraktion.

Zusammengefasst ist festzustellen:

Bei der Synthese des Standard-MCM-48 wird ein Material mit einer hohen spezifischen Oberfläche von bis zu 1285 m²/g und einer relativ scharfen Porendurchmesser-Verteilung, deren Maximum zwischen 2 nm und 3 nm liegt, erhalten. Das Material zeigt vorwiegend eine geordnete periodische Porenstruktur des Typs Ia $\bar{3}$ d. Die Methode mittels der das Templat aus MCM-48 entfernt wird hat einen deutlich kleineren Einfluss auf die erhaltenen Strukturdaten, als für KIT-6.

4.2 Mittels Grafting mit SO₃H funktionalisiertes KIT-6

4.2.1 Funktionalisierung des Standard- und des modifizierten KIT-6

Das KIT-6-Grundgerüst wird zunächst mit MPMS grafted, um eine Thiol-Funktionalität auf der Oberfläche des Silikas aufzubringen. Dies geschieht, indem das Alkoxysilan MPMS mit den Oberflächensilanolgruppen der Gerüststruktur reagiert (siehe Kapitel 3.1.2.2). Aus NMR-Untersuchungen an nicht funktionalisiertem KIT-6 ist bekannt, dass sich in einem Gramm KIT-6 etwa 1,6 mmol Silanolgruppen befinden (siehe Kapitel 4.3.1.2). In einem zweiten Schritt werden die Thiol-Gruppen dann zu Sulfonsäure-Gruppen oxidiert (siehe Kapitel 3.1.4).

Tabelle 4.5: Strukturdaten der KIT-6-Proben vor und nach dem Grafting.

Probe	spezifische Oberfläche / m²/g	Porendurch- messer / nm	Porenvolumen / cm³/g
KIT-6	800	5,80	1,15
KIT-6_5mmol/g	614	4,92	0,75
KIT-6_10mmol/g	705	5,44	0,96
KIT-6_20mmol/g	627	3,76	0,59
KIT-6_40mmol/g	663	5,22	0,87
KIT-6_P_E	755	3,55	0,54
KIT-6_P_E_5mmol/g	682	3,28	0,47

Wie Tabelle 4.5 zu entnehmen ist, führen die organischen Gruppen auf der Oberfläche und in den Poren zu einer Verringerung der spezifischen Oberfläche, des mittleren Porendurchmessers und des Porenvolumens. Die entsprechenden Adsorptionsisothermen sind im Anhang B dargestellt. Entgegen den Erwartungen ist allerdings kein Trend hinsichtlich der Verringerung erkennbar. Die Erwartung war, dass mit steigender Funktionalisierung die drei Parameter kontinuierlich abnehmen. Die Verringerung der Parameter ist abhängig davon, wie stark die Poren des Grundgerüsts durch das Kondensieren des MPMS blockiert werden. MPMS kann sowohl im Inneren der Poren als auch an den Porenöffnungen mit den Silanolgruppen des Silika reagieren. Wenn die Reaktion bevorzugt an der Porenöffnung stattfindet, behindert dies die Diffusion von weiterem MPMS ins Innere der Poren

und kann im Extremfall zu einer Blockierung der Poren führen. In diesem Fall werden die aus der Adsorption bestimmten Porenvolumina und -durchmesser weniger stark beeinflusst, als wenn das MPMS über die Poren gleichmäßig verteilt wird. Aus diesem Grund wurde die Reaktion bei -10 °C unter Schutzgas mit nur geringen Anteilen an Restfeuchte als Kopplungs-Reagenz durchgeführt, um die Reaktionsgeschwindigkeit des MPMS herabzusetzen, eine möglichst gute Verteilung des MPMS in den Poren zu erzielen und Homokondensation zu verringern. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen allerdings, dass diese Synthesestrategie bei den verschiedenen Proben unterschiedlich erfolgreich war. Mögliche Erklärungsansätze sind: nach der Vakuumvorbehandlung leicht voneinander abweichende Restfeuchten in den Silika und leichte Unterschiede in den thermischen Profilen der Reaktionen, da die Eisbäder während der Reaktion nicht erneuert wurden.

Tabelle 4.6: Beladungen der mit Sulfonsäure graftedeten KIT-6-Proben und aus der Literatur [66] entnommenen MCM-41-Proben.

Probe	Beladung / mmol/g			Anteil	
	Theoretisch	Gemessen	Berechnet	Sulfonsäure /	
	MPMS	SO ₃ H	SO ₃ H	MPMS	%
KIT-6_5mmol/g	5	4,3	0,63	0,73	12,6
KIT-6_10mmol/g	10	8,6	0,83	0,97	8,3
KIT-6_20mmol/g	20	17,3	1,36	1,58	6,8
KIT-6_40mmol/g	40	34,4	1,92	2,23	4,8
KIT-6_P_E_5mmol/g	5	4,3	0,61	0,71	12,2
MCM-41_5mmol/g	5	4,3	0,8	0,93	16
MCM-41_10mmol/g	10	8,6	0,9	1,05	9
MCM-41_20mmol/g	20	17,2	1,0	1,16	5
MCM-41_30mmol/g	30	25,8	1,1	1,28	3,7
MCM-41_40mmol/g	40	34,4	1,2	1,40	3

Die mit Grafting und anschließender Oxidation erzielte Beladung der KIT-6 mit Sulfonsäure-Gruppen kann durch Titration bestimmt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei den verwendeten Oxidationsbedingungen, wie aus der Literatur bekannt [66], nicht das gesamte MPMS, das auf das Silika grafted wurde, oxidiert wird, sondern nur ca. 86 %. Dabei zeigt sich, dass die messbare Beladung deutlich geringer ist als die theoretisch erwartete (Tab. 4.6). Wie auch in der Literatur für MCM-41 beschrieben [66],

erhöht sich die Beladung mit steigender Konzentration von MPMS beim Grafting, allerdings nimmt der Anteil des MPMS, der mit dem Silika reagiert und als Sulfonsäure-Gruppe im Silika nachweisbar ist, dabei stetig ab. Während sich bei der Verwendung von 5 mmol MPMS pro Gramm Silika noch ca. 13 % des eingesetzten MPMS als Sulfonsäure-Gruppe auf dem Silika nachweisen lassen, sinkt der Anteil bei der Verwendung von 40 mmol MPMS auf ca. 5 %. Wie Tab. 4.6 zu entnehmen ist, entspricht dies ungefähr den für MCM-41 in der Literatur [66] beschriebenen Werten; wobei die erzielten Anteile für geringe MPMS-Konzentrationen bei MCM-41 und bei höheren MPMS-Konzentrationen bei KIT-6 leicht erhöht sind. In der Literatur wird dieses damit erklärt, dass MPMS die Poren des Silika teilweise blockiert und die Diffusion von weiterem MPMS in die Poren der Silika teilweise behindert ist [66].

Des Weiteren ist die Abnahme des MPMS-Anteils darauf zurückzuführen, dass das MPMS auch mit sich selbst reagieren kann und dann nicht mehr für die Funktionalisierung des KIT-6 zur Verfügung steht. Diese Homokondensation ist dann besonders vorteilhaft, wenn die Silikaporen teilweise blockiert sind oder eine Diffusionslimitierung auftritt. Die Wahrscheinlichkeit für Homokondensation steigt des Weiteren mit der Höhe der MPMS-Konzentration in der Reaktion [98]. Eine hohe und gleichmäßige Beladung des Trägermaterials mit funktionellen Gruppen lässt sich daher mittels Grafting nicht erzielen.

4.2.2 Protonenleitfähigkeit von mit SO_3H graftedem KIT-6

In Abb. 4.16a ist die Protonenleitfähigkeit der graftedeten Standard-KIT-6-Proben bei 100 % RH dargestellt. Die Protonenleitfähigkeit steigt mit höheren Temperaturen und steigender Menge an Sulfonsäure. Die Protonenleitfähigkeit der Probe KIT-6_5mmol/g steigt von ungefähr $8 \cdot 10^{-6}$ S/cm bei 60 °C bis auf ca. $6 \cdot 10^{-5}$ S/cm bei 140 °C. Mit steigender Beladung der Proben steigt die Protonenleitfähigkeit bei 60 °C von ungefähr $8 \cdot 10^{-6}$ S/cm für die Probe KIT-6_5mmol/g bis auf etwa $2 \cdot 10^{-4}$ S/cm für die Probe KIT-6_40mmol/g an. Die Protonenleitfähigkeit der stärksten graftedeten Standard-KIT-6-Probe (KIT-6_40mmol/g) steigt von etwa $2 \cdot 10^{-4}$ S/cm bei 60 °C auf ca. $9 \cdot 10^{-4}$ S/cm bei 140 °C.

Die Protonenleitfähigkeit nimmt bei steigender Temperatur aufgrund der höheren Mobilität der Protonen und des Elektrolyt sowie der höheren Flexibilität der Linker (Propyl-Ketten), die die funktionellen Gruppen mit dem SiO_2 -Gerüst verbinden, zu. Die Erhöhung der Beladung mit funktionellen Gruppen führt zu einer Erhöhung der Protonenleitfähigkeit, da der mittlere Abstand zwischen den Gruppen verkürzt wird, und somit die proto-

nenleitenden Gruppen besser miteinander interagieren können. Für MCM-41 mit hexagonalen Kanälen wurde in theoretischen Berechnungen ermittelt, dass etwa eine Propyl-SO₃H-Gruppe pro nm² Porenwand benötigt wird, um einen ausreichenden Protonentransport sicherzustellen [231].

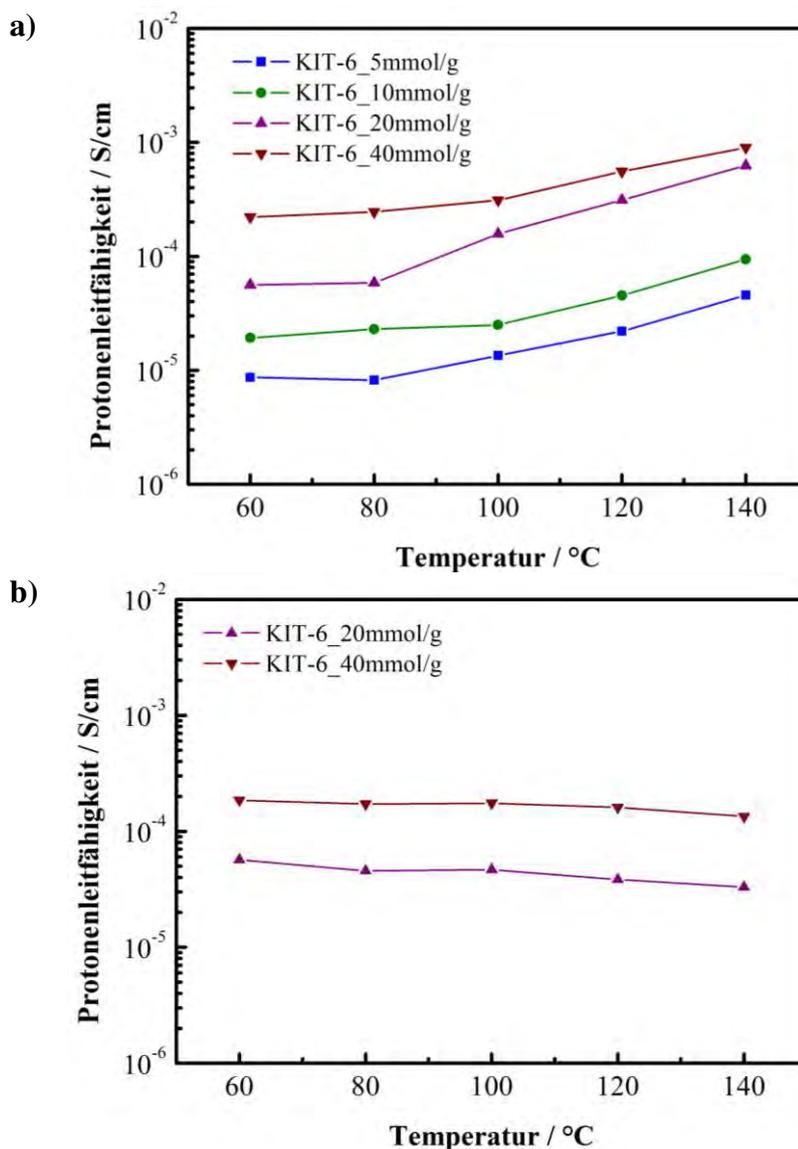


Abbildung 4.16: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit der mittels Grafting funktionalisierten Standard-KIT-6-Materialien mit unterschiedlichen theoretischen Gehalten Sulfonsäure bei 100 % relativer Feuchte (a) und 50 % relativer Feuchte (b).

In Abb. 4.16b ist die Protonenleitfähigkeit der KIT-6-Proben bei 50 % RH dargestellt. Für diese Messungen ist über den gesamten Temperaturbereich eine relativ konstante Protonenleitfähigkeit zu beobachten, die im Mittel nur ca. ¼ derjenigen bei 100 % RH beträgt und mit steigenden Temperaturen leicht abnimmt. Diese Beobachtungen lassen sich gut mit dem hierarchischen Porensystem des KIT-6, dabei insbesondere den Mikro-

poren, und der für Grafting-Proben zu erwartenden inhomogenen Verteilung der Sulfonsäure-Gruppen, erklären. Aufgrund von Kapillareffekten ziehen die Mikroporen Wasser ins Innere der Silika (siehe Kapitel 4.1.1.; 4.1.2) und unterschützen so die Ausbildung von Perkolationspfaden zwischen den einzelnen funktionellen Gruppen. Mit steigender Temperatur nimmt die Mobilität der Protonen und des Elektrolyt sowie die Bewegung der Linker zu, was die Leitfähigkeit weiter erhöhen würde. Allerdings nimmt der Wasseranteil im Inneren der Silika bei steigender Temperatur ab [195], was zu dem leichten Abfall der Protonenleitfähigkeit führt.

Ein Vergleich der mittels Grafting zu erzielenden Beladungen (Tab. 4.6) mit den Anteilen an aktiver Sulfonsäure, die mittels Co-Kondensation erreicht werden (siehe Kapitel 4.3 Tab. 4.11), zeigt, dass diese für hohe theoretische Beladungen vergleichbar sind. Ein Vergleich der mit diesen Funktionalisierungsgraden erreichten Protonenleitfähigkeiten (Abb. 4.16a, Kapitel 4.3 Abb. 4.31) zeigt allerdings, dass diese für die grafted Proben ca. zwei bis drei Zehnerpotenzen geringer sind. Dieses ist, wie von Sharifi *et al.* am Beispiel MCM-41 gezeigt [232], auf die sehr viel homogenere Verteilung der funktionellen Gruppen in Co-Kondensationsproben im Vergleich zu Grafting-Proben zurückzuführen. Die homogene Verteilung der funktionellen Gruppen führt zur Ausbildung von kontinuierlicheren Perkolationspfaden für die Protonen.

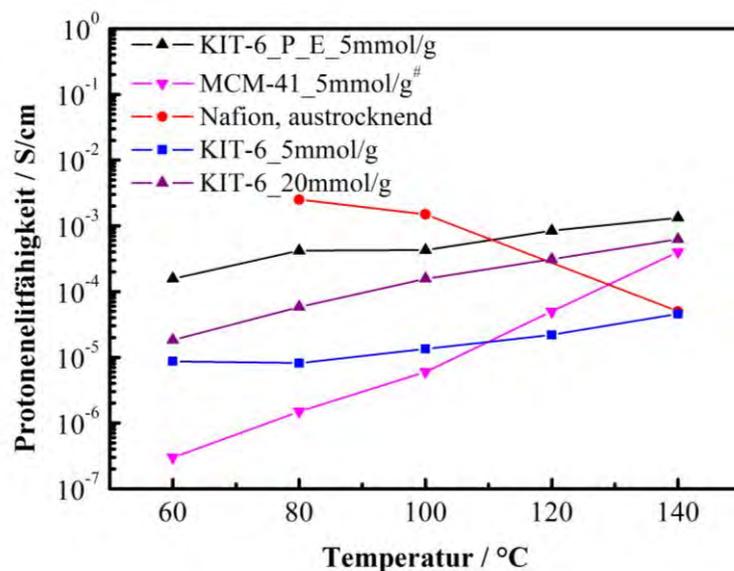


Abbildung 4.17: Vergleich der temperaturabhängigen Protonenleitfähigkeit des mittels Grafting funktionalisierten Standard-KIT-6, modifizierten KIT-6 und aus der Literatur bekannten MCM-41 mit 5 mmol MPMS pro Gramm Silika und Standard-KIT-6 mit 20 mmol MPMS pro Gramm Silika sowie einer Nafion[®]-Membran bei 100 % relativer Feuchte [70]. # Die Daten für MCM-41 wurden der Literatur entnommen [68].

Ein Vergleich der Protonenleitfähigkeit der gegrifteten Standard-KIT-6 mit dem modifizierten KIT-6 (Abb. 4.17) zeigt in einem *Proof of Principle* für eine theoretische Beladung von 5 mmol/g, dass die erreichbare Protonenleitfähigkeit, bei vergleichbarer Beladung, für das modifizierte KIT-6 höher ist. Die Leitfähigkeit der modifizierten Probe steigt von etwa $1,5 \cdot 10^{-4}$ S/cm für 60 °C bis auf ca. $1,3 \cdot 10^{-3}$ S/cm für 140 °C an und ist damit im Mittel etwa 20-mal größer. Dies ist auf die kleineren Poren des modifizierten KIT-6 zurückzuführen. Untersuchungen von Marschall *et al.* [231] haben gezeigt, dass kleine optimalerweise ca. 3 nm große Poren vorteilhaft für die Protonenleitung sind. Erst bei einer höheren Beladung und einem verkleinerten Porendurchmesser, wie sie bei der Probe KIT-6_20mmol/g vorliegen, kann mit dem Standard-KIT-6 eine vergleichbare Protonenleitfähigkeit erreicht werden.

Der Vergleich der Protonenleitfähigkeit der KIT-6-Materialien mit 5 mmol MPMS pro Gramm Silika mit dem aus der Literatur bekannten MCM-41 mit 5 mmol MPMS pro Gramm Silika [68] zeigt, dass die Protonenleitfähigkeit des MCM-41 sehr viel stärker von der Messtemperatur abhängig ist als die von KIT-6 (Abb. 4.17). Das modifizierte KIT-6 besitzt eine bis zu ca. drei Zehnerpotenzen höher Leitfähigkeit als das MCM-41, wobei die Unterschiede mit steigender Temperatur kleiner werden und bei 140 °C nur noch etwa einer Zehnerpotenz entsprechen. Die Protonenleitfähigkeit des Standard-KIT-6 ist bis 100 °C höher als die des MCM-41. Ab 120 °C ist die Protonenleitfähigkeit des MCM-41 besser und ist bei 140 °C ca. eine Zehnerpotenz größer als die des Standard-KIT-6 mit 5 mmol MPMS pro Gramm Silika.

Daneben zeigt noch ein Vergleich der Protonenleitfähigkeit bei 50 % und 100 % RH für die Materialien KIT-6_20mmol/g (Abb. 4.16a und Abb. 4.16b) und dem entsprechend gegrifteten MCM-41 [231], dass auch der Einfluss der relativen Feuchte auf die Protonenleitfähigkeit der MCM-41-Materialien deutlich ausgeprägter ist als bei den KIT-6-Materialien. Dabei beträgt der Unterschied bei KIT-6 maximal ca. eine Zehnerpotenz, während er bei MCM-41 temperaturabhängig zwischen etwa einer und ungefähr drei Zehnerpotenzen liegt, dabei nimmt der Unterschied mit steigender Temperatur ab.

Diese Beobachtungen können mit zwei Ansätzen erklärt werden. Bei dem einen handelt es sich, wie auch schon bei den relativ konstanten Protonenleitungen von KIT-6 bei 50 % RH, um das hierarchischen Porensystem des KIT-6, das durch den Kapillareffekt der Mikroporen Wasser in das Silika zieht. Der zweite Erklärungsansatz leitet sich von den mittels der Arrhenius-Gleichung aus den Protonenleitfähigkeiten ermittelten Aktivierungs-

energien für grafted KIT-6 und MCM-41 her und legt nahe, dass in KIT-6 und MCM-41 unterschiedliche Protonenleitfähigkeitsmechanismen dominierend sein könnten. Die für KIT-6 ermittelten Aktivierungsenergien betragen 11,3 kJ/mol, 6,7 kJ/mol, 26,6 kJ/mol und 8,7 kJ/mol für das Standard KIT-6 mit 5 mmol/g, 10 mmol/g, 20 mmol/g sowie 40 mmol/g und liegen damit im Bereich der für den Grotthuß-Mechanismus beschrieben wird [52]. Die Aktivierungsenergien für die in der Literatur beschriebenen mit 0 % – 20 % MPMS grafted MCM-41 liegen hingegen im Bereich von 69 kJ/mol bis 108 kJ/mol [66]. Dies könnte ein Hinweis auf eine homogenere Verteilung der Sulfonsäure-Gruppen in grafted KIT-6 als in grafted MCM-41 sein; beziehungsweise dafür, dass durch die chirale Porenform des KIT-6 die einzelnen funktionellen Gruppen besser interagieren können.

4.2.3 Zusammenfassung zur Grafting-Funktionalisierung des KIT-6

Alle grafted Silika zeigen eine deutliche Protonenleitfähigkeit von bis zu 10^{-3} S/cm. Dabei hat es sich erwartungsgemäß gezeigt, dass Materialien mit kleinerem Porenradius bei vergleichbarer Beladung höhere Protonenleitfähigkeiten zeigen. Durch das hierarchische Porensystem in KIT-6 ergeben sich bei vergleichbarer Beladung und einem ähnlichen Porenradius wie in MCM-41 (ca. 3 nm), bessere Protonenleitungen als mit dem hexagonalen MCM-41.

Der Vergleich der von der Temperatur und relativen Feucht abhängigen Protonenleitfähigkeit von grafted KIT-6 und MCM-41 liefert Hinweise, dass bei den beiden Materialien unterschiedliche Protonenleitfähigkeitsmechanismen vorliegen könnten.

Verglichen mit den Protonenleitungen, von bis zu 0,2 S/cm, die in der Literatur für mittels Co-Kondensation von MCM-41 erreicht werden können [233], ist die erzielte Protonenleitfähigkeit grafted KIT-6-Proben deutlich schlechter.

Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit die Forschung an den grafted Silika-Materialien zugunsten der Co-Kondensation nicht weiterverfolgt.

4.3 Mittels Co-Kondensation funktionalisierte Silika

Die Benennung der Proben erfolgt nach der Menge an funktionalisiertem Silika-Präkursor (MPMS) der für die Synthese verwendet wurde. Da bei einer Kalzination auch die funktionellen Gruppen entfernt worden wären, wurden alle Proben mittels Extraktion aufgearbeitet.

Im ersten Abschnitt wird auf die Struktur und die Sorptionseigenschaften der Silika eingegangen. Im zweiten Abschnitt wird untersucht, wieviel des funktionalisierten Silika-Präkursors in das Silika eingebaut wurde. Außerdem wird dargestellt, wieviel des ursprünglich zur Funktionalisierung eingeführten Thiols nach der Synthese und Aufarbeitung in aktive und chemisch zugängliche Sulfonsäure umgesetzt wurde. Die Problematik der Templatentfernung mittels Extraktion wird diskutiert.

Im dritten Abschnitt wird die Protonenleitfähigkeit der hergestellten Silika dargestellt und im letzten Abschnitt dieses Kapitels mit der Protonenleitfähigkeit zweier, in der Literatur bekannter, Protonenleiter verglichen.

4.3.1 Charakterisierung der via Co-Kondensation erhaltenen Silika

4.3.1.1 Struktur- und Adsorptionsdaten

Wie der Abb. 4.18 zu entnehmen ist, hat die Verwendung von verschiedenen Anteilen an MPMS großen Einfluss auf die nach der Extraktion des Templats erhaltenen Adsorptionsisothermen der verschiedenen KIT-6. Dies wird insbesondere im Vergleich mit der Isotherme des nicht funktionalisierten KIT-6 (Abb. 4.2) deutlich, bei welcher es sich um eine Typ IV-Isotherme mit einer H1-Hysterese handelt. Während bei der Verwendung von 10 % MPMS noch eine Typ IV-Isotherme mit H2-Hysterese erhalten wird, werden ab der Verwendung von 20 % MPMS nur noch Typ I Isothermen ohne Hysterese erhalten. Dies geht einher mit einer starken Abnahme der aufgenommenen Stickstoffmenge von ca. 870 cc/g für 0 % auf 335 cc/g bei der Verwendung von 10 % MPMS auf schließlich 108 cc/g respektive 82 cc/g für 20 % und 30 % MPMS.

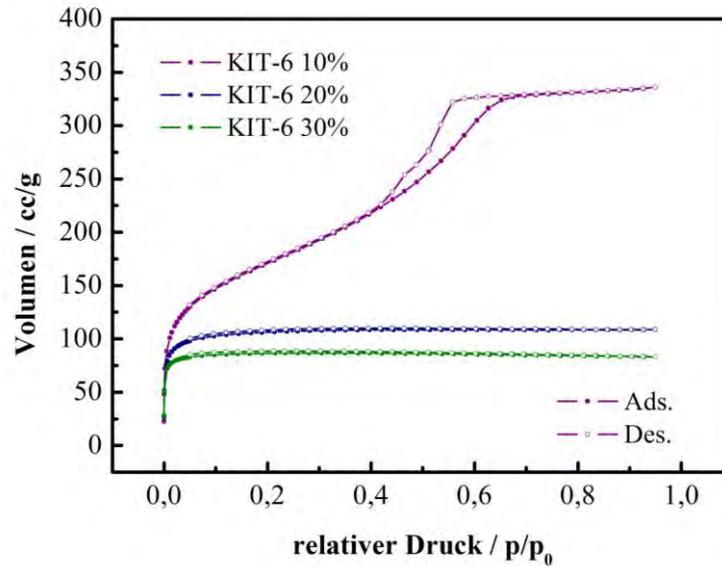


Abbildung 4.18: Adsorptions- und Desorptionsisotherme der mit Sulfonsäure modifizierten KIT-6-Materialien nach vollständiger Aufarbeitung.

Im gleichen Maße nehmen auch die spezifische Oberfläche von $894 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $352 \text{ m}^2/\text{g}$, der mittlere Porendurchmesser von $6,1 \text{ nm}$ auf $1,9 \text{ nm}$ und das Porenvolumen von $1,4 \text{ m}^3/\text{g}$ auf $0,1 \text{ m}^3/\text{g}$ ab (Abb. 4.19, Tab. 4.7). Dabei ist, wie in Abb. 4.19 zu erkennen, der erhaltene Porendurchmesser für die KIT-6-Probe mit 20 % und 30 % MPMS konstant, während alle anderen Parameter weiter abnehmen.

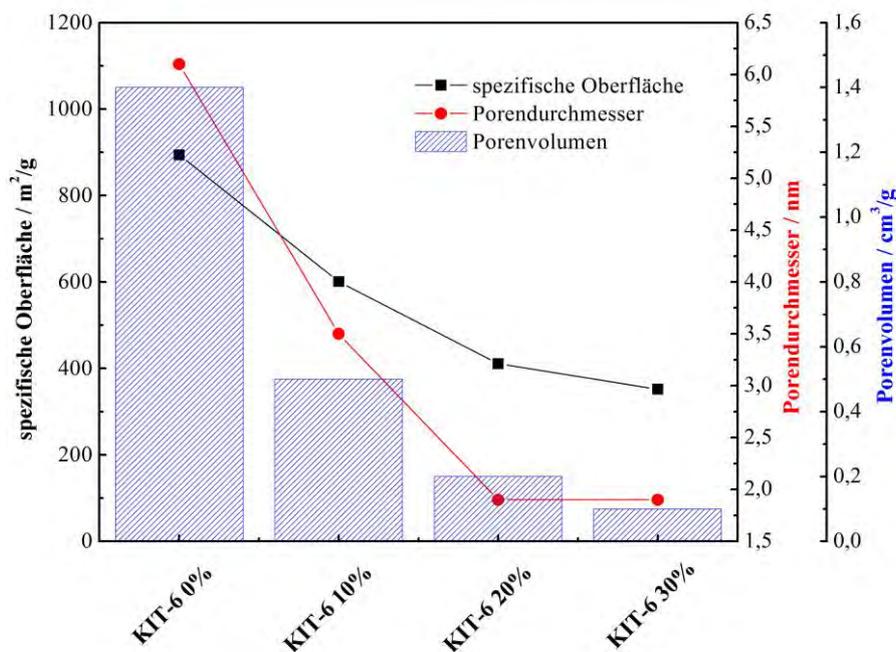


Abbildung 4.19: Strukturdaten der verschiedenen KIT-6 in Abhängigkeit des bei der Synthese verwendeten Anteils an MPMS.

Tabelle 4.7: Struktur- und Sorptionsdaten der verschiedenen untersuchten Silika-Materialien in Abhängigkeit des bei der Synthese verwendeten MPMS Anteils.

Probe	spezifische Oberfläche / m²/g	Poren- volumen / cm³/g	Porendurch- messer / nm	Dichte / g/cm³	Wasserdamp- aufnahme / cc/g
KIT-6 0 %	894	1,4	6,1	2,3	1457
KIT-6 10 %	601	0,5	3,5	2,5	402
KIT-6 20 %	411	0,2	1,9	2,7	348
KIT-6 30 %	352	0,1	1,9	3,2	101
MCM-48 0 %	1112	0,8	2,8	2,2	786
MCM-48 10 %	649	0,3	2,2	2,3	421
MCM-48 20 %	682	0,3	2,2	2,7	485
MCM-48 30 %	402	0,2	2,0	3,0	358
MCM-48 40 %	8	-	-	3,1	257
MCM-48 40 % K	459	0,2	2,3	-	-
MCM-48 K	1285	0,8	2,4	-	-

Untersuchungen mittels Kleinwinkel-XRD (Abb. 4.20) zeigen, dass sich der primäre XRD-Reflex von KIT-6, welcher bei $0,95^\circ 2\theta$ liegt, zu $1,05^\circ 2\theta$ für die 10 %-Probe und zu $1,55^\circ 2\theta$ für die 20 %-Probe verschiebt. Für die 30 %-Probe konnte kein XRD erhalten werden. Für die KIT-6-Probe mit 10 % MPMS ist eine Schulter bei ca. $1,9^\circ 2\theta$ zu erkennen. Die Verschiebung zu größeren Winkeln ist charakteristisch für kleinere Gitterabstände. Dies geht konform damit, dass mittels BET abnehmende Porendurchmesser ermittelt werden. Unter der Annahme, dass die Gln. 3.49 und 3.50 auch auf die kondensierten KIT-6 anwendbar sind, ergibt sich für die Probe KIT-6_10% eine Wanddicke von ca. 6,8 nm und für die Probe KIT-6_20% eine von etwa 5,1 nm.

Die Intensität der XRD-Reflexe und die Qualität der XRD Messungen nehmen bei den KIT-6-Proben mit steigendem MPMS-Anteil stark ab. Bei allen porösen Materialien wird die Intensität der Röntgenreflexe von dem Unterschied in der Elektronendichte zwischen Wand und Pore bestimmt. Ist die Pore leer, befindet sich dort keine Elektronendichte, was zu einem starken Elektronendichtekontrast führt und damit einhergehend zu einem intensiven Röntgenreflex [217]. Wenn die Poren nun gefüllt werden, führt dies zu einer

Verschlechterung des Elektronendichtekontrastes und damit zu einer Verringerung der Reflexintensität.

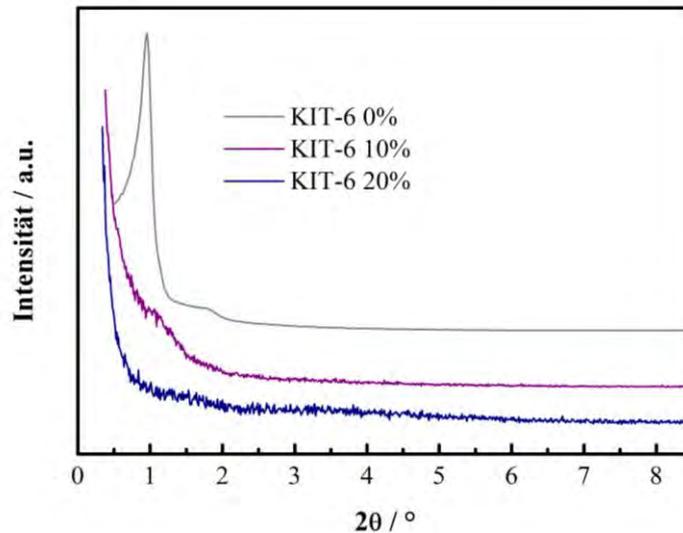


Abbildung 4.20: Kleinwinkel-XRD Messung der mit verschiedenen Anteilen an MPMS synthetisierten KIT-6-Materialien nach der Extraktion.

Ob die Veränderung der Sorptionsisothermen sowie die Intensitätsabnahme der XRD-Reflexe bei KIT-6 auf einen Verlust an Porenstruktur und Ordnung oder auf ein Füllen der Poren mit funktionellen Gruppen oder nicht extrahiertem Templat (siehe Kapitel 4.3.1.2) zurückzuführen ist könnte mittels Neutronenstreuung geklärt werden. Die Neutronenstreuung beruht, im Gegensatz zur Röntgenbeugung, nicht auf einer Interaktion mit den Elektronen eines Atoms, sondern mit dem Atomkern. Sie ist somit für jedes Atom und jedes Isotop spezifisch und ermöglicht auf diese Weise trotz gefüllter Poren ein dem Röntgendiffraktogramm vergleichbares Beugungsdiagramm zu erhalten [232, 234].

Ein der Entwicklung der Strukturdaten und der XRDs des co-kondensierten KIT-6 vergleichbares Verhalten wurde bereits für co-kondensiertes MCM-41 berichtet [66]. Dort wird diese Entwicklung auf ein Füllen der Silikaporen mit den ca. 0,7 nm langen $(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen des oxidierten MPMS zurückgeführt. Da KIT-6 allerdings über deutlich größere Poren als MCM-41 verfügt, ist eine über 90%ige Reduktion des Porenvolumens und eine über 70%ige Verringerung des Porendurchmessers nicht zu erwarten.

Unter der in der Literatur getroffenen Annahme, dass der Bildungsmechanismus der Silika bei der Co-Kondensation gleich bleibt und nur die Porenwände mit $(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen dekoriert werden, wäre ein Porendurchmesser von etwa 4,7 nm zu erwarten

(siehe Abb. 4.21). Dieser wird allerdings für keines der mittels Co-Kondensation hergestellten KIT-6 beobachtet (Tab. 4.7).

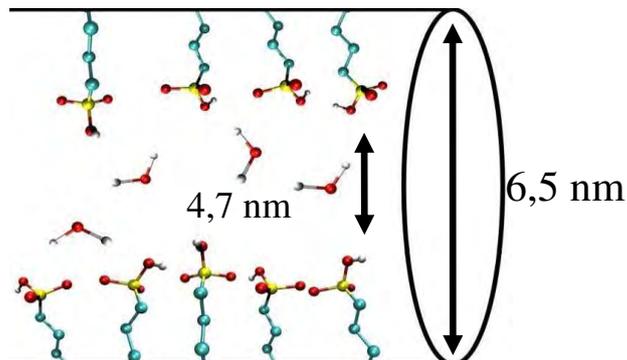


Abbildung 4.21: Schema der Situation im Inneren der co-kondensierten KIT-6-Poren nach der Oxidation.

Der Porendurchmesser und die Kettenlänge befinden sich im korrekten Verhältnis zueinander.

Kohlenstoff (blau), Sauerstoff (rot), Wasserstoff (weiß), Schwefel (gelb) (Abbildung modifiziert [66]).

Ein Versuch zur Wiederherstellung der Strukturdaten von nicht funktionalisiertem MCM-48 mit co-kondensiertem MCM-48 das einen Anteil von 40 % MPMS enthält, auf den im Folgenden noch näher eingegangen wird, legen jedoch nahe, dass die in der Literatur getroffene Annahme nur teilweise korrekt ist.

Es wurden zwar für KIT-6 und MCM-48 klare Hinweise darauf gefunden, dass, wie in der Literatur angenommen [66], die Porenstruktur der Silika in Teilen erhalten bleibt und dass die Wände der Poren mit funktionellen Gruppen dekoriert sind; allerdings zeigen die Versuche mit MCM-48 auch, dass die Verwendung von MPMS als Präkursor anscheinend Einfluss auf den Bildungsmechanismus der Silika hat und nicht die gleiche Struktur wie bei der Synthese mit nicht funktionalisiertem Präkursor erhalten wird.

Wie der Abb. 4.22 zu entnehmen ist, hat wie bei KIT-6 auch bei MCM-48 die Verwendung von verschiedenen Anteilen des MPMS großen Einfluss auf die erhaltenen Adsorptionsisothermen. Dabei sind zwei sehr deutliche Unterschiede zu erkennen, sowohl zwischen den MCM-48-Proben, die mit und ohne MPMS synthetisiert wurden, als auch zwischen der MCM-48-Probe die mit 40 % MPMS synthetisiert wurde und den anderen funktionalisierten Proben.

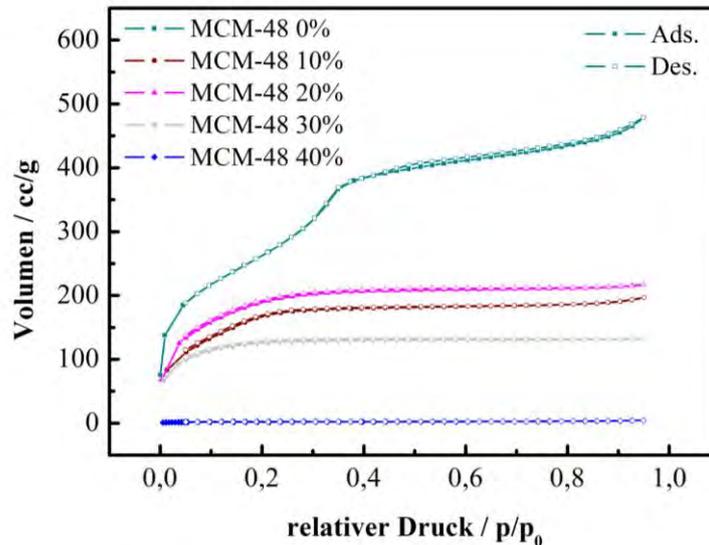


Abbildung 4.22: Adsorptions- und Desorptionsisotherme der verschiedenen mittels Co-Kondensation hergestellten MCM-48-Materialien nach vollständiger Aufarbeitung.

Für die MCM-48-Probe mit 0 % MPMS wird eine Typ IV-Isotherme mit einer schwach ausgeprägten Hysterese erhalten. Für die MCM-48-Proben mit 10 %, 20 % und 30 % MPMS werden, bei deutlich reduzierten Stickstoffaufnahmen gegenüber der Probe mit 0 %, typische Typ I-Isotherme erhalten. Dies geht einher mit einer starken Abnahme der aufgenommenen Stickstoffmenge von ca. 475 cc/g für 0 % MPMS auf 197 cc/g bei der Verwendung von 10 % MPMS, auf 214 cc/g für die Probe mit 20 % MPMS und auf 132 cc/g für das MCM-48 mit 30 % MPMS. Die MCM-48-Probe mit 40 % MPMS nimmt fast keinen Stickstoff auf. Nur bei sehr starker Vergrößerung wird eine dem Typ IV ähnliche Isotherme mit einer H3-Hysterese und einer Stickstoffaufnahme von etwa 4 cc/g erhalten (siehe Anhang C).

Überraschend ist, dass die 20 %-Probe ca. 9 % mehr Stickstoff aufnimmt als die 10 %-Probe. Wie in Abschnitt 4.3.1.2 näher diskutiert wird, stellt die Entfernung des Templats mittels Extraktion zwar die Beste zur Verfügung stehende Methode für funktionalisierte Silika dar, allerdings ist sie bei diesen weit weniger effizient als bei nicht funkti-

onalisierten Silika. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass die Funktionalisierung den Porendurchmesser der Silika reduziert und zum anderen, dass die langen Alkylreste des Templats gut mit den Propyl-Ketten des MPMS interagieren können. Aufgrund dessen ist die Extraktion der funktionalisierten Silika behindert und es sind in den extrahierten funktionalisierten Silika teilweise noch größere Mengen Templat, beziehungsweise Abbauprodukte des Templats, zu finden, welche die Eigenschaften des erhaltenen Materials beeinflussen.

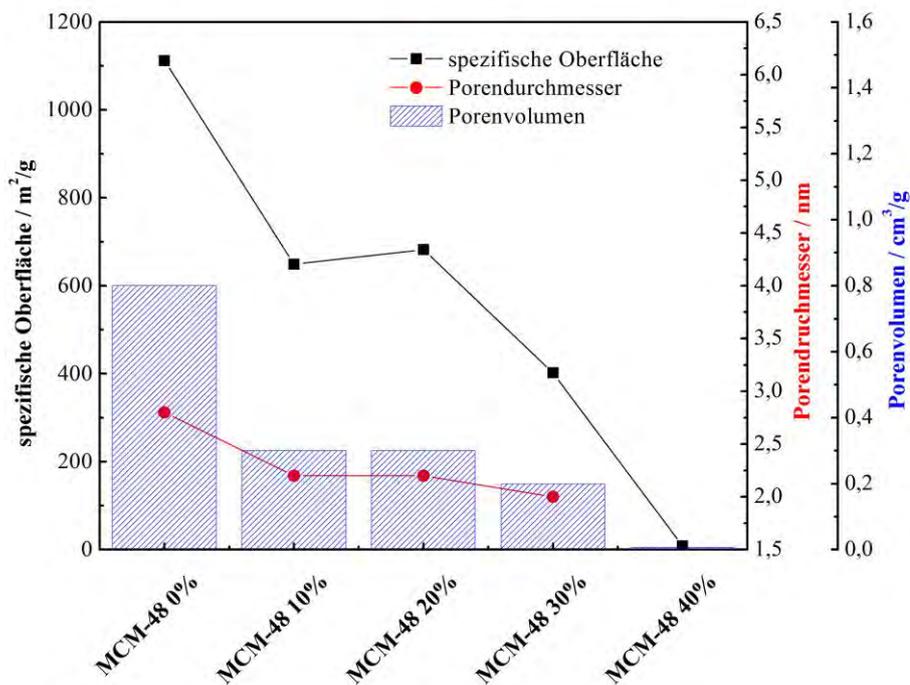


Abbildung 4.23: Strukturdaten der verschiedenen untersuchten MCM-48 in Abhängigkeit der bei der Synthese verwendeten Menge an MPMS.

In gleicher Weise wie sich das aufgenommene Stickstoffvolumen ändert, ändert sich auch die spezifische Oberfläche der verschiedenen MCM-48 (Abb. 4.23, Tab. 4.7). Sie nimmt von 1112 m²/g für die Probe mit 0 % auf ca. 8 m²/g für die 40 %-Probe ab. Die spezifische Oberfläche der 20 %-Probe ist mit 682 m²/g ca. 5 % größer als die der 10 %-Probe mit 649 m²/g. Die spezifische Oberfläche von MCM-48_30% beträgt 402 m²/g. Das Porenvolumen und der mittlere Porendurchmesser nehmen ebenfalls mit steigendem Funktionalisierungsgrad ab. Das Volumen sinkt von 0,8 cm³/g auf 0,2 cm³/g für die Proben mit 0 % beziehungsweise 30 % MPMS ab und der Porendurchmesser verringert sich von 2,8 nm auf 2 nm für die Proben MCM-48_0% beziehungsweise MCM-48_30%. Dabei fällt auf, dass für die 10 %- und 20 %-Probe fast identische Werte für beide Faktoren erhalten werden (Abb. 4.23, Tab. 4.7).

Aufgrund der sehr geringen Stickstoffaufnahme war es nicht möglich, für die Probe MCM-48_40% einen Porendurchmesser und ein Porenvolumen zu ermitteln. Die Ergebnisse der Stickstoffsorption weisen allerdings darauf hin, dass bei der Synthese entweder ein nicht poröses Material erhalten wurde oder dass die Poren des Silika blockiert sind. Ein Versuch mit dem Ziel zu untersuchen, welche der beiden Möglichkeiten vorliegt, wird im Folgenden näher beschrieben.

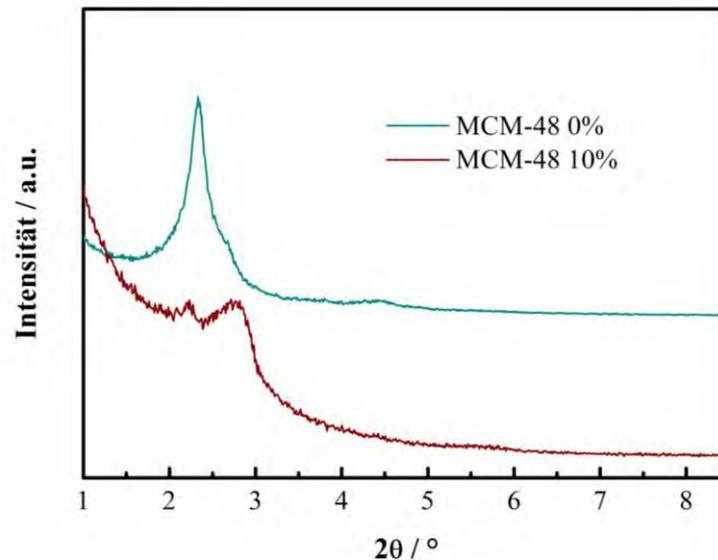


Abbildung 4.24: Kleinwinkel-XRD-Messung des mit 0 % und 10 % MPMS synthetisierten MCM-48 nach der Extraktion.

Untersuchungen an der Probe MCM-48_10% mittels XRD (Abb. 4.24) zeigen, dass bei der Co-Kondensation des MCM-48 die Grundstruktur des Porengerüsts noch vorhanden ist, was an den Reflexen bei $2,3^\circ 2\theta$ und $2,7^\circ 2\theta$ zu erkennen ist. Allerdings zeigen sie auch, dass die Ausbildung der geordneten Porenstruktur von MCM-48 stark gestört wurde. Dies ist besonders an dem starken Anstieg des Untergrundes im kleinen Winkelbereich zu erkennen. Auch die große Veränderung des Intensitätsverhältnisses zwischen den Reflexen bei $2,3^\circ 2\theta$ und $2,7^\circ 2\theta$ spricht dafür. Da das Signal bei ca. $4,5^\circ 2\theta$ noch zu erkennen ist, muss auch noch eine gewisse Fernordnung der Poren im Silika vorhanden sein, sodass ein Teil des Intensitätsverlustes auch auf die Füllung der Poren mit funktionellen Gruppen oder Templat zurückzuführen ist; siehe auch XRD von funktionalisiertem KIT-6. Die Veränderung der Intensitätsverhältnisse sowie das Auftreten eines sehr breiten Reflexes bei ca. $5,6^\circ 2\theta$ kann ein Hinweis darauf sein, dass durch die Verwendung von MPMS der Bildungsmechanismus des Silikas verändert wurde und bevorzugt eine andere SLC-Phase gebildet wird.

Die Verschiebung der Reflexe bei $2,3^\circ 2\theta$ und $2,7^\circ 2\theta$ zu geringfügig größeren Winkeln war aufgrund des etwas geringeren Porendurchmessers der Probe MCM-48_10% zu erwarten und spricht ebenfalls dafür, dass die Grundstruktur des MCM-48-Gerüsts zumindest in Teilen bei der Funktionalisierung erhalten geblieben ist. Unter der Annahme, dass aus diesem Grund die Gln. 3.49 und 3.50 auch auf das co-kondensierte MCM-48 anwendbar sind, ergibt sich für die Probe MCM-48_10% eine Wanddicke von 2,65 nm.

Im Gegensatz zur Extraktion entfernt die Kalzination die gesamte Organik aus dem Silika. Wenn eine mittels Co-Kondensation hergestellte Silika-Probe kalziniert wird, werden auf diese Weise alle funktionellen Gruppen aus dem Silika entfernt. Wenn die Abnahme der Strukturdaten und die Veränderung der Isothermenform sowie der Intensität der XRDs nur auf ein Füllen der Silikaporen mit funktionellen Gruppen und Templatresten zurückzuführen ist, sollte auf diese Weise ein Silika erhalten werden, dessen Strukturdaten und Isothermenform mit dem des kalzinierten nicht funktionalisierten MCM-48 vergleichbar sind.

Wie ein Versuch mit MCM-48_40% zur Wiederherstellung der ursprünglichen Strukturdaten zeigt, steigt zwar die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und der mittlere Porendurchmesser nach der Kalzination wieder deutlich an, allerdings werden nicht die Werte des nicht funktionalisierten MCM-48 erreicht (Tab. 4.7). Auch wird nach der Kalzination nicht die zuvor beschriebene Typ IV-Isotherme sondern eine Typ I-Isotherme erhalten (siehe Anhang C). Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, dass ein Teil der Veränderung der Strukturdaten auf ein Füllen der Silikaporen zurückzuführen ist. Da es allerdings nicht möglich war die ursprüngliche Isothermenform zurückzuerhalten und die Strukturdaten sich auch nach der Kalzination noch deutlich von denen der Probe MCM-48_0% unterscheiden, kann dies nicht der einzige Grund für die Veränderungen sein. Sehr wahrscheinlich hat die teilweise Substitution von TEOS durch MPMS in der Hydrothermalsynthese, aufgrund der nicht optimalen Wechselwirkung zwischen dem Templat und dem MPMS, bedingt durch die zusätzlichen Wechselwirkungen der Thiol-Propyl-Gruppen, Auswirkung auf den Bildungsmechanismus des Silika und führt zur Synthese einer Struktur mit kleinerer spezifischer Oberfläche und geringerem Porenvolumen.

Untersuchungen zur Morphologie der Silikapartikel mittels REM (Abb. 4.25) zeigen, dass die Partikel von KIT-6, im Gegensatz zu den sphärischen Partikeln des in der Literatur beschriebenen MCM-41 [66], meist eine sehr unregelmäßige Form besitzen und keine einheitliche Größenverteilung aufweisen. Dies könnte für die spätere Herstellung einer Komposit-Membran nachteilig sein, da für eine gute Komposit-Membran eine homogene Verteilung kleiner Partikel vorteilhaft ist [12, 34, 57, 58, 66]. Auf den Bildern entsteht der Eindruck, dass die Partikel des KIT-6 aus mehreren Schichten oder Flocken bestehen, die sich während der Alterung zusammengelagert haben. Insgesamt erscheinen die Partikel des KIT-6 im Vergleich zu MCM-41 relativ groß und kompakt, siehe Abb. 4.25, Anhang C und die Arbeit von Marschall *et al.* [66].

Die Partikel von MCM-48 verfügen ebenfalls überwiegend über eine unregelmäßige Form. Die Partikel scheinen aber in der Regel kleiner als die von KIT-6 zu sein und über kein so breites Spektrum in der Größenverteilung zu verfügen. Des Weiteren wirken die Partikel von MCM-48 deutlich weniger dicht als die von KIT-6. Dies gilt insbesondere bei Proben mit geringem MPMS-Anteil (Abb. 4.25). Auf den REM-Bildern ist sehr gut zu erkennen, dass die Partikel von MCM-48 im Gegensatz zu denen von KIT-6 aus vielen sphärischen Partikeln bestehen, die miteinander verwachsen sind. Die Verwachsung der sphärischen Primärpartikel steigt mit zunehmendem MPMS-Anteil an, während die Partikelgröße abzunehmen scheint (Abb. 4.25, Anhang C). Auch können immer wieder einzelne runde Partikel in den Proben gefunden werden. In der folgenden Abb. 4.25 sind REM-Aufnahmen der KIT-6- (links) und MCM-48- (rechts) Probe mit 10 % MPMS exemplarisch dargestellt. Die REM-Aufnahmen der KIT-6- und MCM-48-Proben befinden sich in Anhang C.

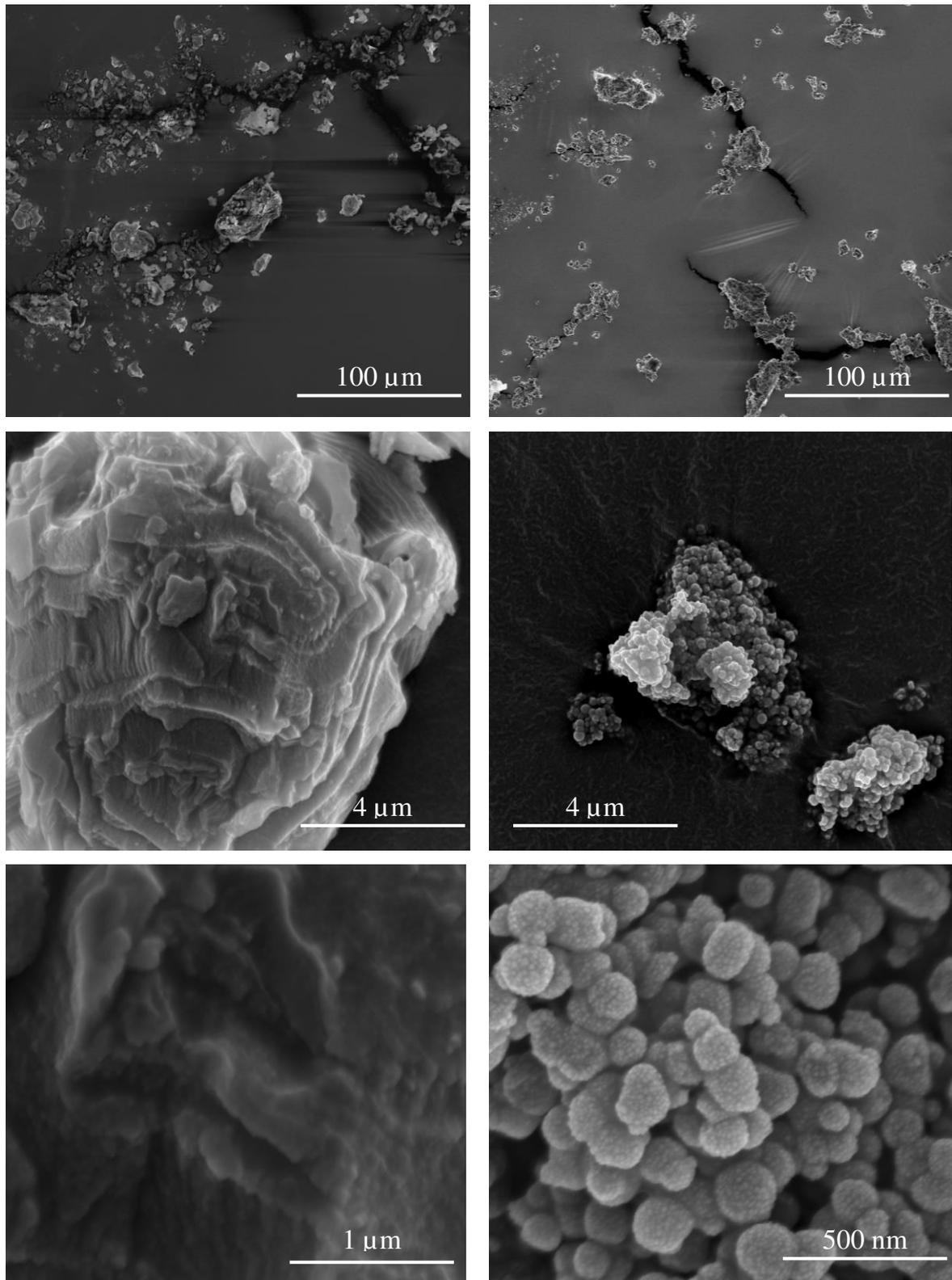


Abbildung 4.25: REM-Aufnahmen der KIT-6-Probe (links) und der MCM-48-Probe (rechts), die mit jeweils 10 % MPMS hergestellt wurde.

Wie in Abb. 4.26 und Tabelle 4.7 zu erkennen ist, nimmt die Wasseraufnahme der MCM-48 von 786 cc/g auf 257 cc/g und die der KIT-6 von 1457 cc/g auf 101 cc/g mit zunehmender Menge an in der Synthese verwendeten MPMS ab. Wie auch bei der Stickstoffsorption bildet die Probe MCM-48_20% die einzige Ausnahme. Bei dieser Probe ist die aufgenommene Wasserdampfmenge ca. 15 % größer als die der Probe MCM-48_10%. Die aufgenommene Wassermenge hängt direkt von der spezifischen Oberfläche, dem verfügbaren Porenvolumen und der Hydrophilie des Materials ab.

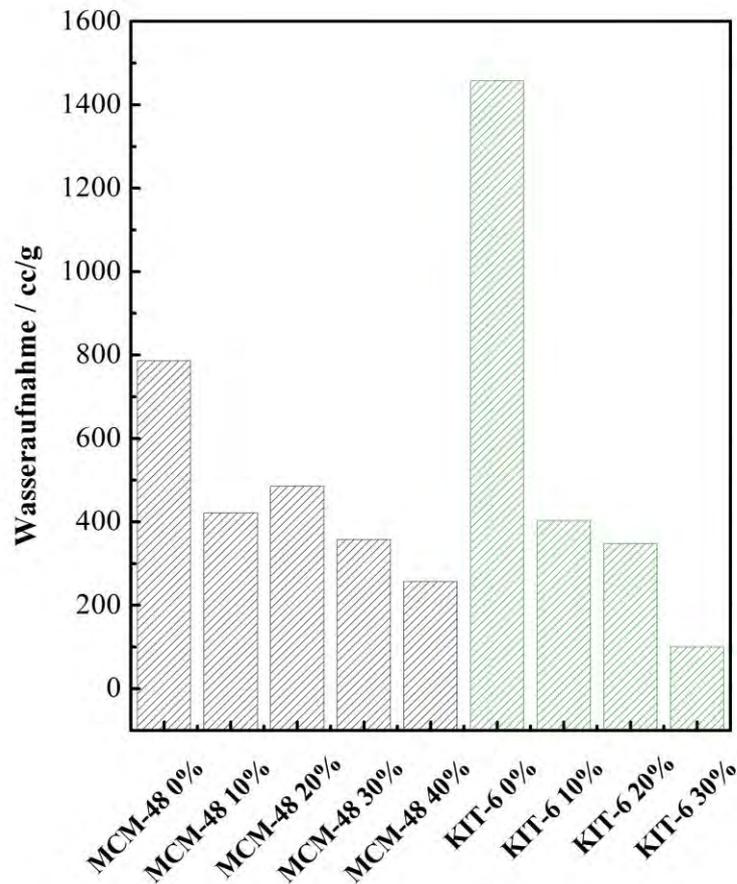


Abbildung 4.26: Menge des bei der Wassersorption bei 25 °C aufgenommene Wasserdampfes bei 0,94 p/p₀ für die verschiedenen untersuchten Silika.

Die größere Hydrophilie der funktionalisierten (Abb. 4.24) gegenüber den nicht funktionalisierten (Abb. 4.3, Abb. 4.14) Silika ist an der Verschiebung der Sorption-Onsets zu kleineren Relativdrücken zu erkennen, welche auch mit einer deutlich höheren Wasserdampfaufnahme bei diesen Relativdrücken einhergeht. Die einzige Ausnahme davon bildet die Probe KIT-6_30% deren Onset ebenfalls zu kleineren Relativdrücken verschoben wird, deren Wasseraufnahme bei geringem Relativdruck allerdings nur leicht über der

des nicht funktionalisierten KIT-6 liegt. Dabei ist allerdings zu bemerken, dass die Probe KIT-6_30% ein ca. 14-fach kleineres Porenvolumen im Vergleich zu KIT-6_0% besitzt.

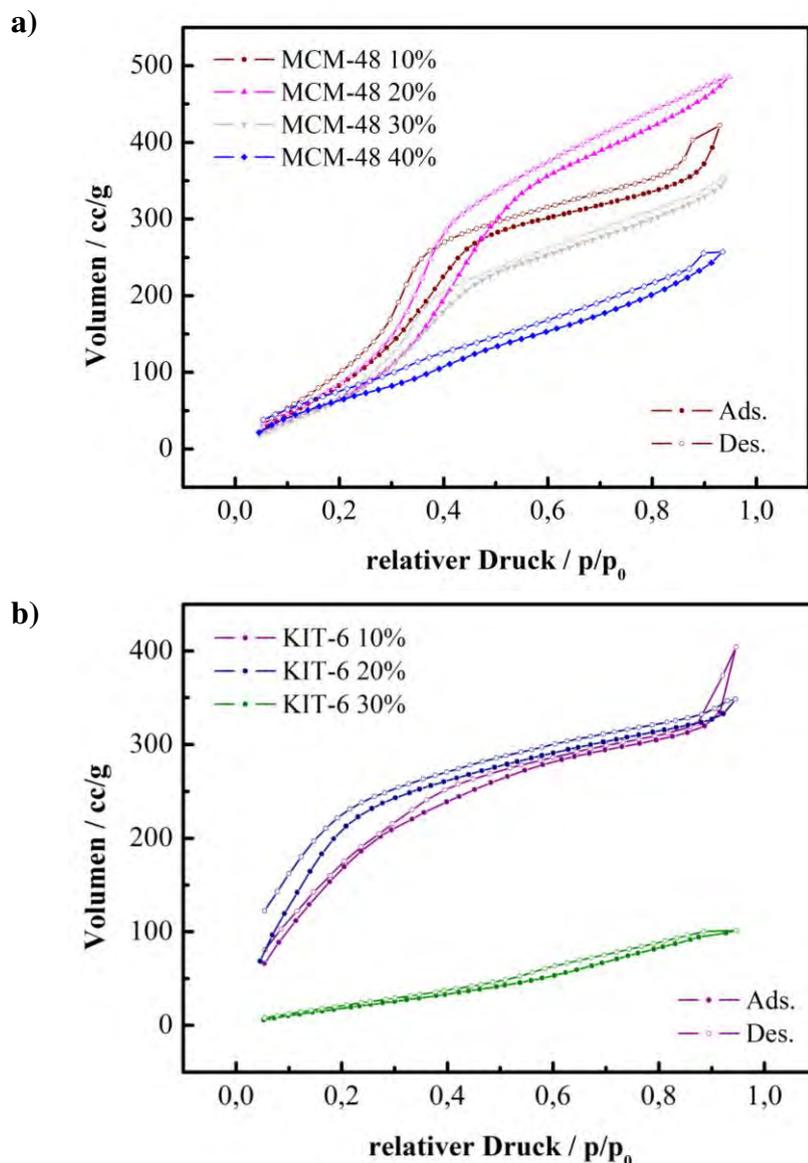


Abbildung 4.27: Wasserdampf Adsorptions- und Desorptionsisotherme von mittels Co-Kondensation funktionalisiertem MCM-48 (a) und KIT-6 (b).

Untersuchungen zur Hydrophilie von mit MPMS funktionalisiertem MCM-41 [66] zeigen, dass die Hydrophilie von mit MPMS funktionalisierten Silika mit steigender MPMS-Menge abnimmt und mit der Oxidation der Thiol-Gruppen des MPMS zu Sulfonsäure-Gruppen wieder ansteigt. Wie in Abb. 4.27 an der Verschiebung der Sorptions-Onsets und den in Tab. 4.11 dargestellten Anteilen von eingebautem und oxidierten MPMS zu erkennen ist, hängt auch bei den co-kondensierten MCM-48 und KIT-6 die Hydrophilie der

Silika von der Menge an zur Synthese verwendeten MPMS und dem Anteil des bei der Aufarbeitung oxidierten MPMS ab.

Da bei den KIT-6 ein Großteil des eingebauten MPMS oxidiert wird, nimmt die Hydrophilie der Proben mit steigendem Anteil an Sulfonsäure-Gruppen zu (Abb. 4.27b, Tab. 4.11). Im Gegensatz dazu nimmt die Hydrophilie von MCM-48 mit steigender Funktionalisierung ab (Abb. 4.27a, Tab. 4.11). Dies ist darauf zurückzuführen, dass zwar mit steigender Funktionalisierung der Anteil an Sulfonsäure-Gruppen steigt, allerdings nimmt auch die Menge an hydrophoben Abstandhaltern (engl. spacer) zu, und da nur ein kleiner Teil der Thiol-Gruppen des MPMS zu Sulfonsäure-Gruppen oxidiert werden (Tab. 4.11), überwiegt der hydrophobe Effekt der Propyl-Ketten (spacer).

Aufgrund der mit steigender Funktionalisierung fortschreitenden Füllen der Poren mit den funktionellen Gruppen und der zuvor am Beispiel von MCM-48_40% beschriebenen Veränderung des Bildungsmechanismus ist die Wasseraufnahme der funktionalisierten Silika geringer als die der nicht funktionalisierten.

4.3.1.2 Untersuchungen zum Anteil an Sulfonsäure

Die Prozentangabe in der Probenbezeichnung bezieht sich auf die Menge an MPMS, die in der Synthese verwendet wurde. Selbst wenn das gesamte MPMS bei der Co-Kondensation in das Silika eingebaut wurde, entspricht aber die Menge an Sulfonsäure, die sich nach dem Oxidationsschritt aus dem Thiol gebildet hat, nicht der Menge des MPMS, da bei der Co-Kondensation funktionelle Gruppen auch in der Wand eingebaut werden, welche dann nicht mehr chemisch zugänglich sind. Die Menge an eingebautem MPMS kann mittels ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie der Silika bestimmt werden. Die Menge der für die Protonenleitfähigkeit zugänglichen Sulfonsäure kann hingegen mittels der Ionenaustauschkapazität gemessen werden.

In Abb. 4.28 ist diese Entfaltung der ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren am Beispiel des Spektrums der Probe KIT-6 10 % dargestellt. Die Simulation wurde mittels fünf Einzelsignalen mit einem Gauss / Lorentz-Verhältnis von 0,8 und Linienbreiten von 570 Hz, 460, 300, 560 und 560 Hz für die Signale Q_4 , Q_3 , Q_2 , T_3 und T_2 durchgeführt. Die Entfaltung des experimentellen Spektrums ergibt dann die relativen Intensitäten der verschiedenen Signale (T_2 , T_3 , Q_2 , Q_3 und Q_4). Die drei Q-Signale entsprechen den Siliziumgruppen des SiO_2 -Gerüsts, die durch die Kondensation von TEOS bei der Synthese gebildet wurden.

Das Q_4 -Signal bei -111 ppm entspricht dabei einem SiO_4 – Tetraeder, dessen vier Sauerstoffatome jeweils mit einem weiteren Silizium verbunden sind. Die Signale Q_3 (-101,5 ppm) respektive Q_2 (-92 ppm) treten auf, wenn an ein beziehungsweise zwei der Sauerstoffatome nicht mit weiteren Si-Atomen des SiO_2 -Gerüsts verbunden sind, sondern Silanolgruppen (Si-OH) bilden. In den Spektren der mit MPMS funktionalisierten Silika treten noch zwei weitere Signale bei -67 ppm (T_3) und -57 ppm (T_2) auf. Diese Signale entsprechen den funktionalisierten SiO_3R -Tetraedern die dreifach (T_3) respektive zweifach (T_2) über die Sauerstoffatome mit dem SiO_2 -Gerüst verbunden sind. Das dritte Sauerstoffatom der T_2 -Gruppe bildet ebenfalls eine Silanolgruppe. Das Verhältnis der Siliziumatome mit funktionellen Gruppen zu der Gesamtzahl an SiO_2 -Einheiten im Silikagerüst ergibt den Grad der Funktionalisierung [233, 235].

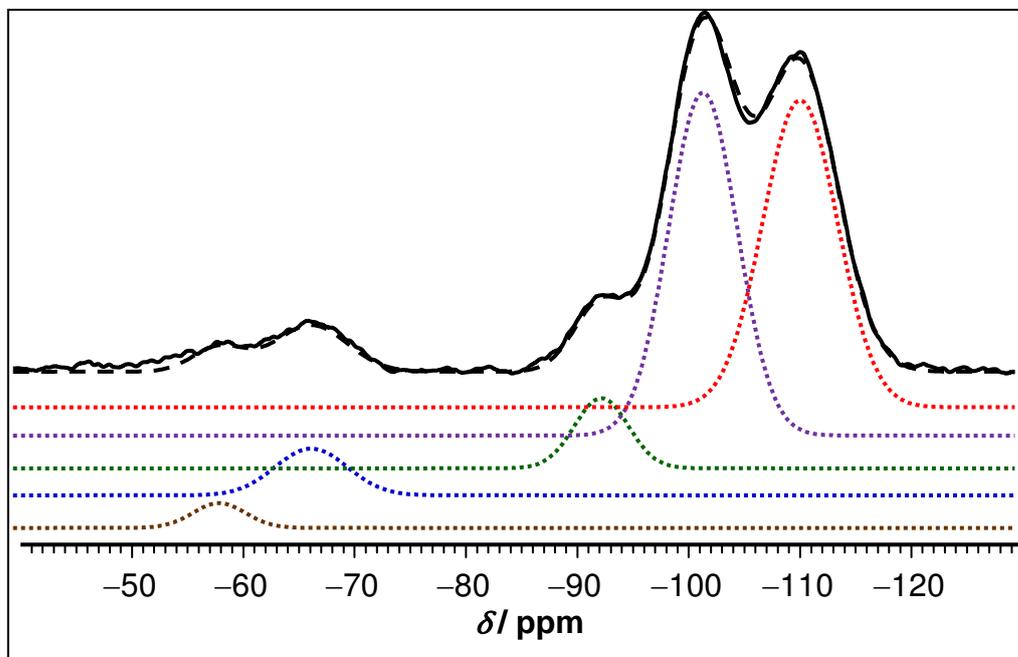


Abbildung 4.28: Entfaltung des ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrums der Probe KIT-6_10%. Bei dem obersten, als durchgehende Linie dargestellten, Spektrum handelt es sich um das experimentell gemessene Spektrum. Die gestrichelte Linie unterhalb des experimentellen Signals ist die Summe aller angepassten Signale. Die gepunkteten Signalkomponenten sind von oben nach unten die Spezies Q_4 , Q_3 , Q_2 , T_3 und T_2 .

Die ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren der vier funktionalisierten MCM-48 sowie des nicht modifizierten MCM-48 sind in Abb. 4.29 dargestellt. Der Anstieg der relativen Intensität des Signals bei -67 ppm (T_3) von MCM-48_0% zu MCM-48_40% zeigt den erfolgreichen Einbau des MPMS in das Silika.

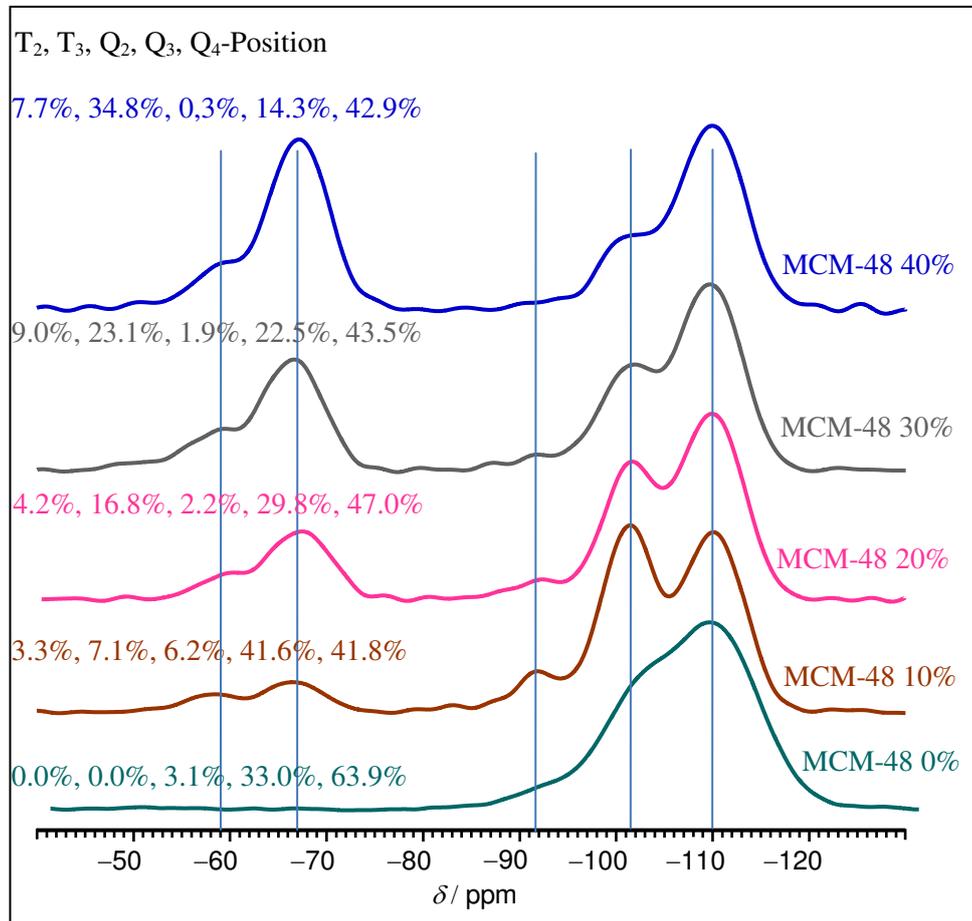


Abbildung 4.29: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren der mit verschiedenen Anteilen von MPMS synthetisierten MCM-48.

Wie aus Tabelle 4.8 und Abb. 4.29 zu entnehmen ist, entspricht die im MCM-48 gemessene Konzentration des funktionalisierten Siliziums in guter Näherung der in der Synthesemischung eingestellten Konzentration. Dabei fällt auf, dass die gemessene Menge an funktionalisiertem Silizium immer etwas höher ist als die theoretische. Die Abweichung beträgt zwischen 4 % und 7 %. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die bei der Synthese verwendeten Pipetten zurückzuführen. Diese besitzen im neuwertigen Zustand für Wasser, im pipettierten Volumbereich, eine Standardabweichung von etwa ± 1 % bis ca. ± 4 %. Da sie für die verwendeten Silika-Präkursor nicht kalibriert waren und TEOS eine etwas niedrigere und MPMS eine etwas höhere Dichte als Wasser hat, ist die Abweichung etwas höher und liegt somit im Bereich der beobachteten Abweichung.

Die Intensität des Q₄-Signals nimmt bei MCM-48 von 46 % auf 75 % mit steigender Verwendung von MPMS stetig zu, während die der anderen Q-Signale konstant abnimmt. Dies bedeutet, dass zwar die Menge an Gerüstsilizium zurückgeht, aber die übrigen SiO₄-Tetraeder immer besser miteinander kondensieren und die Menge an Gerüstdefekten, wie beispielsweise Hydroxylnestern, abnimmt. Auch zeigt dies, dass die Nahordnung in dem Silika-Gerüst nicht von der Funktionalisierung beeinträchtigt wurde. Ein ähnlicher Trend hin zu weniger Defekten ist auch für die T-Signale zu beobachten. Dabei stellt die Probe MCM-48_20% wieder eine Abweichung dar, da diese ein deutlich intensiveres T₃-Signal zeigt als die Probe MCM-48_30%.

Tabelle 4.8: Anteil der Siliziumatome der verschiedenen MCM-48 die zum Silikagerüst gehören (Q-Signale) und Siliziumatome, die funktionelle Gruppen tragen (T-Signale) sowie Verteilung auf die unterschiedlichen T- und Q-Spezies in Prozent.

Probe	Si-Gerüst [%]	Si mit funktionellen Gruppen [%]	Q-Spezies			T-Spezies	
			Q ₄ [%]	Q ₃ [%]	Q ₂ [%]	T ₃ [%]	T ₂ [%]
MCM-48 10 %	89,6	10,4	46,7	46,3	7,0	68,3	31,7
MCM-48 20 %	79,0	21,0	59,5	37,7	2,8	80,0	20,0
MCM-48 30 %	67,9	32,1	64,1	33,1	2,8	72,0	28,0
MCM-48 40 %	57,5	42,5	74,6	24,9	0,5	81,9	18,1

Die ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren der vier untersuchten KIT-6 sind in Abb. 4.30 dargestellt. Die relative Intensität der Signale bei -67-ppm steigt mit steigender MPMS-Menge an. Dies zeigt eine steigende Funktionalisierung der KIT-6 und einen erfolgreichen Einbau von MPMS in die Gerüststruktur. Die im KIT-6 gemessene Konzentration des funktionalisierten Siliziums weicht, im Gegensatz zu MCM-48, stärker von der in der Synthesemischung eingestellten Konzentration ab (Tab. 4.9 und Abb. 4.30). Sie beträgt nur zwischen 70 % und 85 % der erwarteten Konzentration. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Kondensation des MPMS in der KIT-6-Reaktionsmischung behindert ist, und beim Abtrennen und Reinigen des Feststoffes nicht ausgefälltes MPMS entfernt wird.

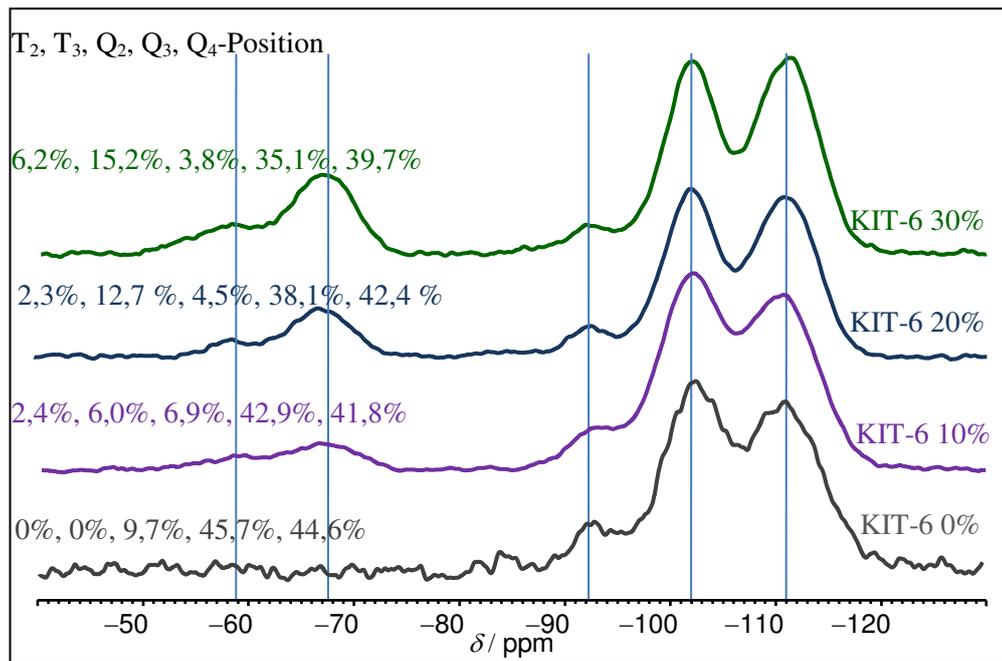


Abbildung 4.30: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren der mit verschiedenen Anteilen von MPMS synthetisierten KIT-6.

Wie aus Tabelle 4.9 zu entnehmen ist, nimmt bei KIT-6 die Intensität des Q₄-Signals ebenfalls mit steigender Verwendung von MPMS stetig zu, während die der anderen Q-Signale langsam abnimmt. Daraus ist ersichtlich, dass auch bei KIT-6 die Anzahl an Gerüstdefekten mit steigender Menge an MPMS abnimmt. Allerdings fallen der Anstieg des Q₄-Signals, von 45,6 % auf 50,5 %, und der Abfall des Q₃-Signals, von 46,8 % auf 44,7 %, wesentlich geringer aus als bei MCM-48. Für die T-Signale ist kein eindeutiger Trend zu erkennen. Für die Proben KIT-6_10% und KIT-6_30% werden fast identische Intensitäten für die T₃- (ca. 71 %) und T₂-Signale (ca. 29 %) erhalten (Tab. 4.9). Wie für MCM-48 scheint die KIT-6-Probe mit 20 % MPMS einen besseren Einbau des funktionalisierten Präkursor in die Struktur zu zeigen; die Intensität des T₃-Signals beträgt 84,7 %.

Ob die Verwendung von 20 % MPMS einen besonderen Vorteil hinsichtlich des möglichst defektfreien Einbaus von MPMS in die SiO₂-Struktur darstellt, oder ob es sich um eine zufällige Abweichung handelt, kann mit den vorliegenden Ergebnissen nicht abschließend geklärt werden. Das Material KIT-6_20% wurde allerdings insgesamt dreimal hergestellt und mittels NMR-Spektroskopie untersucht und die Werte für die Intensität des T₃-Signals lagen jeweils über denen für die KIT-6-Materialien mit 10 % beziehungsweise 30 % MPMS. Die Intensität des T₃-Signals lag zwischen 79,5 % und 91,5 %. Dies legt zumindest die Vermutung nahe, dass die Verwendung von 20 % MPMS in der Synthese vorteilhaft für die Bildungsreaktion ist. Möglicherweise treten bei diesem Mischungs-

verhältnis besonders vorteilhafte Wechselwirkungen zwischen P123, TEOS und MPMS auf, die für eine optimale Clusterung des MPMS sorgen.

Tabelle 4.9: Menge der Siliziumatome von KIT-6, die zum Silikagerüst gehören (Q-Signale), und Siliziumatome, die funktionelle Gruppen tragen (T-Signale) sowie Verteilung auf die unterschiedlichen T- und Q-Spezies in Prozent.

Probe	Si-Gerüst [%]	Si mit funktionellen Gruppen [%]	Q			T	
			Q ₄ [%]	Q ₃ [%]	Q ₂ [%]	T ₃ [%]	T ₂ [%]
KIT-6 10 %	91,6	8,4	45,6	46,8	7,6	71,4	28,6
KIT-6 20 %	85,0	15,0	49,9	44,8	5,3	84,7	15,3
KIT-6 30 %	78,6	21,4	50,5	44,7	4,8	71,0	29,0

Die ²⁹Si-MAS-NMR-Daten ermöglichen die Molarität der an die Siliziumatome gebunden funktionellen Gruppen zu berechnen. Dazu wird das Verhältnis der Summe der Si-Atome des Silikagerüsts (Si_Q) durch die Summe der Si-Atome, welche funktionelle Gruppen tragen (Si_T), gebildet (Tab. 4.10). Für die Probe MCM-48_40% ergibt sich so beispielsweise ein Verhältnis von 1,35 (57,5 % / 42,5 %). Für hoch funktionalisierte Silika sind die Werte kleiner als für weniger stark funktionalisierte Silika, da der Anteil der Gerüst-SiO₂-Gruppen pro funktioneller Gruppe abnimmt.

Die mikroskopische Molarität ergibt sich aus folgender Betrachtung. Die Molmasse von SiO₂ beträgt 60 g/mol, und die molare Masse der funktionellen Gruppe beträgt etwa 151 g/mol. Im Fall von MCM-48_40% ergibt sich damit beispielsweise für eine funktionelle Gruppe und die entsprechende Menge an SiO₂-Gerüst eine Masse von 232 g/mol ($M_F = 151 \text{ g/mol} + 1,35 \cdot 60 \text{ g/mol} = 232 \text{ g/mol}$). Die Verhältnisse und Massen für die anderen Proben sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst. Die Kehrwerte dieser Massen entsprechen den Molaritäten der Silika mit funktionellen Gruppen.

Tabelle 4.10: Zur Bestimmung Molaritäten der Proben aus den ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren benötigten Verhältnisse und Massen.

Probe	MCM-48				KIT-6		
	10 %	20 %	30 %	40 %	10 %	20 %	30 %
Si _Q /Si _T	8,62	3,76	2,12	1,35	10,9	5,7	3,7
M _F / g/mol	667,92	376,71	277,92	232,18	805,29	491,00	371,37

4. Ergebnisse und Diskussion

Die sich ergebenden Molaritäten für die verschiedenen Silika sind in Tabelle 4.11 dargestellt. Sie entsprechen der Summe aller funktionellen Gruppen, unabhängig von Art und Position.

Tabelle 4.11: Funktionalisierungsgrad der verschiedenen Silika, die mittels Co-Kondensation erhalten wurden. Die Prozentangabe im Probenamen gibt die relative Menge an MPMS in der Synthesemischung an. Die zweite Spalte zeigt die mittels ^{29}Si -NMR bestimmte Menge an MPMS, die in das Silika eingebaut wurde. Die dritte Spalte enthält die gleichen Werte in der Einheit mmol/g. Die letzte Spalte gibt die Ionenaustauschkapazität und damit die chemisch zugängliche Menge an Sulfonsäure an.

Probe	Si mit funktionellen Gruppen (NMR)		Aktives SO_3H (IEC) / mmol/g
	%	mmol/g	
MCM-48 0 %	0	0	-
MCM-48 10 %	10,4	1,50	0,37
MCM-48 20 %	21,0	2,65	0,53
MCM-48 30 %	32,1	3,60	0,87
MCM-48 40 %	42,5	4,31	0,89
KIT-6 0 %	0	0	-
KIT-6 10 %	8,4	1,24	1,09
KIT-6 20 %	15,0	2,04	1,30
KIT-6 30 %	21,4	2,69	1,76

Die ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie erfasst jedes Si-Atom, welches eine funktionelle Gruppe trägt. Dies meint sowohl solche mit Propyl-SH-Gruppen, nicht oxidiertes MPMS, als auch solche mit Propyl- SO_3H -Gruppen, die durch die Oxidation aus dem MPMS gebildet wurden. Im Gegensatz dazu erfasst die Titration nur die funktionellen Propyl- SO_3H -Gruppen, welche sauer genug sind, um am Protonentransportprozess teilzunehmen und für die Austauschreaktion zugänglich sind. Dass die funktionellen Gruppen nicht zugänglich sind, kann daran liegen, dass die Gruppen in den Porenwänden eingebaut wurden, oder dass die Poren des Silika vollständig blockiert sind („*pore blocking*“).

Die Titrationsergebnisse für die Ionenaustauschkapazität sind in Tabelle 4.11 zusammengefasst. Für MCM-48 steigen sie von 0,37 mmol/g für die Probe MCM-48_10% bis auf 0,89 mmol/g für die Probe MCM-48_40% an, wobei die Werte für die Probe

MCM-48_30% und MCM-48_40% praktisch identisch sind. Obwohl die Menge an eingebauten MPMS bei den KIT-6-Proben geringer als bei den MCM-48-Proben ist, sind die mittels IEC bestimmten Werte für die Konzentration der Sulfonsäure deutlich höher. Sie steigen von 1,09 mmol/g für die Probe KIT-6_10% bis auf 1,76 mmol/g für die Probe KIT-6_30%.

Diese Ergebnisse zeigen, dass nur etwa 20 % bis 37 % des in MCM-48 eingebauten MPMS zu SO₃H-Gruppen führen, die für die Protonenleitung zugänglich sind. Die Ergebnisse für die Ionenaustauschkapazität des KIT-6 zeigen, dass ein viel höherer Prozentsatz des eingebauten MPMS von etwa ca. 66 % - 88 % zu Sulfonsäure-Gruppen oxidiert wird. Dies ist umso überraschender, da die Porenwände von MCM-48 deutlich dünner sind als die von KIT-6. Am Beispiel der Proben mit 10 % MPMS zeigt sich, dass die Dicke von MCM-48 nur ca. 1/3 der von KIT-6 beträgt und somit weniger funktionelle Gruppen in den Wänden von MCM-48 eingebaut sein sollten. Diese Ergebnisse sind auf das im Folgenden näher diskutierte stärker ausgeprägte „*pore blocking*“ von MCM-48 gegenüber KIT-6 zurückzuführen.

Zusammen mit der Dichte der Probe kann mithilfe der IEC die Konzentration an Ladungsträgern C_L in der Probe ermittelt werden [233]. Diese beträgt für die MCM-48-Proben 0,85 mmol/g, 1,43 mmol/g, 2,61 mmol/g und 2,76 mmol/g für die Proben mit 10 %, 20 %, 30 % und 40 % MPMS. Für KIT-6_10% beträgt C_L 2,73 mmol/g, für KIT-6_20% 3,51 mmol/g und für KIT-6_30% 5,63 mmol/g.

Werden diese Werte nun zur spezifischen Oberfläche der Silika in Beziehung gesetzt, ist es möglich die Anzahl der Ladungsträger pro nm² abzuschätzen. Diese beträgt für die Proben KIT-6_10%, KIT-6_20% und KIT-6_30% 2,7, 5,1 beziehungsweise 9,6. Für die vergleichbaren MCM-48-Proben betragen sie 0,8, 1,3 und 3,9. Dies bedeutet, dass KIT-6 im Durchschnitt etwa 2,5- bis ca. 4-fach so dicht mit funktionellen Gruppen beladen ist wie die vergleichbare MCM-48-Probe, was darauf hindeutet, dass die KIT-6-Materialien die kontinuierlicheren Perkolationspfade ausbilden und damit eine höhere Protonenleitung aufweisen.

Die einzige Probe die nicht diesem Trend entspricht ist die Probe MCM-48_40%. Für diese wird eine durchschnittliche Beladung mit 209,3 funktionellen Gruppen pro nm² ermittelt. Dies ist auf die nur geringe Aufnahmekapazität der Probe für Stickstoff und die damit ermittelte sehr niedrige spezifische Oberfläche zurückzuführen. Da MCM-48_40%, wie bereits durch die Kalzination der Probe gezeigt wurde und im Folgenden noch näher diskutiert wird, stark mit Templatresten verunreinigt ist, spiegelt dieser Wert die

tatsächliche Beladung nicht wieder. Wird anstelle der spezifischen Oberfläche der Probe MCM-48_40% die der kalzinierten Co-Kondensations-Probe (MCM-48_40_K) verwendet, die natürlich nicht genau den Wert einer Templat freien MCM-48_40% Probe widerspiegelt, ergibt sich ein sehr viel realistischer Wert von 3,6 Ladungsträger pro nm².

Erklärungsansätze für die geringeren Ionenaustauschkapazitäten, im Vergleich zu den mit ²⁹Si-MAS-NMR-Spektroskopie gemessenen Anteilen funktionalisierter Gruppen, kann die ¹³C-NMR-Spektroskopie liefern. Für den Propyl-Linker werden, in Übereinstimmung mit der Literatur [233 - 237], drei unterschiedliche ¹³C-Signale erwartet. Die Open-Access-Datenbank NMRShiftDB sagt für die drei CH₂-Gruppen der theoretischen Struktur (HO-)₃Si-¹CH₂-²CH₂-³CH₂-SO₃H Verschiebungen von 8,75 ppm, 21,22 ppm und 51,22 ppm voraus. In der Literatur [233] sind die Verschiebungen mit 11 ppm, 18 ppm und 54 ppm angegeben.

Dies passt in guter Übereinstimmung zu den drei Signalen, die bei den MCM-48-Proben (Abb. 4.31) bei 10 ppm, 15 ppm und 54 ppm erhalten wurden. Die ¹³C-NMR-Untersuchungen an MCM-48 zeigen aber noch zwei weitere deutliche Signale. Das Signal bei 27 ppm ist charakteristisch für die Thiol-Gruppen des MPMS (C-SH), welche bei der Synthese nicht oxidiert wurden. Bei dem starken Signal bei 39 ppm, das bis zu 25 % des Gesamtkohlenstoffs ausmacht, handelt es sich sehr wahrscheinlich um das Signal von Templat, das nach der Extraktion noch vorhandenem war. Laut Literatur [238] ist für auf einem Silika adsorbiertes CTAB eine Verschiebung von 24 ppm – 37 ppm bekannt. Obwohl das Silika wie im Abschnitt 3.1.3.2 beschrieben extrahiert wurde, konnte nicht das gesamte Templat aus den nur ca. 2 nm weiten chiralen Poren entfernt werden. Aufgrund seiner starken Interaktion mit den Defekten in den Porenwänden sowie den Propyl-Linkern und funktionellen Gruppen, bleibt eine große Menge des Templats in den Poren erhalten und kann diese blockieren. Dies behindert sowohl die Oxidation des Thiols, als auch die Neutralisation der Sulfonsäure.

Überraschenderweise ist die Menge an zugänglichen SO₃H-Gruppen relativ unabhängig von der Beladung mit funktionellen Gruppen. Dies kann ein Hinweis sein, dass die meisten Poren des MCM-48 blockiert sind und die für die Oxidation zugänglichen Thiol-Gruppen sich nur auf der äußeren Oberfläche des MCM-48 befinden.

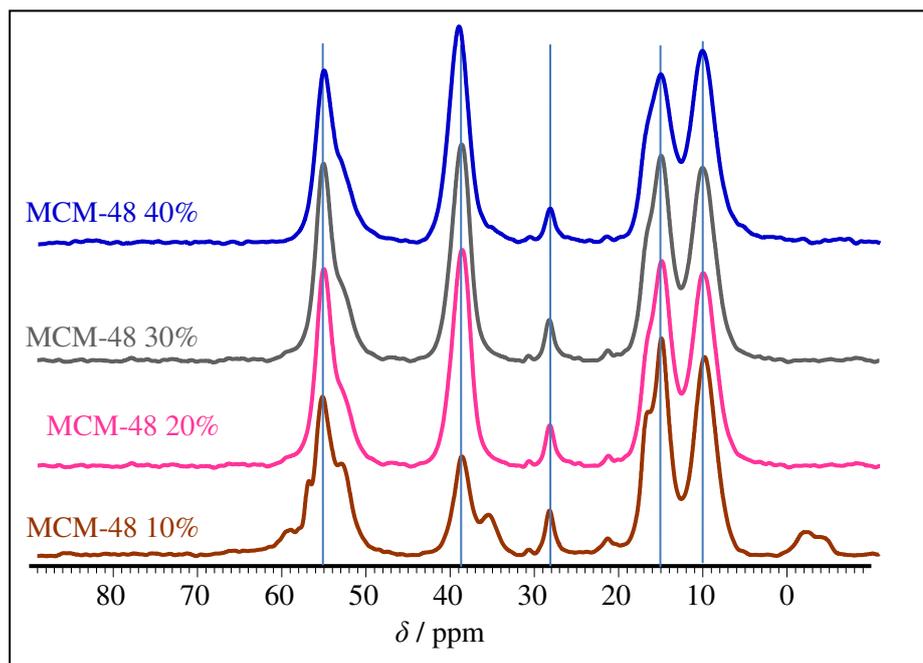


Abbildung 4.31: ^{13}C -MAS-NMR-Spektren der Si-MCM-48-Proben synthetisiert mit unterschiedlichen Menge MPMS.

In Abb. 4.32 sind die ^{13}C -MAS-NMR-Spektren der KIT-6-Proben dargestellt. Sie zeigen die drei für den Linker zu erwartenden Signale bei 12 ppm, 19 ppm und 54 ppm sowie zwischen 69 ppm und 75 ppm drei Signale die dem Templat P123 zugeordnet werden können. Dies zeigt, dass die in Abschnitt 3.1.2.3 beschriebene dreimalige Extraktion des KIT-6 nicht ausreicht, um das gesamte P123 aus den Poren des Silikas zu entfernen. Aufgrund dessen wäre zu erwarten, dass ein Teil der Poren blockiert ist. Dies würde zu für die Oxidation nicht zugänglichem MPMS führen. Allerdings ist bei 27 ppm nur ein sehr schwach ausgeprägtes Signal zu erkennen. Dies zeigt, dass das meiste MPMS für den Oxidationsschritt zugänglich ist. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die Mikroporen der Struktur zurückzuführen, die die Mesoporen untereinander verbinden und den kleinen Oxidations-Reagenzien erlauben, auch in blockierte Mesoporen zu gelangen. Interessanterweise verringert sich die Menge an P123-Rückständen mit zunehmender Funktionalisierung. Eine mögliche Erklärung ist, dass, wie Tabelle 4.9 zu entnehmen ist, die Hydroxylgruppen mit steigender Funktionalisierung abnehmen, und damit das P123 leichter extrahiert werden kann. Eine weitere Erklärung ist, dass die Sulfonsäure-Gruppen die Hydrolyse der Ether-Bindungen im P123 katalysieren und diese Templat-Fragmente dann besser mittels Extraktion entfernt werden können.

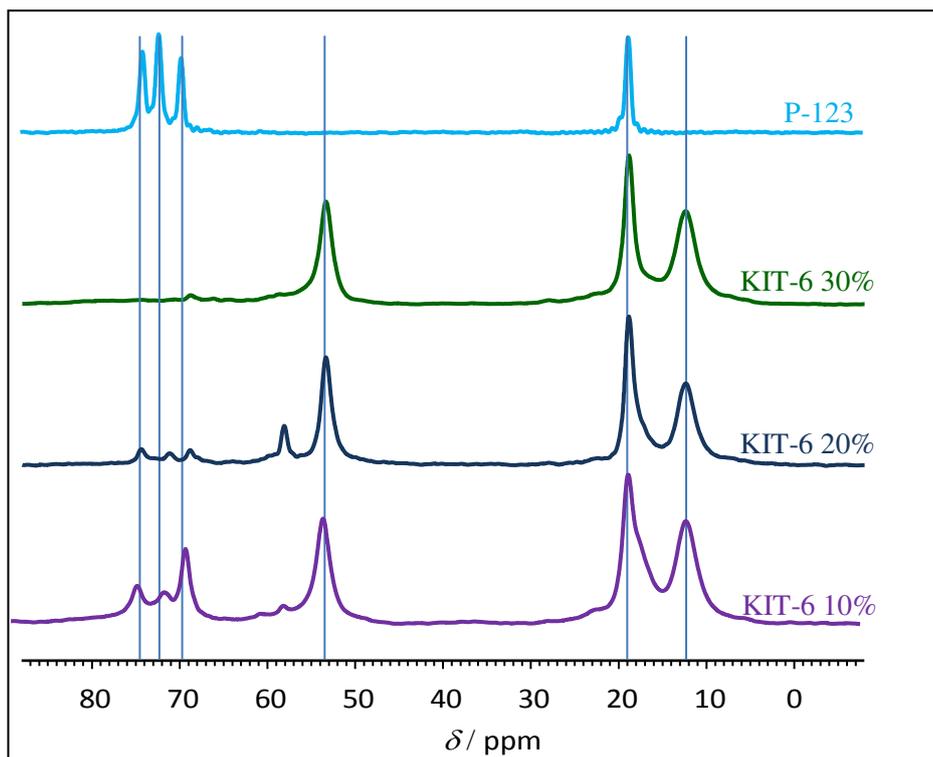


Abbildung 4.32: ^{13}C -MAS-NMR-Spektren der KIT-6-Proben synthetisiert mit unterschiedlichen Menge MPMS und des verwendeten Templats P-123.

4.3.2 Protonenleitfähigkeit der mit SO_3H funktionalisierten Silika

In Abb. 4.33 ist die Protonenleitfähigkeit der KIT-6-Proben bei 100 % RH dargestellt. Die Protonenleitfähigkeit steigt mit höheren Temperaturen und höheren Konzentrationen der Sulfonsäure.

Die geringe Protonenleitfähigkeit des nicht funktionalisierten KIT-6 ist, wie in der Literatur bereits am Beispiel von MCM-41 diskutiert [70], auf die Silanolgruppen der Silika zurückzuführen. Diese sorgen für eine partielle Dissoziation der Wassermoleküle und somit für eine leichte Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration nahe der Oberfläche.

Die Protonenleitfähigkeit steigt mit der Temperatur, wie bereits für die gequollene Proben erwähnt, aufgrund der höheren Mobilität der Protonen sowie der höheren Flexibilität der Propyl-Ketten an. Beispielsweise steigt die Protonenleitfähigkeit von KIT-6_30% von $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $3,71 \cdot 10^{-1} \text{ S/cm}$ bei $140 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Erhöhung der Sulfonsäure-Konzentration führt zu einer höheren Anzahl an funktionellen Gruppen pro nm^2 (siehe Kapitel 4.3.1.2). Dadurch nimmt der mittlere Abstand zwischen den einzelnen Gruppen ab, von ungefähr $0,33 \text{ nm}$ auf ca. $0,1 \text{ nm}$ (siehe Kapitel 4.3.1.2). Dies führt dazu, dass die funktionellen Gruppen besser miteinander interagieren können und somit zu einer steigenden Protonenleitfähigkeit des KIT-6 [231].

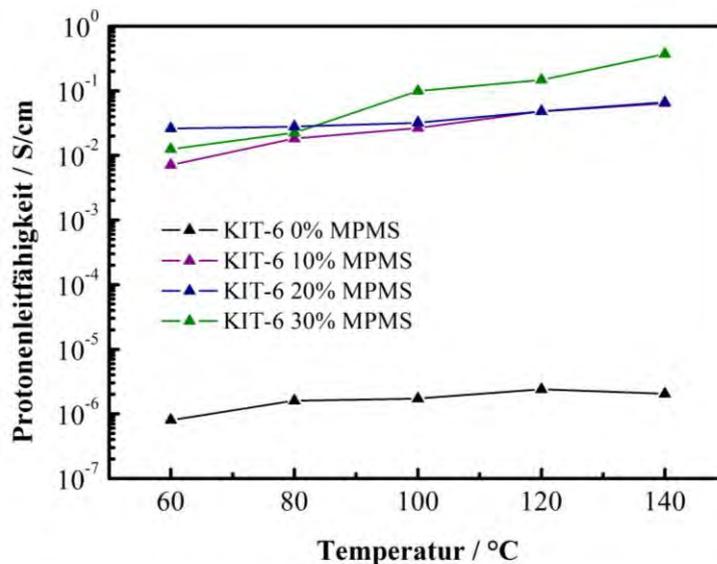


Abbildung 4.33: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit der untersuchten KIT-6-Materialien mit unterschiedlichen theoretischen Gehalten an MPMS bei 100 % relativer Feuchte.

Die Protonenleitfähigkeit von KIT-6 steigt von $2,04 \cdot 10^{-6}$ S/cm für die Probe mit 0 % MPMS auf $3,71 \cdot 10^{-1}$ S/cm für die KIT-6-Probe mit 30 % MPMS. Dabei ist zu erkennen (Abb. 4.33), dass die Protonenleitfähigkeit von KIT-6 sehr stark durch die Einführung einer kleinen Menge MPMS steigt. Dies ist auf die sprunghafte Erhöhung des Anteils an protonenleitenden Sulfonsäure-Gruppen von 0 auf 2,7 pro nm^2 zurückzuführen. Dieser hohe Anstieg ist sehr überraschend und entspricht ungefähr dem Wert der aus Literaturwerten für eine co-kondensierte MCM-41-Probe mit 20 % MPMS ermittelt werden kann [233]. Ein Vergleich der IEC und der Leitfähigkeit von KIT-6_10% mit den zuvor untersuchten ge-grafteten KIT-6-Proben (Kapitel 4.2) zeigt, dass der große Anstieg der Protonenleitfähigkeit auf den positiven Effekt von Sulfonsäure-Gruppen innerhalb der Poren zurückzuführen ist. Dieses ist daran zu erkennen, dass die ge-grafteten Proben trotz einer größeren Anzahl an funktionellen Gruppen, die methodenbedingt primär auf der externen Oberfläche und an den Porenöffnungen lokalisiert sind, eine geringere Protonenleitfähigkeit zeigen.

Der Unterschied in der Protonenleitung zwischen der Probe mit 0 % und 10 % MPMS beträgt mehr als vier Zehnerpotenzen. Das Einbringen weiterer funktioneller Gruppen steigert zwar erwartungsgemäß die Protonenleitfähigkeit der erhaltenen Materialien weiter, allerdings ist der Effekt deutlich kleiner.

Die Probe KIT-6_20% passt nicht zu den für die anderen Proben zu beobachtbaren Trends und entspricht nicht den Erwartungen. Bei 60 °C und 80 °C ist die Protonenleitfähigkeit größer als für alle anderen KIT-6-Proben. Sie nimmt dann bis 100 °C ab, um

dann wieder leicht anzusteigen. Bei 120 °C und 140 °C entspricht die Leitfähigkeit der Probe ungefähr der der Probe KIT-6_10%. Insgesamt ist die Protonenleitfähigkeit der Probe KIT-6_20% über den gesamten Messbereich überraschend konstant. Eine abschließende Erklärung für das Verhalten der Probe KIT-6_20% kann nicht gegeben werden. Der leichte Abfall der Protonenleitfähigkeit bei Erhöhung der Temperatur bis 100 °C kann theoretisch mit dem Vorhandensein von überschüssigem Wasser erklärt werden, das dann während den Messungen verdampft. Dies erscheint allerdings, nachdem die Probe bei 140 °C getrocknet wurde und anschließend, wie in Abschnitt 3.2.1.4 beschrieben, konditioniert wurde, als nicht sehr wahrscheinlich. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zur Anbindung des MPMS in der Probe, da, wie im vorherigen Abschnitt 4.3.1.2 dargestellt, die Probe dort auch eine Abweichung hinsichtlich eines besonders ausgeprägten T₃-Signals zeigt.

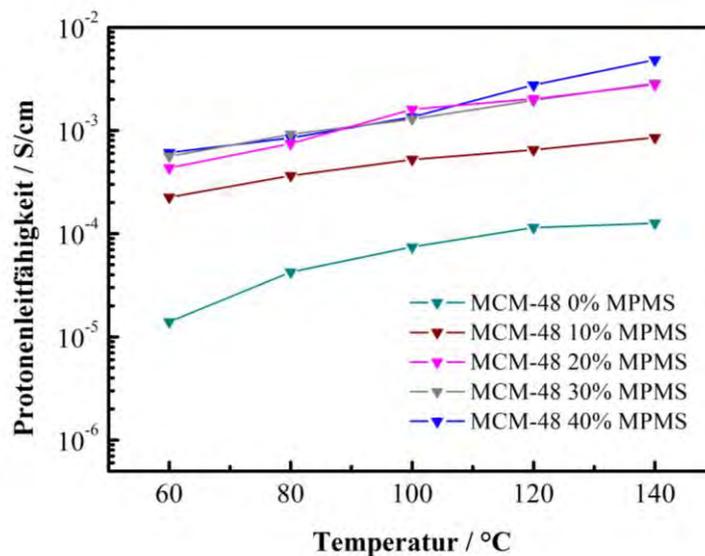


Abbildung 4.34: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit der untersuchten MCM-48-Materialien mit unterschiedlichen theoretischen Gehalten an MPMS bei 100 % relativer Feuchte.

Für die Protonenleitfähigkeit von MCM-48 bei 100 % RH, die in Abb. 4.34 dargestellt ist, gelten die gleichen allgemeinen Aussagen wie für KIT-6 bei 100 % RH. Die Protonenleitfähigkeit des nicht funktionalisierten MCM-48 ist ca. zwei Zehnerpotenzen größer als die des äquivalenten KIT-6. Dies ist damit zu erklären, wie in Abschnitt 4.3.11 gezeigt, dass der mittlere Porendurchmesser des MCM-48 deutlich kleiner als der von KIT-6 ist. Wie Untersuchungen gezeigt haben [231], sind kleine Poren besser für die Protonenleitung geeignet als große. Der Anstieg der Protonenleitfähigkeit von MCM-48, mit Einführung von Sulfonsäure-Gruppen als protonenleitende Gruppen, ist dafür kleiner als der

von KIT-6. Die Anzahl der protonenleitenden Sulfonsäure-Gruppen pro nm² steigt wesentlich moderater als bei KIT-6 (siehe Kapitel 4.3.1.2) und führt nur zu einer Verkürzung der Abstände zwischen den Sulfonsäure-Gruppen von etwa 1,0 nm auf ungefähr 0,25 nm.

Überraschend ist, dass bei 100 % RH die Proben MCM-48_20% und MCM-48_30% nahezu identische Protonenleitfähigkeiten zeigen. Für die Probe MCM-48_40% wird erst ab 100 °C eine bessere Protonenleitfähigkeit erhalten. Unterhalb von 100 °C sind die Werte der Probe MCM-48_40% mit denen der Proben MCM-48_20% und MCM-48_30% vergleichbar. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die mit Templat blockierten Poren zurückzuführen, sodass zwar die Menge an Sulfonsäure in den Proben mit steigender MPMS-Menge steigt, dies aber aufgrund der Blockierung der Perkulationspfade keinen wesentlichen Vorteil bei der Protonenleitung darstellt und somit die Protonenleitfähigkeit für alle Proben ungefähr gleich ist. Diese Annahme wird durch den im Folgenden näher beschriebenen Einfluss der relativen Feuchte auf die Leitfähigkeit von MCM-48 weiter gestützt.

Insgesamt zeigt MCM-48 eine deutlich schlechtere Protonenleitfähigkeit als KIT-6 (Abb. 4.35a). Die Protonenleitfähigkeit der mittels Co-Kondensation hergestellten Silika steigt in der folgenden Reihenfolge: KIT-6_0% < MCM-48_0% < MCM-48_10% < MCM-48_20% < MCM-48_30% < MCM-48_40% < KIT-6_10% < KIT-6_20% < KIT-6_30%.

Die bessere Protonenleitfähigkeit der KIT-6-Materialien gegenüber den MCM-48-Materialien, die die gleiche globale kubische Porenstruktur aufweisen, lässt sich neben der Blockierung der Perkulationspfade in MCM-48 vor allem mit den höheren Anteilen an aktiver Sulfonsäure in den KIT-6-Materialien erklären (siehe Kapitel 4.3.1.2). Dies ist sehr wahrscheinlich auf die hierarchische Porenstruktur von KIT-6 zurückzuführen, bei der kleine Mikroporen die größeren Mesoporen miteinander verbinden. Die kleinen Oxidationsreagenzien können durch die Mikroporen in, aufgrund von *pore blocking*, ansonsten schlechter zugängliche Mesoporen diffundieren. Somit ist die Oxidation des MPMS in KIT-6 weniger stark behindert als in MCM-48 und es können auf diese Weise höhere Anteile an Sulfonsäure-Gruppen erhalten werden. Des Weiteren ist die Ausbildung von kontinuierlichen Perkulationswegen durch die KIT-6-Probe aufgrund der verbindenden Mikroporen einfacher als beim noch stark mit CTAB beladenen MCM-48.

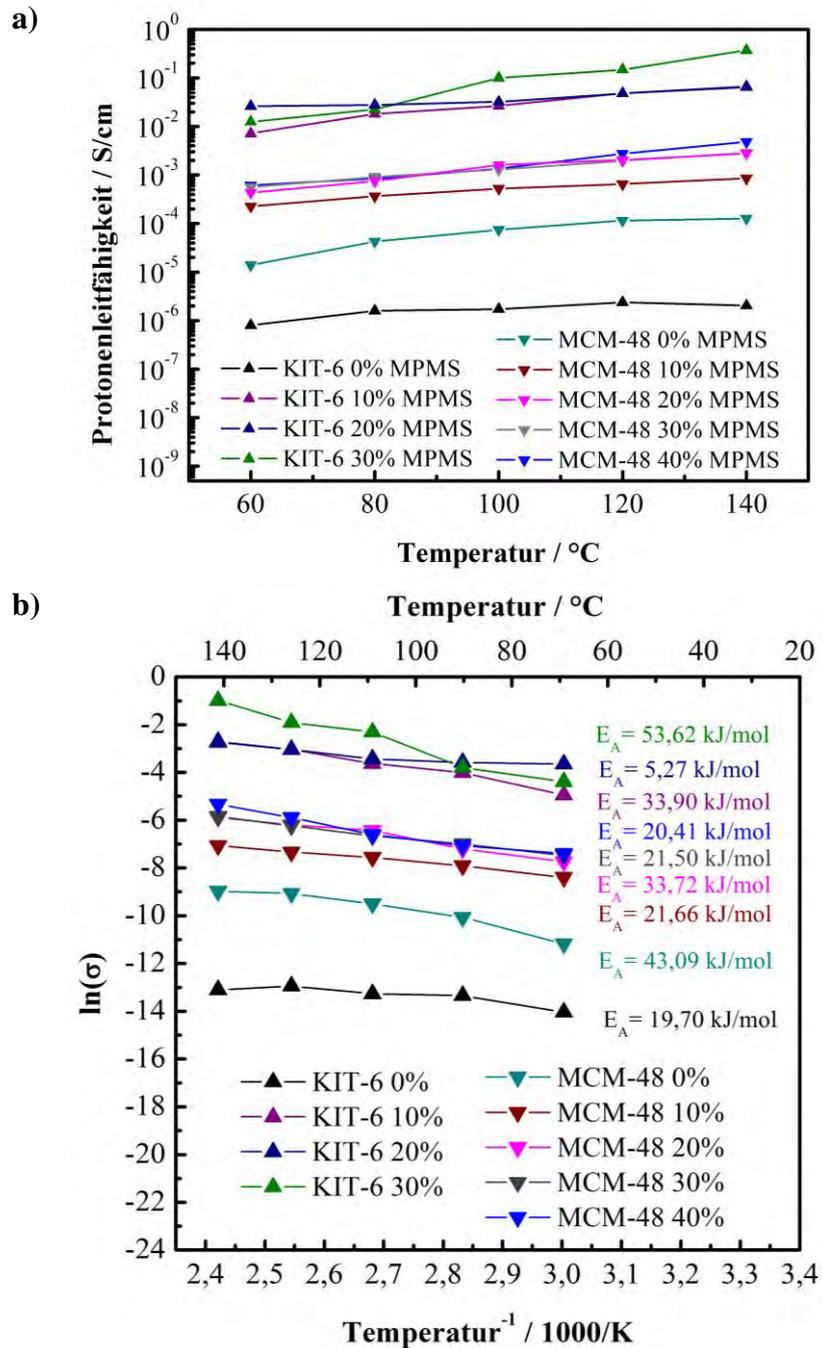


Abbildung 4.35: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit (a) und Arrhenius-Diagramm (b) der mit unterschiedlichen Gehalten an MPMS mittels Co-Kondensation hergestellten Silika-Materialien bei 100 % relativer Feuchte.

Die mittels der Arrhenius-Gleichung aus den Protonenleitfähigkeiten bei 100 % RH ermittelten Aktivierungsenergien (E_A) für co-kondensierte KIT-6- und MCM-48-Proben lagen, mit Ausnahme der Proben MCM-48_0% und KIT-6_30%, zwischen 5 kJ/mol und 34 kJ/mol (Abb. 4.35b) und damit im Bereich der nach T. Ogawa *et al.* [52] charakteristisch für eine Protonenleitung nach dem Grotthuß-Mechanismus ist. Die für die Proben MCM-48_0% beziehungsweise KIT-6_30% ermittelten E_A betragen 43,09 kJ/mol

respektive 53,62 kJ/mol und liegen damit im Bereich der für den Vehikel-Mechanismus beschrieben wird [52]. Dies lässt vermuten, dass die Leitfähigkeit der Probe KIT-6_30% in deutlich höherem Maße von der Temperatur und dem Wasserhalt abhängig ist, als dies für die anderen Co-Kondensationsproben der Fall ist.

Neben der Beladung mit funktionellen Gruppen und der Messtemperatur hat auch die relative Feuchte, bei der die Messungen durchgeführt wurden, einen Einfluss auf die erhaltenen Werte für die Protonenleitfähigkeit.

In Abb. 4.36 ist exemplarisch für die KIT-6-Probe (a) und die MCM-48-Probe (b) mit 10 % MPMS der Einfluss der relativen Feuchte auf die erhaltenen Werte dargestellt. Die Probe KIT-6_30%, die ein von den restlichen KIT-6 abweichendes Verhalten zeigt (Abb. 3.38), wird im Folgenden separat diskutiert. Die von der relativen Feuchte abhängige Protonenleitfähigkeit der restlichen Silika ist in Anhang C dargestellt.

Erwartungsgemäß nimmt mit sinkender relativer Feuchte die Protonenleitfähigkeit ab. Der Unterschied zwischen den Messungen bei 50 % RH und 100 % RH liegt temperaturabhängig bei bis zu einer Zehnerpotenz für MCM-48 und für KIT-6 bei einem Faktor zwischen 1,5 und 2,8. Das der Effekt der relativen Feuchte bei den Silika des Typs MCM-48 ausgeprägter als bei denen Silika des Typs KIT-6 ist, ist besonders gut für die Messungen bei 0 % RH zu erkennen. Dies ist auf die Kapillareffekte der Mikroporen zurückzuführen, die Wasser noch besser speichern als Mesoporen und bei geringer relativer Feuchte in das Silika ziehen.

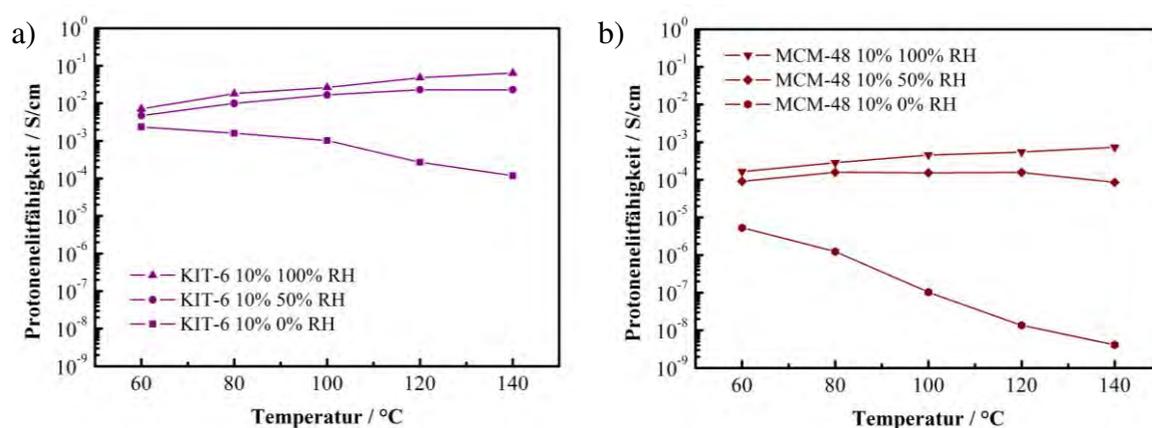


Abbildung 4.36: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit der Probe KIT-6_10% (a) und MCM-48_10% (b) bei unterschiedlichen relativen Feuchten.

Gemäß den Erwartungen nimmt die Protonenleitfähigkeit für die Messungen bei 50 % und 100 % RH mit steigender Temperatur zu. Für die Messung bei 0 % RH trifft dies nicht zu. Dies ist zunächst sehr überraschend, da wie bereits vorher beschrieben, die Beweglichkeit der Ladungsträger und der Propyl-Linker der funktionellen Gruppen mit steigender Temperatur zunimmt. Zurückführen lässt sich diese Beobachtung auf die gute Wasserspeicherfähigkeit und hygroskopische Wirkung der Silika-Materialien. Die Proben wurden vorgetrocknet und in der Messzelle bei 140 °C aufgeheizt. Sie wurden aber nicht unter Schutzatmosphäre eingebaut, sodass etwas Restfeuchte aus der Umgebungsluft mit im Versuchsaufbau eingeschlossen ist. Wenn nun die Messtemperatur schrittweise von 140 °C auf 60 °C gesenkt wird, kann diese Restfeuchte aus dem unbeheizten Teil des Versuchsaufbaus in die Messzelle aufsteigen und führt zu den unerwarteten Messergebnissen.

Auch wenn diese Ergebnisse zeigen, dass es sich bei der Messung bei 0 % RH eigentlich nicht um eine Messung bei 0 % RH handelt, sondern nur um eine Messung bei geringer relativer Feuchte, bestätigen die Ergebnisse die gute Eignung der Silika-Materialien als Membranadditive. Schon mit der im Silika gespeicherte sowie die aus der Umgebungsluft in die Messapparatur eingetragene Restfeuchte wird eine relativ gute, für KIT-6 sogar sehr gute, Protonenleitung erhalten. Die sehr gute Leitfähigkeit der KIT-6-Probe ist, wie bei den gegräfteten KIT-6 bereits diskutiert, wahrscheinlich auf die Mikroporen des KIT-6 zurückzuführen, die Wasser gut im Silika halten können und durch Kapillareffekte Wasser ins Innere des Silika leiten.

Die Messung veranschaulicht generell sehr gut den Einfluss von Wasser auf die Protonenleitfähigkeit.

Die zuvor bei 100 % RH schon diskutierte nahezu identische Protonenleitfähigkeit der Proben KIT-6_10% und KIT-6_20% setzen sich auch bei der Untersuchung bei 50 % RH fort. Wie bereits anhand der E_A von KIT-6_30% bei 100 % RH vermutet, ist für diese Probe der Effekt der relativen Feuchte und der Messtemperatur deutlich ausgeprägter (Abb. 4.37, Abb. 4.38) als für die restlichen in dieser Arbeit untersuchten co-kondensierten KIT-6. Der Unterschied zwischen der Messung bei 50 % RH und 100 % RH beträgt temperaturabhängig über einer Zehnerpotenz (Abb. 4.38), sodass die Protonenleitfähigkeit von KIT-6_30% bei 50 % RH leicht unterhalb der für KIT-6_10% und KIT-6_20% liegt. Generell zeigen allerdings alle co-kondensierten KIT-6 bei 50 % RH eine sehr ähnliche

überraschend konstante Protonenleitfähigkeit, die mit steigender Temperatur nur leicht zunimmt.

Die aus den Leitfähigkeiten (Abb. 4.37) errechneten Arrhenius-Aktivierungsenergie (Tab. 4.12) weisen darauf hin, dass bei 50 % RH alle Proben ein Grotthuß-Mechanismus vorliegt. Ein Vergleich der Aktivierungsenergien für 50 % und 100 % RH (Tab. 4.12) zeigt, dass mit Ausnahme der Probe KIT-6_20% bei höheren relativen Feuchten auch immer höhere Aktivierungsenergien ermittelt werden. Dieses ist kontradiktorisch zur Erwartung, dass die Protonenleitfähigkeit mit steigendem Wassergehalt leichter stattfindet. Dieses Ergebnis lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass bei geringerem Wassergehalt sich, wie in der Literatur [226] beschrieben, zunächst ein Wasserfilm auf den Porenwänden ausbildet in dem die Leitung stattfindet. Wenn nun der Wassergehalt steigt und Kapillarkondensation einsetzt löst sich der Film von den Porenwänden ab und die sich bildenden Wassertropfen wirken als Barrieren bei der Protonenleitung, sodass bei hohem Wassergehalt der Vehikel-Mechanismus gegenüber dem Grotthuß-Mechanismus wahrscheinlicher wird.

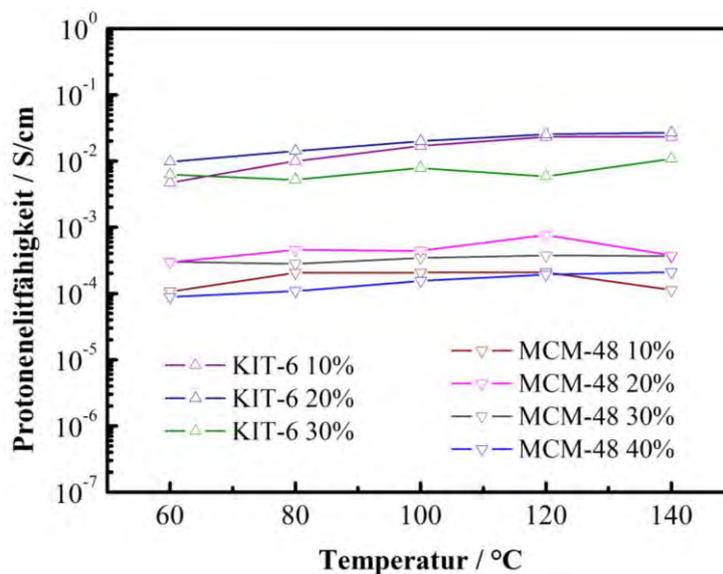


Abbildung 4.37: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit der mit unterschiedlichen Gehalten an MPMS mittels Co-Kondensation hergestellten Silika-Materialien bei 50 % relativer Feuchte.

Das nur bei der Co-Kondensations-Probe KIT-6_30% bei hohen relativen Feuchten eine für den Vehikel-Mechanismus sprechende Aktivierungsenergie gefunden wurde, ist sehr wahrscheinlich auf den hohen Anteil von Sulfonsäure-Gruppen bei vergleichsweise geringem Porenvolumen zurückzuführen. Dies führt unter den Messbedingungen sehr wahrscheinlich zur Ausbildung einer kondensierten fluiden Phase innerhalb der Probe, die die Bildung von Vehikeln ermöglicht.

Tabelle 4.12: Arrhenius-Aktivierungsenergie der mittels Co-Kondensation erhaltenen Silikamaterialien bei unterschiedlicher relativer Feuchte.

Probe	Aktivierungsenergie / kJ/mol	
	50% RH	100% RH
MCM-48 10%	16,97	21,66
MCM-48 20%	10,28	33,72
MCM-48 30%	3,71	21,49
MCM-48 40%	14,48	20,41
KIT-6 10%	32,77	33,90
KIT-6 20%	18,45	5,27
KIT-6 30%	6,04	53,62

Bei 50 % RH werden für alle funktionalisierten MCM-48, wie zuvor für 100 % RH beschrieben, sehr ähnliche Protonenleitfähigkeiten erhalten. Diese liegen bei 50 % RH zwischen $0,9 \cdot 10^{-5}$ S/cm und $8,0 \cdot 10^{-4}$ S/cm (Abb. 4.37). Darüber hinaus entspricht bei 50 % RH die Reihenfolge der Proben hinsichtlich ihrer Protonenleitfähigkeit nicht der anhand ihrer IECs (Tab. 4.11) zu erwartenden Abfolge. Da, im Gegensatz zu KIT-6, kein Hinweis auf eine Änderung des Protonenleitungsmechanismus zu finden ist, sprechen diese Beobachtungen ebenfalls dafür, dass beim MCM-48, wie bereits zuvor diskutiert, ein Teil der Perkolationspfade durch CTAB blockiert oder schlecht zugänglich sind, sodass eine höhere Beladung mit Sulfonsäure-Gruppen nicht zwangsweise einen Vorteil für die Protonenleitung darstellt. Des Weiteren steigt der Einfluss der relativen Feuchte auf die Protonenleitfähigkeit der MCM-48-Materialien mit steigender Funktionalisierung an (Abb. 4.36b, Anhang C). Dies ist zunächst überraschend, da zu erwarten war, dass mit steigender Anzahl an protonenleitenden Gruppen der Einfluss des Wassers als Protonenleiter abnimmt. Unter Berücksichtigung der ^{13}C -NMR-Spektren des MCM-48 (Abb. 4.31), die zeigen, dass die Beladung mit CTAB mit steigender Funktionalisierung steigt, ist dies

allerdings damit erklärbar, dass die für den Transport der Protonen von Sulfonsäure-Gruppe zu Sulfonsäure-Gruppe nötige Beweglichkeit der Propyl-Ketten durch das CTAB behindert wird und zur Ausbildung von Perkulationspfaden innerhalb des Silika mit steigender CTAB-Beladung mehr Wasser benötigt wird.

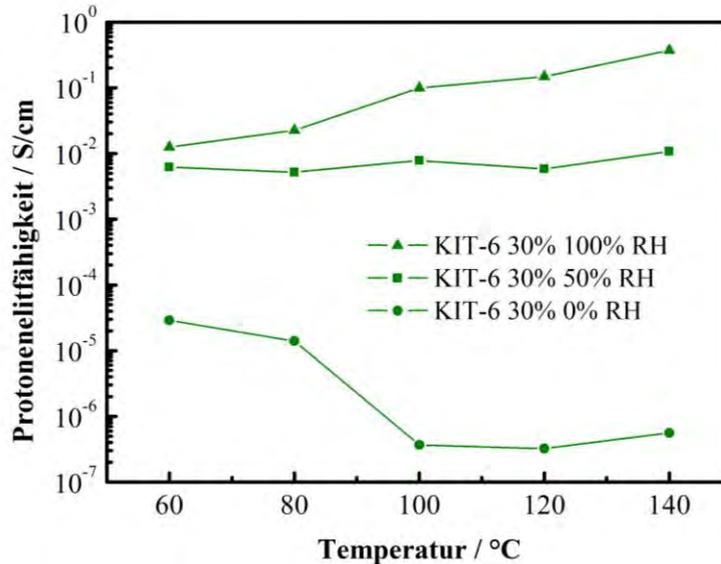


Abbildung 4.38: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit der Probe KIT-6_30% bei unterschiedlichen relativen Feuchten.

Die in Abb.4.38 dargestellte feuchtigkeitsabhängige Protonenleitung der Probe KIT-6_30% zeigt für 0 % RH zunächst die schon beschriebene Abnahme der Protonenleitung mit steigender Temperatur. Ab 100 °C ist allerdings wieder ein leichter Anstieg zu erkennen. Dies ist auf die höhere Beladung mit Sulfonsäure-Gruppen und die steigende Beweglichkeit der Propyl-Ketten zurückzuführen, was zu einer verbesserten Interaktion der Sulfonsäure untereinander führt. Ohne das zuvor diskutierte Problem der Restfeuchte ist ein vergleichbares Verhalten auch für die anderen funktionalisierten Silika zu erwarten. Die für die Probe erhaltene Protonenleitfähigkeit bei 140 °C entspricht ungefähr der von nicht funktionalisiertem KIT-6 bei 100 % RH.

4.3.3 Vergleich der mittels Co-Kondensation erhaltenem funktionalisierten Silika-Materialien KIT-6 und MCM-48 mit dem aus der Literatur bekannten MCM-41

In Abb. 4.39 wird die Protonenleitfähigkeit der beiden in dieser Arbeit untersuchten funktionalisierten Silika-Typen (KIT-6 und MCM-48) mit dem der Literatur bekannten funktionalisierten Silika MCM-41 und einer während der Arbeit verfügbaren Nafion[®]-Membran verglichen. Bei den Silika wurde dazu jeweils die Probe mit dem höchsten nominellen Gehalt an MPMS verwendet.

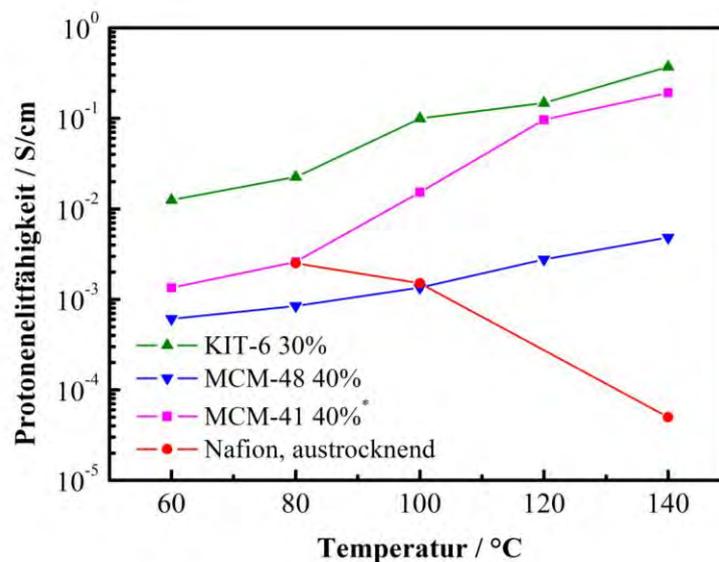


Abbildung 4.39: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit der verschiedenen mittels Co-Kondensation hergestellten Silika-Typen mit dem jeweils höchsten Gehalten an MPMS sowie eine Nafion[®]-Membran bei 100 % relativer Feuchte [70]. *Daten für MCM-41 aus der Arbeit von Sharifi *et al.* entnommen [233].

Die Protonenleitfähigkeit von Nafion[®] nimmt mit steigender Temperatur ab. Wie erwartet ist dies besonders gut bei 140 °C zu erkennen. Die Leitfähigkeit der untersuchten Nafion[®]-Membran ist im Vergleich zu den in der Literatur [239, 240] beschriebenen relativ gering. Die in der Literatur [240] beschriebene Protonenleitfähigkeit von Nafion[®] bei 100 % RH steigt bis 100 °C auf einen Wert von ca. 0,11 S/cm an und beträgt bei 80 °C ca. 0,1 S/cm [239]. Oberhalb von 100 °C fällt die Protonenleitfähigkeit dann mit steigender Temperatur kontinuierlich ab; bei 150 °C beträgt sie nur noch ca. $3,5 \cdot 10^{-3}$ S/cm [240].

Gründe für die deutlich schlechtere Leitfähigkeit der am Lehrstuhl untersuchten Membran können in dem für die Untersuchung an Membranen nicht optimalen Messaufbau sowie einer nicht optimalen Dicke oder an dem Alter der Membran liegen.

Im Gegensatz zu Nafion[®] nimmt die Protonenleitfähigkeit der Silica-Materialien mit steigender Temperatur zu. Die untersuchten funktionalisierten mesoporösen Silika des Typs MCM-48, welche mittels Co-Kondensation hergestellt wurden, sind mit bis zu $4,8 \cdot 10^{-3}$ S/cm relativ gute Protonenleiter. Aufgrund der hohen Restmenge an Templat und der damit einhergehenden Blockierung von Perkolationwegen und des geringen Anteils an aktiven Sulfonsäure-Gruppen (0,89 mmol/g) ist die Protonenleitfähigkeit von MCM-48_40%_MPMS von allen Silika am geringsten. Die Protonenleitfähigkeit der Probe KIT-6_30% ist mit 0,37 S/cm die höchste aller untersuchten Silika-Materialien. Sie ist damit ungefähr doppelt so hoch wie die der aus der Literatur bekannten Probe MCM-41_40% [233], welche 0,19 S/cm beträgt. Dies ist umso überraschender, da die Ionenaustauschkapazität von KIT-6_30% mit 1,76 mmol/g nur etwa halb so groß ist wie die von MCM-41_40% (3,12 mmol/g). Bemerkenswert ist auch die relativ hohe Protonenleitfähigkeit von KIT-6_30% bei niedrigen Temperaturen im Vergleich zu den anderen Silika-Materialien.

Diese Ergebnisse lassen sich sehr wahrscheinlich auf die hierarchische Porenstruktur des KIT-6 zurückführen. Dabei werden die größeren Mesoporen mittels Mikroporen miteinander verbunden und ermöglichen so den Oxidationsreagenzien Zugang zu ansonsten blockierten Mesoporen sowie die Ausbildung von kontinuierlichen Perkolationwegen für die Protonen durch das Silika. Aufgrund von Kapillareffekten sorgen die Mikroporen für einen guten Wasserrückhalt innerhalb des Materials.

Die mittels der Arrhenius-Gleichung berechneten Aktivierungsenergien für KIT-6, MCM-48 und MCM-41 [66] betragen 53,62 kJ/mol, 20,41 kJ/mol und 77,49 kJ/mol und deuten darauf hin, dass die Protonenleitung bei KIT-6 und MCM-41 nach dem Vehikel-Mechanismus erfolgt, während bei MCM-48 sie nach dem Grotthuß-Mechanismus erfolgt.

4.3.4 Zusammenfassung zur Co-Kondensations-Funktionalisierung

Bei den in dieser Arbeit mittels Co-Kondensation hergestellten funktionalisierten mesoporösen kubischen Silika handelt es sich um gute feste Protonenleiter. Dabei übertrifft die Performance der KIT-6-Materialien allerdings deutlich die der MCM-48-Materialien und ist vergleichbar mit den in der Literatur beschriebenen mittels Co-Kondensation hergestellten funktionalisierten mesoporösen MCM-41-Materialien, welche sie in der Spitze sogar übertreffen. Dabei hat sich gezeigt, dass eine rein mesoporöse kubische Porenstruktur (MCM-48) gegenüber einer mesoporösen hexagonalen Porenstruktur (MCM-41) keine Vorteile bietet. Eine hierarchische meso-/mikroporöse kubische Porenstruktur (KIT-6) führt aber zu einer deutlichen Verbesserung der Protonenleitung.

Ein Vergleich der Protonenleitfähigkeiten der mittels Co-Kondensation hergestellten KIT-6-Materialien mit den in Kapitle 4.2 vorgestellten Ergebnissen der grafted KIT-6-Materialien zeigt, dass diese deutlich höher sind. Dies ist allerdings nicht auf den mittels Co-Kondensation zu erzielenden Funktionalisierungsgrad zurückzuführen. Dieser ist ungefähr vergleichbar, beziehungsweise beim hoch funktionalisierten KIT-6 sogar etwas geringer. Dies ist ein Hinweis darauf, dass primär die Poren für die Protonenleitung genutzt werden, da die grafted Proben trotz einer vergleichbaren bis etwas größeren Anzahl an funktionellen Gruppen, die methodenbedingt primär auf der externen Oberfläche lokalisiert sind, eine geringere Protonenleitfähigkeit zeigen. Die Co-Kondensation hingegen ergibt eine sehr viel homogenere Verteilung der funktionellen Gruppen im gesamten Silika und somit kontinuierlichere Perkolationspfade für die Protonen [232]. Des Weiteren wird bei der Co-Kondensation zum Erreichen eines dem Grafting vergleichbaren Funktionalisierungsgrades eine kleinere Menge funktionalisierter Präkursor benötigt.

Eine Herausforderung bei allen in dieser Arbeit hergestellten funktionalisierten Silika war die Entfernung des Templats nach der Synthese, da eine Kalzination des Materials die funktionellen Gruppen ebenfalls entfernt hätte. Wie sich zeigte, konnte selbst durch mehrere hintereinander geschaltete Wasch- und Extraktionsstufen nicht das gesamte Templat aus den Silika entfernt werden. Dabei verlief die Reinigung des KIT-6 deutlich erfolgreicher als die des MCM-48, was sich in einer deutlich geringeren Kohlenstoffverunreinigung zeigte. Eine, in der Literatur [66] sehr erfolgreich an co-kondensiertem MCM-41 getestete, auf einer Mikrowellenbehandlung basierende Methode zur Templatentfernung und gleichzeitigen Oxidation der Thiol-Gruppen könnte eine vielverspre-

chende Alternative zur Extraktion und anschließenden Oxidation darstellen. Aufgrund des Fehlens einer geeigneten Mikrowellenapparatur konnte diese Methode allerdings nicht für die untersuchten Silka getestet werden.

In Hinsicht auf die Aufarbeitung hat sich die hierarchische Porenstruktur des KIT-6 ebenfalls als ein Vorteil erwiesen, da durch die verbindenden Mikroporen deutlich weniger „*pore blocking*“ auftrat, was sich in einem höheren Funktionalisierungsgrad der KIT-6 widerspiegelte.

Hinsichtlich ihrer Verwendung als Membranadditive bietet KIT-6 noch einige Ansatzpunkte für weitere Forschung. Dabei verschiebt sich der Fokus allerdings mehr auf die Herstellung und Optimierung einer Hybridmembran. Die nächsten Schritte mit dem Ziel eine homogene, mechanisch sowie chemisch stabile Hybridmembran mit einer hohen Protonenleitfähigkeit zu erzeugen sind:

Die Synthese von funktionalisiertem KIT-6 mit einer schmalen Partikelgrößenverteilung, die vorzugsweise in Nanometerbereich liegt.

Dies ist vorteilhaft um eine homogene Verteilung kleiner Partikel in der Polymermatrix zu erreichen, die die Wasseraufnahme und Retention in der Membran verbessern, allerdings die Protonenleitung in der Membran nicht stören. Dies wurde bereits in der Literatur am Beispiel Mordenit [12] und MCM-41 [66] gezeigt.

Die in der Literatur für MCM-41 [66] dargestellten Synthesestrategien für Nanopartikel: Synthese in hoher Verdünnung, hohe Reaktionstemperatur und kurze Reaktionszeit sind, in an die Synthesebedingungen angepasster Form, sehr wahrscheinlich auf die Synthese von KIT-6-Materialien übertragbar.

Das Einbringen einer sekundären Funktionalisierung auf der Oberfläche der Silikapartikel, welche eine gute Vernetzung von Polymer und Additiv ermöglicht und somit die Partikel innerhalb der Matrix immobilisiert sowie die mechanische Stabilität verbessert.

Eine gute Möglichkeit könnte das Graften des noch mit Templat beladenen KIT-6 mit 1,2,2-trifluoro-2-hydroxyl-1-trifluoromethylethan-sulfonsäure-beta-sulton sein. Durch das Templat wird verhindert, dass die Reaktion im Inneren des KIT-6 stattfinden kann und die Reaktion von 1,2,2-trifluoro-2-hydroxyl-1-trifluoromethylethan-sulfonsäure-beta-sulton mit den Silanolgruppen der Oberfläche führt zur Bildung einer dem Nafion[®]-Monomer ähnlichen funktionellen Gruppe [241] die gut mit der Membran interagieren kann.

4.4 Poröse Interpenetrierte Zirkonium-Organische Gerüstverbindungen

In diesem Abschnitt wird zunächst auf die Sorptionseigenschaften der PIZOFs eingegangen. Dabei werden im Besonderen die Wassersorption der untersuchten Materialien und ihre Stabilität während der Messung besprochen. Des Weiteren wird im zweiten Abschnitt dieses Kapitels die Protonenleitfähigkeit der mit der protischen ionischen Flüssigkeit TEA-TFA beladenen PIZOFs dargestellt.

4.4.1 Wassersorption an PIZOFs

4.4.1.1 Sorptionsdaten der PIZOFs

Für die Bestimmung der Wassersorption ist es nötig, die Dichte des untersuchten Materials zu kennen. Für kristalline Materialien ist es möglich, anstelle der gemessenen Dichte die berechnete kristallographische Dichte zu verwenden. Die kristallographische Dichte hängt von der Gitterkonstante und der molekularen Masse der Elementarzelle ab (Gl. 3.41). Wie in Tabelle 4.13 zu sehen ist, ändert sich die Gitterkonstante nur geringfügig, sodass die Dichte der PIZOFs primär von der Masse der Linkermoleküle abhängt und mit steigender Linkermasse zunimmt. Wie Untersuchungen an PIZOF-2 und PIZOF-10 zeigen, sind die gemessene und berechnete Dichte ungefähr gleich, sodass die Verwendung der kristallographischen Dichte eine gute Näherung darstellt.

Tabelle 4.13: Gitterkonstanten und daraus berechnete kristallographische Dichten der untersuchten PIZOFs.

Probe	Gitterkonstante / Å	Dichte ρ_K / g/cm ³	Dichte ρ_s / g/cm ³
PIZOF-2 -OMethyl	39,92	1,52	1,57
PIZOF-5 -OPentyl	39,74	2,04	-
PIZOF-11 -OUndecyl	39,88	2,31	-
PIZOF-22 -O ¹ PEG ₁	39,74	1,79	-
PIZOF-7 -O ¹ PEG ₂	39,86	2,02	-
PIZOF-10 -O ¹ PEG ₃	39,85	2,27	2,31

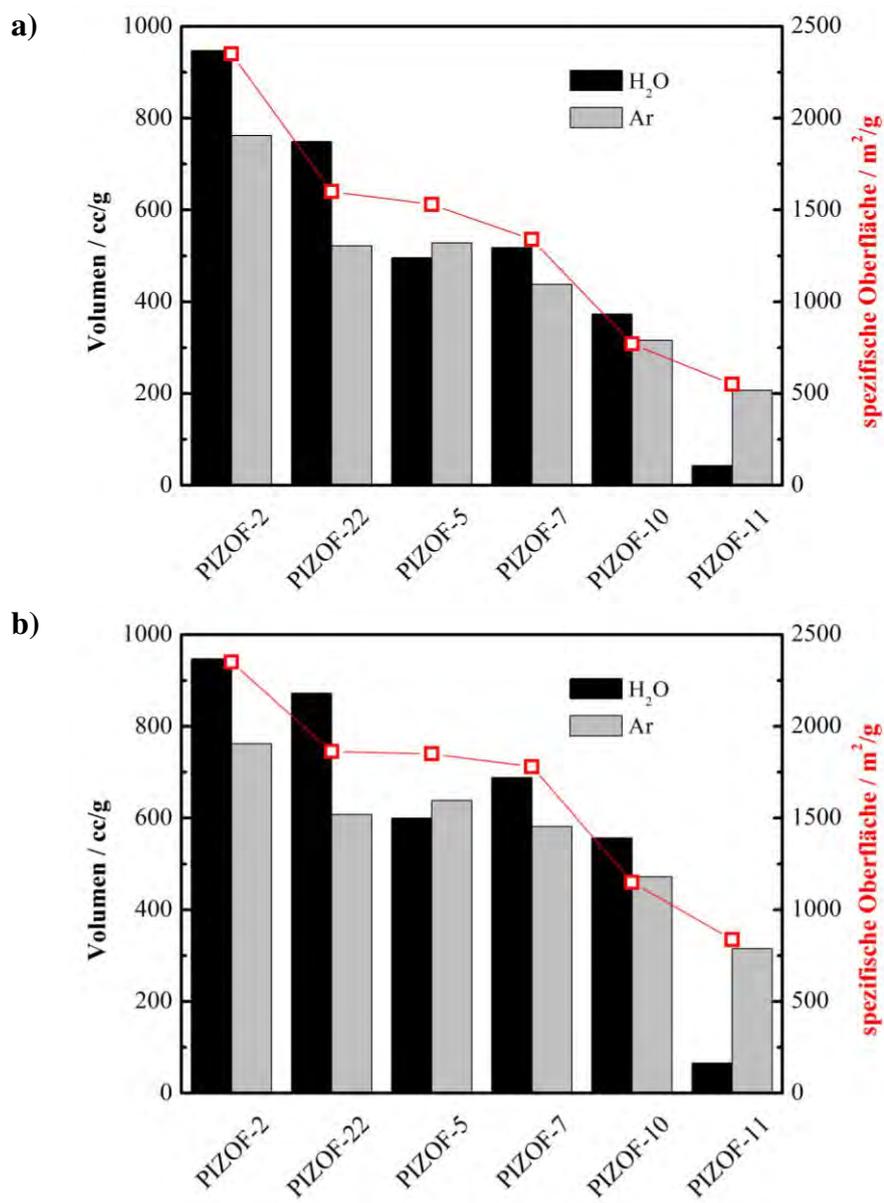


Abbildung 4.40: Adsorbiertes Volumen (Säulen) der Wassersorption des ersten Zyklus und der Argonsorption sowie mittels Argon-Physisorption bestimmte Oberfläche (Punkte) der verschiedenen untersuchten PIZOFs. a) nicht korrigiert (n. korr.) b) um die Poren pro Gramm PIZOF korrigiert (korr.).

Wie in Abbn. 4.40a und 4.40b sowie Tabelle 4.14 zu erkennen, ist es möglich, durch die Verwendung verschiedener Seitenketten an den Linkern sowie dem Einbringen von verschiedenen funktionellen Gruppen, sowohl die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen, als auch die Hydrophilie der PIZOFs zu modifizieren. Das Porenvolumen der PIZOFs nimmt mit steigender Seitenkettenlänge ab, was an der Abnahme des aufgenommenen Argon-Volumens und dem daraus bestimmten Porenvolumen zu erkennen ist. Es ist dabei aber auch zu berücksichtigen, dass die Masse der Einheitszelle, aufgrund der verschiedenen Linker, sich von PIZOF zu PIZOF stark unterscheidet. Je kleiner die Masse der Elementarzelle ist, desto mehr Poren befinden sich in einem Gramm Probe. Dies

bedeutet, dass in einem Gramm Probe PIZOF-22 nur 86 %, PIZOF-5 ca. 83 %, PIZOF-7 etwa 75 %, PIZOF-10 67 % und PIZOF-11 sogar nur 66 % der Poren vorhanden sind, die sich in der gleichen Menge PIZOF-2 befinden. Wie allerdings an Abb. 4.40b und in Tabelle 4.14 zu erkennen ist hat dies keinen Einfluss auf den in Abb. 4.40a dargestellten Trend.

In Abb. 4.41 sind die Isothermen des ersten Wasseraufnahmezyklus aller untersuchten PIZOFs dargestellt. Die Wasseraufnahme variiert zwischen nahezu 0 cc/g für PIZOF-11 und etwa 930 cc/g für PIZOF-2. Die Hydrophilie der Materialien wird durch das Onset der Wassersorptionsisotherme dargestellt. Je hydrophiler das Material ist, bei desto geringeren Partialdrücken beginnt die Wasseraufnahme. Wie erwartet nimmt die Hydrophilie der untersuchten PIZOFs in der folgenden Reihenfolge ab:

PIZOF-10 > PIZOF-7 > PIZOF-22 > PIZOF-2 > PIZOF-5 > PIZOF-11

Wie in Abb. 4.41 zu sehen ist, ist die Hydrophilie der PIZOFs mit Polyethylenglykol-Seitenketten (PEG) größer als derjenigen mit Alkyl-Seitenketten. Die Hydrophilie steigt mit der Länge der PEG-Kette, während sie mit steigender Länge der Alkyl-Seitenkette abnimmt.

Obwohl es sich bei den Zr-IBUs der PIZOFs aufgrund der μ_3 -OH-Gruppen um starke hydrophile Zentren handelt, sind alle PIZOFs infolge der langen unpolaren 1,4-di-(4-Carboxyphenyl-ethinyl) Benzol-Linkermoleküle deutlich hydrophober als beispielsweise die zuvor beschriebenen Silika und beginnen erst bei höheren Partialdrücken eine nennenswerte Menge Wasserdampf aufzunehmen. Gleichwohl nehmen alle PIZOFs auch bei geringem Wasserdampfpartialdruck eine kleine Menge Wasser auf. Dieses lässt sich auf die in allen PIZOFs zu findenden μ_3 -OH-Gruppen der IBU zurückführen.

Die hydrophilen PIZOFs (-10, -7, -22 und -2), die über keine oder nur eine sehr kurze hydrophobe Seiten-Kette verfügen, nehmen mehr Wasserdampf als Argon auf. Dies ist darauf zurückzuführen, das Wasser, im Gegensatz zu Argon, mit den zahlreichen hydrophilen Zentren (PIZOF -10, -7 und -22) beziehungsweise nicht durch hydrophobe Seitenketten abgeschirmten hydrophilen Zentren der IBU (PIZOF-2) dieser PIZOFs besser interagieren kann.

Argon hat einem kinetischen Durchmesser von 0,37 nm [242]. Als Molekül mit einem kinetischen Durchmesser von nur 0,26 nm [201] beziehungsweise 0,27 nm [198] kann Wasser auch in kleinere Poren als Argon gelangen.

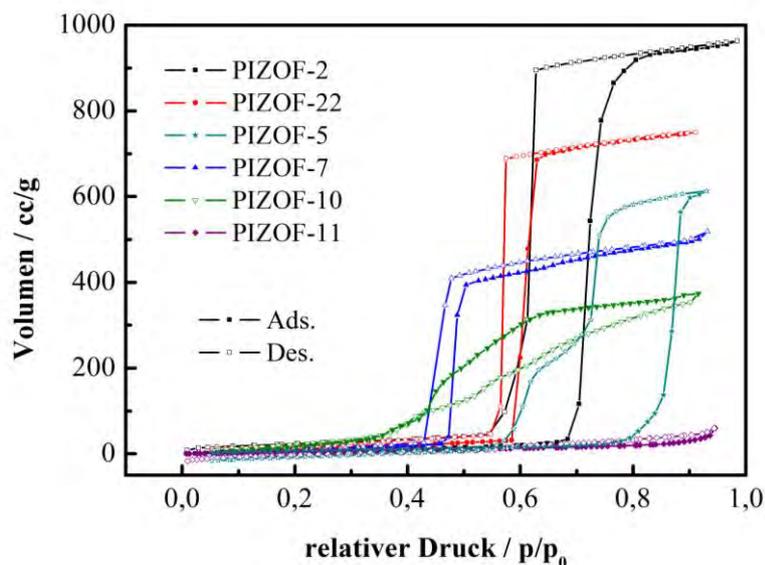


Abbildung 4.41: Vergleich der Wasser Adsorptions- und Desorptionsisothermen sowie der Hydrophilie der verschiedenen untersuchten PIZOFs.

Die Wasseraufnahme von PIZOF-2 ist sehr hoch (947 cc/g), allerdings startet sie erst bei einem relativ hohen Wasserdampfdruck von ungefähr $p/p_0 = 0,68$ (Abb. 4.41 Tab. 4.14). Der späte Anstieg liegt darin begründet, dass alle PIZOFs, trotz der μ_3 -OH-Gruppen der IBU, aufgrund der langen unpolaren 1,4-di-(4-Carboxyphenyl-ethinyl) Benzol-Linkermoleküle sehr hydrophob sind, was durch die kurzen Methoxy-Seitenketten nicht wesentlich verändert wird. PIZOF-2 weist die kürzesten Seitenketten und damit das höchste Porenvolumen aller untersuchten PIZOFs auf. Sobald der kritische Relativdruck erreicht wird, weist PIZOF-2 einen steilen Anstieg der aufgenommenen Wassermenge und eine plötzliche Kapillarkondensation auf.

Die Alkyl-Seitenketten von PIZOF-5 sind mit vier zusätzlichen Methylengruppen (O-Pentyl) deutlich länger und hydrophober als die von PIZOF-2. Dies führt dazu, dass nur ca. 50 % der Wassermenge adsorbiert wird (496 cc/g) und das Onset zu einem deutlich höheren Relativdruck von ca. 0,79 p/p_0 verschoben wird (Abb. 4.41).

Aufgrund der langen hydrophoben Alkyl-Seitenketten adsorbiert PIZOF-11 nahezu kein Wasser und schwimmt auf ihm. Die wesentlich höhere Argon-Aufnahme (Abb. 4.40, Abb. 4.41, Tab. 4.14) zeigt aber, dass die langen O-Undecyl-Seitenketten ($\text{OC}_{11}\text{H}_{23}$) nicht das gesamte zur Verfügung stehende Porenvolumen beanspruchen. Sie zeigt, dass in den Poren von PIZOF-11 zumindest Platz für die Adsorption von kleinen Gastspezies wie Argon vorhanden ist. Wie in Kapitel 4.4.2.2 noch diskutiert wird, scheinen auch größere Gastspezies wie die in dieser Arbeit verwendete IL in den Poren von PIZOF-11 adsorbiert zu werden.

Tabelle 4.14: Spezifische Oberfläche, Porenvolumen sowie aufgenommenes Argon- und Wasserdampfvolumen der untersuchten PIZOFs.

Probe	spezifische Oberfläche / m ² /g		Ar-Aufnahme / cc/g		Porenvolumen / cm ³ /g	Wasserdampfaufnahme /cc/g	
	n. korr.	korr.	n. korr.	korr.		n. korr.	korr.
PIZOF-2	2350	2350,00	762	762,00	0,97	947	947,00
PIZOF-22	1630	1897,56	526	612,34	0,67	749	871,94
PIZOF-5	1530	1850,06	528	638,45	0,67	496	599,76
PIZOF-7	1340	1779,55	438	581,67	0,56	518	687,92
PIZOF-10	770	1149,25	316	471,64	0,40	373	556,72
PIZOF-11	550	837,14	208	316,59	0,26	43	65,45

In PIZOF-22 unterstützen die kurzen PEG-Seitenketten die Wasseraufnahme. Durch die Möglichkeit, dass die Wassermoleküle mit den Ether-artigen Sauerstoffatomen der PEG-Seitenketten zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können, ist PIZOF-22 hydrophiler als PIZOF-2. In Abb. 4.41 ist dies daran zu erkennen, dass das Onset von PIZOF-22 bei einem geringeren relativen Wasserdampfdruck von etwa 0,58 p/p_0 liegt. PIZOF-22 zeigt, wie PIZOF-2, eine steile Wasseroptionsisotherme. Obwohl PIZOF-22 der PIZOF mit der kürzesten hydrophilen PEG-Seitenkette ist, nimmt dieser ca. 20 % weniger Wasserdampf auf, als PIZOF-2, der PIZOF mit der kürzesten Alkyl-Seitenkette, da die PEG-Seitenkette mehr Porenvolumen beansprucht als die Alkyl-Seitenkette. Ein Vergleich mit PIZOF-5, der eine dem PIZOF-22 vergleichbare Seitenkettenlänge und Argon-Aufnahme aufweist, zeigt, dass die PEG-Ketten aufgrund der Wechselwirkungen mit Wasser auch die aufgenommene Wassermenge vergrößern. PIZOF-22 nimmt ca. 50 % mehr Wasser als der über ein vergleichbares Porenvolumen verfügende PIZOF-5 auf.

PIZOF-7 ist, aufgrund der längeren PEG-Seitenketten die einen Ether-artigen Sauerstoff zusätzlich enthalten, noch hydrophiler als PIZOF-22, was an dem Onset von 0,45 p/p_0 zu erkennen ist (Abb. 4.41). Durch die zusätzliche PEG-Einheit ist die aufgenommene Gesamtwassermenge geringer als bei PIZOF-22 (Abb. 4.41, Tab. 4.14). Auch ist die Isotherme nicht ganz so steil, wobei aber die Kapillarkondensation immer noch sehr rasch einsetzt. Die Abnahme in der Steilheit ist vermutlich auf die Interaktion der PEG-Seitenketten mit Wasser zurückzuführen, was zu einer Veränderung in der Struktur der sich in den Poren befindlichen PEG-Seitenketten führt. Graham et al. zeigen, das PEG abhängig

von der zur Verfügung stehenden Wassermenge verschiedene hydratisierte Komplexe bildet, wobei im höchsten hydratisierten Zustand drei Wassermoleküle eine PEG-Einheit umgeben und eine helikale Anordnung der PEG-Einheiten bevorzugt ist [243, 244].

Entsprechend der noch längeren hydrophilen PEG-Seitenkette mit insgesamt vier Ether-artigen Sauerstoffatomen ist in PIZOF-10 die aufgenommene Gesamtwassermenge (Abb. 4.41, Tab. 4.14) noch geringer als in PIZOF-7 und das Onset der Isotherme zu einem noch geringeren Relativdruck von 0,30 p/p_0 verschoben (Abb. 4.41). Auch nimmt die Steilheit der Isotherm noch weiter ab und es ist keine plötzliche Kapillarkondensation, sondern ein langsames Füllen der PIZOF-Poren zu beobachten. Dieser Effekt ist, wie für PIZOF-7 bereits beschrieben, sehr wahrscheinlich auf die Reorganisation der PEG-Seitenketten in den Poren zurückzuführen [243, 244] und wird im Fall von PIZOF-10 durch die zusätzliche EO-Einheit sowie das verringerte Porenvolumen verstärkt.

Die Wasseraufnahme der analysierten PIZOFs steigt in folgender Reihenfolge an:

$$\text{PIZOF-11} < \text{PIZOF-10} < \text{PIZOF-7} < \text{PIZOF-5} < \text{PIZOF-22} < \text{PIZOF-2}$$

Die maximale adsorbierbare Menge Wasser hängt sowohl von dem verfügbaren Porenvolumen, als auch von der Hydrophilie des Materials ab.

Die Wassersorptionsisotherme von PIZOF-2 zeigt eine relativ starke Hysterese und einen kleinen sekundären Desorptionsschritt ($p/p_0 = 0,56$). Das beweist, dass die Desorption in PIZOF-2 behindert ist. Wie schon für UiO-66 und den Zr-Fum MOF in der Literatur beschrieben [245], kommt es auch in PIZOF-2 zu starken Wechselwirkungen zwischen dem adsorbierten Wasser und den μ_3 -OH-Gruppen der Zr-IBU. Dieses führt zur Bildung von Wasserclustern innerhalb des MOFs, die gegenüber der Desorption stabilisiert sind. Dieser sekundäre Desorptionsschritt ist nur für PIZOF-2 und PIZOF-5, die über Alkyl-Seitenketten verfügen, zu erkennen. Im Falle von PIZOF-11 ist die aufgenommene Wassermenge zu gering, um eine Aussage bezüglich der Wassersorption zu machen.

Für PIZOF-22, -7 und -10 ist kein sekundärer Desorptionsschritt zu erkennen. Dies kann auf die PEG-Seitenketten dieser PIZOFs zurückgeführt werden, die mit Wasser sehr gut interagieren und stabile Cluster bilden. Die Clusterbildung führt dazu, wie in Abb. 4.41 zu sehen ist, dass die Desorption bei diesen PIZOFs erst bei einem vergleichsweise geringen relativen Wasserdampfdruck einsetzt. Dadurch wird der bei den Alkyl-PIZOFs zu beobachtende zweite Desorptionsschritt überlagert und ist in den Desorptionsisothermen nicht mehr zu erkennen.

4.4.1.2 Zyklische Wassersorption und Stabilität

In Abb. 4.42 sind die zyklischen Wassersorptionsisothermen von PIZOF-2 (a), PIZOF-22 (b), PIZOF-7 (c) und PIZOF-11 (d) sowie die XRD-Messungen dieser PIZOFs vor und nach der Wassersorption dargestellt. Zwischen den Wassersorptionsmessungen wurden die Proben für 24 h bei 100 °C im Vakuum ausgegast. Die im Folgenden exemplarisch für PIZOF-2 getroffenen Aussagen treffen auf alle in Abb. 4.42 dargestellten PIZOFs zu.

Die in Abb. 4.42a dargestellten Wassersorptionsisothermen von PIZOF-2 unterscheiden sich von Zyklus zu Zyklus nur unwesentlich. Sowohl die aufgenommene Wasserdampfmenge, als auch der Relativdruck bei dem die Adsorption einsetzt sind ungefähr gleich. Es sind keine signifikanten Unterschiede im Verlauf der Hysterese zu beobachten und nach der Desorption enden die Isothermen wieder ungefähr bei ihrem Startpunkt.

Aufgrund des Isothermen-Verlaufs kann davon ausgegangen werden, dass sich PIZOF-2 während der Wassersorption nicht wesentlich verändert hat und während der Sorption keine Zersetzung des PIZOFs stattgefunden hat. Auch ist an den Isothermen zu erkennen, dass das gesamte aufgenommene Wasser sowie eventuell noch nach der Synthese und Aufreinigung im PIZOF vorhandene Gäste durch die Desorption und die Vorbehandlung entfernt wurden. Dass sich die Struktur von PIZOF-2 nicht zersetzt hat, wird auch durch die XRD-Messung vor und nach der Wassersorption bestätigt, bei denen keine signifikanten Veränderungen zu erkennen sind (Abb. 4.42).

4. Ergebnisse und Diskussion

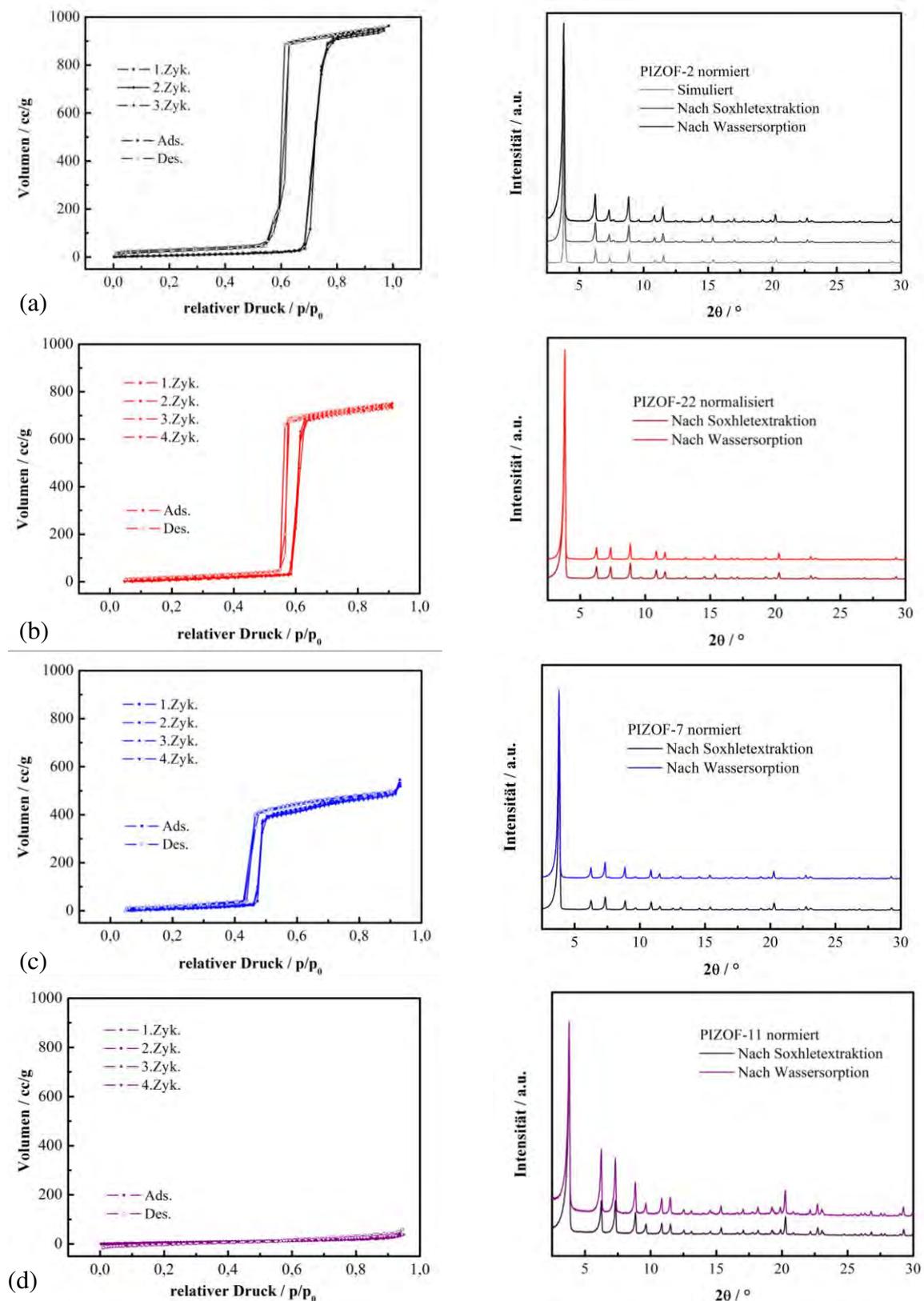


Abbildung 4.42: Linke Seite: Zyklische Wassersorptionsisothermen von PIZOF-2 (a), PIZOF-22 (b), PIZOF-7 (c) und PIZOF-11 (d). Rechte Seite: Röntgendiffraktogramme der entsprechenden PIZOFs vor und nach der Untersuchung mittels Wassersorption

In Abb. 4.43 sind die zyklischen Wassersorptionsisothermen von PIZOF-5 (a) und PIZOF-10 (b) dargestellt. Im Gegensatz zu den anderen PIZOFs ist bei diesen beiden eine Veränderung sowohl der aufgenommenen Wassermenge, als auch der Isothermenform von Zyklus zu Zyklus zu beobachten. Eine genauere Darstellung der Veränderung für PIZOF-5 und PIZOF-10 befindet sich in Anhang D. Der Abfall der aufgenommenen Wassermenge ist vom 1. zum 2. Zyklus am größten. Für PIZOF-10 stabilisiert sich die aufgenommene Wassermenge zwischen dem 3. und 4. Zyklus. Für PIZOF-5 ist über alle sechs aufgenommenen Zyklen sowohl ein Abfall der aufgenommenen Wasserdampfmenge, als auch eine stetige Veränderung der Sorptionsisotherme zu beobachten. Mögliche Gründe für die Abnahme der Wasseraufnahme ist eine Zersetzung des Materials während der Zyklen oder im Fall von PIZOF-10 auch eine, unter den verwendeten Aktivierungsbedingungen (24 h, 100 °C, Vakuum), irreversible Einlagerung von Wasser in den Poren des PIZOFs.

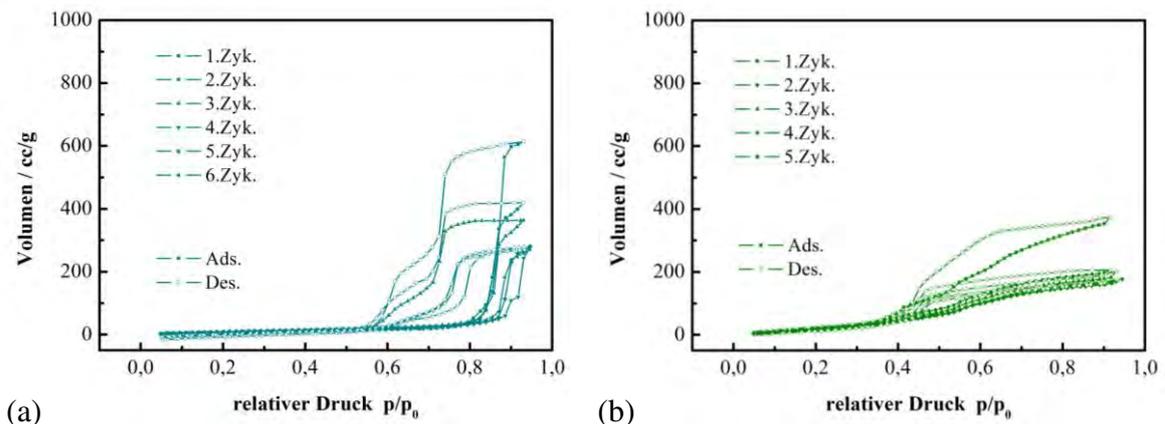


Abbildung 4.43: Zyklische Wassersorptionsisothermen von PIZOF-5 (a) und PIZOF-10 (b). Zwischen den Messungen wurden die Proben für 24 h bei 100 °C ausgegast.

In Abb. 4.44a und 4.44b sind die normierten Röntgendiffraktogramme von PIZOF-5 und PIZOF-10 vor und nach der Wassersorption dargestellt. Die nicht normierten Diffraktogramme befinden sich in Anhang D. Die Daten zeigen einen geringen Anstieg des Untergrundes der Messung für PIZOF-10 und einen deutlichen Anstieg im Kleinwinkelbereich der Messungen für PIZOF-5 nach der Wassersorption. Auch ändert sich das Intensitätsverhältnis des 2. und 3. Reflexes zueinander; besonders gut ist dies in den nicht normierten Diffraktogrammen zu erkennen (Anhang D), in denen sich dieses im Falle von PIZOF-10 sogar umdreht. Diese Beobachtungen bei PIZOF-5 sprechen für eine langsame Zersetzung der Kristallstruktur des MOFs während der Wassersorption. Der Anstieg im Kleinwinkelbereich ist ein Indiz dafür, dass sich neue Mesoporen gebildet haben. Die

Veränderungen von PIZOF-10 geben keinen eindeutigen Hinweis auf die Zersetzung des Materials bei der Wassersorption. Sie passen besser zu einer Füllung der PIZOF-Poren mit Wasser (Gastmolekülen), die unter den verwendeten Ausgasungsbedingungen nicht aus dem PIZOF entfernt werden konnten.

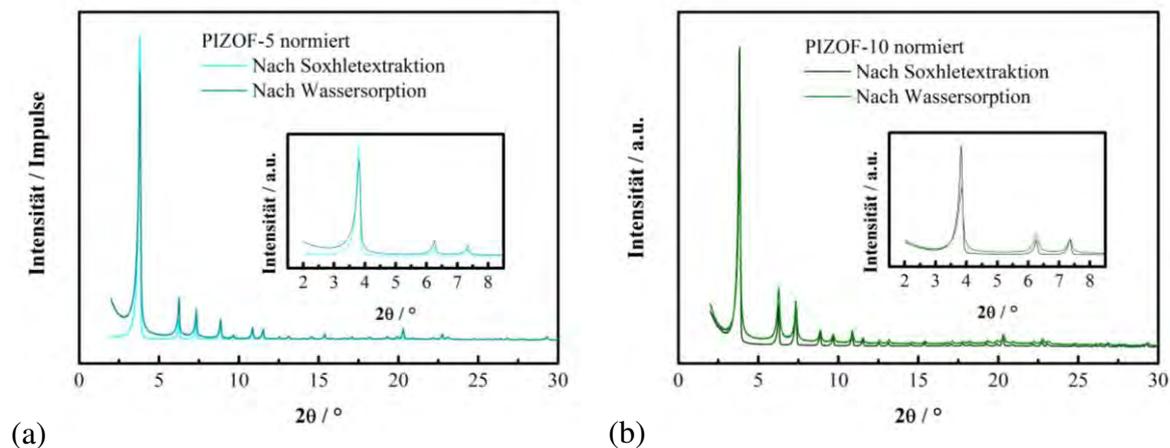


Abbildung 4.44: Röntgendiffraktogramme von PIZOF-5 (a) und PIZOF-10 (b) vor und nach der Wassersorption.

Die Stickstoffsorption (Abb. 4.45a) bestärkt die anhand der Wassersorptionsergebnisse und der XRD-Messungen von PIZOF-5-Proben aufgestellte Vermutung, dass das Material in der Wassersorption nicht stabil ist und sich langsam zersetzt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass das in der Stickstoff-Sorption untersuchte PIZOF-5 aus zwei unterschiedlichen Chargen stammt. Die Zersetzung erfolgt mindestens teilweise über eine Entfernung der Linkermoleküle aus der PIZOF-Struktur, was zur Bildung von neuen Mesoporen führt. Zu erkennen ist, dass durch einen Anstieg des Untergrundes im Kleinwinkelbereich der XRD-Untersuchungen und wird durch das Auftreten einer Hysterese in den Stickstoff-Sorptionsuntersuchungen bestätigt. Eine abschließende Erklärung, warum PIZOF-5 im Gegensatz zu den anderen in dieser Arbeit untersuchten PIZFOs in der Wassersorption nicht stabil ist, kann nicht gegeben werden und ist Gegenstand zukünftiger Untersuchungen.

Die Stickstoffsorptionsisotherme von PIZOF-10 (Abb. 4.45b) zeigt vor der Wasseraufnahme eine H₂-Hysterese. Für einen defektfreien PIZOF ist so ein Verlauf nicht zu erwarten, da dieser über keine Mesoporen verfügen sollte. Das Auftreten der Hysterese zeigt, dass in dem Material Mesoporen vorhanden sind und lässt darauf schließen, dass einige Linker in der MOF-Struktur fehlen, und bei der Synthese keine perfekte Kristallstruktur erhalten wurde. Eine mögliche Erklärung für das Fehlen von Linker ist, dass

während der MOF-Synthese einige der Ether-artigen Sauerstoffe der langen PEG-Seitenketten mit benachbarten IBUs interagieren und sie teilweise gegenüber den Carboxylat-Gruppen der Linker abschirmen. Diese Interaktion ist vermutlich reversibel und steht in Konkurrenz zur Interaktion der IBU mit Linker und Modulator. Da der Linker im Vergleich zum Modulator allerdings sehr groß ist, kann, wenn das MOF-Gerüst schon zu einem gewissen Grad ausgebildet ist, diese IBU aus sterischen Gründen nicht mehr mit dem Linker reagieren und es verbleibt eine Fehlstelle im MOF-Gerüst, die durch Modulator oder eine Gastspezies beispielsweise Ethanol abgesättigt sein kann. Diese Defekte können Angriffspunkte sein, an denen Zersetzung einsetzen kann.

Die Isotherme der gleichen Probe nach der Wassersorption zeigt eine vollständig andere Form. Die Stickstoffaufnahme nach der Wassersorption beträgt nur noch ca. 1/3 der vorherigen Menge, und es tritt eine sehr schmale Hysterese auf. Es ist zu erkennen, dass die Isothermen nicht schließen. Diese Beobachtungen können zwei Gründe haben.

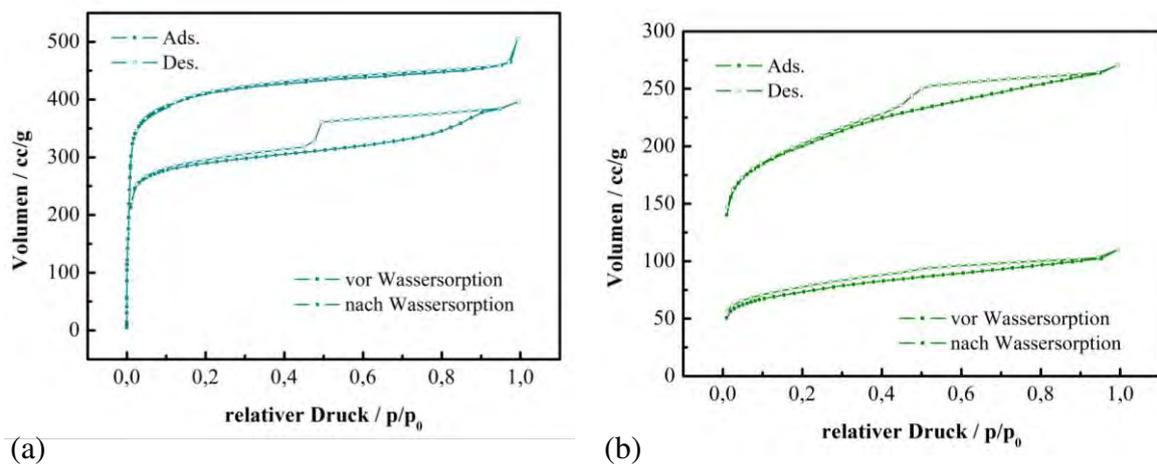


Abbildung 4.45: Stickstoffsorptionsisotherme von PIZOF-5 (a) und PIZOF-10 (b) vor und nach der Wassersorption.

Der erste ist, dass PIZOF-10 in der Wassersorption nicht stabil ist und zu einem großen Teil zersetzt wird. Dieses würde auch gut die Abnahme in der Wassersorption erklären. Dem steht aber entgegen, dass von dem Material nach der Wassersorption noch ein sehr gutes XRD (Abb. 4.44b), bei dem selbst bei großen Beugungswinkeln noch alle Reflexe vorhanden sind, erhalten wird. Daher ist die wahrscheinlichste und alle Ergebnisse bisher am besten umfassende zweite Erklärung, dass, wie schon zuvor beschrieben, die Poren von PIZOF-10 während der Wassersorption langsam und unter den verwendeten Aktivierungsbedingungen irreversible mit Wasser gefüllt werden. Wie in der Literatur [243, 244] beschrieben, kann PEG abhängig von der zur Verfügung stehenden Wassermenge verschiedene hydratisierte Komplexe bilden. Durch die gute Interaktion von

Wasser und PEG sowie eine Umlagerung der PEG-Seitenketten innerhalb der Poren könnten auf diese Weise gegen Desorption stabilisierte Komplexe gebildet werden.

4.4.1.3 Ergebnisse der Wassersorption von PIZOFs

Mittels der modulierten Synthese unter Verwendung verschiedener Linker ist es möglich, sowohl die Hydrophilie, als auch die Wasseraufnahme der PIZOFs einzustellen. Durch die Verwendung von gleichartigen Linkern mit unterschiedlichen Seitenketten war es möglich, das Onset der Wasseraufnahme zwischen ca. 0,30 p/p_0 und etwa 0,85 p/p_0 und die Wasseraufnahme zwischen etwa 40 cc/g und 950 cc/g zu variieren.

Die Menge des aufgenommenen Wassers hängt primär von dem verfügbaren Porenvolumen des PIZOFs ab. Dieses nimmt mit zunehmender Länge der verwendeten Seitenketten ab. Neben dem Porenvolumen ist aber auch, wie das Beispiel von PIZOF-11 und PIZOF-10 zeigt, die Interaktion von PIZOF und Wasser wichtig. Wenn der PIZOF durch die verwendeten Linker zu hydrophob wird kann keine Adsorption mehr stattfinden. Wenn starke Wechselwirkungen zwischen Linker und Wasser vorliegen wird kein oder nur wenig Wasser von dem PIZOF desorbiert.

Nicht alle PIZOFs sind gleichermaßen stabil in der Wassersorption. Durch die Wassersorption können Defekte im Kristallgitter entstehen, die mögliche Angriffspunkte für eine weitere Zersetzung der PIZOFs durch Wasser darstellen. Die Defekte entstehen durch das Entfernen von Linkermolekülen, was zur Bildung von Mesoporen führt. Diese Defekte können allerdings auch schon während der Synthese entstehen und müssen bei ausreichender Abschirmung nicht zwangsläufig zur Zersetzung des PIZOF führen.

Das Endziel ist, durch Einführung von Seitenkette, die protonenleitende funktionelle Gruppen enthalten, einen protonenleitfähigen MOF mit einem guten Wasserrückhalt zu erhalten. Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse ist PIZOF-7 im Moment der aussichtsreichste Kandidat für weitere Forschungen in diese Richtung. Ein weiterer möglicher Kandidat ist PIZOF-10, da er anscheinend über den größten Wasserrückhalt verfügt. Allerdings sind das Verhalten und die Synthese von PIZOF-10 noch nicht vollständig verstanden, sodass an dieser Stelle weiter Untersuchungen nötig sind.

Ein im Folgenden dargestellter Modellversuch mit dem bisher einzigen erfolgreich herzustellenden PIZOF mit Sulfonsäure-Gruppen zeigt allerdings, dass die Herstellung eines sulfonsäurehaltigen PIZOFs deutlich schwerer als die eines sulfonsäurehaltigen Silika ist und ein Einbringen von Sulfonsäure-Gruppen in den PIZOF nicht zwangsläufig zu einer Verbesserung der Protonenleitfähigkeit führt.

4.4.2 Untersuchungen zur Leitfähigkeit von PIZOFs und Infiltration von PIZOFs mit protischer ionischer Flüssigkeit und

4.4.2.1 Protonenleitfähigkeit von nicht beladenen PIZOFs

Wie in Abb. 4.46 am Beispiel von PIZOF-10 bei 100 % RH zu sehen ist, sind PIZOFs ohne zusätzliche protonenleitende Gruppen, wie etwa Sulfonsäuren, oder alternative Protonenleiter, wie beispielsweise protische ionische Flüssigkeiten, nur sehr schlechte Protonenleiter. Die Probe erreicht maximal eine Protonenleitfähigkeit von etwa 10^{-7} S/cm bei 140 °C und 100 % RH. Selbst wenn ein starker Überschuss an Wasser in der Probe vorhanden ist, wie bei der vor der Messung nicht konditionierten PIZOF-10-Probe, werden nur Protonenleitfähigkeiten von ca. 10^{-6} S/cm bei 60 °C und 100 % RH erreicht. Sobald die Probe aufgeheizt wird und das überschüssige Wasser in die Gasphase übergeht, sodass sich ein Gleichgewicht zwischen in der Probe aufgenommenem Wasser und der Feuchte der Messatmosphäre einstellt, nimmt die Protonenleitfähigkeit stark ab. Aufgrund der höheren Ionenbeweglichkeit bei steigenden Temperaturen nimmt sie dann wieder leicht zu. Die Protonenleitfähigkeit erreicht allerdings höchstens wieder einen Wert von etwa 10^{-7} S/cm bei 140 °C und 100 % RH.

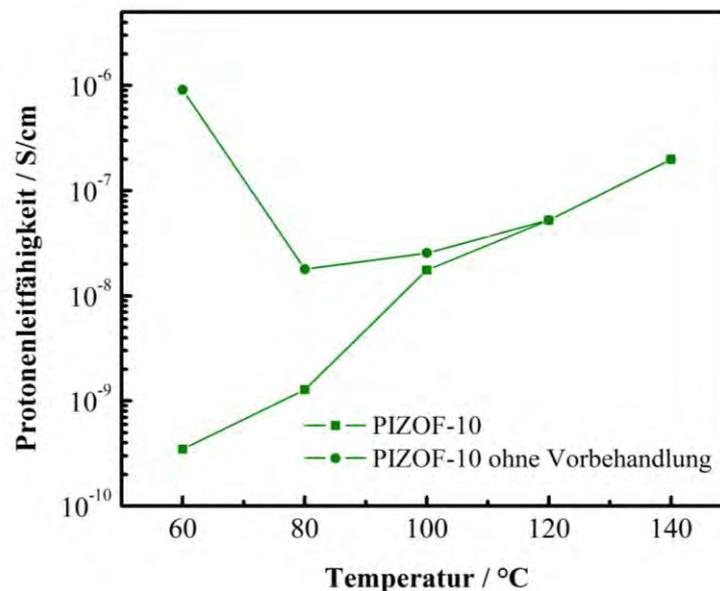


Abbildung 4.46: Protonenleitfähigkeit von PIZOF-10 bei 100 % RH, als Beispiel für die schlechte Protonenleitfähigkeit von PIZOF ohne zusätzliche protonenleitende Gruppen oder alternative Protonenleiter.

4.4.2.2 Modelversuch zur Protonenleitfähigkeit von mit Sulfonsäure-Gruppen funktionalisierten PIZOFs

Wie zuvor schon an den Silika-Materialien gezeigt und diskutiert, ist eine Möglichkeit die Protonenleitfähigkeit zu verbessern, das Einbringen zusätzlicher protonenleitender Gruppen, wobei die Sulfonsäure-Gruppen, wie schon in der Literatur gezeigt [66], den größten positiven Effekt auf die Protonenleitung haben. Aktuell es noch nicht möglich PIZOFs durch eine der für Silika so vorteilhaften Co-Kondensation vergleichbaren Synthese herzustellen, da in der Arbeitsgruppe Godt die Herstellung eines dafür benötigten Linkers bisher nicht erfolgreich war [vii]. Die größte Herausforderung stellt dabei die Frage da, in welcher Form die Sulfonsäure in die Synthese eingebracht wird; da sowohl die direkte Einführung als Sulfonsäure nicht möglich ist, es bildet sich keine PIZOF-Struktur, als auch die für die Silika so erfolgreiche Einbindung als Thiol nicht möglich ist; bei der Oxidation der Thiol- zur Sulfonsäure-Gruppe zersetzt sich der PIZOF.

Aus diesem Grund stellt die dem Grafting vergleichbare Klick-Reaktion im Moment die einzige Möglichkeit dar, Sulfonsäure-Gruppen in den PIZOF einzufügen. Dies ist allerdings mit anderen Herausforderungen verknüpft.

Um eine Klick-Reaktion durchführen zu können, muss mindestens eine Seitenkette des Linkers für eine postsynthetische Modifikation zugänglich sein. Wie die in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Versuche gezeigt haben, sind zum Erreichen einer verbesserten Hydrophilie PEG-Seitenketten nötig. Aus diesen Gründen war PIZOF-19 mit seinen gemischten Seitenketten aus ${}^1\text{PEG}_3$ und $-\text{OPropin}$ als einziger zur Verfügung stehende PIZOF für einen Modellversuch hinsichtlich der Protonenleitfähigkeit eines mit Sulfonsäure modifizierten PIZOFs geeignet.

Die erste Herausforderung stellte die Herstellung eines geeigneten und unter den gegebenen Umständen noch sicher zu handhabenden Klick-Reagens in ausreichender Menge und Reinheit dar. In einem ersten Schritt wurde versucht eine PEG-Sulfonsäure herzustellen, die sowohl die Vorteile der PEG-Seitenkette als auch der Sulfonsäure in einem Reagenz verbindet. Diese Versuche waren bisher nicht von Erfolg gekrönt [vii]. Es war allerdings möglich, wenn auch aktuell nur im kleinen Maßstab und mit noch zu optimierender Reinheit, die Verbindung Azido-Propyl-Sulfonsäure zu erhalten [vii], durch die eine Propyl-Sulfonsäure in den PIZOF eingeführt werden kann.

[vii] Information von T. von Zons aus dem SPP 1362 Kosortiums-Meeting.

Eine weitere Herausforderung ist, dass für die momentan verwendete Klick-Reaktion eine große Menge an Kupfersalzen als Katalysator benötigt wird (Abb. 4.47). Diese Cu^{I} -Ionen sind nur schlecht aus dem PIZOF zu entfernen, was an der grünen Farbe des Materials nach der Klick-Reaktion zu erkennen ist. Wie am Beispiel des mit Kupfer beladenen PIZOF-10 zu erkennen ist, beeinflusst das Kupfer die für die PIZOFs ermittelte Leitfähigkeit stark (Abb. 4.48). Die Herausforderung besteht nun darin, entweder eine alternative Klick-Route zu finden die ohne Kupfer auskommt, beispielsweise über die Verwendung eines Oxims [vii] oder eine bessere Methode als das Waschen mit Aminen zu finden, um die Kupfer-Ionen aus dem PIZOF zu entfernen.

In Abb. 4.47 ist die Klick-Reaktion zur Funktionalisierung des PIZOF-19-Linkers mit Sulfonsäure dargestellt.

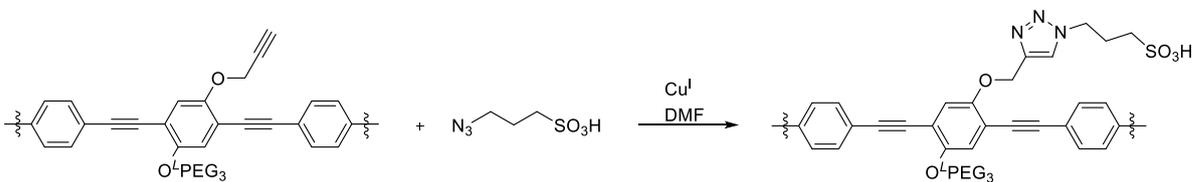


Abbildung 4.47: Schematische Darstellung des Klick-Reaktion von PIZOF-19 mit Azido-Propyl-Sulfonsäure zur Funktionalisierung von PIZOF-19 mit Sulfonsäure-Gruppen.

Allerdings führt, wie in Abb. 4.48 zu erkennen ist, die Einführung von Sulfonsäure-Gruppen in die PIZOFs nicht zwangsläufig zu einer Verbesserung der Protonenleitfähigkeit. Der mit Sulfonsäure funktionalisierte PIZOF-19 zeigt bis 80 °C eine gegenüber dem nicht funktionalisierten PIZOF-10 leicht erhöhte Protonenleitfähigkeit. Ab 90 °C allerdings ist die Protonenleitfähigkeit der Probe PIZOF-19_SO₃H niedriger als die des nicht funktionalisierten PIZOF-10 und beträgt bei 100 °C und 100 % RH nur etwa $6 \cdot 10^{-9}$ S/cm.

Für die schlechte Protonenleitfähigkeit der Probe PIZOF-19_SO₃H kann es verschiedene Gründe geben. Möglicherweise ist der Funktionalisierungsgrad der Probe oder die Flexibilität der funktionellen Gruppen zu gering um kontinuierliche Perkolationswege durch die Poren zu bilden. Auch ist es möglich, dass die Sulfonsäure-Gruppe und der Triazolring ein Saure-Base-Paar bilden und somit Protonen einfangen, die dann nicht mehr für die Protonenleitung zur Verfügung stehen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Herstellung eines mit Sulfonsäure modifizierten PIZOFs sehr schwierig ist und die bisherigen Versuche der Herstellung

eines PIZOFs mit kovalent angebundener Sulfonsäure-Gruppe nicht die erwünschte Verbesserung in der Protonenleitfähigkeit gezeigt haben.

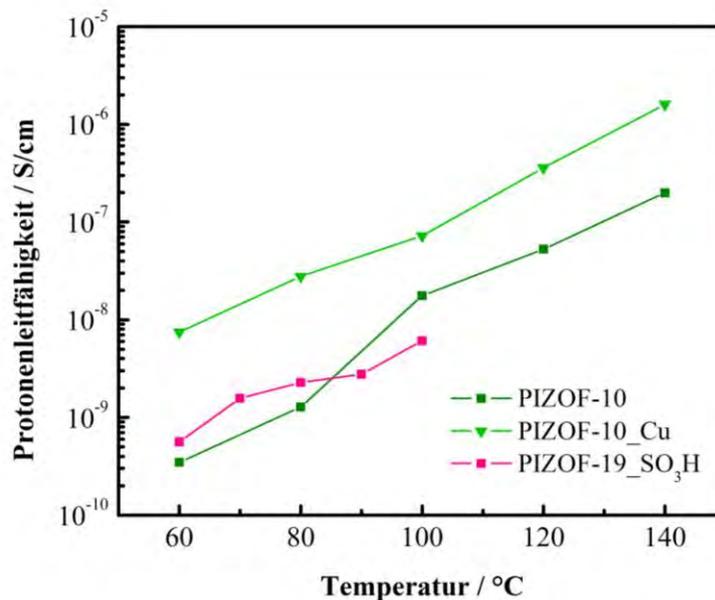


Abbildung 4.48: Protonenleitfähigkeit von PIZOF-19_SO₃H, PIZOF-10 und mit Kupfer beladenem PIZOF-10 bei 100 % RH, als Modellversuch für die Protonenleitfähigkeit von mit Sulfonsäure-Gruppen beladenem und mit Cu-Verunreinigtem PIZOFs.

4.4.2.3 Protonenleitfähigkeit des PIZOF/PIL-Komposite bei 0 % RH

Neben der Anbindung von protonenleitenden Gruppen an ein Wirtsgüst, kann die Protonenleitfähigkeit von porösen Feststoffen auch durch das Beladen mit einem alternativen protonenleitenden Elektrolyten verbessert werden. Um die Protonenleitfähigkeit der PIZOFs, pro Versuch wurden jeweils 40 mg PIZOF verwendet, zu verbessern, wurden diese mit jeweils $2,67 \cdot 10^{-2}$ ml der protischen ionischen Flüssigkeit TEA-TFA imprägniert, dies entspricht, bezogen auf das erhaltene PIZOF/PIL-Komposit, einem Gehalt von 50 Gew.%. Da nach der Beladung der PIZOF-Poren mit der PIL, bei der es sich um eine nicht flüchtige Flüssigkeit handelt, ein trockenes Pulver erhalten wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die gesamte PIL von den Poren und der äußeren Oberfläche des PIZOFs aufgenommen wurde. Um dies zu verifizieren und zu überprüfen, ob die Porenstruktur der PIZOFs bei der Imprägnierung verändert wurde, wurden an PIZOF-7 Röntgen-Diffraktogramme vor und nach der Imprägnierung mit PIL gemessen (Abb. 4.49).

Wie in Kapitel 4.3.11 bereits beschrieben wurde, hängt die Intensität der Röntgenreflexe bei porösen Materialien von dem Unterschied in der Elektronendichte zwischen Wand und Pore ab [217]. Wenn die Poren gefüllt werden, führt dies zu einer Abnahme des

Elektronendichtekontrastes und damit zu einer Verringerung der Reflexintensität. Wie in Abb. 4.49 am Beispiel von PIZOF-7 zu sehen ist, nimmt die Intensität der XRD-Reflexe stark ab. Es ist aber weder ein Anstieg des Hintergrunds noch ein Verlust an Reflexen zu erkennen. Dies zeigt, dass die Poren von PIZOF-7 mit PIL beladen wurden, die Kristallstruktur während der Beladung aber nicht verändert wurde.

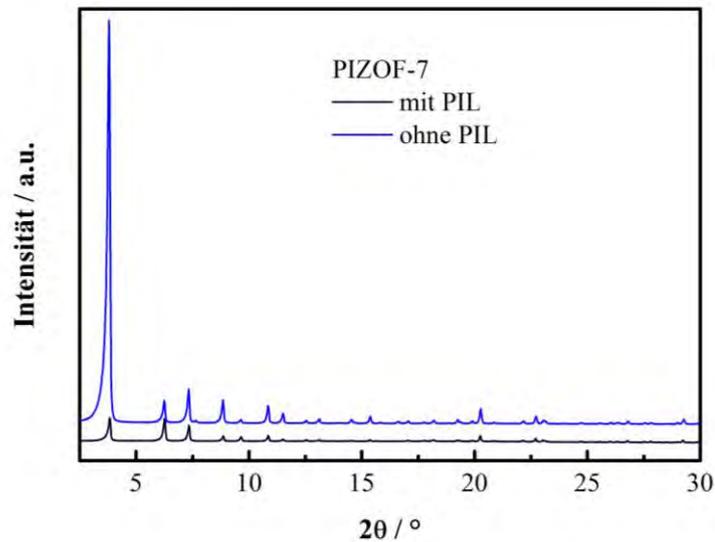


Abbildung 4.49: Röntgendiffraktogramme von PIZOF-7 vor und nach der Beladung mit 50 Gew.% PIL.

Von allen in dieser Arbeit untersuchten PIZOFs konnten PIZOF/PIL-Komposite mit 50 Gew.% PIL hergestellt werden, welche die gesamte PIL-Menge aufgenommen haben und als optisch trockene Pulver vorlagen. Dies war besonders im Fall von PIZOF-11 überraschend, da die Poren von PIZOF-11 schon zu großen Teilen mit den Undecyl-Seitenketten der Linker gefüllt sind. Allerdings verfügen auch PIZOF-7 und PIZOF-10 über weniger freies Porenvolumen, als die verwendete PIL-Menge einnimmt.

Die Porenvolumina der verwendeten PIZOF-Proben beträgt etwa $3,88 \cdot 10^{-2}$ ml für PIZOF-2, ca. $2,68 \cdot 10^{-2}$ ml für PIZOF-22 und PIZOF-5, etwa $2,24 \cdot 10^{-2}$ ml für PIZOF-7, ungefähr $1,60 \cdot 10^{-2}$ ml für PIZOF-10 und ca. $1,04 \cdot 10^{-2}$ ml für PIZOF-11. Somit entspricht das Volumen der verwendeten PIL-Menge ungefähr dem Porenvolumen von PIZOF-22 und PIZOF-5 und füllt die Poren von PIZOF-2 ca. zu 68 %. Im Fall von PIZOF-7 ist das zur Verfügung stehende Porenvolumen ca. 19 % kleiner als das Volumen der verwendeten PIL-Menge. Im Fall von PIZOF-10 ist das Volumen der PIL ca. 1,6-mal und bei PIZOF-11 sogar etwa 2,5-mal so groß wie das laut Argonsorption zur Verfügung stehende Porenvolumen.

Für den Befund, dass einige PIZOFs mehr PIL aufnehmen als Porenvolumen verfügbar ist, sind zwei verschiedene Erklärungsansätze denkbar.

Eine Möglichkeit ist, dass die PIL auch in Poren gelangen kann, die für Argon nicht zugänglich sind. Allerdings ist Argon mit einem kinetischen Durchmesser von 0,37 nm [242] ein sehr kleines Molekül das auch in Mikroporen gelangen kann und aus diesem Grund meist in der Mikroporenanalytik verwendet wird. Auch wenn der kinetische Durchmesser der PIL nicht bekannt ist, sollte dieser größer als der von Argon sein; das zur Synthese der PIL verwendete Triethylamin besitzt bereits einen kinetischen Durchmesser von 0,78 nm [246].

Eine weitere Möglichkeit ist, dass PIL und PIZOF so gut mit einander interagieren, sodass auf der äußeren Oberfläche der PIZOFs eine große Menge PIL adsorbiert ist, ohne dass sich eine fluide Phase ausbildet. Auch wenn nicht bekannt ist in welcher Weise das PIL mit dem PIZOF interagiert, so zeigen in Abb. 4.52 dargestellte Versuche zur Reproduzierbarkeit der Protonenleitfähigkeit der PIZOF/PIL-Komposite, dass sehr stabile Komposite erhalten werden, da auch deutlich oberhalb des Schmelzpunkts der PIL kein Verlust an Protonenleitfähigkeit und damit auch an PIL festzustellen ist.

Mit Ausnahme von PIZOF-5 konnten alle Komposite auf ihre Protonenleitfähigkeit untersucht werden. Im Fall von PIZOF-5 war es, auch nach mehrmaligen Versuchen an verschiedenen Proben, nicht möglich Messwerte für die Impedanz zu erhalten.

Sowohl die verwendete ionische Flüssigkeit als auch Wasser haben beide protische Eigenschaften. Der genaue Mechanismus, der für die in Kapitel 4.4.1 dargestellt Instabilität von PIZOF-5 in der Wassersorption verantwortlich ist, ist nicht bekannt. Möglicherweise spielen die protischen Eigenschaften von Wasser eine Rolle, sodass auch bei der Beladung des PIZOF-5 mit der PIL ebenfalls eine Zersetzung des PIZOFs stattfindet. Dies würde dann erklären, warum für PIZOF-5 keine Daten für die Impedanzspektroskopie erhalten werden konnten. Eine abschließende Erklärung warum PIZOF-5 bei der Beladung mit der PIL anscheinend zersetzt wird, kann bisher nicht gegeben werden.

Das PIZOF-10 im Gegensatz zu PIZOF-5 anscheinend nicht von der PIL zersetzt wird ist ein weiterer Hinweis darauf, dass PIZOF-10 auch in der Wassersorption nicht zersetzt sondern, wie in Kapitel 4.4.1 bereits diskutiert, unter den verwendeten Messbedingungen nur irreversibel mit Wasser beladen wird.

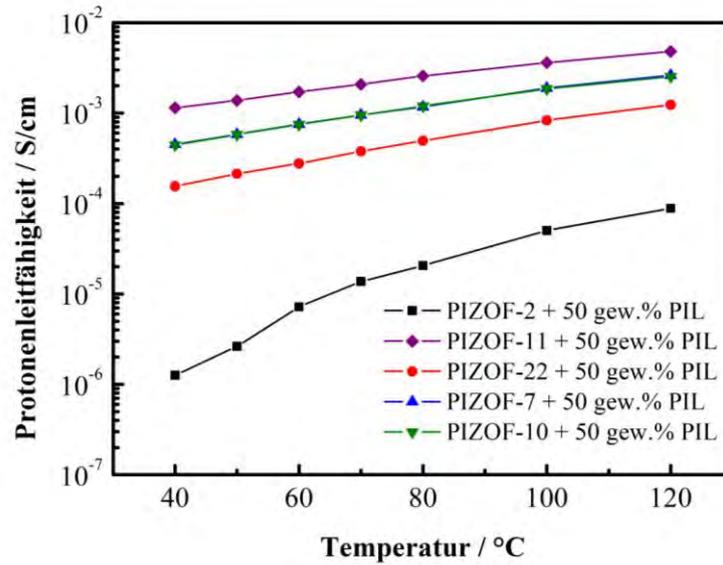


Abbildung 4.50: Protonenleitfähigkeit der verschiedenen PIZOF/PIL Komposite mit 50 Gew.% TEA-TFA in den Poren der verschiedenen PIZOFs unter wasserfreien Bedingungen.

In Abb. 4.50 und Tabelle 4.15 ist die Protonenleitfähigkeit der verschiedenen PIZOF/PIL-Komposite mit 50 Gew.% PIL unter wasserfreien Bedingungen dargestellt. Die Protonenleitfähigkeit der Komposite nimmt in der folgenden Reihenfolge ab:

$$\text{PIZOF-11} > \text{PIZOF-7} \approx \text{PIZOF-10} > \text{PIZOF-22} > \text{PIZOF-2}$$

Abgesehen von PIZOF-2/PIL besitzen alle Komposite relativ ähnliche Leitfähigkeitswerte.

Tabelle 4.15: Protonenleitfähigkeit der verschiedenen untersuchten PIZOF/PIL Komposite bei 40 °C, 80 °C und 120 °C unter Ausschluss von Wasser (0 % RH).

Probe	Protonenleitfähigkeit / S/cm		
	40 °C	80 °C	120 °C
PIZOF-2	1,22 · 10 ⁻⁶	2,13 · 10 ⁻⁵	8,84 · 10 ⁻⁵
PIZOF-2_60%PIL	3,73 · 10 ⁻⁴	1,11 · 10 ⁻³	2,39 · 10 ⁻³
PIZOF-5	-----	-----	-----
PIZOF-11	1,15 · 10 ⁻³	2,57 · 10 ⁻³	4,80 · 10 ⁻³
PIZOF-22	1,55 · 10 ⁻⁴	4,94 · 10 ⁻⁴	1,23 · 10 ⁻³
PIZOF-7	4,51 · 10 ⁻⁴	1,17 · 10 ⁻³	2,62 · 10 ⁻³
PIZOF-10	4,45 · 10 ⁻⁴	1,20 · 10 ⁻³	2,53 · 10 ⁻³

Das für PIZOF-11, dessen Poren zu einem Großteil mit den langen Alkyl-Seitenketten der Linker gefüllt sind, die höchste Protonenleitfähigkeit gemessen wird, erscheint zunächst etwas überraschend. Zwei mögliche, sich nicht zwangsläufig gegenseitig ausschließende, Ansätze können dies erklären. Da PIZOF-11 anscheinend eine große Menge PIL an der äußeren Oberfläche immobilisiert, ist es möglich, dass die Protonenleitung primär nicht durch die Poren des PIZOFs, sondern über die äußere Oberfläche erfolgt. Des Weiteren ist es möglich, dass durch die langen C₁₁-Ketten schmale Perkolationswege innerhalb der Poren entstanden sind, die während der Imprägnation dicht mit PIL gefüllt wurden. Diese wären ein gutes kontinuierliches Medium für die Protonenleitung. Des Weiteren scheinen die Seitenketten eine intensive Interaktion zwischen PIZOF-11 und PIL zu ermöglichen. TEA-TFA ist trotz seiner protischen Natur relativ hydrophob, da am Kation Ethyl-Seitenketten und am Anion Trifluormethyl-Seitenkette vorhanden sind.

In PIZOF-10 und PIZOF-7 ist aufgrund der kürzeren Seitenketten mehr freies Porenvolumen vorhanden als in PIZOF-11. Dies gilt dabei im Besonderen für PIZOF-7, da die Seitenkette eine PEG-Einheit kürzer ist als bei PIZOF-10 und im Gegensatz zu PIZOF-10 ausreichend Porenvolumen vorhanden ist, um fast die gesamte PIL aufzunehmen. Darum ist es überraschend, dass für beide PIZOF/PIL-Komposite fast identische Protonenleitfähigkeiten gemessen werden. Dies ist vermutlich auf die Interaktion der PEG-Seitenketten untereinander sowie durch Interaktion der PEG-Seitenketten mit den OH-Gruppen der IBUs und eventuell auch der PIL zurückzuführen. Die dabei ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen führen zur Bildung von Clustern. Diese Cluster-Bildung ist auch von der Interaktion von freiem PEG und verschiedenen Solvents; besonders Wasser; bekannt [243, 244, 247 - 249]. Dabei werden anscheinend sehr ähnliche Leitungspfade für die Protonen ausgebildet.

Die Seitenketten in PIZOF-22 sind sehr kurz und bestehen nur aus einer PEG-Einheit. Dies führt dazu, dass noch mehr freies Porenvolumen vorhanden ist als in PIZOF-7 und PIZOF-10, und das gesamte PIL in den Poren des PIZOFs aufgenommen werden kann. Auch ist, aufgrund der Kürze der PEG-Kette, eine Interaktion der Seitenketten untereinander als auch mit der IBU nur schlecht möglich. Dies, oder das Fehlen von PIL an der äußeren Oberfläche des PIZOFs, führt anscheinend zu einer weiteren Verschlechterung bei der Ausbildung von Perkolationspfaden für die Protonen bei der Beladung mit PIL und damit einhergehend zu einer weiter verringerten Leitfähigkeit gegenüber den anderen PEG-PIZOFs.

Von allen untersuchten PIZOF/PIL-Kompositen zeigt das PIZOF-2/PIL-Komposit mit 50 % TEA-TFA die schlechteste Protonenleitfähigkeit. Dies liegt an den kurzen Methyl-Seitenketten dieses PIZOFs. Das Porenvolumen wird durch die kurzen Seitenketten kaum reduziert und ist damit das Größte aller untersuchten PIZOFs. Außerdem verfügt PIZOF-2 aufgrund der geringeren Masse der Einheitszelle über die meisten Poren pro Gramm Probe, wie bereits in Kapitel 4.4.1.1 diskutiert wurde.

Im Umkehrschluss bedeutet das, dass in PIZOF-2 ein sehr viel größeres Poren-zu-PIL-Verhältnis vorliegt. 50 Gew.% PIL sind anscheinend nicht ausreichend, um die Poren des PIZOFs soweit zu füllen, dass ein effektiver Protonentransport gegeben ist. Eine Erhöhung des PIL-Anteils auf 60 Gew.% führt zu einer Steigerung der Protonenleitfähigkeit um ca. zwei Größenordnungen (Abb. 4.51); diese liegt damit im gleichen Bereich wie sie auch für die anderen PIZOF/PIL-Komposite beobachtet wird (Tab. 4.15). Die 10 % höhere Beladung mit PIL kompensiert die Unterschiede im Poren-zu-PIL-Verhältnis und füllt das zur Verfügung stehende Porenvolumen des PIZOF-2 zu ungefähr 100 % aus, sodass die Schwelle zur Ausbildung von effektiveren Perkolationswegen anscheinend überschritten wird. Somit ist die Protonenleitfähigkeit der PIZOF/PIL-Komposite primär von der Füllung der Poren und der Ausbildung einer kontinuierlichen PIL-Phase abhängig. Dies bietet einen Ansatz für weitergehende Untersuchungen und Optimierungen.

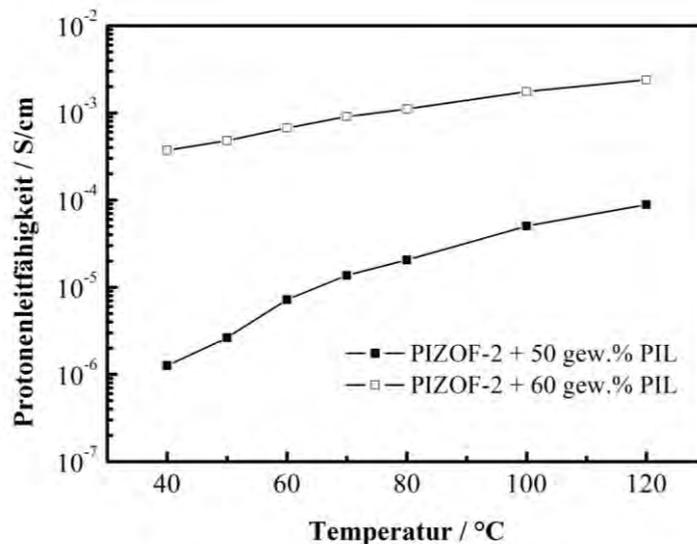
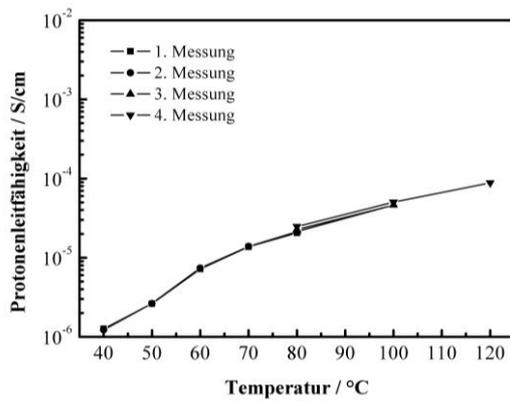
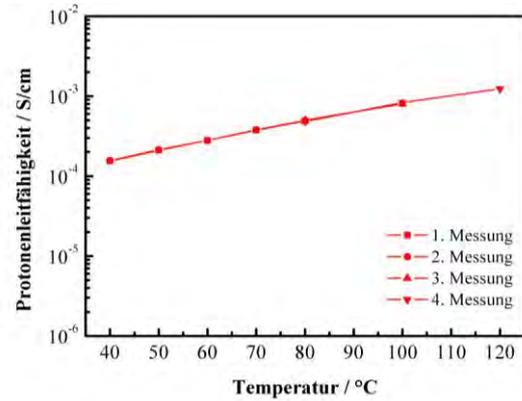


Abbildung 4.51: Abhängigkeit der Protonenleitfähigkeit des PIZOF-2/PIL Komposite von der PIL Beladung.

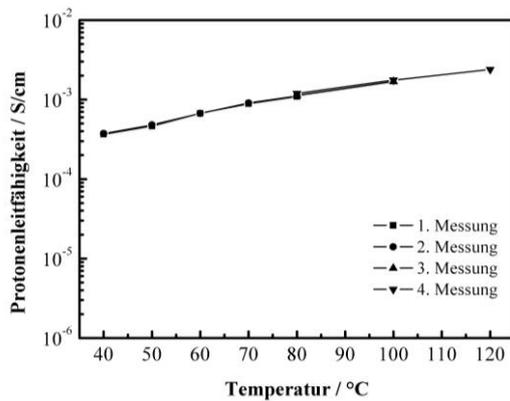
4. Ergebnisse und Diskussion



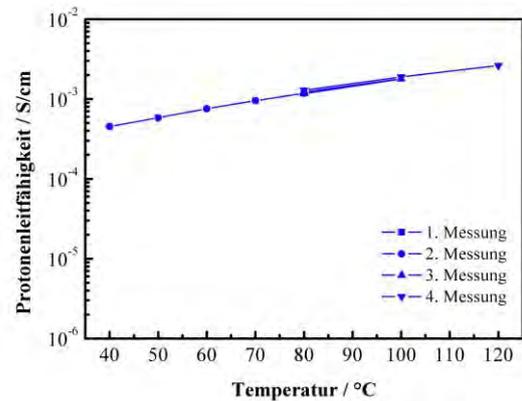
PIZOF-2 50 Gew.% PIL



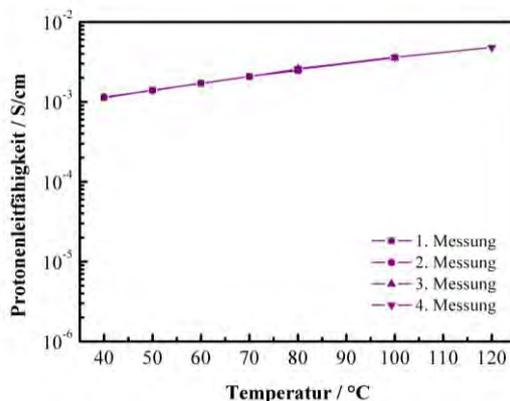
PIZOF-22 50 Gew.% PIL



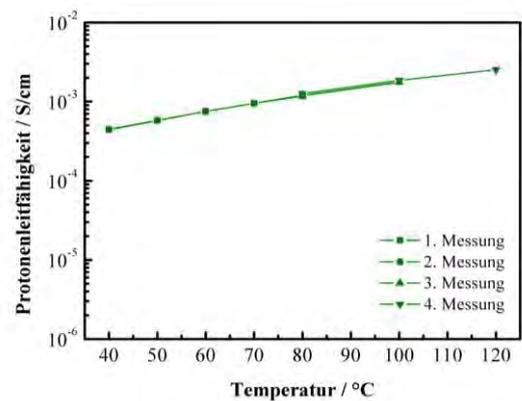
PIZOF-2 60 Gew.% PIL



PIZOF-7 50 Gew.% PIL



PIZOF-11 50 Gew.% PIL



PIZOF-10 50 Gew.% PIL

Abbildung 4.52: Messungen zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeiten für die verschiedenen PIZOF/PIL Komposite bei 0 % RH.

Um zu überprüfen, ob die für die verschiedenen PIZOF/PIL-Komposite erhaltenen Leitfähigkeiten reproduzierbar sind und auszuschließen, dass eine Veränderung der Proben bei höheren Temperaturen stattfindet, beispielsweise aufgrund von Verlust von, bei diesen Temperaturen flüssiger, PIL aus den Poren oder der äußeren Oberfläche der PIZOFs, wurden die Messungen mehrfach wiederholt. Dazu wurden zunächst die Werte von 40 – 80 °C zweimal aufgenommen. Anschließend wurde eine Messung bei 100 °C

durchgeführt. Darauffolgend wurde die Probe auf 80 °C abgekühlt und überprüft welche Leitfähigkeit erhalten wurde. Schließlich wurde äquivalent für die Messungen bei 120 °C vorgegangen. Wie in Abb. 4.52 zu erkennen ist, sind alle Messwerte reproduzierbar. Dies bedeutet, dass unter den gewählten Messbedingungen die Komposite stabil sind und keine Anzeichen für eine Degradation oder Auslaugung zeigen.

Durch die hier gezeigten Ergebnisse stellen sich folgende, näher zu untersuchende Fragen:

Sind polare oder unpolare Seitenketten für die Imprägnation von Vorteil?

Wieweit lässt sich die Protonenleitfähigkeit der verschiedenen PIZOF/PIL-Komposite durch eine Erhöhung der PIL-Anteils unter Berücksichtigung der Länge der Seitenketten steigern?

Inwieweit hängt die Leitfähigkeit der Komposite von der Bedeckung der äußeren Oberfläche mit PIL ab?

Ist es von Vorteil, ein poröses oder nichtporöses Material mit einer hohen Oberfläche für die Imprägnation zu verwenden?

4.4.2.4 Protonenleitfähigkeit des PIZOF-22/PIL-Komposits in Anwesenheit von Wasserdampf

Während alle bisher dargestellten Untersuchungen zur Protonenleitfähigkeit der PIZOF/PIL-Komposite unter dem bestmöglichen Ausschluss von Feuchtigkeit innerhalb der Messzelle durchgeführt wurden, soll in diesem Kapitel der Einfluss von Wasserdampf auf die Leitfähigkeit am Beispiel des mit 50 % PIL imprägnierten PIZOF-22 dargestellt werden. Von den untersuchten Kompositen besitzt es zwar nur eine mittlere Leitfähigkeit; PIZOF-22 hat sich aber, wie in Abschnitt 4.4.1 dargestellt wurde, als stabil in der Anwesenheit von Wasser gezeigt. Aufgrund seiner kurzen PEG-Seitenkette besitzt PIZOF-22 eine gute Hydrophilie bei gleichzeitiger hoher Wasseraufnahme (Abb. 4.41). Die Resultate der zeit- und feuchteabhängigen Leitfähigkeitsmessungen bei 80 °C sind in Abbn. 4.53 und 4.54 dargestellt. Für alle Messungen wurde dieselbe Probe verwendet. Die Probe wurde dementsprechend insgesamt über einen Zeitraum von ca. 111 h untersucht.

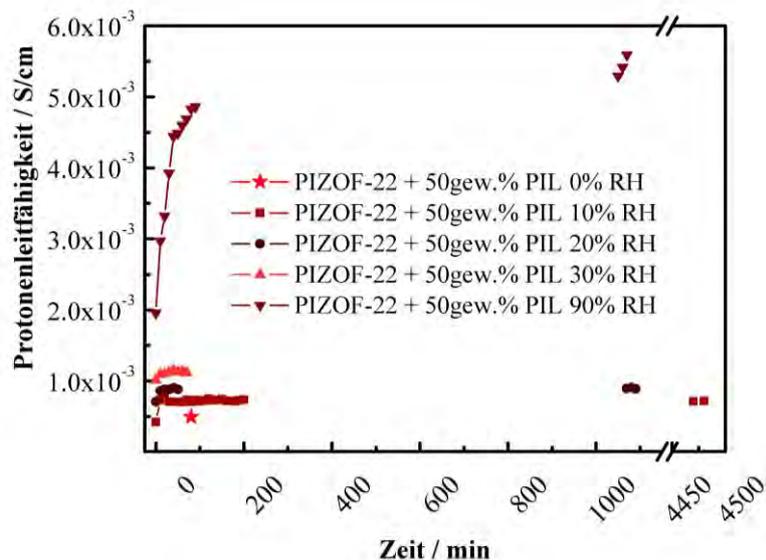


Abbildung 4.53: Zeit- und Feuchte-abhängigen Leitfähigkeitsmessungen von PIZOF-22 bei 80 °C.

Eine Erhöhung der relativen Feuchte innerhalb der Messzelle führt zunächst nur zu einer leichten Erhöhung der Protonenleitfähigkeit. Nach einer Einschwingphase von ca. 30 Minuten (Abb. 4.54) stabilisiert sich die Protonenleitfähigkeit für die 10 % RH Messung bei ungefähr $7,2 \cdot 10^{-4}$ S/cm und bleibt dann über einen Zeitraum von etwa 74 h stabil (Abb. 4.53). Eine weitere Erhöhung der relativen Feuchte auf 20 % respektive 30 % führt zu einer maximalen Protonenleitfähigkeit von ca. $1,1 \cdot 10^{-3}$ S/cm, welches ungefähr einer Steigerung um den Faktor 2, ausgehend von 0 % RH, entspricht (Abb. 4.54). Obwohl dies nur eine geringe Steigerung ist, ist die Stabilität der erhaltenen Messwerte zu betonen. Es sind keine Anzeichen zu erkennen, die auf eine Auslaugung des PIZOFs hindeuten.

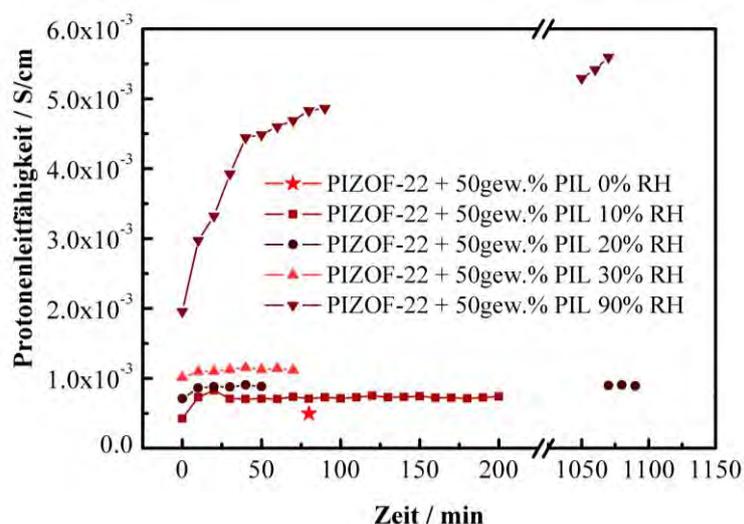


Abbildung 4.54: Darstellung der Zeit- und Feuchte-abhängigen Leitfähigkeitsmessungen von PIZOF-22 bei 80 °C bis zu 18 h.

Da bei diesen relativen Feuchten der Partialdruck p/p_0 von Wasser noch relativ niedrig ist und unterhalb des Adsorptionsschwellenwertes liegt, nimmt PIZOF-22 keine signifikanten Wassermengen auf und nur die PIL die sich möglicherweise an der äußeren Oberfläche des PIZOFs befindet kann mit der Feuchtigkeit interagieren. Daraus folgt, dass keine weiteren Leitungswege für Protonen im Inneren des PIZOFs gebildet werden und die Protonenleitung von PIZOF-22 anscheinend nicht über die äußere Oberfläche erfolgt und daher die Leitfähigkeit nur geringfügig steigt.

Dies ändert sich, wenn die relative Feuchte auf 90 % erhöht wird (Abb. 4.54). Nun ist die Adsorptionsschwelle für Wasserdampf überschritten, und PIZOF-22 beginnt Wasser zu adsorbieren. Die langsame Adsorption des Wassers wird durch eine kontinuierliche Steigerung der Protonenleitfähigkeit beschrieben. Die Protonenleitfähigkeit erreicht Werte oberhalb von $5 \cdot 10^{-3}$ S/cm, was einer Steigerung um einen Faktor von etwa 10 gegenüber dem wasserfreien Zustand entspricht. Dies zeigt, dass durch die Wechselwirkung der imprägnierten PIL mit dem adsorbierten Wasser neue Protonentransportwege entstehen. Über den gesamten Messzeitraum steigt die Leitfähigkeit der Probe bei der Messung mit 90 % RH an, was auf die langsame Adsorption des Wassers zurückzuführen ist. Es sind keine Anzeichen für ein Auslaugen des PIZOF-22/PIL-Komposits zu erkennen.

Um eine weitergehende Aussage über die Langzeitstabilität des Materials und die bei vollständiger Durchfeuchtung des Materials erreichbaren Leitfähigkeiten zu treffen, sind noch weitere Versuche mit PIZOF-22 und den anderen PIZOF-Kompositen nötig. Allerdings konnte am Beispiel von PIZOF-22 gezeigt werden, dass die Komposite prinzipiell in feuchter Atmosphäre stabil sind, und dass die Leitfähigkeit nach der Sorption einer ausreichend großen Menge an Wasser steigt. Weitere offene Fragen betreffen die Interaktion von Linkerseitenkette, PIL und Wasser sowie wie durch optimale Einstellung dieser Parameter die Leitfähigkeit und Stabilität positiv beeinflusst werden kann.

4.4.2.5 Ergebnisse Protonenleitfähigkeit von PIZOF/PIL-Kompositen

Alle bisher untersuchten nicht imprägnierten PIZOFs zeigen selbst bei 100 % RH nur eine schlechte Protonenleitfähigkeit von maximal etwa 10^{-8} S/cm bei 100 °C. Ein Modellversuch zur Funktionalisierung eines PIZOFs mit Sulfonsäure-Gruppen zeigt, dass die Herstellung eines PIZOFs mit kovalent angebundener protonenleitender Gruppe sich sehr schwierig gestaltet und nicht zwangsweise zum Erhalt eines PIZOFs mit einer hohen Protonenleitfähigkeit führt.

Die meisten der untersuchten PIZOFs können als Trägermaterial für TEA-TFA, eine protische ionische Flüssigkeit, verwendet werden. Die so erhaltenen Komposite zeigen bei 0 % RH eine um ca. vier Zehnerpotenzen höhere Protonenleitfähigkeit als die reinen PIZOFs. Die Komposite haben einen Spitzenwert von bis zu $4,8 \cdot 10^{-3}$ S/cm. Wie erste Versuche mit PIZOF-2 gezeigt haben, ist die Protonenleitfähigkeit direkt von der Porenfüllung der PIZOFs und der Beladung mit einer ausreichenden Menge an PIL abhängig. Weitergehende Experimente mit verschiedenen PIZOFs und höheren Anteilen an PIL sind notwendig, um eine optimal Kombination aus PIZOF und PIL zu ermitteln. Die bisher höchste Protonenleitfähigkeit unter wasserfreien Bedingungen wurde für PIZOF-11, den PIZOF mit den längsten Seitenketten und daher der größten Porenfüllung und somit der größten PIL-Menge an der äußeren Oberfläche, erhalten. Das reduzierte Porenvolumen führt bei der verwendeten PIL-Menge zur Ausbildung von effektiven Perkolationspfaden für Protonen. Ob die Leitung innerhalb des Trägermaterials oder über die äußere Oberfläche stattfindet, müssen weitere Versuche klären. Dies könnte beispielsweise durch eine schrittweise Beladung von PIZOF-11 mit PIL und eine konsekutive Bestimmung der Protonenleitfähigkeit erfolgen.

Erste Versuche zur Langzeitstabilität unter humiden Bedingungen zeigen gute Ergebnisse. Für das untersuchte PIZOF-22/PIL-Komposit ist nach ca. 111 Stunden bei unterschiedlicher Wasserbelastung kein Abfall der Protonenleitfähigkeit zu beobachten, die auf ein Auslaugen des PIZOFs hindeuten würde. Diese Ergebnisse müssen jedoch noch für eine größere Zahl an verschiedenen Kompositen und längere Messzeiten validiert werden.

4.5 Metall-Phosphonate

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Protonenleitung der Metall-Phosphonate 2 (Zn) und 3 (Mn) zusammenfassend dargestellt. Weitergehende Untersuchungen zu den Metall-Phosphonaten sowie ein Teil der in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse zur Protonenleitfähigkeit wurden bereits publiziert [156].

4.5.1 Protonenleitfähigkeit der untersuchten Metall-Phosphonate

Die zwei auf ihre Protonenleitfähigkeit untersuchten Metall-Phosphonate $[\text{Zn}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})]$ – 2 (Zn) und $[\text{Mn}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ – 3 (Mn) zeigen beide eine deutliche Protonenleitfähigkeit, sowohl für 90 % als auch für 100 % relative Feuchte (Abb. 4.55). Für 0 % relative Feuchte konnte keine Protonenleitfähigkeit bestimmt werden.

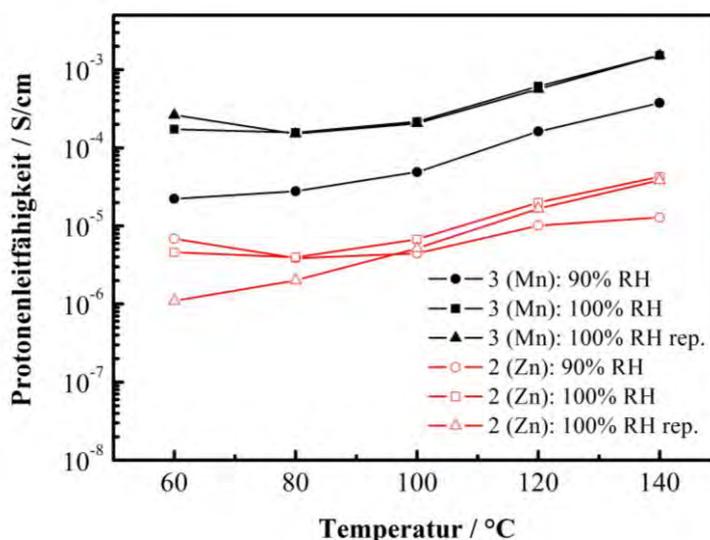


Abbildung 4.55: Protonenleitfähigkeit der zwei Metall-Phosphonate ($[\text{Zn}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})]$ – 2 (Zn) und $[\text{Mn}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ – 3 (Mn)) bei verschiedenen Temperaturen und 90 % bzw. 100 % relativer Feuchte.

Ihre jeweils höchste Leitfähigkeit, dies entspricht der Leitfähigkeit die bei 100 % RH und 140 °C gemessen wurde, beträgt $1,53 \cdot 10^{-3}$ S/cm für 3 (Mn) und $4,26 \cdot 10^{-5}$ S/cm für 2 (Zn). Damit ist die Protonenleitfähigkeit von 3 (Mn) ungefähr 35-mal höher als die von 2 (Zn). Im Gegensatz zu 2 (Zn), welches über ein koordiniertes Wassermolekül an der IBU verfügt, ist das Wasser in der Verbindung 3 (Mn) relativ frei beweglich und durch

Wasserstoffbrückenbindungen in der Nähe des freien Phosphonats lokalisiert [156], sodass sich auf diese Weise anscheinend kontinuierliche Perkolationspfade bilden können, die zur besseren Protonenleitung der Verbindung 3 (Mn) führen.

Die Verringerung der relativen Feuchte auf 90 % RH führt bei 3 (Mn) erwartungsgemäß zu einer Verringerung der Protonenleitfähigkeit. Die Protonenleitfähigkeit nimmt um den Faktor 5 ab und sinkt beispielsweise für 140 °C auf $3,75 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Dies ist für 2 (Zn) nicht zu beobachten; allerdings zeigten Wiederholungsmessungen, dass die Protonenleitfähigkeit von 2 (Zn), im Gegensatz zu 3 (Mn) nicht reproduzierbar war (Abb. 4.55).

XRD-Untersuchungen der Phosphonate vor und nach EIS zeigen, dass 3 (Mn) sich während den Messungen zur Bestimmung der Protonenleitfähigkeit nicht verändert. Im Gegensatz dazu ist für 2 (Zn) zu beobachten, dass sich während der EIS-Messungen eine neue kristalline Phase zu bilden beginnt (Abb. 4.56). Die Struktur dieses Materials ist nicht bekannt.

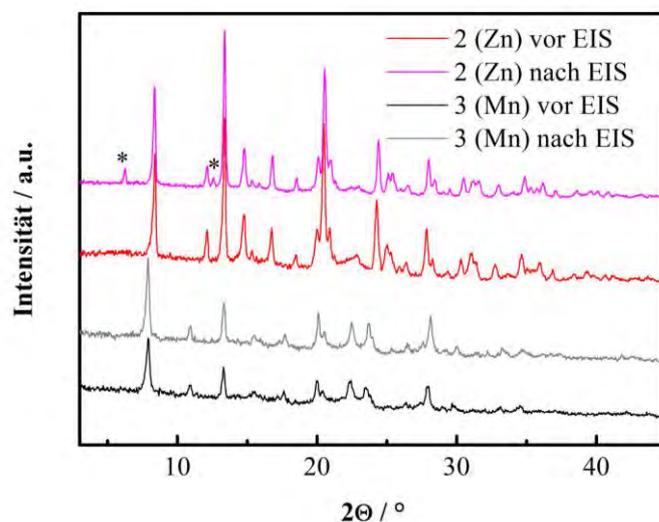


Abbildung 4.56: Röntgendiffraktogramme der zwei Metall-Phosphonate ($[\text{Zn}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})]$ – 2 (Zn) und $[\text{Mn}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 3 (Mn)) vor und nach den EIS Messungen.

Diese strukturellen Veränderungen von 2 (Zn) während den Messungen sind verantwortlich für die Abnahme der Protonenleitfähigkeit und damit einhergehend verantwortlich dafür, dass es nicht möglich war die Messergebnisse für die Protonenleitfähigkeit zu reproduzieren.

4.5.2 Einordnung der Protonenleitfähigkeit der Metall-Phosphonate

Ab Temperaturen von 120 °C übertrifft die Protonenleitfähigkeit von 3 (Mn) die von Nafion[®] (Abb. 4.57). Für Nafion[®] ist die Abnahme seiner Protonenleitfähigkeit bei diesen Temperaturen auch bei 100 % RH gut dokumentiert [250, 251]. Im Gegensatz dazu scheinen die Wechselwirkungen der Metall-Ionen und der Phosphonat-Gruppen von 3 (Mn) mit den Wassermolekülen stark genug zu sein, um das Wasser bei den Messbedingungen in der Struktur zu halten.

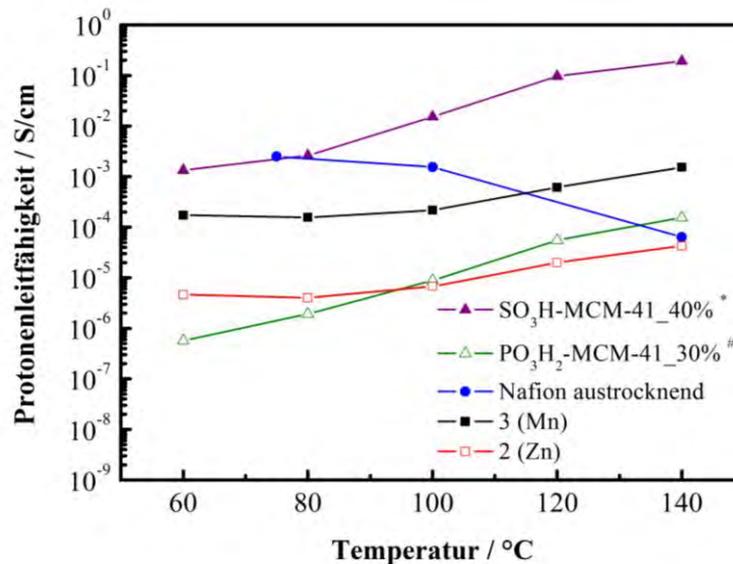


Abbildung 4.57: Protonenleitfähigkeit von 2 (Zn) und 3 (Mn) im Vergleich zu Nafion[®] [70] und zwei funktionalisierten Silika-Materialien bei verschiedenen Temperaturen und 100 % relativer Feuchte. Die Werte für SO₃H-MCM-41_40%* wurden aus der Literatur übernommen [233]. Bei den Werten für PO₃H₂-MCM-41_30%# handelt es sich um Ergebnisse aus der Dissertation von Dr. R. Marschall [66].

Wie Abb. 4.57 zu entnehmen ist, zeigen die untersuchten Phosphonate vergleichbare Protonenleitfähigkeitswerte wie mit Phosphorsäure funktionalisierte geordnete mesoporöse Silika-Partikel, die als Additive für PEMFCs diskutiert werden. Allerdings zeigen mit Sulfonsäure funktionalisierte geordnete mesoporöse Silika, die mittels Co-Kondensation erhalten wurden, eine noch deutlich höhere Protonenleitfähigkeit (0,2 S/cm) (Abb. 4.57) [233]. Damit haben die Metall-Phosphonate zwar ein gewissen Potential als Additive für protonenleitende Membranen, die mit Sulfonsäure funktionalisierten Materialien besitzen allerdings, aufgrund der besseren Protonierbarkeit der Sulfonsäure ($pK_s \approx -3$) gegenüber der Phosphonsäure ($pK_s \approx 2,1$) insgesamt das deutlich höhere Potential.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Entwicklung mehrerer neuer protonenleitender Additive aus dem Bereich der geordneten mesoporösen Silika und der Metall-organischen Gerüstverbindungen diskutiert. Der Schwerpunkt der Arbeit lag auf den mesoporösen Silika-Materialien.

Bei den funktionalisierten geordneten mesoporösen Silika wurden drei verschiedene Materialien, zwei KIT-6 und ein MCM-48, aus der Gruppe der kubischen geordneten mesoporösen Silikan synthetisiert, welche die gleiche globale Meso-Struktur besitzen, sich aber hinsichtlich der Porendurchmesser und der Porenstruktur unterscheiden. Der Fokus lag dabei auf dem Vergleich der für diese Materialien erhaltenen Protonenleitfähigkeiten untereinander und auf dem Vergleich mit dem in der Literatur beschriebenen funktionalisierten geordneten mesoporösen Silika MCM-41, bei Berücksichtigung der Funktionalisierungsmethode, des Porendurchmessers und der Porenstruktur. Die Funktionalisierung wurde sowohl postsynthetisch mittels Grafting, als auch während der Synthese mittels Co-Kondensation durchgeführt.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten MOFs, die zu den Metall-Phosphonaten und den porösen interpenetrierten Zirkonium-Organischen Gerüstverbindungen gehören, wurden verschiedene Fragestellungen untersucht, die aber alle auf die prinzipielle Eignung dieser MOFs als protonenleitende Additive hinzielen.

5.1 Zusammenfassung zu nicht funktionalisiertem Silika

Bei der Synthese der nicht funktionalisierten mesoporösen Silika werden Materialien mit einer hohen spezifischen Oberfläche und einer scharfen Porenradienverteilung erhalten. Dabei hat die Methode der Templat-Entfernung einen deutlichen Einfluss auf die erhaltene spezifische Oberfläche und den sich ergebenden Porendurchmesser. Der Effekt ist bei den KIT-6-Materialien größer als bei den MCM-48-Materialien.

Von allen untersuchten Silika hat MCM-48 mit 1100 – 1200 m²/g die größte spezifische Oberfläche und die kleinsten Poren. Das Maximum der Porenradienverteilung von MCM-48 liegt zwischen 2 nm und 3 nm. Die spezifische Oberfläche des Standard-KIT-6 ist mit 800 – 900 m²/g ca. 20–50 % kleiner und das Maximum der Porenradienverteilung liegt zwischen 6 nm und 8 nm. Durch die Modifikation der KIT-6-Synthese war

es möglich, ein Material mit einem deutlich kleineren Porendurchmesser von ungefähr 3 nm zu erhalten.

Obwohl bei der modifizierten KIT-6-Synthese die Ausbildung einer geordneten Porenstruktur gegenüber der nicht-modifizierten Synthese behindert ist, ergibt sich eine kubische Porenstruktur. Bei allen nicht funktionalisierten Silika-Synthesen werden Materialien mit vorwiegend geordneter Porenstruktur erhalten.

Da sich die modifizierten KIT-6 im Weiteren als vorteilhaft für die Protonenleitung erwiesen haben, könnten weitere Schritte im Bereich der nicht funktionalisierten Silika eine Optimierung der Syntheseparameter des modifizierten KIT-6 sein, um eine besser geordnete Struktur zu erhalten. Dabei bietet sich besonders eine leichte Verringerung des BuOH-Anteils an, da Kleitz *et al.* beschrieben haben, dass eine Störung der Porenstruktur auch auf einen zu hohen BuOH-Anteil in der Synthesemischung zurückgeführt werden kann.

5.2 Fazit zu mittels Grafting funktionalisiertem KIT-6

Alle grafted KIT-6 zeigen eine gute Protonenleitfähigkeit von bis zu 10^{-3} S/cm. Dabei hat es sich erwartungsgemäß gezeigt, dass das modifizierte KIT-6 mit seinem kleineren Porenradius von ca. 3 nm bei vergleichbarer Beladung höhere Protonenleitfähigkeiten zeigt, als das nicht modifizierte KIT-6 mit einem Porenradius von etwa 4 nm – 6 nm. Aufgrund ihres hierarchischen kubischen Porensystems aus Meso- und Mikroporen sind die grafted KIT-6-Materialien gegenüber einem vergleichbaren grafted MCM-41-Material, mit rein mesoporöser hexagonalen Porenstruktur, die besseren Protonenleiter. Dies ist zum einen auf den Kapillar-Effekt der Mikroporen zurückzuführen, die Wasser ins Innere des Silika leiten und dort festhalten und zum anderen darauf, dass die Mikroporen den Mesoporen miteinander verbinden, sodass weniger *pore blocking* auftritt und sich kontinuierlichere Perkolationspfade innerhalb des KIT-6 ausbilden können

Hinsichtlich ihrer Protonenleitfähigkeit können die mittels Grafting funktionalisierten KIT-6 nicht mit den aus der Literatur bekannten mittels Co-Kondensation hergestellten MCM-41 konkurrieren, welche ca. 2 Zehnerpotenzen höher ist.

Diese bisher nur bei der Synthese von nicht funktionalisiertem KIT-6 mit anschließendem Grafting angewendete Strategie der Modifikation des Porendurchmessers sollte, aufgrund des positiven Effekts auf die Protonenleitung, auch auf die Co-Kondensation von

KIT-6 übertragen werden. Aufgrund des deutlich komplizierteren Bildungsmechanismus bei der Co-Kondensation ist es allerdings möglich, dass eine einfache Übertragung der Strategie nicht durchführbar ist und eine weitere Variation der Reaktionsmischung dazu führt, dass nicht mehr die erwünschte KIT-6-Struktur erhalten wird.

5.3 Fazit zu mittels Co-Kondensation funktionalisierten Silika

Bei den mittels Co-Kondensation hergestellten funktionalisierten mesoporösen kubischen Silika handelt es sich um gute feste Protonenleiter, die eine Leitfähigkeit von bis zu 0,37 S/cm zeigen. Die Leitfähigkeit der KIT-6-Materialien übertrifft dabei die der MCM-48-Materialien deutlich. Für die jeweils besten Proben beträgt der Unterschied ca. 2 Zehnerpotenzen. Untersuchungen zum Gesamtanteil von Schwefel und zur Menge an gebildeter Sulfonsäure im MCM-48 und KIT-6 zeigen, dass die Gesamtmenge an Schwefel, welche der Menge an eingebauten Thiol-funktionalisierten Silika-Präkursor entspricht, in KIT-6 deutlich geringer ist als in MCM-48. Aufgrund des hierarchischen Porensystems tritt aber wesentlich weniger *pore blocking* im KIT-6 auf, sodass nach der Oxidation der Thiol-Gruppen der Anteil an protonenleitenden Sulfonsäure-Gruppen in KIT-6 mindestens ungefähr doppelt so hoch ist, wie beim MCM-48.

Die Protonenleitfähigkeit der KIT-6-Materialien liegt in der gleichen Größenordnung wie die der in der Literatur beschriebenen co-kondensierten MCM-41-Materialien. In der Spitze ist die Protonenleitfähigkeit der KIT-6 sogar ca. 50 % höher, bei einer nur etwa halb so hohen Beladung mit protonenleitenden Gruppen.

Es hat sich gezeigt, dass eine rein mesoporöse kubische Porenstruktur (MCM-48) gegenüber einer mesoporösen hexagonalen Porenstruktur (MCM-41) keine Vorteile bietet. Eine hierarchische meso-/mikroporöse kubische Porenstruktur (KIT-6) führt aber zu einer deutlichen Verbesserung der Protonenleitung.

Weiter Schritte zur möglichen weiteren Verbesserung der Leitfähigkeit von KIT-6 sind: Die Übertragung der schon zuvor diskutierten Strategie zur Reduktion des Porendurchmessers auf die Co-Kondensation und weitergehende Versuche zur verbesserten Entfernung des Templats. Dabei bietet sich als nächste Schritte bei der Templatentfernung auch die Übertragung der in der Literatur für MCM-41 beschriebenen Aufarbeitung in der Mikrowelle an oder das Testen andere Extraktionsmittel, wie beispielsweise Methanol oder überkritisches CO₂.

Aufgrund der schon sehr hohen Werte der Protonenleitung der funktionalisierten KIT-6 sollte sich weitere Forschung in diesem Bereich auch mit der Verbesserung der erhaltenen KIT-6-Materialien hinsichtlich ihres Einsatzes als Membranadditive beschäftigen. Die nächsten Schritte zur Herstellung einer guten Hybridmembran sind dabei: Die Synthese von kleinen funktionalisierten KIT-6-Partikeln mit einer schmalen Größenverteilung, vorzugsweise im Nanometerbereich, um eine möglichst homogene Verteilung kleiner Partikel in der Polymermatrix zu erreichen, die die Wasseraufnahme und Retention in der Membran verbessern, allerdings die Protonenleitung, durch Unterbrechung der Perkolationspfade in der Membran, nicht stören. Sowie das Einbringen einer sekundären Funktionalisierung auf der Oberfläche der Silikapartikel, beispielsweise durch das Graften mit 1,2,2-trifluoro-2-hydroxyl-1-trifluoromethylethan-sulfonsäure-beta-sulton, welche eine gute Vernetzung von Polymer und Additiv ermöglicht und somit die Partikel innerhalb der Matrix immobilisiert sowie die mechanische Stabilität verbessert.

5.4 Zusammenfassung zu PIZOFs

Für die PIZOFs war es möglich, mittels der modulierten Synthese unter Verwendung von gleichartigen Linkern mit unterschiedlichen Seitenketten das Onset der Wasserdampfaufnahme, welches ein Maß für die Hydrophilie ist, zwischen ungefähr 0,30 p/p_0 und etwa 0,85 p/p_0 zu variieren. Im gleichen Zuge wurde die Wasseraufnahme zwischen etwa 40 cc/g und 950 cc/g variiert.

Die Menge an aufgenommenem Wasserdampf hängt vom verfügbaren Porenvolumen des PIZOFs und der Hydrophilie des Materials ab. Das Porenvolumen nimmt mit der Länge der Seitenketten ab. Die Hydrophilie des PIZOFs variiert mit der Art und der Länge der Seitenkette. Für hydrophobe Seiten nimmt sie mit steigender Seitenkettenlänge ab, während sie für hydrophile Seitenketten mit steigender Länge zunimmt.

Ziel der Untersuchung war, geeignete Kandidaten für weitere Forschungen in Richtung eines protonenleitenden PIZOFs mit kovalent angebundener protonenleitender Gruppe und hoher Wasseraufnahmekapazität auszuwählen. Dieser muss eine hohe reproduzierbare Wasseraufnahme bei möglichst niedrigem Relativdruck zeigen. Mit einem Onset von 0,5 p/p_0 und einer Wasserdampfaufnahme von 518 cc/g stellt PIZOF-7 im Moment den aussichtsreichsten Kandidaten dar. PIZOF-10, der anscheinend einen hohen Wasser-rückhalt besitzt, ist ein weiterer möglicher Kandidat. Allerdings stellen sich bei PIZOF-10

noch einige Fragen hinsichtlich der bei der Synthese erhaltenen Mesoporen, welche für einen defektfreien PIZOF nicht zu erwartenden sind.

Nächste mögliche Schritte zur Synthese eines sulfonsäurehaltigen PIZOF-7 sind: Die Synthese eines Linkers mit PEG-Sulfonsäure-Seitenketten, die entweder in geschützter Form in einer Direktsynthese verwendet werden können und nach der Synthese dann entschützt werden oder die Synthese eines für die Klick-Reaktion geeigneten Linkers sowie einer PEG-Sulfonsäure als Klick-Reagens. Wie bereits zuvor diskutiert muss vor der Verwendung der Klick-Reaktion das Problem der Kupferbeladung der PIZOFs nach der Reaktion gelöst werden. Des Weiteren hat sich die Synthese eines solchen PEG-Sulfonsäure-Reagenz bisher als sehr schwierig erwiesen.

Die untersuchten PIZOFs zeigen ohne weitergehende Modifikation, auch bei einer hohen relativen Feuchte, keine nennenswerte Protonenleitfähigkeit. Die meisten der untersuchten PIZOFs zeigen allerdings viel Potential als Trägermaterial für die PIL TEA-TFA, bei der es sich um einen alternativen Protonenträger handelt. Die PIZOF/PIL-Komposite zeigen eine Protonenleitfähigkeit von bis zu $4,8 \cdot 10^{-3}$ S/cm in wasserfreier Umgebung. Dabei ist die Protonenleitfähigkeit direkt von der Porenfüllung der PIZOFs und der Beladung mit einer ausreichenden Menge an PIL abhängig. PIZOF-11, der PIZOF mit dem kleinsten Porenvolumen und der höchsten Beladung der externen Oberfläche mit PIL, zeigt die höchste Protonenleitfähigkeit. Durch ein schrittweises Erhöhen der PIL-Beladung dieses PIZOFs und eines PIZOFs mit größerem Porenvolumen, beispielsweise PIZOF-22, muss in einem nächsten Schritt überprüft werden, ob die gute Protonenleitung dieses PIZOFs auf die Leitung durch die Poren oder über die äußere Oberfläche zurückzuführen ist. Des Weiteren sind Versuche mit zusätzlichen PIZOFs mit anderen Seitenketten sowie Versuche mit höheren PIL-Anteilen notwendig, um eine optimale Kombination aus PIZOF und PIL zu ermitteln.

Erste Versuche zur Langzeitstabilität der Komposite, am Beispiel von PIZOF-22, zeigen gute Ergebnisse. Für das getestete PIZOF/PIL-Komposit ist nach etwa 111 Stunden bei unterschiedlicher Wasserbelastung, zwischen 10 % RH und 100 % RH, kein Abfall der Protonenleitfähigkeit zu beobachten, die auf ein Auslaugen des PIZOFs hindeuten würde.

Auch hier sind weitere Versuche mit anderen Kompositen und Langzeitversuche bei hoher Wasserbelastung nötig, um Aussagen über die Vor- oder Nachteile bestimmter funktionellen Gruppen in den Seitenketten und der Porosität zu treffen. Des Weiteren sind

zusätzliche Langzeitversuche bei hoher relativer Feuchte notwendig, um belastbare Aussagen über die Langzeitstabilität der Komposite treffen zu können.

5.5 Zusammenfassung zu Metall-Phosphonaten

Bei den beiden untersuchten Metall-Phosphonaten handelt es sich um feste Protonenleiter. Das Mangan-Phosphonat zeigt dabei mit $1,53 \cdot 10^{-3}$ S/cm eine ca. 35-mal höhere Protonenleitfähigkeit als das Zink-Phosphonat. Die Leitfähigkeit liegt damit im Bereich von mit Phosphonsäure funktionalisiertem geordnetem mesoporösem MCM-41.

Hinsichtlich ihrer Protonenleitfähigkeit können Metall-Phosphonate allerdings nicht mit den mittels Co-Kondensation hergestellten Sulfonsäure funktionalisierten MCM-41- und KIT-6-Materialien konkurrieren, welche eine Protonenleitfähigkeit im Bereich von 10^{-1} S/cm besitzen.

Der Vorteil der Metall-Phosphonate, im Vergleich zu den mesoporösen Silika, ist die relativ leichte Skalierbarkeit der Synthese. Auch bietet sich bei den Metall-Phosphonaten die Möglichkeit durch die Modifikation der Linker zusätzliche protonenleitfähige Gruppen, wie beispielsweise weitere Phosphonsäuren, in das Material einzubringen und somit die Dichte der protonenleitfähigen Gruppen und damit die Protonenleitfähigkeit zu erhöhen. Dabei ist allerdings zu beachten, dass nur saure oder basische Gruppen verwendet werden, da sie sonst eventuell Säure-Base-Paare bilden und dann nicht mehr für die Protonenleitung zur Verfügung stehen.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Menge des für das Grafting verwendeten MPMS.	51
Tabelle 3.2: Mengenangaben des für die Synthesen eingesetzten TEOS und MPMS.	53
Tabelle 3.3: Mengenangaben des für die Synthesen benötigten TEOS und MPMS.	56
Tabelle 3.4: Wassertanktemperaturen zum Einstellen der jeweiligen relativen Feuchte (RH) bei vorgegebener Messzelltemperatur.	70
Tabelle 4.1: Gemessene und berechnete Strukturdaten des KIT-6 nach der Standard-Synthese [106].	115
Tabelle 4.2: Strukturdaten von KIT-6-Proben, die mit der modifizierten Synthese erhalten wurden.	120
Tabelle 4.3: Gemessene Daten der Zyklischen Wasserdampfsorption an extrahiertem KIT-6 das Mittels der modifizierten Synthese erhalten wurden.	125
Tabelle 4.4: Gemessene und berechnete Strukturdaten des Standard-MCM-48 nach Extraktion beziehungsweise Kalzination sowie aus der Literatur entnommene Vergleichswerte.	129
Tabelle 4.5: Strukturdaten der KIT-6-Proben vor und nach dem Grafting.	131
Tabelle 4.6: Beladungen der mit Sulfonsäure gegrifteten KIT-6-Proben und aus der Literatur [66] entnommenen MCM-41-Proben.	132
Tabelle 4.7: Struktur- und Sorptionsdaten der verschiedenen untersuchten Silika-Materialien in Abhängigkeit des bei der Synthese verwendeten MPMS Anteils.	140
Tabelle 4.8: Anteil der Siliziumatome der verschiedenen MCM-48 die zum Silikagerüst gehören (Q-Signale) und Siliziumatome, die funktionelle Gruppen tragen (T-Signale) sowie Verteilung auf die unterschiedlichen T- und Q-Spezies in Prozent.	154
Tabelle 4.9: Menge der Siliziumatome von KIT-6, die zum Silikagerüst gehören (Q-Signale), und Siliziumatome, die funktionelle Gruppen tragen (T-Signale) sowie Verteilung auf die unterschiedlichen T- und Q-Spezies in Prozent.	156
Tabelle 4.10: Zur Bestimmung Molaritäten der Proben aus den ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren benötigten Verhältnisse und Massen.	156
Tabelle 4.11: Funktionalisierungsgrad der verschiedenen Silika, die mittels Co-Kondensation erhalten wurden. Die Prozentangabe im Probenamen gibt die relative Menge an MPMS in der Synthesemischung an. Die zweite Spalte zeigt die mittels ^{29}Si -NMR bestimmte Menge an MPMS, die in das Silika eingebaut wurde. Die dritte Spalte enthält die gleichen Werte in der Einheit mmol/g. Die letzte Spalte gibt die Ionenaustauschkapazität und damit die chemisch zugängliche Menge an Sulfonsäure an.	157
Tabelle 4.12: Arrhenius-Aktivierungsenergie der mittels Co-Kondensation erhaltenen Silikamaterialien bei unterschiedlicher relativen Feuchte.	169
Tabelle 4.13: Gitterkonstanten und daraus berechnete kristallographische Dichten der untersuchten PIZOFs.	175
Tabelle 4.14: Spezifische Oberfläche, Porenvolumen sowie aufgenommenes Argon- und Wasserdampfvolumen der untersuchten PIZOFs.	179
Tabelle 4.15: Protonenleitfähigkeit der verschiedenen untersuchten PIZOF/PIL Komposite bei 40 °C, 80 °C und 120 °C unter Ausschluss von Wasser (0 % RH).	193

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Darstellung verschiedener Brennstoffzellentypen und der in ihnen stattfindenden Zellreaktionen [17].	6
Abbildung 2.2: Arbeitsprinzip einer PEMFC anhand des Schemas einer einzelnen Membran-Elektroden-Einheit.	9
Abbildung 2.3: Detaillierter Querschnitt durch eine Membran-Elektroden-Einheit (modifiziert aus [35]).	10
Abbildung 2.4: Aufbau eines Brennstoffzellenstapels [7].	12
Abbildung 2.5: Kennlinien einer PEM-Brennstoffzelle (modifiziert aus [7])	13
Abbildung 2.6: Energieumwandlung bei einer Wärmekraftmaschine respektive einer Brennstoffzelle.	14
Abbildung 2.7: Maximaler theoretischer Wirkungsgrad von Brennstoffzelle und Wärme-Kraft-Maschine in Abhängigkeit von der Arbeitstemperatur. Die Eingangstemperatur wird bei der Berechnung auf 25 °C festgesetzt [27].	15
Abbildung 2.8: Molekülstruktur von Nafion [®] .	17
Abbildung 2.9: Schematische zweidimensional Darstellung der Domänen in Nafion [®] [42].	17
Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Cluster-Netzwerkmodells für die Interaktion von Polymer und Wasser in Nafion [8].	19
Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Protonentransports entlang der Oberfläche von funktionalisierten Materialien. Die gestichelten Linien deuten die Deportionierung der Sulfonsäuren und die Delokalisierung über die gesamte funktionelle Gruppe an. Die Pfeile beschreiben die möglichen Leitungspfade der Protonen.	20
Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Protonentransports nach dem Grotthuß-Mechanismus. Die gestrichelten Bindungen entsprechen den zu brechenden und neu zu bildenden Wasserstoffbrückenbindungen.	20
Abbildung 2.13: Protonentransport von einem Zündel-Ion zu einem Eigen-Ion und zurück zu einem Zündel-Ion.	21
Abbildung 2.14: Beispiele für mikro-, meso- und makroporöse Materialien mit dem jeweiligen Porendurchmesserbereich und einer typischen Porenradienverteilung [83].	24
Abbildung 2.15: Reaktionsschema der Hydrolyse (a) und der Kondensation (b) des Silika-Präkursor.	26
Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der 2D-Struktur p6mm. Die bekanntesten Materialien mit dieser Struktur sind MCM-41 und SBA-15 (nach [98]).	27
Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der 3D-Struktur Ia $\bar{3}$ d. Prominente Materialien mit dieser Struktur sind MCM-48 (nach [98]) und KIT-6 (nach [112]).	27
Abbildung 2.18: Mizelle in polarem Lösungsmittel (links) und inverse Mizelle in unpolarem Lösungsmittel (rechts) [116].	28
Abbildung 2.19: Strukturformel von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB).	29
Abbildung 2.20: Strukturformel von Pluronic P123.	29
Abbildung 2.21: Phasendiagramm für das binäre System CTAB in Wasser. Es zeigt die Templatstruktur in Abhängigkeit von der SDA-Konzentration und der Temperatur (Abbildung modifiziert [121]).	30
Abbildung 2.22: Mögliche mechanistische Wege für die Bildung von MCM-41. A) TLCT-Mechanismus B) cooperative self-assembly (Abbildung modifiziert [98]).	31

Abbildung 2.23: Schematische Darstellung der Bildung der silicatropic Flüssigkristallphasen [125].	32
Abbildung 2.24: Schematische Darstellung des KIT-6-Bildungsmechanismus [130].	33
Abbildung 2.25: Schematische Darstellung der drei Methoden 1) Grafting, 2) Co-Kondensation, 3) PMO-Material zur Herstellung eines organischen Silika Hybridmaterials [98].	35
Abbildung 2.26: Schematische Darstellung der Grafting-Methode (a) und der Co-Kondensations-Methode (b) zur Modifizierung von mesoporösem Silika [98].	36
Abbildung 2.27: Struktur von MOF-5 [133].	38
Abbildung 2.28: Kristallstrukturen der Verbindung (2) Zn (links) und (3) Mn (rechts). Die MO_6 Cluster sind grün, die O_3PC -Polyeder in grau dargestellt (blau: Stickstoff, schwarz: Kohlenstoff). In der Darstellung a) ist eine der Schichten farblich hervorgehoben (ZnO_6 : blau, O_3PC -Polyeder: gelb). Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wassermoleküle verzichtet.	40
Abbildung 2.29: Strukturformeln der für die Synthese von (2) Zn (a) und (3) Mn (b) verwendeten Tetraphosphonsäure-Linker.	41
Abbildung 2.30: $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2)_{12}$ -Cluster: Dabei handelt es sich um die IBU der MOFs UiO-66 – UiO-68, als auch der PIZOFs. [158].	42
Abbildung 2.31: Allgemeine Struktur des für die PIZOFs verwendeten Linkers (2,5-disubstituiertes 1,4-di- (4-Carboxyphenyl-ethinyl) Benzol).	42
Abbildung 2.32: a) Kubische dichteste Kugelpackung der PIZOF-Struktur (violette Flächen: Polyeder um das Zr, rot: Sauerstoff, schwarz: Kohlenstoff). Die gelben Kugeln entsprechen den konvexen und die blauen den konkaven Tetraederlücken. b) Interpenetrierte PIZOF-Struktur, die IBU des zweiten unabhängigen Gerüsts sind blau eingefärbt [158].	43
Abbildung 2.33: Darstellung des mittleren Benzolmoleküls des PIZOF-Linkers mit den jeweiligen Seitenketten und den entsprechenden PIZOF-Bezeichnungen.	43
Abbildung 2.34: Strukturformeln von Triethylammoniumtrifluormethansulfonat.	47
Abbildung 3.1: Syntheschema für nicht funktionalisiertes KIT-6.	49
Abbildung 3.2: Grafting der Silikaoberfläche mit MPMS.	51
Abbildung 3.3: Allgemeines Schema zum Grafting von KIT-6.	52
Abbildung 3.4: Syntheschema für mittels Co-Kondensation funktionalisiertes KIT-6.	53
Abbildung 3.5: Syntheschema für nicht funktionalisiertes Si-MCM-48.	54
Abbildung 3.6: Syntheschema für mittels Co-Kondensation funktionalisiertes Si-MCM-48.	56
Abbildung 3.7: Oxidation der Thiol-Gruppen des MPMS zu Sulfonsäure.	57
Abbildung 3.8: Syntheschema für die Oxidation der Thiol-Gruppen der funktionalisierten Silikate.	57
Abbildung 3.9: Allgemeines Syntheschema für die Herstellung von PIZOFs.	58
Abbildung 3.10: Syntheschema für die Herstellung von TFA-TEA.	59
Abbildung 3.11: Syntheschema für die Herstellung der Metallphosphonate.	61

Abbildung 3.12 Simulierter Nyquist-Plots bestehend aus einem Halbkreis und einer Warburg-Linie, mit dazugehörigem Ersatzschaltbild. R_E entspricht dem Elektrolytwiderstand und R_D dem Durchtrittswiderstand. Bei C handelt es sich um einen Kondensator und Z_W ist das sogenannte Warburgelement. Hohe Messfrequenzen entsprechen einem kleinen, niedrige Messfrequenzen einem hohen Realteil der Impedanz.	65
Abbildung 3.13: Beispiel für ein typisches Bode-Diagramm in doppellogarithmischer Auftragung für den Betrag der Impedanz und die Messfrequenz sowie dekadischer Auftragung der Phasenverschiebung.	66
Abbildung 3.14: Schema der verwendeten Wasserdampf-Leitfähigkeitsmesszelle.	68
Abbildung 3.15: Für Pulverschüttungen verwendeter Probenträger mit porösen Edelstahl Elektroden.	72
Abbildung 3.16: Schema des im Probenträgers befindlichen Sandwiches aus Elektroden, Kohlenstoffvliesen	72
Abbildung 3.17: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit einer Tablette beziehungsweise einer kompaktierten Schüttung des KIT-6-Materials mit 30% theoretischen Gehalten an MPMS bei 100 % relativer Feuchte.	73
Abbildung 3.18: Flachprobenträger mit glatten Edelstahl elektroden.	74
Abbildung 3.19: Nomenklatur der Komponenten einer Adsorption.	76
Abbildung 3.20: Rouquerol-Plot [188].	82
Abbildung 3.21: Typische Adsorptionsisothermen nach der IUPAC Klassifizierung [194].	83
Abbildung 3.22: Typische Hystereseformen [194].	84
Abbildung 3.23: Fließschema des für die Wassersorption versendeten Gerätes HYDROSORB-1000 der Firma Quantachrome. Die beiden Zonen konstant gehaltener Temperatur sind farblich hervorgehoben.	90
Abbildung 3.24: Schema einer „magic angle spinning“ Anordnung mit ungefähren Angaben zur Magnetfeldstärke und Rotationsfrequenz [vi].	101
Abbildung 3.25: Röntgenspektrum einer Molybdänröhre, mit bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen freier werdender Bremsstrahlung und der charakteristischen Molybdän-Strahlung (nach [213]).	103
Abbildung 3.26: Mögliche Antwortsignale der Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Probe in einem Elektronenmikroskop (nach [218]).	107
Abbildung 3.27: Schematischer Aufbau eines Elektronenmikroskops in zwei gängigen Modifikationen. Links TEM (Transmissionselektronenmikroskop) und rechts REM (Rasterelektronenmikroskop) (Abbildung modifiziert [218]).	108
Abbildung 4.1.: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von zwei Chargen KIT-6 die mittels Standard-Synthesvorschrift und anschließendem Kalzinieren erhalten wurden.	111
Abbildung 4.2: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von einer Charge KIT-6 die mittels Standard-Synthesvorschrift und anschließender Extraktion hergestellt wurde.	113
Abbildung 4.3: Wasserdampf Adsorptions- und Desorptionsisotherme von nach der Synthese kalziniertem (a) und extrahiertem (b) Standard-KIT-6.	114
Abbildung 4.4: Proreindurchmesser verteilung des Standard-KIT-6 nach Extraktion respektive Kalzination.	115
Abbildung 4.5: Kleinwinkel-XRD-Messung einer repräsentativen mittels Standardsynthese erhaltenen KIT-6-Probe nach Kalzination.	116

Abbildung 4.6: TEM-Aufnahmen einer kalzinierten (a, b, c) und einer extrahierten (d, e, f) KIT-6-Probe, die nach den Standardsynthesebedingungen hergestellt wurde.	117
Abbildung 4.7: Adsorptions- und Desorptionsisotherme von extrahiertem und kalziniertem KIT-6 das mittels der modifizierten Synthese hergestellt wurde.	119
Abbildung 4.8: Porendurchmesserverteilung des modifizierten KIT-6 nach der Extraktion beziehungsweise der Kalzination.	120
Abbildung 4.9: Kleinwinkel-XRD-Messung des modifizierten KIT-6 nach Kalzination oder Extraktion im Vergleich zum kalzinierten Standard-KIT-6.	122
Abbildung 4.10: REM-Aufnahme eines Partikels der Probe KIT-6_P_E. Die Probe wurde für die Messung mit einer dünnen Schicht Gold bedampft.	123
Abbildung 4.11: Zyklische Wasserdampf Adsorptions- und Desorptionsisothermen von extrahiertem KIT-6, das mittels der modifizierten Synthese hergestellt wurde.	124
Abbildung 4.12: Adsorptions- und Desorptionsisotherme des extrahiertem bezüglich der Porenradien modifizierten KIT-6 vor und nach der Wassersorption.	125
Abbildung 4.13: Stickstoff Adsorptions- und Desorptionsisotherme von nach der Synthese extrahiertem und kalziniertem MCM-48.	126
Abbildung 4.14: Wasserdampf Adsorptions- und Desorptionsisotherme von nach der Synthese extrahiertem MCM-48.	127
Abbildung 4.15: Kleinwinkel-XRD-Messung des MCM-48 nach der Extraktion.	130
Abbildung 4.16: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit der mittels Grafting funktionalisierten Standard-KIT-6-Materialien mit unterschiedlichen theoretischen Gehalten Sulfonsäure bei 100 % relativer Feuchte (a) und 50 % relativer Feuchte (b).	134
Abbildung 4.17: Vergleich der temperaturabhängigen Protonenleitfähigkeit des mittels Grafting funktionalisierten Standard-KIT-6, modifizierten KIT-6 und aus der Literatur bekannten MCM-41 mit 5 mmol MPMS pro Gramm Silika und Standard-KIT-6 mit 20 mmol MPMS pro Gramm Silika sowie einer Nafion [®] -Membran bei 100 % relativer Feuchte [70]. # Die Daten für MCM-41 wurden der Literatur entnommen [68].	135
Abbildung 4.18: Adsorptions- und Desorptionsisotherme der mit Sulfonsäure modifizierten KIT-6-Materialien nach vollständiger Aufarbeitung.	139
Abbildung 4.19: Strukturdaten der verschiedenen KIT-6 in Abhängigkeit des bei der Synthese verwendeten Anteils an MPMS.	139
Abbildung 4.20: Kleinwinkel-XRD Messung der mit verschiedenen Anteilen an MPMS synthetisierten KIT-6-Materialien nach der Extraktion.	141
Abbildung 4.21: Schema der theoretischen Situation im inneren der co-kondensierten KIT-6-Poren nach der Oxidation. Der Porendurchmesser und die Kettenlänge befinden sich im korrekten Verhältnis zueinander. Kohlenstoff (blau), Sauerstoff (rot), Wasserstoff (weiß), Schwefel (gelb) (Abbildung nach [66]).	142
Abbildung 4.22: Adsorptions- und Desorptionsisotherme der verschiedenen mittels Co-Kondensation hergestellten MCM-48-Materialien nach vollständiger Aufarbeitung.	143
Abbildung 4.23: Strukturdaten der verschiedenen untersuchten MCM-48 in Abhängigkeit der bei der Synthese verwendeten Menge an MPMS.	144

Abbildung 4.24: Kleinwinkel-XRD-Messung des mit 0 % und 10 % MPMS synthetisierten MCM-48 nach der Extraktion.	145
Abbildung 4.25: REM-Aufnahmen der KIT-6-Probe (links) und der MCM-48-Probe (rechts), die mit jeweils 10 % MPMS hergestellt wurde.	148
Abbildung 4.26: Menge des bei der Wassersorption bei 25 °C aufgenommene Wasserdampfes bei 0,94 p/p ₀ für die verschiedenen untersuchten Silika.	149
Abbildung 4.27: Wasserdampf Adsorptions- und Desorptionsisotherme von mittels Co-Kondensation funktionalisiertem MCM-48 (a) und KIT-6 (b).	150
Abbildung 4.28: Entfaltung des ²⁹ Si-MAS-NMR-Spektrums der Probe KIT-6_10%. Bei dem obersten, als durchgehende Linie dargestellten, Spektrum handelt es sich um das experimentell gemessene Spektrum. Die gestrichelte Linie unterhalb des experimentellen Signals ist die Summe aller angepassten Signale. Die gepunkteten Signalkomponenten sind von oben nach unten die Spezies Q ₄ , Q ₃ , Q ₂ , T ₃ und T ₂ .	152
Abbildung 4.29: ²⁹ Si-MAS-NMR-Spektren der mit verschiedenen Anteilen von MPMS synthetisierten MCM-48.	153
Abbildung 4.30: ²⁹ Si-MAS-NMR-Spektren der mit verschiedenen Anteilen von MPMS synthetisierten KIT-6.	155
Abbildung 4.31: ¹³ C-MAS-NMR-Spektren der Si-MCM-48-Proben synthetisiert mit unterschiedlichen Menge MPMS.	160
Abbildung 4.32: ¹³ C-MAS-NMR-Spektren der KIT-6-Proben synthetisiert mit unterschiedlichen Menge MPMS und des verwendeten Templats P-123.	161
Abbildung 4.33: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit der untersuchten KIT-6-Materialien mit unterschiedlichen theoretischen Gehalten an MPMS bei 100 % relativer Feuchte.	162
Abbildung 4.34: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit der untersuchten MCM-48-Materialien mit unterschiedlichen theoretischen Gehalten an MPMS bei 100 % relativer Feuchte.	163
Abbildung 4.35: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit (a) und Arrhenius-Diagramm (b) der mit unterschiedlichen Gehalten an MPMS mittels Co-Kondensation hergestellten Silika-Materialien bei 100 % relativer Feuchte	165
Abbildung 4.36: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit der Probe KIT-6_10% (a) und MCM-48_10% (b) bei unterschiedlichen relativen Feuchten.	166
Abbildung 4.37: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit der der mit unterschiedlichen Gehalten an MPMS mittels Co-Kondensation hergestellten Silika-Materialien bei 50 % relativer Feuchte	168
Abbildung 4.38: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit der Probe KIT-6_30% bei unterschiedlichen relativen Feuchten.	170
Abbildung 4.39: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit der verschiedenen mittels Co-Kondensation hergestellten Silika-Typen mit dem jeweils höchsten Gehalten an MPMS sowie eine Nafion [®] -Membran bei 100 % relativer Feuchte [70]. *Daten für MCM-41 aus der Arbeit von Sharifi <i>et al.</i> entnommen [233].	171
Abbildung 4.40: Adsorbiertes Volumen (Säulen) der Wassersorption des ersten Zyklus und der Argonsorption sowie mittels Argon-Physisorption bestimmte Oberfläche (Punkte) der verschiedenen untersuchten PIZOFs. a) nicht korrigiert b) um die Poren pro Gramm PIZOF korrigiert	176
Abbildung 4.41: Vergleich der Wasser Adsorptions- und Desorptionsisothermen sowie der Hydrophilie der verschiedenen untersuchten PIZOFs.	178

Abbildung 4.42: Linke Seite: Zyklische Wassersorptionsisothermen von PIZOF-2 (a), PIZOF-22 (b), PIZOF-7 (c) und PIZOF-11 (d). Rechte Seite: Röntgendiffraktogramme der entsprechenden PIZOFs vor und nach der Untersuchung mittels Wassersorption	182
Abbildung 4.43: Zyklische Wassersorptionsisothermen von PIZOF-5 (a) und PIZOF-10 (b). Zwischen den Messungen wurden die Proben für 24 h bei 100 °C ausgegast.	183
Abbildung 4.44: Röntgendiffraktogramme von PIZOF-5 (a) und PIZOF-10 (b) vor und nach der Wassersorption.	184
Abbildung 4.45: Stickstoffsorptionsisotherme von PIZOF-5 (a) und PIZOF-10 (b) vor und nach der Wassersorption.	185
Abbildung 4.46: Protonenleitfähigkeit von PIZOF-10 bei 100 % RH, als Beispiel für die schlechte Protonenleitfähigkeit von PIZOF ohne zusätzliche protonenleitende Gruppen oder alternative Protonenleiter.	187
Abbildung 4.47: Schematische Darstellung des Klick-Reaktion von PIZOF-19 mit Azido-Propyl-Sulfonsäure zur Funktionalisierung von PIZOF-19 mit Sulfonsäure-Gruppen.	189
Abbildung 4.48: Protonenleitfähigkeit von PIZOF-19_SO ₃ H, PIZOF-10 und mit Kupfer beladenem PIZOF-10 bei 100 % RH, als Modellversuch für die Protonenleitfähigkeit von mit Sulfonsäure-Gruppen beladenem und mit Cu-Verunreinigtem PIZOFs.	190
Abbildung 4.49: Röntgendiffraktogramme von PIZOF-7 vor und nach der Beladung mit 50 Gew.% PIL.	191
Abbildung 4.50: Protonenleitfähigkeit der verschiedenen PIZOF/PIL Komposite mit 50 Gew.% TEA-TFA in den Poren der verschiedenen PIZOFs unter wasserfreien Bedingungen.	193
Abbildung 4.51: Abhängigkeit der Protonenleitfähigkeit des PIZOF-2/PIL Komposite von der PIL Beladung.	195
Abbildung 4.52: Messungen zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeiten für die verschiedenen PIZOF/PIL Komposite bei 0 % RH.	196
Abbildung 4.53: Zeit- und Feuchte-abhängigen Leitfähigkeitsmessungen von PIZOF-22 bei 80 °C.	198
Abbildung 4.54: Darstellung der Zeit- und Feuchte-abhängigen Leitfähigkeitsmessungen von PIZOF-22 bei 80 °C bis zu 18 h.	198
Abbildung 4.55: Protonenleitfähigkeit der zwei Metall-Phosphonate ([Zn(HO ₃ PCH ₂) ₂ NH-CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ -NH(CH ₂ PO ₃ H) ₂ (H ₂ O)] – 2 (Zn) und [Mn(HO ₃ PCH ₂) ₂ NH-CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ -NH(CH ₂ PO ₃ H) ₂]-H ₂ O – 3 (Mn)) bei verschiedenen Temperaturen und 90 % bzw. 100 % relativer Feuchte.	201
Abbildung 4.56: Röntgendiffraktogramme der zwei Metall-Phosphonate ([Zn(HO ₃ PCH ₂) ₂ NH-CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ -NH(CH ₂ PO ₃ H) ₂ (H ₂ O)] – 2 (Zn) und [Mn(HO ₃ PCH ₂) ₂ NH-CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ -NH(CH ₂ PO ₃ H) ₂]-H ₂ O – 3 (Mn)) vor und nach den EIS Messungen.	202
Abbildung 4.57: Protonenleitfähigkeit von 2 (Zn) und 3 (Mn) im Vergleich zu Nafion [®] [70] und zwei funktionalisierten Silika-Materialien bei verschiedenen Temperaturen und 100 % relativer Feuchte. Die Werte für SO ₃ H-MCM-41_40%* wurden aus der Literatur übernommen [233]. Bei den Werten für PO ₃ H ₂ -MCM-41_30%# handelt es sich um Ergebnisse aus der Dissertation von Dr. R. Marschall [66].	203

Literaturverzeichnis

- [1] United Nations; World Population Prospects: The 2015 Revision; *UN Department of Economic and Social Affairs: Population Division*, **2015**.
- [2] International Energy Agency, Key World Energy Statistics 2015, *OECD/IEA*, **2015**.
- [3] International Energy Agency, World Energy Outlook 2015: Factsheet, *OECD/IEA* **2015**.
- [4] Core Writing Team, R. K. Pachauri (Eds.) L. A. Meyer (Eds.), 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. *IPCC*, 2015, 151.
- [5] Nationales Innovationsprogramm Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie (NIP), *Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur*, Stand: **2006**; NATIONALER ENTWICKLUNGSPLAN VERSION 3.0, Innovationsprogramm Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie (NIP), *Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur*, Stand: **2011**.
- [6] P. Kurzweil, Brennstoffzellentechnik, 2. überarbeitete und aktualisierte Auflage, *Springer Fachmedien*, Wiesbaden, **2013**.
- [7] J. Lehmann, T. Luschtinetz, Technik im Fokus Wasserstoff und Brennstoffzellen, *Springer-Verlag*, Berlin Heidelberg, **2014**.
- [8] B. Smitha, S. Sridhar, A. A. Khan, *J. Membr. Sci.*, 259, **2005**, 10.
- [9] Q. Li, R. He, J.O. Jensen, N. J. Bjerrum, *Chem. Mater.*, 15, **2003**, 4896.
- [10] J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D.P. Wilkinson, Z.-S. Liu, S. Holdcroft, *J. Power Sources*, 160, **2006**, 872.
- [11] F. Pereira, K. Valle, P. Belleville, A. Morin, S. Lambert, C. Sanchez, *Chem. Mater.*, 20, **2008**, 1710.
- [12] R. Scheffler, A. Huth, G. Hübner, R. Marschall, J. Caro, M. Wark, *CIT*, 79, **2007**, 2035
- [13] J.Z. Sun, L.R. Jordan, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, *Electrochim. Acta*, 46, **2001**, 1703.
- [14] R. Scheffler, A. Huth, G. Hübner, M. Wark. J. Caro, *CIT*, 79, **2007**, 1175.
- [15] C. F. Schönbein, *Philos. Mag. Third Ser.*, 14, **1839**, 43.
- [16] W. Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre, Leipzig **1896**.
- [17] U. Lucia, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 30, 2014, 164.
- [18] J. M. Andújar, F. Segura, *Renew. Sust. Energ. Rev.* , 13, **2009**, 2309.
- [19] W. R. Grove, *Philos. Mag. Third Ser.*, 14, **1839**, 127.
- [20] W. R. Grove, *Philos. Mag. Third Ser.*, 21, **1843**, 417.
- [21] W. Siemens, *Ann. Phys.*, 206, **1867**, 332.
- [22] L. Mond, C. Langer, *Proc. R. Soc. London*, 46, **1889**, 296.
- [23] www.initiative-brennstoffzelle, Stand: Februar **2015**.
- [24] EG&G Technical Services, Inc., Fuel Cell Handbook, 7th Edition, *U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory*, Morgantown, West Virginia, **1998**.
- [25] S. Mekhilefa, R. Saidurb, A. Safari, *Renew. Sust. Energ. Rev.* , 16, **2012**, 981.
- [26] K. Müller, W. Arlt, *Energy Technology*, 1, **2013**, 501

- [27] J. S. Kukuk, Stationäre Brennstoffzellen: Grundlagen, Einsatzmöglichkeiten, Stand der Technik, Perspektiven, *ASUE Arbeitsgemeinschaft für sparsamen und umweltfreundlichen Energieverbrauch e.V.*, **2000**.
- [28] www.fuelcelltoday.com, Stand: August **2015**.
- [29] J. Pander, Toyotas Serienauto mit Brennstoffzelle, *Spiegel Online*, Stand: Juli **2015**.
- [30] W. Eckl-Dorna, Toyota gibt tausende Brennstoffzellen-Patente frei - mit einem Hintergedanken, *Manager Magazin*, Stand: Juni **2015**.
- [31] A. Kirubakaran, S. Jain, R. K. Nema, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 13, **2009**, 2430.
- [32] P. Holtappels, U. Vogt, T. Graule, *Adv. Eng. Mater.*, 7, **2005**, 292.
- [33] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, X. C. Adroher, *Appl. Energ.*, 88, **2011**, 981.
- [34] A. K. Sahu, S. Pitchumani, P. Sridhar, A. K. Shukla, *Bull. Mater. Sci.*, 32, **2009**, 285.
- [35] D. Linden, T. B. Reddy, HANDBOOK OF BATTERIES, 3rd Edition, *McGraw-Hill*, New York, **2002**.
- [36] P. C. H. Mitchell, P. Wolohan, D. Thompsett, S. J. Cooper, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 119, 1997, 223.
- [37] R. Parsons, T. Van der Noot, *J. Electroanal. Chem.*, 257, **1988**, 9.
- [38] F. Barbir, T. Gómez, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 21, **1996**, 891.
- [39] M. W. Ellis, M.R. von Spakovsky, D. J. Nelson, *Proceeding of the IEEE*, 89, **2001**, 1808.
- [40] R. Marschall, M. Sharifi, M. Wark, *CIT*, 83, **2011**, 2177.
- [41] K. D. Kreuer, *Solid State Ionics*, 136, **2000**, 149.
- [42] K. D. Kreuer, *J. Membr. Sci.*, 185, **2001**, 29.
- [43] C. Laberty-Robert, K. Valle', F. Pereira, C. Sancheza, *Chem. Soc. Rev.*, 40, **2011**, 961.
- [44] T. D. Gierke, W. Y. Hsu, A. Eisenberg (Eds.), H. L. Yeager (Eds.), Perfluorinated Ionomer Membranes, ACS Symposium Series No. 180, *American Chemical Society*, Washington, DC, **1982**.
- [45] W. Y. Hsu, T. D. Gierke, *J. Membr. Sci.*, 13, **1983**, 307.
- [46] M. Eikerling, A. A. Kornyshev, U. Stimming, *J. Phys. Chem. B*, 101, **1997**, 10807.
- [47] G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino, A. Peraio, T. Rega, *J. Mater. Chem.*, 5, **1995**, 1809.
- [48] G. Alberti, M. Casciola, *Solid State Ionics*, 97, **1997**, 177.
- [49] W. H. J. Hogarth, J. C. Diniz da Costa, G. Q.(Max) Lu, *J. Power Sources*, 142, **2005**, 223.
- [50] N. Agmon, *Chem. Phys. Lett.*, 244, **1995**, 456.
- [51] P. Colomban, A. Novak, P. Comlomba (Eds.) Proton conductors, *Cambridge University press*, Cambridge, **1992**.
- [52] T. Ogawa, K. Kamiguchi, T. Tamaki, H. Imai, T. Yamaguchi, *Anal. Chem.*, **2014**, 86, 9362.
- [53] M. E. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, *J. Phys. Chem.*, 99, **1995**, 5749.

- [54] M. E. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, 103, **1995**, 150.
- [55] D. Marx, M. E. Tuckerman, M. Parrinello, *Nature*, 397, **1999**, 601.
- [56] M. E. Tuckerman, D. Marx, M. Parrinello, *Nature*, 417, **2002**, 925.
- [57] A. Sacca, A. Carbone, E. Passalacqua, A. D. Epifonia, S. Licoccia, E. Traversa, E. Sala, F. Traini, R. Ornelas, *J. Power Sources*, 115, **2005**, 16.
- [58] A.K. Sahu, G. Selvarani, S. Pitchumani, P. Sridhar, A.K. Shukla, *J. Electrochem. Soc.*, 154, **2007**, B123.
- [59] M.T. Colomer, F. Rubio, J.R. Jurado, *J. Power Sources.*, 167, **2007**, 53.
- [60] S. Mikhailenko, D. Desplantier-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 52, **2002**, 29.
- [61] J.C. McKeen, Y.S. Yan, M.E. Davis, *Chem. Mater.*, 20, **2008**, 5122.
- [62] J.C. McKeen, M.E. Davis, *J. Phys. Chem. C*, 113, **2009**, 9870.
- [63] R. Marschall, I. Bannat, A. Feldhoff, L.Z. Wang, G.Q. Lu, M. Wark, *Small*, 5, **2009**, 854.
- [64] T. Sancho, J. Soler, M.P. Pina, *J. Power Sources.*, 169, **2007**, 92.
- [65] R. Marschall, M. Sharifi, and M. Wark, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2009**, 123, 21.
- [66] R. Marschall, Dissertation: New solid proton conductors: Functionalized mesoporous SiO₂ materials for application in high temperature PEM fuel cell membranes, Hannover, **2008**.
- [67] R. He, Q. Li, G. Xiao, and N.J. Bjerrum, *J. Membr. Sci.*, 226, **2003**, 169.
- [68] R. Marschall, I. Bannat, J. Caro, M. Wark, *Microp. Mesop. Mater.*, 99, **2007**, 190.
- [69] M. Sharifi, J. Schneider, M. Wark, *Microp. Mesop. Mater.*, 151, **2012**, 506.
- [70] R. Marschall, J. Rathouský, M. Wark, *Chem. Mater.*, 19, 2007, 6401.
- [71] M. Schuster, T. Rager, A. Noda, K. D. Kreuer, J. Maier, *Fuel Cells*, 5, **2005**, 355.
- [72] R. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, U. Landau, J. Wainright, D. Weng, K. Lux, M. Litt, C.A. Rogers, *J. Electrochem. Soc.*, 141, **1994**, L46.
- [73] S. Bose, T. Kuila, X.L.N. Thi, N.H. Kim, K.T. Lau, J.H. Lee, *Prog. Polym. Sci.*, 36, **2011**, 813.
- [74] J. Zeng, B.B. He, K. Lamb, R. De Marco, P.K. Shen, S.P. Jiang, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 5, **2013**, 11240.
- [75] R. Sood, C. Iojoiu, E. Espuche, F. Gouanve, G. Gebel, H. Mendil-Jakani, S. Lyonnard, J. Jestin, *J. Phys. Chem. C*, 116, **2012**, 24413.
- [76] D. Langevin, Q.T. Nguyen, S. Marais, S. Karademir, J.Y. Sanchez, C. Iojoiu, M. Martinez, R. Mercier, P. Judeinstein, C. Chappéy, *J. Phys. Chem. C*, 117, **2013**, 15552.
- [77] B. H. Davis, K. S. W. Sing, F. Schüth (Eds.), K. S. W. Sing (Eds.), J. Weitkamp (Eds.), Historical Aspects, Handbook of Porous Solids Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [78] T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherrer, J. C. Vartuli, O. M. Yaghi, *Chem. Mater.*, 11, **1999**, 2633.
- [79] F. Schüth, *Chem. Mater.*, 13, **2001**, 3184.
- [80] M. Hartmann, *Chem. Mater.*, 17, **2005**, 4577.

- [81] A. Stein, B. H. Melde, R. C. Schroden, *Adv. Mater.*, 12, **2000**, 1403.
- [82] A. Corma, *Chem Rev.*, 95, **1995**, 559.
- [83] G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *J. Chem. Rev.*, 102, **2002**, 4093.
- [84] International Union of Pure and Applied Chemistry, www.iupac.org, Stand: April **2015**.
- [85] P. Behrens, *Adv. Mater.*, 5, **1993**, 127.
- [86] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 57, **1985**, 603.
- [87] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications, *Academic Press*, London, **1999**.
- [88] L. Puppe, *ChiuZ.*, 20, **1986**, 117.
- [89] I. Braun, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, W. Lautenschlager, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 23, **1998**, 79.
- [90] M. Park, S. Komarneni, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 20, **1998**, 39.
- [91] M. Ganschow, G. Schulz-Ekloff, M. Wark, M. Wendschuh-Josties, D. Wöhrle, *J. Mater. Chem.*, 11, **2001**, 1823.
- [92] S. H. Jung, J.-S. Chang, J. S. Hwang, S.-E. Park, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 64, **2003**, 33.
- [93] IZA Structure commission's web pages (<http://www.iza-structure.org/>) Stand: Juli **2015**.
- [94] D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use, *Wiley and Sons, Inc.*, New York, **1974**.
- [95] J. Cejka (Eds), H. van Bekkum (Eds), A. Corma (Eds), F. Schuth (Eds), Introduction to Zeolite Science and Practice, 3rd Edition., *Elsevier Studies in Surface Science and Catalysis*, 168, Amsterdam, **2007**.
- [96] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 359, **1992**, 710.
- [97] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmidt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114, **1992**, 10843.
- [98] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed*, 45, 2006, 3216.
- [99] C. J. Brinker, G. W. Scherrer, Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, 1st Edition, *Academic Press Limited*, London, **1990**.
- [100] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, 267, **1995**, 865.
- [101] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, 269, **1995**, 1242.
- [102] R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, C. H. Shin, *J. Phys. Chem.*, 100, **1996**, 17781.
- [103] Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, , G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 6, **1994**, 1176.
- [104] D. Y. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 279, **1998**, 548.
- [105] Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, *Science*, 268, **1995**, 1324.
- [106] F. Kleitz, Sh. Hei Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.*, **2003**, 2136.

- [107] F. Kleitz, D. N. Liu, G. M. Anilkumar, I. S. Park, L. A. Solovyov, A. N. Shmakov, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B*, 107, **2003**, 14296.
- [108] S. D. Shen, Y. Q. Li, Z. D. Zhang, J. Fan, B. Tu, W. Z. Zhou, D. Y. Zhao, *Chem. Commun.*, **2002**, 2212.
- [109] X. Y. Liu, B. Z. Tian, C. Z. Yu, F. Gao, S. H. Xie, B. Tu, R. C. Che, L. M. Peng, D. Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, **2002**, 3876.
- [110] A. E. Garcia-Bennett, K. Miyasaka, O. Terasaki, S. N. Che, *Chem. Mater.*, 16, **2004**, 3597.
- [111] D. Y. Zhao, Q. S. Huo, J. L. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, **1998**, 6024.
- [112] T.-W. Kim, F. Kleitz, B. Paul, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, **2005**, 7601.
- [113] J. Haldar, V. K. Aswal, P. S. Goyal, S. Bhattacharya, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 30, **2001**, 1228.
- [114] B. Fabry, *ChiuZ.*, 25, **1991**, 214.
- [115] F. M. Menger, J. S. Kneiper, *Angew. Chem.*, 112, **2000**, 1980.
- [116] H. Rehage, *ChiuZ.*, 39, **2005**, 36.
- [117] M. S. Bakshi, A. Kaura, R. K. Mahajan, *Colloids Surf. A*, 262, **2005**, 168.
- [118] S. Bagshaw, E. Prouzet, T. Pinnavaia, *Science*, 269, **1995**, 1242.
- [119] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals*, Vol.3, *Wiley-VCH*, Weinheim, **1998**.
- [120] C. Tanford, *J. Phys. Chem.*, 76, **1972**, 88.
- [121] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mater.*, 11, **1999**, 579.
- [122] F. Schüth, *Chem. Mater.*, 13, **2001**, 3184.
- [123] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature*, 378, **1995**, 366.
- [124] C.-Y. Chen, S. L. Burkett, H.-X. Li, M. E. Davies, *Microporous Mater.*, 2, **1993**, 27.
- [125] A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Beiser, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glenka, J. Nicol, D. Margolese, D. Stucky, B. F. Chmelka, *Science*, 267, **1995**, 1138.
- [126] A. Firouzi, F. Atef, A. G. Oertli, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, **1997**, 3596.
- [127] 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*, 368, **1994**, 317.
- [128] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 6, **1994**, 1176.
- [129] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, 269, **1995**, 1242.
- [130] S. Ruthstein, J. Schmidt, E. Kesselman, R. Popovitz-Biro, L. Omer, V. Frydman, Y. Talmon, D. Goldfarb, *Chem. Mater.*, 20, **2008**, 2779.
- [131] N. Hüsing, G. Kickelbick (Eds.), *Hybrid Materials*, *Wiley-VCH*, Weinheim, **2007**.
- [132] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, 402, **1999**, 276.
- [133] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, 423, **2003**, 705.
- [134] S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, 32, **2003**, 276.

- [135] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 341, **2013**, 6149.
- [136] H.-C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, **112**, 2012, 673.
- [137] M. Eddaoudi, J. Kim, R. Nathaniel, D. Vodak, J. Wächter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 295, **2002**, 469.
- [138] Z. Wang, S. M. Cohen, *Chem Soc. Rev.*, 38, **2009**, 1315.
- [139] L. J. Murray, M. Dincă, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.*, 38, **2009**, 1294.
- [140] K. Sumida, D. Stuck, L. Mino, J.-D. Chai, E. D. Bloch, E. vZavorotynska, L. J. Murray, M. Dincă, S. Chavan, S. Bordiga, M. Head-Gordon, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, **2013**, 1083.
- [141] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 300, **2003**, 1127.
- [142] J.-R. Li, R. J. Kupplera, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 38, **2009**, 1477.
- [143] B. Zheng, J. Bai, J. Duan, L. Wojtas, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, **2010**, 748.
- [144] J. Lee, O. K. Faraha, J. Roberts, K. A. Scheidet, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, 38, **2009**, 1450
- [145] P. Ramaswamy, N. E. Wong, G. K. H. Shimizu, *Chem. Soc. Rev.*, 43, **2014**, 5913.
- [146] Yoon, K. Suh, S. Natarajan, K. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 52, **2013**, 2688.
- [147] D. Umeyama, S. Horike, M. Inukai, Y. Hijikata, S. Kitagawa, *Angew. Chem.*, 123, **2011**, 11910.
- [148] H. Kitagawa, *Nature Chemistry*, 1, **2009**, 689.
- [149] M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, **2009**, 9906.
- [150] S. Bureekaew, S. Horike, M. Higuchi, M. Mizuno, T. Kawamura, D. Tanaka, N. Yanai, S. Kitagawa, *Nat. Mater.*, 8, **2009**, 831.
- [151] M. T. Wharmby, J. P. S. Mowat, S. P. Thompson, P. A. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, **2011**, 1266.
- [152] M. T. Wharmby, G. M. Pearce, J. P. Mowat, J. M. Gri_n, S. E. Ashbrook, P. A. Wright, L.-H. Schilling, A. Lieb, N. Stock, S. Chavan, S. Bordiga, E. Garcia, G. D. Pirngruber, M. Vreeke, L. Gora, *Microp. Mesop. Mater.*, 157, **2012**, 3.
- [153] Y. Ji, X. Ma, X. Wu, N. Wang, Q. Wang, X. Zhou, *Catal. Lett.*, 118, 2007, 187.
- [154] M. J. Beier, W. Kleist, M. T. Wharmby, R. Kissner, B. Kimmerle, P. A. Wright, J.-D. Grunwaldt, A. Baiker, *Chem. Eur. J.*, 18, **2012**, 887.
- [155] A. Clearfield, *Progress in Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc.*, 47, **2007**, 371.
- [156] M. Feyand, C. F. Seidler, C. Deiter, A. Rothkirch, A. Lieb, M. Wark, N. Stock, *Dalton Trans.*, 42, **2013**, 8761.
- [157] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. Eur. J.*, 17, **2011**, 6643.
- [158] A. Schaate, P. Roy, T. Preuße, S. J. Lohmeier, A. Godt, P. Behrens, *Chem. Eur. J.*, 17, **2011**, 9320.
- [159] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, **2008**, 13850.

- [160] L. Valenzano, B. Civalieri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud, C. Lamberti, *Chem. Mater.*, **23**, **2011**, 1700.
- [161] J. B. DeCoste, G. W. Peterson, H. Jasuja, T. G. Glover, Y.-g. Huang, K. S. Walton, *J. Mater. Chem. A*, **1**, **2013**, 5642
- [162] P. Roy, A. Schaate, P. Behrens, A. Godt, *Chem. Eur. J.*, **18**, **2012**, 6979
- [163] J. Lippke, Masterarbeit: Synthese und Charakterisierung von Zr-basierten porösen Koordinationspolymeren, Hannover, **2011**.
- [164] J. Lippke, Dissertation: Poröse Koordinationspolymere mit immobilisierten Flüssigkeiten, Hannover, In Arbeit
- [165] H. Kitagawa, Y. Nagao, M. Fujishima, R. Ikeda, S. Kanda, *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, **2003**, 346.
- [166] T. Yamada, M. Sadakiyo, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, **2009**, 3144.
- [167] S. Ohkoshi, K. Nakagawa, K. Tomono, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, H. Tokoro, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, **2010**, 6620.
- [168] J. M. Taylor, K. W. Dawson, G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, **2013**, 1193.
- [169] D. N. Dybtsev, V. G. Ponomareva, S. B. Aliev, A. P. Chupakhin, M. R. Gallyamov, N. K. Moroz, B. A. Kolesov, K. A. Kovalenko, E. S. Shutova, V. P. Fedin, *ACS Appl. Mater. Interf.*, **6**, **2014**, 5161.
- [170] S. Bureekaew, S. Horike, M. Higuchi, M. Mizuno, T. Kawamura, D. Tanaka, N. Yanai, S. Kitagawa, *Nat. Mater.*, **8**, **2009**, 831.
- [171] T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chem. Rev.*, **108**, **2008**, 207.
- [172] T. L. Greaves, A. Weerawardena, C. Fong, I. Krodkiewska, C. J. Drummond, *J. Phys. Chem. B*, **110**, **2006**, 22479.
- [173] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.*, **112**, **2000**, 3926.
- [174] B. Kirchner, *Ionic Liquids*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2009**.
- [175] A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.*, **49**, **2010**, 1872.
- [176] M. Martinez, Y. Molmeretb, L. Cointeaux, C. Iojoiu, J.-C. Leprêtre, N. El Kissi, P. Judeinstein, J.-Y. Sanchez, *J. Power Sources*, **195**, **2010**, 5829.
- [177] D. Langevin, Q. T. Nguyen, S. Marais, S. Karademir, J.-Y. Sanchez, C. Iojoiu, M. Martinez, R. Mercier, P. Judeinstein, C. Chappéy, *J. Phys. Chem. C*, **117**, **2013**, 15552.
- [178] F. Kleitz, F. Bérubé, C.-M. Yang, M. Thommes, *the 40th Anniversary of International Zeolite Conference*, **2007**, 1843.
- [179] M. Bandyopadhyay, Dissertation: Synthesis of mesoporous MCM-48 with nanodispersed metal and metal oxide particles inside the pore system, Bochum, **2004**.
- [180] F. Kremer, A. Schönhals (Eds.), *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2003**.
- [181] J. Grehn, J. Krause (Eds.), *Metzler Physik*, 3rd Edition, Schrodell Verlag, Hannover, **1998**.
- [182] E. Barsoukov, J. R. MacDonald (Eds.), *Impedance spectroscopy*, 2nd Edition, Wiley&Sons, Hoboken, New Jersey, **2005**.

- [183] X.-Z. Yuan, C. Song, Ha. Wang, J. Zhang, Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells, Fundamentals and Applications, *Springer-Verlag*, London, **2010**.
- [184] G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Bauer, *J. Membr. Sci.*, 185, 2001, 73.
- [185] NIST Stoffdatenbank, Stand: Februar **2015**.
- [186] M. Thommes, *CIT*, 82, **2010**, 1060.
- [187] Quantachrome Instruments, NovaWin/NovaWin-CFR GAS SORPTION SYSTEM OPERATING MANUAL, Versions 11.01 and 11.02, **2008-2012**.
- [188] ISO 9277 Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption using the BET method
- [189] A. J. Lecloux, Vortrag: Auswertung Sorptionsmessungen: Texture of Catalysts. in: Catalysis – Science and Technology, Vol. 2, *Akademie-Verlag*, Berlin, **1983**, 171.
- [190] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, **1938**, 309.
- [191] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, **1951**, 373.
- [192] D. H. Everett, G. D. Parfitt, K. S. W. Sing, R. Wilson, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 24, **1974**, 199.
- [193] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Pure & Applied Chemistry*, 66, **1994**, 1739.
- [194] DIN66134 Bestimmung der Porengrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche mesoporöser Feststoffe durch Stickstoffsorption.
- [195] Quantachrome Instruments, HydroWin Ver. 5.0, Operation Manual, **2007**.
- [196] J. H. De Boer, B. C. Lippens, B. G. Lippens, J. C. P. Broekhoff, A. van den Heuvel, Th. V. Osinga, *J. Colloid Interface Sci.*, 21, **1966**, 405.
- [197] A. D. D'Amico, ASAP 2020: Theory of Operation, *Micromeritics Instrument Corp.*, **2012**.
- [198] M. Thommes, J. Cejka (Eds.), H. van Bekkum (Eds.), A. Corma (Eds.), F. Schüth (Eds.), Textural Characterization of Zeolites and Ordered Mesoporous Materials by Physical Adsorption, Introduction to Zeolite Science and Practice, 3rd revised Edition, Stud. Surf. Sci. Catal. 168, Amsterdam, *Elsevier*, **2007**.
- [199] C. E. Mortimer, U. Müller, Chemie, Das Basiswissen der Chemie, 8. Überarbeitete Auflage, *Thieme Verlag*, Stuttgart, **2003**.
- [200] Quantachrome Instruments, Powder Tech Note, 52, **2011**.
- [201] J. E. ten Elshof, C. R. Abadal, J. Sekulic, S. R. Chowdhury, D. H. A. Blank, *Microporous Mesoporous Mater.*, 65, **2003**, 197.
- [202] J. Adolphs, Vortrag: Thermodynamics of water vapour sorption, *Porotec GmbH, Hofheim, DZT 27*, **2015**.
- [203] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 7. Überarbeitete Auflage, *Thieme Verlag*, Stuttgart, New York, **2005**.
- [204] H. Günther, NMR-Spektroskopie, 3. Überarbeitete Auflage, *Thieme Verlag*, Stuttgart, New York, **1992**.
- [205] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, *Thieme Verlag*, Stuttgart, New York **1984**.

- [206] H. Fribolin, Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie, 4. Überarbeitete Auflage, *Wiley-VCH*, Weinheim, **2006**.
- [207] D. D. Laws, H.-M. L. Bitter, A. Jerschow, *Angew. Chem.*, *114*, **2002**, 3224.
- [208] D. Freude and J. Haase, www.quad-nmr.de, Stand: April **2015**.
- [209] D. Freude, J. Kärger: NMR techniques in F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp (Ed.): Handbook of Porous Solids, vol. 1, *Wiley-VCH*, Weinheim, **2002**.
- [210] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. De Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.*, *73*, **2001**, 1795.
- [211] B. M. Fung, A. K. Khitrin, K. Ermolaev, *J. Magn. Reson.*, *142*, **2000**, 97.
- [212] W. Massa, Kristallstrukturbestimmung, 5. Überarbeitete Auflage, *Teubner Studienbücher*, Wiesbaden, **2007**.
- [213] M. Ernrich, D. Opper, XRD for the analyst: Getting acquainted with the principles, *PANalytical GmbH*, Kassel, **2011**.
- [214] W. S. Sheldrick, Skript: Methoden der Strukturanalyse II Beugungsmethoden, Ruhr-Universität Bochum, **WS 2007/2008**.
- [215] W. S. Sheldrick, Skript: Methoden der Analytischen Atomspektroskopie und Chromatographie, Ruhr-Universität Bochum, **WS 2006/2007**.
- [216] P. W. Atkins, Physikalische Chemie, 2nd Edition, *Wiley-VCH*, Weinheim, **1999**.
- [217] B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann, H. Gies, *Microporous Mater.*, *6*, **1996**, 375.
- [218] J.W. Niemantsverdriet, Spectroscopy in Catalysis, third completely revised and enlarged edition, *Wiley-VCH*, Weinheim, **2007**.
- [219] S. Pennycook, P. Nellist, Scanning Transmission Electron Microscopy, Volume 12, *Springer Verlag*, New York, **2011**.
- [220] C. Pirez, J.-M. Caderon, J.-P. Dacquin, A. F. Lee, K. Wilson, *ACS Catal.*, *2*, **2012**, 1607.
- [221] R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, *117*, **1998**, 151.
- [222] R. Purushothaman, M. Palanichamy, I. M. Bilal, *J. Appl. Polym. Sci.*, *131*, **2014**, 40508
- [223] L. Y. Chen, S. Jaenike, G. K. Chuah, *Microporous Mater.*, *12*, **1997**, 323.
- [224] K. A. Koyano, T. Tatsumi, Y. Tanaka, S. Nakata, *Chem. Lett.*, **1997**, 469.
- [225] R. A. Mayanovic, H. Yan, A. D. Brandt, Z. Wang, M. Mandal, K. Landskron, W. A. Bassett, *Micropor. Mesopor. Mater.*, *195*, **2014**, 161.
- [226] R. Marschall, P. Tölle, W. L. Cavalcanti, L. Wilhelm, C. Köhler, T. Frauenheim, M. Wark, *J. Phys. Chem. C.*, *113*, **2009**, 19218.
- [227] K. Schumacher, P. I. Ravikovitch, A. D. Chesne, A. V. Neimark, K. K. Unger, *Langmuir*, *16*, **2000**, 4648.
- [228] P. Taba, *Makara Sains*, *12*, **2008**, 120.
- [229] P. Van Der Voort, E.F. Vansant, T. J. Pinnavaia (Eds.), Abdel Sayari (Eds.), M. Jaroniec (Eds.), Nanoporous Materials II, *Stud. Surf. Sci. Catal.* *129*, Amsterdam, *Elsevier*, **2000**.
- [230] M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, J. M. Kim, *Chem. Mater.*, *11*, **1999**, 2568.
- [231] R. Marschall, P. Toelle, W. L. Cavalcanti, M. Wilhelm, C. Koehler, T. Frauenheim, M. Wark, *J. Phys. Chem. C*, *113*, **2009**, 19218.

- [232] M. Sharifi, R. Marschall, M. Wilhelm, D. Wallacher, M. Wark, *Langmuir*, **27**, **2011**, 5516.
- [233] M. Sharifi, M. Wark, D. Freude, J. Haase, *Microp. Mesop. Mater.*, **156**, 2012, 80.
- [234] M. Sharifi, D. Wallacher, M. Wark, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **3**, **2012**, 428.
- [235] R. Joseph, S.M. Zhang, W.T. Ford, *Macromolecules*, **29**, **1996**, 1305.
- [236] X. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, K. M. Kemner, *Science*, **276**, **1997**, 923.
- [237] Q. H. Yang, M. P. Kapoor, N. Shirokura, M. Ohashi, S. Inagaki, J. N. Kondo, K. Domen, *J. Mater. Chem.*, **15**, **2005**, 666.
- [238] B. K. Lavine, W. T. Cooper III, Y. He, S. Hendayana, J. H. Han, J. Tetreault, *J. Colloid Interface Sci.*, **165**, **1994**, 497.
- [239] S. Ma, A. Kuse, Z. Siroma, K. Yasuda, Measuring conductivity of proton conductive membranes in the direction of thickness, *Espec Technology Report*, **20**, **2005**, 12.
- [240] K. D. Kreuer, M. Schuster, B. Obliers, O. Diat, U. Traub, A. Fuchs, U. Klock, S. J. Paddison, J. Maier, *J. Power Sources*, **178**, **2008**, 499.
- [241] M Alvaro, A Corma, D Das, V Fornés, H García, *J. Catal.*, **231**, **2005**, 48.
- [242] R. S. Pillai, S. A. Peter, R. V. Jasra, *Microporous Mesoporous Mater.*, **113**, **2008**, 268.
- [243] N. B. Graham, M. Zulfiqar, N. E. Nwachuku, A. Rashi, *Polymer*, **30**, **1989**, 528.
- [244] N. B. Graham, M. Zulfiqar, N. E. Nwachuku, A. Rashi, *Polymer*, **31**, **1990**, 909.
- [245] J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne, D. Farrusseng, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, **2014**, 5594.
- [246] W. Reschetilowski, Einführung in die Heterogene Katalyse, *Springer Verlag*, Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [247] R. L. C. Wang, H. J. Kreuzer, M. Grunze, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, **2000**, 3613.
- [248] J. Israelachvili, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **94**, **1997**, 8379.
- [249] B. Hammouda, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **44**, **2006**, 3295
- [250] L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells*, **2001**, **1**, 5.
- [251] M. N. T. A. Zawodzinsky, L. O. Sillerud, S. Gottesfeld, *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**, 6040.

Anhang A

Zusätzliche Informationen zu nicht funktionalisierten Silika-Materialien

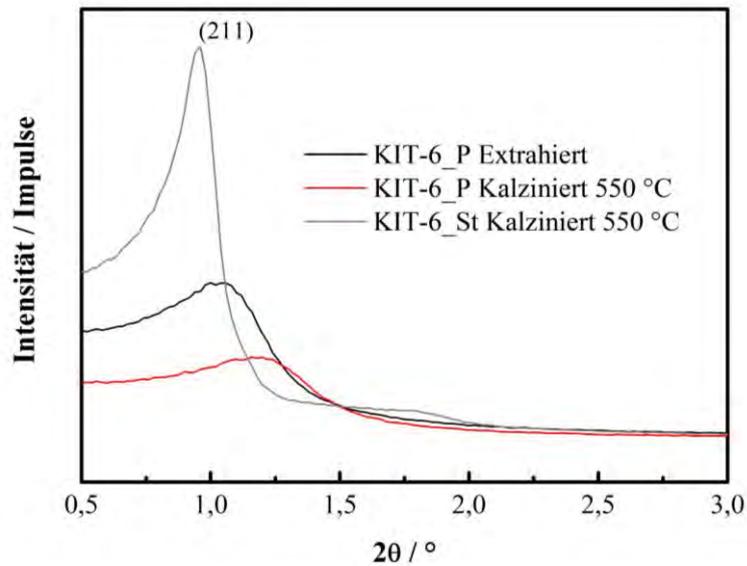


Abbildung A1: Nicht normierte Kleinwinkel-XRD-Messung des modifizierten KIT-6 nach Kalzination oder Extraktion im Vergleich zum kalzinierten Standard-KIT-6.

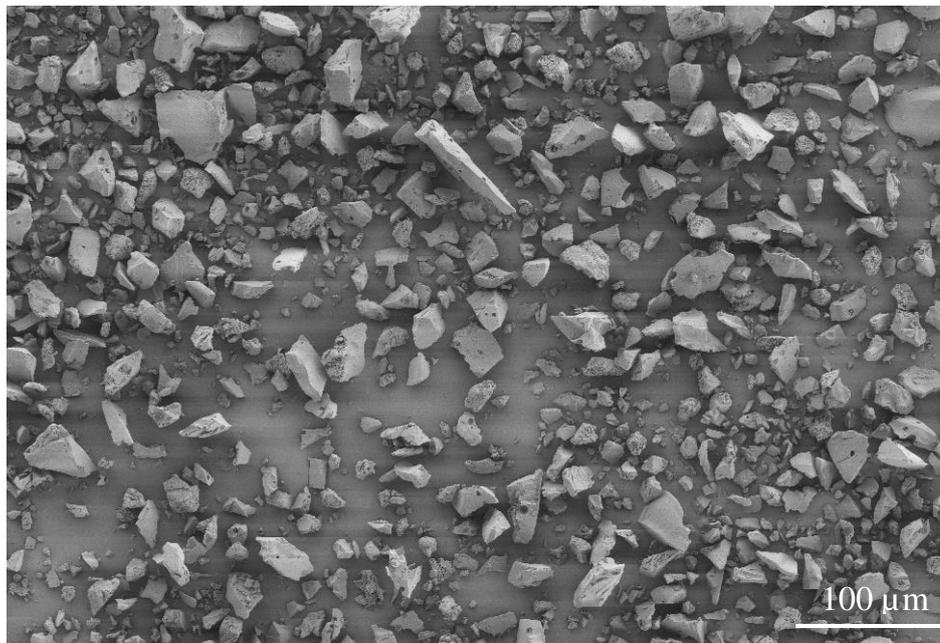


Abbildung A2: REM-Übersichtsaufnahme der Probe KIT-6_P_E. Die Probe wurde für die Messung mit Gold bedampft.

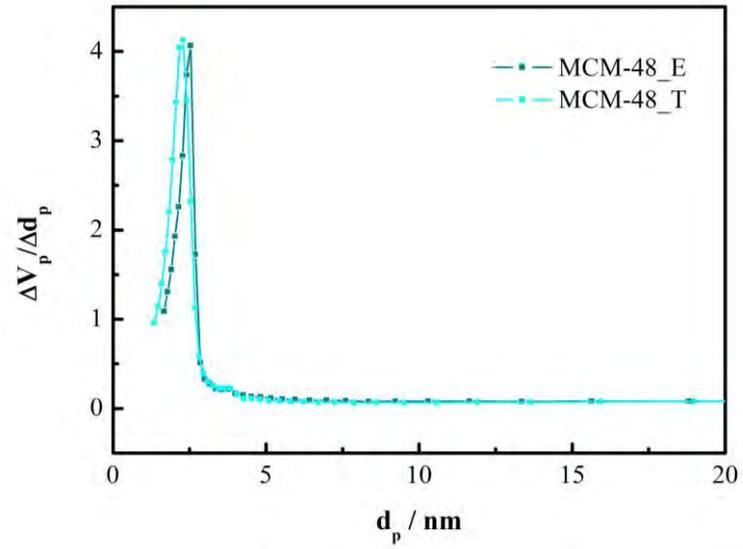


Abbildung A3: Porendurchmesserverteilung des Standard-MCM-48 nach der Extraktion beziehungsweise der Kalzination.

Anhang B

Zusätzliche Informationen zu per Grafting funktionalisierten Silika-Materialien

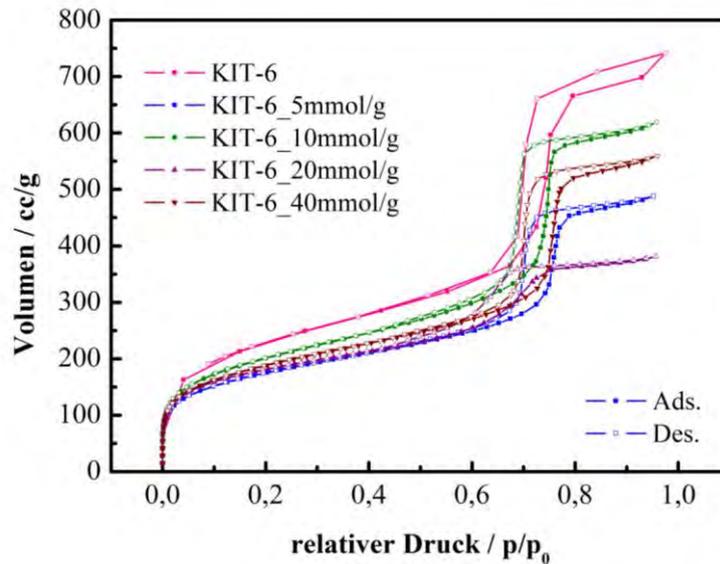


Abbildung B1: Adsorptions- und Desorptionsisotherme des nicht funktionalisierten Standard-KIT-6 und der mittels Grafting funktionalisierten Standard-KIT-6-Materialien mit unterschiedlichen theoretischen Gehalten Sulfonsäure.

Anhang C

Zusätzliche Informationen zu per Co-Kondensation funktionalisierten Silika-Materialien

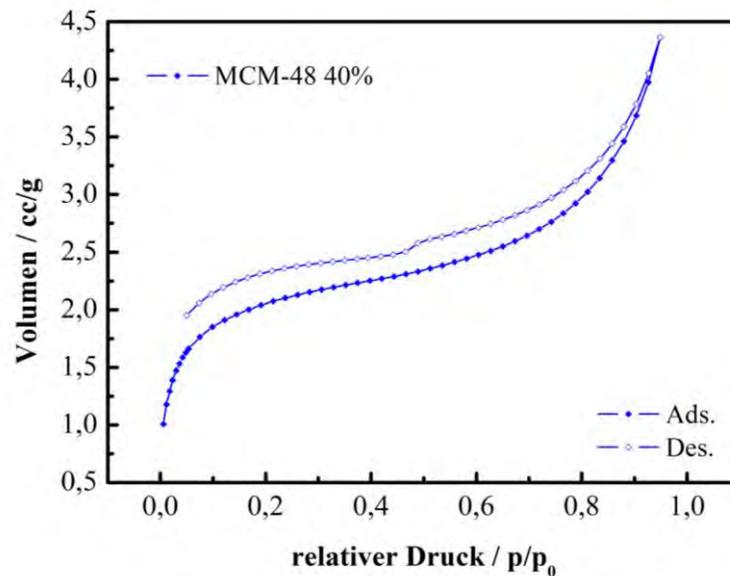


Abbildung C1: Adsorptions- und Desorptionsisotherme des mittels Co-Kondensation hergestellten MCM-48-Materials mit 40 % MPMS nach vollständiger Aufarbeitung.

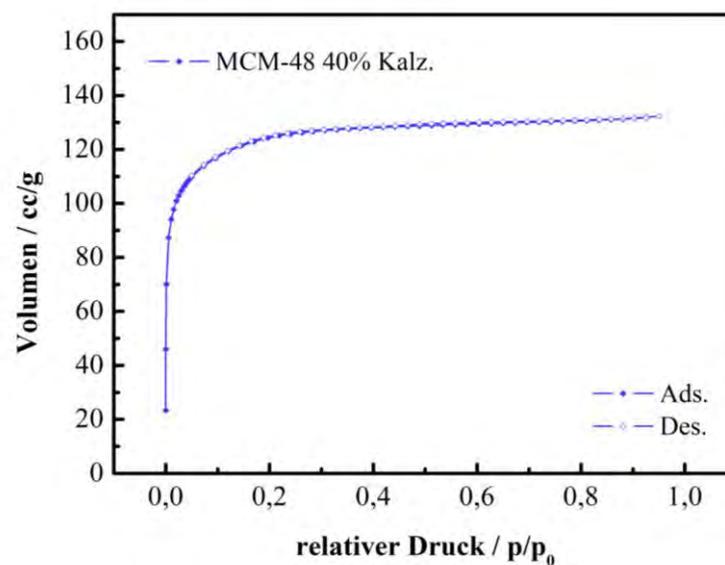


Abbildung C2: Adsorptions- und Desorptionsisotherme des mittels Co-Kondensation hergestellten MCM-48-Materials mit 40 % MPMS nach vollständiger Aufarbeitung und Kalzinaiton bei 550 °C.

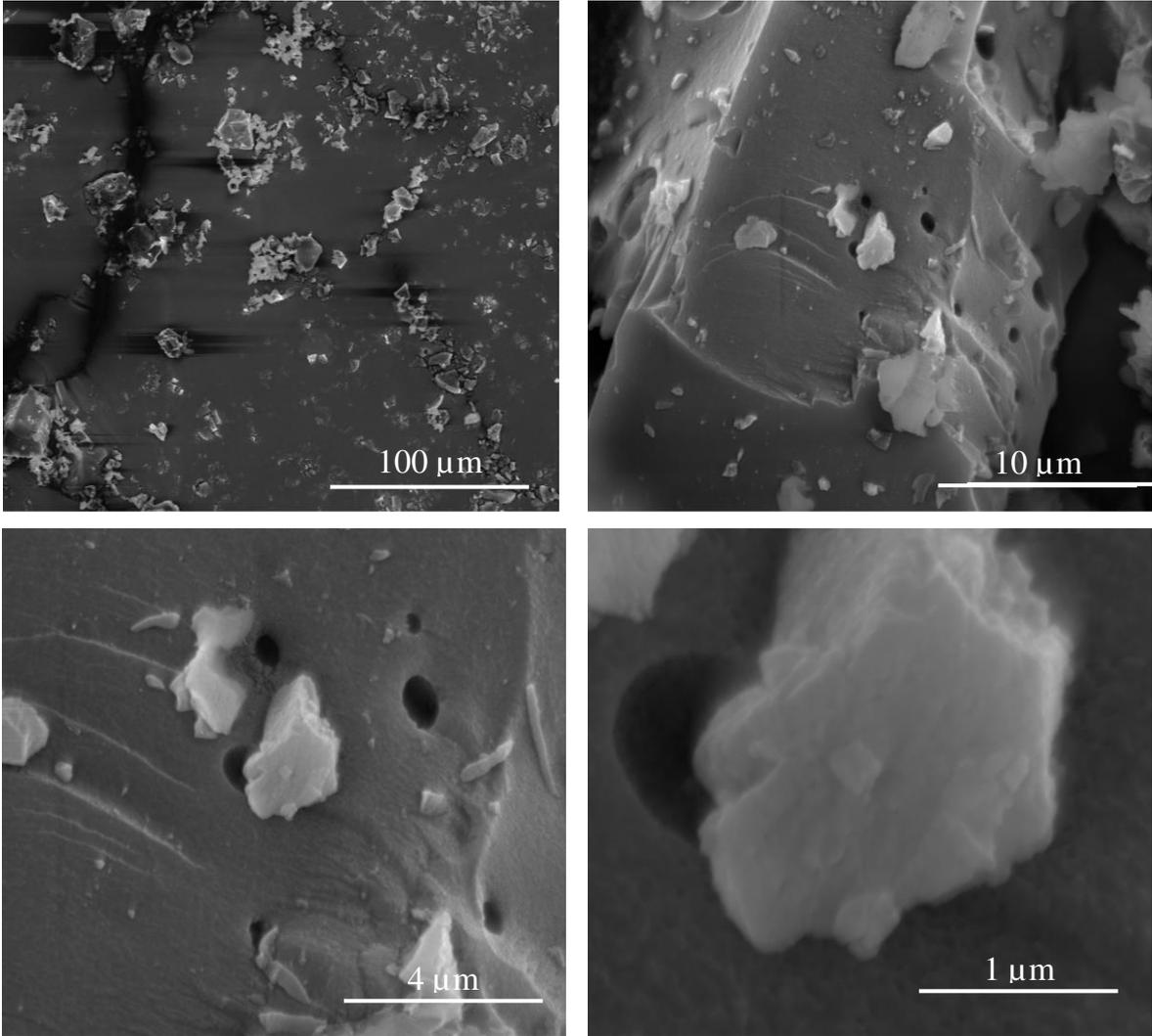


Abbildung C3: REM-Aufnahmen der Probe KIT-6_20%.

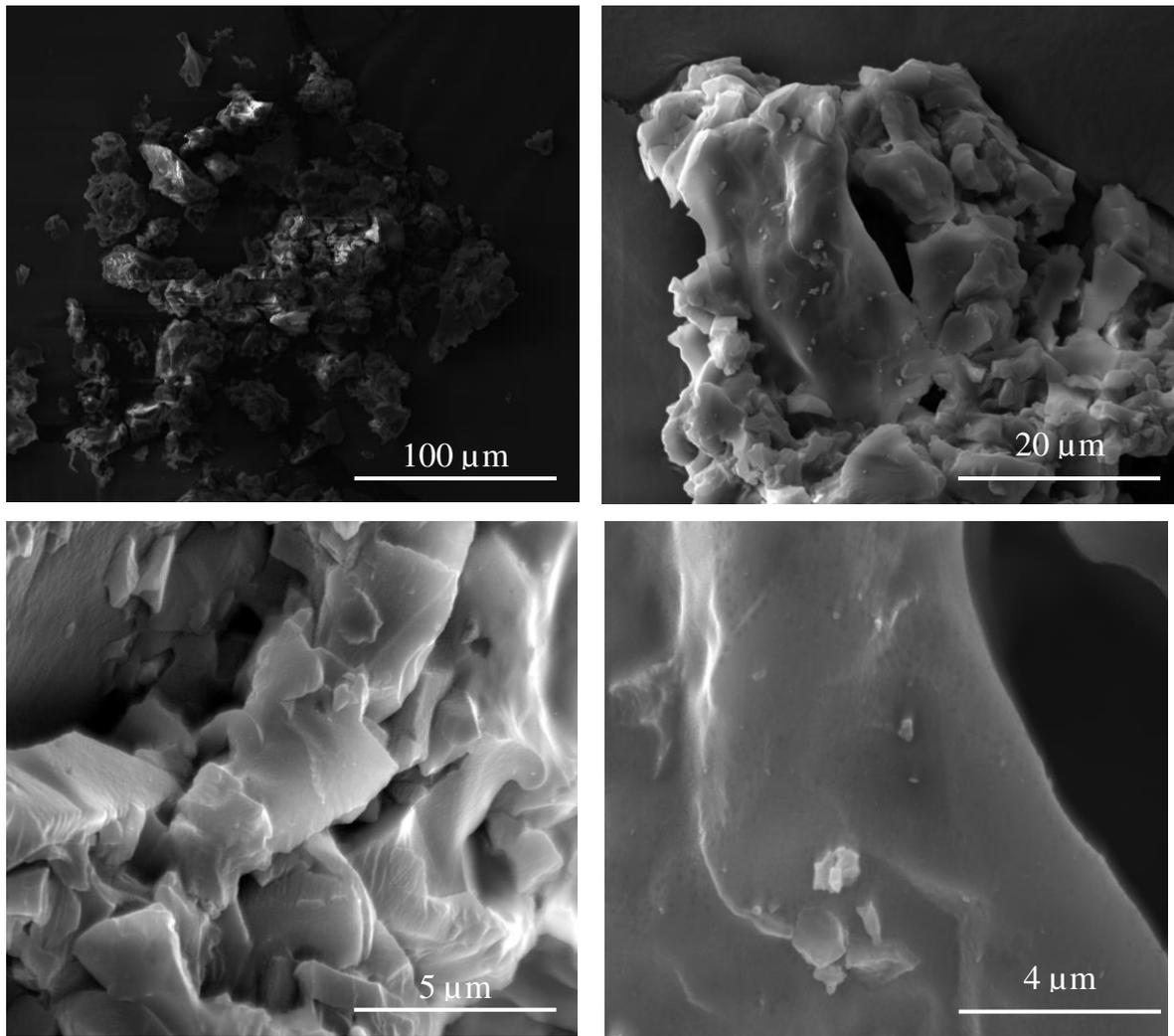


Abbildung C4: REM-Aufnahmen der Probe KIT-6_30%.

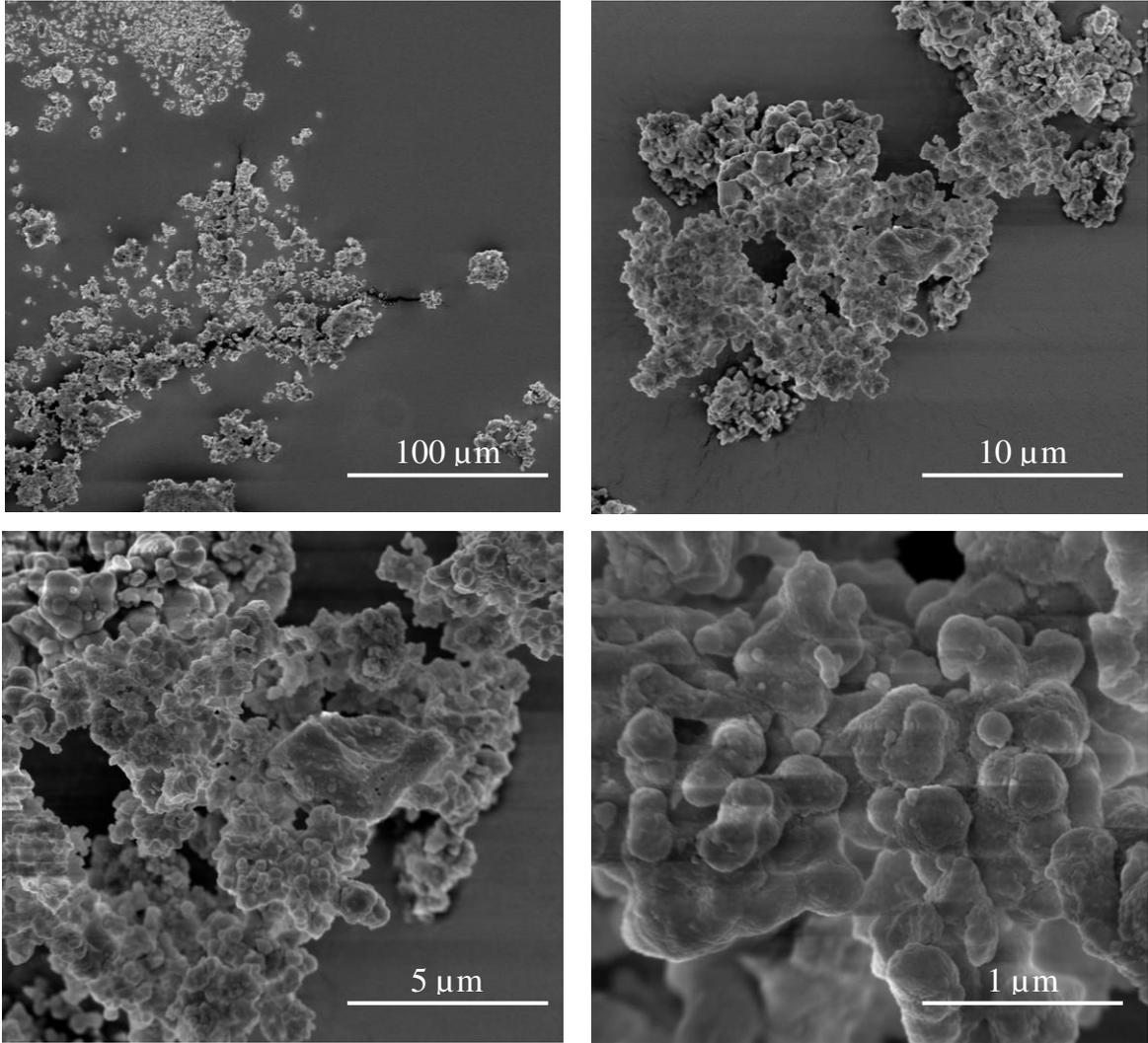


Abbildung C5: REM-Aufnahmen der Probe MCM-48_20%.

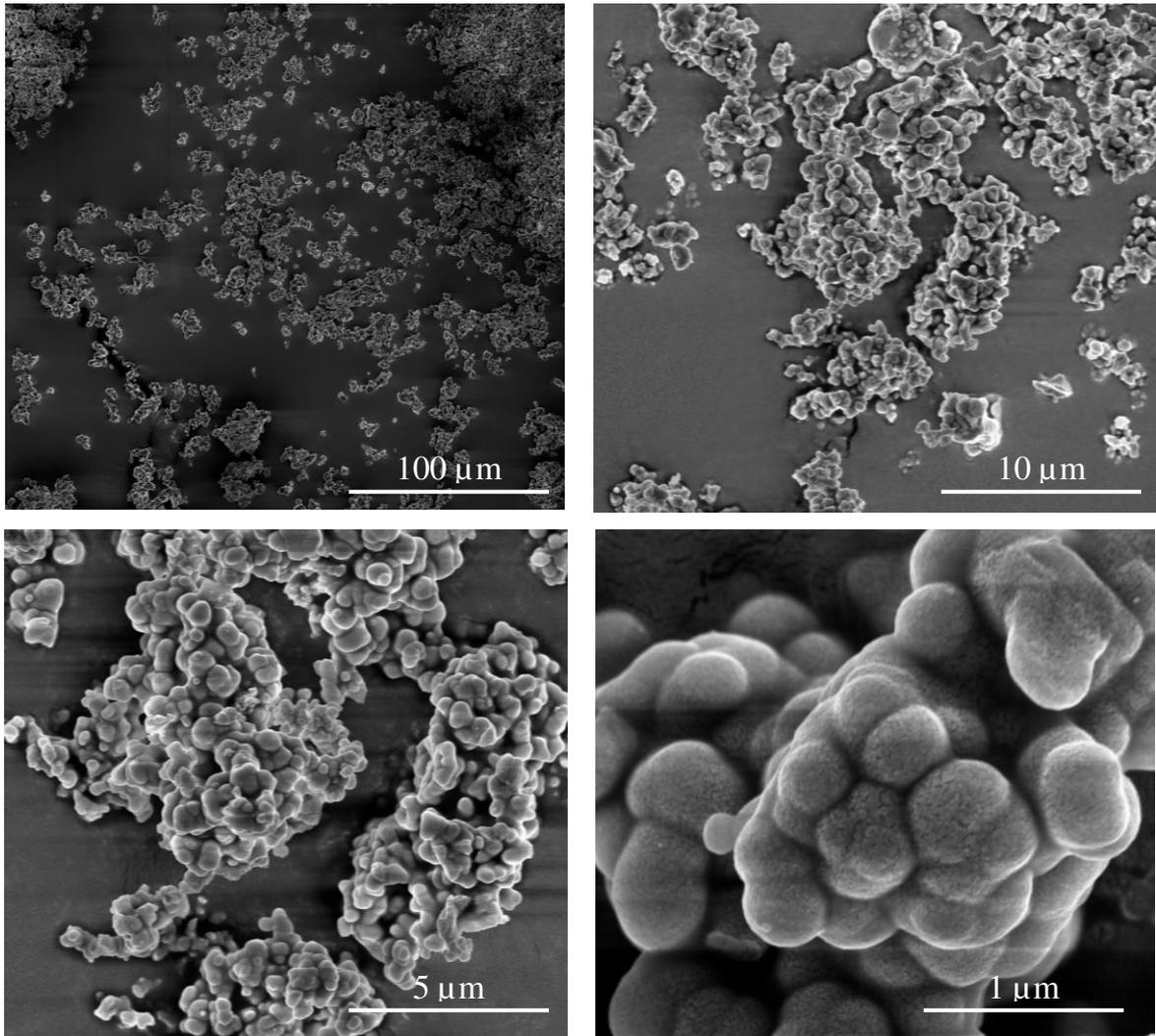


Abbildung C6: REM-Aufnahmen der Probe MCM-48_30%.

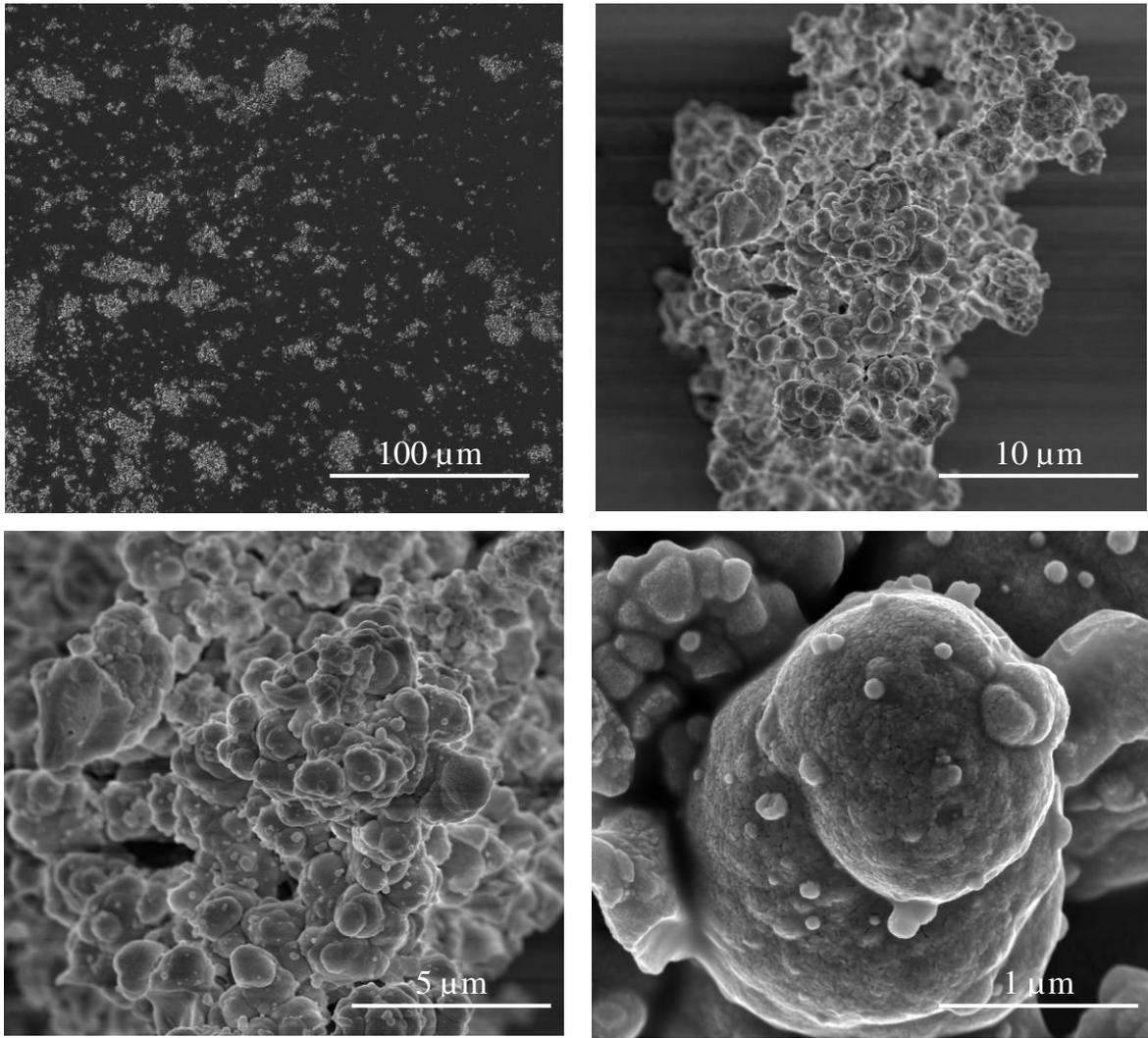


Abbildung C7: REM-Aufnahmen der Probe MCM-48_40%.

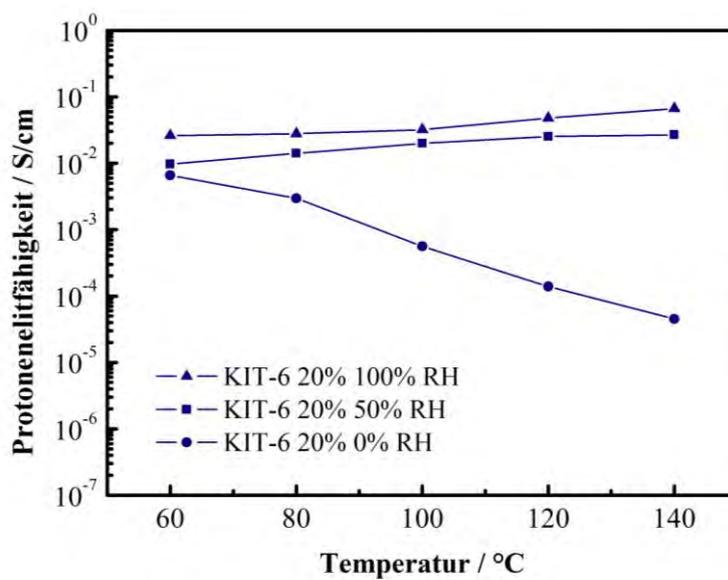


Abbildung C8: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit der Probe KIT-6_20% bei unterschiedlichen relativen Feuchten.

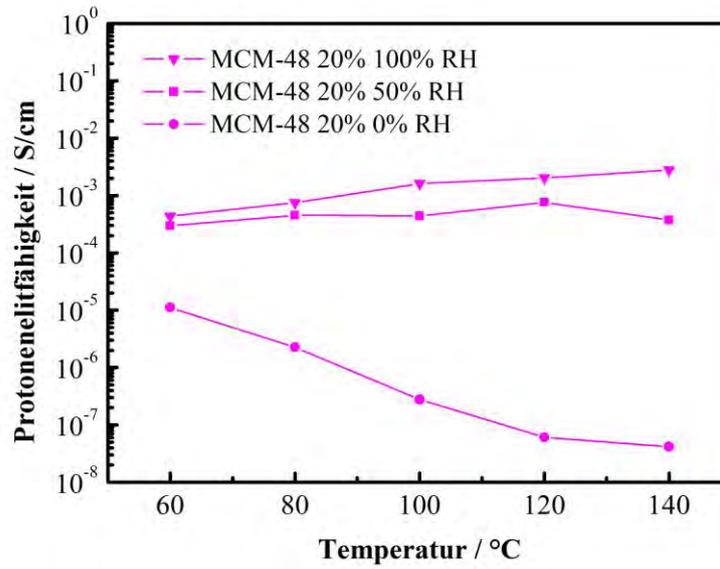


Abbildung C9: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit der Probe MCM-48_20% bei unterschiedlichen relativen Feuchten.

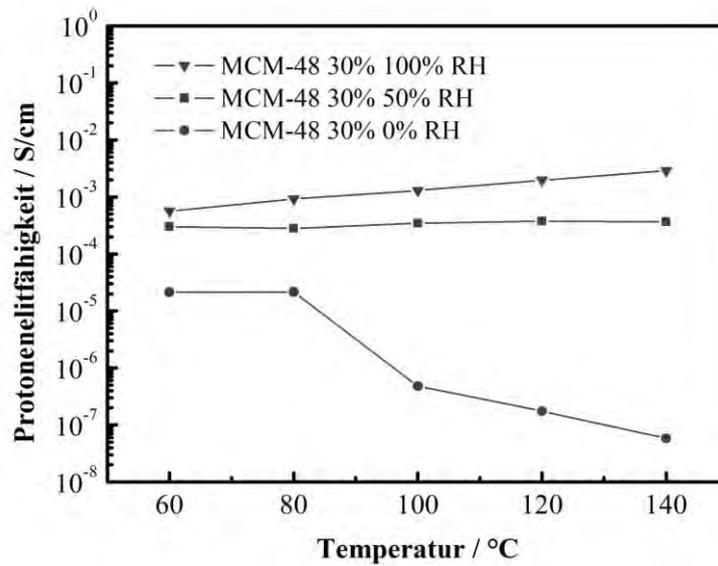


Abbildung C10: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit der Probe MCM-48_30% bei unterschiedlichen relativen Feuchten.

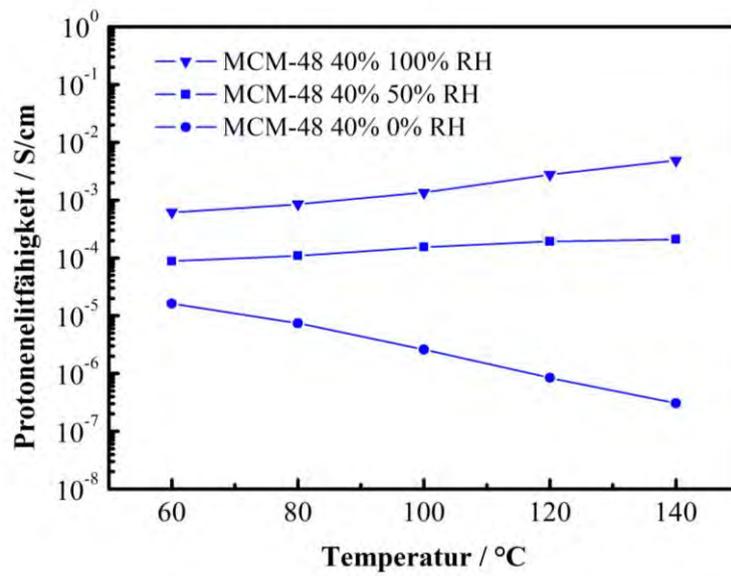


Abbildung C11: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit der Probe MCM-48_40% bei unterschiedlichen relativen Feuchten.

Anhang D

Zusätzliche Informationen zu Porösen Interpenetrierten Zirkonium-Organischen Gerüstverbindungen

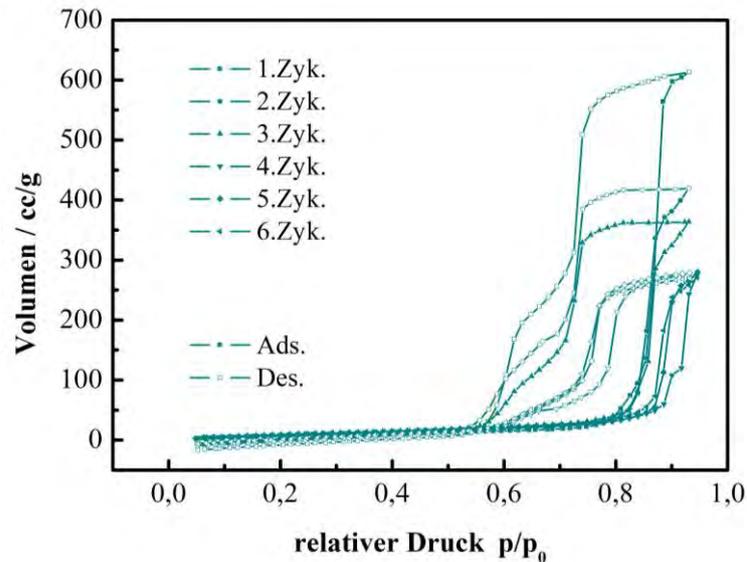


Abbildung D1: Zyklische Wassersorptionsisothermen von PIZOF-5. Zwischen den Messungen wurden die Proben für 24 h bei 100 °C ausgegast.

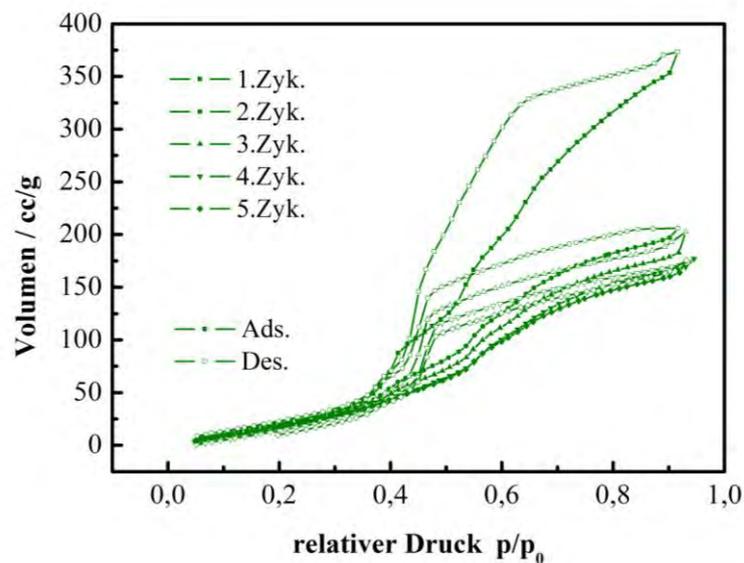


Abbildung D2: Zyklische Wassersorptionsisothermen von PIZOF-10. Zwischen den Messungen wurden die Proben für 24 h bei 100 °C ausgegast.

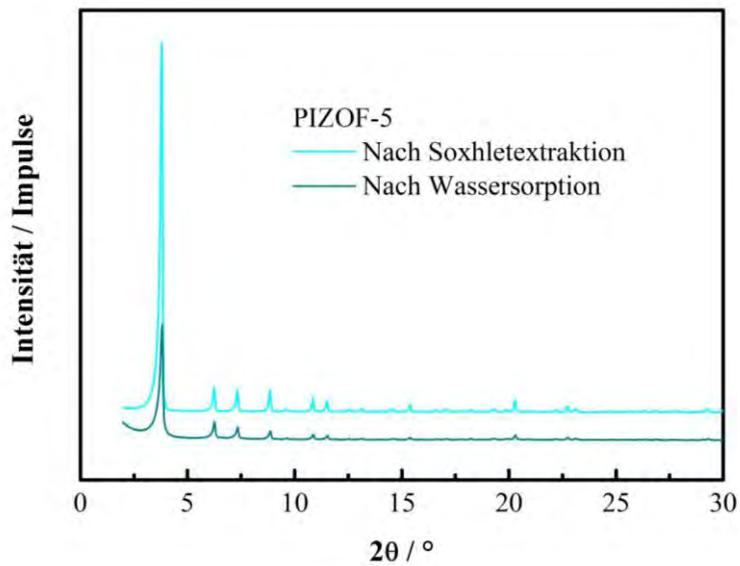


Abbildung D3: Nicht normierte Diffraktogramme von PIZOF-5 vor und nach der Wassersion.

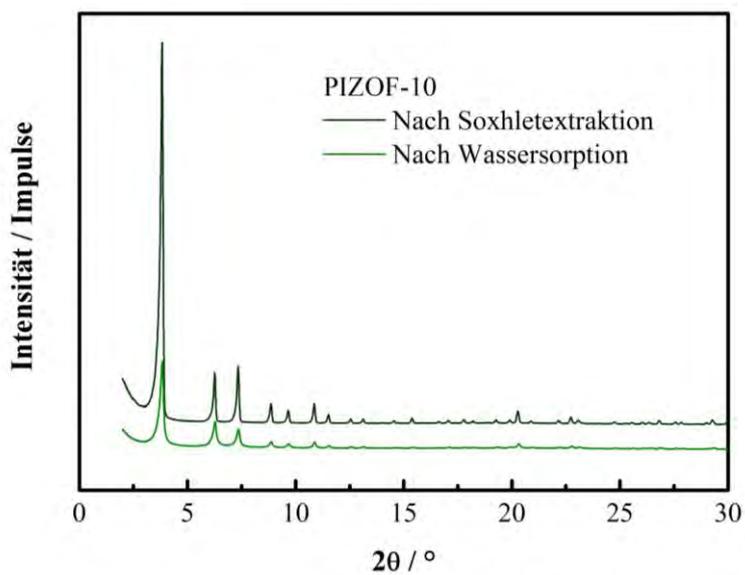


Abbildung D4: Nicht normierte Diffraktogramme von PIZOF-10 vor und nach der Wassersion.

Anhang E

Lebenslauf

Christopher Frederic Seidler

geboren am 04.09.1984 in Gelsenkirchen

Promotion

10/2011– 07/2016 Carl von Ossietzky Universität Oldenburg und
Ruhr-Universität Bochum, Technische Chemie
Angestrebter Abschluss: Dr. rer. nat.
Betreuer: Prof. Dr. Michael Wark
*„Funktionalisierte poröse Additive für protonenleitende
Membranen“ (1,0)*

Studium

10/2009 – 09/2011 Ruhr-Universität Bochum, Technische Chemie
Master of Science (1,6)
Betreuer: Dr. Wie Xia
Prof. Dr. Martin Muhler
*„Synthese und Charakterisierung von Stickstoff dotierten
Kohlenstoffnanoröhren“ (1,3)*

10/2005 – 09/2009 Ruhr-Universität Bochum, Technische Chemie
Bachelor of Science (3,0)
Betreuer: Dr. Niklas Breuer
Prof. Dr. Martin Muhler
*„Aufbau und Optimierung einer Anlage zur Absorption von
Reaktionsgasen“ (1,3)*

Auslandspraktikum

08/2008 – 10/2008 Active Pharmaceutical Ingredient Research and Development
Laboratory of the Joint Stock Company „Grindeks“, Riga, Lettland
Praktikum im Forschungsbereich Festphasenpeptidsynthese

Zivildienst

09/2004 – 06/2005 Zivildienstleistender, Jugendzentrum der Ev. Kirche Bochum
Höntrop

Schulische Ausbildung

1995 – 2004 Schalker Gymnasium in Gelsenkirchen, Abitur (2,1)

Anhang F

Publikationsliste

M. Feyand, C. F. Seidler, C. Deiter, A. Rothkirch, A. Lieb, M. Wark, N. Stock, “High-throughput microwave-assisted discovery of new metal phosphonates”, *Dalton Trans.* 42, **2013**, 8761.

N. Reimer, B. Bueken, S. Leubner, C. F. Seidler, M. Wark, D. De Vos, N. Stock, “Three Series of Sulfo-Functionalized Mixed-Linker CAU-10 Analogues: Sorption Properties, Proton Conductivity, and Catalytic Activity”, *Chem. Eur. J.*, 21, **2015**, 12517.

M. von der Lehr, C. F. Seidler, M. Wark, R. Marschall, B. M. Smarsly, “Proton conduction in sulfonated organic-inorganic hybrid monoliths with hierarchical pore structure”, submitted

C. F. Seidler, C. Müller, N. Dvoyashkina, R. Marschall, D. Freude, J. Haase, M. Wark, „Highly Proton Conducting Functionalized Mesoporous Silica”, under preparation.

C. F. Seidler, M. Einermann, J. Lippke, P. Behrens, T. von Zons, A. Godt, M. Wark, “Proton Conductivity of Porous Zirconium-Organic Frameworks Filled with Protic Ionic Liquids”, under preparation.

C. F. Seidler, J. Lippke, T. von Zons, P. Behrens, A. Godt, M. Wark, Water Sorption investigation on Porous Interpenetrated Zirconium–Organic Frameworks (PIZOFs), under preparation.

Anhang G

Wissenschaftliche Präsentationen

- 05/2015** **114. Bunsentagung, Bochum**
Vortrag: Synthesis and characterization of solid proton conductors
Poster: Water sorption investigation on Porous Zirconium-Organic Framework
- 02/2015** **27. Deutsche Zeolith-Tagung, Oldenburg**
Poster: Cubic mesoporous silica as additives for proton conducting membranes
- 09/2014** **6th FEZA Conference, Leipzig,**
Poster: Novel additives for proton conducting membranes
- 02/2014** **26. Deutsche Zeolith-Tagung, Paderborn**
Poster: Synthesis and characterization of cubic mesoporous silica with small pore diameter
- 09/2013** **Internationales MOF Symposium, Dresden,**
Poster: Proton conductivity of metal phosphonates and sulfonic acid doped MOFs as fuel cell membrane additives
- 05/2013** **2nd International Conference on Materials for Energy, Karlsruhe**
Poster: Functionalized ordered mesoporous silica materials and porous metal phosphonates as proton conductors in PEMs
- 03/2013** **25. Deutsche Zeolith-Tagung, Hamburg**
Poster: Water Adsorption on Porous Interpenetrated Zirconium Organic Frameworks (PIZOFs)
Poster: Proton conductivity of metal phosphonates in comparison to state of the art ordered mesoporous silica materials
- 11/2012** **MOF status report meeting, Dresden**
Vortrag: PIZOFs: A closer look to the synthesis and their properties
- 09/2012** **3rd International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds, Edinburgh**
Poster: Water Adsorption on Porous Interpenetrated Zirconium-Organic Frameworks (PIZOFs)
- Preise** Posterpreis 2nd International Conference on Materials for Energy, 2013

