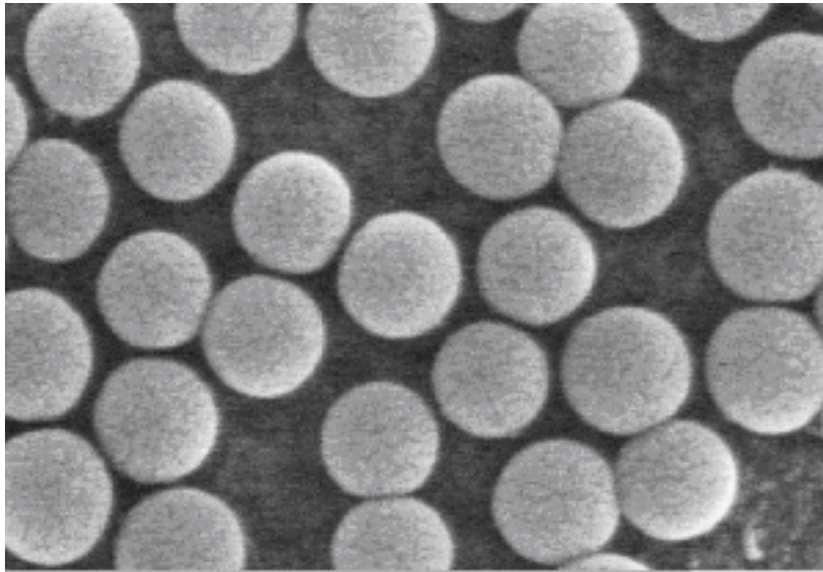


Synthese, Charakterisierung und Anwendungsbeispiele neuartige poröser Kieselgel-Materialien im Nano- bis Mikrometerbereich mit sphärischer Morphologie



Dissertation
Zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

vorgelegt dem Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

von
Kai Schumacher
geboren am 27. Januar 1972
in Kassel

Mainz 2000

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K. K. Unger in der Zeit vom Januar 1998 bis Mai 2000 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg – Universität in Mainz angefertigt. Ein Teil der Arbeit wurde in der Zeit von September 1999 bis Oktober 1999 an der Cornell University, Ithaca, NY, USA durchgeführt.

Inhaltsübersicht

Inhaltsübersicht	1
1. Einleitung und Zielsetzung der Arbeit	4
2. Zusammenfassung und Ausblick.....	6
3. Stand der Forschung	9
3.1. Sol-Gel Chemie	9
3.1.1. Darstellung unporöser Kieselgelpartikel (Stöberpartikel)	10
3.1.2. Darstellung unporöser Kieselgelpartikel durch kontrolliertes Wachstum (Seed-Growth Prozesse).....	13
3.1.3. Darstellung poröser Stöberpartikel	13
3.2. Synthese von porösen Kieselgelpartikeln mit Hilfe niedermolekulare Template	14
3.2.1. Synthese von MCM-Materialien	14
3.2.2. Struktur von MCM-Materialien	14
3.2.3. Bildungsmechanismen von MCM-Materialien	15
3.2.4. Synthese von HMS Materialien.....	19
3.3. Synthese von porösen Kieselgelpartikeln mit Hilfe polymerer Template	20
3.3.1. Homopolymere	20
3.3.2. Diblockcopolymere.....	21
3.3.3. Triblockcopolymere.....	22
3.4. Wirkungsweise von Templaten bei der Synthese geordneter mesoporöser Kieselgele.....	23
4. Ergebnisse und Diskussion	26
4.1. Synthese von sphärischen, porösen Kieselgelen (MCM und analoge) im Mikrometerbereich mittels niedermolekularer Template.....	26
4.1.1. Synthese mit Hilfe von kationischen Templaten	27
4.1.2. Synthese mit Hilfe von anionischen Templaten	36
4.1.3. Synthese mit Hilfe von neutralen Templaten	39
4.1.4. Zusammenfassung.....	54
4.2. Synthese von sphärischen, porösen Kieselgelen im Nano- und Mikrometerbereich mittels polymere Template.....	55
4.2.1. Synthese mit Hilfe von kommerziellen polymeren Templaten.....	56
4.2.2. Einfluß der Synthesebedingungen auf die spezifische Oberfläche und Porenstrukturparameter von porösen Kieselgelen im Mikrometerbereich mit einem neuem aminomodifizierten Polyethylenoxid.....	64
4.3. Untersuchungen zum Bildungsmechanismus der Nanospheres	86
4.3.1. Stand der Forschung	86

4.3.2. Untersuchungen zum Bildungsmechanismus der Nanospheres....	87
4.3.3. Vorschlag für den Bildungsmechanismus der Nanospheres	95
4.3.4. Zusammenfassung.....	96
4.4. Untersuchungen zur thermischen und hydro thermalen Stabilität von porösen Kieselgelpartikeln im Nano- und Mikrometerbereich.....	97
4.4.1. Bestimmung der Temperaturstabilität	97
4.4.2. Bestimmung der hydrothermalen Stabilität	99
4.4.3. Bestimmung der Stabilität gegen Säuren und Laugen.....	103
4.4.4. Zusammenfassung.....	104
4.5. Oberflächenmodifizierung der porösen Nano- und Mikropartikel durch Silanisierung.....	105
4.5.1. Oberflächenmodifizierung durch Silanisierung	106
4.5.2. Charakterisierung der Oberflächen der modifizierten Kieselgele	107
4.5.3. Zusammenfassung.....	114
4.6. Agglomeration durch Sprühtrocknen	115
4.6.1. Sprühtrocknen von Kieselgelen	115
4.6.2. Zusammenfassung.....	117
4.7. Synthese und Testen von fluoreszenzmarkierten Kieselgelpartikeln im Größenbereich von 10 – 200 nm.....	118
4.7.1. Grundlegende Untersuchungen zum Einbringen von Farbstoffen	118
4.7.2. Synthese von fluoreszierenden Partikeln im Nanometerbereich .	122
4.7.3. Zusammenfassung der Syntheseergebnisse	126
4.7.4. Testen und biochemische Applikationen	126
4.7.5. Zusammenfassung - Testen.....	134
4.8. Synthese und Testen von metalldotierten Mikropartikeln als potentielle heterogene Katalysatoren	136
4.8.1. Einbau von Aluminium, Vanadium, Titan in die MCM-48 Struktur	138
4.8.2. Einbau von Aluminium und Silber in Nanosphere Materialien	145
4.8.3. Zusammenfassung der Syntheseergebnisse	146
4.8.4. Anwendung als Katalysatoren.....	146
4.8.5. Zusammenfassung - Testen.....	151
4.9. Anwendung als Adsorbentien in der Thermodesorption-GC	153
4.9.1. Bestimmung des Retentions- und Durchbruchsvolumen	153
4.9.2. Sammelkapazität und Druckabfall.....	156
4.9.3. Anwendung in der Thermodesorption-GC	158
4.9.4. Zusammenfassung.....	158

5. Charakterisierungsmethoden	159
5.1. Stickstoffsorption bei 77K.....	160
5.2. Quecksilberporosimetrie.....	160
5.3. Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	161
5.4. Environmental Rasterelektronenmikroskopie (E-SEM)	162
5.5. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	162
5.6. Optische Mikroskopie	162
5.7. Röntgendiffraktometrie	163
5.8. Röntgenfluoreszenzanalyse	163
5.9. Festkörper NMR-Spektroskopie	163
5.10. Thermogravimetrie und differenzielle Thermoanalyse	164
5.11. Lichtstreuung.....	165
5.12. Gelpermeationschromatographie (GPC)	166
5.13. Differentialkalorimetrie (DSC)	166
6. Anhang	167
Anhang 1: Abkürzungen.....	167
Anhang 2: Verwendete Chemikalien	168
Anhang 3: Experimenteller Teil	171
Anhang 4: OH-Gruppenbestimmung mittels ¹ H NMR-Spektroskopie.....	175
Anhang 5: SOP für die Durchführung der zellulären Kompatibilitätsuntersuchungen	180
Anhang 6: Adsorptionskapazitäten.....	182
Anhang 7: Abbildungsverzeichnis	186
Anhang 8: Tabellenverzeichnis	192
Anhang 9: Literaturverzeichnis.....	194
Veröffentlichungen.....	199

1. Einleitung und Zielsetzung der Arbeit

Poröse Materialien mit einstellbaren Eigenschaften in Bezug auf Teilchengröße und Porenstruktur gewinnen in den letzten Jahren immer mehr an Interesse. Sie werden als Katalysatoren, Molekularsiebe, Adsorbentien, chemische Sensoren und Trennmaterialien eingesetzt^{1,2,3,4,5}.

Beispielhaft dafür ist die Entwicklung von maßgeschneiderten Zeolithen, die in Waschmitteln oder als Crackkatalysatoren verwendet werden. In zahlreichen Anwendungen ist der Porendurchmesser der Zeolithe (0,1 - 1 nm) ein limitierender Faktor. Aus diesem Grund wurden zahlreiche Anstrengungen unternommen den Porendurchmesser von zeolithischen Materialien zu vergrößern.

1992 berichteten Wissenschaftler der Mobil Oil Corporation erstmals von einer neuen mesoporösen Stoffklasse mit dem Namen M41S^{6,7,8,9}. Die Materialien zeichnen sich durch eine hochgeordnete Porenstruktur mit enger Porengrößenverteilung aus. Der mittlere Porendurchmesser kann von 2 bis 10 nm durch den Einsatz unterschiedlicher Template kontrolliert und eingestellt werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen führte zu einer raschen Entwicklung neuer Synthesekonzepte für diese Stoffklassen^{10,11}. Besonderes Interesse bestand am Einbau von Heteroatomen in SiO₂-Materialien oder auch in andere poröse Oxide zur Beeinflussung der katalytischen Eigenschaften^{12,13,14}.

Schon 1968 entwickelten Stöber, Fink und Bohn eine Synthese zur Darstellung unporöser sphärischer Kieselgelpartikel im Mikrometerbereich. Dabei wird eine enge Partikelgrößenverteilung erhalten¹⁵. 1996 wurde dieses Synthesekonzept von Kaiser durch den Einsatz von Alkyltrialkoxysilanen als kovalent gebundenes Templat auf die Darstellung poröser sphärischer Kieselgelpartikel ausgedehnt^{16,17,18}.

Die vorliegende Arbeit verfolgt drei Ziele:

1. Es sollen Elemente der Stöbersynthese mit Elementen der templatgestützten Synthese von geordneten mesoporösen Kieselgelen so kombiniert werden, daß sphärische poröse Teilchen mit Durchmessern in Nano- und Mikrometerbereich reproduzierbar hergestellt werden können.
2. Bei dieser Synthesekombination soll insbesondere der Einfluß niedermolekularer und polymerer Template auf die zu erzielende Oberfläche und die Parameter der Porenstruktur evaluiert werden. Ziel ist es, Poren mit Porendurchmessern von größer als 10 nm herzustellen. Die Partikel sollen

dabei eine einheitliche Form und Größe aufweisen, wenn möglich sphärisch sein. Weiterhin sollen die Kieselgelpartikel thermisch und hydrothermal stabil sein.

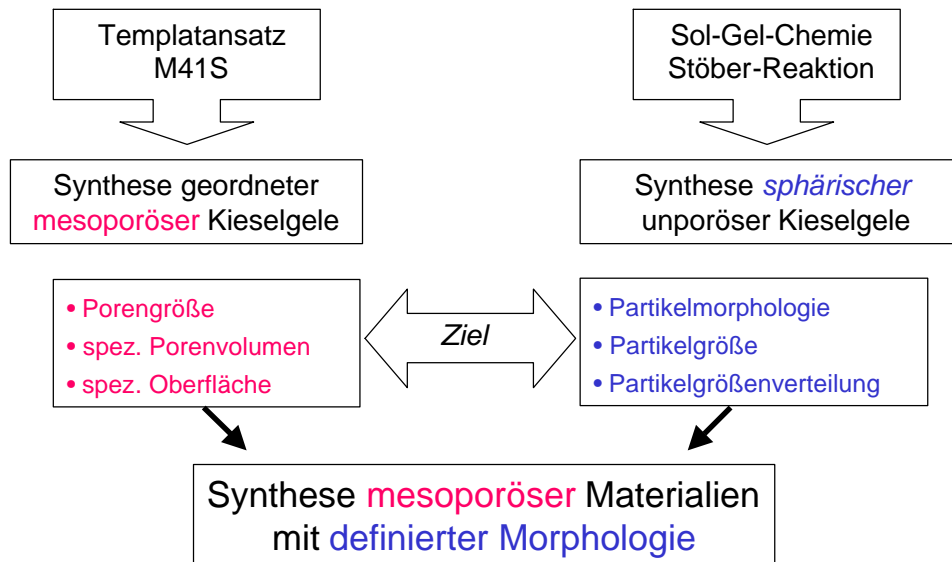


Abbildung 1.1: Kombination der Synthesekonzepte zur Herstellung poröser Kieselgele im Nano- und Mikrometerbereich

3. Die Herstellung soll in Gegenwart von Metallsalzen oder Fluoreszenzfarbstoffen durchgeführt werden, um neue heterogene Katalysatoren bzw. Biomarker zu erhalten. Dabei soll beantwortet werden, welche Fremdatome, wie und in welcher Menge eingelagert werden können.

Dieser Schwerpunkt der Arbeit soll sich mit der Anwendung dieser Materialien in den klassischen Einsatzfeldern Chromatographie, Katalyse und als Biomarker beschäftigen.

Hierbei sollen folgende Fragen beantwortet werden:

- Lässt sich die Oberfläche für den Einsatz in der Chromatographie modifizieren?
- Wie verhält sich das Material im Vergleich zu kommerziellen Materialien?
- Lassen sich die kleinen Partikel zur Verhinderung von Rückdrücken gezielt agglomerieren?
- Sind die eingebauten Metalle katalytisch aktiv? Wie sind sie eingebaut?
- Welche Möglichkeiten haben Kieselgelpartikel als Biomarker?

2. Zusammenfassung und Ausblick

Synthese von porösen Kieselgelen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene neue Synthesewege zur Darstellung poröser Kieselgele untersucht. Als porenbildende Template wurden hierzu eine Reihe niedermolekularer und polymerer Verbindungen eingesetzt. Dabei sollten die Teilchenmorphologie und die Parameter der Porenstruktur durch die Bedingungen bei der Reaktion und nicht durch eine Nachbehandlung eingestellt werden. Der Einsatz niedermolekularer Template (n-Hexadecyl-trimethyl-ammonium-halogenide, n-Hexadecyl-tributyl-phosphonium-bromid, n-Hexaacyl-pyridinium-chlorid, Natriumdodecylsulfat, Tegoamid S18, ALP 400, ALP 600 und Marophen NP) führt zu Porengrößen von bis zu 10 nm. Eine Vergrößerung der Poren bis zu 30 nm gelang durch den Einsatz polymerer Template (Poly(diallyl-dimethyl-ammonium-chlorid), Tergitol, Triton, Polyethylenglycol). Dies führte jedoch oft zum Verlust der sphärischen Morphologie. Hauptziel der Arbeit war es, eine Synthese zu entwickeln, bei der durch den Einsatz eines geeigneten Templats sphärische Kieselgelpartikel mit Porengrößen über 10 nm hergestellt werden können.

Durch eine Kombination der Ergebnisse für die Synthese von porösen Kieselgelen mittels niedermolekularer (sphärische Partikel, $p_d < 10$ nm, geordnete Porenstrukturen) und polymerer Template (unregelmäßige Partikel, $p_d < 30$) wurde ein neuer Syntheseweg mittels eines maßgeschneiderten Polyethylenoxids als Templat entwickelt. Vorteil dieses neuartigen, auf diesem Weg hergestellten Materials, das unter dem Namen Nanospheres patentiert ist, ist eine kontrollierbare Porengröße im Bereich 1 - 60 nm, während die Durchmesser der sphärischen Partikel nur 200 nm groß sind. Die Eigenschaften werden hauptsächlich durch die in Tabelle 2.1 angegebenen Syntheseparameter beeinflusst. Durch Verwendung von Methanol als Lösemittel und einer Reaktionstemperatur von 75 °C ist es möglich, Partikel von 10 nm Größe herzustellen. Zusätzlich zur Materialsynthese gelang es Informationen über den Bildungsmechanismus poröser Kieselgele zu erhalten.

Syntheseparameter	a_s [m ² /g]	v_p [ml/g]	p_d [nm]
Isopropanol-Wasser-Verhältnis (0,5 - 3 ml:ml)	10 - 600	0,1 - 1	4 - 55
Ammoniakkonzentration (0,005 - 0,6 mol)	20 - 400	0,25 - 0,6	4 - 60
Molekulargewicht des Templats (3000 - 30000 g/mol)	15 - 20	0,2 - 0,3	45 - 70
Templatmenge (0,1 - 2 g)	20 - 300	0,25 - 0,55	4 - 20
Synthesetemperatur (5 - 85 °C)	60 - 350	0,35 - 0,6	4 - 30

Tabelle 2.1: Einfluß der Syntheseparameter auf die spezifische Oberfläche und die Parameter der Porosität bei den Nanospheres

Weiterhin wurde gezeigt, daß die Nanospheres, aber auch andere Siliciumdioxidmaterialien, für diverse Applikationen leicht modifiziert werden können:

- Für den Einsatz in der Chromatographie als Adsorbens kann die Oberfläche mit verschiedenen funktionellen Gruppen versehen werden. Hierdurch wird die Polarität gezielt eingestellt.
- Für den Einsatz in der Katalyse können Heteroatome, wie z.B. Aluminium, Vanadium, Titan, Eisen auf einfachem Weg in das Siliciumdioxidgerüst eingebaut werden. Die Struktur der Siliciumdioxidmaterialien bleibt dabei weitgehend erhalten.
- Das Einbringen von fluoreszierenden Farbstoffen eröffnete eine bis zum jetzigen Zeitpunkt völlig neue Anwendung dieser Materialien. So können sie als Fluoreszenzmarker für Biomoleküle dabei helfen biochemische Reaktionen, wie z.B. allergische Reaktionen, aufzuklären.
- Kleinere Partikel, die nachteilige Packeigenschaften besitzen, können nach einer Agglomeration durch Sprühtrocknen ebenfalls in vielen Bereichen eingesetzt werden.

Anwendung von porösen Kieselgelen

Mehrere Anwendungen poröser Kieselgele sind im Rahmen dieser Arbeit beschrieben. So konnte gezeigt werden, daß:

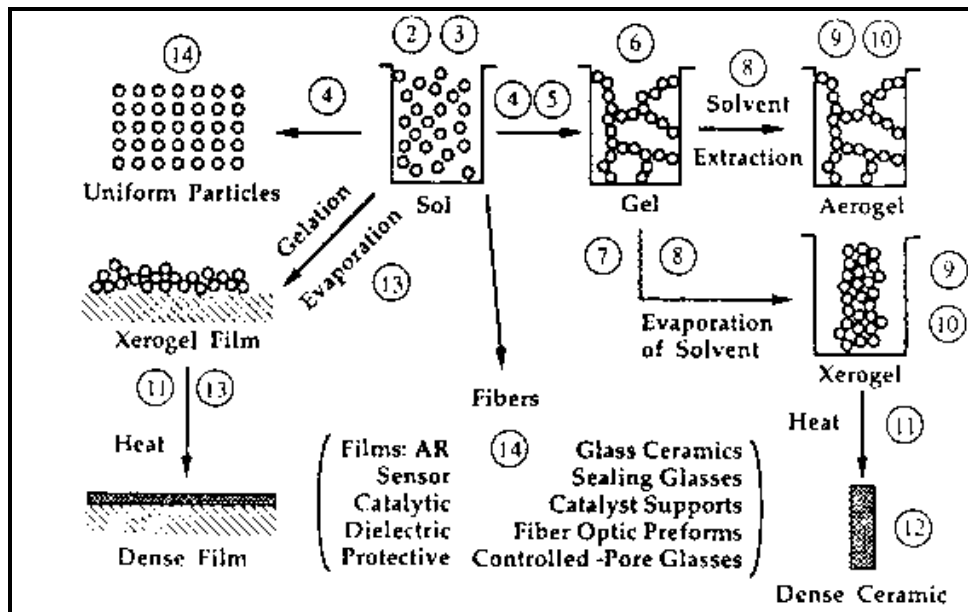
- Die Materialien sowohl als Säulenmaterial in der Chromatographie, wie auch als Adsorbens zur Probensammlung (sample tracking) eingesetzt werden können. Ein weiterer Einsatz hierzu ist im Rahmen eines BMBF-Projekts geplant.
- Heteroatomhaltige Kieselgele katalytisch aktiv sind. Hierzu wurden die Katalysatoren an einer Testreaktion mit etablierten Katalysatoren verglichen. Die Arbeit wird im Rahmen einer Dissertation in Mainz fortgesetzt.
- Partikel mit eingebauten Farbstoffen in einer Größe von 10 – 200 nm an Biomoleküle angebunden werden können und somit bei der Aufklärung biologischer Reaktionen helfen. Weitere Untersuchungen hierzu werden zur Zeit an der Cornell University durchgeführt.

3. Stand der Forschung

Die Synthese poröser sphärischer Kieselgelpartikel, die auf der Kombination verschiedener Synthesekonzepte der Sol-Gel Chemie beruht, dient der Darstellung einer Vielzahl anorganischer, oxidischer Polymernetzwerke. In den letzten 15 Jahren entstanden weitere Konzepte, um insbesondere die Porosität aber auch die Porenstruktur gezielt zu beeinflussen. Dies geschieht durch den Einsatz niedermolekularer Moleküle als Template, die Micellen bilden^{7,9,19,20,21,22,23}. Seit 1996 kommen auch Polymere als Template zum Einsatz²⁴. Erwähnenswert sind hier Blockcopolymere, die ähnlich niedermolekularen Templaten flüssigkristalline Phasen bilden, die dann in einem anorganischem Netzwerk abgebildet werden können^{25,26,27}. Im folgenden soll kurz auf die einzelnen Konzepte eingegangen werden.

3.1. Sol-Gel Chemie

Der Begriff Sol-Gel Chemie ist ein sehr weit gefaßter Begriff. Er wird im allgemeinen für die Synthese keramischer Materialien in Form eines Sols, der Gelierung eines Sols oder dem Entfernen von Flüssigkeit aus einem Sol verwendet. Als Sol wird eine kolloidale Dispersion von Teilchen in einer Flüssigkeit bezeichnet. Das Sol kann dabei von organischen oder anorganischen Precursoren gebildet werden und aus dichten Partikeln oder polymerischen Klustern bestehen. Als Gel bezeichnet man eine Substanz, die aus einem kontinuierlichem Netzwerk besteht, das eine flüssige Phase einschließt. Ein Kolloid dagegen ist eine Suspension, in der die dispergierte Phase so klein ist, daß Gravitationskräfte vernachlässigbar sind und von Kräften kurzer Reichweite (van der Waals Kräfte) dominiert werden²⁸. Im folgenden soll nur auf die Sol-Gel Chemie von Siliciumdioxidverbindungen eingegangen werden. Die Synthesekonzepte wurden erfolgreich auf andere Metalloxide übertragen^{10,11}. Einen Überblick über die Möglichkeiten der Sol-Gel Chemie ist in der folgenden Abbildung gegeben:

Abbildung 3.1: Überblick über Sol-Gel Prozesse²⁸

3.1.1. Darstellung unporöser Kieselgelpartikel (Stöberpartikel)

Aufbauend auf den Arbeiten von Kolbe 1956 untersuchten Stöber, Fink und Bohn 1968 das System Tetraethoxysilan/Alkohol/Wasser/Ammoniak zur Herstellung von Kieselgelpartikeln¹⁵. Sie stellten fest, daß unter bestimmten Reaktionsbedingungen sphärische, monodisperse Kieselgelpartikel gebildet werden. Stöber et al. konnten durch Variation der Syntheseparameter die Partikelgröße in einem Bereich von 0,05 µm bis 1,6 µm kontrollieren. Weitere Untersuchungen hierzu gab es später von Lindberg et al.^{29,30} und Unger et al.³¹. Hierbei wurden insbesondere der Einfluß der Temperatur und der Ammoniakkonzentration auf Bildung agglomerierter, polydisperser und monodisperser Kieselgelpartikel untersucht.

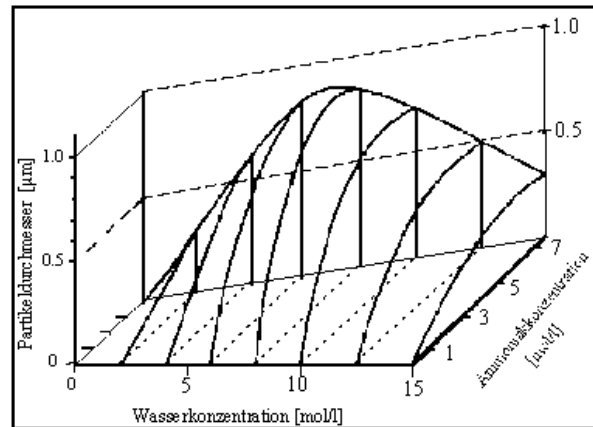
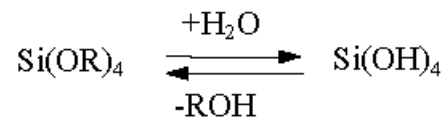


Abbildung 3.2: Einfluß der Wasser und Ammoniakkonzentration auf die Partikelgröße ¹⁵

3.1.1.1. Bildungsmechanismus der Stöberpartikel

Die Hydrolyse und Kondensation von Kieselsäureestern sind die Primärschritte der Kieselgelbildung. Sie lassen sich wie folgt beschreiben:

1. Hydrolyse



2. Kondensation

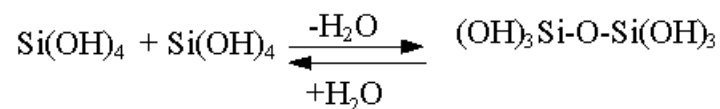
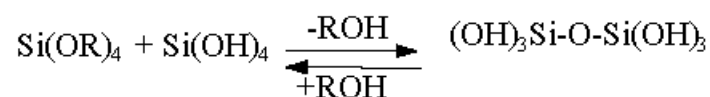


Abbildung 3.3: Hydrolyse und Kondensation von Tetraalkoxysilanen

Der pH-Wert beeinflusst die Morphologie des entstehenden Kieselgels. In basischem Medium werden diskrete Partikel, in saurem dreidimensionale Netzwerke gebildet ³³. Dieses Wachstum nennt man den Sekundärschritt.

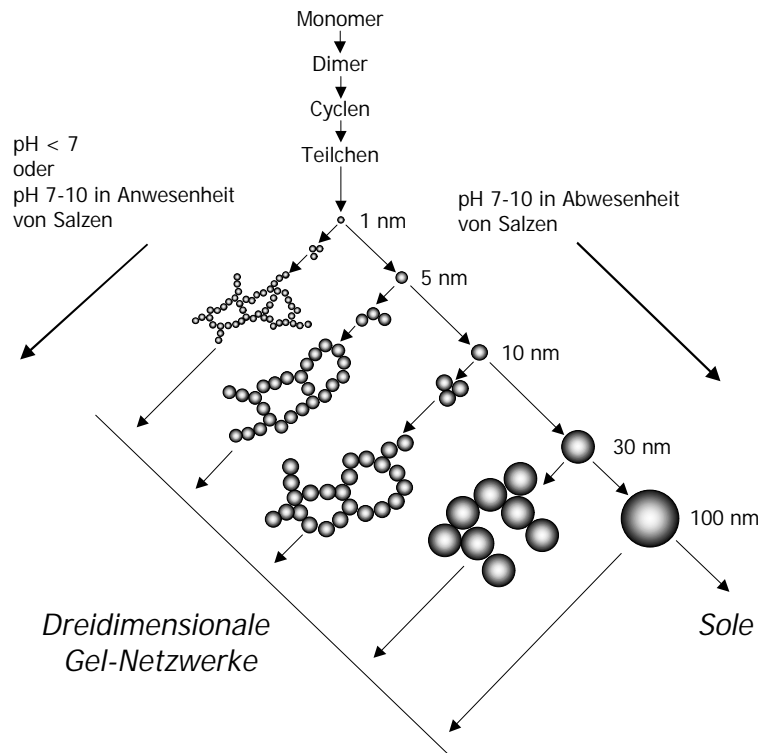


Abbildung 3.4: Einfluß des pH-Werts auf die Morphologie des Kieselgels ³³

Für die Bildung der Stöberpartikel werden zwei Mechanismen diskutiert. LaMer und Dinegar gehen von einer Übersättigung aus, die zur Keimbildung führt. Die Übersättigung wird aufgehoben, es entstehen keine neuen Keime mehr. Das Wachstum der Keime führt dann zu monodispersen Kieselgelpartikeln ^{34,35,36}. Der zweite Mechanismus nach Bogush und Zukoski geht von einer ständigen Keimbildung aus. Die Primärpartikel lagern sich dann zu sphärischen Aggregaten zusammen ^{37,38,39}.

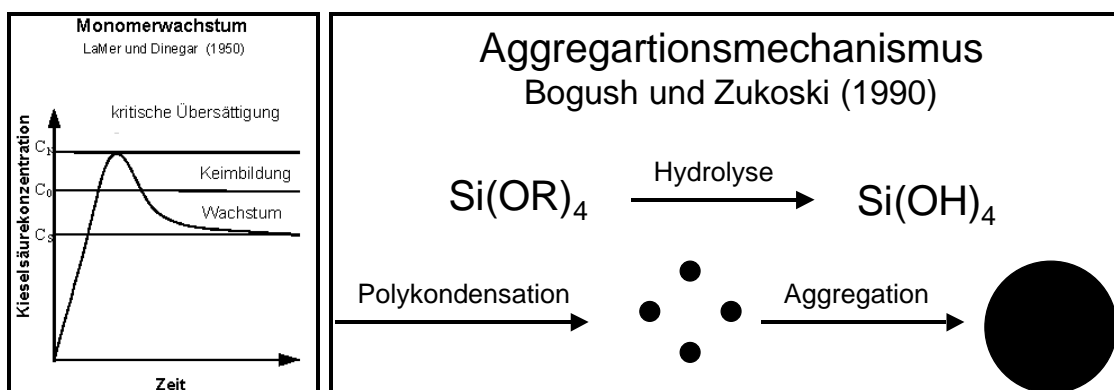


Abbildung 3.5: Bildungsmechanismen von unporösen sphärischen Kieselgelteilchen

3.1.2. Darstellung unporöser Kieselgelpartikel durch kontrolliertes Wachstum (Seed-Growth Prozesse)

Weitere Verfahren zur Darstellung sphärischer Kieselgelpartikel sind bei Giesche^{32,40,41}, Kovats⁴² und Barder⁴³ beschrieben. Hierbei werden zuerst kleine Partikel gebildet, die durch Zugabe von weiterer Siliciumquelle bis zu 3 µm aufwachsen. Besonders erwähnenswert ist hierbei das bei Büchel beschriebene Aufwachsen poröser Schichten auf unporösen Kernen⁴⁴.

3.1.3. Darstellung poröser Stöberpartikel

Durch Cokondensation von Tetraethoxysilan (TES 28) und n-Alkyltrialkoxysilanen in der Stöbersynthese gelang Kaiser die Darstellung poröser Stöberpartikel^{16,17,18,33}. Das n-Alkyltrialkoxysilan dient dabei als Porenogen. Es wird mit in das Siliciumdioxidgerüst eingebaut und nach Herausbrennen der Alkylketten entsteht ein Porensystem^{44,45}.

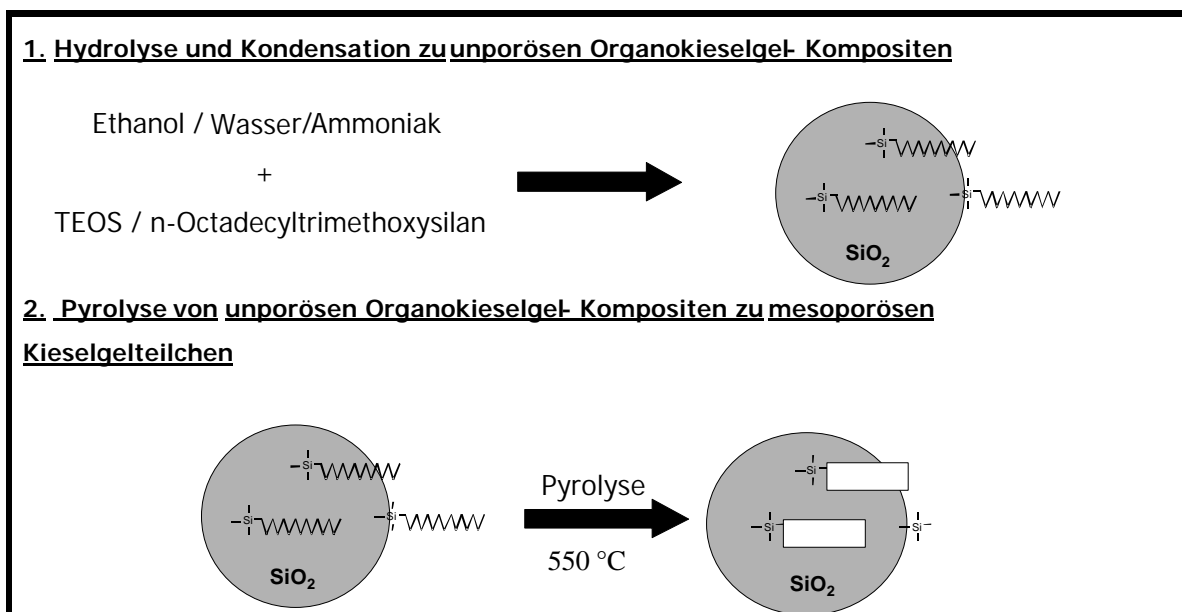


Abbildung 3.6: Darstellung poröser Kieselgelpartikel nach Kaiser¹⁶

3.2. Synthese von porösen Kieselgelpartikeln mit Hilfe niedermolekulare Template

Beim Einsatz niedermolekularer Template unterscheidet man zwischen kationischen und neutralen Templaten. Anionische Template spielen aufgrund ihrer fehlenden Wechselwirkung zu dem kondensierenden Netzwerkbildner keine Rolle. Die bekanntesten Vertreter, die mittels kationischer Template hergestellt werden, sind die Materialien der M41S Klasse^{6,7,8,9}. MCM-41 und MCM-48 sind die wohl bekanntesten Vertreter. Sie gehören zu einer Klasse von geordneten mesoporösen Molekularsieben mit definierter Porenform und Porengröße. Die Porengröße lässt sich bei MCM-41 in einem breiten Rahmen (2 – 10 nm) variieren. Bis zur Entdeckung der MCM-Materialien waren Zeolithe die einzig bekannten Substanzen mit diesen Eigenschaften. Die Einführung neutraler Template gelang Pinnavaia et. al. 1995^{46,47}.

3.2.1. Synthese von MCM-Materialien

Zur Synthese von MCM-Materialien (**M**obil Oil **C**omposition of **M**atter) sind bis jetzt drei Synthesemethoden bekannt. Diese unterscheiden sich sowohl durch die Wahl des Katalysators (Ammoniak, Salzsäure, Alkyl-Ammoniumhydroxide), als auch durch die Dauer der Reaktion. Durch die unterschiedlichen Synthesemethoden erhält das MCM eine unterschiedliche Teilchenmorphologie. Diese drei Methoden sind ausführlich in der Literatur beschrieben, deshalb sollen sie hier nicht erwähnt werden^{7,9,19,48,49,50,51}.

3.2.2. Struktur von MCM-Materialien

Die bekanntesten MCM-Strukturen sind die hexagonale (P6m) MCM-41, die kubische (Ia3d) MCM-48 und die lamellare MCM-50. Neben diesen gibt es noch eine Reihe weiterer MCM-Strukturen, die weniger bedeutend sind^{52,53,54}.

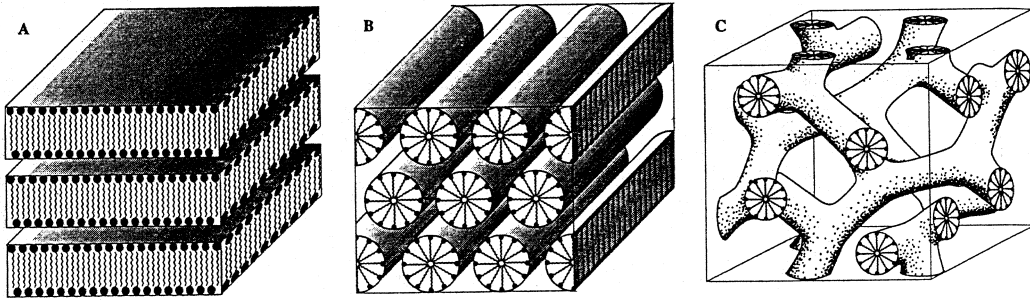


Abbildung 3.7: Porenstruktur von a) MCM-50, b) MCM-41, c) MCM-48 ²⁰

3.2.3. Bildungsmechanismen von MCM-Materialien

Für die Bildung von MCM-Materialien werden mehrere Mechanismen vorgeschlagen. Diese sollen hier kurz erläutert werden. Dabei ist die Aufklärung des Reaktionsmechanismus bei MCM-41 weiter fortgeschritten als bei MCM-48.

3.2.3.1. Bildungsmechanismen für MCM-41

Das Phasenverhalten des Templats bildet die Grundlage für die Bildung der MCM-Materialien. Unterhalb einer kritischen Micellenkonzentration CMC_1 liegen freie, nicht assoziierte Moleküle vor. Mit zunehmender Konzentration bilden sich flüssigkristalline Phasen ⁵⁵.

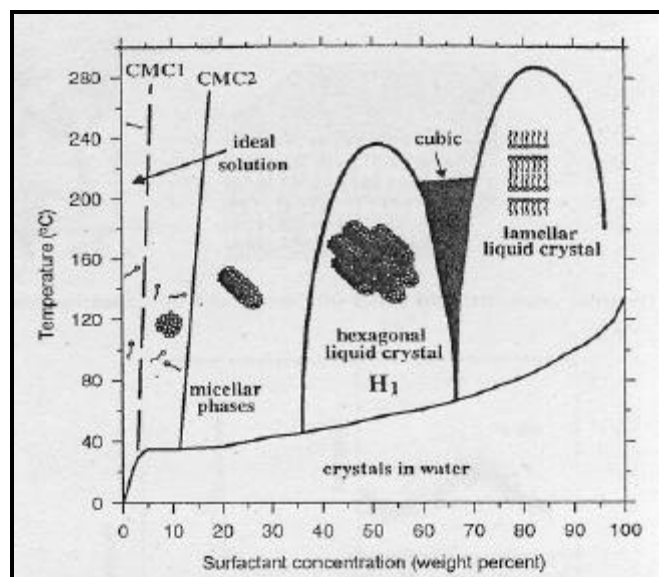


Abbildung 3.8: Phasendiagramm von n-Hexadecyltrimethylammoniumbromid in Wasser ⁵⁵

Beck et al.^{9,15,56} gehen von der Bildung einer flüssigkristallinen Phase aus. Diese wird durch stäbchenförmige Micellen des Templats gebildet. Das anorganische Material (in diesem Fall das Silicium) kondensiert in den Zwischenräumen und bildet so die Micellenstruktur ab. Diese "Einkapselung" erfolgt vermutlich durch ionische Wechselwirkungen zwischen Templat und Silikatquelle. Durch Calcinierung wird das Templat anschließend entfernt.

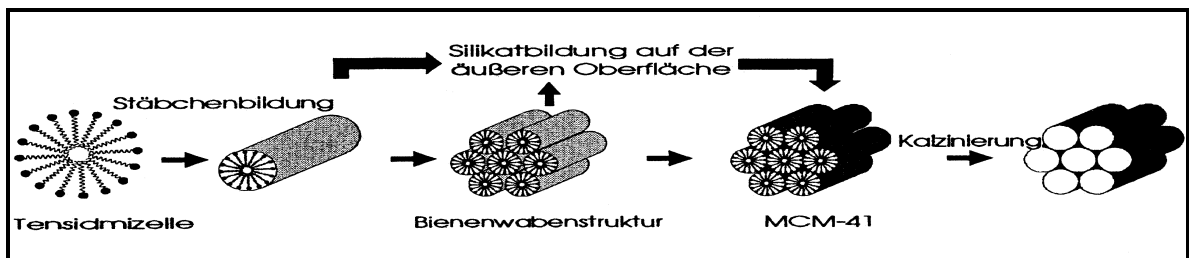


Abbildung 3.9: Bildungsmechanismus für MCM-41 nach Beck et al.²

Monnier et al.^{1,21,22,57} publizierten einen dreistufigen Mechanismus. Zuerst bilden die unter den Synthesebedingungen negativ geladenen Silikatoligomere mit den positiv geladenen Kopfgruppen der Tensidmoleküle eine lamellare Schicht. Die Silikatoligomere fungieren dabei als mehrzählige Liganden. Im zweiten Schritt findet eine Kondensation der Silikatoligomeren an der Grenzfläche statt. Dies wird durch die dort herrschende hohe Konzentration der Silikatoligomere und die Abschirmung ihrer negativen Ladung durch die Tensidmoleküle begünstigt. Durch diesen Vorgang verringert sich die Ladungsdichte innerhalb der Silikatschicht. Zuletzt erfolgt dann durch Ladungsdichteausgleich eine Umwandlung von der lamellaren zur hexagonalen Phase. Die Templatmoleküle befinden sich nun in einem größeren Abstand zueinander und sind nun beweglicher. Dies führt zu einem Entropiegewinn.

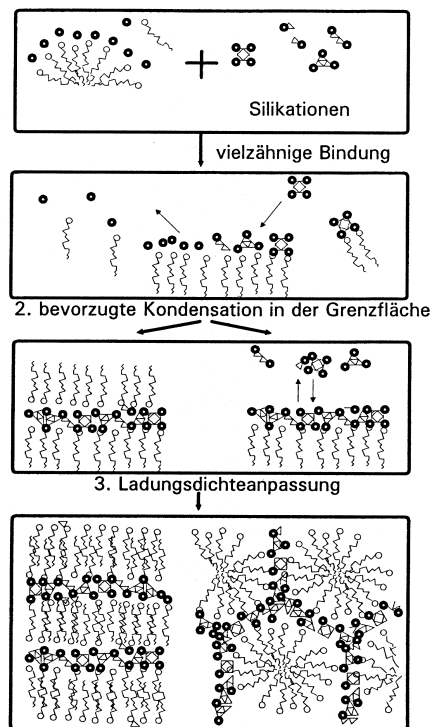


Abbildung 3.10: Bildungsmechanismus für MCM-41 nach Monnier et al.²¹

Dieser Mechanismus scheint die experimentellen Ergebnisse am ehesten zu bestätigen, da auch MCM-41 unterhalb der CMC_2 (vgl. Abb. 3.8) gebildet werden kann⁵⁸. Neben diesen Mechanismen gibt es noch eine Reihe weiterer, die jedoch sehr ähnlich sind^{59,60,61}. Daraus lässt sich auch das Aufweiten der Poren mit organischen Hilfsmolekülen erklären, die sich in die Micelle einlagern und diese somit aufweiten^{62,63}.

3.2.3.2. Bildungsmechanismen für MCM-48

Vartuli et al.⁵⁸ beschreiben für die MCM-48 Bildung einen flüssigkristallinen Templatmechanismus. Dabei kann die flüssigkristalline Struktur mehrere Formen annehmen. Zum einen gibt es stäbchenförmige oder sphärische Micellen, zum anderen komplexere Systeme aus Doppelschichten. Die Abbildung zeigt die aus den verschiedenen Micellenformen simulierten Strukturen, berechnet nach dem Modell der kleinsten Oberfläche^{54,58}. Die Aneinanderlagerung sphärischer Micellen zur Bildung kubischer Strukturen wird mittlerweile jedoch als unwahrscheinlich angesehen. Durch alle diese verschiedenen Micellenformen kommt es zu mehrdimensionalen Porensystemen.

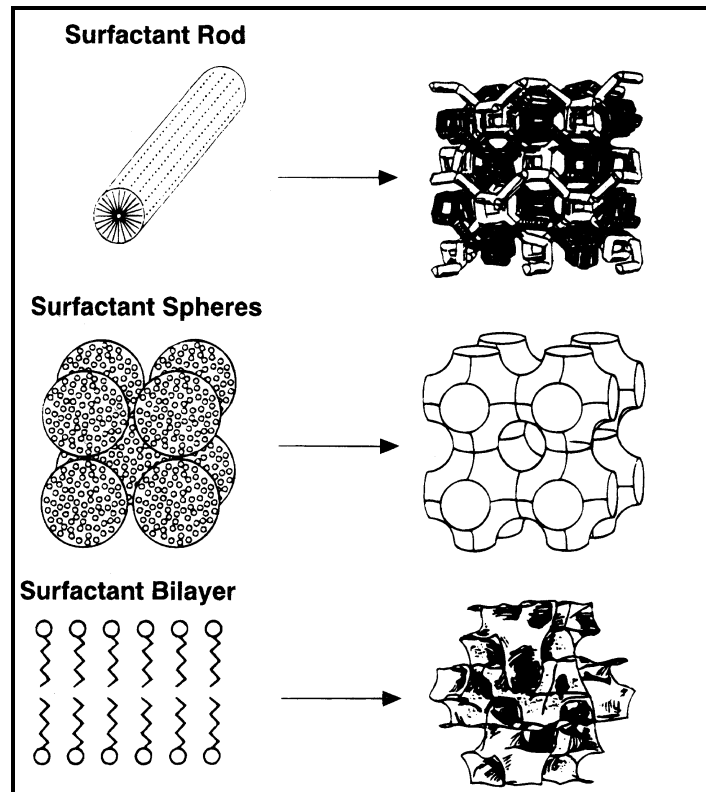


Abbildung 3.11: Mögliche Micellenstrukturen des Templats für die MCM-48 Bildung⁵⁸

Die Abfolge der Phasen im Phasendiagramm schließt weder stäbchenförmige noch doppelschichtige Micellen aus. Es ist ebenso vorstellbar, von hexagonaler Struktur über stäbchenförmige Micellen, wie von lamellarer Struktur zur kubischen zu gelangen. Beide Wege sollten möglich sein.

Das heute am meisten anerkannte Modell ist das einer bikontinuierlichen Struktur. Hierbei gibt es zwei dreidimensionale miteinander verflochtene, aber nicht verbundene Netzwerke, die entweder aus dem Lösemittel oder aus dem Amphiphil gebildet werden. Die dritte Komponente besetzt die Zwischenräume. Zu den gleichen Aussagen kommt auch das Modell der kleinsten endlosen periodischen Oberfläche. Gestützt wird die bikontinuierliche Struktur dadurch, daß es möglich ist, sowohl in der Öl- als auch in der Wasserphase kubische poröse Materialien herzustellen⁵⁸.

3.2.4. Synthese von HMS Materialien

Als weitere interessante Gruppe müssen die Materialien der HMS-Familie (**H**exagonal **M**esoporous **S**ilica) genannt werden. Sie wurden erstmals von Pinnavaia et al. 1994 vorgestellt^{46,47,64,65}. Als Template dienen hierbei n-Alkylamine. Die Hydrolyse des Tetraethoxysilans findet in einem neutralem zweiphasigen Ethanol/Wasser Gemisch statt. Auf diesem Wege fallen poröse Produkte mit hexagonalen Poren mit einem Durchmesser von bis zu 3 nm, einer spezifischen Oberfläche von 1200 m²/g und einem spezifischen Porenvolumen bis 1,75 ml/g an. Ein wesentlicher Vorteil dieser Materialien gegenüber den MCM-Materialien liegt in der höheren hydrothermalen Stabilität aufgrund dickerer Porenwände. Als Bildungsmechanismus postuliert Pinnavaia stäbchenförmige Templatmicellen, um die das Tetraethoxysilan aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen herumkondensiert⁴⁷.

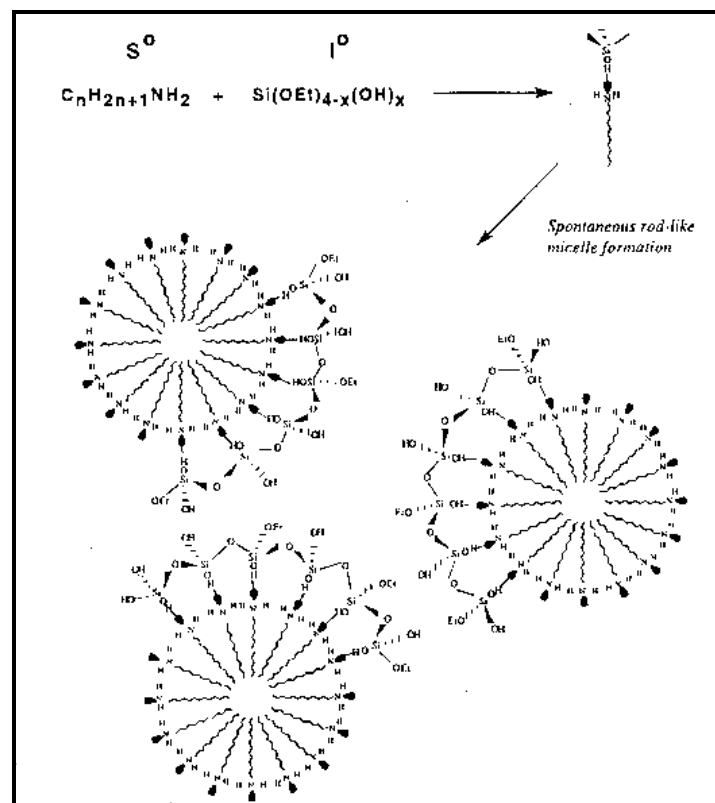


Abbildung 3.12: Bildungsmechanismus für HMS Materialien nach Pinnavaia⁴⁷

Mittlerweile ist es auch gelungen, sphärische Partikel mit n-Alkylaminen als Templat herzustellen⁶⁶. Durch eine hydrothermale Nachbehandlung können die Poren von 3 nm auf bis zu 8 nm vergrößert werden⁶⁷.

3.3. Synthese von porösen Kieselgelpartikeln mit Hilfe polymerer Template

Der Einsatz von Polymeren als Template ist ein sehr junges Forschungsgebiet. Im folgenden soll auf die wichtigsten Trends in diesem Gebiet eingegangen werden. Über Bildungsmechanismen ist bisher noch nichts publiziert worden. Man kann generell zwischen Homopolymeren, Diblock- oder Triblockcopolymeren als Templat unterscheiden. Ziel dabei ist es, zu größeren Poren (Meso- und Makroporen) zu gelangen und verschiedenartige Phasen (z.B. invers hexagonale) abzubilden.

3.3.1. Homopolymere

Schon 1991 berichtete Saegusa über Hybrid Materialien aus organischen Polymeren und Kieselgel⁶⁸. Er fand heraus, daß organische Polymere in einer sauer katalysierten Kondensationsreaktion von Tetraethoxysilan nicht in das Netzwerk des Kieselgels eingebaut werden. Beim Einbau einer funktionellen Gruppe in das Polymer, die in der Lage ist, Wasserstoffbrücken zu bilden (Elektronendonator), wird das Polymer jedoch in das Netzwerk mit eingebaut. Dies geschieht durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der funktionellen Gruppe des Polymers und den Silanolgruppen. Saegusa verwendete Poly(2-methyl-2-oxazoline) und ähnliche Polymere sowie Polyharnstoff als Templat. Durch Herausbrennen des Polymers entstand ein poröses Kieselgel mit undefinierter Morphologie. Die spezifische Oberfläche betrug bis zu 800 m²/g, das spezifische Porenvolumen bis zu 0,5 ml/g und die mittlere Porengröße bis zu 2 nm.

Von einem anderen Ansatz berichteten Pinnavaia et al. 1995²⁴. Sie verwendeten Polyethylenoxidnetzmittel Tergitol[®] und Pluronic[®] als Template. Diese bilden ähnlich wie niedermolekulare Template Micellen, um die ein Siliciumdioxidnetzwerk gebildet wird. Als Resultat erhält man ungeordnete poröse Kanalstrukturen von bis zu 5,8 nm mittlerem Porendurchmesser. Die spezifische Oberfläche beträgt bis zu 1200 m²/g. Über das spezifische Porenvolumen wurden keine Angaben gemacht. Das Konzept läßt sich jedoch auch auf andere Metalloxide wie z.B. TiO₂ und ZrO₂ ausweiten. Die Materialien sind unter dem Namen MSU (**M**ichigan **S**tate **U**niversity) in der Literatur beschrieben.

3.3.2. Diblockcopolymerere

Seit langem ist bekannt, daß Blockcopolymerere flüssigkristalline Phasen bilden⁶⁹. Ihr Verhalten ist somit dem niedermolekularer Template ähnlich. 1997 nutzten dies Templin et al., um daraus mesostrukturierte Phasen zu synthetisieren²⁶. So verwendeten sie ein Poly(Isopren-b-Ethylenoxid) und zwei Metallalkoxide, um daraus poröse Aluminiumsilikate zu bilden. Die unterschiedlichen Phasen des Polymers führten auch zu unterschiedlichen Porenstrukturen (kubisch, hexagonal). Über die Länge der Polymerblöcke ließ sich die Porengröße steuern. Es konnten auf diese Weise Porengrößen bis 40 nm erreicht werden. Ein Nachteil ist allerdings, daß das Material zur Zeit nur in geringen Mengen hergestellt werden kann.

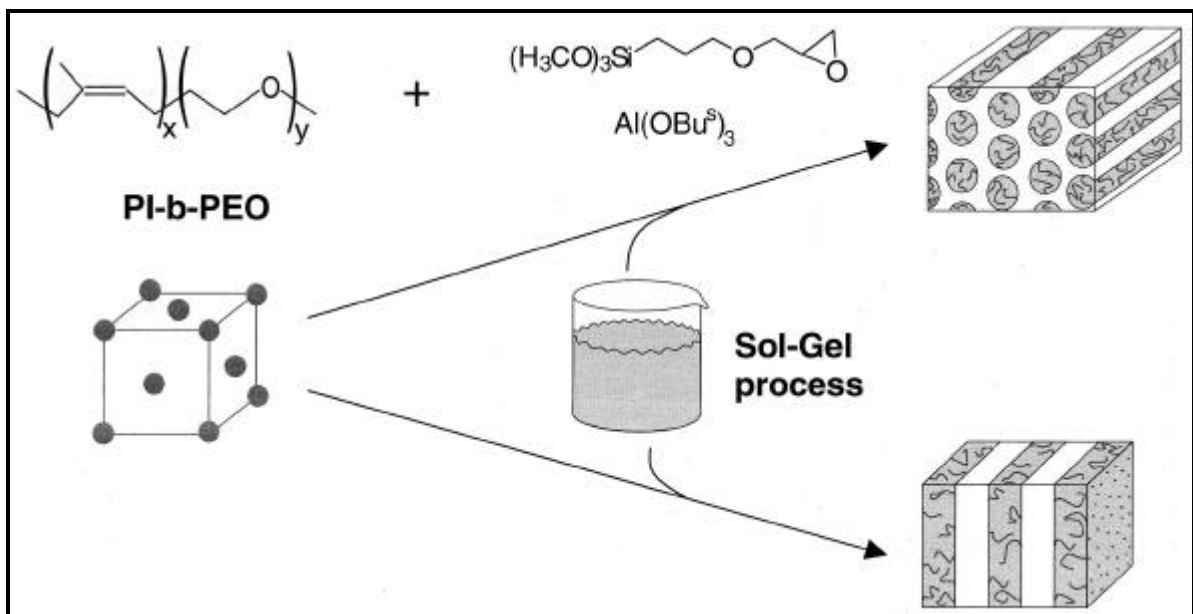


Abbildung 3.13: Syntheschema von Templin et al.²⁶

Einen ähnlichen Ansatz beschrieben Antonietti et al.^{25,27}. Sie benutzten Polystyrol-Polyethylenoxid Blockcopolymerere und erreichten somit Porengrößen von 14 nm. Die Materialien fallen als Monolithen oder Blättchen an. Von sphärischen Partikeln wird auch in diesen Ansätzen nichts berichtet.

3.3.3. Triblockcopolymer

Triblockcopolymer bilden wie Diblocke flüssigkristalline Phasen. Aufgrund des dritten Blocks ist die Anzahl der Phasen jedoch wesentlich höher. So benutzten Stucky et al. Polyethylenoxid-Polypropylen-Polyethylenoxid Triblocke als Template^{70,71,72}. Es konnten auf diese Weise verschiedene Phasen, wie z.B. hexagonale, kubische oder 2-d hexagonale dargestellt werden. Unter Zuhilfenahme von organischen Molekülen (1,3,5 Trimethylbenzol) wurden Porengrößen von 30 nm erhalten. Die Fernordnung der Materialien ist wesentlich besser als die der HMS- und MSU-Materialien. Es werden bis zu sieben Bragg-Reflexe im Kleinwinkelbereich erhalten. Die Materialien werden SBA Materialien (University of **S**anta **B**arbara) genannt.

Ein ähnlicher Ansatz wird zur Zeit auch in der Arbeitsgruppe Prof. Spiess, Max Planck Institut für Polymerforschung, Mainz verfolgt.

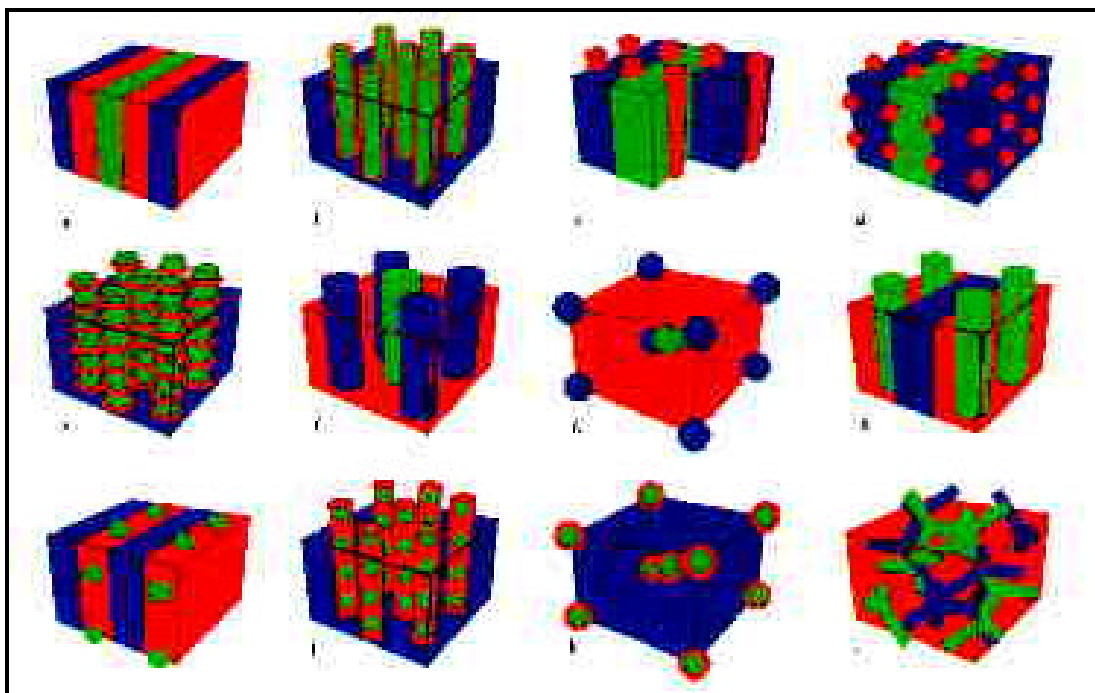


Abbildung 3.14: Flüssigkristalline Phasen von Triblockcopolymeren⁷³

3.4. Wirkungsweise von Templaten bei der Synthese geordneter mesoporöser Kieselgele

Die Synthese mesoporöser Kieselgele wird häufig als ein Zusammenspiel einer reaktiven anorganischen Species mit micellaren Strukturen (z.B. stäbchenförmig, kugelförmig) aus organischen Templatmolekülen beschrieben^{22,46,51}. Die Bildung der Strukturen erfolgt in vier Teilschritten, wobei Schritt eins nicht unbedingt notwendig ist.

1. Bildung einer micellaren Struktur des Templats
2. Bildung einer anorganischen/organischen Berührungsfläche
3. Ausbilden einer flüssigkristallinen Phase aus anorganischer Species und organischem Templat
4. Polymerisation und Kondensation der anorganischen Species

Von entscheidender Bedeutung sind dabei die Vorgänge an der anorganisch/organischen Grenzfläche. Dabei reichen vermutlich schon kleinste Unterschiede in Hydrophobie oder Polarität, um eine hochgeordnete anorganische/organische Kompositphase zu erhalten. Die Herausforderung für den Chemiker dabei ist, die richtige Balance zwischen anorganischer/organischer Wechselwirkung zu finden. Dies kann durch Syntheseparameter, wie. z.B. den pH-Wert oder Temperatur geschehen. Die Syntheseparameter beeinflussen gleichzeitig auch die Form der micellaren Struktur des Templats (S). Diese beeinflusst vermutlich die Nukleation der anorganischen Species (I). Die Kopfgruppe des Templats (S) und die davon eingenommene Fläche beeinflussen ebenfalls die Form der micellaren Struktur des Templats und die Bildung eines Ionenpaars zwischen Templat und Gegenion (X^- , M^+). Große Gegenionen (X^- , M^+) verhindern z.B. das Ausbilden micellarer Strukturen.

Die Form der anorganischen Species (I) wird ebenfalls stark von den Syntheseparametern beeinflusst, insbesondere vom pH-Wert. Im Falle von Silikaten können diese bei $\text{pH} > 9,5$ als Monomere oder Dimere vorliegen und sind nur zu 75% dissoziiert³³. Höhere Oligomere sind bei diesem pH-Wert zu $>99,9\%$ dissoziiert. Somit sollten höhere Silikatoligomere besser mit Templatkopfgruppen wechselwirken als monomere oder dimere.

Eine Übersicht über die möglichen Kombinationen anorganischer/organischer Hybride ist in der folgenden Abbildung gegeben:

Templat	Anorganische Species		Beispiel
kationisch	anionisch	$\xrightarrow{S^+I^-}$	MCM-Materialien
anionisch	kationisch	$\xrightarrow{S^-I^+}$	Aluminiumoxide
kationisch	anionisch	$\xrightarrow{S^+X^-I^+}$	Silica pH<2
anionisch	kationisch	$\xrightarrow{S^-M^+I^-}$	Zinkoxide
neutral	neutral	$\xrightarrow{S^0I^0}$	HMS-Materialien

mit $X = Cl^-, Br^-$; $M = Na^+, K^+$

Abbildung 3.15: Mögliche Kombinationen anorganischer/organischer Hybride

Welche micellaren Strukturen für die Bildung z.B. der MCM-Materialien dem bis heute besten untersuchtesten System, verantwortlich sind, ist noch nicht sicher geklärt. Die treibenden Kräfte sind vermutlich die starken elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen S^+ und I^- in alkalischem Medium. Analog dazu verläuft die inverse Kombination S^-I^+ in saurem Medium.

Im Falle der $S^+X^-I^+$ und $S^-M^+I^-$ Mechanismen kommt es zur Vermittlung zwischen Templat und anorganische Species durch das Gegenion. Eine elektrische Doppelschicht (S^+X^- oder S^-M^+) wird durch das Gegenion (X, M) ausgebildet, welches sich um die Micelle, mit entgegengesetzter Ladung, anlagert. Durch die Art des Gegenions (X, M), kann somit auch die Bildung der flüssigkristallinen Phase ($S^+X^-I^+$ (saures Medium) oder $S^-M^+I^-$ (alkalisches Medium)) beeinflusst werden.

Beim Ausbilden einer flüssigkristallinen Phase durch S^0I^0 sind die treibenden Kräfte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den neutralen n-Alkylaminmicellen und den neutralen anorganischen Species. Bei den bisher untersuchten Systemen mit Homopolymeren als Templaten in wässrigem neutralen Medium handelt es sich um ebenfalls um S^0I^0 Systeme.

Bei der Verwendung von Blockcopolymeren kommt es zu einer Kombination unterschiedlicher Polaritäten in einem Molekül. Eine anorganische Species tritt dann in Wechselwirkung mit einem Block des Polymers.

Von entscheidender Bedeutung ist auch die Wirkungsweise des Templats. In den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen kommt es nur zu einer Fernordnung. Eine Nahordnung wie z.B. in kristallinen Zeolithen liegt nicht vor. Es

ist allerdings denkbar, daß analog zu Zeolithen, verschieden Faktoren, wie z.B. die Pufferkapazität, der pH-Wert, die Art und Zusammensetzung der oligomeren Silikationen Einfluß auf die Ordnung des Produkts nehmen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit den oben beschrieben fünf Kombinationsmöglichkeiten eine Vielzahl von Reaktionen unter einem einheitlichen Konzept erklärt werden können. Je komplexer die Reaktionen werden, z.B. Zugabe von Alkoholen zur Reaktionsmischung, umso schwieriger wird es jedoch, einzelne Kräfte und Einflußfaktoren zu unterscheiden.

4. Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel soll nun auf die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse eingegangen werden. Dabei wurden verschieden niedermolekulare und polymere Template, die nach verschiedenen Mechanismen mit Tetra-n-alkoxy-silanen reagieren, näher untersucht. Aus Gründen der Morphologiekontrolle zu sphärischen Teilchen fanden alle Reaktionen im ammoniakalischen Medium statt. Folgende Kombinationen Templat/anorganische Species wurden nach dem in Abbildung 3.15 angegebenen Schema untersucht:

S^+I^-	Kap.4.1.1, Kap.4.2.1.1
SI^-	Kap.4.1.2.1
S^+SI^-	Kap.4.1.2.2
S^0I^0 bzw. I^-	Kap.4.1.3, Kap.4.2.1.2, Kap.4.2.2

Es ist anzumerken, daß im folgenden oft nur ein Standardansatz angegeben ist, mit dem durch Variation der Synthesparameter versucht wurde, die Polarität gezielt einzustellen. Eine detaillierte Beschreibung der Ansätze der wichtigsten Synthesen findet sich im Anhang. Alle Versuche (insgesamt über 1000) hier aufzuführen, würden den Rahmen der Arbeit sprengen. Sie können in meinem Laborbuch nachgelesen werden. Angaben wie. z.B. (KS 125, CH 1, DG 5, FN 3) beziehen sich auf die Versuchsnummer im Laborbuch.

4.1. Synthese von sphärischen, porösen Kieselgelen (MCM und analoge) im Mikrometerbereich mittels niedermolekularer Template

Klassisches Einsatzgebiet niedermolekularer Template ist die Zeolithsynthese, vorallem siliciumreiche Zeolithe. Zeolithe sind kristalline Substanzen mit geordneter Porenstruktur. Dabei werden bevorzugt Tetra-n-alkylammoniumhydroxide als Templat eingesetzt. Die Kontrolle der Porositätsparameter ist jedoch nur in einem kleinen Bereich möglich. Dabei betragen die mittlere Porengröße < 1 nm, das spezifische Porenvolumen 0,5 ml/g und die spezifische Oberfläche 500 m²/g. Durch diesen engen Bereich, ist das Einsatzgebiet der Zeolithe stark eingeschränkt ⁷⁴. Mit Hilfe verschiedenartiger

Template soll nun versucht werden, das Spektrum der Porositätsparameter zu erweitern. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf die Porengröße, da Poren von 1 - 6 nm zu klein für die meisten Anwendungen mit organischen Substanzen sind (vgl. Kap. 3). Wenn möglich sollte dabei eine geordnete Struktur, wie z.B. bei den MCM-Materialien, erhalten werden. Dies ist aber nicht zwingend notwendig.

Bei nahezu allen Synthesen wurden nacheinander die einzelnen Syntheseparameter (Alkohol/Wasser Verhältnis, Katalysatormenge (Ammoniak), Templatmenge, Art der Siliciumquelle, Temperatur) variiert, während alle anderen konstant gehalten wurden. Um die Anzahl der Versuche zu reduzieren, wurde zuerst ein Screening durchgeführt, um zu sehen, ob mit einem neuem System die gewünschten porösen sphärischen Partikel hergestellt werden konnten. War dies nicht der Fall, wurde auf weitere Untersuchungen verzichtet.

4.1.1. Synthese mit Hilfe von kationischen Templaten

Folgende kationische Template wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht:

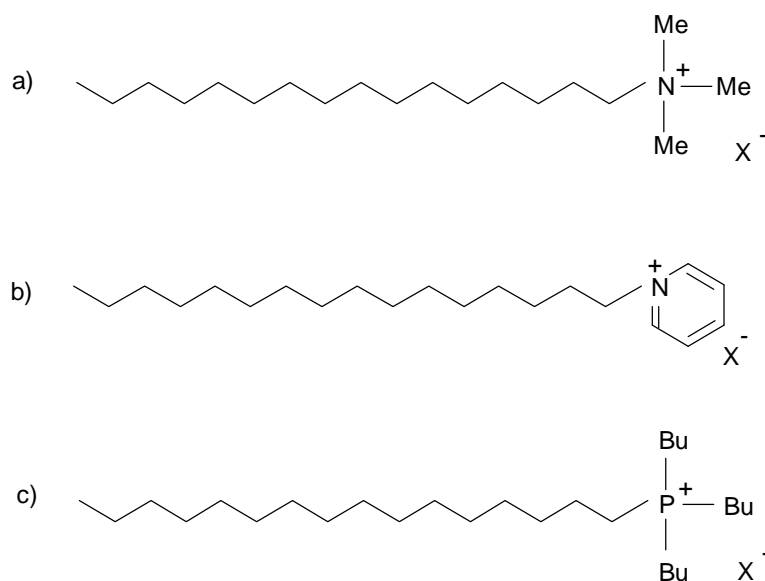


Abbildung 4.1.1: Strukturformeln der verwendeten kationischen Template

- n-Hexadecyl-trimethyl-ammonium-halogenid
- n-Hexadecyl-pyridinium-halogenid
- n-Hexadecyl-tributyl-phosphonium-halogenid

Es sollte dabei festgestellt werden, inwieweit eine unterschiedliche Kopfgruppe bei sonst gleichem n-Alkylrest Einfluß auf die Morphologie der Teilchen und die Porositätsparameter ausübt. Alle kationischen Template reagieren nach einem S^+I^- Mechanismus (vgl. Kap. 3)

4.1.1.1. n-Hexadecyl-trimethyl-ammonium-halogenid (CTAX)

Die klassischen kationischen Template sind die n-Hexadecyl-trimethyl-ammonium-halogenide ($X = Cl, Br$). Diese werden zur Synthese sphärischer MCM-Materialien eingesetzt. Es können im Fall von MCM-48 Porengrößen bis 3,5 nm, im Fall von MCM-41 bis 3,8 nm realisiert werden. Durch Zugabe von organischen Porogenen wie z.B. Mesitylen, kann die porenbildende Micelle aufgeweitet werden. Dies führt dazu, daß Porengrößen bis zu 8 nm erreicht werden können. Dies ist jedoch nur bei MCM-41 Materialien mit hexagonaler Struktur möglich. Genauere Untersuchungen und Syntheseansätze hierzu sind im Anhang und bei Grün und Schumacher^{48,60,75,76} beschrieben.

Material	a_s [m_2/g]	v_p [ml/g]	p_d [nm]
MCM-41	600 - 1300	0,5 - 1,3	1,5 - 7
MCM-48	400 - 1600	0,3 - 1,1	1,5 - 3,5
MCM-50	-	-	-

Tabelle 4.1.1: Porositätsparameter von MCM-Materialien (Anmerkung: Die Struktur des MCM-50 kollabiert beim Entfernen des Templats vgl. Kap. 3)

4.1.1.2. n-Hexadecyl-tributyl-phosphonium-bromid ($C_{16}PO_4Br$)

n-Hexadecyl-tributyl-phosphonium-bromid sollte aufgrund seiner Struktur ähnlich reagieren wie die n-Alkyl-trimethyl-ammonium-halogenide. Aufgrund der größeren Kopfgruppe sollten, einen gleichen Bildungsmechanismus vorausgesetzt, größere Micellen entstehen und somit auch größere Poren. Es wurde daher versucht, eine kubische Phase mit möglichst großen Poren zu synthetisieren.

Der Einfluß verschiedener Syntheseparameter auf die Porositätsparameter ist in den folgenden Graphen dargestellt.

Standardansatz: 3,4 g (16 mmol) Tetraethoxysilan 28
 2,4 g (4,7 mmol) n-Hexadecyl-tributyl-phosphonium-bromid
 50 ml (0,87 mol) Ethanol, techn.
 100 ml (5,55 mol) Wasser
 12 ml (0,62 mol) Ammoniak, 32% ig

Alle Isothermen lassen sich als reversible Typ IV Isothermen der BDDT-Einteilung⁷⁷ klassifizieren und zeigen somit die für mesoporöse Stoffe erwartete Form.

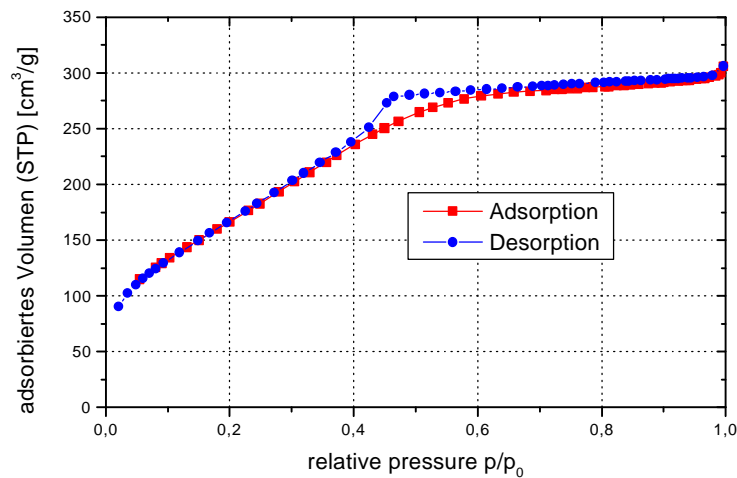


Abbildung 4.1.2: Stickstoffisotherme einer mit n-Hexadecyl-tributyl-phosphonium bromid als Templat hergestellten Probe (KS268)

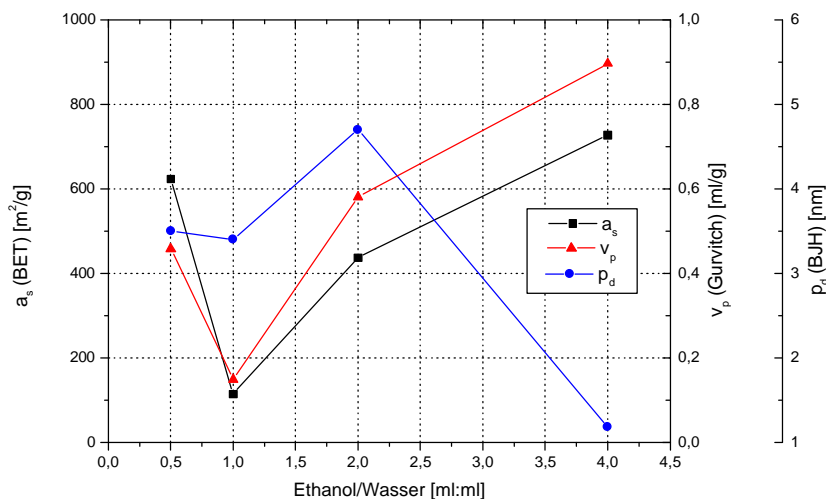


Abbildung 4.1.3: Einfluß des Ethanol/Wasser Verhältnisses auf die Porositäts-eigenschaften

Ansatz: Ammoniak = 12 ml; $C_{16}PO_4Br$ = 3,5 g; TES 28 = 4 ml

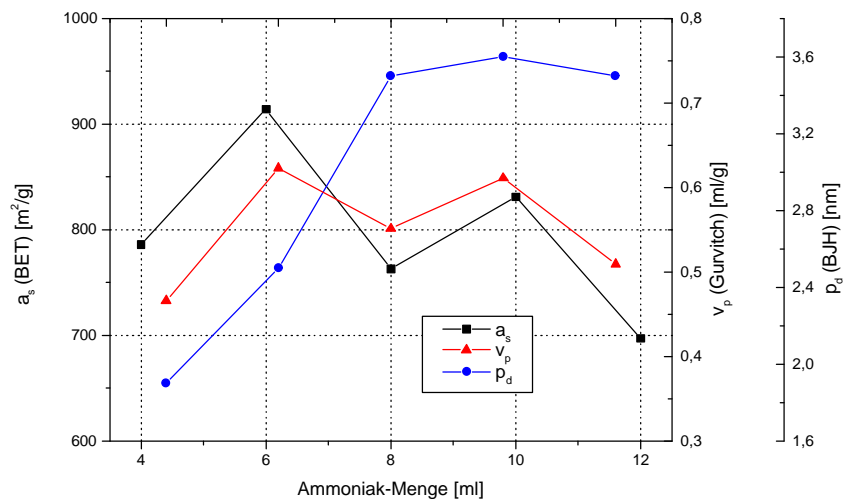


Abbildung 4.1.4: Einfluß der Katalysatormenge auf die Porositätseigenschaften
 Ansatz: Ethanol/Wasser = 0,5 ml:ml; $C_{16}PO_4Br$ = 3,5 g;
 TES 28 = 4 ml

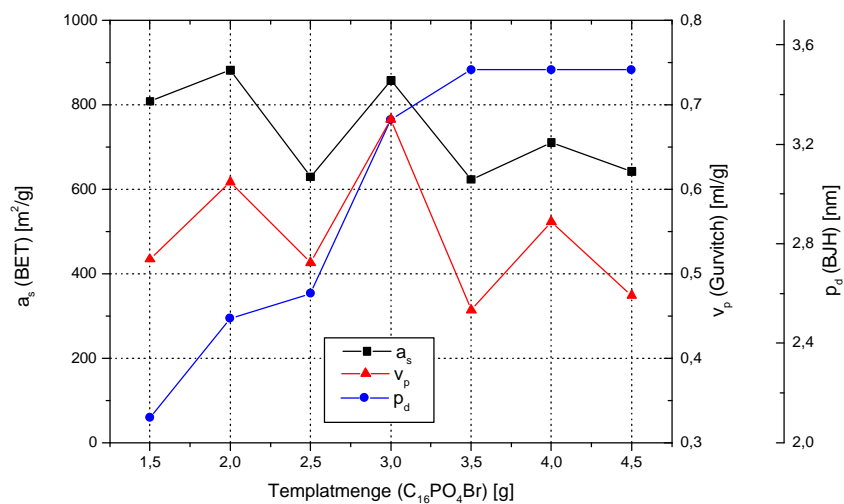


Abbildung 4.1.5: Einfluß der Menge an Templat auf die Porositätseigenschaften
 Ansatz: Ethanol/Wasser = 0,5 ml:ml; Ammoniak = 12 ml;
 TES 28 = 4 ml

Mit n-Hexadecyl-tributyl-phosphonium-bromid als Templat können Porengrößen bis 4,8 nm erreicht werden (Daten nicht gezeigt). Allerdings liegt dann keine geordnete Struktur mehr vor. In den Röntgendiffraktogrammen ist kein Signal mehr zu erkennen (Daten nicht gezeigt). Die Materialien, die eine kubische oder hexagonale Struktur aufweisen, besitzen nur Porengrößen bis 3,5 nm (vgl. Abb. 4.1.3, 4.1.4, 4.1.5). Die spezifische Oberfläche (100 - 1100 m^2/g) und das

spezifische Porenvolumen (0,1 - 1,2 ml/g) der Produkte sind dabei in einem ähnlichen Bereich, wie bei der Verwendung von n-Hexadecyl-trimethyl-ammonium-halogeniden als Templat. Es bleibt jedoch anzumerken, daß bei Verwendung von n-Hexadecyl-tributyl-phosphonium-bromid die Struktur nicht so hochgeordnet ist, wie beim mit n-Hexadecyl-trimethyl-ammonium-bromid hergestelltem MCM-48. Dies kommt in Röntgendiffraktogrammen mit weniger Signalen zum Ausdruck (vgl. Abb. 4.1.6).

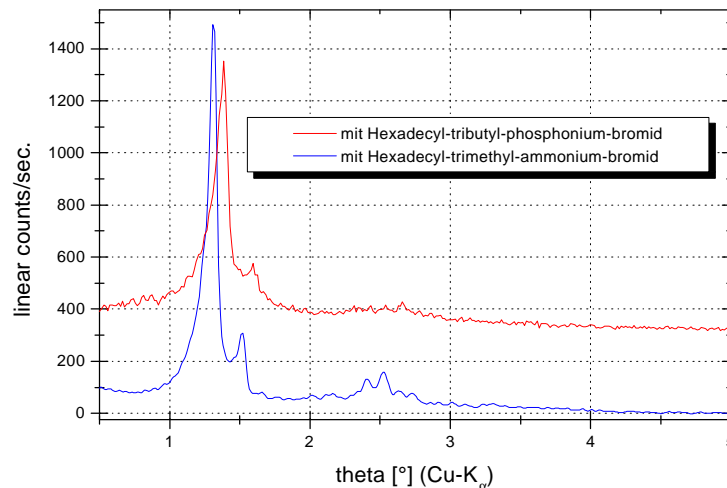


Abbildung 4.1.6: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von MCM-48 Proben bei Verwendung verschiedener Template (KS099, KS268)

Auch ist es nicht möglich, mit n-Hexadecyl-tributyl-phosphonium-bromid einheitliche sphärische, freie Partikel zu erhalten. Die Partikelgröße bewegt sich zwischen 400 und 1000 nm.

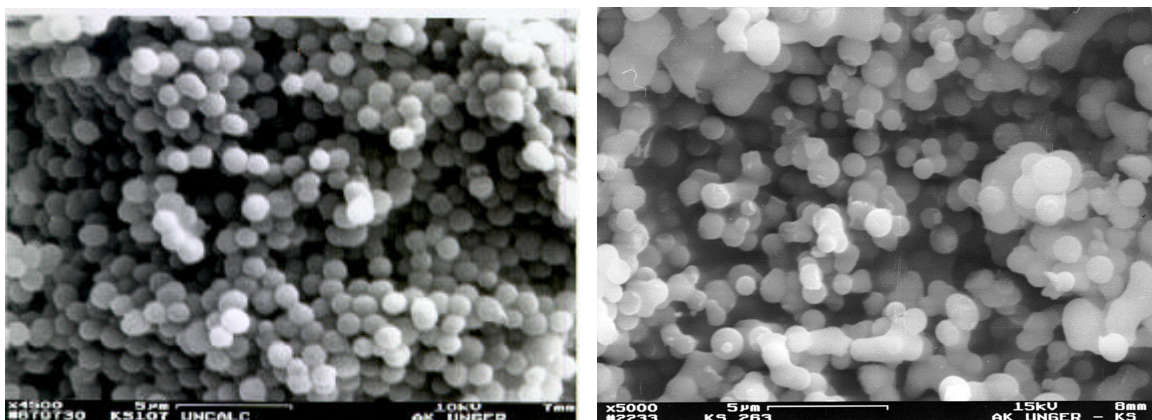


Abbildung 4.1.7: Vergleich der Morphologie einer mit n-Hexadecyl-trimethyl-ammonium-bromid (links) und n-Hexadecyl-tributyl-phosphonium-bromid (rechts) hergestellten MCM-48 Probe

Auf andere Abhängigkeiten, die durchgeführt wurden, wie z.B. bei Verwendung anderer Alkohole (Methanol, Propanol) , anderer Siliciumquellen, etc. wird hier nicht näher eingegangen, da sie zu keinen neuen Ergebnissen führten. Die Porositätsparameter variierten in den oben beschriebenen Bereichen.

4.1.1.3. n-Hexadecyl-pyridinium-chlorid (CTPyCl)

Auch bei Verwendung von n-Hexadecyl-pyridinium-chlorid als Templat wurden ähnliche Ergebnisse, wie bei den vorher beschriebenen Templaten erhalten. Die Pyridinium-Kopfgruppe besitzt nur einen sehr geringen Einfluß auf die Porositätseigenschaften, insbesondere auf den mittleren Porendurchmesser. Dies deutet darauf hin, daß das Packungsverhalten in den Templatmicellen sehr ähnlich ist. Zu diesem Ergebnis kam auch Grün in seinen Arbeiten⁶⁶.

Templat	a_s (BET) [m ² /g]	v_p (G) [ml/g]	p_d (BJH _{Des}) [nm]
CTACl	200 - 1600	0,3 - 1,3	1 - 4
CPyACl	100 - 1000	0,1 - 0,8	1 - 4
C ₁₆ PO ₄ Br	100 - 950	0,1 - 0,7	1 - 4,5

Tabelle 4.1.2: Porositätsparameter von MCM-Materialien bei Verwendung von Templaten mit verschiedenen Kopfgruppen

4.1.1.4. Untersuchungen zur Porenstruktur von MCM-48

Die Porenstruktur von MCM-48 (vgl. Abb. 3.7) ist bis heute noch nicht sicher aufgeklärt. Aus diesem Grunde wurden Untersuchungen durchgeführt, um mehr Informationen über das Porensystem zu erhalten.

4.1.1.4.1. Mikroporenanalyse von MCM-48

Bei MCM-48 wurde noch nicht untersucht, ob neben den Mesoporen auch Mikroporen vorhanden sind. Die Mikroporenanalyse wurde von Dr. Matthias Thommes, Quantachrome GmbH, Odelzhausen an einer Quantachrome Autosorb 1B durchgeführt.

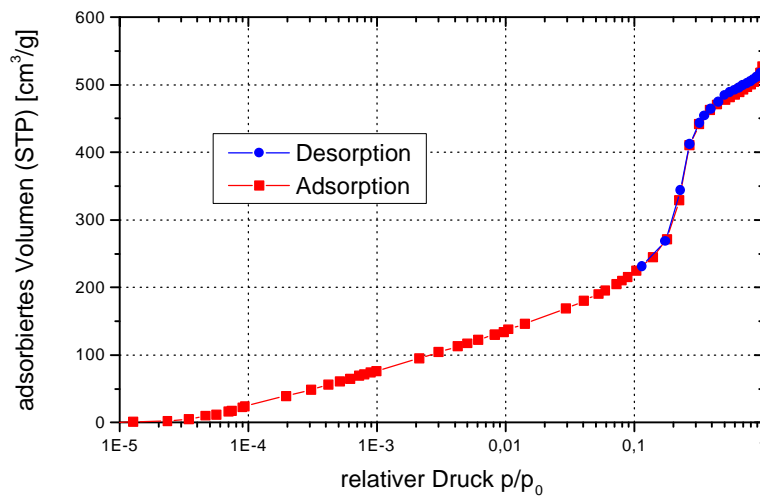


Abbildung 4.1.8: Stickstoffisotherme für die Mikroporenanalyse von MCM-48

Die Mikroporen und das dazugehörige spezifische Porenvolumen wurden nach verschiedenen Verfahren aus der Stickstoffsorptionsisotherme bei kleinen relativen Drücken p/p_0 berechnet¹²⁹:

Berechnungsmethode	Porengröße [nm]	Porenvolumen [ml/g]
Barett Joyner Halenda	2,3	0,9360
Dollimore Heal	2,3	0,4130
Horvarth Kawazoe	0,7	0,0391
Dubinin Radushkevich	5,0	0,7310
Saito Foley	1,1	0,4230
Mikhail Brunauer	0,7	0,0008

Tabelle 4.1.3: Berechnung der Porengröße und des spezifischen Porenvolumens nach verschiedenen Methoden

Es ist deutlich zu erkennen, daß im MCM-48 keine Mikroporen mit $p_d < 2$ nm vorhanden sind.

4.1.1.4.2. Berechnung der Mesoporenverteilung von MCM-48 mittels der Nonlocal Density Functional Theory (NLDFT)

Die Messungen wurden in Mainz an einer Autosorb 6B Stickstoffsorptionsanlage durchgeführt. Die NLDFT-Berechnungen in Mainz wurden mit der Quantachrome Software und in Princeton, USA, mit einer eigenen Software von Prof. Alexander V. Neimark und Peter I. Ravikovitch durchgeführt. Die hier im Rahmen dieser Arbeit formal verwendete BJH-Methode zur Berechnung der Porengröße, ist bei Poren mit $p_d < 2,5$ nm nicht mehr anwendbar. Die BJH-Methode neigt dazu, die tatsächliche Porengröße zu unterschätzen. Aus diesem Grunde wurde die NLDFT-Methode zur Berechnung herangezogen. Diese erlaubt auch eine Abschätzung der Porenwandstärke.

Die NLDFT-Theorie und die hier gemachten Näherungen für MCM-48 sind in der Literatur exakt beschrieben^{130,131}. Auf sie soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Sie führen zu dem Ergebnis, daß der mittlere Porendurchmesser von MCM-48 ca. 3,2 nm +/- 0,2 nm beträgt. Dies ist etwa 1 nm größer als die Berechnung nach der BJH Methode. Die Porenwanddicke beträgt 0,8 - 1 nm.

4.1.1.4.3. Ermittlung der Mesoporenverteilung von MCM-48 mittels Thermoporometrie

In der Literatur ist bis heute nur eine Veröffentlichung über die Thermoporometrie an MCM-Materialien¹³² bekannt. Diese Veröffentlichung handelt von MCM-41. Die Thermoporometrie erlaubt es, die Porengröße unabhängig zu bestimmen¹³³. Im Falle von MCM-41 erhält man je einen Peak in der Frier- bzw. Schmelzkurve, der dem Frieren und Schmelzen des Wassers in den Poren zugeordnet werden kann. Die daraus berechneten Porengrößen waren für Poren mit $p_d > 4$ nm in guter Übereinstimmung mit den Daten, berechnet aus Stickstoffsorptionsisothermen.

Die Thermoporometriemessungen wurden von Dr. Gunter Büchel, Prof. Roquerol, CNRS, Centre de Thermodynamique et de Microlalorimetrie, Marseille, Frankreich durchgeführt. Hierzu wurde die Probe in einem Aluminiumtiegel eingewogen und mit zwei Tropfen Wasser versetzt. Die Probe wurde verschlossen und bei -80 °C gekühlt, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hatte. Anschließend wurde mit 1K/min auf 1 °C geheizt und wieder auf -80 °C gekühlt.

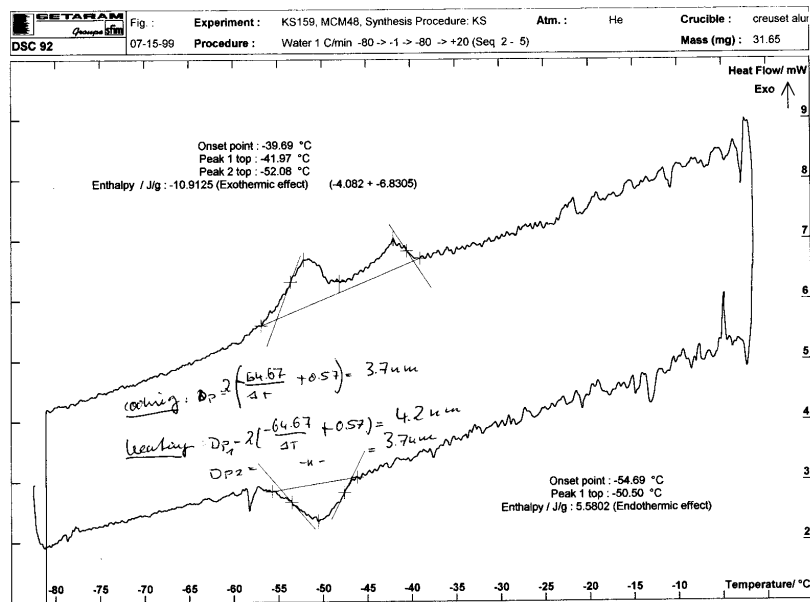


Abbildung 4.1.9: Thermoporometrie Kurve einer MCM-48 Probe (KS 159)

Für die untersuchten MCM-48 Proben wurden beim Einfrieren des Wassers zwei Peaks erhalten. Berechnet man daraus die resultierenden Porengrößen, so erhält man Werte von 3,6 und 4,2 nm. Erklären läßt sich dies zum einen mit den zwei unabhängigen, miteinander verwobenen Porensystemen des MCM-48. Wären diese unterschiedlich groß, würde dies zu zwei Peaks führen. Allerdings sollte dies auch in Sorptionsisothermen zu beobachten sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Eine andere wahrscheinlichere Erklärung wären die Kreuzungen zweier oder mehrerer Porenkanäle, die in der MCM-48 Struktur vorhanden sind. Es entsteht ein Hohlraum der größer ist, als die eigentliche Pore. In Sorptionsisothermen wäre dieser auch nicht zu sehen, da der Zugang nur durch die kleineren Poren möglich ist.

Zum jetzigen Stand der Arbeiten sind keine weiteren Aussagen zu diesem beobachteten Phänomen möglich. Es muß noch eine Reihe weiterer Untersuchungen durchgeführt werden. Die Thermoporometrie ist dabei vielleicht ein wertvolles Hilfsmittel, um die Porenstruktur des MCM-48, aber auch die anderer Strukturen aufzuklären.

4.1.2. Synthese mit Hilfe von anionischen Templaten

4.1.2.1. Natrium-dodecyl-sulfat (SDS)

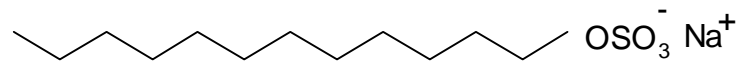


Abbildung 4.1.10: Strukturformel von SDS

Anionische Template werden hauptsächlich in sauer katalysierten Reaktionen eingesetzt. Hierbei werden jedoch keine sphärischen Partikel erhalten. Bei der Verwendung von Ammoniak als Katalysator, erhält man nur unporöse Materialien. Eine Erklärung ist wie folgt: Grundsätzlich kann eine Wechselwirkung zwischen Templat und Silicaspezies vom Typ $S^+M^+I^-$ (vgl. Kap. 3) stattfinden. Jedoch verhindert die Sulfatgruppe das Ausbilden flüssigkristalliner Strukturen⁵¹. Somit kommt es nur zur Bildung von Ionenpaaren und keinen Micellen, die in das Siliciumdioxidgerüst eingebaut werden können. Durch den fehlenden Einbau größerer Templataggregate oder Micellen entsteht ein unporöses Kieselgel. Man erhält Stickstoffisothermen, die typisch ist für unporöse Materialien sind. Nach der BDDT Klassifizierung können diese Isothermen dem Typ III zugeordnet werden⁷⁷. Es entstehen allerdings sphärische Partikel. Diese sind jedoch verwachsen und uneinheitlich in der Größe.

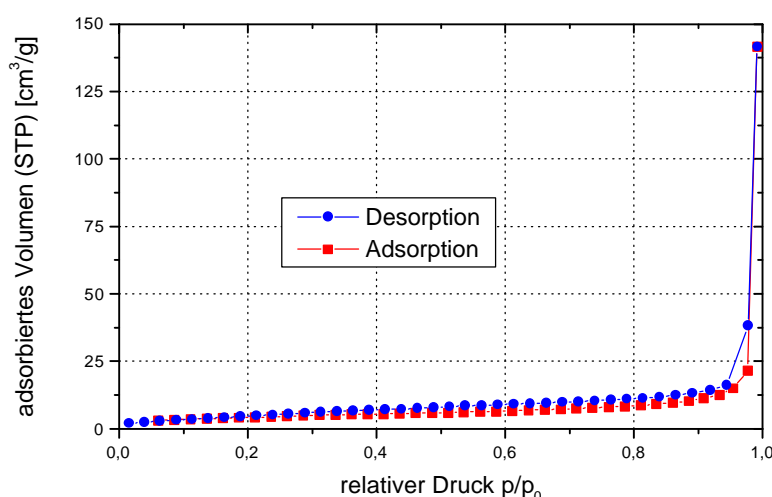


Abbildung 4.1.11: Stickstoffisotherme einer mit SDS als Templat hergestellten Probe (KS226)

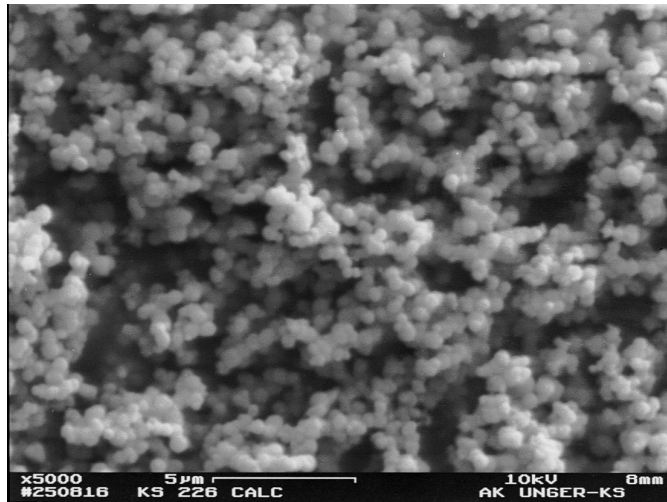


Abbildung 4.1.12: REM-Bild einer mit SDS als Templat hergestellten Probe (KS 226)

4.1.2.2. Templatmischung

Ein interessanter Ansatz ist daher die Verwendung von kationischen Templaten, gemischt mit anionischen Templaten. Dadurch sollte es möglich sein, die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Templatmicellen und Siliciumspecies zu beeinflussen. Als Beispiel wurde das MCM-48 System mit n-Hexadecyl-trimethylammonium-bromid (CTAB) und Natrium-dodecyl-sulfat (SDS) näher betrachtet. Zum Standardansatz für MCM-48 wurde die gemäß Tabelle 4.1.4 angegebene Menge SDS zugegeben.

Templat: kationisch CTAB [g]	Templat: anionisch SDS [g]	a_s (BET) [m ² /g]	v_p (G) [ml/g]	p_d (BJH _{des}) [nm]	Bulkstruktur
2,4	0	1260	0,65	2,1	MCM-48
2,4	0,1	1020	0,60	2,1	MCM-48
2,4	0,25	745	0,51	2,3	MCM-48
2,4	0,5	406	0,30	2,2	MCM-48
2,4	1	299	0,28	2,2	MCM-48 (-)
2,4	1,5	306	0,39	3,9	amorph
2,4	1,9	162	0,22	4,1	amorph
2,4	2	80	0,12	3,9	amorph
2,4	2,4	32	0,04	3,6	amorph

Tabelle 4.1.4: Einfluß der SDS-Menge auf die Porositätseigenschaften und Struktur der porösen Produkte bei Templatmischungen

Aus Tabelle 4.1.4 geht hervor, daß mit steigender SDS Konzentration die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen abnehmen und der mittlere Porendurchmesser zunimmt. Allerdings sind auch hierbei nur Porengrößen von bis zu 4 nm zu erzielen. Bei Zugabe von einem Gramm SDS wird nur noch eine schlecht ausgebildete kubische Phase erhalten. Durch eine weitere Erhöhung der SDS-Menge werden Porengrößen von $p_d > 2$ nm erhalten. Die kubische Struktur geht dabei aber verloren. Das molare Verhältnis des kationischen CTAB und des anionischen SDS ist dabei 1:1 (CTAB 2,4 g: SDS 1,5 g). Es ist anzunehmen, das starke Coulomb-Wechselwirkungen zwischen kationischem und anionischem Templat eine Wechselwirkung zwischen kationischem Templat und der Siliciaspezies verhindert. Somit kann es nicht zur Bildung einer flüssigkristallinen Phase kommen, die in einem porösen Kieselgel abgebildet werden könnten (vgl. MCM Synthese). Die Silicaspecies kondensiert, ohne dabei Templatmoleküle einzuschließen. Durch den steigenden SDS-Gehalt und somit einem molaren Überschuß von SDS, verändert sich die Form der Isotherme. Die anfangs für mesoporöse Materialien typische Typ IV Isothermen geht zu einer Typ III Isotherme über, der typisch für unporöse Materialien ist.

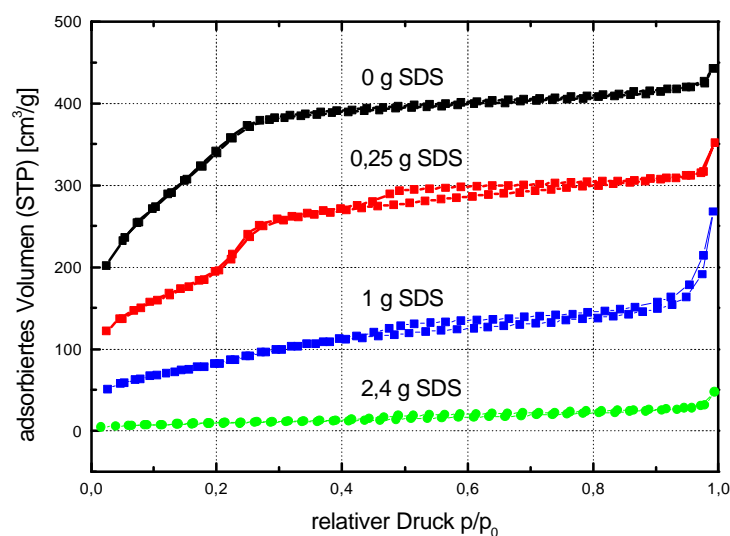


Abbildung 4.1.13: Stickstoffisothermen einer mit CTAB/SDS als Templat hergestellten Probe

Es werden auch keine monodispersen sphärischen Partikel erhalten.

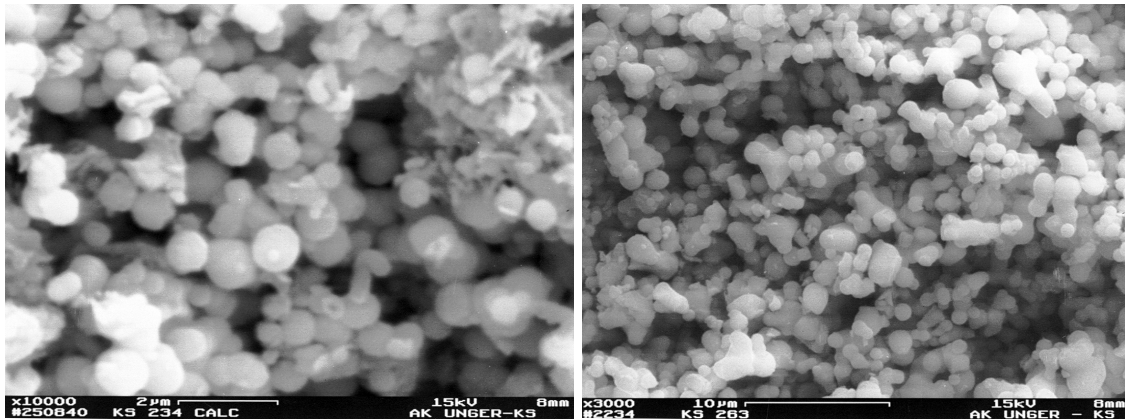


Abbildung 4.1.14: REM-Bild einer mit 1 g SDS links und 3 g SDS als Templat hergestellten Probe (KS234, KS361)

Die Ergebnisse bestätigen die in der Literatur diskutierten Bildungsmechanismen organisch/anorganischer Hybridmaterialien (vgl. Kap. 3).

Da die Morphologie der Partikel sehr unregelmäßig ist und in Bezug auf die Porosität, insbesondere eine Vergrößerung der Poren, keine weiterführenden Ergebnisse erhalten wurden, wurde der Ansatz der Templatmischung nicht weiter verfolgt.

4.1.3. Synthese mit Hilfe von neutralen Templaten

4.1.3.1. Tegoamid S18

Tegoamid S18 (= Stearamidopropyldiethylamin) ist ein Templat (Netzmittel) der Firma Goldschmidt AG, Essen, mit folgender chemischen Strukturformel:

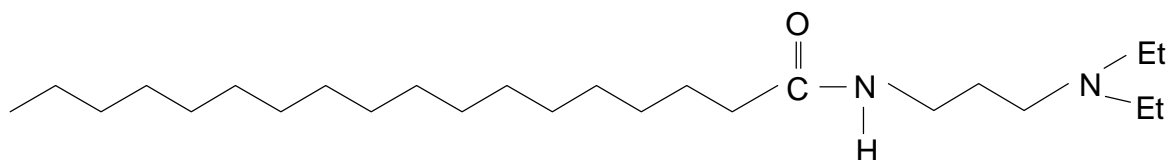


Abbildung 4.1.15: Strukturformel von Tegoamid S18

Es weist strukturelle Ähnlichkeiten mit dem von Pinnavaia und Grün beschriebenen n-Hexadecylamin auf. Pinnavaia gelang es mit Hexadecylamin Materialien mit Porengrößen von bis zu 3 nm, aber ohne eine definierte Morphologie herzustellen. Bei Grün wird von sphärischen 1,8 μm Teilchen mit einer Porengröße von $p_d \sim 2,5$ nm berichtet^{66,67}.

In den folgenden Versuchsreihen wurde der Einfluß der Syntheseparameter auf die Porositätsparameter näher untersucht. Dabei wurde immer ein Syntheseparameter variiert, die anderen konstant gehalten.

Der Einfluß des Alkohol/Wasser Verhältnisses ist in den folgenden Graphen dargestellt.

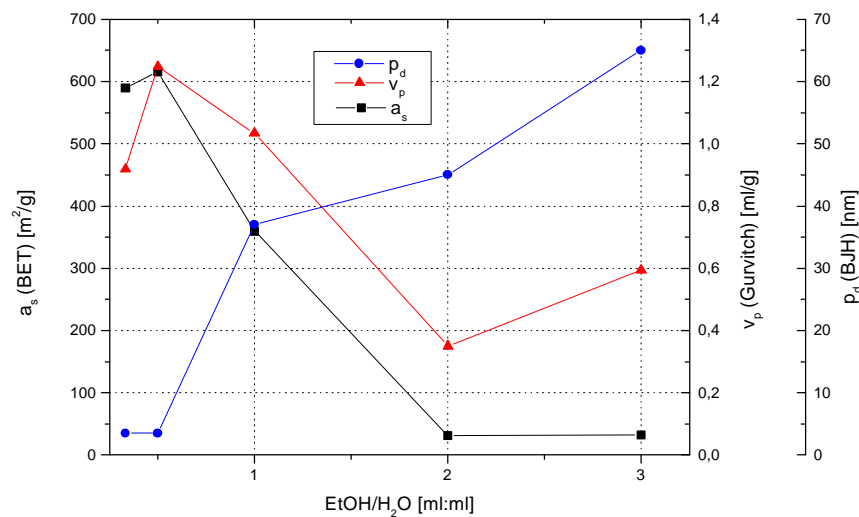


Abbildung 4.1.16: Einfluß des Ethanol/Wasser Verhältnisse auf die Porositätsparameter

Ansatz: $\text{NH}_3 = 3$ ml, Tegoamid S18 = 0,5 g, TES 28 = 2 ml

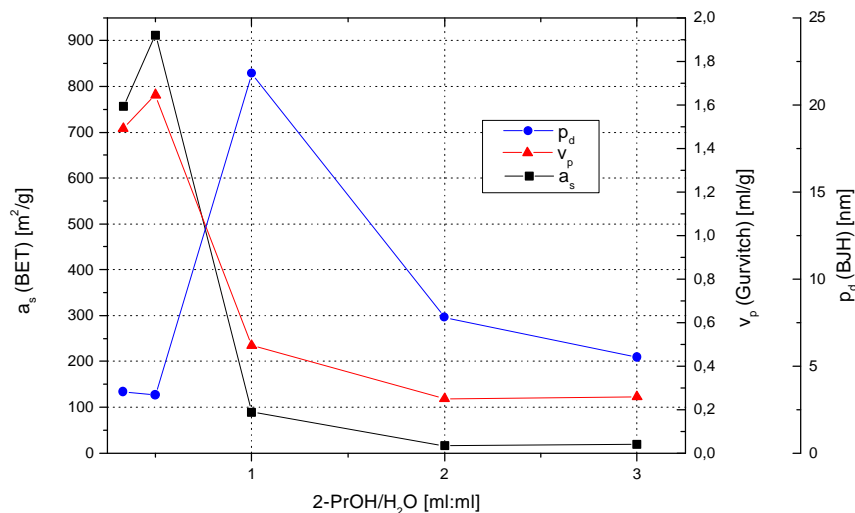


Abbildung 4.1.17: Einfluß des 2-Propanol/Wasser Verhältnisse auf die Porositätsparameter

Ansatz: NH₃ = 3 ml, Tegoamid S18 = 0,5 g, TES 28 = 2 ml

Bei Verwendung von Ethanol bzw. Isopropanol, ist der größte Einfluß auf die Porositätsparameter zu erkennen. Bei Verwendung von Ethanol werden Porengrößen von bis zu 65 nm erreicht, bei Isopropanol immerhin noch Porengrößen von 22 nm. Die Berechnung erfolgte formal nach BJH^{77,115}. Zwar zeigen die Isothermen bei $p/p_0 = 0,98$, insbesondere bei Verwendung von Ethanol, Porengrößen von über 50 nm, diese sind vermutlich jedoch auf Zwischenkorporen zurückzuführen. Die Stickstoffsorptionsisothermen sind hierbei nicht eindeutig. Einen genaueren Hinweis würden TEM-Bilder geben, diese waren jedoch nicht zu erhalten. Die spezifische Oberfläche beträgt zwischen 100 - 900 m²/g, das spezifische Porenvolumen lag zwischen 0,2 und 1,2 ml/g. Der Einfluß von Methanol und n-Butanol als Lösemittel ist besonders im Hinblick auf die Einstellung der Porengröße gering. Bei Methanol werden Porengrößen von 3,1 - 3,5 nm, bei Butanol sogar nur von 3,4 - 3,5 nm erreicht. Aus diesem Grund wurden nur bei Methanol, Ethanol und Propanol weitere Syntheseparameter variiert. Dabei sollte in erster Linie versucht werden, Porengrößen > 10 nm zu erhalten. Es hat sich gezeigt, daß der Einfluß der Menge an TES 28, dem Volumen an Ammoniak und der Templatmenge sehr gering ist. Der Einfluß anderer Siliciumquellen, wie z.B. Tetrapropoxysilan und Phenyltriethoxysilan, die eine geringere Hydrolysegeschwindigkeit besitzen, auf die Porositätsparameter ist ebenfalls gering ($a_s = 25 - 400$ m²/g; $v_p = 0,15 - 0,6$ ml/g; $p_d = 1,1 - 1,8$ nm).

Röntgenuntersuchungen zeigen nur einen Bragg-Peak. Ein typisches Röntgendiffraktogramm ist in Abb. 4.1.18 dargestellt. Das Signal ist sehr breit und kann weder der Porengröße noch der Partikelgröße zugeordnet werden. Vermutlich stammt es von Primärpartikeln, die die Teilchen bilden. Das Signal ist typisch für ein ungeordnetes System, das sich auf dem Weg zur höheren Ordnung befindet⁷⁸. Dieses Phänomen wurde ebenfalls bei ähnlichen Systemen beobachtet.

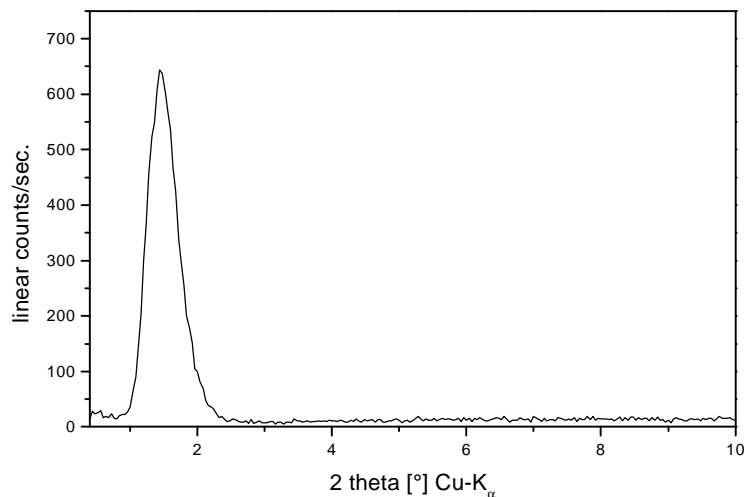


Abbildung 4.1.18: Röntgendiffraktogramm einer mit Tegoamid S 18 als Templat hergestellten Kieselgel Probe (CH 7)

Rasterelektronenmikroskopaufnahmen zeigen monodisperse Partikel mit sphärischer Morphologie:

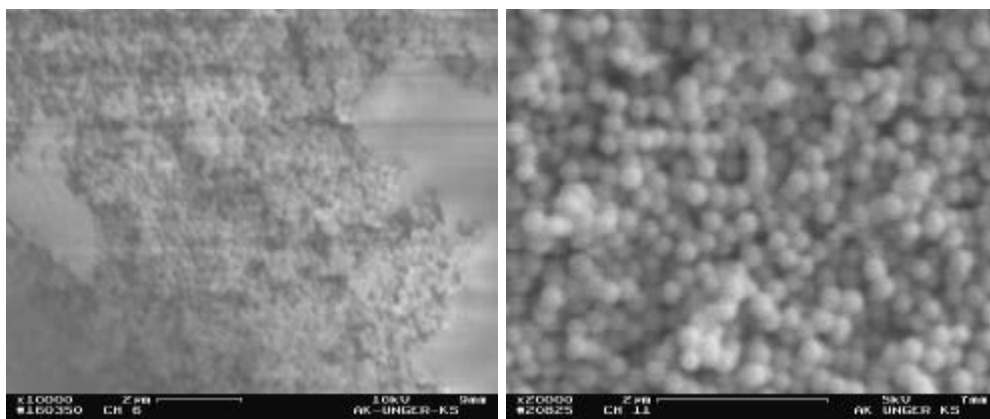


Abbildung 4.1.19a: REM-Aufnahmen (CH 6, CH 11), Partikelgröße ca. 180 nm

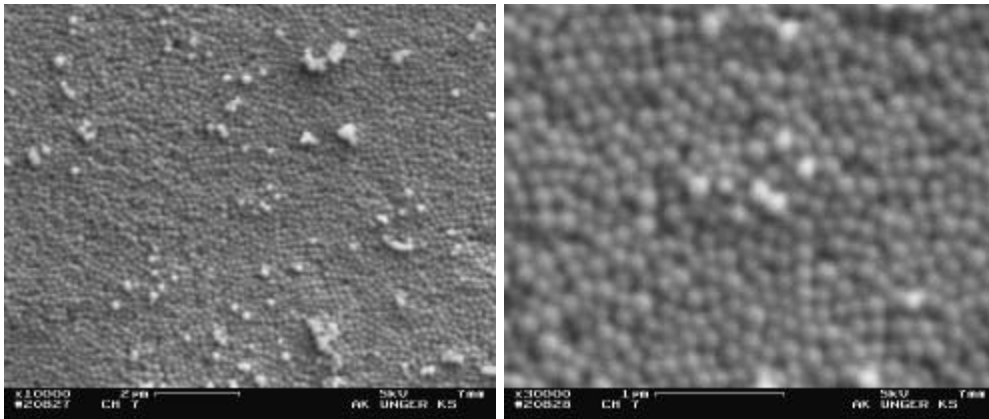


Abbildung 4.1.19b: REM-Aufnahmen (CH 7), Partikelgröße ca. 180 nm

Besonders erwähnenswert, ist der Einfluß der Templatmenge im Methanol/Wasser und Ethanol/Wasser System. Insbesondere bei kleinen Templatmengen werden hier bimodale Porenverteilungen erhalten. Eine solche Porengrößenverteilung einer im Methanol/Wasser System hergestellten Probe, ist in Abb. 4.1.21 dargestellt.

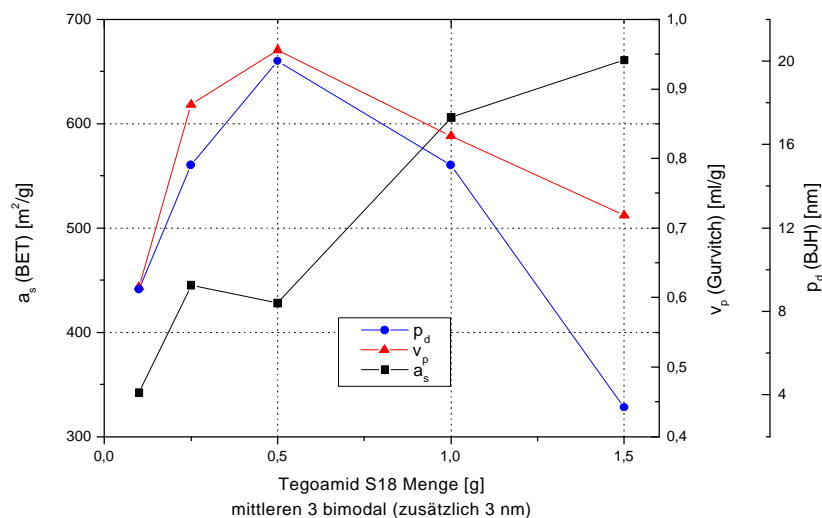


Abbildung 4.1.20: Einfluß der Tegoamid S18 Menge auf die Porositätsparameter
Ansatz: $\text{NH}_3 = 3$ ml, Methanol/Wasser = 3, TES 28 = 2 ml

Es ist anzumerken, daß die Proben mit 0,25 - 1 g Templat in Abbildung 4.18 bimodale Porenverteilungen besitzen. Zu der im Graph angegebenen Porengröße besitzen sie noch eine bei 3 nm.

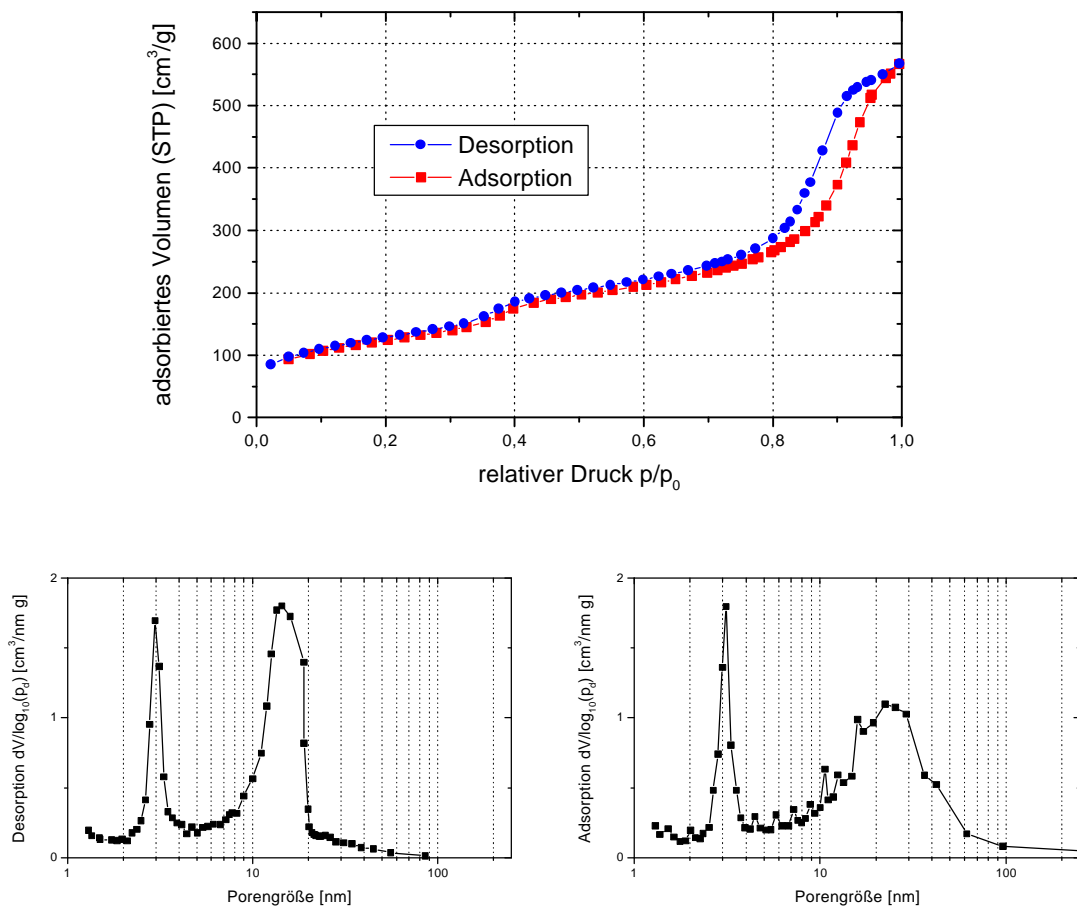


Abbildung 4.1.21: Stickstoffisotherme und Porenverteilung berechnet aus dem Adsorptions- (rechts) bzw. Desorptionsast (links); (CH 37 mit 0,25 g Tegoamid S18 hergestellt)

Die Berechnung der Porenverteilung aus dem Adsorptionsast ist hierbei zwingend notwendig, um sicher zu gehen, daß es sich wirklich um ein bimodales System handelt. Bei Berechnung nur aus dem Desorptionsast könnten Zwischenkorporen oder Defekte im Porensystem aufgrund des Desorptionsmechanismus diese bimodale Porenverteilung vortäuschen. Dieses ist hier nicht der Fall. Die Porengrößenverteilung aus dem Adsorptionsast ist etwas breiter als die entsprechende aus dem Desorptionsast. Auch hier zeigen die Röntgendiffraktogramme nur einen Bragg-Peak aus den vorher diskutierten Gründen.

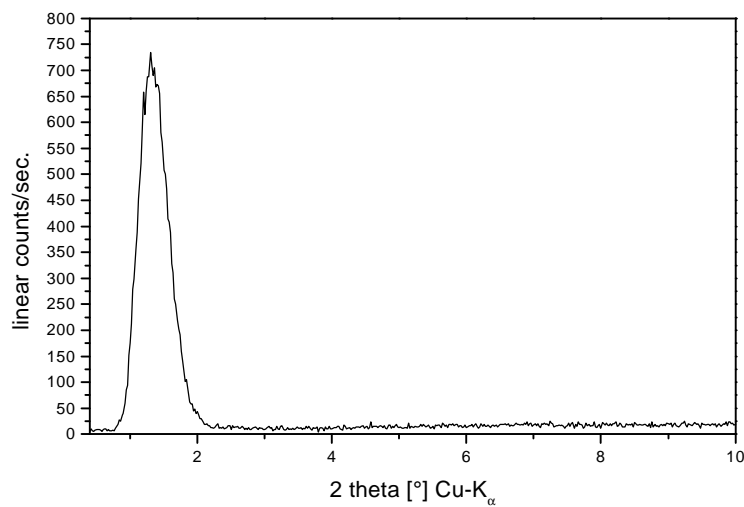


Abbildung 4.1.22: Röntgendiffraktogramm einer mit Tegoamid S18 als Templat hergestellten Probe mit bimodaler Porenverteilung (CH 37)

Da Tegoamid S18 auch strukturelle Ähnlichkeiten mit Hexadecyl-trimethylammonium-bromid, dem klassischen MCM-Templat besitzt, wurde versucht, auch mit Tegoamid S18 eine kubische Phase darzustellen. Zu diesem Zweck, wurde das Templat bei der Raumtemperatursynthese von MCM-48 eingesetzt.

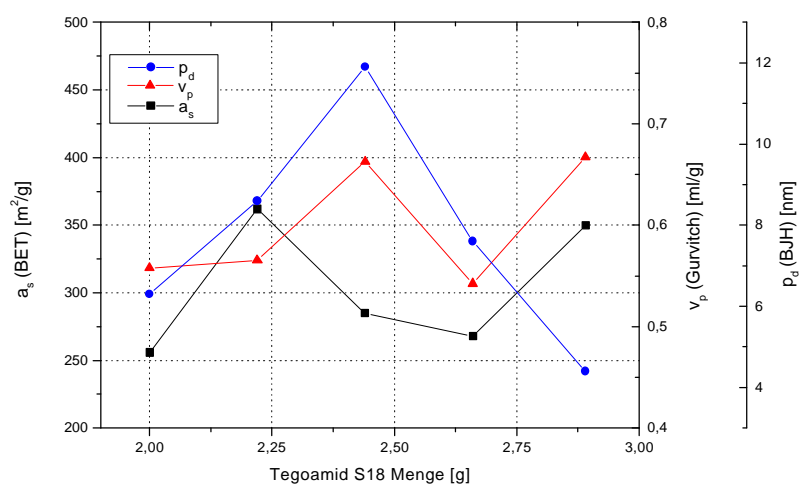


Abbildung 4.1.23: Einfluß der Tegoamid S18 Menge auf die Porositätsparameter
Ansatz: $NH_3 = 12$ ml; Ethanol/Wasser = 0,5; TES 28 = 4 ml

Spezifische Oberfläche und spezifisches Porenvolumen sind nahezu konstant. Der mittlere Porendurchmesser nimmt mit steigendem Templatgehalt zuerst zu, dann wieder ab. Es ist jedoch anzumerken, daß alle Porengrößenverteilungen sehr breit sind (+/- 20 %).

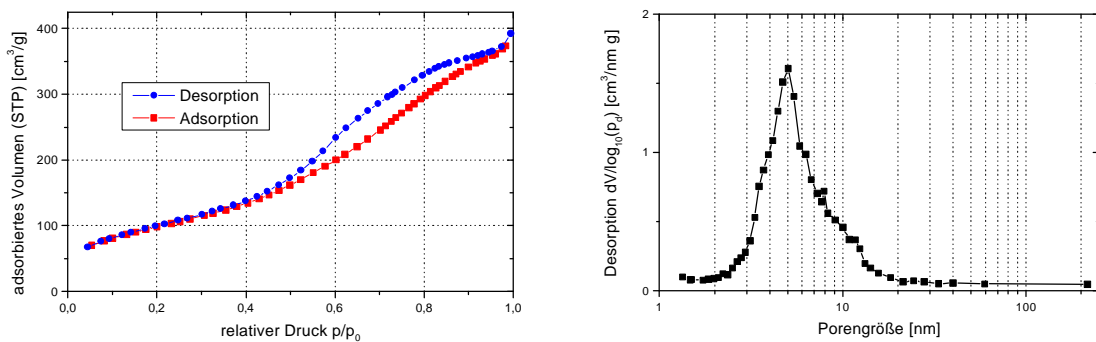


Abbildung 4.1.24: Stickstoffisotherme und Porenverteilung eines Versuchs ein Kieselgel mit kubischer Struktur und Tegoamid S18 als Templat herzustellen (CH 52)

Die Röntgendiffraktogramme zeigen wiederum nur einen Peak, es wurde also keine kubische Phase erhalten. Dies schließt nicht aus, daß ein kubisches Porensystem mit Tegoamid S18 hergestellt werden kann, aber das Untersuchen des Phasensystems würde jedoch zuviel Zeit in Anspruch nehmen, was im Rahmen dieser Arbeit nicht geplant war.

4.1.3.2. ALP 400 und ALP 600 (Poly(ethylenoxid))

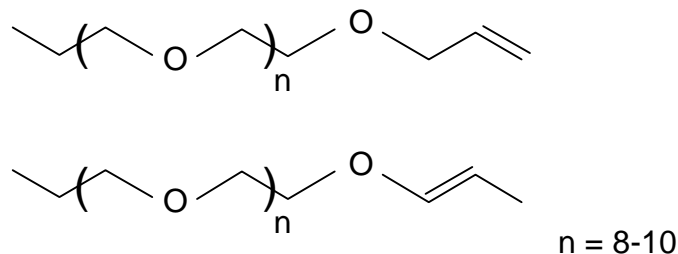


Abbildung 4.1.25: Vermutliche Strukturformeln von ALP 400 der Firma Th. Goldschmidt AG, Essen

Genauere Informationen über die Struktur waren von der Firma Th. Goldschmidt AG nicht zu erhalten.

Es wurden wiederum die Syntheseparameter variiert. Der Einfluß einiger Parameter auf die Porosität der Produkte ist in den folgenden Abbildungen dargestellt.

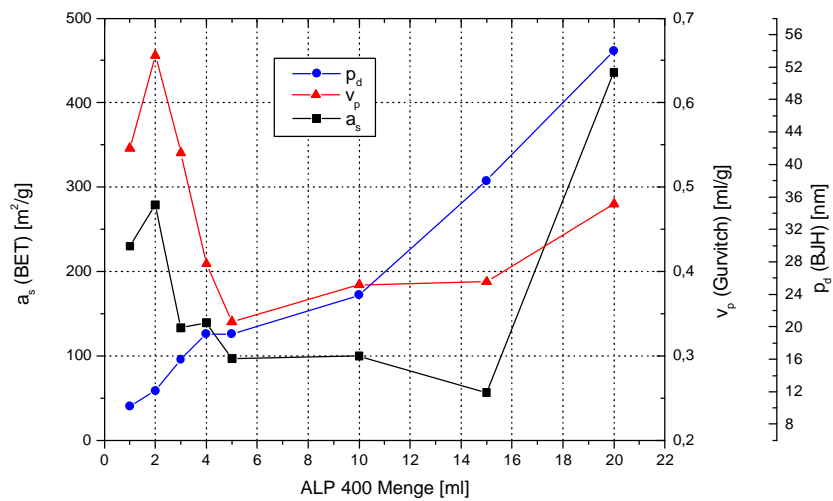


Abbildung 4.1.26: Einfluß der ALP 400 Menge auf die Porositätseigenschaften
 Ansatz: 2-Propanol/Wasser = 0,4; Ammoniak = 5 ml;
 TES 28 = 4 ml

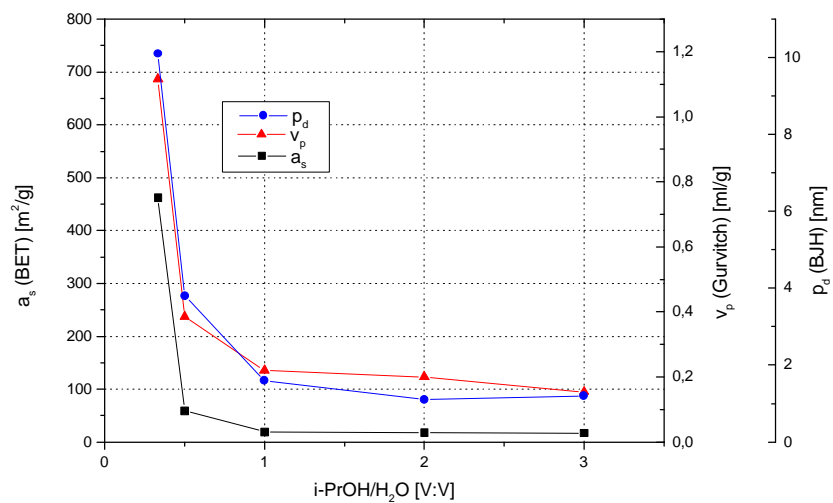


Abbildung 4.1.27: Einfluß des Alkohol/Wasser Verhältnisses auf die Porositätseigenschaften
 Ansatz: ALP 400 = 2 ml; Ammoniak = 5 ml; TES 28 = 4 ml

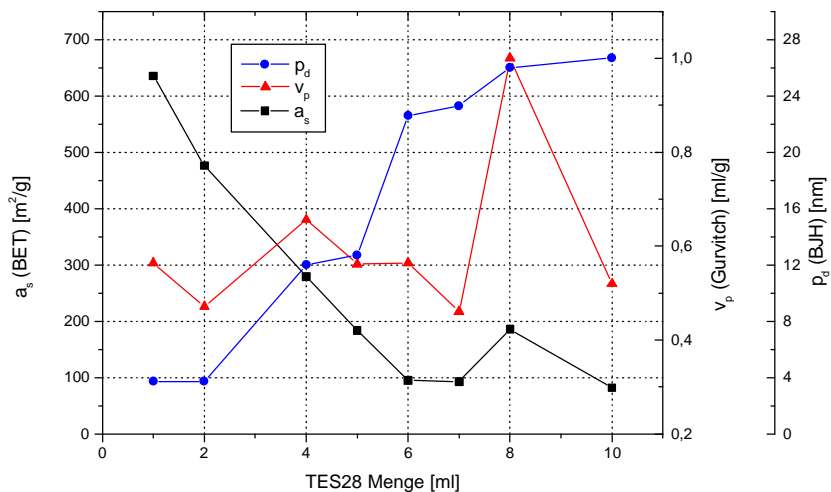


Abbildung 4.1.28: Einfluß der TES 28 Menge auf die Porositätseigenschaften
 Ansatz: 2-Propanol/Wasser = 0,4; Ammoniak = 5 ml;
 ALP 400 = 2 ml

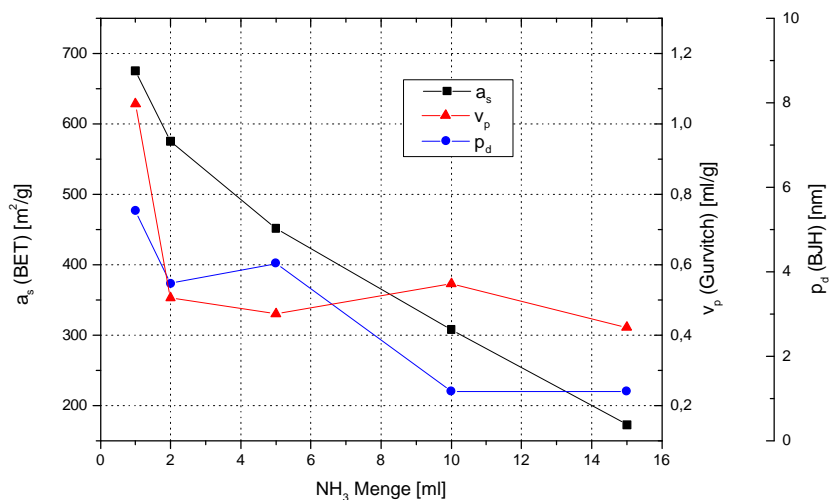


Abbildung 4.1.29: Einfluß der Ammoniakmenge auf die Porositätseigenschaften
 Ansatz: 2-Propanol/Wasser = 0,4; TES 28 = 4 ml,
 ALP 400 = 2 ml

Es zeigt sich, daß durch die Verwendung von ALP 400 als Templat die Porengröße, insbesondere durch die verwendete Menge an Templat und an TES 28 kontrolliert werden kann. Es werden Porengrößen von bis zu 50 nm erreicht. Die spezifische Oberfläche variierte zwischen 100 und 680 m²/g, das spezifische Porenvolumen zwischen 0,1 und 1,0 ml/g. Der Einfluß des Alkohol/Wasser Verhältnisses, sowie der Katalysatormenge auf die

Porositätsparameter war geringer. Die Materialien zeigten meist keine Röntgenbeugungsmuster, was darauf zurückzuführen ist, daß keine geordneten Strukturen vorlagen. In einigen Fällen wurde ein einzelner breiter Bragg-Peak gefunden. Dies spricht dafür, daß sich das System auf dem Weg zur höheren Ordnung befindet.

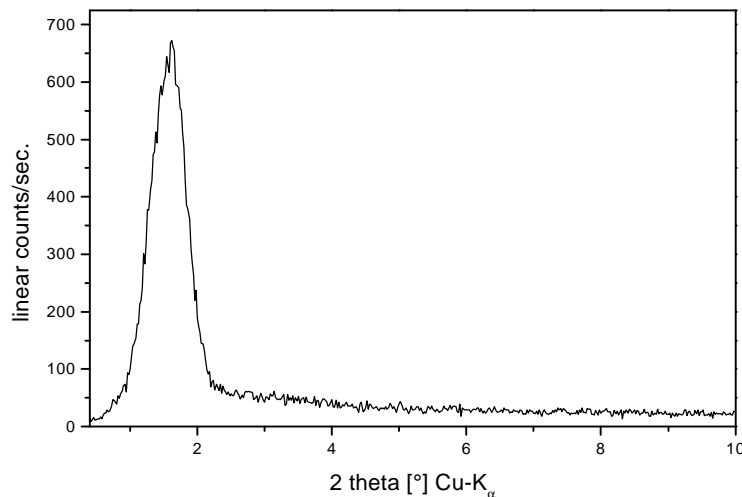


Abbildung 4.1.30: Röntgendiffraktogramm einer mit ALP als Templat hergestellten Probe (DG 12)

Die entstehenden Partikel waren sphärisch und hatten eine Größe von ca. 400 nm.

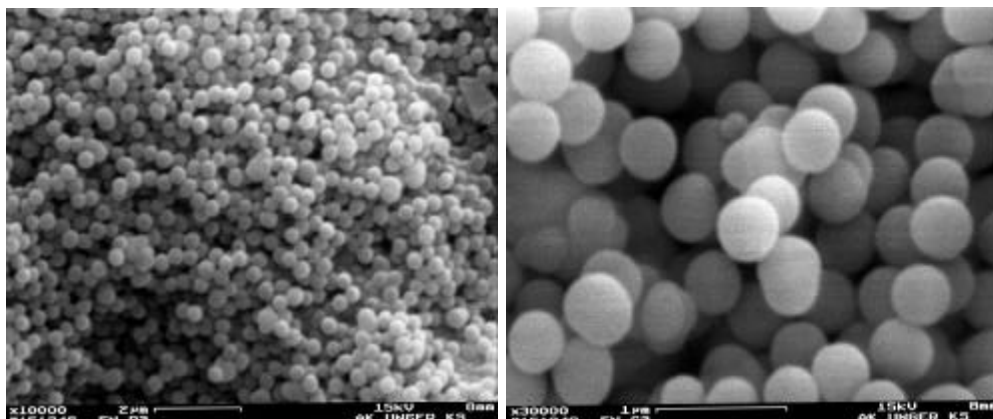


Abbildung 4.1.31: REM-Aufnahmen mit ALP 400 hergestellten Proben (FN-d3, c3), Partikelgröße 400 nm

Zu ähnlichen Ergebnissen führt auch die Verwendung des ALP 600. Bei diesem Templat ist die Ethylenoxidkette 2-3 Einheiten länger als beim ALP 400. Die dabei

zu erzielenden Porositätsparameter sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

variierter Syntheseparameter (Bereich)	a_s (BET) [m^2/g]	v_p (G) [ml/g]	p_d (BJH _{des}) [nm]
MeOH/H ₂ O Verhältnis (0,3 - 3 ml:ml)	475 - 680	0,5 - 0,7	3,7 - 6,3
EtOH/H ₂ O Verhältnis (0,3 - 3 ml:ml)	23 - 710	0,1 - 0,7	1,5 - 8,2
2-PrOH/H ₂ O Verhältnis (0,3 - 3 ml:ml)	18 - 600	0,2 - 0,5	3,6 - 29
1-BuOH/H ₂ O Verhältnis (0,3 - 3 ml:ml)	540 - 610	0,5 - 0,6	3,7 - 4,4
NH ₃ -Menge - 2-PrOH/H ₂ O (0,2 - 0,6 mol)	20 - 300	0,1 - 0,3	1,1 - 4,8
ALP 600-Menge - 2-PrOH/H ₂ O (0,1 - 2 ml)	15 - 30	0,2 - 0,4	1,2 - 4
TES-Menge - 2-PrOH/H ₂ O (2 - 32 mmol)	15 - 30	0,1 - 0,4	1,3 - 3,8
NH ₃ -Menge - EtOH/H ₂ O (0,2 - 0,6 mol)	22 - 650	0,1 - 0,9	3,6 - 18
ALP 600-Menge - EtOH/H ₂ O (2 - 32 mmol)	15 - 20	0,1 - 0,4	1,6 - 3
TES-Menge- EtOH/H ₂ O (0,1 - 2 ml)	16 - 105	0,1 - 0,3	1,7 - 43

Tabelle 4.1.5: Porositätsparameter in Abhängigkeit der Syntheseparameter bei der Verwendung von ALP 600 als Templat.

Der größte Einfluß wird durch die Zusammensetzung des Lösemittels, die Menge an Siliciumquelle und Katalysatormenge erzielt. Die Abhängigkeiten von den einzelnen Parametern sind geringfügig anders als bei der Verwendung von ALP 400. Der Bereich der Porositätsparameter kann jedoch nicht weiter vergrößert werden.

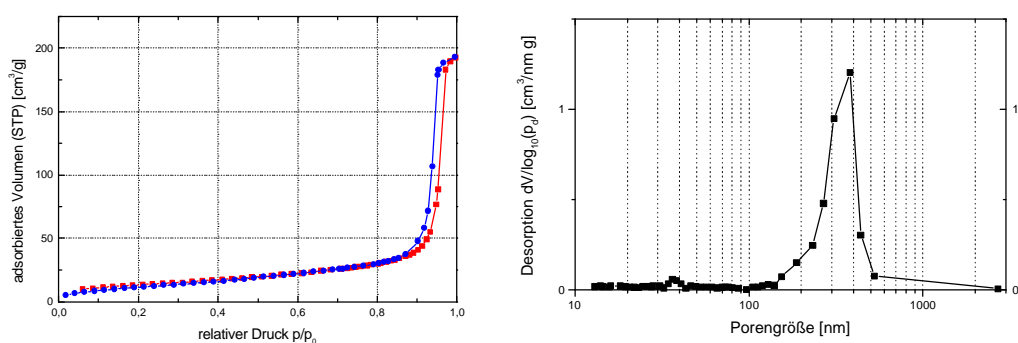


Abbildung 4.1.32a: Stickstoffisotherme und differentielle Porenverteilung von Kieselgelen, hergestellt mit ALP 600 als Templat (DG 47)

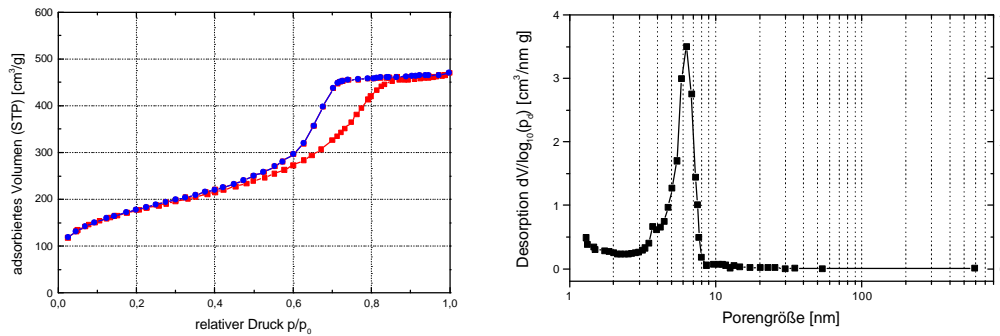


Abbildung 4.1.32b: Stickstoffisotherme und differentielle Porenverteilung von Kieselgelen, hergestellt mit ALP 600 als Templat (DG 5a)

Die entstandenen Partikel waren sphärisch und hatten eine Größe von ca. 400 nm.

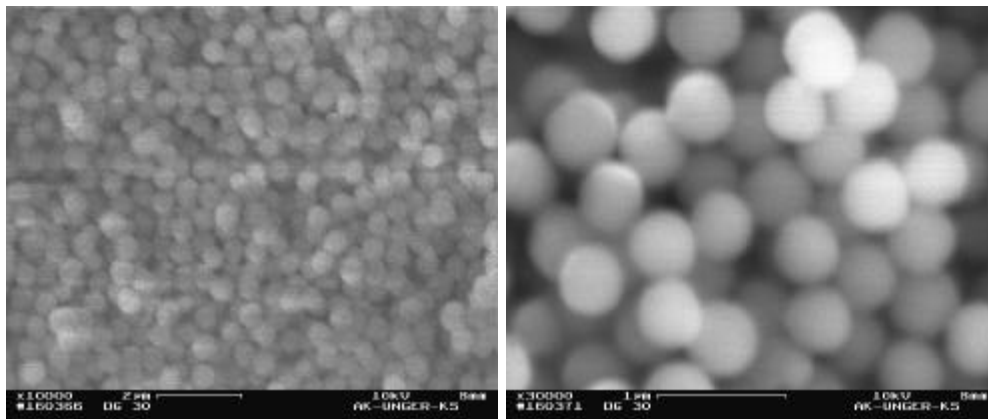


Abbildung 4.1.33: REM-Aufnahme einer mit ALP 600 hergestellten Probe (DG 30), Partikelgröße 400 nm

Weiter soll hier nicht auf die Ergebnisse eingegangen werden, da sie zu keinen neuen Erkenntnissen führen. Sie können im AC-III Protokoll von Dragana Grebenor nachgelesen werden.

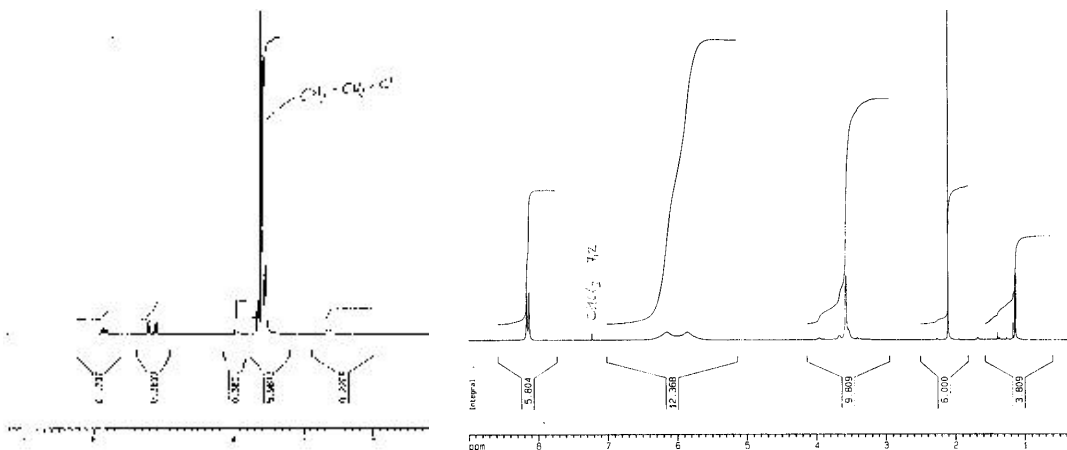
4.1.3.3. Endgruppenfunktionalisierung von ALP 400

Da der Kopfgruppe des Templats bei der Bildung poröser Kieselgele eine entscheidende Rolle zukommt, wurde versucht eine Aminogruppe an das Ende des Moleküls zu koppeln. Dazu wurde eine Photoamidation durchgeführt, wie sie bei Elad et.al. beschrieben ist^{79,80}.



Abbildung 4.1.34: Einführung von endständigen Aminogruppen in ALP 400

Zur Überprüfung der Reaktion wurden ^1H -NMR Spektren der Edukte und Produkte aufgenommen.

Abbildung 4.1.35: ^1H -NMR Spektren des Edukts (links) und des Produkts (rechts)

Im Eduktspektrum sind eindeutig olefinische Protonen (Signal bei 5,2 ppm) zu erkennen. Die Protonen der CH_2 -Gruppen liegen bei 3,5 ppm. Das Signal bei 2,5 ppm kann Protonen von Hydroxylgruppen zugeordnet werden. Diese kann entweder vom Ende des ALP 400 stammen oder von eingeschlepptem Wasser. Im Produkt ist das Signal für die olefinischen Protonen (Signal bei 5,2 ppm) verschwunden. Man erkennt Signale von an Stickstoff gebundenen Protonen bei 6,1 und 8,2 ppm. Deutlich zu erkennen ist auch ein Signal von aliphatischen Protonen bei 2,1 ppm. Dieses kann jedoch auch zum Teil vom Lösemittel Aceton stammen. Das Signal bei 1 ppm stammt vom Schliff fett. Diese Ergebnisse lassen folgende Schlüsse zu:

- Zumindest ein Teil des Edukts wurde umgesetzt. Eine Aufreinigung ist notwendig. Dies ist aufgrund des radikalischen Mechanismus auch zu erwarten.
- Es ist nicht sicher, wo und wieviele Doppelbindungen im Edukt enthalten sind.

Für die Synthese von mesoporösen Materialien wäre eine solche Modifizierung nicht notwendig, da im Edukt bereits eine Funktionalisierung vorliegt. Die Modifizierung hat jedoch gezeigt, daß das verwendete ALP 400 nicht aus einheitlichen Molekülen besteht. Somit ist eine Reproduzierbarkeit, die in der untersuchten Charge gegeben ist, bei Verwendung verschiedener Chargen sicherlich fraglich. Eine unterschiedliche Anzahl und Lage an Doppelbindungen im Templat führt vermutlich auch zu unterschiedlichen Ergebnissen. Somit müßten die Syntheseparameter bei jeder Charge neu kontrolliert werden, was für eine industrielle Anwendung nicht akzeptabel ist.

4.1.3.4. Marlophen NP x

Ein weiteres interessantes Templat ist Marlophen NP x der Condea AG. Hierbei handelt es sich um einen n-Nonylphenolpolyethylenglycolether, wobei x die Anzahl der Etylenoxideinheiten angibt. Bei Verwendung von Marlophen NP 11 konnten Kieselgele mit Porengrößen von bis zu 36 nm erzielt werden. Als Lösemittel diente hierbei ein Ethanol/Wasser Gemisch. Beim Einsatz anderer Alkohole wurden nur unporöse Materialien erhalten. Es konnten allerdings keine regelmäßigen sphärischen Partikel erhalten werden. Die meisten Proben bestanden aus unregelmäßig geformten Materialien.

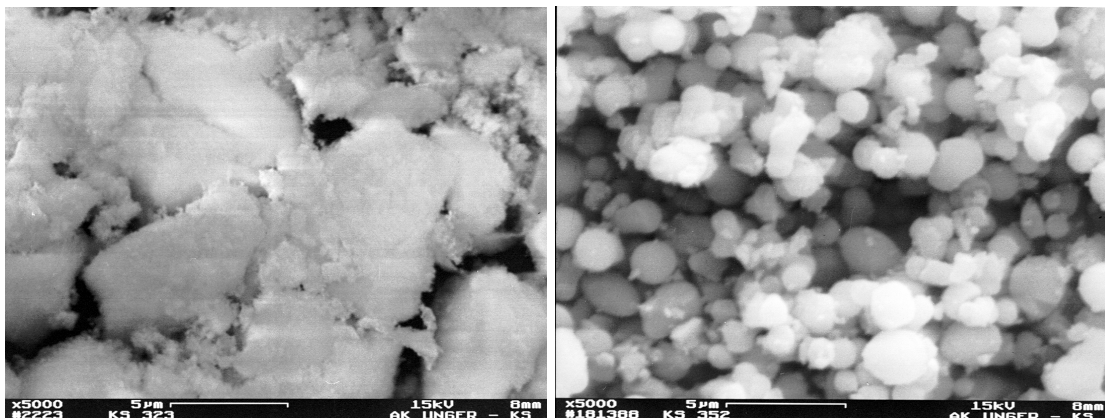


Abbildung 4.1.36: REM-Aufnahmen von Kieselgelproben hergestellt mit Marlophen als Templat , Partikelgröße 0,1 – 10 µm

4.1.4. Zusammenfassung

Die beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, daß durch den Einsatz verschiedenartiger niedermolekularer Template poröse strukturierte sphärische Materialien erhalten werden können. Einen Überblick über die Ergebnisse gibt die folgende Tabelle:

Templat	a_s (BET) [m ² /g]	v_p (G) [ml/g]	p_d (BJH _{Des}) [nm]	Morphologie/Größe/Strukturtyp
CTAX	200 - 1600	0,3 - 1,3	1 - 4	sphärisch/0,4 - 1,0 µm/MCM
CPyACI	100 - 1000	0,1 - 0,8	1 - 4	sphärisch/0,4 - 0,8 µm/MCM
C ₁₆ PO ₄ Br	100 - 950	0,1 - 0,7	1 - 4,5	sphärisch/0,4 - 1,0 µm/MCM
SDS	5 - 15	0,01 - 0,03	-	sphärisch/0,5 - 1,0 µm/keiner
Tegoamid S 18	80 - 900	0,2 - 1,6	1 - 60	sphärisch/180 - 200 nm/keiner
ALP 400	80 - 680	0,1 - 1,0	1,1 - 50	sphärisch/0,4 - 0,6 µm/keiner
ALP 600	15 - 700	0,1 - 0,9	1,1 - 43	sphärisch/0,4 - 0,6 µm/keiner
Marlophen NP x	50 - 480	0,3 - 1,1	8 - 45	unregelmäßig/keiner
Abil Quat 3272	10 - 620	0,2 - 0,6	3 - 36	sphärisch/0,4 - 0,6 µm/keiner

Tabelle 4.1.6: Porositätseigenschaften, Struktur und Morphologie von Kieselgelen, die beim Einsatz verschiedener niedermolekularer Template erhalten wurden

Die Versuche zu Abil Quat 3272, der Firma Th. Goldschmidt AG, Essen, sind genauer im Protokoll von Dragana Grebenor beschrieben. Sie sind hier nicht näher erwähnt, da dieses Porogen eine andere Struktur besitzt (quatäres Organosilan), somit auch nach einem anderen Reaktionsmechanismus reagiert und auch keine weiteren Erkenntnisse für die Aufgabenstellung dieser Arbeit lieferte.

Weiterhin ist es möglich, durch Hilfsreagentien wie z.B. Mesitylen, die Porengrößen bei Verwendung von micellenbildenden Templaten wie z.B. n-Hexadecyl-trimethyl-ammonium-bromid auf bis zu 8 nm zu erweitern^{62,63}. Eine weitere Vergrößerung des mittleren Porendurchmessers darüber hinaus ist jedoch nicht mehr möglich. Auf dem Weg zu noch größeren Poren muß ein neues Synthesekonzept entwickelt werden. Dies wird im Kapitel 4.2 mit dem Einsatz von Polymeren als Porenbildnern beschrieben.

4.2. Synthese von sphärischen, porösen Kieselgelen im Nano- und Mikrometerbereich mittels polymerer Template

In Kapitel 4.1. konnte gezeigt werden, daß durch den Einsatz niedermolekularer Template und Hilfsreagentien sphärische Partikel mit mittlerem Porendurchmesser von bis zu 8 nm hergestellt werden können. Ausgehend von diesen Ergebnissen sollten höhermolekulare Template eventuell noch größere Poren ermöglichen. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß das Template durch molekulare Wechselwirkungen (van der Waals-, Coulomb-Kräfte) mit der Silicaspezies in das Siliciumdioxidgerüst eingebaut wird. Nach dem Entfernen des Templates entsteht dann ein Porensystem. Eine regelmäßige Anordnung der Poren, wie z.B. bei den MCM-Materialien, ist für Anwendungen dabei nicht zwingend notwendig.

Aus diesen Gründen wurden verschiedene kommerzielle polymere Template ausgesucht und auf ihre porenbildenden Eigenschaften bei der Herstellung sphärischer Kieselgele untersucht.

Mit Tergitol und Triton, die bereits bei Pinnavaia²⁴ erfolgreich eingesetzt wurden, sollte versucht werden, auch die Morphologie der Materialien in Hinblick auf sphärische Partikel zu beeinflussen und auch das Porositätsspektrum zu erweitern (bei Pinnavaia wird nur von Porendurchmessern bis 5,8 nm berichtet). Eine Reihe von Polyethylenglycolen wurden ausgewählt, da diese sehr billige Template darstellen, die zusätzlich noch in verschiedenen Molekulargewichten und somit auch Größen erhältlich sind. Poly(diallyl-dimethyl-ammonium-chlorid), ein kationisches Template, wurde in Anlehnung an die Template bei der MCM-Synthese verwendet. Anionische Template wurden nicht verwendet, da sie bereits bei den niedermolekularen Templates zu keinen Ergebnissen führten.

Ziel der Untersuchungen war es:

- Sphärische Partikel herzustellen
- Ein möglichst breites Spektrum der Porositätsparameter abzudecken, mit besonderem Augenmerk auf Porendurchmesser von $p_d > 10$ nm

Ähnlich, wie in Kapitel 4.1 wurden zuerst Screeningversuche durchgeführt. Waren diese erfolgreich, wurden die Abhängigkeiten der Porositätseigenschaften von den einzelnen Syntheseparameter näher untersucht.

4.2.1. Synthese mit Hilfe von kommerziellen polymeren Templaten

4.2.1.1. Synthese mit Hilfe von kationischen Templaten

4.2.1.1.1. Poly (diallyl-dimethyl-ammonium-chlorid), Polyscience Inc.

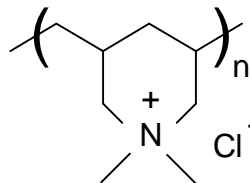


Abbildung 4.2.1: Strukturformel von Poly (diallyl-dimethyl-ammonium-chlorid)

Es wurde wiederum der Einfluß der unterschiedlichen Syntheseparameter untersucht. Einige Beispiele sind in den folgenden Graphen gegeben. Als erstes wurde das Alkohol/Wasser Verhältnis variiert.

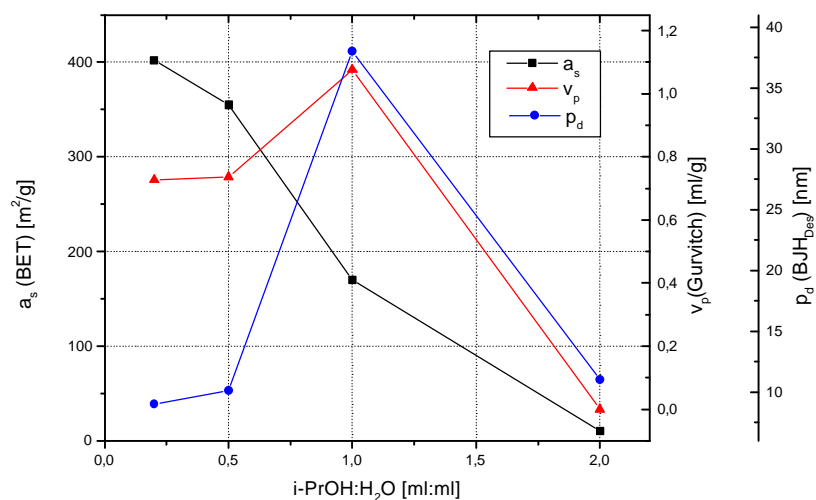


Abbildung 4.2.2: Einfluß des 2-Propanol/Wasser Verhältnisses auf die Porositätsparameter

Ansatz: NH₃ = 5 ml, TES 28 = 4 ml, Templat = 2 ml, H₂O = 50 ml

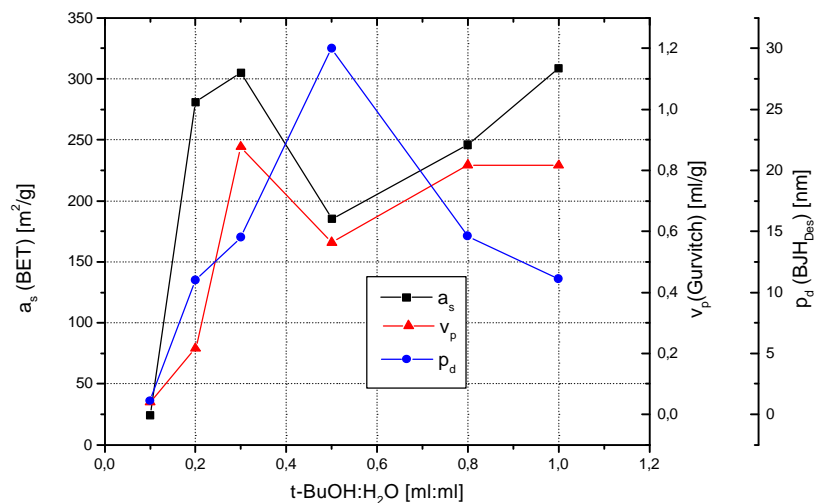


Abbildung 4.2.3: Einfluß des t-Butanol/Wasser Verhältnisses auf die Porositätsparameter

Ansatz: NH₃ = 5 ml, TES 28 = 4 ml, Templat = 2 ml

Der Einfluß von Methanol und Ethanol auf die Porositätseigenschaften war geringer als bei 2-Propanol und t-Butanol. So können bei Verwendung von Methanol und Ethanol die Porositätsparameter in den folgenden Bereichen kontrolliert werden: Spezifische Oberfläche 200 - 400 m²/g, spezifisches Porenvolumen 0,2 - 1 ml/g, mittlerer Porendurchmesser 1 - 14 nm. Längerkettige Alkohole beeinflussen die Porositätsparameter stärker. Sowohl bei der Verwendung von 2-Propanol als auch t-Butanol durchläuft der Wert für den mittleren Porendurchmesser ein Maximum bei einem Alkohol/Wasser Verhältnis von 1 bzw. 0,5. Es können Porengrößen von bis zu 37 nm erzielt werden.

Die Abhängigkeit von anderen Parametern ist exemplarisch in den folgenden Graphiken dargestellt:

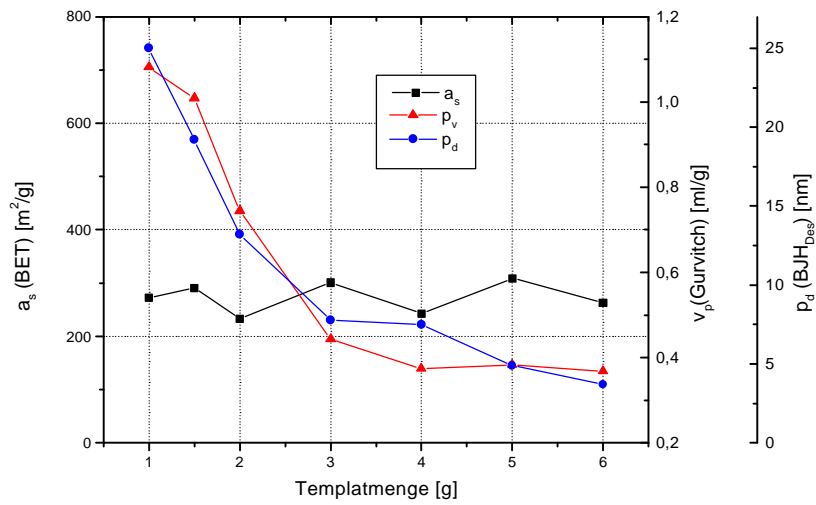


Abbildung 4.2.4: Einfluß des Templatmenge auf die Porositätsparameter
 Ansatz: $NH_3 = 5$ ml, TES 28 = 4 ml, t-BuOH/ $H_2O = 0,5$

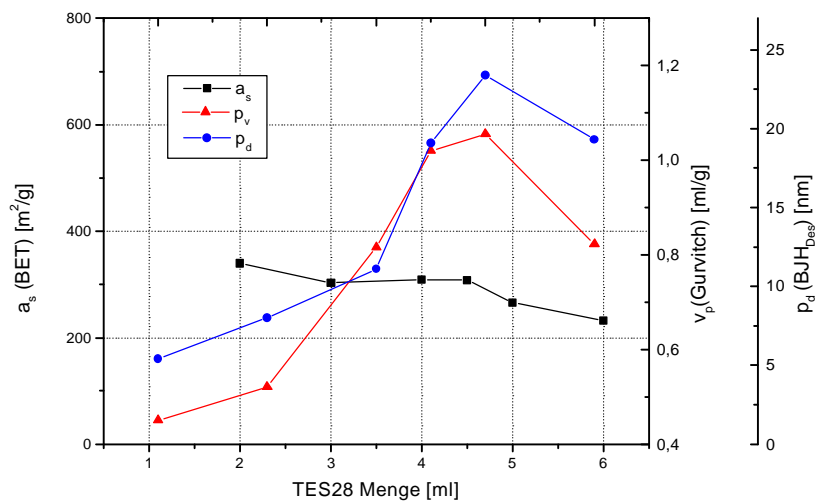


Abbildung 4.2.5: Einfluß der TES 28 Menge auf die Porositätsparameter
 Ansatz: $NH_3 = 5$ ml, Templat = 2 ml, t-BuOH/ $H_2O = 0,5$

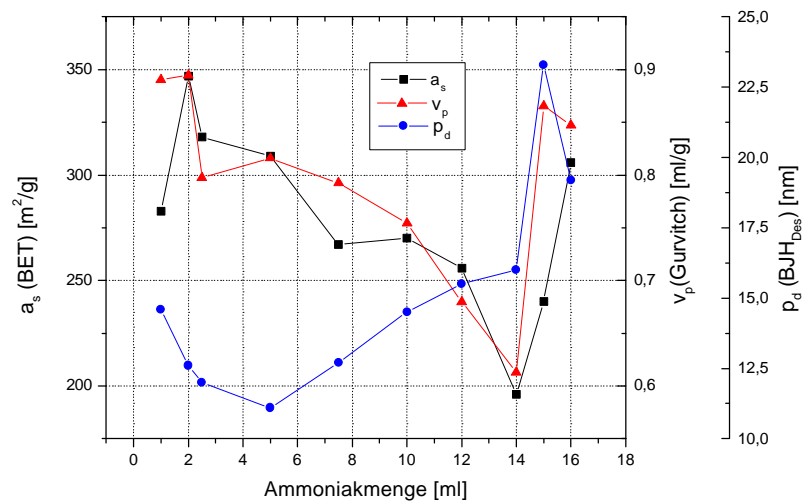


Abbildung 4.2.6: Einfluß der Katalysatormenge auf die Porositätsparameter
 Ansatz: TES 28 = 4 ml, Templat = 2 ml, t-BuOH/H₂O= 0,5

Erstaunlicherweise zeigt sich bei steigendem Templatgehalt eine Verkleinerung des Porendurchmessers (s. Abb. 4.2.4). Dies spricht gegen einen Micellenmechanismus wie beim MCM-41. Mit steigender Gehalt an TES 28 und steigender Katalysatormenge in der Reaktionsmischung nimmt die Porengröße zu. Im XRD-Spektrum zeigen alle Proben kein Signal. Es liegen also keine geordneten Strukturen vor. Die Morphologie der Materialien wurde mittels REM-Aufnahmen untersucht. In allen Fällen wurden sphärische Partikel erhalten. In vielen Proben sind diese Teilchen jedoch verwachsen oder verklebt. Auch sind die Partikel oft nicht einheitlich in ihrer Größe (s. Abb. 4.2.7).

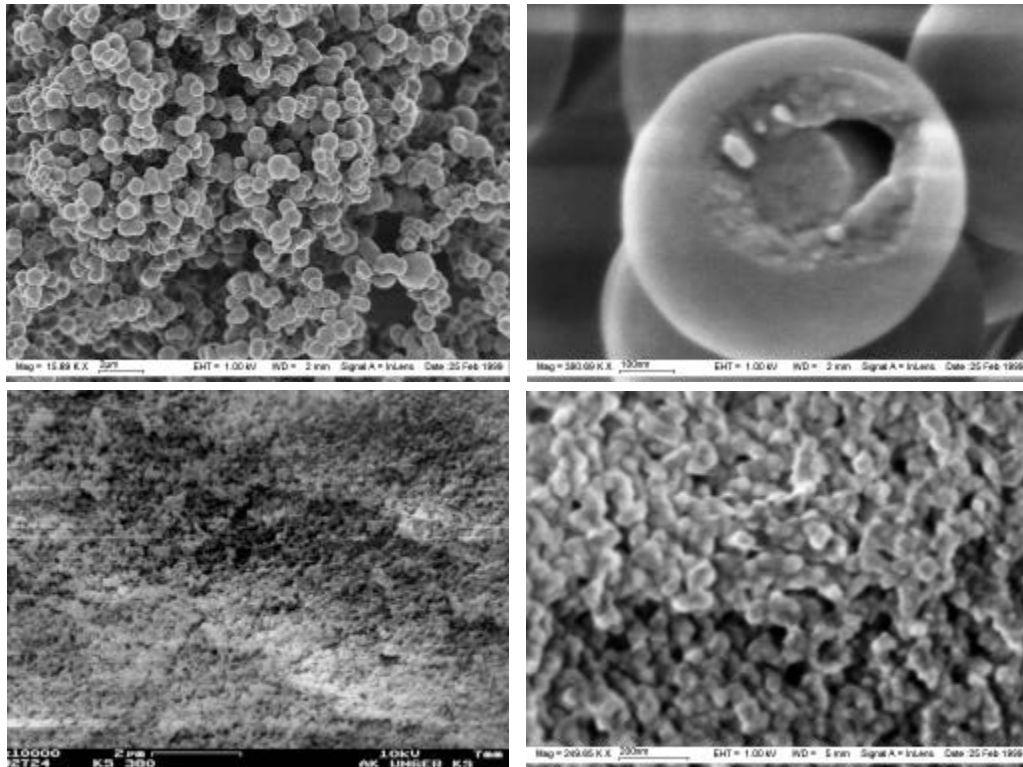


Abbildung 4.2.7b: REM-Aufnahmen verschiedener mit Poly (diallyl-dimethyl-ammonium-chlorid) als Templat hergestellten Proben (KS 318, KS 384,KS 380, KS 385)

Durch eine Erniedrigung der Temperatur, konnten größere Partikel hergestellt werden. Diese sind jedoch nicht monodispers.

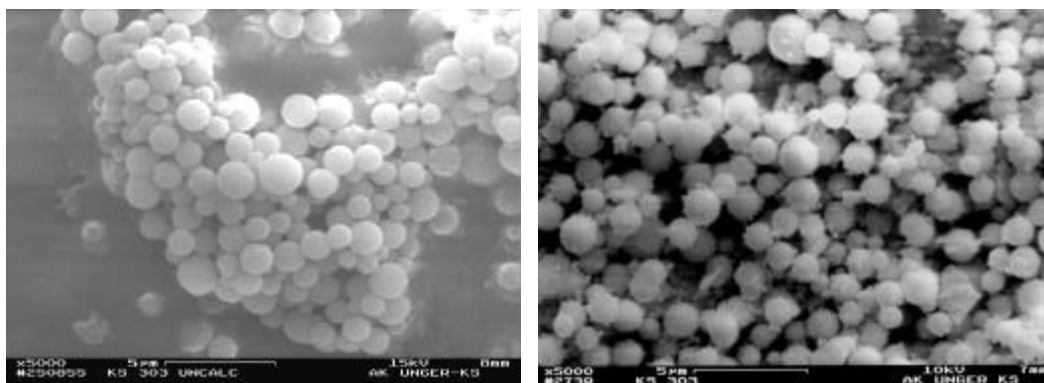


Abbildung 4.2.8: REM-Aufnahmen einer bei 8°C hergestellten Probe (KS 303)

4.2.1.2. Synthese mit Hilfe von neutralen polymeren Templaten



b)

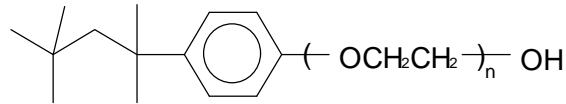


Abbildung 4.2.9: Strukturformeln neutraler polymerer Template

a) Tergitol; b) Triton; c) Polyethylenglycol

4.2.1.2.1. Tergitol und Triton

Da beide Template strukturell sehr ähnlich sind, und auch ähnlich reagieren, sollen sie hier zusammen diskutiert werden. Es wurde Versuchsreihen, wie bei Poly (diallyl-dimethyl-ammonium-chlorid) beschrieben, mit beiden Templaten durchgeführt. Es gelang zwar Poren von über 20 nm herzustellen, jedoch konnte keine freien sphärischen Partikel produziert werden (vgl. Abb. 4.2.11). In der Röntgenbeugung zeigen alle Materialien kein Signal. Es lag also keine geordnete Struktur vor. Aus diesen Gründen wird nicht näher auf die einzelnen Abhängigkeiten eingegangen.

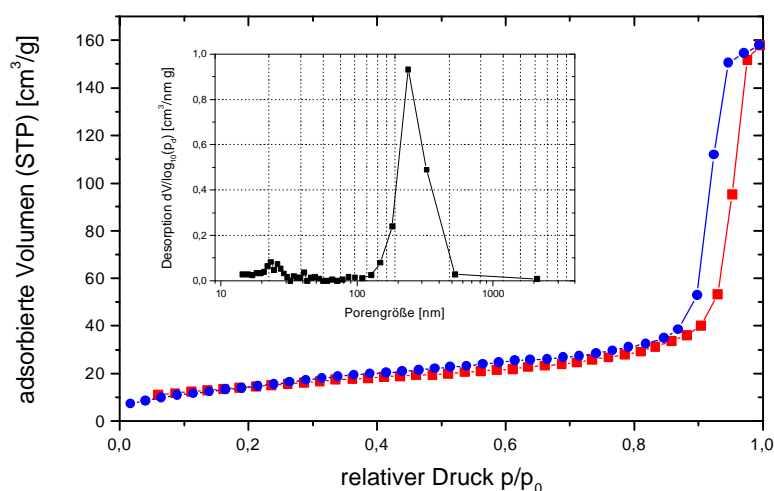


Abbildung 4.2.10: Stickstoffisotherme und differentielle Porenverteilung einer mit Triton als Templat hergestellten Probe (KS215)

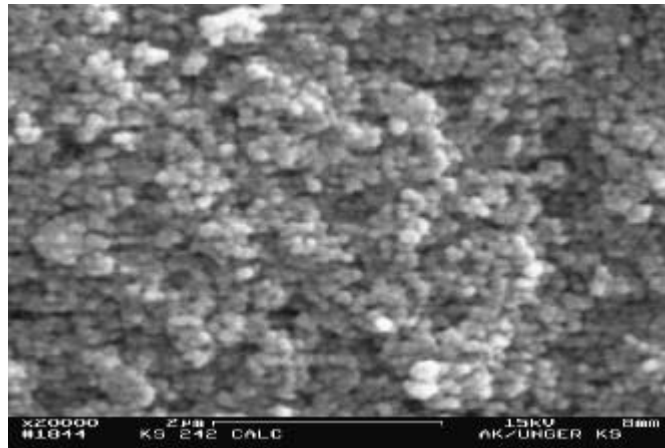


Abbildung 4.2.11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer mit Tergitol hergestellten Probe (KS216)

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es zwar gelingt mit diesen Templaten poröse, annähernde sphärische Partikel darzustellen, jedoch sind diese sehr uneinheitlich und oft verwachsen.

4.2.1.2.2. Polyethylenglycol (PEG)

Mit Polyethylenglycol wurden nur einige Versuche durchgeführt. Bei allen Versuchen entstanden unporöse Materialien, was dafür spricht, daß das Templat nicht eingeschlossen und somit unter den gewählten Bedingungen (Alkohol/Wasser, Ammoniak, 20 °C) keine Poren bilden kann. Eine typische Stickstoffsorptionsisotherme ist in Abb. 4.46 dargestellt.

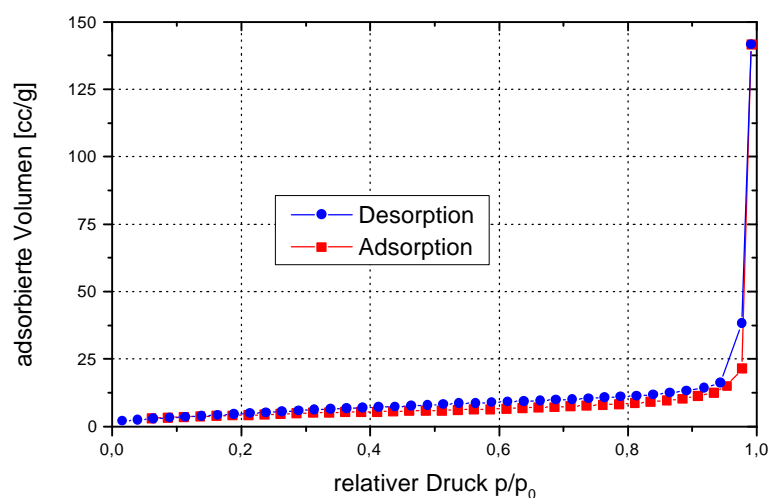


Abbildung 4.2.12: Stickstoffsorptionsisotherme einer mit PEG (MW = 50.000 g/mol) als Templat hergestellten Probe (KS204)

Da bei allen Versuchen mit Polyethylenglycolen (MW = 600 – 50.000) in Ethanol/Wasser Gemischen unporöse Kieselgele entstanden, wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

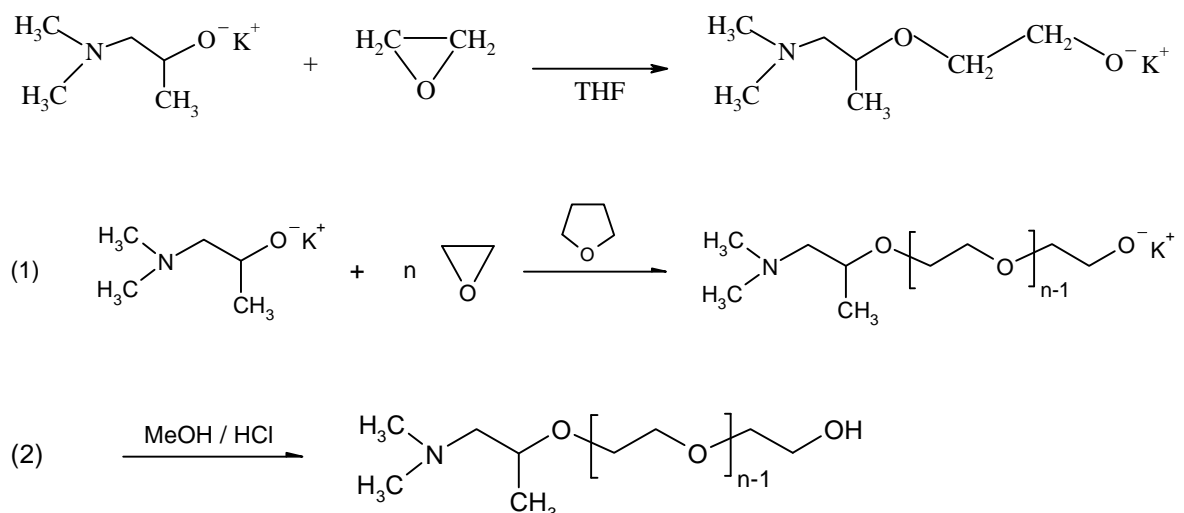
4.2.1.3. Synthese von neuen polymeren Templaten – aminofunktionalisierte Polyethylenoxide

Die vorherigen Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß eine wechselwirkende Gruppe am Polymer absolut notwendig ist, um poröse Materialien mit Polymertemplaten herzustellen. Aus diesem Grund wurde ein Template maßgeschneidert synthetisiert.

Folgende Anforderungen sollten erfüllt sein:

- Terminale funktionelle Gruppe (Amino-Gruppe)
- Einheitliche Molekulargewichtsverteilung
- Kostengünstige Herstellung

Es wurde eine anionische Polymerisation von Ethylenoxid mit dem Kaliumalkoholat des Dimethylamino-2-propanolats als Starter durchgeführt. Vorteil der anionischen Polymerisation ist die genaue Einstellung des Molekulargewichts mit einer sehr engen Verteilung.



Auf diese Weise wurden verschiedene Template mit einer engen Molekulargewichtsverteilung von 2.500 – 33.000 g/mol hergestellt.

Templatname	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D
SR 7	8457	8905	1,053
SR 8	15526	16116	1,038
SR 11	33130	34389	1,038
SR 22	8404	8715	1,037
SR 28	2644	3014	1,14
SR 29	5495	5781	1,052

Tabelle 4.2.1: Molekulargewichte und Polydispersität der Template
 $D = \text{Polydispersität} = M_w/M_n$

4.2.2. Einfluß der Synthesebedingungen auf die spezifische Oberfläche und Porenstrukturparameter von porösen Kieselgelen im Mikrometerbereich mit einem neuem aminomodifizierten Polyethylenoxid

Um den Einfluß der Syntheseparameter zu untersuchen, wurden in einem Standardansatz die Parameter einzeln variiert, während die anderen konstant gehalten wurden. Die Einflüsse der einzelnen Parameter werden im folgenden näher diskutiert.

Standardansatz:	2-Propanol	40 ml
	Wasser	60 ml
	Ammoniak (31%)	3 ml
	Templatmenge	0,5 g
	TES 28	2 ml

4.2.2.1. Alkohol/Wasser Verhältnis

Die Berechnung der Porengröße erfolgte in den folgenden Kapiteln immer formal nach der BJH-Methode. Diese Berechnung ist besonders bei Porengrößen > 40 nm mit Fehlern behaftet, da die Poren vermutlich nicht mehr vollständig mit Stickstoff gefüllt werden können. Aus diesem Grunde wird später noch ein Vergleich mit der Quecksilberporosimetrie folgen. Um jedoch den Einfluß der einzelnen Parameter aufzuzeigen ist es gerechtfertigt, dies formal so

durchzuführen. Soweit nicht anders ausgewiesen wurde der Porendurchmesser aus dem Desorptionsast der Stickstoffsorptionsisotherme nach BJH berechnet.

Wie aus den folgenden Abbildungen exemplarisch hervorgeht, hat das Alkohol/Wasser Verhältnis einen großen Einfluß auf die Porositätsparameter. Die spezifische Oberfläche kann dabei von 10 - 650 m²/g, das spezifische Porenvolumen von 0,1 - 1 ml/g und der mittlere Porendurchmesser von 1 - 60 nm reproduzierbar eingestellt werden.

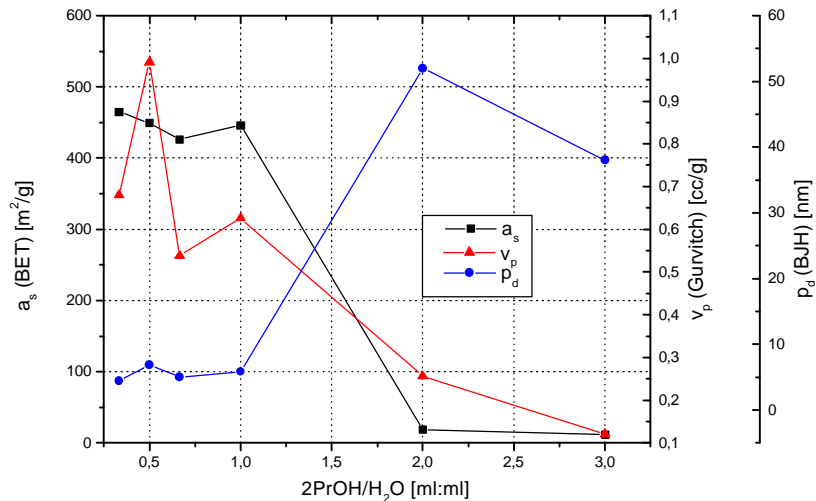


Abbildung 4.2.13: Einfluß des Isopropanol/Wasser Verhältnisses auf die Porositätsparameter
 Ansatz: TES 28 = 2 ml, Templat (SR 28) = 0,5 g, NH₃ = 1 ml

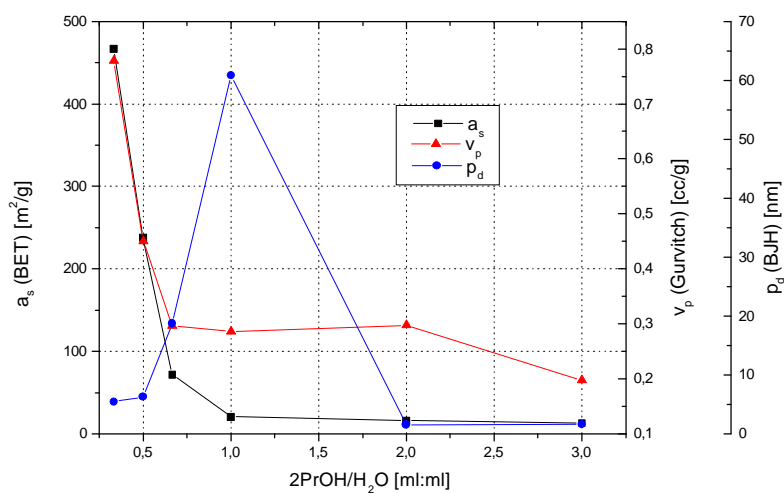


Abbildung 4.2.14: Einfluß des Isopropanol /Wasser Verhältnisses auf die Porositätsparameter
 Ansatz: TES 28 = 2 ml, Templat (SR 28) = 0,5 g, NH₃ = 3 ml

Alle Partikel weisen sphärische Morphologie auf. Der Teilchendurchmesser, ermittelt aus REM-Aufnahmen, beträgt 200 nm.

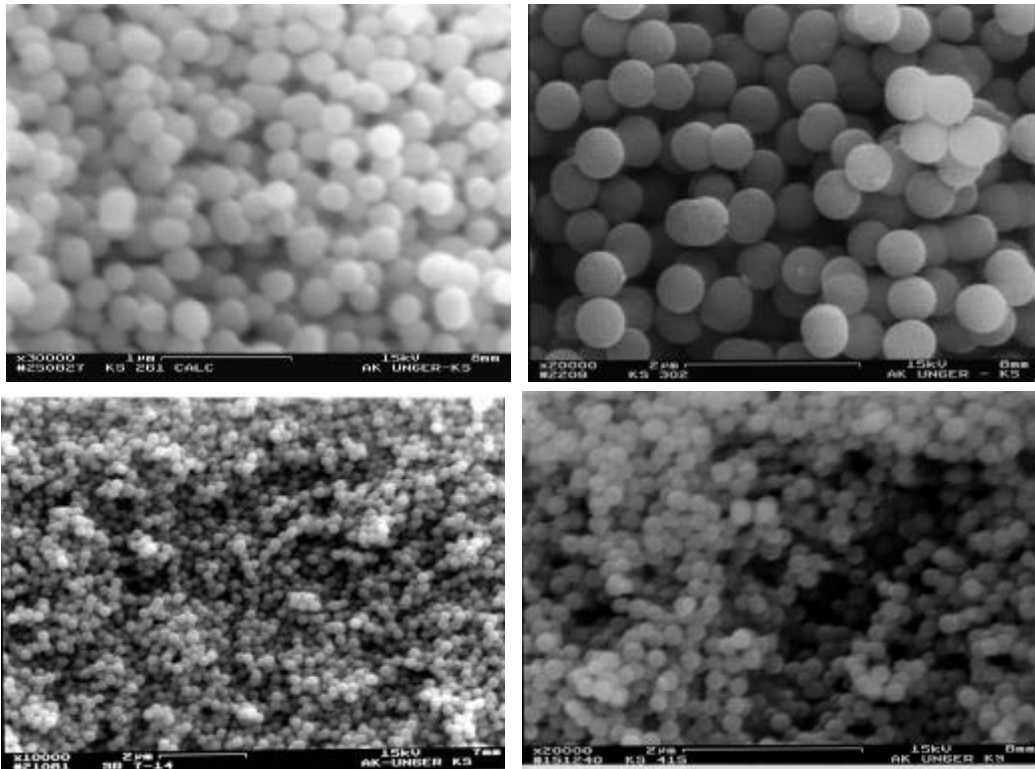


Abbildung 4.2.15: REM-Aufnahmen von Partikeln hergestellt bei unterschiedlichen Alkohol/Wasser Verhältnissen (KS261, KS302, SR 7-14, KS 415)

Bei der Verwendung geringerer Volumina an Ammoniak als Katalysator führt dies zu einer Verschiebung des Maximums des mittleren Porendurchmessers zu einem höheren Alkohol/Wasser Verhältnis (vgl. Abb. 4.2.13 und 4.2.14 und Abb. 4.2.15 und 4.2.16, jeweils von Alkohol/Wasser = 1 ml:ml auf 2 ml:ml).

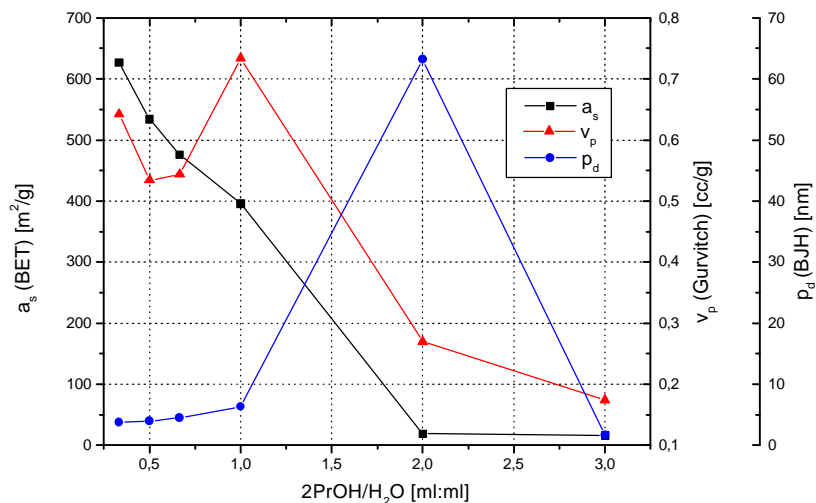


Abbildung 4.2.16: Einfluß des Isopropanol/Wasser Verhältnisses auf die Porositätsparameter
 Ansatz: TES 28 = 2 ml, Templat (SR 29) = 0,5 g, NH₃ = 1 ml

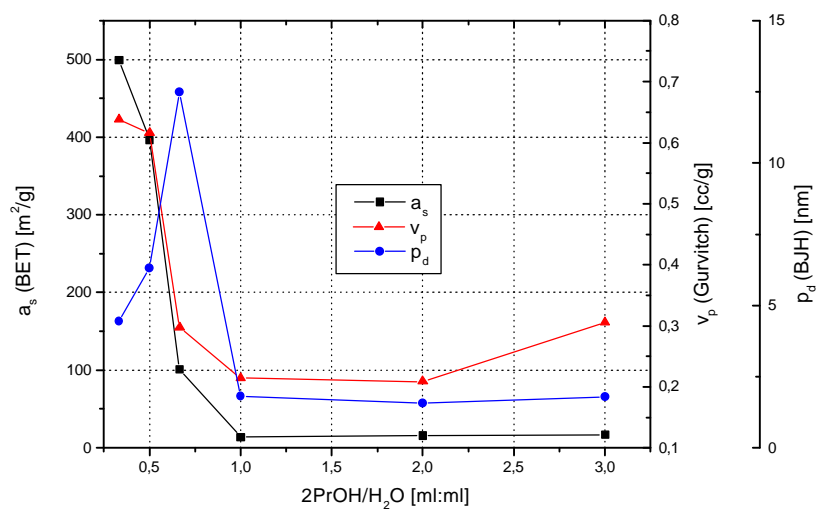


Abbildung 4.2.17: Einfluß des Isopropanol/Wasser Verhältnisses auf die Porositätsparameter
 Ansatz: TES 28 = 2 ml, Templat (SR 29) = 0,5 g, NH₃ = 3 ml

Der Einfluß des Molekulargewichts des polymeren Templats auf die Porositätsparameter ist nur sehr gering. Auf ihn wird später noch einmal detailliert eingegangen werden.

4.2.2.2. Kettenlänge des Alkohols

Die Kettenlänge des Alkohols sollte nach Stöber vor allem die Partikelgröße beeinflussen. Dies ist in diesem System nicht der Fall. Auch der Einfluß auf die Porositätsparameter ist nur sehr gering. Wiederum ist kein Einfluß des Molekulargewichts des Templats zu erkennen (Graphen nicht gezeigt). Auffallend ist jedoch, daß bei der Verwendung längererkettiger Alkohole die Poren kleiner werden und die spezifische Oberfläche zunimmt, während das spezifische Porenvolumen fast konstant bleibt.

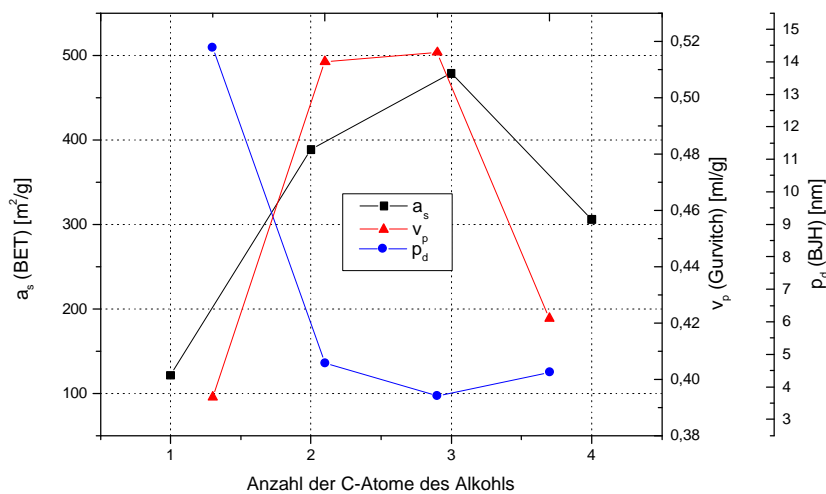


Abbildung 4.2.18: Einfluß der Kettenlänge des Alkohols auf die Porositätsparameter

Ansatz: TES 28 = 2 ml, Templat (SR 22)= 0,5 g,
ROH/H₂O= 0,67, NH₃ = 3 ml

Durch die Verwendung von Tetrapropoxysilan (TPS) statt Tetraethoxysilan (TES 28) besteht nun die Möglichkeit die Reaktionsgeschwindigkeit herabzusetzen. Gleichzeitig entsteht auch durch die Hydrolyse der Propoxygruppen ein anderes ternäres Lösemittelgemisch. Der Einfluß auf die Porosität ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

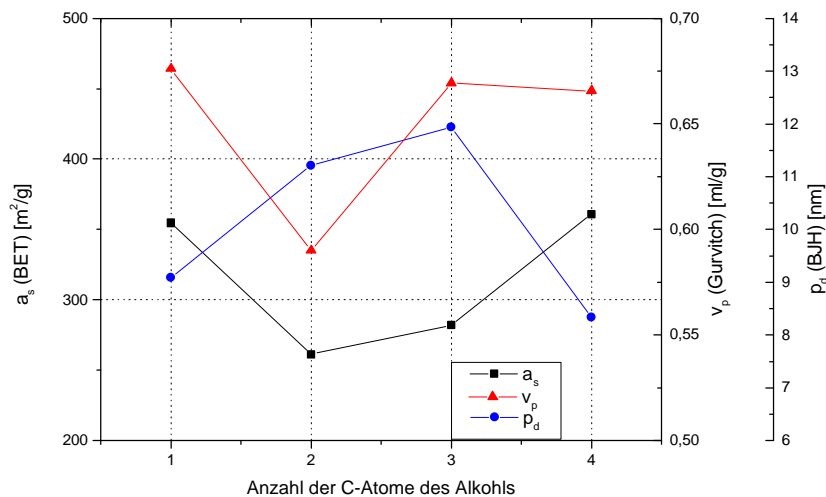


Abbildung 4.2.19: Einfluß der Kettenlänge des Alkohols auf die Porositätsparameter

Ansatz: TPS = 2 ml, Templat (SR 22) = 0,5 g,
ROH/H₂O = 0,67, NH₃ = 3 ml

Beim Vergleich der beiden Tetraalkylsilane (TPS, TES 28) als Siliciumquelle stellt sich heraus, daß bei Verwendung von TES 28 die Porositätsparameter über einen größeren Bereich variiert werden können.

4.2.2.3. Ammoniakmenge

Eine weitere Möglichkeit, die Reaktionsgeschwindigkeit zu steuern, ist die Katalysatormenge. Ammoniak wirkt dabei nicht nur als reiner Hydrolyse- und Kondensationskatalysator, sondern auch als Morphologie-Katalysator. Der Einfluß anderer Katalysatoren wurde hier nicht untersucht, da bereits frühere Versuche gezeigt haben, daß zur Synthese sphärischer Partikel im Stöber-System, Ammoniak der Katalysator der Wahl ist. Gleichzeitig läßt sich durch die Ammoniakmenge aber auch die Teilchengröße einstellen:

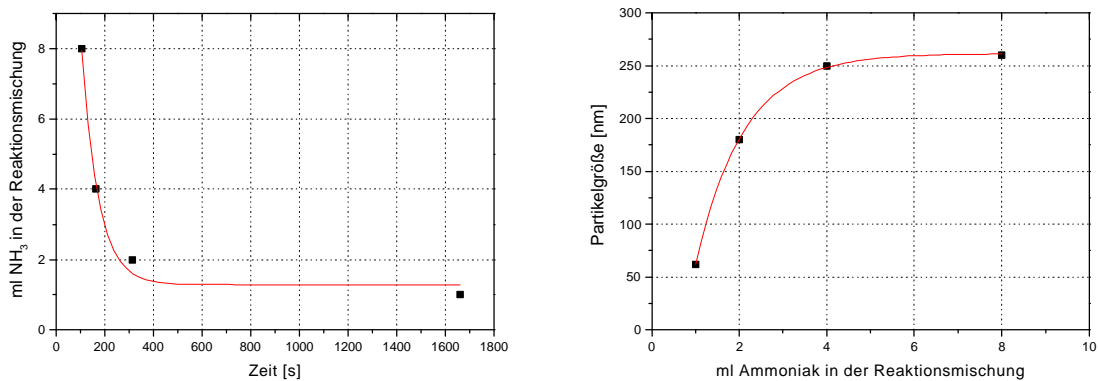


Abbildung 4.2.20: Reaktionsgeschwindigkeit (Auftreten bis zur Opaleszenz) und Teilchengröße in Abhängigkeit von der Katalysatormenge

Die Ammoniakmenge ändert nicht die sphärischen Morphologie der Teilchen:

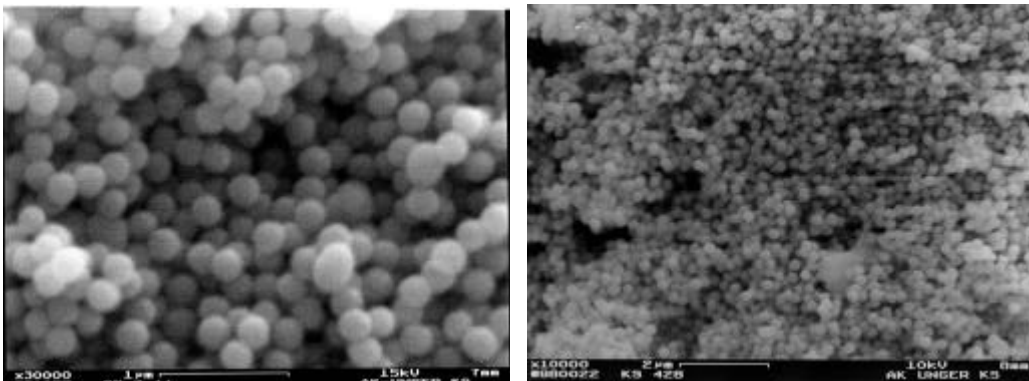


Abbildung 4.2.21: REM-Aufnahmen von Kieselgelpartikeln, hergestellt mit unterschiedlichen Ammoniakmengen (SR 7-11, KS 428)

Der Einfluß der Ammoniakmenge auf die Porositätsparameter ist bis ca. 1 ml Ammoniak im Standardansatz drastisch, danach wird bei allen Parametern ein Plateau erreicht (Abb.4.2.22). Im Bereich zwischen 0,1 und 1 ml Ammoniak kann die spezifische Oberfläche von 10 – 600 m^2/g , das spezifische Porenvolumen von 0,25 - 0,6 ml/g und der mittlere Porendurchmesser von 5 - 60 nm variiert werden. Wiederum ist der Einfluß bei unterschiedlichen Molekulargewichten der Template gering. Auch hier stellt sich wieder die Frage, ob Porengrößen von 60 nm Zwischenkorporen oder tatsächlich Poren in Teilchen darstellen. Auf diese Frage wird später noch einmal eingegangen.

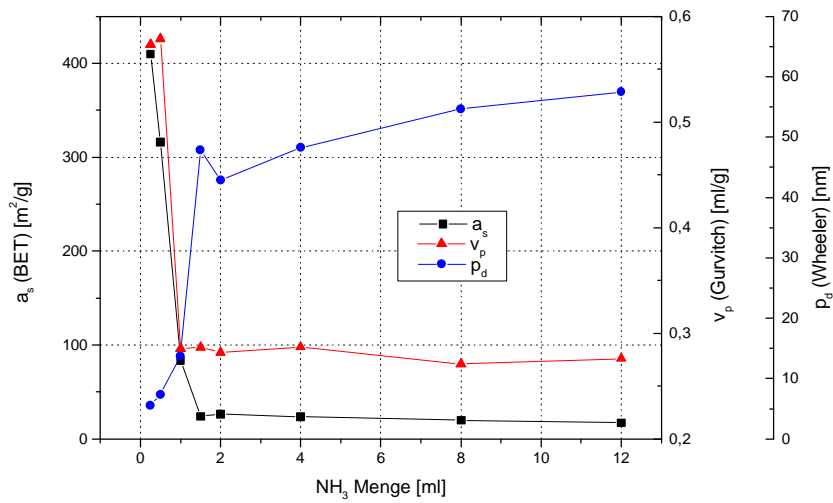


Abbildung 4.2.22: Einfluß der Ammoniakmenge auf die Porositätsparameter
 Ansatz: TES 28 = 2 ml, Templat (SR 39) = 0,5 g,
 i-PrOH/H₂O= 1,24

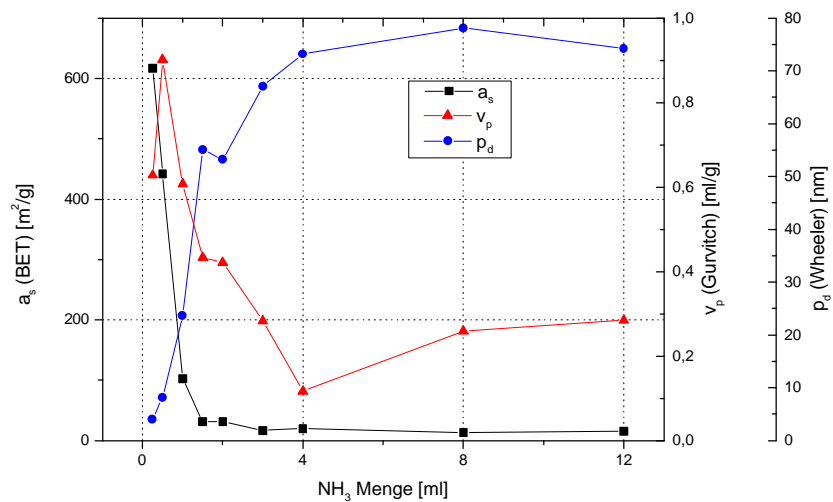


Abbildung 4.2.23: Einfluß der Ammoniakmenge auf die Porositätsparameter
 Ansatz: TES 28 = 2 ml, Templat (SR 7) = 0,5 g,
 i-PrOH/H₂O= 0,67

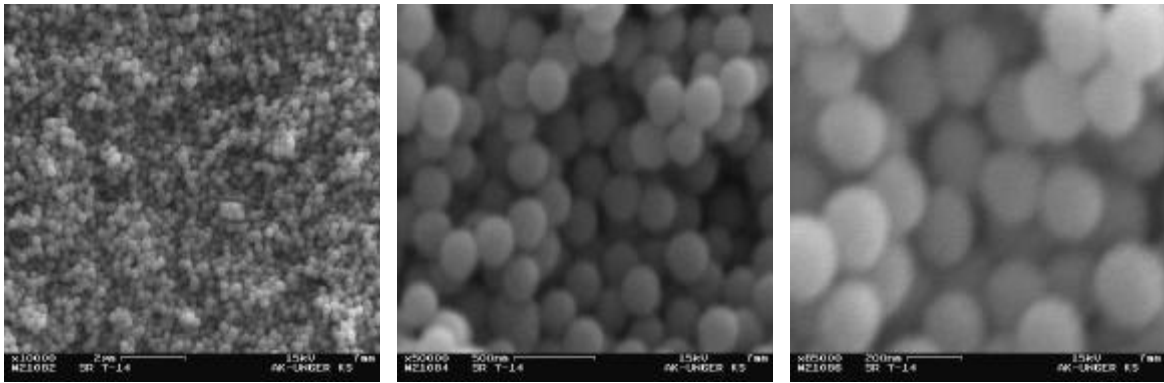


Abbildung 4.2.24: REM-Aufnahmen (SR 7-14), Partikelgröße 200 nm

4.2.2.4. Templat – aminomodifiziertes Polyethylenoxid

Schon aus den vorhergehenden Ergebnissen geht hervor, daß der Einfluß des Molekulargewichts des Templats auf die Porositätseigenschaften sehr gering ist.

4.2.2.4.1. Molekulargewicht (M_n) des Templats

Um den Einfluß des Molekulargewichts festzustellen, wurde das Templat einmal in gleicher Menge (0,5 g) und einmal in gleichem molaren Verhältnis eingesetzt.

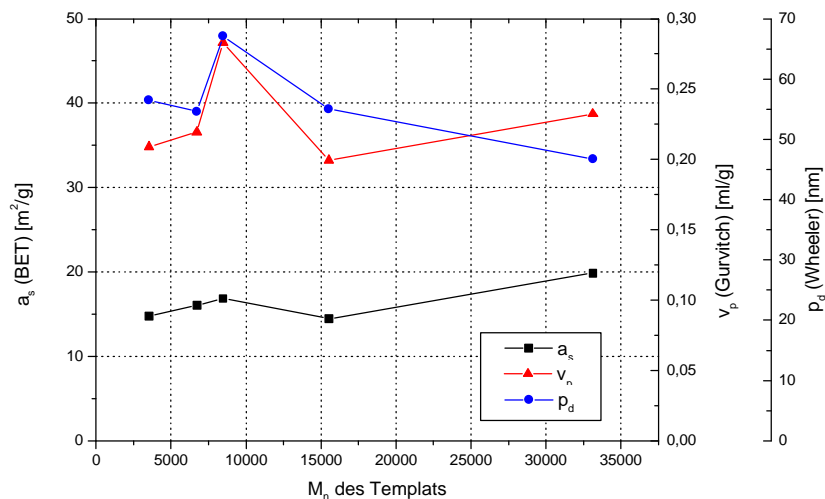


Abbildung 4.2.25: Einfluß des Molekulargewichts (M_n) des Templats auf die Porositätsparameter

Ansatz: TES 28 = 2 ml, Templat = 0,5 g, i-PrOH/ H_2O = 0,67,
 NH_3 = 3 ml

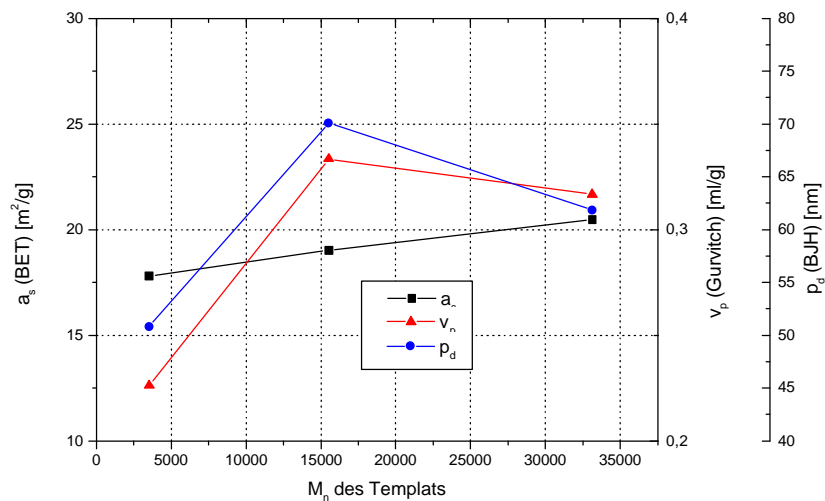


Abbildung 4.2.26: Einfluß des Molekulargewichts (M_n) des Templats auf die Porositätsparameter
 Ansatz: TES 28 = 2 ml, i-PrOH/H₂O= 0,67, NH₃ = 3 ml,
 molares Verhältnis

Wie aus beiden Abbildungen hervorgeht, ist selbst durch eine drastische Änderung des Molekulargewichts des Templats von 3.000 g/mol auf 30.000 g/mol kaum ein Einfluß auf die Porositätseigenschaften auszuüben. Dies wird in der folgenden Abbildung noch einmal anhand des mittleren Porendurchmessers verdeutlicht. Für alle anderen Porositätsparameter ergeben sich analoge Kurven:

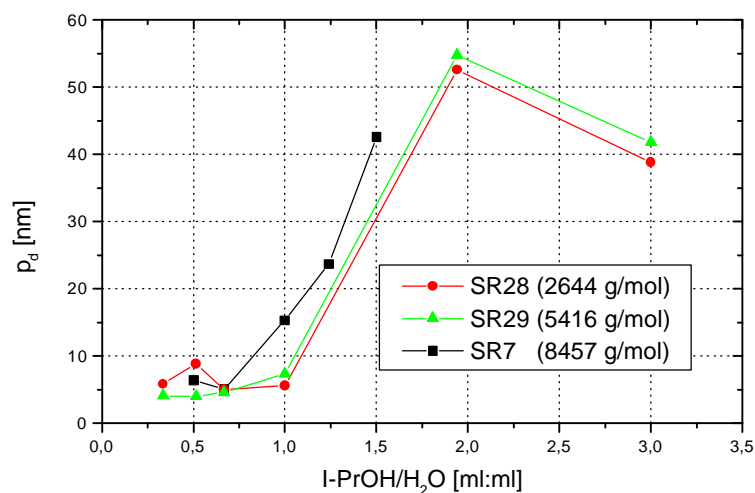


Abbildung 4.2.27: Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers vom i-PrOH/H₂O Verhältnis bei verschiedenen Molekulargewichten des Templats

Auch die Morphologie der Teilchen bleibt von der Templatgröße unbeeinflusst:

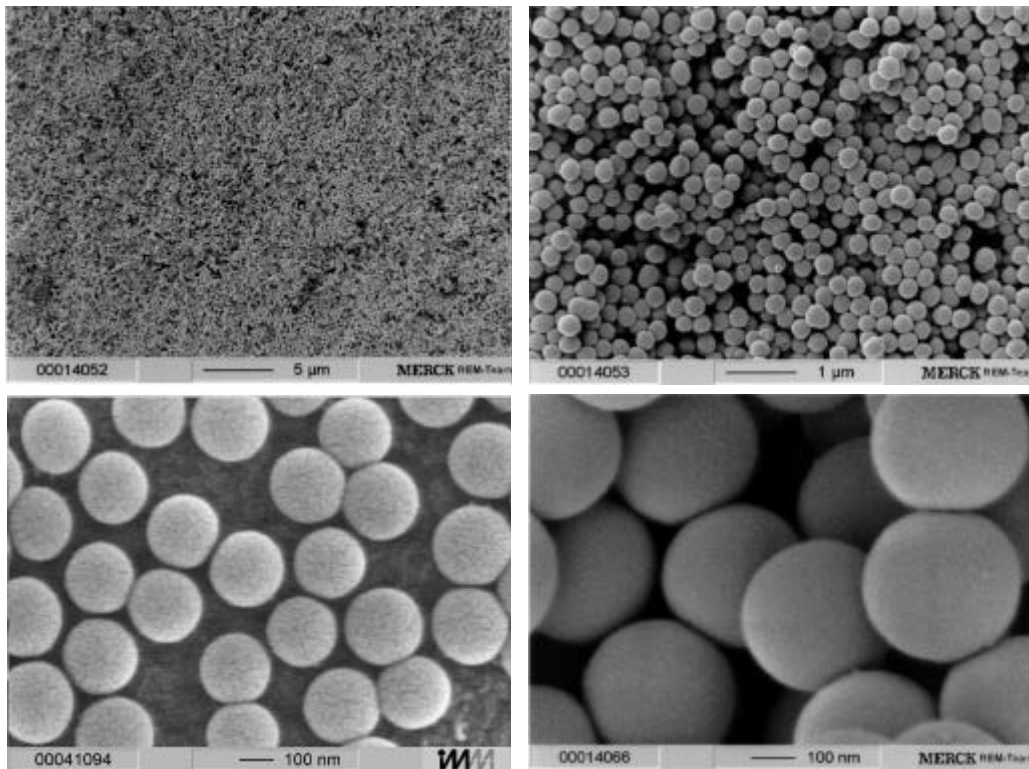


Abbildung 4.2.28: REM-Aufnahmen eines Kieselgels hergestellt mit einem polymeren Templat von $M_n = 15.000 \text{ g/mol}$ (SR 8-1)

4.2.2.4.2. Templatmenge

Obwohl die Größe des Templats keinen besonderen Einfluß auf die Porositätseigenschaften hat, gilt dies nicht für die verwendete Menge an Templat. Besonders bei der Verwendung von mehr Ammoniak kann die Porengröße durch die Templatmenge über einen großen Bereich kontrolliert eingestellt werden (1 - 40 nm). Der Einfluß der Templatmenge auf das spezifische Porenvolumen und die spezifische Oberfläche ist geringer als auf den mittleren Porendurchmesser.

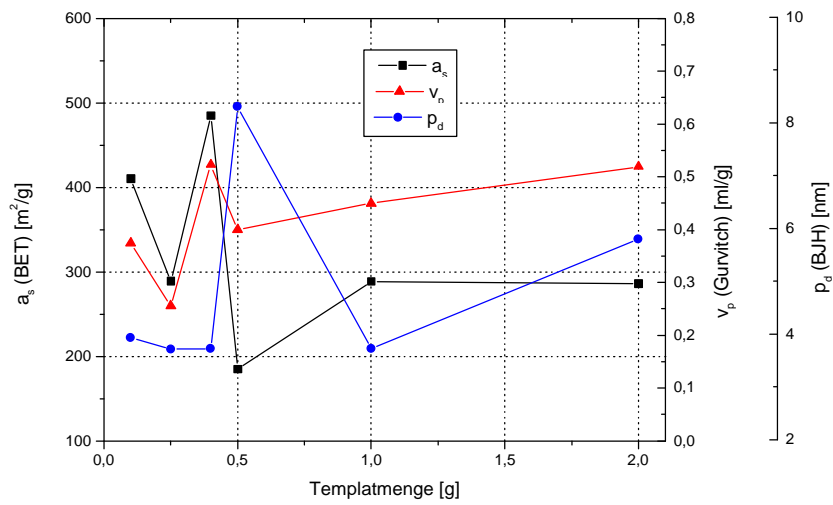


Abbildung 4.2.29: Einfluß der Templatmenge (SR 40, $M_n = 5160$ g/mol) auf die Porositätsparameter
 Ansatz: TES 28 = 2 ml, i-PrOH/H₂O= 0,67, NH₃ = 1 ml

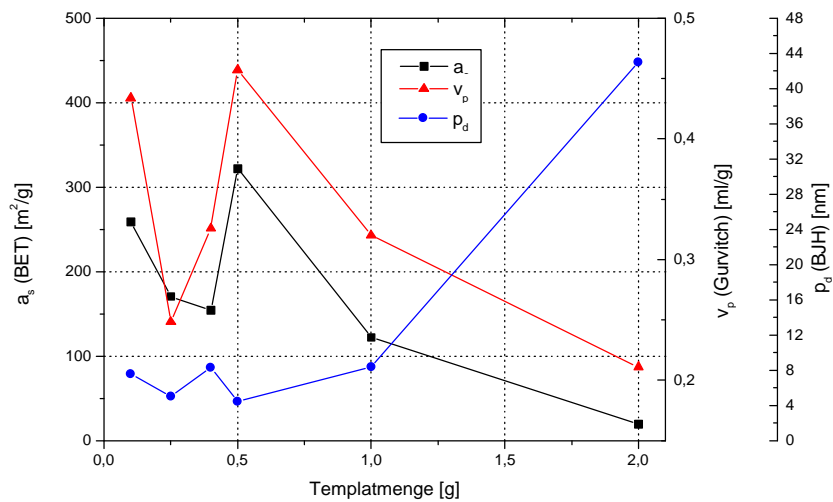


Abbildung 4.2.30: Einfluß der Templatmenge (SR 40, $M_n = 5160$ g/mol) auf die Porositätsparameter
 Ansatz: TES 28 = 2 ml, i-PrOH/H₂O= 0,67, NH₃ = 3 ml

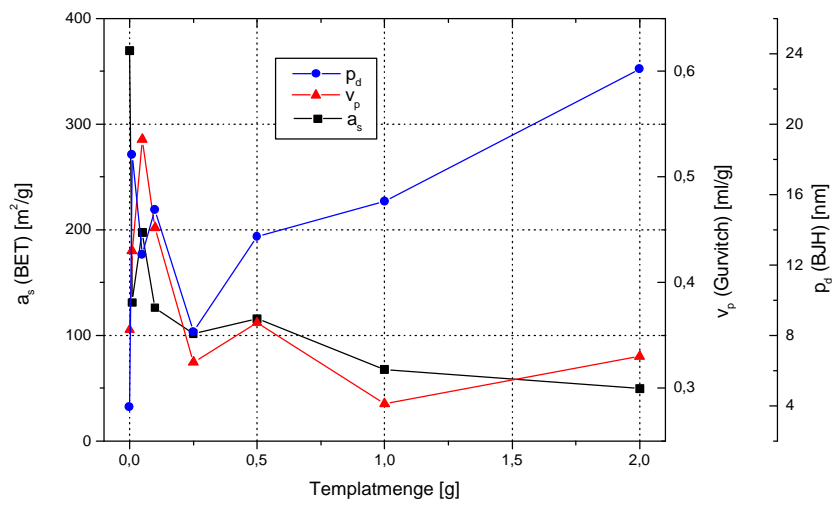


Abbildung 4.2.31: Einfluß der Templatmenge (SR 22, $M_n = 3800$ g/mol) auf die Porositätsparameter
 Ansatz: TES 28 = 2 ml, i-PrOH/H₂O= 0,67, NH₃ = 3 ml

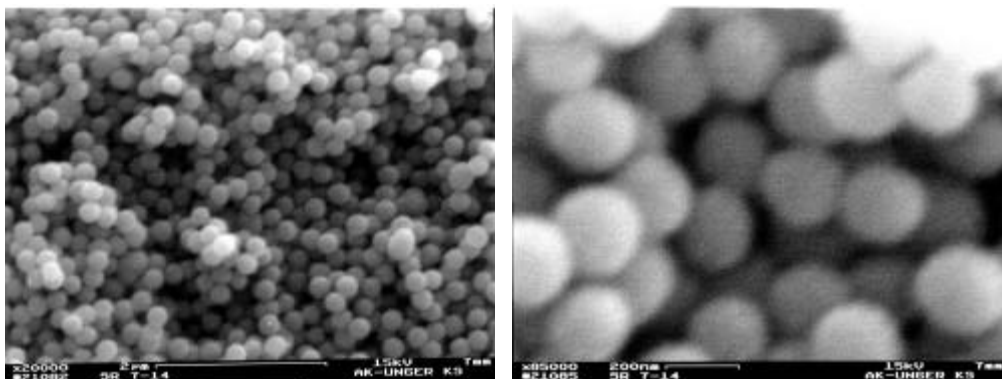


Abbildung 4.2.32: REM-Aufnahmen von Kieselgelen, hergestellt mit unterschiedlichen Mengen an Templat, Partikelgröße 200 nm

4.2.2.5. Art und Menge an Tetraalkoxysilan

4.2.2.5.1. Tetraethylsilan (TES 28)

Die Porositätseigenschaften werden wie folgt durch die TES 28 Menge beeinflusst:

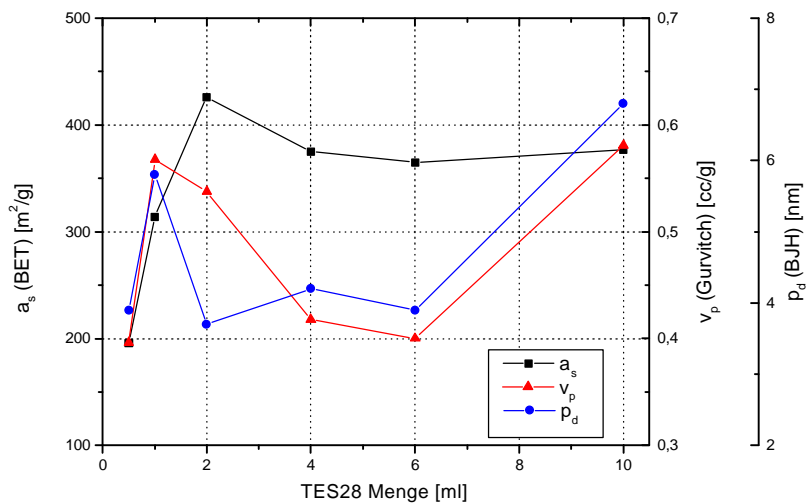


Abbildung 4.2.33: Einfluß der TES 28 Menge auf die Porositätsparameter

Ansatz: Templat (SR 28) = 0,5 g, i-PrOH/H₂O= 0,67, NH₃ = 1 ml

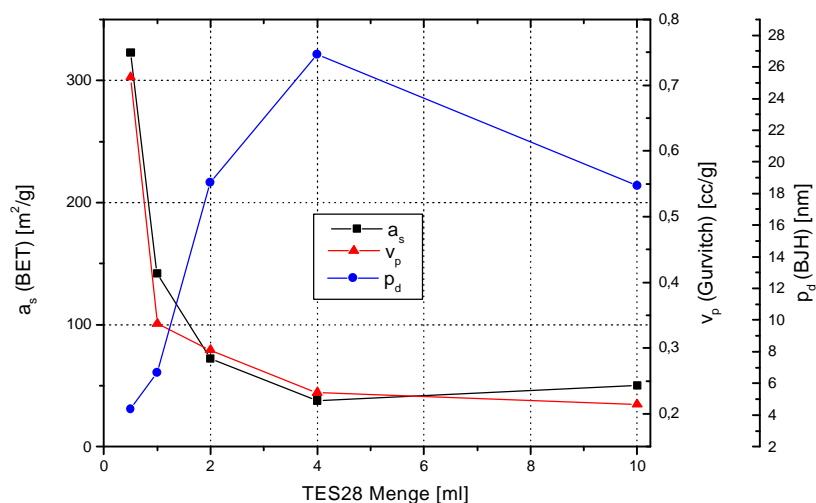


Abbildung 4.2.34: Einfluß der TES 28 Menge auf die Porositätsparameter

Ansatz: Templat (SR 28) = 0,5 g, i-PrOH/H₂O= 0,67, NH₃ = 3 ml

Auffallend dabei ist, daß durch eine Erhöhung der Katalysatormenge die Porengröße stark verändert wird, während spezifische Oberfläche und spezifisches Porenvolumen abnehmen. Bei weniger Katalysator bleiben

dagegen alle Werte bis auf die spezifische Oberfläche relativ konstant. Diese bleibt dann jedoch auch bei höheren TES 28 Mengen konstant.

4.2.2.5.2. Tetrapropoxysilan (TPS)

Bei der Verwendung von Tetrapropoxysilan (TPS) ist derselbe Trend wie beim TES 28 zu erkennen. Auffallend ist allerdings, daß bei 2 ml TPS ein Maximum für alle Werte erhalten wird.

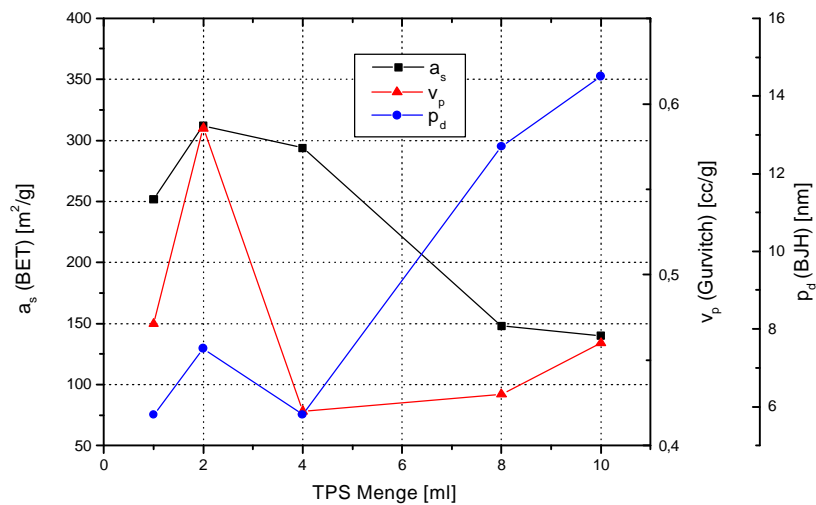


Abbildung 4.2.35: Einfluß der TPS-Menge auf die Porositätsparameter
 Ansatz: Templat (SR 29) = 0,5 g, i-PrOH/H₂O = 0,67, NH₃ = 3 ml

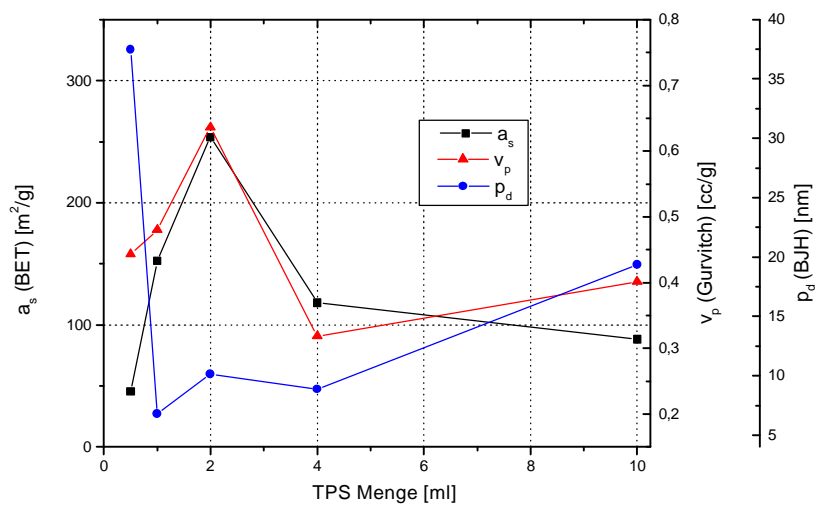


Abbildung 4.2.36: Einfluß der TPS Menge auf die Porositätsparameter
 Ansatz: Templat (SR 28) = 0,5 g, i-PrOH/H₂O = 0,67, NH₃ = 3 ml

Die Verwendung von TPS als Siliciumquelle führt zur Bildung größerer Partikel als bei TES 28 (500 statt 200 nm). Bei höheren Konzentrationen sind jedoch nicht mehr alle Partikel sphärisch.

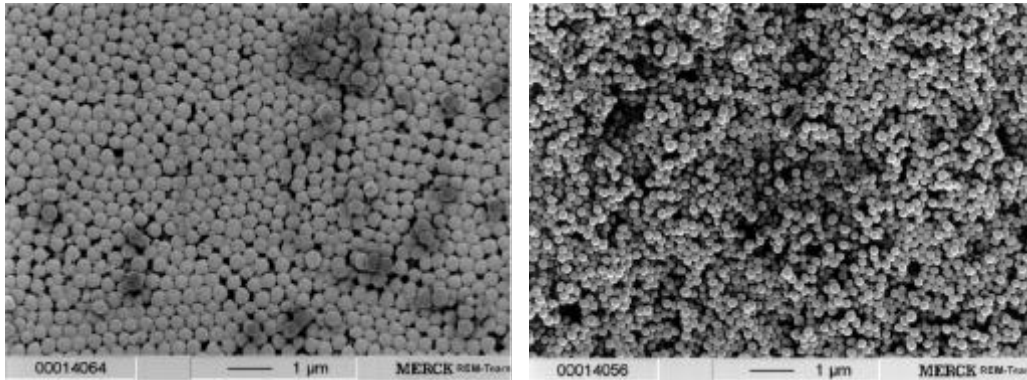


Abbildung 4.2.37: Vergleich der Partikelgröße hergestellt mit TPS links und TES 28 rechts als Edukt unter gleichen Bedingungen

4.2.2.6. Synthesetemperatur

Durch eine erhöhte Temperatur wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrolyse und Kondensation erhöht. Man sollte also ähnliche Effekte wie bei der Erhöhung der Katalysatormenge erwarten. Das genaue Gegenteil ist jedoch der Fall. Mit Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Temperatur, wird die spezifische Oberfläche erhöht und der mittlere Porendurchmesser erniedrigt. Gründe hierfür sind wohl im Einfluß der Temperatur auf das Templat zu sehen (vgl. Kap. 4.3). Bei höheren Temperaturen kommt es zu einer höheren Beweglichkeit des Templats. Dies beeinflusst die Knäulstruktur des Templats.

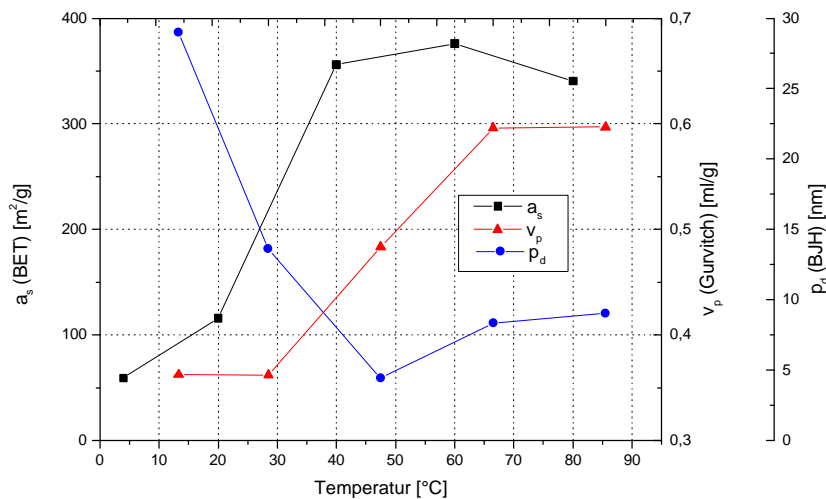


Abbildung 4.2.38: Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Porositätsparameter
 Ansatz: TES 28 = 2 ml, Templat (SR 22) = 0,5 g,
 i-PrOH/H₂O = 0,67, NH₃ = 3 ml

4.2.2.7. Charakterisierung der Produkte - Nanospheres

4.2.2.7.1. Vergleich: Stickstoffsorption und Quecksilberintrusion

Wie bereits erwähnt ist die Stickstoffsorption zur Bestimmung großer Poren nicht immer die zuverlässigste Methode. Dies liegt daran, daß bei sehr großen Poren die Poren nicht mehr vollständig mit Stickstoff gefüllt werden können. Somit sind nicht mehr alle Bedingungen der BJH-Theorie erfüllt. Deshalb wurde die Methode nach Wheeler zur Berechnung der Porengröße als weitere Methode zum Vergleich herangezogen. Aus diesem Grunde wurden ebenfalls Quecksilberporositätsmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse enthält die folgende Tabelle:

Probe (Name)	Stickstoffsorption			Quecksilberintrusion		
	a_s [m ² /g]	v_p [ml/g]	p_d [nm]	a_s [m ² /g]	v_p [ml/g]	p_d [nm]
	(BET)	(Gurvitch)	(BJH/Wheeler)			
SR 7.7	16	0,29	1,5/70	14	0,29	72
SR 7.18	83	0,48	28/23	62	0,4	32
SR 7.14	32	0,43	2,6/55	36	0,43	78
KS 247	58	0,74	23/45	53	1,27	40
KS 248	230	1,08	25/19	162	1,18	26
KS 260	23	0,05	1,8/89	20	0,39	96
KS 261	10	0,09	75/34	11	0,19	60
KS 418	27	0,26	42/45	27	0,22	40
KS 408	45	0,3	35/27	39	0,4	32
KS 248	230	1,08	25/19	162	1,18	26

Tabelle 4.2.2: Vergleich der Porositätsparameter, berechnet aus Stickstoffsorption und Quecksilberintrusion (KS 408 ist dabei eine Probe mit ALP 600 und KS 248 eine mit (Poly (diallyl-dimethyl-ammonium-chlorid) als Templat hergestellte Probe)

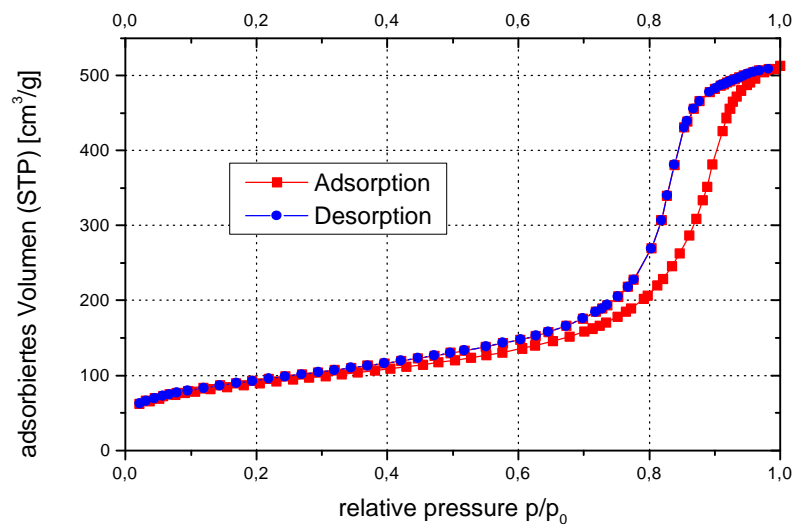


Abbildung 4.2.39: Stickstoffsorptionsisotherme eines Nanosphere Materials (KS 498)

Es ist deutlich zu erkennen, daß bei Porengrößen bis 40 nm die Ergebnisse sehr gut übereinstimmen. Bei größeren Poren stimmen die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen, sowie die Porengröße berechnet nach Wheeler, mit den Daten aus der Quecksilberporosimetrie überein.

4.2.2.7.2. Röntgendiffraktometrie

Bei einigen der Proben wurde im XRD Spektrum ein einzelner breiter Bragg-Peak gefunden. Das Signal lässt sich ähnlich den in Kap 4.1 beschriebenen Materialien weder mit der Porengröße noch der Partikelgröße korrelieren. Lediglich von den Primärpartikeln, die durch Agglomeration die Teilchen aufbauen kann dieses Signal stammen. In den Fällen, in denen zwischen den Primärpartikeln eine regelmäßige Anordnung vorhanden ist, erscheint das XRD-Signal, in allen anderen Fällen ist nichts zu beobachten. Die Struktur der Teilchen durch Agglomeration von Primärpartikeln wird durch TEM Aufnahmen gestützt (vgl. Kap. 4.3).

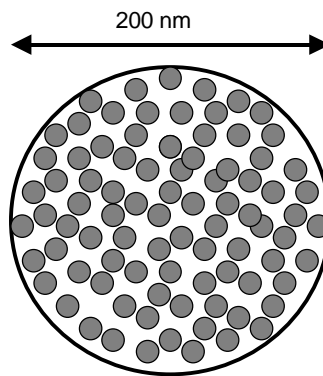


Abbildung 4.2.40: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Nanosphere Partikels

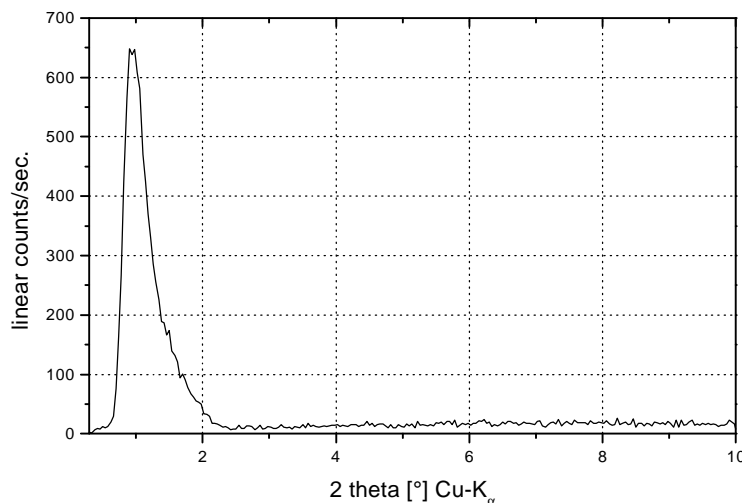


Abbildung 4.2.41: Röntgendiffraktogramm einer Nanosphere Probe (SR 29-12)

4.2.2.8. Synthese von porösen Schichten bzw. Membranen

Wie in Kapitel 3 beschrieben, können aus Solen als Precursor gewonnen werden (vgl. Abb. 4.75). Somit ist es möglich, poröse Schichten herzustellen, die als Membranen zum Einsatz kommen können. Ein Beispiel ist in den folgenden Abbildungen gezeigt:

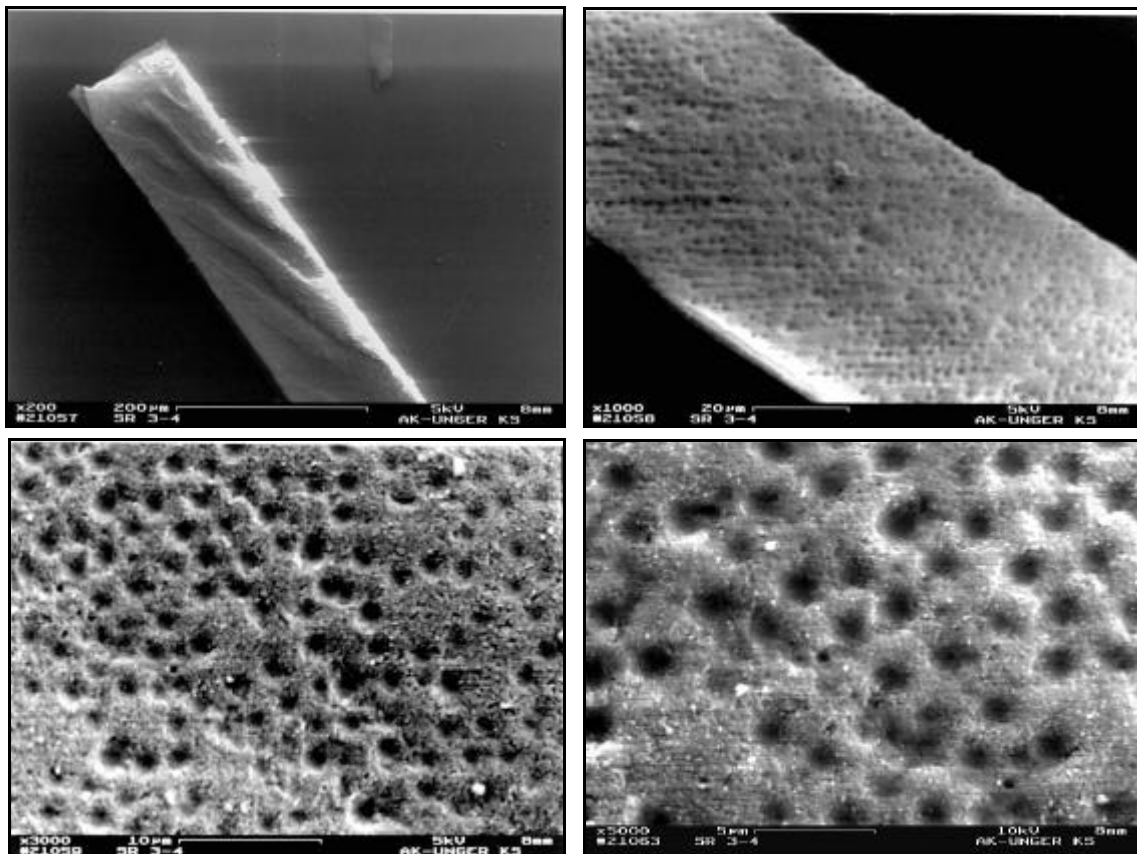


Abbildung 4.2.42: REM-Aufnahmen einer porösen Membran (SR 3-4)

4.2.2.9. Beschichtungsversuche für die Anwendung in Mikroreaktoren

Zusammen mit Ralph Zapf, IMM Mainz, wurde versucht die Nanosphere Partikel homogen als Schicht auf einem unporösen Träger aufzutragen. Ziel der Untersuchungen war es, katalytisch aktive Komponenten in die Partikel einzubringen und damit die Kanäle von Mikroreaktoren zu beschichten. Dabei wurden unterschiedliche Träger durch Tränkimprägnierung mit den Partikeln belegt. Je nach Trägerbeschaffenheit änderte sich die Belegungsdichte der Partikel auf dem Träger. Gleichzeitig konnten auch andere Metalloxide mitaufgebracht werden. In den folgenden Bildern sind einige Beispiele gezeigt:

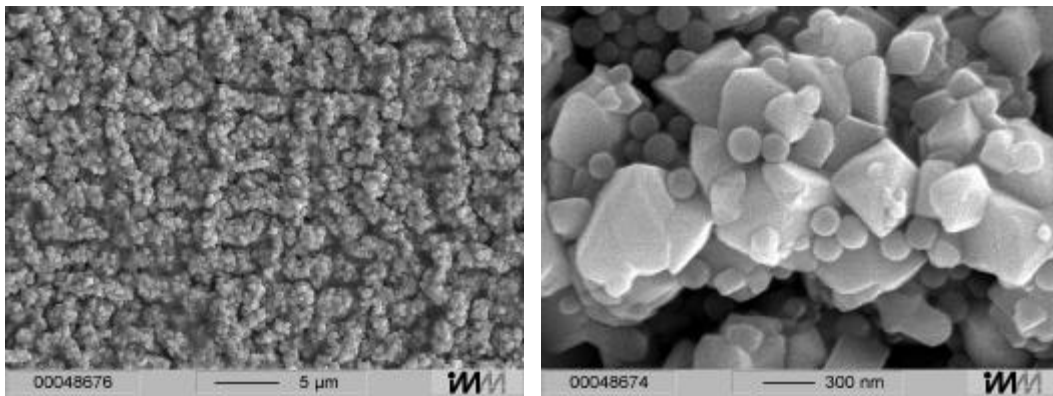


Abbildung 4.2.43: SiO₂/α-Al₂O₃ auf Edelstahl

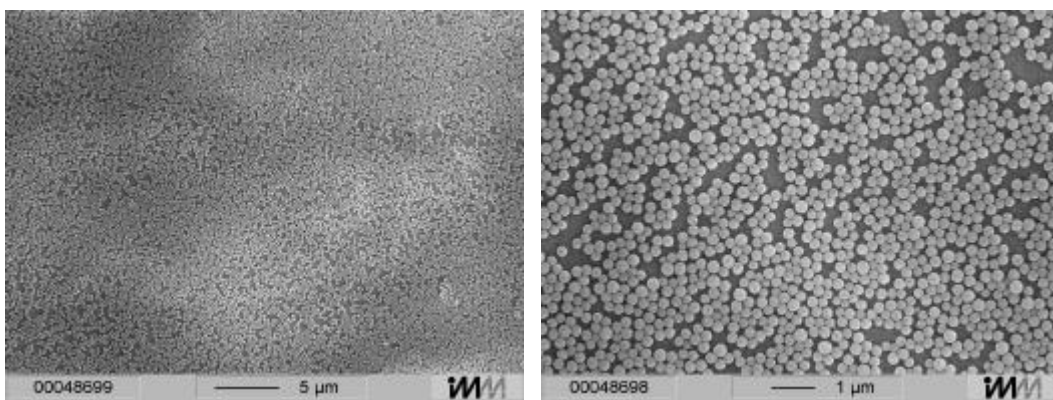


Abbildung 4.2.44: SiO₂/γ-Al₂O₃ auf Edelstahl

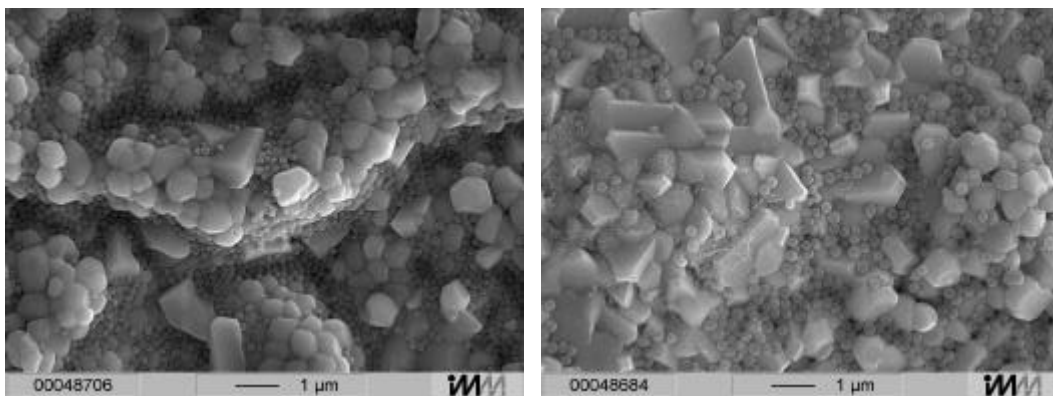


Abbildung 4.2.45: SiO₂/ZrO₂ auf Edelstahl

4.2.2.10. Zusammenfassung

In den vorherigen Abschnitten wurden verschiedene Ansätze zur Synthese poröser Materialien untersucht. Erst die Entwicklung eines aminomodifizierten Polyethylenoxids führte dazu, daß die Porositätseigenschaften über den gesamten Mesoporenbereichen kontrolliert eingestellt werden konnten. Die einzelnen Abhängigkeiten der Porenstrukturparameter von den Reaktionsparametern sind in der folgenden Tabelle kurz zusammengefaßt.

variierter Syntheseparameter	a_s [m ² /g]	v_p [ml/g]	p_d [nm]	Morphologie
Isopropanol-Wasser-Verhältnis	12 - 630	0,1 - 0,99	4 - 55	sphärisch
Ammoniakkonzentration	17 - 409	0,24 - 0,58	4 - 58	sphärisch
Molekulargewicht des Templats	14 - 20	0,19 - 0,28	46 - 70	sphärisch
Templatkonzentration	20 - 300	0,25 - 0,55	4 - 20	teilweise sphärisch
Synthesetemperatur	60 - 356	0,36 - 0,59	4 - 29	sphärisch
Alkohole - Tetraethoxysilan	120 - 480	0,39 - 0,52	4 - 14	sphärisch
Alkohole - Tetrapropoxysilan	260 - 360	0,59 - 0,67	8 - 12	sphärisch
Tetraethoxysilankonzentration	50 - 325	0,25 - 0,75	4 - 21	teilweise sphärisch
Tetrapropoxysilankonzentration	90 - 320	0,40 - 0,64	6 - 19	teilweise sphärisch

Tabelle 4.2.3: Abhängigkeit der Porositätseigenschaften von den Syntheseparametern für Nanospheres (Partikeldurchmesser $d_p = 200$ nm)

Aufgrund der neuartigen Eigenschaften und den damit verbundenen Einsatzmöglichkeiten wurde das Material und die Synthese unter dem Namen Nanospheres patentiert⁸¹. Im folgenden wird dieser Name verwendet.

4.3. Untersuchungen zum Bildungsmechanismus der Nanospheres

4.3.1. Stand der Forschung

Für die Bildungsmechanismen mesoporöser Materialien sind bisher zwei in der Literatur vorgeschlagen und diskutiert. Sie unterscheiden sich hauptsächlich in der Wirkungsweise und der Anordnung der porenbildenden Reagentien.

Der eine Mechanismus geht von Templatmicellen aus, um die, durch Kondensation einer Siliciumquelle, eine Struktur aufgebaut wird. Dies ist z.B. bei den MCM-Materialien der Fall. Dieser Mechanismus ist in den letzten Jahren genauer untersucht worden und im Kap. 3 näher beschrieben.

Der zweite Vorschlag für einen Bildungsmechanismus beschreibt die Bildung poröser Materialien mittels Organosilanen. Hierbei ist das Organosilan in der Siliciumquelle z.B. TES 28 gelöst, da es im Alkohol/Wasser Medium unlöslich ist. An der Phasengrenzfläche hydrolysieren einzelne Moleküle der Siliciumquelle bis eine Keimbildung erfolgt. Die Keime wachsen in der wäßrigen Phase und können nach bekannten Mechanismen der Kolloidchemie agglomerieren und somit sphärische Kieselgelpartikel bilden. Das Organosilan wirkt dabei als Emulgator. Das hydrolysierte Organosilan geht im Verlauf der Reaktion in die alkoholische Phase über und kondensiert an der Oberfläche der Primärpartikel. Somit läßt sich über die Länge der Alkylkette des Organosilans das Zwischenkornvolumen der Primärpartikel einstellen. Durch die Agglomeration der Primärpartikel mit dem nun fest eingestelltem Zwischenkornvolumen entsteht ein Kieselgelpartikel. Nach dem Herausbrennen der n-Alkylketten die im Zwischenkornvolumen fixiert sind, werden die Partikel porös. Dieser Mechanismus ist bei Büchel genauer beschrieben ⁴⁴. Er ist eine Hypothese und noch nicht durch entsprechende Messungen bzw. Untersuchungen bestätigt worden.

4.3.2. Untersuchungen zum Bildungsmechanismus der Nanospheres

Die Bildung der in Kapitel 4.2 beschriebenen Nanospheres lässt sich mit keinem der beiden Mechanismen erklären. Deshalb wurde eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt, um Anhaltspunkte über den Bildungsmechanismus zu erhalten.

A. TGA/DTA-MS und NMR Messungen

Als erstes wurde mittels TGA/DTA und NMR-Spektroskopie untersucht, ob das Polymer in der Bulkphase des Produkt enthalten ist. Eine typische TGA/DTA Kurve ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

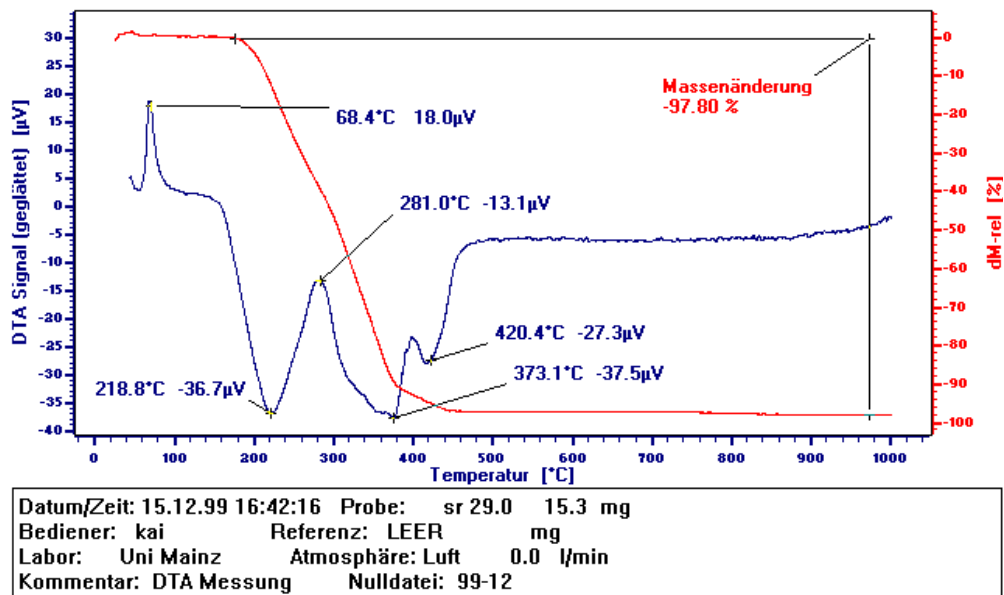


Abbildung 4.3.1a: TGA/DTA Kurve des Polymers (SR 29, $M_n = 5400 \text{ g/mol}$)

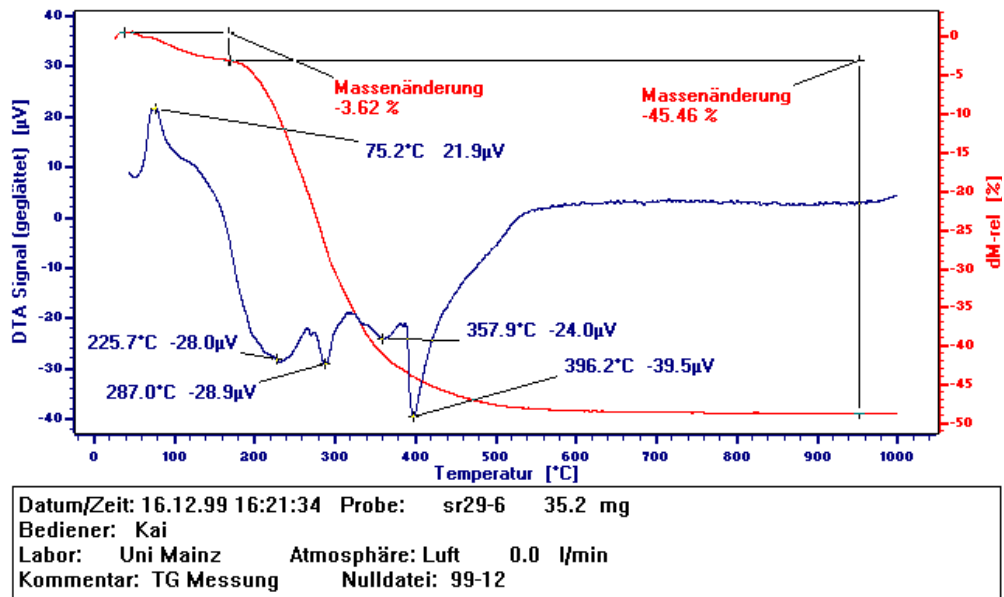


Abbildung 4.3.1b: TGA/DTA Kurve einer Nanospheres Probe, die mit dem Templat SR 29 hergestellt wurde (SR 29-6)

Der Massenverlust von ca. 45 % ist auf das Vorhandensein des Polymers zurückzuführen. Dies wurde auch durch weitere TG-MS Untersuchungen bei der die TG online mit einem Massenspektrometer gekoppelt wurde am Max Planck Institut für Kohleforschung, Mühlheim, bestätigt. Die freiwerdende Menge CO₂ kann mit der eingebauten Menge an Polymer korreliert werden.

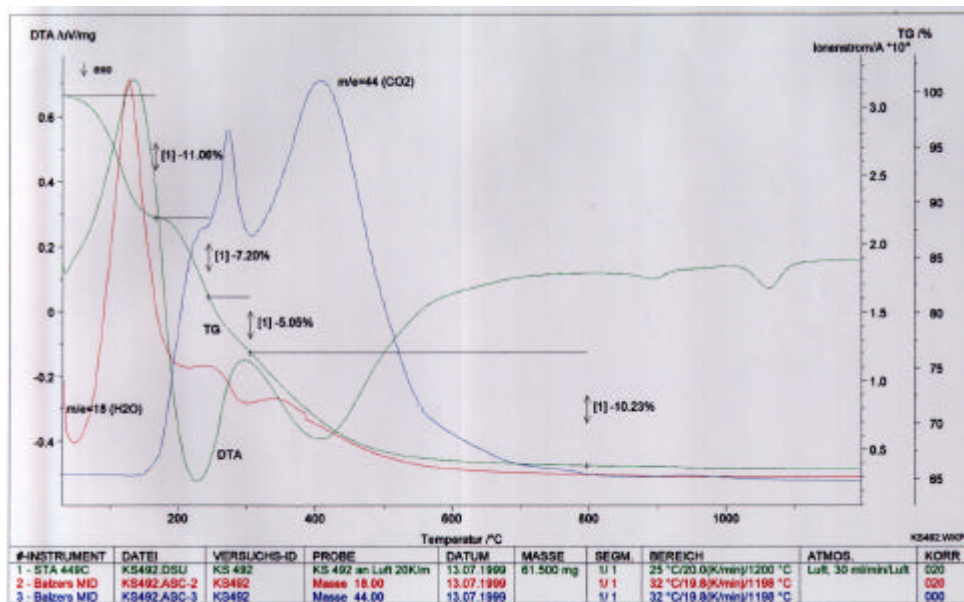


Abbildung 4.3.2: TG/DTA-MS Kurve einer uncalcinierten Nanospheres Probe (KS 482)

Bei den TG-MS Untersuchungen wurde ein Polymergehalt von ca. 35 – 40 % erhalten. Der Unterschied zur Probe mit 45 % Massenverlust liegt in der unterschiedlichen Menge an eingesetztem Polymer bei den unterschiedlichen Proben (SR 29-6 und KS 492).

Zur weiteren Stützung wurden ^1H , ^{13}C -NMR-Experimente an reinem Polymer und unkalzinierten Nanosphere Teilchen durchgeführt. Man erkennt bei beiden Proben sowohl im ^1H (Signal bei 3,2 ppm) als auch im ^{13}C Spektrum (Signal bei 71 ppm) das Signal des PEOs.

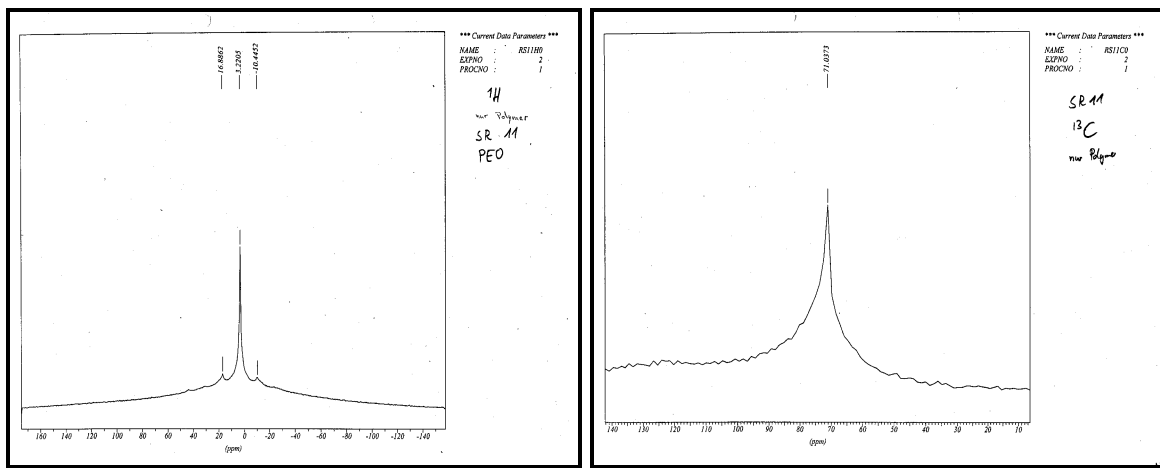


Abbildung 4.3.3: ^1H (links), ^{13}C (rechts) NMR Spektren des reinen Polymers (SR 11)

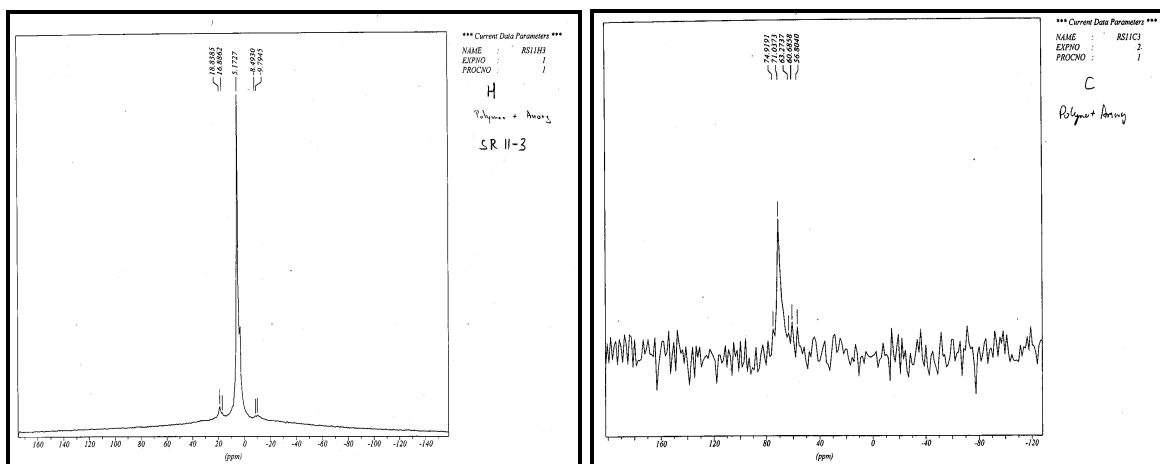


Abbildung 4.3.4: ^1H (links), ^{13}C (rechts) NMR Spektren einer unkalzinierten Nanosphere Probe (SR 6-11), die noch Polymer enthält

Aussage: Der Einbau des Templats kann somit als sicher angenommen werden.

Um mehr über die Bindungen im Siliciumdioxidgerüst zu erfahren wurden ^{29}Si Festkörper NMR-Spektren aufgenommen (Abb.4.3.5).

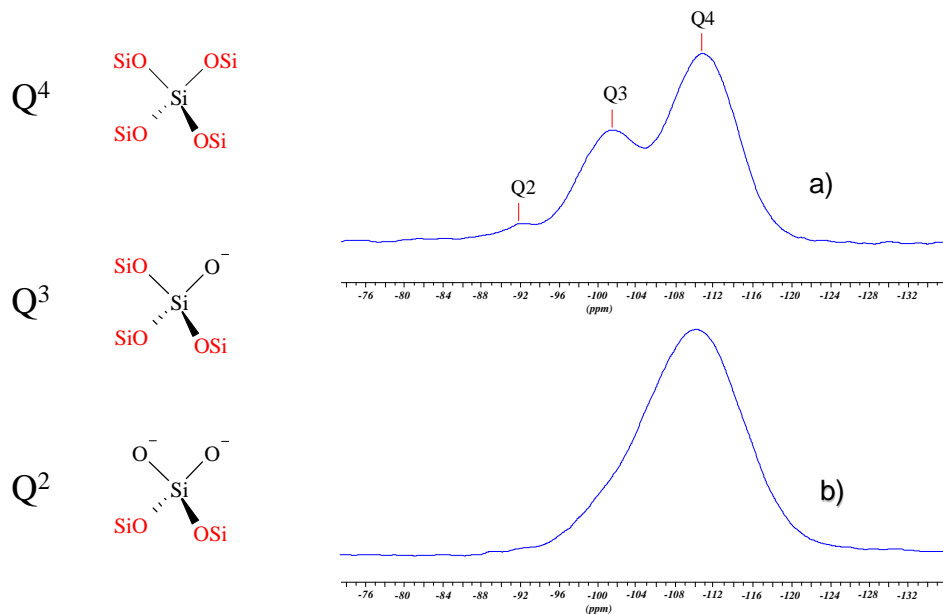


Abbildung 4.3.5: ^{29}Si Festkörper NMR-Spektren einer uncalcinierten Nanosphere Probe (a) und einer calcinierten Probe (b)

Im ^{29}Si NMR-Spektrum sind vor der Calcination Q^4 und Q^3 Gruppen enthalten. Nach der Calcination entstehen für solche SiO_2 Materialien typische Q^4 Gruppen. Eventuell enthaltene Q^3 Gruppen sind durch die Breite des Signals nicht aufzulösen.

B. DSC-Messungen

Eine weitere Bestätigung über den Einbau des Polymers in das Kieselgelgerüst geben DSC Messungen. Es wurde gefunden, daß der Schmelzpunkt des eingebauten Polymers ist unabhängig von der Polymerlänge immer ca. $1\text{ }^\circ\text{C}$ niedriger als der des freien Polymers. Daraus läßt sich schließen, daß die Kristallite des Polymers kleiner sind als in der freien Form.

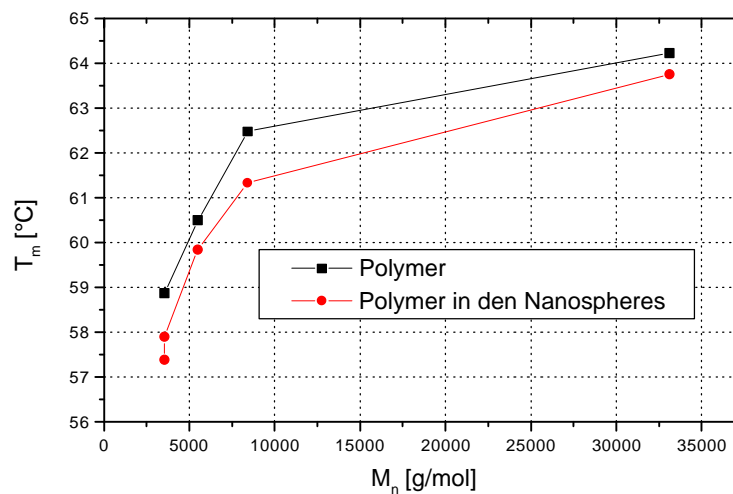


Abbildung 4.3.6: DSC Daten von reinem Polymer und eingebautem Polymer (unkalzinierte Proben)

C Lichtstreuexperimente

Über Lichtstreuexperimente sollte herausgefunden werden, ob das verwendete Polymer eine geordnete Struktur im Reaktionsmedium (2-Propanol/Wasser/Ammoniak) annimmt. Diese Struktur des Polymeren müßte dann unter Annahme eines Templatmechanismus zu der entstehenden Porengröße korrelierbar sein. Für einige Proben wurde der hydrodynamische Radius des Polymers bestimmt.

Hydrodynamischer Radius des Templats [nm]	340	200	35
Porendurchmesser p_d BJH _{des} [nm]	5	25	40

Tabelle 4.3.1: Hydrodynamischer Radius vs. Porengröße der Nanospheres, die mit dem Polymer als Templat unter gleichen Reaktionsbedingungen hergestellt wurden

Wie aus der Tabelle 4.3.1 deutlich zu erkennen ist, ist die Größe des Polymers in der Reaktionsmischung (2-Propanol/Wasser/Ammoniak) nicht mit der Porengröße des Produkts korrelierbar. Ein Micellen-Mechanismus kann somit ausgeschlossen werden. Unterstützt wird dies zusätzlich noch dadurch, daß die Kettenlänge des Polymers, die eine Micellengröße beeinflussen würde, keinen Einfluß auf die Porengröße hat.

D. 2D-NMR-Spektroskopie

Aus der Literatur ist bekannt, daß Aminogruppen mit Silicaspezies wechselwirken können^{95,125}. Dies geschieht über Wasserstoffbrückenbindungen der Aminogruppenprotonen und Silanolprotonen. Über diese Wechselwirkung wäre es dann möglich, daß das Polymer in den Kieselgelpartikeln eingeschlossen wird. Über 2D-NMR sollte versucht werden, eine Wechselwirkung der Me₂N Kopfgruppe des Polymers mit Silicaspezies zu detektieren. Dies gelang nicht aus folgenden Gründen:

1. Die Proben enthalten anorganisches und organisches (Polymer) Material in einem Verhältnis von ca. 1000:1. Somit werden alle Protonensignale von denen der Si-OH Gruppen überlagert. Da die Protonen der OH-Gruppen sehr nahe am Silicium sind, werden sie auch das dominante Signal in ¹H/²⁹Si HECTOR Experimenten sein. Man kann also nicht unterscheiden, woher von welchem Proton (Polymer oder Hydroxyl-Gruppe) das Signal kommt.
2. Ein weiteres Problem ist die Größe des Polymers. Die Kopfgruppe wird daher nur ein sehr schwaches ¹³C Signal liefern. Bei einem Polymer von mit einem Molekulargewicht von 33k ist das Verhältnis Kohlenstoffe der CH₂O Gruppen zu denen der H₂CN Kopfgruppe ca. 680:1. Auch in einem Polymer mit dem Molekulargewicht 3k konnte kein Signal beobachtet werden. Kleinere Polymere konnten nicht verwendet werden, da sie keine der in Kap.4.2 beschriebenen Nanospheres bildeten. Um ein Ergebnis in CP/MAS NMR Experimenten zu bekommen sollte es maximal 10:1 betragen. Eine weitere Möglichkeit wäre die ¹⁵N NMR-Spektroskopie einzusetzen. Hierzu bedarf es aber einer Anreicherung des Stickstoffs im der Polymerendgruppe, die aber aus Kostengründen nicht durchführbar war.

E. Transmissionselektronenmikroskopie und hochauflösende Rasterelktronenmikroskopie

Mittels Transmissionselektronenmikroskopie wurde versucht, mehr Informationen über die Porenstruktur der Nanospheres zu erhalten:

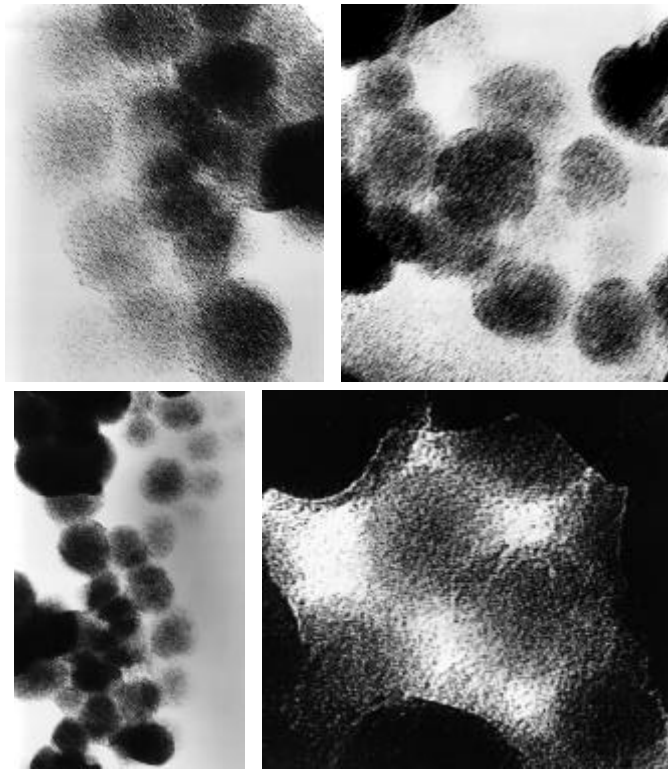


Abbildung 4.3.7: TEM-Aufnahmen von Nanospheres (KS 516, Vergrößerungen von links oben nach rechts unten: 845000 x, 1117800 x, 750000 x, 110000 x; Porengröße 10 nm)

Die TEM-Bilder lassen erkennen, daß die Partikel aus einzelnen Primärpartikeln bestehen. Das Porensystem wird anscheinend durch das Zwischenkornvolumen der Primärpartikel gebildet. Mißt man die Größe der Poren aus, so stimmt diese mit den durch Stickstoffsorption gewonnenen Daten überein. Gleichzeitig zeigen aber hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (HREM) Aufnahmen auch, daß teilweise ganze „Löcher“ in den Partikeln vorhanden sind. Vermutlich werden beim Kalzinieren ganze Primärpartikel aus der Kugel herausgesprengt. Dies würde größere Poren erklären.

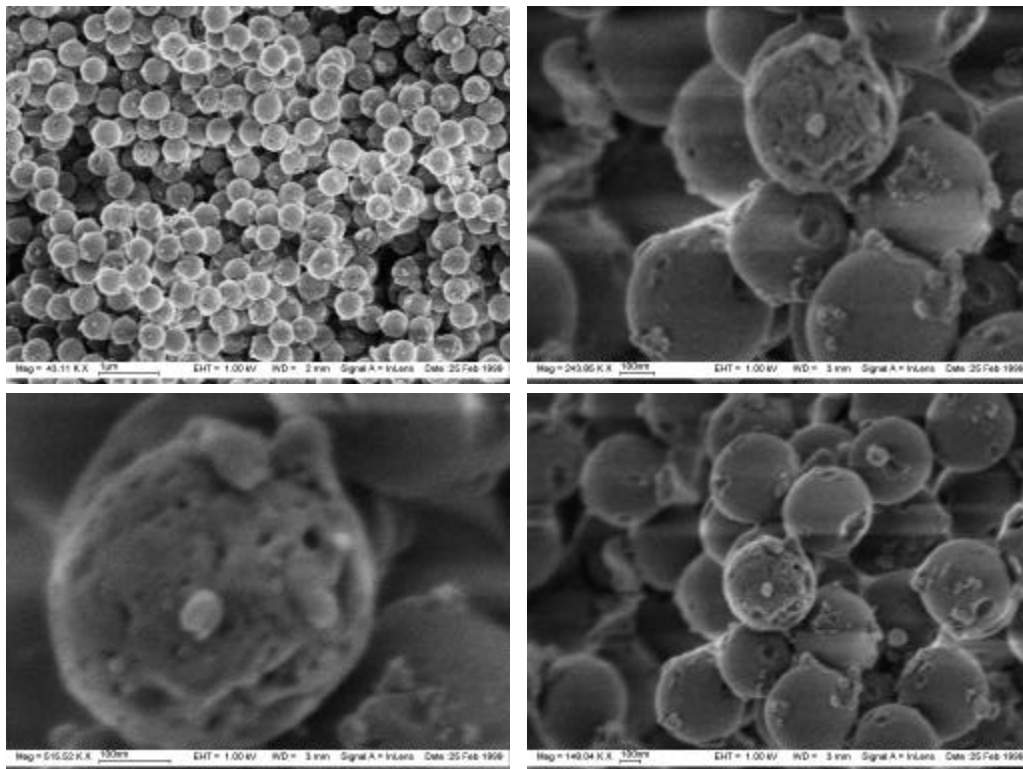


Abbildung 4.3.8: HREM Aufnahmen von Nanospheres (SR 8-7)
(Porengröße Stickstoffsorption $p_d = 34\text{nm}$, HREM $p_d = 30\text{ nm}$)

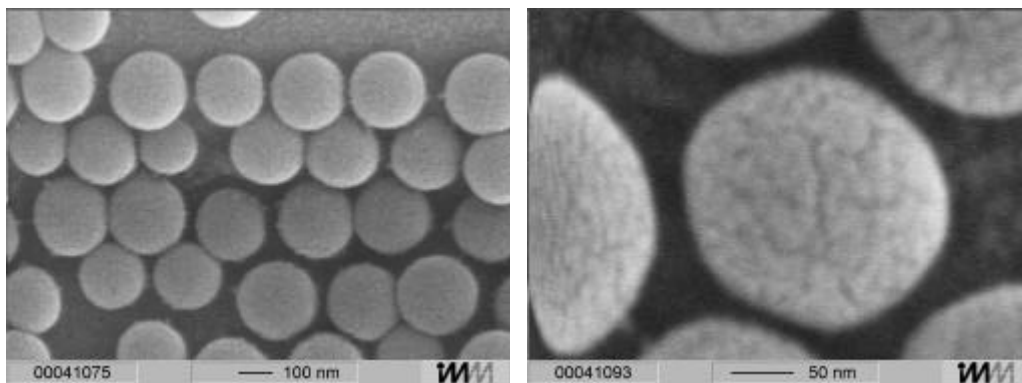


Abbildung 4.3.9: HREM Aufnahmen von Nanospheres (SR 8-1)

F. Environmental Rasterelektronenmikroskopie (E-SEM)

Weiterhin wurde versucht mittels Environmental Elektronenmikroskopie (E-SEM), das Wachsen der Kugeln unter Reaktionsbedingungen zu verfolgen. Gleichzeitig könnte man dabei das Polymer mit einem Fluoreszenzmarker markieren und direkt sehen, auf welche Art es eingebaut wird. Dies gelang leider nicht, da trotz Verlangsamung des Hydrolyse- und Kondensationsprozesses es nicht gelang die

Primärpartikel zu fokussieren. Es konnten nur Bilder vom Produkt erhalten werden.

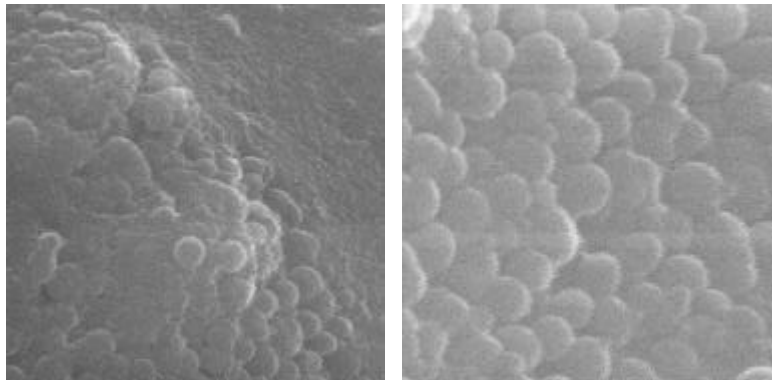


Abbildung 4.3.10: E-SEM Aufnahmen von Nanospheres
(Vergrößerung 40.000 x, CU6)

4.3.3. Vorschlag für den Bildungsmechanismus der Nanospheres

Aufgrund der vorhergehenden umfangreichen Untersuchungen läßt sich folgender Bildungsmechanismus postulieren:

Das als Templat wirkende Polymer liegt in Lösung in Form eines statistischen Knäuls vor. Bei Zugabe der Silicaquelle TES 28 kommt es bei der Hydrolyse des TES 28 zu Wechselwirkungen mit dem Polymeren, vermutlich über Wasserstoffbrückenbindungen, zwischen den OH-Gruppen des hydrolysierten TES 28 und der funktionellen Endgruppe (Me_2N) des Polymers. Bei einer OH-Endgruppe am Polymer wurden nur unporöse Materialien gebildet. Die oligomeren Silikate kondensiert. Dabei entstehen Primärpartikel, die bedingt durch die limitierte Löslichkeit aus der übersättigten Lösung ausfallen. Nach den bekannten Mechanismen der Kolloidchemie lagern sich die Primärpartikel zu größeren Agglomeraten zusammenlagern (vgl. Abb. 4.3.8) ^{28,126}. Anschließend kann eine innere Verfestigung durch inter- und intramolekulare Kondensation erfolgen ¹²⁶. Das Polymer wird dabei, je nach Größe ganz oder teilweise miteingeschlossen. Vermutlich sogar auch im Zwischenkornvolumen der Primärpartikel. Durch Herausbrennen des Polymers entsteht nun die Pore. Wird das Polymer dabei nicht ganz eingeschlossen, so daß ein Teil des Polymers beim Kalzinieren aus der Probe herausragt, kann eine lokale Überhitzung zum Heraussprengen mehrerer Primärpartikel führen (vgl. Abb. 4.3.9). Die Form des Polymerknäuls, die hauptsächlich durch das Alkohol/Wasser Verhältnis gesteuert

wird, beeinflusst vermutlich dadurch die Porengröße (z.B. gestreckter Einbau, geknäulter Einbau).

4.3.4. Zusammenfassung

Einen Überblick, welche der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Template nach welchem Mechanismus reagieren, ist in der folgenden Tabelle gegeben.

Templat	Bildungsmechanismus
Hexadecyl-trimethyl-ammonium-halogenid	Templatmicellen, S^+I^-
Hexadecyl-pyridinium-halogenid	Templatmicellen, S^+I^-
Hexadecyl-tributyl-phosphonium-halogenid	Templatmicellen, S^+I^-
Natriumdodecylsulfat	-

Tabelle 4.3.2: Übersicht Templat-Bildungsmechanismus

Bei den verwendeten polymeren Templaten ist eine sichere Aussage über den Bildungsmechanismus nicht möglich. Vermutlich liegt aber ein S^0I^0 Mechanismus vor. Zur genaueren Aufklärung des hier vorgeschlagenen S^0I^0 Mechanismus bedarf es noch vieler Untersuchungen, die zur Zeit jedoch noch nicht möglich sind, da z.B. Auflösungen im NMR noch zu niedrig sind.

4.4. Untersuchungen zur thermischen und hydrothermalen Stabilität von porösen Kieselgelpartikeln im Nano- und Mikrometerbereich

Die Erfassung und Evaluierung der Stabilität der Materialien ist besonders im Hinblick auf Applikationen eine wichtige Eigenschaft. Besonderes Interesse besteht in der Ermittlung der Temperaturstabilität und der hydrothermalen Stabilität.

4.4.1. Bestimmung der Temperaturstabilität

Zur Bestimmung der Temperaturstabilität wurden unkalzinierte Proben bei verschiedenen Temperaturen für 5 h calciniert (Aufheizrate: 1 K/min). Die Ergebnisse der Stickstoffsorptionsdaten der Produkte nach der Temperaturbehandlung sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Kalziniertemperatur [°C]	MCM-48 (KS 137)			MCM-41 (KS 071)			Nanospheres (KS 498)		
	a_s (BET) [m ² /g]	v_p (G) [ml/g]	p_d (BJH _{des}) [nm]	a_s (BET) [m ² /g]	v_p (G) [ml/g]	p_d (BJH _{des}) [nm]	a_s (BET) [m ² /g]	v_p (G) [ml/g]	p_d (BJH _{des}) [nm]
400	1202	0,81	2,4	610	0,51	2,5	-	-	-
550	1213	0,97	3,1	648	0,54	2,6	38	0,23	26,8
750	1200	0,78	2,3	625	0,44	2,3	26	0,21	26,8
1000	141	0,08	-	14	0,02	-	5	0,05	-

Tabelle 4.4.1: Spezifische Oberfläche und Porenstrukturdaten von verschiedenen Kieselgelprodukten als Funktion der Kalziniertemperatur berechnet aus Stickstoffsorptionsisothermen

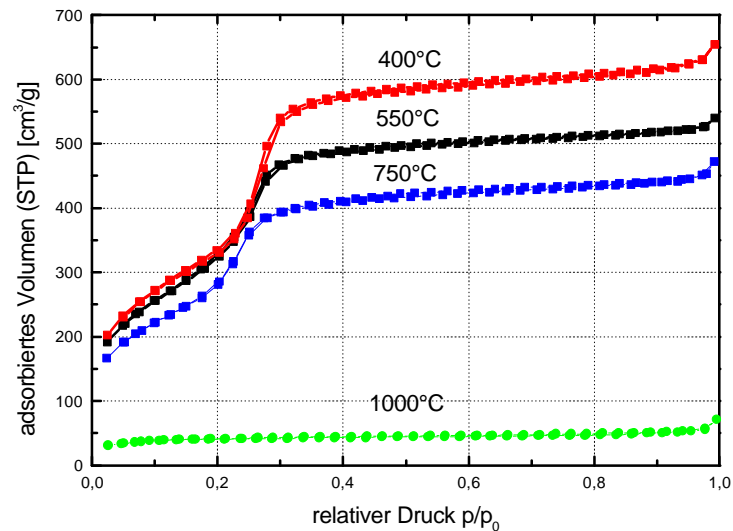


Abbildung 4.4.1: Stickstoffisothermen einer MCM-48 Probe, kalziniert bei verschiedenen Temperaturen (KS 137)

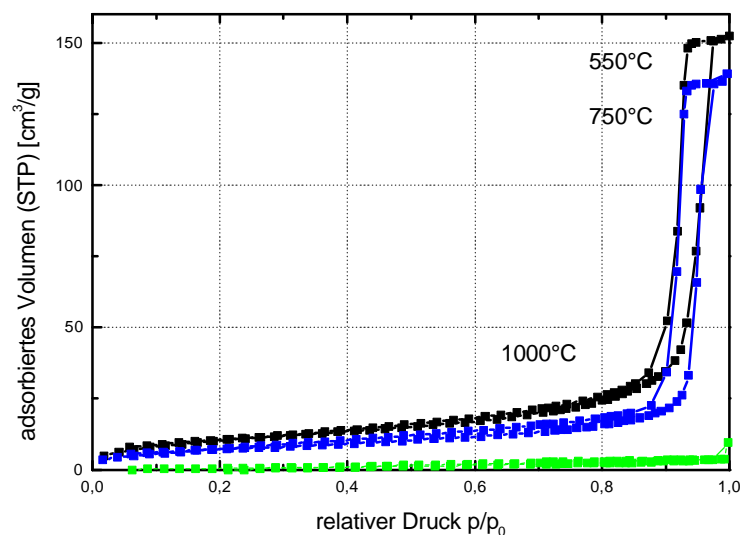


Abbildung 4.4.2: Stickstoffisothermen einer Nanosphere Probe kalziniert, bei verschiedenen Temperaturen (KS 498)

Der Kollaps der Porenstruktur bei höheren Temperaturen geht sowohl aus der Tabelle 4.4.1 als auch aus den Isothermen hervor. Alle Strukturen weisen bis ca. 750 °C nur eine leichte Veränderung auf, bei 1000°C werden die Materialien unporös. Besonders bemerkenswert ist, daß bei den Nanospheres bei 750 °C die Porosität und Porenstruktur noch erhalten bleibt. Dies ist wahrscheinlich auf den Aufbau der Nanospher-Partikel aus Primärpartikeln zurückzuführen (vgl. Kap. 4.3).

Im Falle von MCM-41 und MCM-48 kann zusätzlich der Einfluß der Kalzinertemperatur auf die Porenstruktur anhand der Röntgendaten untersucht werden. In der nächsten Abbildung ist dies für MCM-48 dargestellt. Für MCM-41 wurde ein ähnliches Ergebnis erhalten.

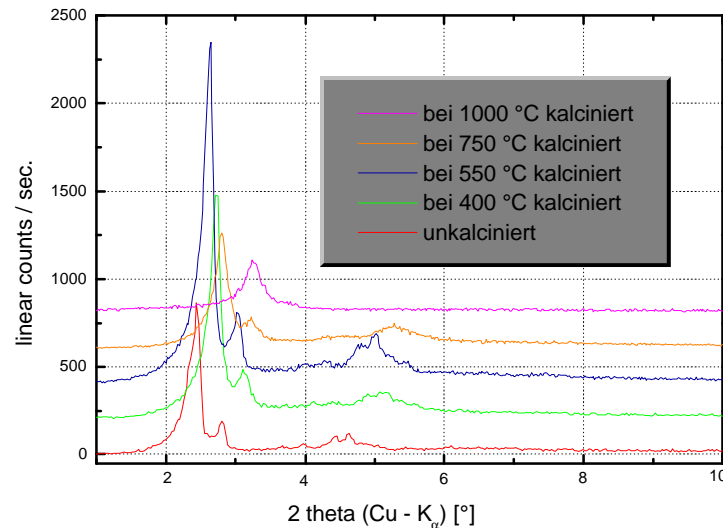


Abbildung 4.4.3: Röntgendiffraktogramme einer MCM-48 Probe, kalzinert bei unterschiedlichen Temperaturen (KS 137)

Aus den Röntgendiffraktogrammen läßt sich erkennen, daß bei einer Temperatur von > 800 °C die MCM-48 Struktur sehr stark angegriffen wird. Eine vollständige Indizierung des bei 1000 °C calcinierten Materials zur kubischen Raumgruppe $la3d$ ist nicht mehr möglich. Die MCM-48 Struktur ist verschwunden.

Es ist zu erkennen, daß das d-spacing mit zunehmender Kalzinertemperatur kleiner wird, und zwar von 37 auf 27 nm. Dies deutet auf ein Schrumpfen des mesoporösen Siliciumdioxidgerüsts hin. Der Unterschied zwischen 400 und 550 °C ist sehr gering (2nm). Die bei 400°C calcinierte Probe ist braun gefärbt, was ein Anzeichen für nicht vollständig verbrannte organische Rückstände ist. Dies wird auch durch TGA/DTA-Mesungen bestätigt. Aus diesem Grund wurde immer eine Calciniertemperatur von 550 °C gewählt.

4.4.2. Bestimmung der hydrothermalen Stabilität

Zur Bestimmung der hydrothermalen Stabilität wurden 0,5 g einer Proben in 50 ml entionisiertem Wasser (pH = 6) für 24 h unter Rückfluß gekocht und ihre Stickstoffsorptionsisothermen vorher und nachher verglichen.

	MCM-48 (KS 159)			Nanospheres (KS 498)		
	a_s (BET) [m ² /g]	v_p (G) [ml/g]	p_d (BJH _{des}) [nm]	a_s (BET) [m ² /g]	v_p (G) [ml/g]	p_d (BJH _{des}) [nm]
vorher	1197	0,88	2,4	40	0,23	26,8
nachher	272	0,53	7,7	26	0,18	23

Tabelle 4.4.2: Spezifische Oberfläche und Porenstrukturdaten von MCM-48 und Nanospheres vor und nach dem hydrothermalen Stabilitätstest

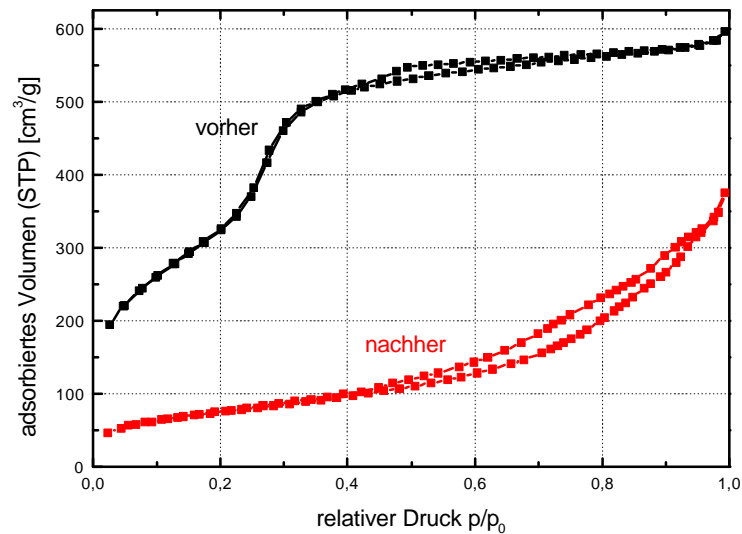


Abbildung 4.4.4: Stickstoffisothermen vor und nach der Behandlung (MCM-48, KS 159)

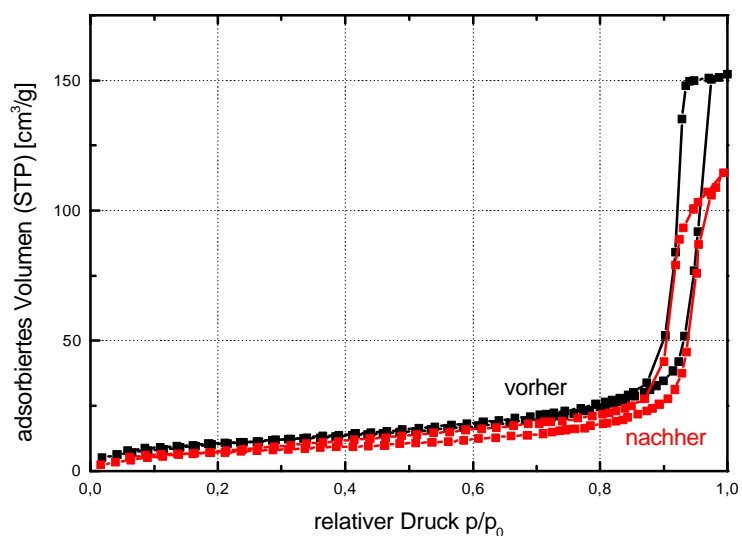


Abbildung 4.4.5: Stickstoffisothermen vor und nach der Behandlung (Nanospheres, KS 498)

Beim MCM-48 kommt es durch das Kochen unter Rückfluß zu einer Aufweitung der Porenstruktur. Die Porenverteilung wird breiter und die Poren größer. Die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen nehmen ab. Bei den Nanospheres nehmen die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen ebenfalls ab, der mittlere Porendurchmesser ändert sich dagegen nur wenig $p_d = 27 \text{ nm} \rightarrow p_d = 23 \text{ nm}$. Die Nanospheres sind aufgrund ihrer einfacheren, weniger geordneten, Bulkstruktur stabiler gegen hydrothermale Einflüsse als die hochgeordneten MCM-48 Materialien.

Im Falle von MCM-48 und MCM-41 konnten zusätzlich Wasserdampfisothermen gemessen werden. Die Messungen wurden von A. Candeias in der Arbeitsgruppe von Prof. P. Carrott, Universidade de Evora, Evora, Portugal durchgeführt^{127,128}. Im Falle von MCM-48 wurden die Wasserdampfisothermen der auf hydrothermale Wege und der bei Raumtemperatur hergestellten MCM-48 Proben miteinander verglichen.

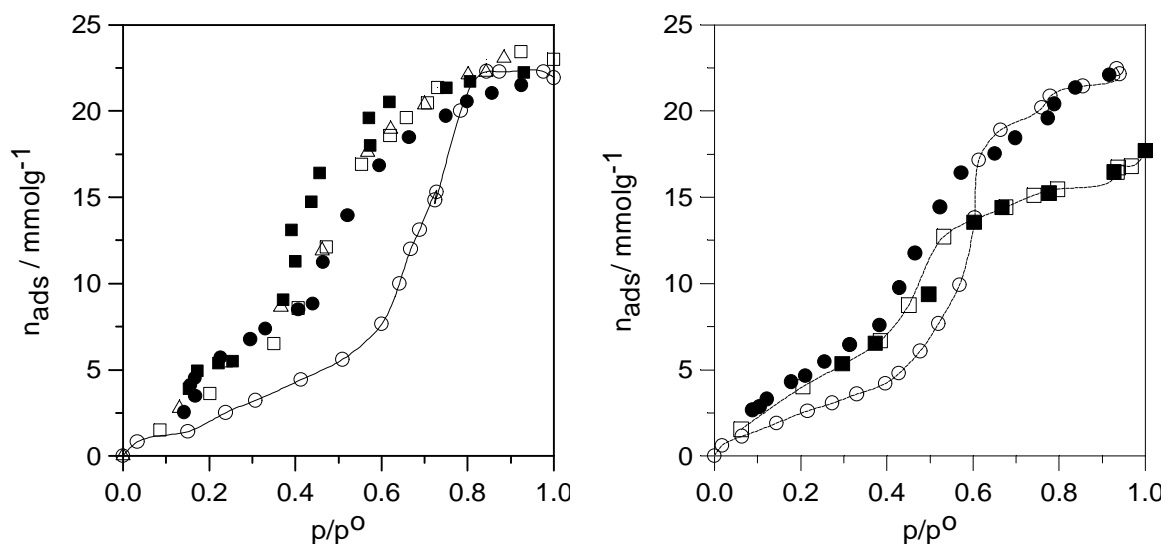


Abbildung 4.4.6: Wasserdampfisothermen von MCM-48, hydrothermal hergestellt (links, KS 010), bei Raumtemperatur hergestellt (rechts, KS 099) (Kreise = 1. Messung, Karos = 2. Messung, Adsorption = offene Symbole, Desorption = geschlossene Symbole)

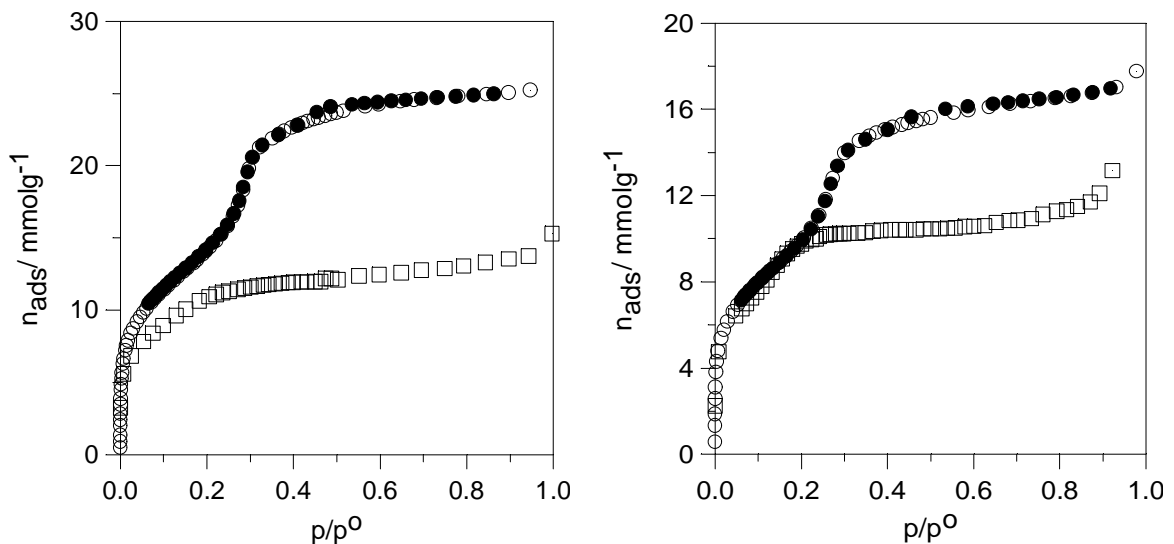


Abbildung 4.4.7: Stickstoffisothermen von MCM-48, hydrothermal hergestellt (links, KS 10), bei Raumtemperatur hergestellt (rechts, KS 99); vor (Kreise) und nach (Karas) Messen der Wasserdampfisothermen

Es ist deutlich zu erkennen, daß beim Messen der zweiten Wasserdampfisotherme sich bei beiden Proben die Porenstruktur verändert. Bei der bei Raumtemperatur hergestellten Probe ist diese Veränderung etwas größer. Dies wird auch bestätigt durch die Stickstoffsorptionsisothermen vor und nach den Wasserdampfisothermen. Zur Verdeutlichung des Effekts sind hier die spezifischen Porenvolumina miteinander verglichen.

Probe	V_p [ml/g] (aus N_2 -Isotherme vor der H_2O - Isotherme)	V_p [ml/g] (aus der 1. H_2O - Isotherme)	V_p [ml/g] (aus der 2. H_2O - Isotherme)	V_p [ml/g] (aus N_2 -Isotherme nach der H_2O - Isotherme)
MCM-48 hydrothermal	0,83	0,43	0,43	0,43
MCM-48 Raumtemperatur	0,55	0,41	0,32	0,37

Tabelle 4.4.3: Vergleich der Porenvolumina Stickstoffsorption vor und nach der Aufnahme der Wasserdampfisotherme, sowie bei der 1. und 2. Wasserdampfisotherme

Aus den Werten für das spezifische Porenvolumen (Abnahme um fast 50 %) ist zu erkennen, daß die MCM-48 Struktur partiell kollabiert (Tab. 4.4.3). Dies gilt für alle MCM-48 Proben. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für MCM-41 erhalten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß hydrothermal hergestellte Proben stabiler sind und daß eine weitere Stabilisierung durch Veränderung der Oberfläche (z.B. Silylierung, Ablagerung von Kohlenstoff, hydrothermale Nachbehandlung z.B. Zeolith Y) hervorgerufen werden kann^{249,250}. Diese ist für einen dauerhaften Einsatz zwingend notwendig, da bereits ein Teilverlust der Eigenschaften nicht erwünscht ist.

4.4.3. Bestimmung der Stabilität gegen Säuren und Laugen

Zur Bestimmung der Stabilität von Kieselgelen gegenüber Säuren und Laugen wurden 1 g uncalcinierte Probe in 50 g Wasser und Schwefelsäure (konz.) bzw. Ammoniak (32 %) gegeben und für 24 h gerührt, anschließend abgesaugt und bei 25 °C getrocknet. Die genaue Zusammensetzung der Lösungen ist in der folgenden Tabelle gegeben:

Probenname	H ₂ SO ₄ (konz.) [ml]	Ammoniak [ml]	pH-Wert	Temperatur [°C]
Duc 50 I	0	0	6	25
Duc 50 II	2	0	1	25
Duc 50 III	0	2	11	25
Duc 50 IV	0	0	6	100
Duc 50 V	2	0	1	100

Tabelle 4.4.4: Zusammensetzung der Lösungen zur sauren und basischen Nachbehandlung

Die Ergebnisse der Porenstrukturdaten, vor und nach der Behandlung ermittelt aus Stickstoffsorptionsdaten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Probenname	a_s (BET) [m ² /g]	pd (BJHdes) [nm]	vp (G) ml/g	Struktur	Temperatur [°C]
Duc 50	1286	2,3	0,9674	MCM-41	25
Duc 50-I	1408	2,1	0,8061	MCM-41	25
Duc 50-II	1460	2,2	0,8724	MCM-41	25
Duc 50-III	1651	1,7	0,8049	MCM-41	100
Duc 50-IV	190,5	1,2	0,7459	MCM-41	100
Duc 50-V	1152	3,5	0,9239	MCM-41	100

Tabelle 4.4.5: Ergebnisse der Stabilitätstests gegen Säuren und Laugen bezogen auf Veränderungen der spezifischen Oberfläche und der Porenstrukturparameter

Es ist zu erkennen, daß MCM-41 bei 25°C stabil gegen den Einfluß von Schwefelsäure und Ammoniak ist. Bei höheren Temperaturen ist besonders bemerkenswert, daß eine Säurebehandlung zur Aufweitung der Poren führt.

4.4.4. Zusammenfassung

Die Stabilitätsuntersuchungen haben gezeigt, daß je nach Struktur des Kieselgels, Materialien mit weniger geordneter Struktur stabiler sind als solche mit hochgeordneten Strukturen. Dies ist besonders für die hydrothermale Stabilität der Fall. Bei der thermischen Stabilität zeigen alle untersuchten Materialien ein ähnliches Verhalten. Der Zerfall der Struktur bei 1000 °C ist wohl auf Zusammensintern des Materials zurückzuführen.

4.5. Oberflächenmodifizierung der porösen Nano- und Mikropartikel durch Silanisierung

Kieselgelpartikel besitzen nach der Synthese eine durch Hydroxylgruppen bedingte hydrophile Oberfläche. Die maximale Hydroxylgruppenkonzentration beträgt $\alpha_{\text{OH}}^0 = 8 - 9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Bei Erhöhen der Temperatur werden Hydroxylgruppen durch Kondensation abgespalten und α_{OH} nimmt ab. Besonders drastisch ist diese Abnahme im Temperaturbereich von 200 - 500 °C. Bei der Rehydroxylierung wird wieder die volle Hydroxylgruppenkonzentration erhalten. Oberhalb einer Kalziniertemperatur des Kieselgels von 700 °C ist die Rehydroxylierung unvollständig. Außerdem findet eine starke Abnahme der spezifischen Oberfläche und des spezifischen Porenvolumens statt. Eine Kalzinierung von über 1200 °C führt zu einem unporösen Produkt. Für viele Applikationen, z.B. in der Chromatographie, in der Biochemie, in der Katalyse ist es jedoch notwendig, die Polarität und Funktionalität der Oberfläche zu verändern und kontrolliert einzustellen⁴. Dies geschieht durch Silanisierung oder Aufbringen von Coatings auf die Oberfläche.

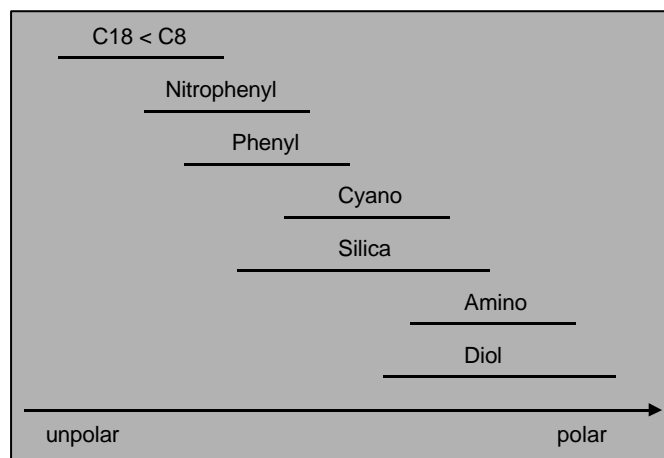


Abbildung 4.5.1: Oberflächenmodifizierungen und deren Polarität

Im folgenden soll nun kurz auf die Durchführung und Charakterisierung der wichtigsten Oberflächenmodifizierungen mittels Silanisierung eingegangen werden. Es sollte insbesondere geprüft werden, wie sich diese neuartigen Kieselgele bei einer Oberflächenfunktionalisierung durch Silanisierung verhalten im Vergleich zu gewöhnlichen amorphen Kieselgelen.

4.5.1. Oberflächenmodifizierung durch Silanisierung

Vor der Silanisierung wird das Kieselgel einer sauren Behandlung unterworfen, um die Oberfläche zu rehydroxylieren und zu aktivieren. Die Hydroxylgruppe dienen dann als Kondensationsstelle, an die weitere Reagentien, die gewünschte Modifikation besitzen, ankondensiert werden können⁹²⁻¹⁰¹.

Vorschrift zur Rehydroxylierung

7 g Kieselgelpartikel werden in 21 g Wasser und 21 g Salzsäure (37%) für 18 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird das Produkt abgelfert und mit Wasser gewaschen, bis ein pH von 7 erreicht ist. Das getrocknete Produkt kann ohne weitere Behandlung eingesetzt werden.

Für alle weiteren Modifikationen sei hier nur eine allgemeine Vorschrift angegeben, die verwendeten Chemikalien finden sich in Tabelle 4.5.1.

Silanisierung

Das rehydroxylierte Material wird im Vakuumtrockenschrank bei 323 K getrocknet. Danach wird das getrocknete Material in einem Lösemittel mit dem Silanisierungsreagenz umgesetzt (für SH-Modifikation unter Rückfluß). Das Produkt wird durch Filtration gewonnen und von Silanisierungsreagenzrückständen frei gewaschen. Die Silanisierung erfolgt nach folgendem Schema:

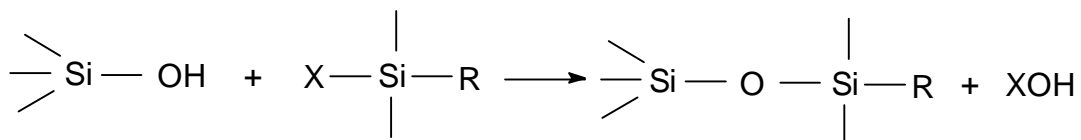


Abbildung 4.5.2: Schema der Modifizierungsreaktion

Modifikation	rehydroxyliertes Kieselgel [g]	Lösemittel Art, Menge [ml]	Silanierungs-reagenz Art, Menge [ml]	Waschreagenz Art, Menge [ml]
NH ₂	8	Toluol, 120	(3-Aminopropyl)-triethoxysilan, 6	Toluol, 150
SH	10	Xylol, 65	3-(Trimethoxysilyl)propan-1-thiol, 6,5	Aceton + Xylol, 200
C ₈	10	Toluol, 50	n-Octyldimethylchlorsilan 6,5	Methanol, DMF, 150
C ₁₈	10	Toluol, 50	n-Octadecyldimethylchlorsilan 6,5	Methanol, DMF, 150

Tabelle 4.5.1: Verwendete Chemikalien zur Oberflächenmodifizierungen

4.5.2. Charakterisierung der Oberflächen der modifizierten Kieselgele

Zur Kontrolle einer erfolgten Oberflächenmodifizierung wurden Elementaranalyse, Thermogravimetrie, Kernresonanzspektroskopie und IR-Spektroskopie eingesetzt. Im Fall von MCM-48 wurde zusätzlich mittels Röntgendiffraktometrie überprüft werden, ob die kubische Struktur erhalten blieb. Im nachfolgenden sollen nur einige Ergebnisse an zwei ausgewählten Materialien vorgestellt werden, da sie bei andere Materialien ähnlich sind.

4.5.2.1. Röntgendiffraktometrie

Wie aus Abbildung 4.5.2 zu sehen ist, wird durch den Rehydroxylierprozeß die MCM-48 Struktur zerstört. MCM-Materialien sind stark hygroskopisch. Aus den Elementaranalysen (vgl. Tab. 4.5.2) und OH-Gruppenbestimmungen mittels NMR Spektroskopie (vgl. Anhang) erkennt man, daß bereits genügend Hydroxylgruppen auf der Oberfläche vorhanden sind, so daß für die nachfolgende Modifizierung die Rehydroxylierung entfallen kann. Dabei bleibt die Struktur auch erhalten.

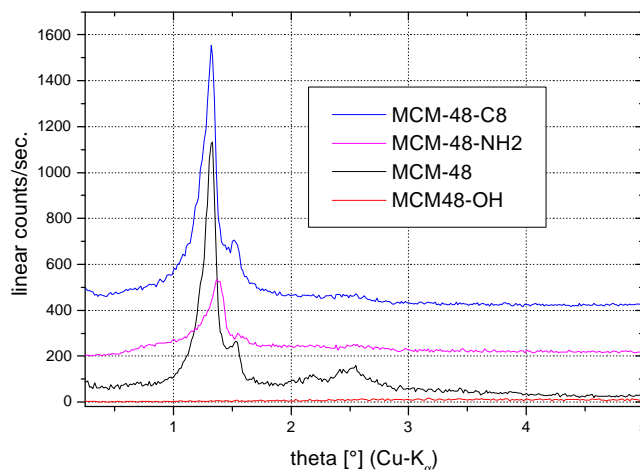


Abbildung 4.5.3: XRD-Spektren verschieden modifizierter MCM-48 Proben

4.5.2.2. Bestimmung der Silanolgruppendifichte mittels ^1H -Kerresonanzspektroskopie

Zur Bestimmung der Silanolgruppendifichte wurde die Methode von Holik und Matejkova benutzt ¹⁰². Sie erlaubt gleichzeitig, auch neben der Bestimmung von α_{OH} die Quantifizierung von physisorbiertem Wasser. Das Prinzip dieser Methode beruht auf dem Protonenaustausch der Silanol- und Wassergruppen gegen Deuteriumionen der deuterierten Trifluoressigsäure (CF_3COOH) und einer anschließenden Quantifizierung durch ^1H -Kerresonanzspektroskopie. Eine genauere Beschreibung der Methode findet sich im Anhang.

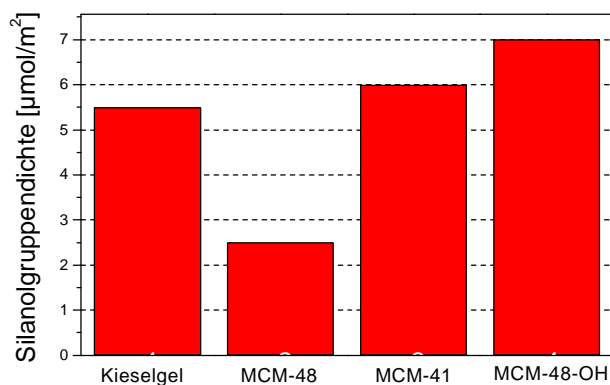


Abbildung 4.5.4: Silanolgruppenkonzentration für verschiedene Materialien (MCM-48-OH besitzt keine kubische Struktur mehr)

4.5.2.3. Elementaranalyse

Mittels Elementaranalyse (Kohlenstoffgehalt) wurde der Umsetzungsgrad der Hydroxylgruppen bei der Silanisierung bestimmt. Aus diesen Daten kann die Ligandendichte (α_{exp}) als Maß für die Oberflächenbelegung bestimmt werden:

$$\alpha_{\text{exp}} = \left(\frac{M_c \times a_s}{P_c} - (M_{\text{mol}} - 1) \times a_s \right)^{-1}$$

P_c = gefundener Kohlenstoffgehalt in Gew%

M_c = Molmasse des in der gebundenen Gruppe enthaltenen Kohlenstoffs

a_s = Spezifische Oberfläche nach BET, korrigiert um die Gewichtszunahme bei der Modifizierung

M_{mod} = Molmasse der eingeführten Gruppe

Material	C %	H%	N %	S %
MCM-48	0,12	1,32	0	0
MCM-48-OH	0,19	1,41	0	0
MCM-48-NH ₂	6,65	2,68	2,25	0
MCM-48-SH	9,71	1,95	0	5,85
MCM-48-C ₈	7,94	2,36	0	0
Nanospheres	0,1	0,55	0	0
Nanospheres-OH	0,1	0,55	0	0
Nanospheres-NH ₂	0,71	0,41	0,24	0
Nanospheres-SH	0,85	0,56	0	0,35

Tabelle 4.5.2: Ergebnisse der Elementaranalysen für einige modifizierte MCM-48 und Nanosphere Materialien

Aus Tabelle 4.5.2 ist am steigenden Kohlenstoff- bzw. Stickstoff- oder Schwefelgehalt deutlich zu erkennen, daß die Modifizierung erfolgreich durchgeführt werden konnte. Aus den Werten des Kohlenstoffgehalts ergeben sich Ligandendichten von 1 - 4 mmol/m².

4.5.2.4. IR/UV-Vis-Spektroskopie

Die IR/UV-Vis-Spektroskopie ist eine weitere Methode, die Oberflächenmodifikation zu überprüfen. Durch das Ankondensieren von Alkylketten mit einer Kopfgruppe (CH₃, SH, NH₂) müssen die Produkte die charakteristischen Schwingungen für diese aufweisen.

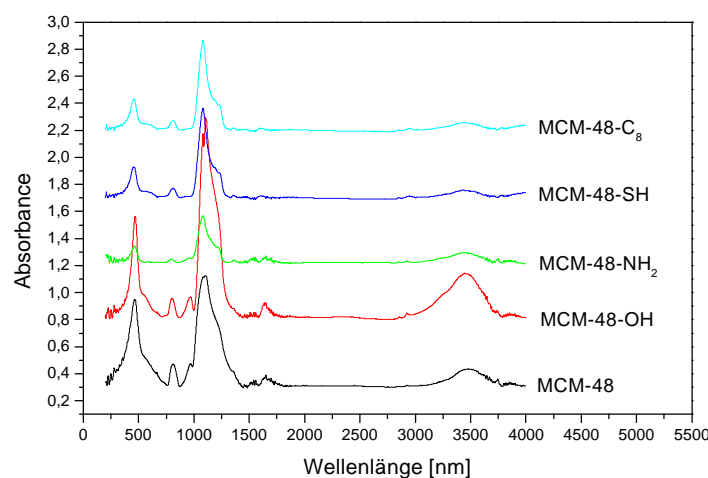


Abbildung 4.5.4: Spektren verschiedenartig modifizierter MCM-48 Proben

Eine Übersicht über die wichtigsten Schwingungen ist in der folgenden Tabelle gegeben:

Schwingung	Wellenzahl [nm]	Intensität
$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$	810 + 1100	+++
$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O})$	950	+++
$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-C})$	1100	++
$\text{b}(\text{Si-CH}_2)$	1410	+
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2920	+
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2850	+
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2960	+
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2860	+
$\nu(\text{SH})$	2560	+
$\text{b}(\text{NH}_2)$	1600	+
$\nu_{\text{s}}(\text{C-N})$	1070	++

Tabelle 4.5.3: Charakteristische IR/UV-Vis Schwingungen, ν = Streckschwingung, b = bending Schwingung^{96,97,99,101}

Deutlich zu erkennen ist das steigende Signal bei 3000 - 3800 nm bei der MCM-48-OH Probe. Dies ist auf eine Erhöhung der Hydroxylgruppenkonzentration zurückzuführen. Deutlich zu sehen ist auch die breite Schulter der Si-O-C Schwingung bei den mit Alkylketten (C_8 , SH, NH_2) modifizierten MCM-48 Proben.

4.5.2.5. Thermogravimetrie und differentielle Thermoanalyse

Die Thermogravimetrie und differentielle Thermoanalyse geben Auskunft über den Massenverlust und die dabei freiwerdende bzw. verbrauchte Wärme. Bei einer Modifizierung der Oberfläche sollte der Massenverlust ansteigen. Eine typische TGA/DTA Kurve ist in der folgenden Abbildung gezeigt.

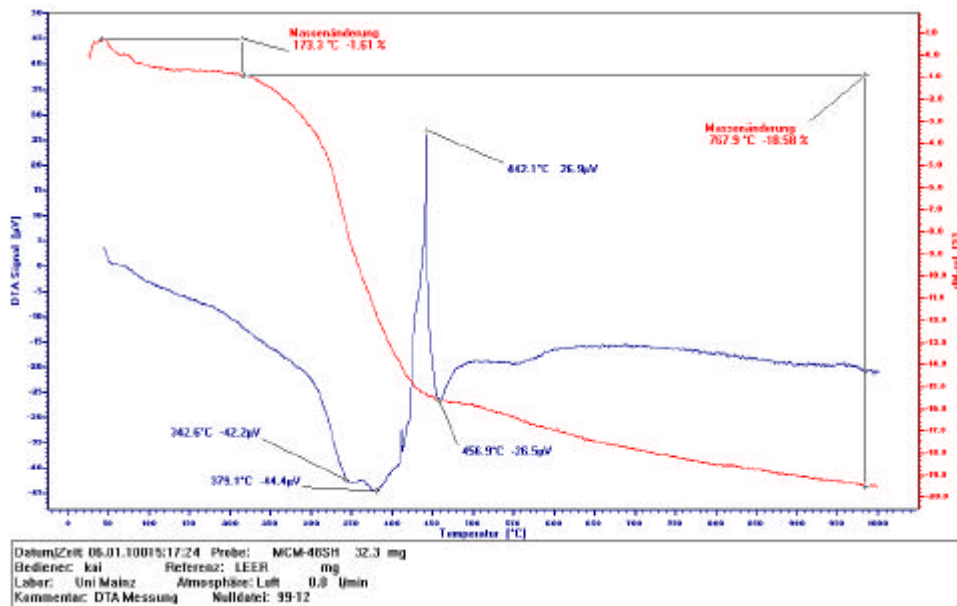


Abbildung 4.5.5: TGA/DTA Kurve einer MCM-48-SH Probe

Der Massenverlust für die jeweilige Oberflächenmodifizierung ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Dieser kann je Oberflächenbelegung variieren.

Modifizierung	Massenverlust [%]
nativ	10,9
OH	11,1
NH ₂	40,1
SH	22,3

Tabelle 4.5.4: Massenverlust einiger oberflächenmodifizierter MCM-48 Proben

4.5.2.6. Festkörper NMR-Spektroskopie

Zur weiteren Charakterisierung wurden Festkörper NMR Untersuchungen durchgeführt. Zwei Beispiele für modifizierte Proben und das native Ausgangsmaterial sind in den folgenden Abbildungen gegeben.

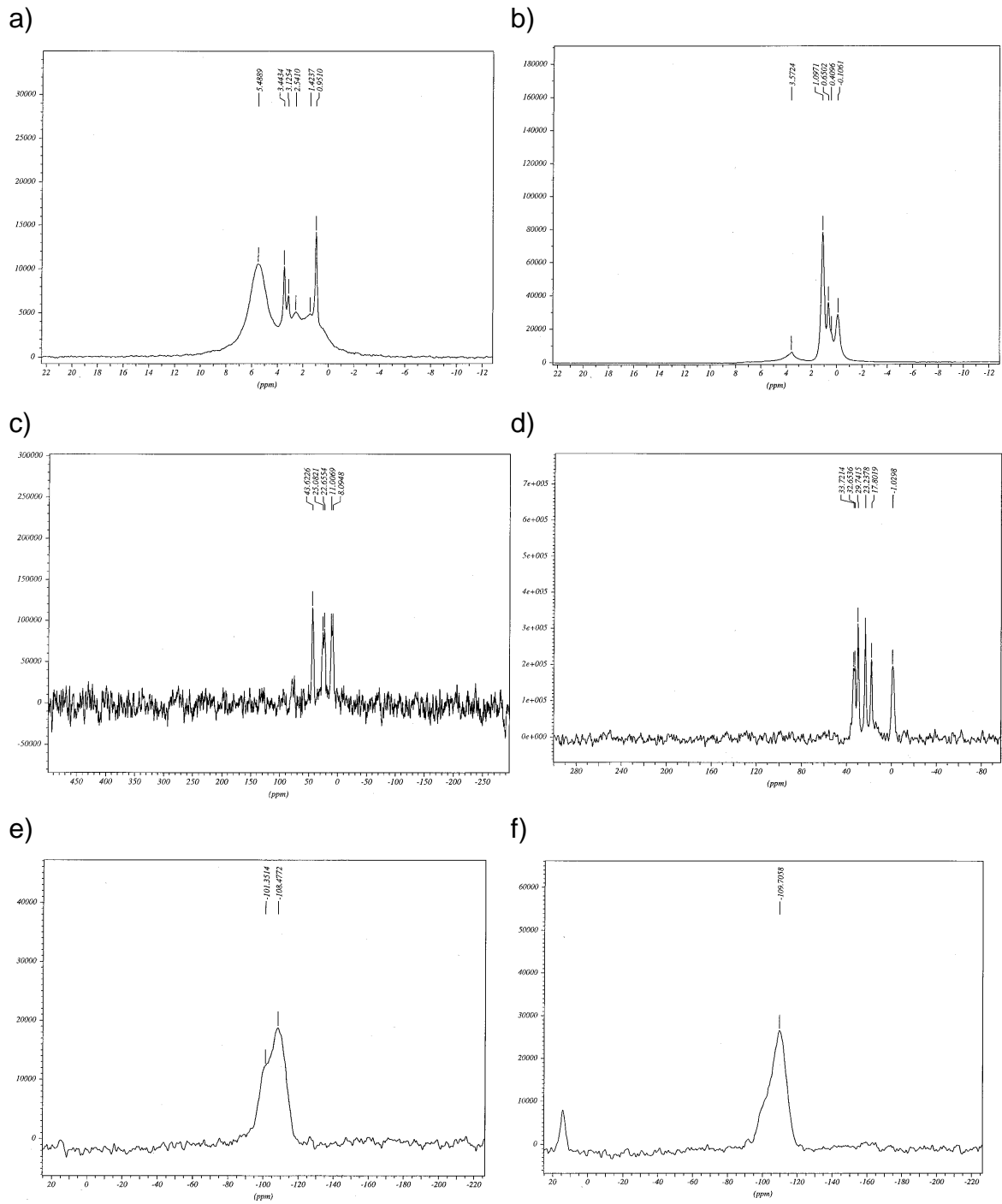


Abbildung 4.5.6: ^1H MAS NMR Spektrum a) MCM-48-NH₂ b) MCM-48-C8
 ^{13}C CP/MAS NMR Spektrum c) MCM-48-NH₂ d) MCM-48-C8
 ^{29}Si MAS NMR Spektrum e) MCM-48-NH₂ f) MCM-48-C8

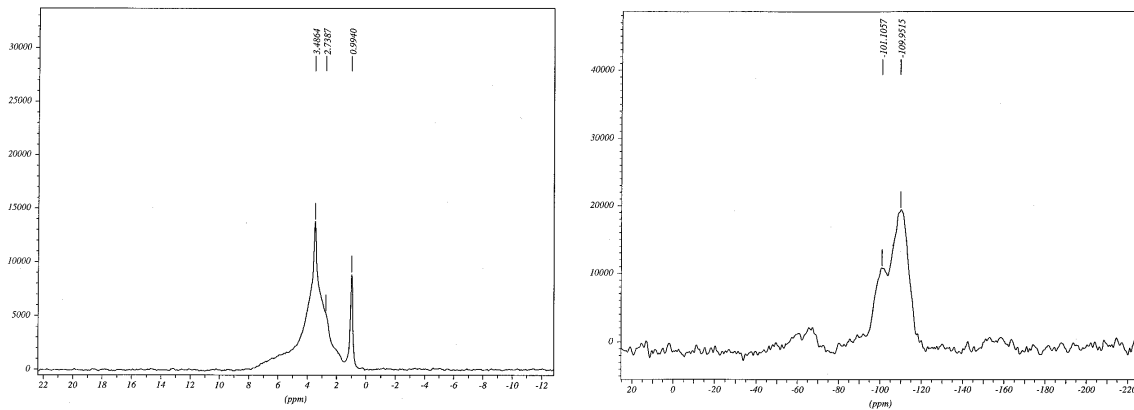


Abbildung 4.5.7: ^1H MAS NMR Spektrum (links) und ^{29}Si MAS NMR Spektrum (rechts) MCM-48

Das native Material zeigt im ^{29}Si NMR-Spektrum Q^3 (100 ppm) und Q^4 (110 ppm) Gruppen. In den Spektren der oberflächenmodifizierten Proben sind davon nur noch die Q^4 Gruppen zu finden. Dies beweist eindeutig, daß die Modifizierung durch Ankondensation eines die n-Alkylkette tragenden Silans stattgefunden hat. Im ^1H Spektrum sind die Hydroxylprotonen (3,4 ppm) und physisorbiertes Wasser (0,9 ppm) zu sehen. Ihre Intensität nimmt bei den modifizierten Proben drastisch ab. Zusätzlich sind die Signale der Protonen der n-Alkylketten zu sehen. Im Falle des aminofunktionalisierten MCM-48 auch noch die der Aminogruppe (5,4 ppm). Im ^{13}C -Spektrum des nativen Materials ist erwartungsgemäß nichts zu sehen, in den Spektren der modifizierten Proben, die Signale der n-Alkylkettenkohlenstoffe.

4.5.2.7. Rasterelektronenmikroskopie

Zur Morphologiekontrolle wurden Rasterelektronenmikroskopaufnahmen gemacht. Bei allen Proben ist keine Veränderung der Morphologie zu beobachten. Teilweise kam es zur Bildung kleinerer Kieselgelpartikel aus dem Modifizierungsreagenz. Der Anteil dieser Partikel war jedoch immer sehr gering (< 5 %).

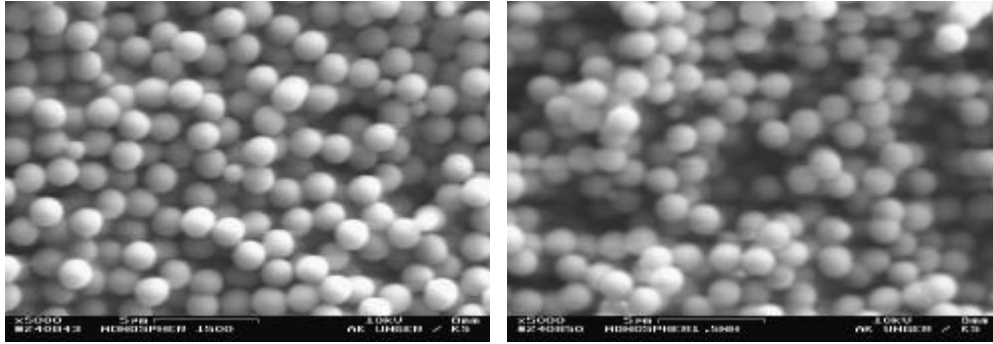


Abbildung 4.5.8: REM-Aufnahmen einer nativen und einer amino-modifizierten Probe

4.5.3. Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, daß die Oberfläche von Kieselgel-Materialien vielfältig modifiziert werden kann. Zur Charakterisierung der Oberflächen steht eine große Palette von Methoden zur Verfügung.

4.6. Agglomeration durch Sprühtrocknen

Sphärische Kieselgelpartikel können durch Agglomerationsverfahren, wie z.B. isostatisches Pressen, Sedimentieren, Druckfiltration oder Sprühtrocknen in größere Teilchenverbände überführt werden. Ziel dieser Verfahren ist es auch, kleine Primärpartikel nach der Agglomeration in Trennverfahren oder in der Katalyse einzusetzen. Ohne Agglomeration besitzen kleine Partikel zu schlechte Packeigenschaften (Verstopfung, hohe Rückdrücke). Durch die Agglomeration entstehen Makroporen, hervorgerufen durch das Zwischenkornvolumen der Primärpartikel. Beim Einsatz poröser Primärpartikel, kann somit ein zweites Porensystem erzeugt werden ^{103,104,105}.

4.6.1. Sprühtrocknen von Kieselgelen

Es wurden einige Experimente an einem Sprühtrockner SD-05 der Firma Lab-Plant-Ltd, Huddersfield, UK, bei der Firma Bischoff, Leonberg, in Zusammenarbeit mit G. Büchel und M. Grün durchgeführt.

Bei der Sprühtrocknung erfolgt die Trocknung einer Flüssigkeit mit einem Trocknungsgas, dessen geringe relative Feuchte die flüssige Phase verdunsten oder verdampfen läßt. Durch das Zerstäuben der Flüssigkeit kommt es zu einer enormen Oberflächenvergrößerung der Flüssigkeit, so daß die Trocknung in Sekunden abläuft. Dabei agglomerieren die Partikel zu sphärischen Verbänden, wobei die Agglomeratgröße über den Druck, die Temperatur, die Konzentration der Suspension und den Düsendurchmesser variiert werden kann. Das entstandene Kieselgelagglomerat wird in einer großen Kammer durch einen Luftstrom verwirbelt und in einem Auffanggefäß gesammelt.

Der Aufbau eines Sprühtrockners ist schematisch in Abbildung 4.6.1 dargestellt:

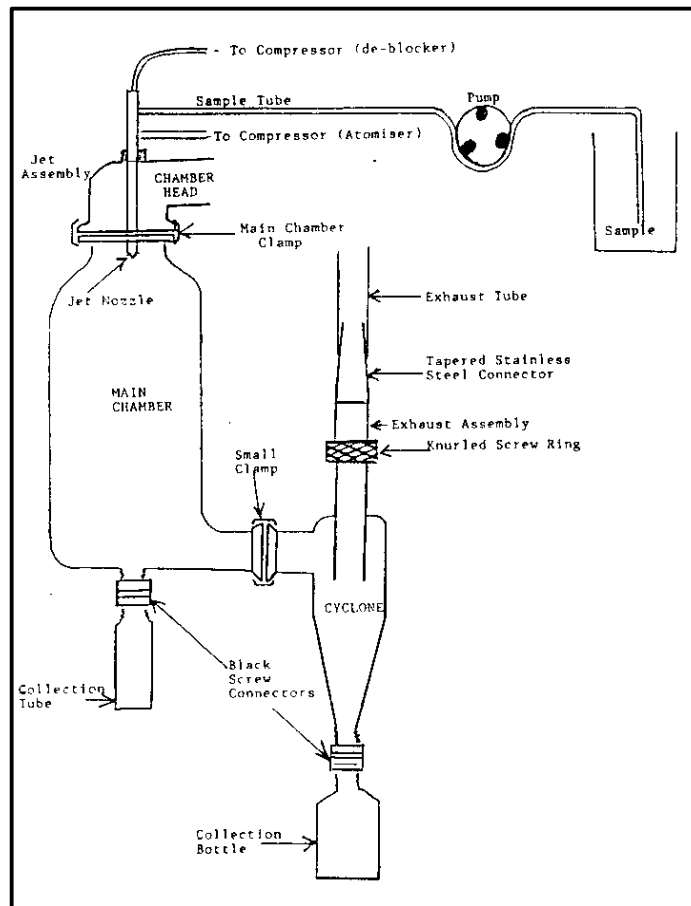


Abbildung 4.6.1: Schematischer Aufbau des Sprühtrockners ¹⁰⁶

Erste Versuche zeigen, daß durch den Einsatz kalzinierter Primärpartikel oder von Primärpartikeln $> 0,5 \mu\text{m}$ nur Agglomerate mit geringer Stabilität erhalten werden können. Die Stabilität läßt sich durch die Verwendung unkalzinierter Primärpartikel erhöhen, da diese noch kondensationsfähige Hydroxylgruppen auf der Oberfläche besitzen. Eine weitere Stabilitätserhöhung ist durch den zusätzlichen Einsatz von Bindemitteln z.B. Tetraethoxysilan zu erzielen. Diese Bindemittel hydrolysieren und kondensieren während des Sprühtrocknens und verkleben die Agglomerate.

Bei ersten Versuchen wurden Agglomerate in einem Größenbereich von 1 – 20 μm erhalten. Die mittlere Agglomeratgröße beträgt 4 μm .

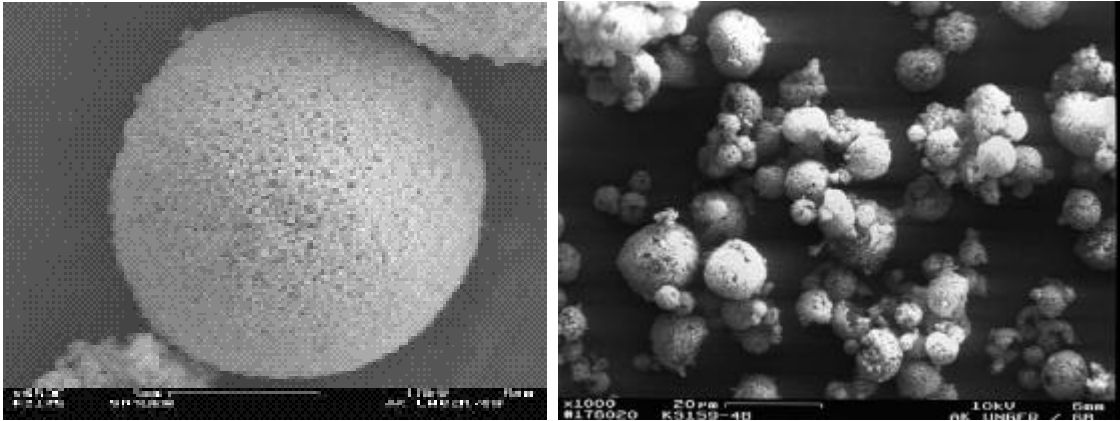


Abbildung 4.6.2: REM-Aufnahme von agglomerierten MCM-48 Partikeln (KS159)

Es ist deutlich zu erkennen, daß die entstehenden Agglomerate noch eine breite Größenverteilung besitzen und teilweise einzelne „Löcher“ in den Partikelagglomeraten zu finden sind. In der Stickstoffsorption zeigen Primärpartikel und Agglomerate identische Isothermen. Dies liegt daran, daß das Zwischenkornvolumen so groß ist (abschätzungsweise $1/3$ der Primärpartikelgröße), daß es mit Stickstoffsorption nicht mehr gemessen werden kann. Für Messungen mittels Quecksilberporosimetrie, die für größere Poren geeignet ist, sind die Agglomerate jedoch noch nicht stabil genug.

4.6.2. Zusammenfassung

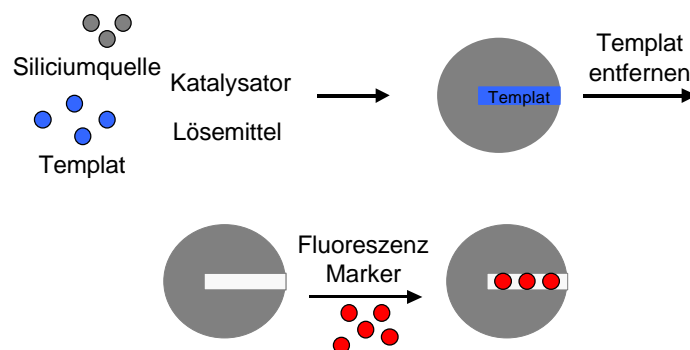
Es konnte gezeigt werden, daß die Sprühtrocknung eine geeignete Methode zur Agglomeration poröser Kieselgelpartikel ist. Es können sphärische Teilchenverbände bis zu $20\ \mu\text{m}$ dargestellt werden. Durch Einsatz von unkalzinierten Kieselgelen und durch Zugabe von Bindemitteln konnte die Agglomeratstabilität erhöht werden. Ob diese Stabilität für Anwendung ausreicht, muß durch weitere Versuche ermittelt werden. Weiterhin müssen Bedingungen des Sprühtrockenprozesses im Hinblick auf eine einheitliche Größenverteilung der Agglomerate optimiert werden.

4.7. Synthese und Testen von fluoreszenzmarkierten Kieselgelpartikeln im Größenbereich von 10 – 200 nm

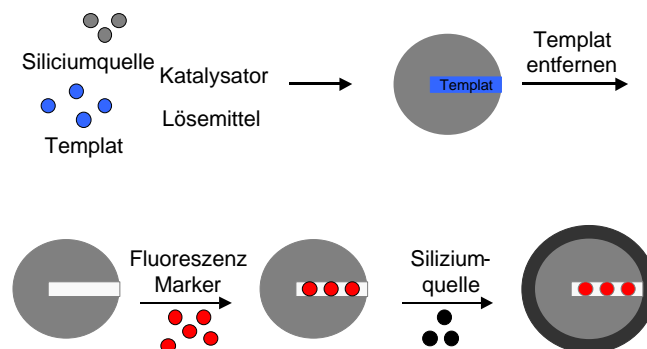
4.7.1. Grundlegende Untersuchungen zum Einbringen von Farbstoffen

Für das Einbringen des Farbstoffs bieten sich drei Wege an:

a)



b)



c)

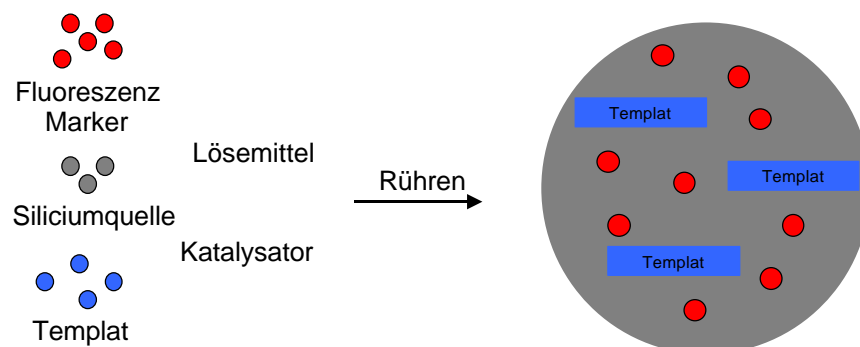


Abbildung 4.7.1: Einbringen von Farbstoffen durch:

- Imprägnieren poröser Kieselgelpartikel
- Imprägnieren und Verschlüssen der Poren
- Einschluß der Farbstoffe während der Synthese

Das Templat ist bei Syntheseweg c) nur für die Herstellung fluoreszierender Partikel mit geordneter Struktur notwendig.

Als Farbstoffe wurden Fluorescein und Ruthenium(bispyridine)²⁺ verwendet

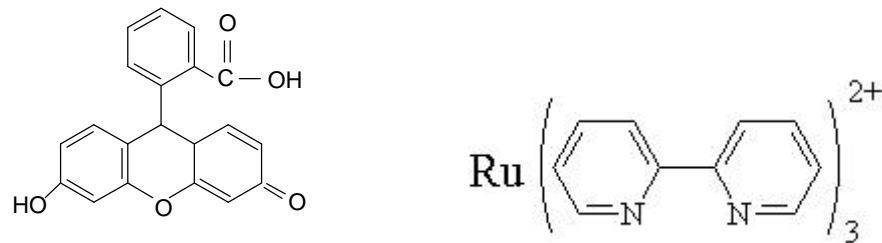


Abbildung 4.7.2: Verwendete Farbstoffe ⁸²

Als Modellsysteme wurden MCM-48 und die in Kapitel 4.2 beschriebenen Nanospheres verwendet. Schon mit bloßem Auge, ist der Farbstoffeinbau zu erkennen. Zur Kontrolle des Einbaus wurden noch Elementaranalyse, UV/VIS Spektroskopie und UV-Mikroskopie eingesetzt.

Einige Elementaranalyseergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Material	Syntheseweg	C %	H%	N %	S %
MCM-48	-	0,12	1,32	0	0
MCM-48 Ru Syntheseweg a)	a	18,92	3,58	1,71	0
MCM-48 Ru Syntheseweg b)	b	21,25	4,41	2,78	0
MCM-48 Ru Syntheseweg c)	c	28,79	5,71	2,13	0
Nanospheres	-	0,1	0,55	0	0
Nano Ru Syntheseweg a)	a	25,3	4,95	0,15	0
Nano Ru Syntheseweg a) + waschen	a	2,4	0,75	0,32	0
Nano Ru Syntheseweg c)	c	25,3	5	0,15	0
Nano Ru Syntheseweg c) + kalziniert	c	0,1	0,2	0,1	0

Tabelle 4.7.1: Ergebnisse der Elementaranalysen von fluoreszierenden Kieselgelpartikeln hergestellt nach unterschiedlichen Methoden

Es ist deutlich zu erkennen, daß bei allen Synthesen, der Farbstoff in die Partikel eingebunden werden kann. Durch wiederholtes Waschen, kann der Farbstoff bei den imprägnierten Partikel wieder entfernt werden, da er nicht fest gebunden ist

(vgl. Kap. 4.7.4). Durch eine unporöse Schale, die Poren verschließt, wird das Herauswaschen des Farbstoffs zwar verhindert, jedoch werden der Partikeldurchmesser größer durch diesen Prozeß (Syntheseweg b)). Beim Kalzinieren geht der Farbstoff verloren, da dieser nicht stabil ist bei Temperaturen von 550 °C.

Dies wird auch durch TGA/DTA Experimente bestätigt. So beträgt der Massenverlust bei nativem Material nur 2 – 4 %. Bei imprägniertem Material und direkt in der Synthese eingebrachtem Farbstoff ca. 50 %, bei den mit einer Schale verschlossenen Partikeln 40%. Der Verlust von ca. 10 % zwischen imprägniertem Material und mit unporöser Schale verschlossenem Material läßt sich auf einen Verlust des Farbstoffs während der Synthese der Schale zurückführen (vgl. Kap. 4.7.4).

Auch eine qualitative Betrachtung der IR-Spektren bestätigt dies Ergebnis. So sind einige Banden des freien Farbstoff-Komplexes im Spektrum der Partikel mit eingebautem Farbstoff wiederzufinden (z.B. Banden bei 660, 845, 960, 1400 – 1700 nm). Auf eine genaue Zuordnung der Banden wird verzichtet, da sie hier zu keinen weiteren Ergebnissen führt.

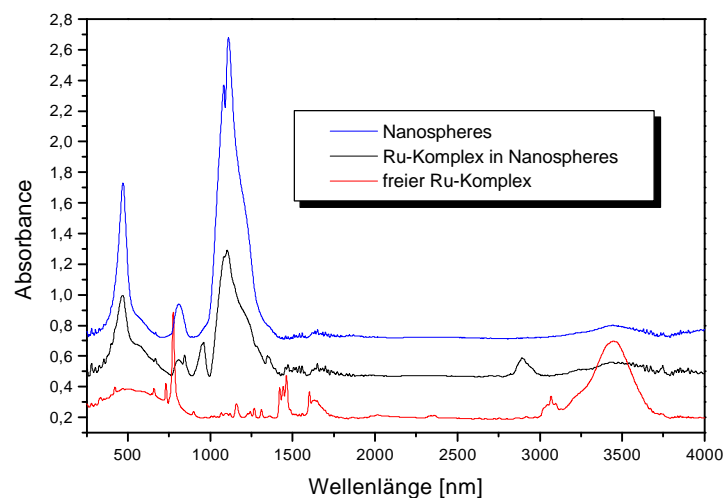


Abbildung 4.7.3: IR Spektren von Kieselgelpartikeln (Nanospheres), freiem Farbstoff und Partikeln mit eingebautem Farbstoff (Syntheseweg c)

Im Falle von MCM-48, kann zusätzlich überprüft werden, ob es durch den Farbstoffeinbau (Syntheseweg c) zu einer Veränderung der kubischen Struktur kommt. Beim Imprägnieren sollte sich daran nichts ändern, da der Farbstoff lediglich in die Poren eingebracht wird. Aus diesem Grund wurden

Röntgendiffraktogramme und TEM-Bilder von MCM-48 und farbstoffdotiertem MCM-48 nach Synthesweg a), b) und c) aufgenommen:

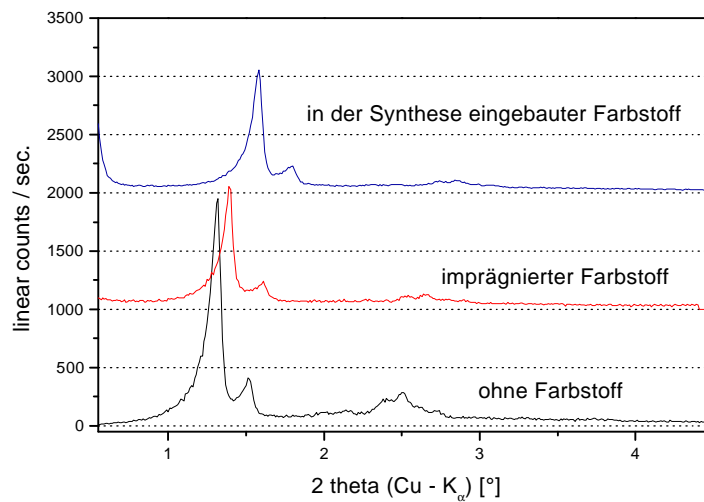


Abbildung 4.7.4: Röntgendiffraktogramme von MCM-48 Proben

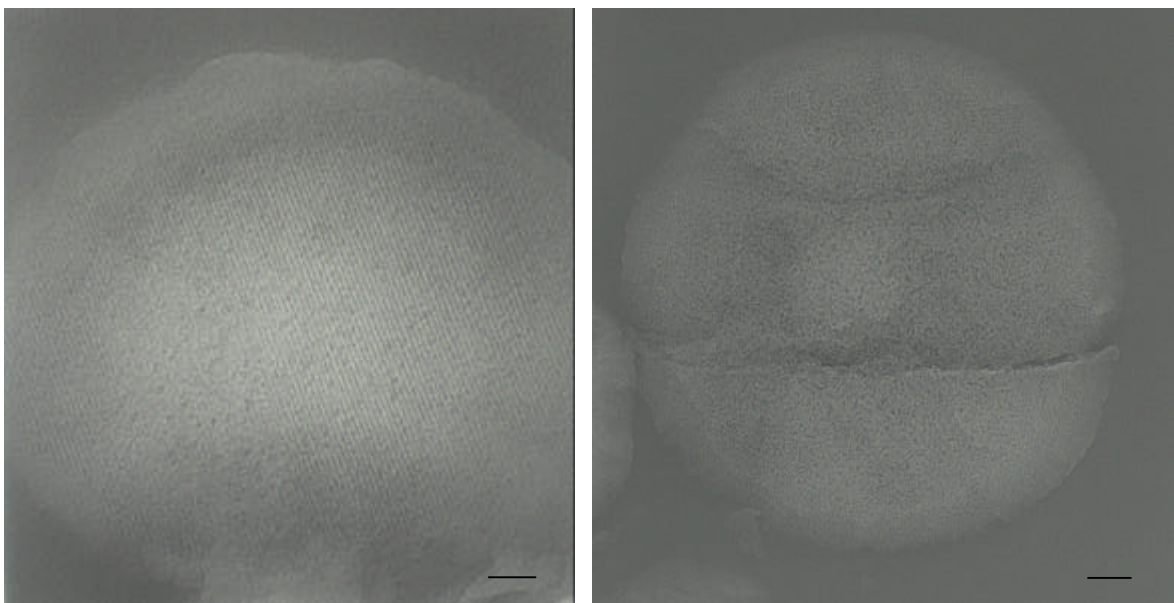


Abbildung 4.7.5: TEM-Aufnahmen eines nach Syntheseweg c hergestellten MCM-48 (scale bar: 20 nm rechts, 100 nm links)

Aus den Röntgendiffraktogrammen und TEM-Bildern ist deutlich zu erkennen, daß die MCM-48 Struktur erhalten bleibt, egal welche Art des Farbstoffeinbringens gewählt wird. Auch die Morphologie der Partikel bleibt vom Farbstoff unbeeinflusst (vgl. Abb. 4.74).

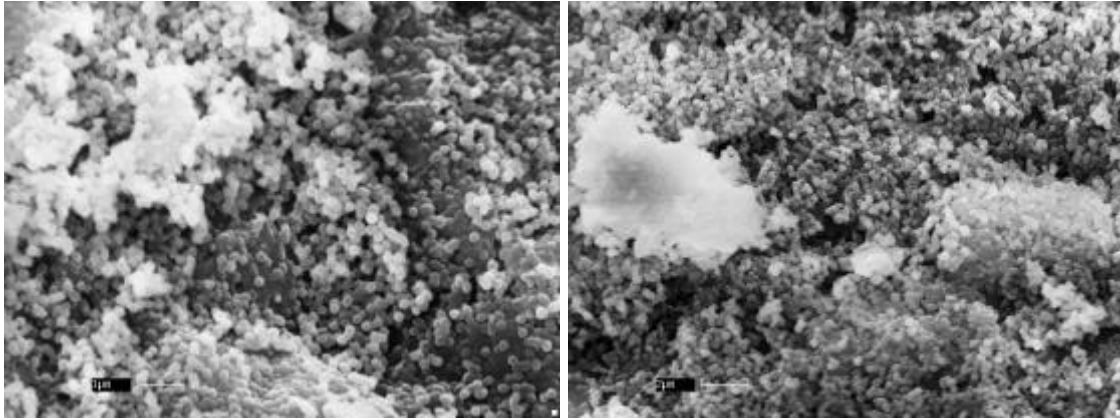


Abbildung 4.7.6: REM Aufnahmen eines nach Syntheseweg c) hergestellten uncalcinierten MCM-48 (CU 1a links, CU 3a rechts); große Brocken = Templat (CTAB)

Die obigen Ergebnisse beweisen eindeutig, daß in die 500 nm großen MCM-48 Partikel und in die 200 nm großen Nanospheres Farbstoffe eingebracht werden können. Die Stabilität der eingebrachten Farbstoffe wird in Kap. 4.7.4 näher beschrieben.

Für die Anwendung in biochemischen Experimenten sind die hier untersuchten Partikel jedoch sehr groß. Die Diffusion einer z.B. 100 x größeren Kugel (500 nm) kann leicht die Diffusion eines Antikörpers (5 nm) beeinflussen. Um die zu untersuchenden Systeme, wie sie z.B. in Kap. 4.7.4 beschrieben sind, so wenig wie möglich zu stören und zu beeinflussen, sollte der Marker – die fluoreszierende Kugel – so klein wie möglich sein. Gleichzeitig muß aber gewährleistet sein, daß genug Farbstoffmoleküle vorhanden sind, um eine ausreichend große Fluoreszenz zu gewährleisten. Dies ist bei 3 - 4 Farbstoffmolekülen pro Partikel der Fall.

In grober Näherung besitzen die verwendeten Farbstoffmoleküle ein Volumen von ca. 115 nm^3 (Annahme einer Farbstoffkugel, $\text{Volumen} = \frac{4}{3}r^3\pi$). Um vier Farbstoffmoleküle nun in einer Kugel unterzubringen sollte diese zwischen 15 und 20 nm groß sein. Dies entspricht einem Volumen von $1500 - 4000 \text{ nm}^3$.

4.7.2. Synthese von fluoreszierenden Partikeln im Nanometerbereich

Zur Synthese von Partikeln mit einer Größe von ca. 20 nm, wie sie in biomolekularen Erkennungsreaktionen (vgl. Kap 4.7.4) eingesetzt werden sollen,

ist das direkte Einbringen des Farbstoffs während der Synthese die ideale Methode, da die Partikel nicht größer werden wie bei Syntheseweg b) und der Farbstoff fest eingebunden ist.

Nach Stöbers Ergebnissen zur Darstellung unporöser Kieselgelpartikel, sollten kleine Partikel bei der Verwendung von kurzkettigen Alkoholen als Lösemittel entstehen. Auch eine Erhöhung der Temperatur sollte zu kleineren Partikeln führen. Ausgehend von der klassischen Stöber-Synthese¹⁵ und Giesches Experimenten wurde eine Synthese entwickelt, mit der es gelang, fluoreszierende Partikel mit einer Größe von 20 nm zu synthetisieren:

Standardansatz:

Wasser	5 ml
Methanol	80 ml
Ammoniak 32%	5 ml
TES 28	3 ml
Farbstoff	variierend

Synthese erfolgte bei 75 °C.

Die Partikelgröße wurde mittels Lichtstreuung und HREM am Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, bestimmt. Der Einfluß der Synthesetemperatur auf die Partikelgröße im Standardansatz ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

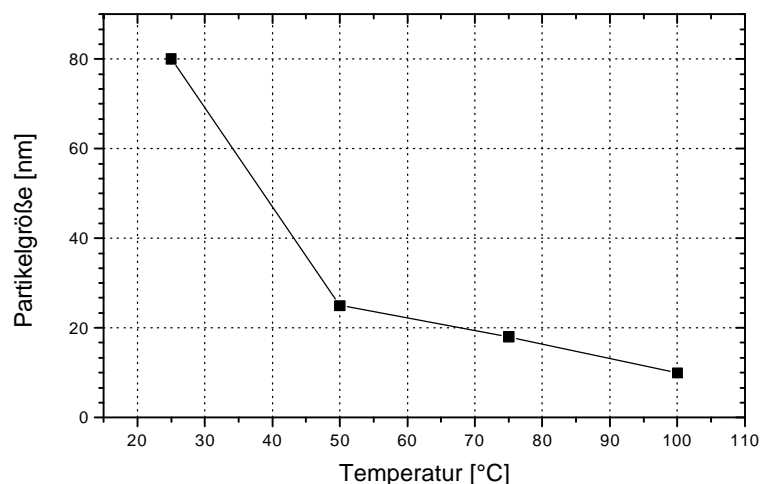


Abbildung 4.7.7: Abhängigkeit der Partikelgröße von der Reaktionstemperatur

Eine typische Lichtstreuekurve und daraus berechnete Partikelgrößenverteilung eines nach dem obigen Standardansatz hergestellten Kieselgels ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Bei allen Winkeln wurde dieselbe Partikelgröße bestimmt.

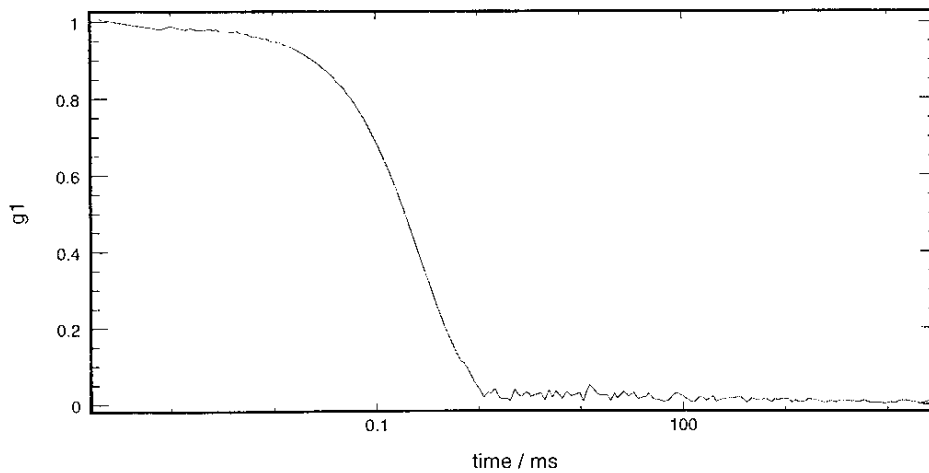


Abbildung 4.7.8: Streukurve der Produkte bei 90° (KS 551)

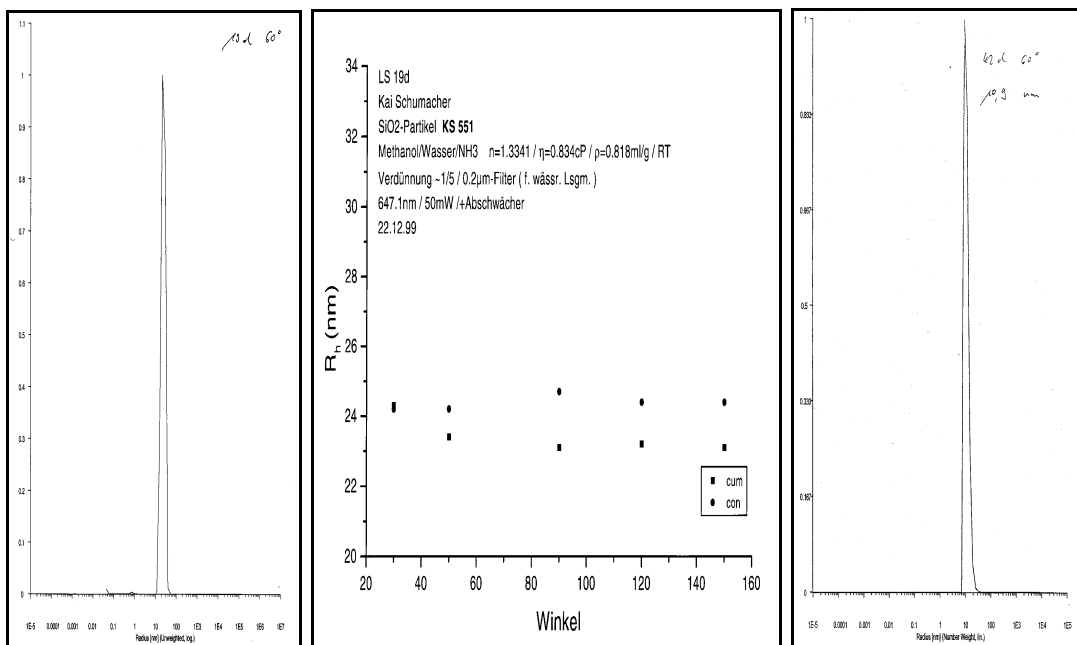


Abbildung 4.7.9: Partikelgrößenverteilung (20 nm) berechnet aus Abb. 4.7.8 und Winkelabhängigkeit der Partikelgröße links und Mitte (KS 551); rechts Partikelgrößenverteilung von KS 556 (10nm)

Zur Bestätigung der Lichtstreuexperimente wurden HREM Aufnahmen gemacht. Die Partikelgröße lag jedoch leider fast an dem Auflösungsvermögen des

Mikroskops, so daß keine einzelnen Partikel abgebildet werden konnten. Die Aufnahmen bestätigen jedoch im Groben die Lichtstreuexperimente.

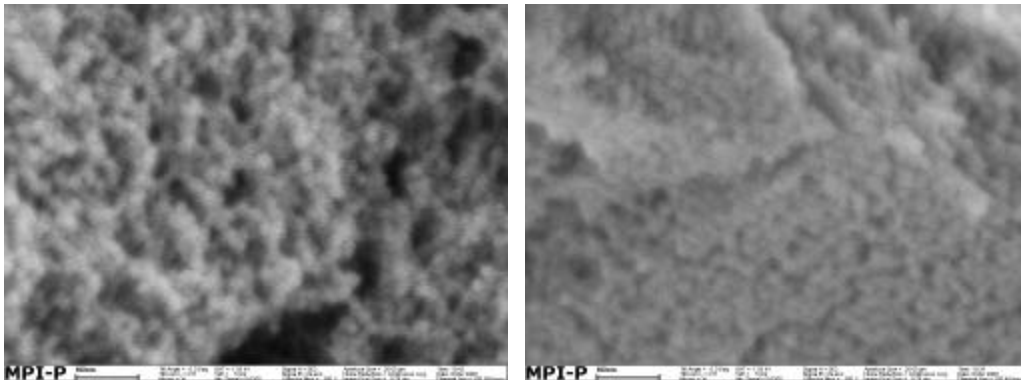


Abbildung 4.7.10: HREM-Aufnahmen von fluoreszierenden 20 nm Partikeln (KS 555)

Um die Partikel in biochemischen Experimenten einsetzen zu können, müssen diese in ein wäßriges Medium überführt werden, da Methanol und Ammoniak toxisch auf biologische Matrix wirken können. Dies kann durch einfachen Austausch von Methanol gegen Wasser geschehen. Hierbei wird jedoch ebenfalls der Stabilisator Ammoniak entfernt. Die Partikel agglomerieren, können aber durch eine kurze Ultraschallbehandlung von fünf Minuten Dauer wieder getrennt werden. Eine Partikelgrößenverteilung nach einer solchen Behandlung ist in der folgenden Abbildung gezeigt. Die Partikelgröße bleibt unverändert, auch wenn noch wenige agglomerierte Partikel (vgl. Abb. 4.7.11 links) vorhanden sind. Deren zahlenmäßiger Anteil ist jedoch sehr gering, wie aus der gewichteten Partikelgrößenverteilung rechts zu erkennen ist .

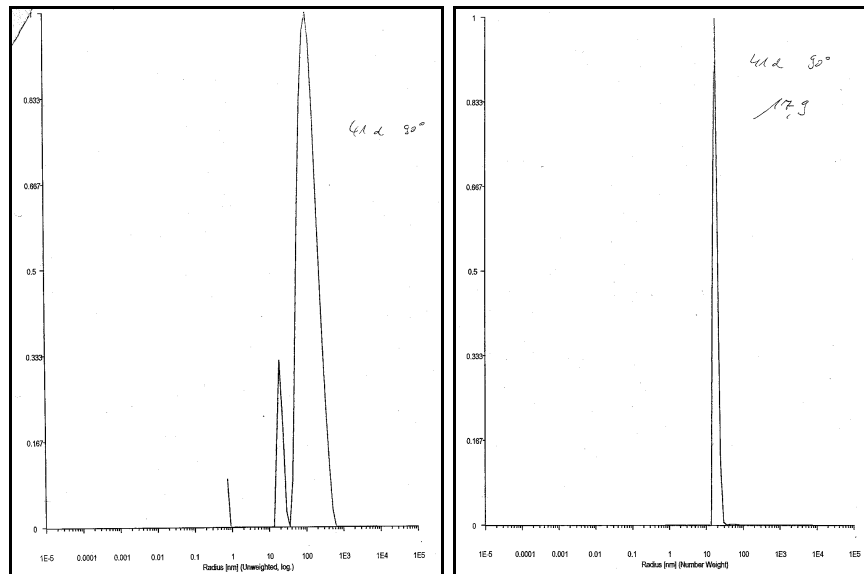


Abbildung 4.7.11: Partikelgrößenverteilung ermittelt durch Lichtstreuung nach dem Überführen in ein wässriges Medium, ungewichtet links (10 und 100 nm), nach Anzahl gewichtet rechts (10 nm)

4.7.3. Zusammenfassung der Synthesergebnisse

Es wurde ein einfaches Synthesekonzept zum Einbau von Farbstoffen in Kieselgele entwickelt. Die Größe der Kieselgelpartikel konnte dabei zwischen 10 nm und 1 μm variiert werden. Eine vorhandene Porenstruktur, wie beim MCM-48, wird durch den Farbstoffeinbau nicht gestört. Es ist sicherlich auch denkbar, das Synthesekonzept auf andere Partikel oder auch andere Metalloxide zu übertragen.

4.7.4. Testen und biochemische Applikationen

In den letzten drei Jahren gewinnt das Zusammenspiel von anorganischen Materialien mit Biomolekülen an Interesse^{116,117,118,119}. So konnten S. Mann und seine Mitarbeiter Netzwerke aus Eisenoxid-nanopartikeln, deren Partikeloberflächen mit funktionelle Gruppen versehen waren, und Streptavidin realisieren¹²⁰.

Es ist denkbar ähnliche Konzepte auch auf Kieselgelpartikel zu übertragen. Im Bereich der Chromatographie hat sich gezeigt, daß Biomoleküle wie z.B. Proteine, Steroide, ungesättigte Fettsäuren an Kieselgel mit funktionellen Gruppen selektiv wechselwirken und getrennt werden. Desweiteren sind Kieselgel Schalen kompatibel mit Zelloberflächen z.B. Diatomeen¹⁰⁸. Funktionelle Gruppen auf der Oberfläche von Kieselgelen können Antikörper, Zellrezeptoren oder andere Biomoleküle binden. Somit ist es denkbar, daß die in dieser Arbeit synthetisierten Partikel Anwendung als Marker für Biomoleküle oder in Immunoassays wie z.B. ELISA finden. Von besonderem Interesse sind hierbei "single molecule tracking" Experimente. Bei diesen Experimenten wird ein biologisch aktives Molekül z.B. ein Antikörper, gezielt mit einem Marker versehen und kann somit verfolgt werden. Dadurch könnten genauere Informationen über Wirkmechanismen und Abläufe z.B. bei allergischen Reaktionen, gewonnen werden, die bis heute immer noch nicht endgültig aufgeklärt sind^{121,122,123}.

Bekannte kommerzielle Materialien, wie z.B. Latexpartikel, die bis jetzt für diese Untersuchungen eingesetzt werden haben den großen Nachteil, daß sie sehr stark an biologischer Matrix adsorbieren und somit eine spezifische Erkennung nicht zu verfolgen ist.

Ein Wunsch der Biochemiker ist es daher, ein Material zu bekommen, welches folgende Eigenschaften erfüllt:

1. Es darf nicht an einer biologischer Matrix irreversibel adsorbieren.
2. Es muß genug Marker (Farbstoffe, radioaktive Label) tragen, so daß man das Zielmolekül leicht verfolgen kann. So sollen z.B. Wanderungen von Proteinen in der Zellmembran beobachtet werden.
3. Es sollte mit unterschiedlichen Oberflächenmodifizierungen herstellbar sein, um es an verschiedene Biomoleküle selektiv binden zu können.
4. Die Partikelgröße des Materials sollte so klein sein, daß es biologische Prozesse nicht beeinflusst z.B. durch Diffusion.
5. Ein Einsatz in single molecule tracking Experimenten sollte möglich sein.

4.7.4.1. Kieselgelmateriale als potentielle Kandidaten

Kieselgelmateriale stellen aus den folgenden Gründen einen idealen Kandidaten dar:

1. Sie sind nach entsprechender Oberflächenfunktionalisierung kompatibel mit biologischer Matrix
2. Ihre Oberfläche ist leicht zu modifizieren (Kap. 4.5)
3. Sie sind auch in kleinen Größen herstellbar (Kap. 4.7.2)

Die nachfolgend beschriebene Studie ist in Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen Prof. U. B. Wiesner, Prof. B. A. Baird und Prof. W. W. Webb (alle Cornell Universität, USA) während eines Aufenthaltes in Cornell 1999 entstanden.

In der Studie sollten folgende Fragen beantwortet werden:

- Können Kieselgelpartikel mit Farbstoffmolekülen versehen werden?
- Ändern sich die Eigenschaften des Farbstoffs durch den Einbau?
- Haften Kieselgelpartikel an biologischen Oberflächen z.B. Zellen?
- Können Antikörper mit fluoreszierenden Kieselgelpartikel markiert werden?
- Reagieren die Antikörper nach der Markierung sowie ohne Marker?
- Können fluoreszierenden Kieselgelpartikel in einen Größenbereich von 20 nm hergestellt werden?

Als Modellsysteme wurden zum einen MCM-48 und die in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Nanospheres gewählt. MCM-48 sollte aufgrund seiner komplexen Porenstruktur sensitiv gegenüber dem Farbstoffeinbau sein (vgl. Kap 4.7.1). Da MCM-48 bisher nur in Partikelgrößen von 0,4 - 1 μm hergestellt werden konnten, wurden die Nanospheres mit einer Größe von 200 nm hinzugezogen. Zu diesem Zeitpunkt standen noch keine kleineren Partikel zur Verfügung. Für beide Materialien war es möglich, die Oberfläche zu modifizieren (vgl. Kap. 4.5)

Material	a_s [m^2/g]	v_p [ml/g]	p_d [nm]
MCM-48	1350	0,95	2,5
Nanospheres	110	0,37	15

Tabelle 4.7.2: Eigenschaften der Ausgangskieselgele zum Einbau von Farbstoffen

4.7.4.2. Fluoreszenzstudien

Für die Anwendung in biochemischen Experimenten müssen fluoreszenzmarkierte Partikel, wie sie in Kap 4.8.1 beschrieben wurden, folgende Bedingungen erfüllen:

- Die Fluoreszenzeigenschaften des Farbstoffs sollen nicht geändert werden (z.B. durch seine Umgebung)
- Die Partikel dürfen den Farbstoff nicht verlieren (lecken).
- Die fluoreszenzmarkierten Partikel müssen in wässrigem Medium homogen verteilbar sein.
- Bleicht der Farbstoff (Langzeitstabilität)?

Um eine Änderung der Fluoreszenzeigenschaften durch die Kieselgelmatrix festzustellen, wurden Emissionsspektren des freien Farbstoffs und der fluoreszierenden Partikel aufgenommen. Wie in Abbildung 4.7.12 zu sehen, führt das Einbringen des Ruthenium(bispyridine)²⁺-Komplexes zu einem 10 nm Shift zu kleineren Wellenlängen im Vergleich zum freien Komplex. Ein ähnlicher Effekt wird bei Fluorescein beobachtet. Die Art des Farbstoffeinbaus (vgl. Kap 4.7.1) hat hierauf keinen Einfluß.

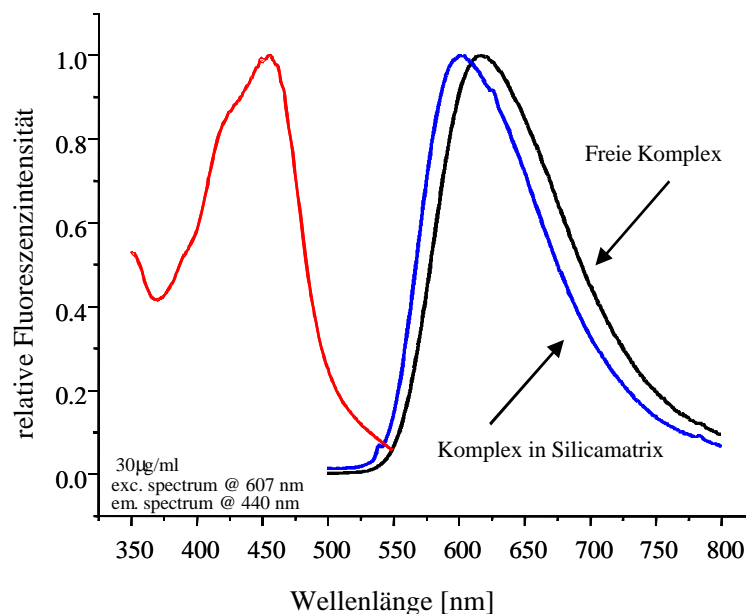


Abbildung 4.7.12: Anregungs- und Emissionsspektrum des Ruthenium(bispyridine)²⁺-Komplexes

Um zu gewährleisten, daß einzelne Fluoreszenzpartikel das Zielmolekül markieren, dürfen keine Partikelagglomerate in wässrigem Medium vorhanden

sein. Die Verteilbarkeit der Partikel in Wasser wurde mittels UV-Mikroskopie überprüft. Calcinierte Materialien mit geringen Hydroxylgruppen auf der Oberfläche sind nur schwer zu dispergieren. Durch eine Erhöhung der Hydroxylgruppen erfolgt erwartungsgemäß eine bessere Dispergierbarkeit im Wasser. In Abbildung 4.7.13 ist dies exemplarisch an einem Beispiel gezeigt.

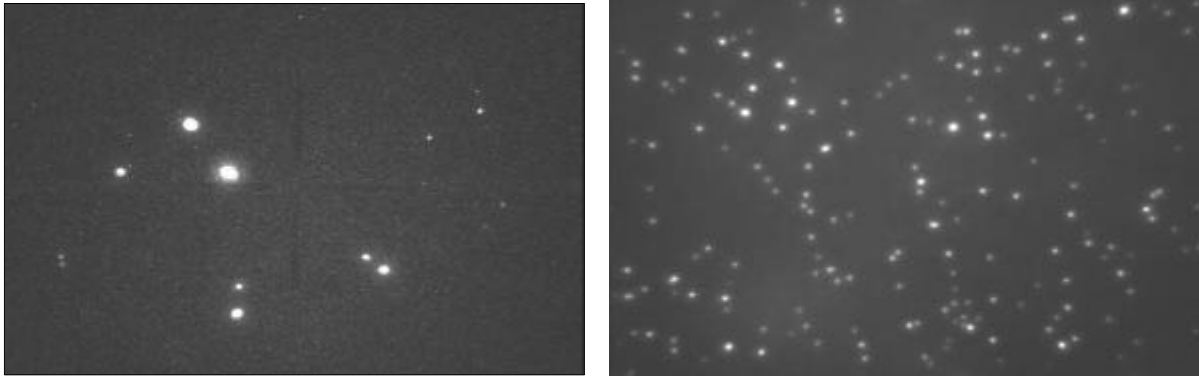


Abbildung 4.7.13: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von Partikelsuspensionen (links geringere Hydroxylgruppendichte)

Ein Verlust des Farbstoffs während eines biomolekularen Erkennungsexperiments würde dazu führen, daß das Zielmolekül nicht mehr verfolgt werden kann. Zum anderen würde freier Farbstoff spezifische Wechselwirkungen wie z.B. zwischen Antikörpern und Zellen stören. Deshalb wurden Dialysetests durchgeführt. Dabei wurden die fluoreszenzmarkierten Partikel mehrfach wässrigem Medium ausgesetzt, mit Ultraschall behandelt und dann die Fluoreszenzintensität gemessen. Die Ergebnisse für Nanospheres sind in folgender Abbildung zusammengefaßt.

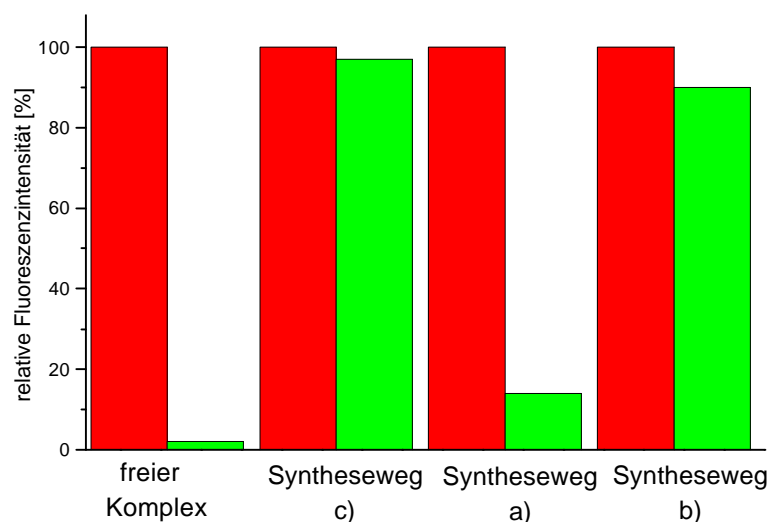


Abbildung 4.7.14: Dialyseergebnisse (rot vor, grün nach der Dialyse)

Bei den Kieselgelartikeln (sowohl Nanospheres als auch MCM-48) mit adsorbiertem Farbstoff variiert die wiedergefundene Fluoreszenzintensität zwischen 10 – 20 %, je nach Oberflächenmodifizierung und somit Stabilität des gebildeten Farbstoff-Oberflächen Komplexes. In allen Fällen ist jedoch ein Verlust von 80 – 90 % des Farbstoffs zu beobachten. Bei den Partikeln, bei denen die Poren durch eine unporöse Schale verschlossen wurden, ist nur ein Verlust von ca. 10 % zu beobachten. Dies kommt vom Farbstoff, der noch auf der Oberfläche haftet. Danach wird kein Farbstoff mehr verloren. Bei den Partikeln, bei denen der Farbstoff direkt bei der Synthese zugegeben wird, wird im Rahmen des Fehlerbereichs der Messung kein Verlust der Fluoreszenzeigenschaften beobachtet. Der Farbstoff ist fest eingeschlossen. Bleichexperimente haben ergeben, daß der in den Partikeln eingeschlossene Farbstoff etwas resistenter gegenüber Laserlicht ist, als der freie Farbstoff, ein weiterer Vorteil für die Anwendung.

4.7.4.3. Einsatz als Marker für Antikörper

Da die in Kap. 4.7.1 beschriebenen Partikel nach allen Voruntersuchungen beste Voraussetzungen mitbringen, wurden diese Partikel nun an einem praktischen Beispiel getestet. Als Modellsystem wurde dabei eine Antikörper-Zellrezeptor (Maus Zellen) Reaktion ausgewählt ^{121,122,123}. Am folgenden Schema sind einzelnen Reaktionen verdeutlicht:

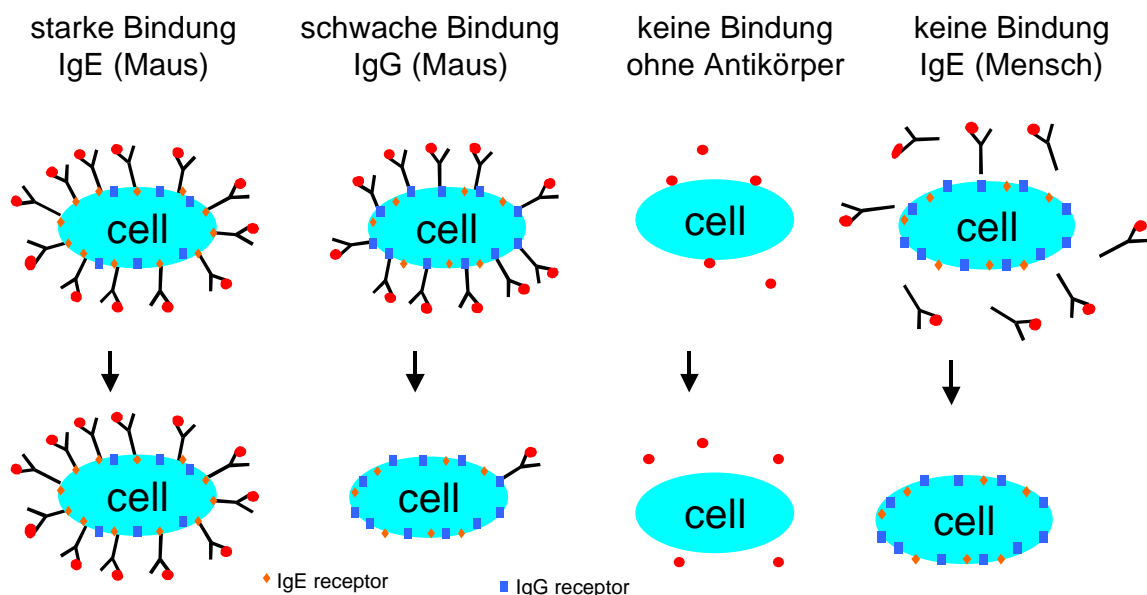


Abbildung 4.7.15: Schematische Darstellung der Antikörper-Zellrezeptorreaktion

Die eigentliche Antikörper-Zellrezeptorreaktion ist ganz links dargestellt. Die Maus IgE Antikörper binden irreversibel an den Zellrezeptor. Die anderen drei Experimente dienen als Kontrollelexperimente. Der Maus Antikörper IgG bindet nur schwach an die Zelle und kann einfach wieder heruntergewaschen werden. Die Partikel sollten gar nicht an der Zelle haften, ebenso die menschlichen IgE Antikörper. Für diese gibt es keine Rezeptoren auf der Oberfläche, die diese binden können. Als Ergebnis sollte man bei den Maus IgE Antikörpern eine fluoreszenzmarkierte Zelle finden, in den anderen Fällen nichtmarkierte Zellen. Eine detaillierte Versuchsbeschreibung findet sich in einer SOP im Anhang. Dabei war es wichtig, die richtigen Konzentrationen an Antikörpern und Partikeln zu finden.

Einige Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen dargestellt:

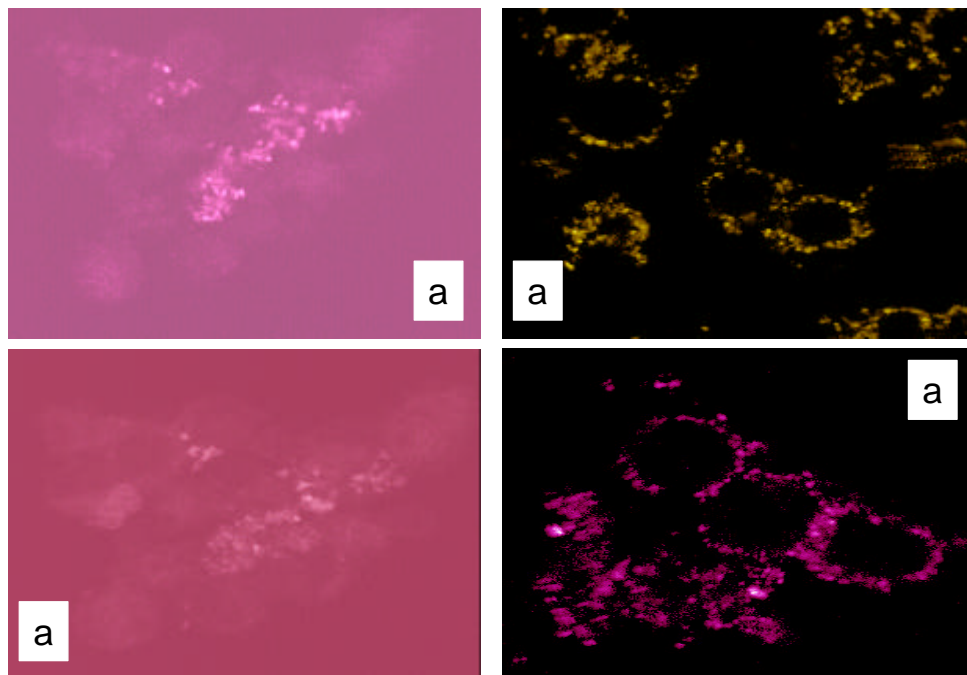


Abbildung 4.7.16: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen
a) Zellen mit IgE Antikörpern

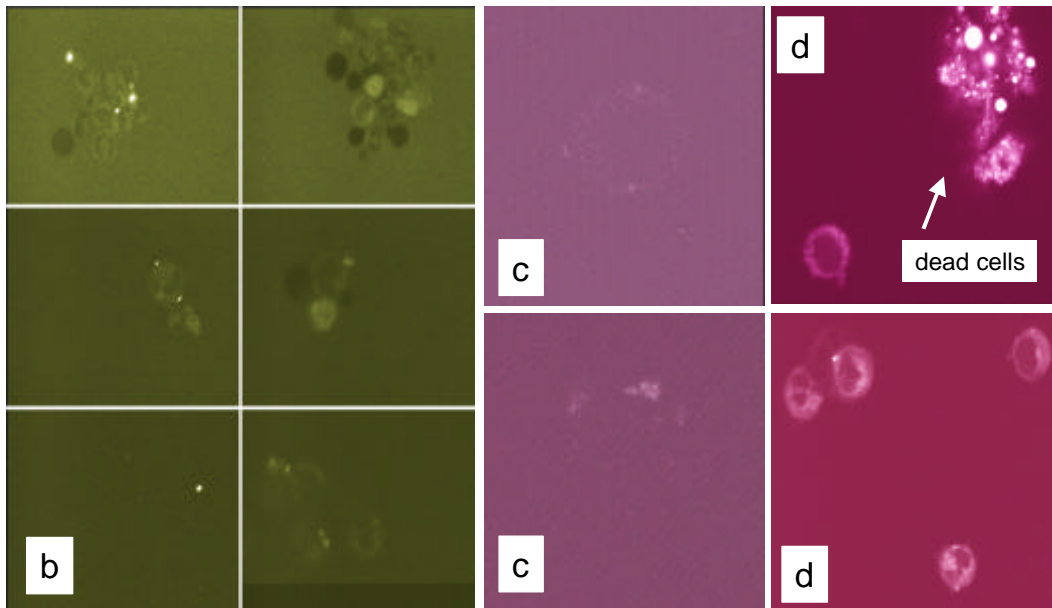


Abbildung 4.7.16: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen
 b) Zellen mit IgG Antikörpern
 c) Zellen mit Partikeln
 d) Zellen mit menschlichen IgE Antikörpern

Es hat sich gezeigt, daß genau die oben beschriebenen Reaktionen ablaufen. Die Partikel alleine haften nicht an der Zelloberfläche (Abb. 4.7.16 c). Dasselbe wurde für die menschlichen IgE Antikörper/Partikel beobachtet (Abb. 4.7.16 d). Im Falle der Maus IgE Antikörper/Partikel wurden die Antikörper von den Rezeptoren auf der Zelloberfläche gebunden und die Zelle somit markiert. Man beobachtete eine fluoreszenzmarkierte Zelle. Da es sich bei den in Abb. 4.7.16 gezeigten Aufnahmen um Bilder eines Konfokalmikroskops handelt, sieht man nur einen Schnitt durch die Zelle. Man beobachtet also nur einen fluoreszierenden Kreis um die Zelle (Abb. 4.7.16 a). Bei der Verwendung von IgG Antikörper/Partikeln beobachtet man keine Markierung der Zelle (Abb. 4.7.16 b).

Partikelkonzentrationen von > 10 g/ml dazu führen, daß die Zellen während der verschiedenen Aufarbeitungsprozesse (Zentrifugieren) zerstört werden. Auf den toten Zellen haften die Antikörper aufgrund der fehlenden spezifischen Erkennung (Abb. 4.7.16 d).

In weiteren Untersuchungen sollten nun die Partikel kovalent an radioaktiv-markierte Antikörper gebunden werden. Auf diese Weise läßt sich die Partikelzahl pro Antikörper bestimmen. Dies ist in der folgenden Abbildung verdeutlicht:

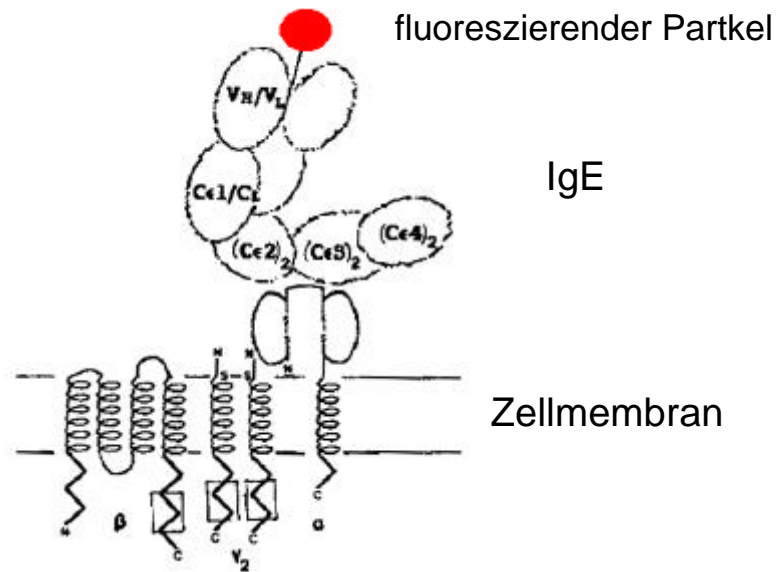


Abbildung 4.7.17: Antikörper-Partikel-Komplex

Idealerweise werden auch kleinere Partikel, wie sie in Kap. 4.7.2 beschrieben sind, eingesetzt, um Diffusionsprozesse des noch ca. 10 x größeren Partikels (im vgl. zum Antikörper) auszuschließen. Zum Zeitpunkt der durchgeführten Untersuchungen lagen diese aber noch nicht vor.

4.7.5. Zusammenfassung - Testen

Der erste Einsatz von fluoreszenzmarkierten Kieselgelpartikeln als Biomarker in biochemischen Erkennungsreaktionen hat bereits zu vielversprechenden Ergebnissen geführt¹²⁴. Kieselgelpartikel mit $d_p \sim 20$ nm erfüllen alle Voraussetzungen für diese Experimente:

- Sie sind in verschiedenen Größenbereichen herstellbar,
- Farbstoffe können einfach eingebracht,
- ihre Oberfläche kann leicht modifiziert werden, wodurch der Partikel an verschiedenartige Zielmoleküle angekoppelt werden kann.
- Außerdem sind sie gegenüber biologischer Matrix inert.

Der Einsatz solcher Biomarker ist jedoch nicht nur auf die oben beschriebene Erkennungsreaktion beschränkt, sondern ist auch auf anderen Gebieten denkbar. Im folgenden werden einige Beispiele aufgeführt:

- Bestimmung des Blutflusses im Gewebe
- Entwicklung von hochaufgelösten Karten regionaler Lungenbelüftung
- Bestimmung der Blutfließgeschwindigkeit in Tumoren in vivo
- Untersuchung phagozytischer Prozesse
- Untersuchung der Proteinwanderung in Zellmembranen

Zur näheren Untersuchungen wurden an der Cornell University, USA, zwei Projekte gestartet: Polymer modified SiO₂ surfaces for model bio-molecular recognition and cellular compatibility studies (Cornell University) und Nanofabrication at the Near Atomic Scale: The development of spatially selective biosensors and other applications (Philip Morris).

4.8. Synthese und Testen von metalldotierten Mikropartikeln als potentielle heterogene Katalysatoren

Materialien auf Siliciumdioxidbasis eignen sich prinzipiell als Katalysator-trägermaterial. Sie sind thermisch sehr stabil, können in verschiedenen Größen und mit verschiedenen Porositätseigenschaften hergestellt werden. Eine sphärische Morphologie der Kieselgelpartikel hat zudem den Vorteil, daß sich diese Materialien sehr dicht und stabil packen lassen (z.B. kubisch dichteste Packung). Um das Material nun in der Katalyse einzusetzen, ist es notwendig, katalytisch-aktive Komponenten einzubringen. Dies kann auf drei Arten geschehen. Es können Metalle bei der Synthese in das Siliciumdioxidgerüst miteingebaut werden. Dies ist bei Metallen, die dem Silicium sehr ähnlich sind, zu erwarten (z.B. Al), es können ganze Metallomänen durch das Siliciumdioxidgerüst eingeschlossen oder aber auch Metalle nur an der Oberfläche gebunden werden. Die Metalle würden dann als Satelliten an der Oberfläche "hängen".

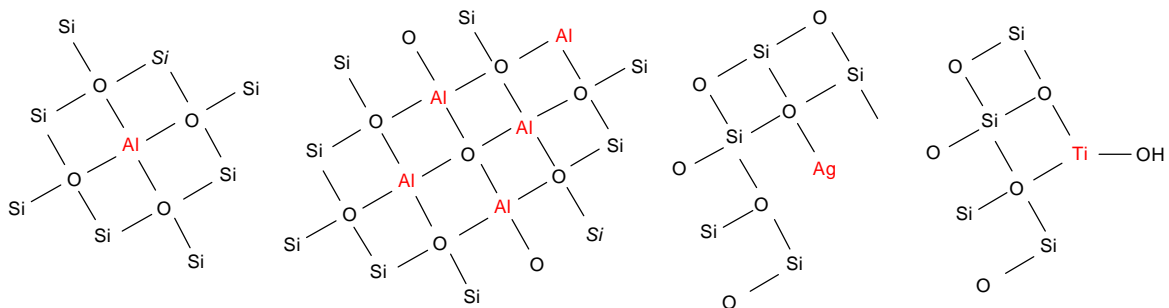


Abbildung 4.8.1: Möglichkeiten des Einbaus von Heteroatomen in das Kieselgelgerüst

Insbesondere MCM-Materialien sind dabei aufgrund ihrer geordneten Porenstruktur ein beliebtes Modellsystem für solche Untersuchungen. In den letzten Jahren wurden vermehrt über einige Anwendungen von MCM-Materialien in der Katalyse berichtet:

- Platin dotierte MCM-41 und MCM-48 zur Kohlenmonoxid-Oxidation^{83,84};
- Mangan, Vanadium, Kupfer und Eisen dotierte MCM-48 zur Reduktion von NO_x ⁸⁵;

- Natrium dotierte MCM-41 bei der Aldolkondensation ⁸⁶;
- Vanadium dotierte MCM-41 bei der Oxidation von Cyclododecanon und 1-Naphtol ⁸⁷;
- Titan dotierte MCM-41 bei der Oxidation aromatischer Verbindungen ^{88,89};
- Nickel Molybdän Cluster in MCM-41 zur Crackung von Leichtölfractionen und zum Entfernen von Schwermetallen aus Schieferölen ⁹⁰;
- Aluminium dotierte MCM-41 bei der Alkylierungsreaktion von 2,4-Di-tert-butylphenol ⁹⁰;
- Cäsium dotierte MCM-41 bei der Michael Addition von Chalcone und Diethylmalonat ⁹⁰;
- Nickel dotierte MCM-41 bei der Oligomerisierung von Propen ⁹⁰;
- Photokatalytische Reduktion von Kohlendioxid mit Wasser durch Titan MCM-41 und MCM-48 ⁹¹;
- Aluminium dotierte MCM-41 als Phasentransferkatalysator ⁹⁰.

Eine weitere Zielrichtung der Forschung ist der Versuch, die Synthesestrategie auf andere Metalloxide zu übertragen. So ist bereits über mesostrukturierte Phasen mit einer ganzen Palette von Metalloxiden (Eisen, Wolfram, Blei, Mangan, Gallium, etc.) berichtet worden ^{5,22,51}.

Eine weitere wichtige Anwendung von metallhaltigen Materialien ist die Chromatographie (HPLC, GC, SFC, usw.). Erste Untersuchungen an dotierten MCM-Materialien zeigten, daß der Metallgehalt die Peakform und vermutlich auch die Selektivitäten beeinflusst ⁵⁵. Bei amorphen Kieselgelen ist ein Metallgehalt nicht erwünscht, da dieser sich negativ auf die Peakform auswirkt.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun exemplarisch untersucht werden, auf welche Weise ein Einbau von Fremdmetallen (im nachfolgenden Metalleinbau) möglich ist. Als Modellsystem für den Metalleinbau wurde MCM-48 gewählt. MCM-48 besitzt eine komplexe kubische Porenstruktur (vgl. Kap. 3). Somit ist es sehr sensitiv gegenüber fremden Einflüssen, wie z.B. dem Einbringen von Fremdmetallen. Sollte die Struktur dabei erhalten bleiben, ist es einfach die Synthese von metallhaltigem MCM-48 auch auf andere Kieselgelpartikel mit einfacherer oder gar keiner (amorpher) Bulkstruktur zu übertragen.

4.8.1. Einbau von Aluminium, Vanadium, Titan in die MCM-48 Struktur

Es wurden drei Metalle ausgewählt, die vielversprechende katalytische Eigenschaften besitzen: Aluminium, Vanadium und Titan. Es wurde der Einfluß verschiedener Metallprecursor und der Menge des zugesetzten Metallprecursors auf die Porositätsparameter untersucht. Die verwendeten Metallprecursor sind in Tabelle 4.8.1 zusammengestellt:

Metall	Metallprecursor
Aluminium	Aluminiumsalze, Aluminiumalkoxide z.B. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$, $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_3]_3$
Vanadium	Vanadiomoxide z.B. V_2O_3 , V_2O_4 , V_2O_5
Titanium	Titanalkoxide z.B. $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_3]_4$

Tabelle 4.8.1: Verwendete Metallprecursor (MCM-48)

Die Materialien wurden nach der folgenden Synthesevorschrift hergestellt.

Typischer Ansatz:

100	ml	Wasser (deionisiert)
50	ml	Ethanol
2,4	g	Hexadecyl-trimethylammoniumbromid
12	ml	Ammoniak, 32%ig
4	ml	TES 28
variierend		Metallquelle

In einem 250-ml-Kolben mit Magnetrührer wurde der Metallprecursor in Wasser gelöst. Ethanol und n-Hexadecyl-trimethyl-ammonium-bromid wurden hinzugegeben und 5-10 Minuten verrührt. Nach der Zugabe von TES 28 und Ammoniak wurde 5 h bei ca. 400 U/min gerührt. Anschließend wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. Das Templat wurde anschließend durch Calcinieren bei 550°C entfernt.

Ein weiterer aber zeitaufwendigerer Weg wäre die hydrothermale Synthese⁵⁶, auf die hier nicht eingegangen werden soll, zumal sie auch keine anderen Ergebnisse liefert.

Zuallererst mußte kontrolliert werden, ob die kubische Struktur des MCM-48 durch das Einbringen der Metalle verändert oder zerstört wurde. Dies wurde mittels Röntgendiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie und Stickstoff-sorption durchgeführt.

Die Röntgendiffraktogramme zeigen, daß die Struktur durch den Einbau nicht verändert wird, wenn auch Reflexe höher Ordnung mit steigendem Heteroatomgehalt an Intensität verlieren.

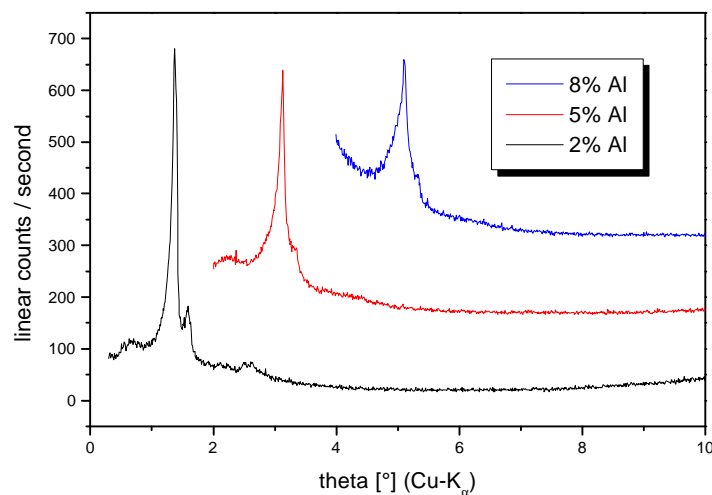


Abbildung 4.8.2: XRD-Spektren von MCM-48 Proben mit unterschiedlichem Al-Gehalt (KS 243, KS 244, KS 245)

Auch auf Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen und bei den Stickstoffisothermen ist kein Unterschied zwischen metallhaltigem und metallfreiem MCM-48 zu erkennen.

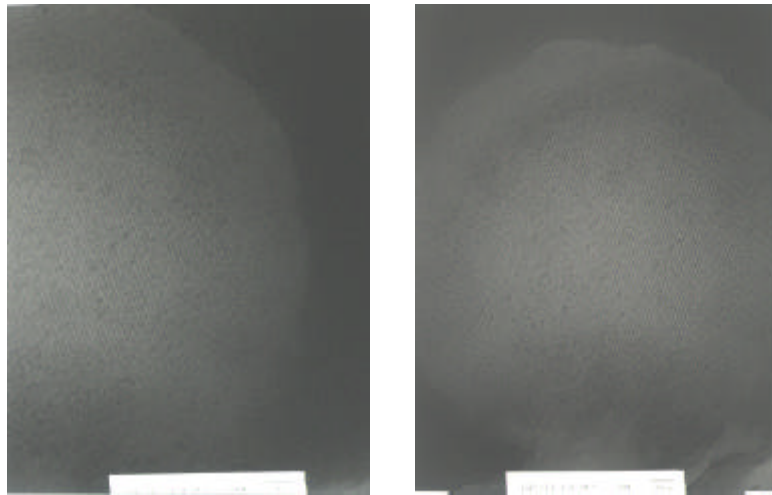


Abbildung 4.8.3: TEM Aufnahme von MCM-48, Maßstab = 20nm (CU 5a)

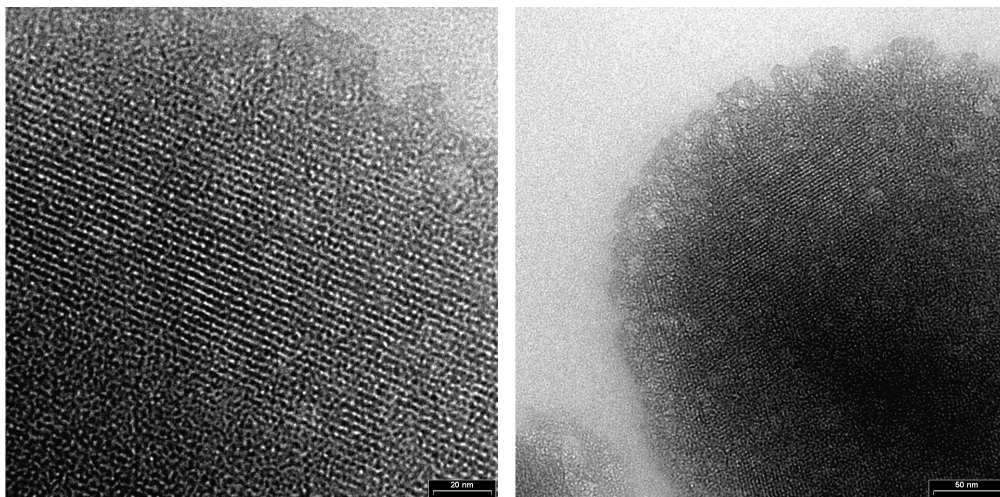


Abbildung 4.8.4: TEM Aufnahmen von Al-MCM-48 (5 % Al, KS 244)

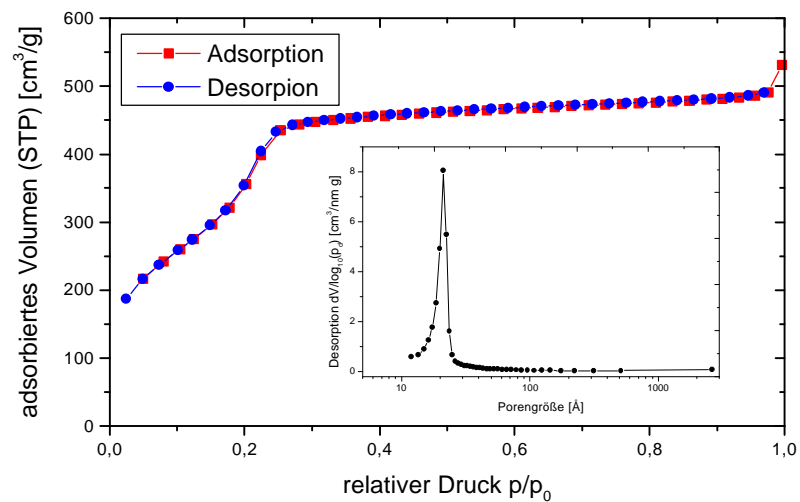


Abbildung 4.8.5: Stickstoffisotherme einer Ti-MCM-48 Probe (duc 71)

Die Partikelmorphologie bleibt ebenfalls durch den Metalleinbau erhalten.

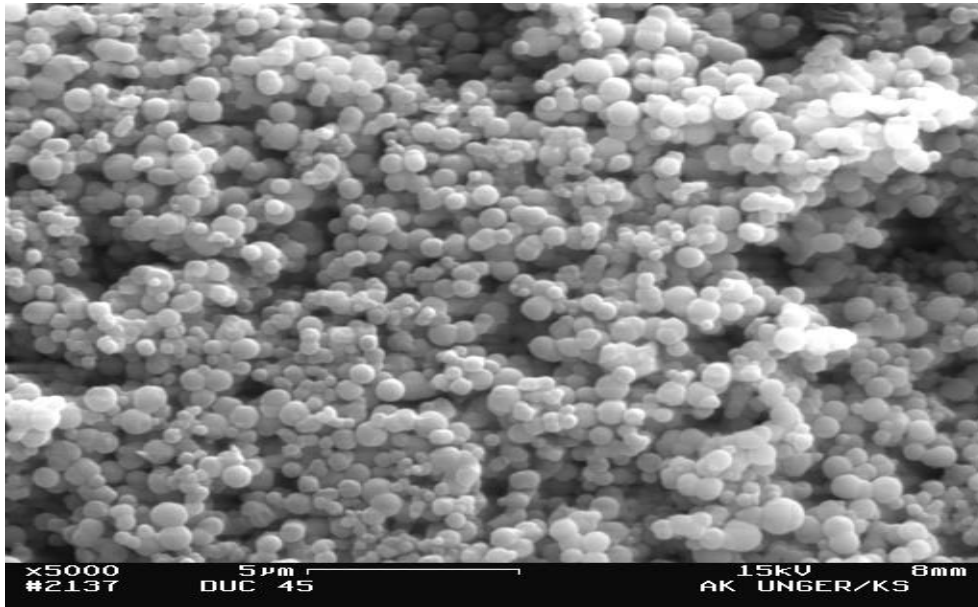


Abbildung 4.8.6: REM-Aufnahme einer V-MCM-48 Probe (duc 45)

Der Nachweis des Metalleinbaus in die Materialien erfolgt mittels UV/VIS Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Röntgenfluoreszenzanalyse und Festkörper-NMR-Spektroskopie. Der Absolutgehalt an eingebautem Heteroatom wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Es konnten bis zu 18 Gew. % Heteroatom eingebaut werden. Eine Übersicht ist in der folgenden Tabelle gegeben:

Metall	Metallgehalt im Produkt (RFA)	a_s (BET) [m ² /g]	v_p (Gurvitch) [cc/g]	p_d (BJH _{Des}) [nm]
Aluminium	0 - 10 %	200 - 1600	0,3 - 0,9	1,5 - 3
Vanadium	0 - 18 %	500 - 1400	0,4 - 0,9	1,5 - 3
Titanium	0 - 5 %	200 - 1450	0,4 - 0,9	1,5 - 3

Tabelle 4.8.2: Metallgehalt und Porositätsparameter von metalldotierten MCM-48 Materialien

IR-Spektren von metallhaltigem MCM-48 (Ti, V) sind in Abbildung 4.8.7 gezeigt. Die Spektren ähneln dem des metallfreien MCM-48. Eine Bande bei 960 cm⁻¹ ist

in allen Spektren deutlich zu sehen. Sie gehört zur Si-O Streckschwingung der Si-O⁻ R⁺ Gruppen, wobei R⁺ = H⁺ im calcinierten Zustand ist. Die starke Intensität dieser Bande bei dem metallfreien Material wird bedingt durch die Silanolgruppen⁷⁶. Bei Zeolithen, die den MCM-Materialien vergleichbar sind, wird die Bande bei 960 cm⁻¹ als Nachweis für den Einbau von Heteroatomen wie z.B. Ti herangezogen. Ihre Intensität steigt dabei mit steigendem Metallgehalt¹³⁴. Die gezeigten Ti, Al und V haltigen MCM-48 Spektren zeigen ebenso dieses Verhalten.

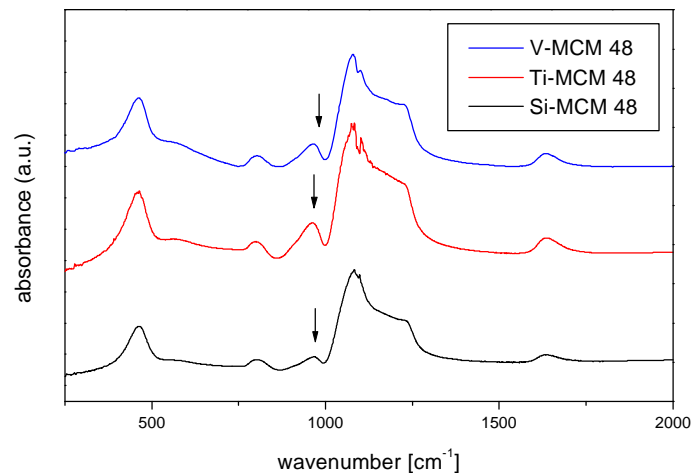


Abbildung 4.8.7: IR Spektren von V, Ti und Si-MCM-48

UV-VIS Spektren der metallhaltigen Proben zeigen zwei charakteristische Banden. Für Ti-MCM-48 liegen diese bei 220 nm und 270 nm. Die Bande bei 220 nm lässt sich isoliertem framework Titan in tetraedrischer Koordination, die bei ca. 270 nm extraframework Titan zuordnen¹³⁵. V-MCM-48 zeigt eine breite Bande bei 310 nm welche pseudotetraetrischem Vanadium zugeordnet werden kann.

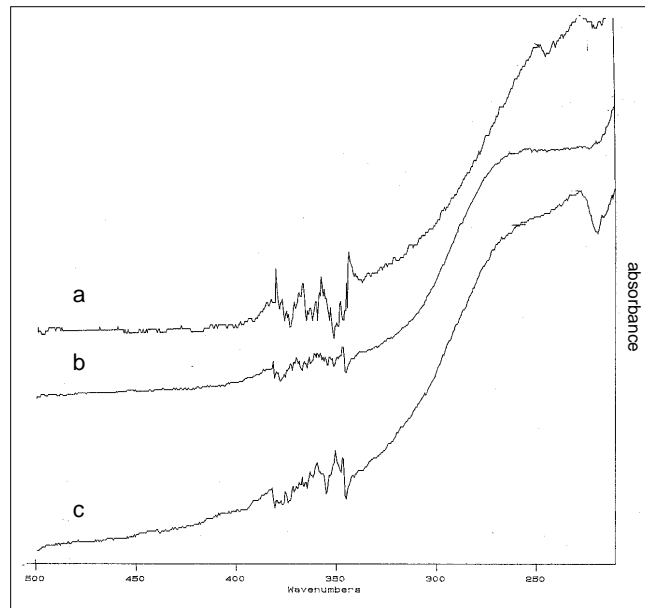


Abbildung 4.8.8: UV-VIS Spektren von a) V-MCM-48, b) MCM-48, c) Ti-MCM-48

Es soll jedoch hier schon erwähnt werden, daß IR und UV-VIS Spektren nur eine grobe Einschätzung über den Valenzzustand zulassen. Dennoch zeigen die Ergebnisse bereits klar, daß Heteroatome in das Si-MCM-48 Gerüst während der Synthese eingebracht wurden.

Um die durch IR- und UV-VIS Spektroskopie gewonnenen Ergebnisse zu bestätigen wurde an den Al und V Proben Festkörper-NMR-Spektroskopie durchgeführt. Es wurde bereits gezeigt, daß die chemische Verschiebung von ^{27}Al sensitiv zur Koordinationsnummer ist ¹³⁶. Das Spektrum einer uncalcinierten Probe zeigt einen dominierenden Peak bei + 55 ppm, welcher tetraedrisch koordiniertem Aluminium zugeordnet werden kann und einen kleineren Peak bei + 5 ppm, der von oktaedrisch koordiniertem Aluminium verursacht wird. Nach der Calcination bleibt der Peak des vierfach koordinierten Aluminiums dominierend, aber die Intensität des oktaedrisch koordinierten Aluminiums steigt an. Die Breite des Peaks bei + 5 ppm in der calcinierten Probe deutet eine breite Verteilung von oktaedrischen Seiten an, mit einem scharfen Peak, einer sehr hoch geordneten Region.

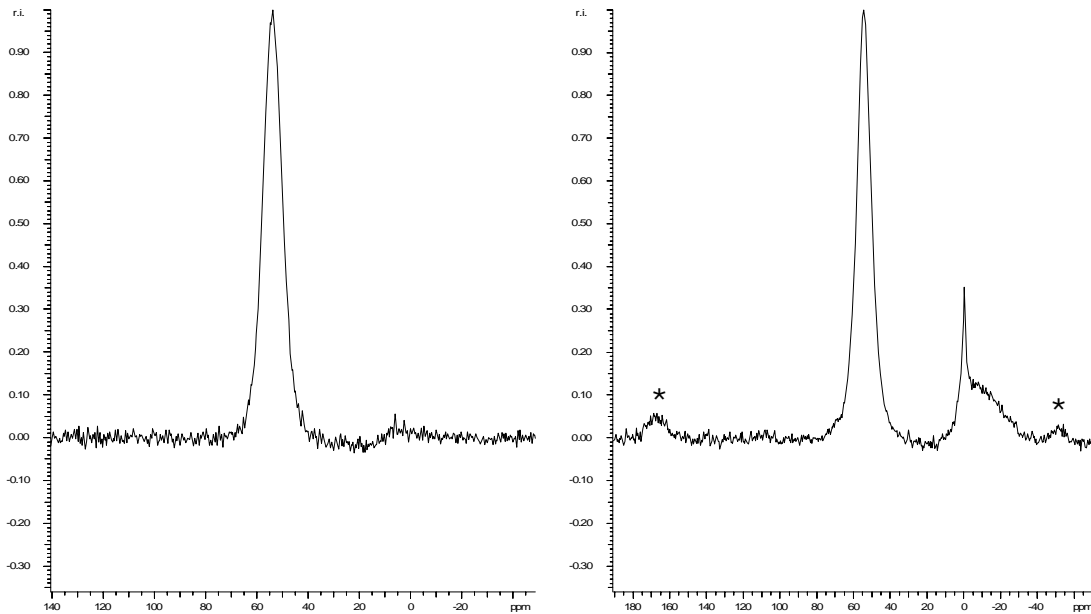


Abbildung 4.8.9: ^{27}Al -NMR Spektren einer Al-MCM-48 Probe (KS 293)

Anhand des ^{51}V NMR Spektrums ist deutlich zu erkennen, daß auch Vanadium in das Siliciumdioxidgerüst eingebaut wurde. Bei der Verwendung von V_2O_3 und V_2O_4 als Metallprecursor ist ein Peak bei - 654 ppm und bei Verwendung von V_2O_5 bei - 604 ppm zu erkennen. Die anderen Peaks sind Rotationsseitenbanden. Dies spricht für eine verzerrt oktaedrische Koordination.

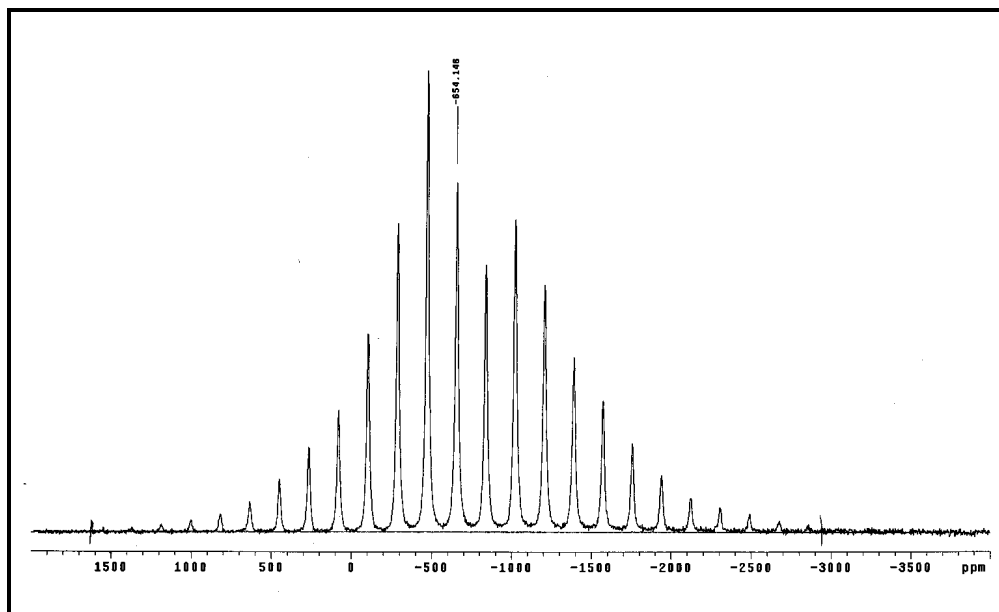


Abbildung 4.8.10: ^{51}V -NMR einer V-MCM-48 Probe (duc 45)

Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß auch andere Metalle, wie z.B. Fe, Nb, Ga, Cr, Ag auf diesem Weg in das Kieselgel eingebaut werden können.

4.8.2. Einbau von Aluminium und Silber in Nanosphere Materialien

Das oben beschriebene Synthesekonzept läßt sich auch auf andere Kieselgele übertragen. Aus aktuellem Interesse wurden noch einige Untersuchungen an den als Nanospheres (Kap. 4.2) bezeichneten Materialien durchgeführt.

Hierzu wurde der Reaktionsmischung etwas Aluminiumsulfat als Aluminiumquelle zugegeben. Der Einbau des Aluminiums wurde mittels ^{27}Al -Festkörper-NMR Spektroskopie überprüft. Ein repräsentatives Beispiel ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

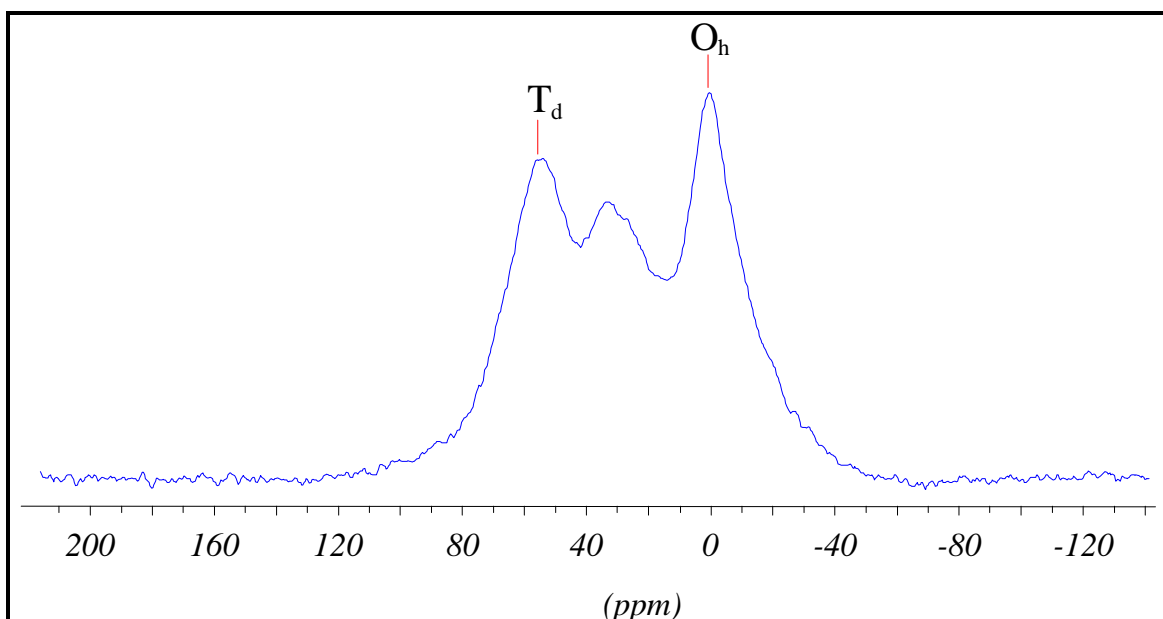


Abbildung 4.8.11: ^{27}Al -NMR-Spektrum einer calcinierten Probe (SR 7-20)

Für alle Proben wird tetraedrisch und oktaedrisch koordiniertes Aluminium gefunden. Zusätzlich wird ein Signal bei 30 ppm gefunden, das verzerrt tetraedrisch koordiniertem Aluminium zugeordnet werden kann.

Die Morphologie der Nanospheres wird durch den Metalleinbau nicht beeinflusst.

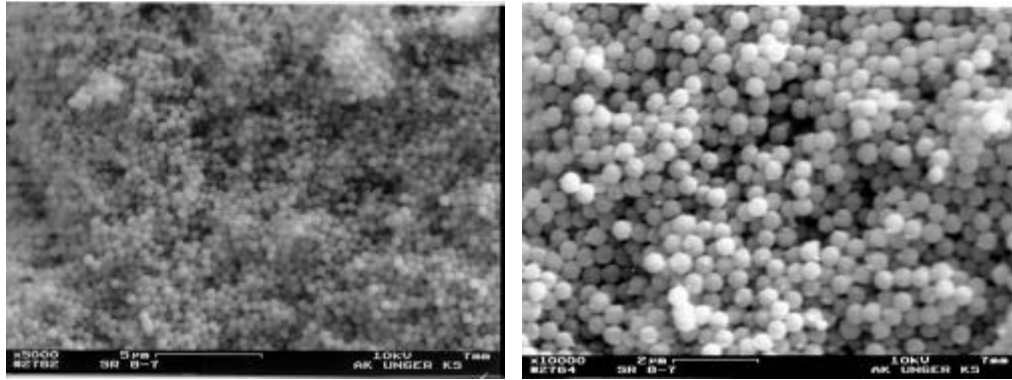


Abbildung 4.8.12: REM-Aufnahmen von silberhaltigen Nanospheres

4.8.3. Zusammenfassung der Synthesergebnisse

Es konnte gezeigt werden, daß auf einfache Weise eine Reihe von Metallen in die neuartigen Kieselgele eingebaut werden kann⁷⁶. Dabei werden dem Silicium ähnliche Metalle mit in das Siliciumdioxidgerüst eingebaut, andere nur eingeschlossen, oder als „Satelliten“ an der Oberfläche gebunden. Auf welche Art der Einbau erfolgt, insbesondere auch im Hinblick auf den verwendeten Metallprecursor, bedarf je nach System noch weiterer Untersuchungen. Durch den Einbau, insbesondere bei hohen Metallkonzentrationen, wird die Ordnung des Kieselgels z.B. die kubische Ordnung des MCM beeinflußt und kann sogar vollkommen zerstört werden. Denkbar ist es weiterhin, dieses Synthesekonzept auch auf die reinen Metallprecursor zu übertragen, um somit z.B. poröse Aluminiumkugeln darzustellen. Zur Bestimmung des Metallgehalts und der Koordinationszahl haben sich Röntgenfluoreszenzanalyse und Festkörper-NMR-Spektroskopie als geeignete Methoden erwiesen.

4.8.4. Anwendung als Katalysatoren

Im nun folgenden Abschnitt soll auf einige Anwendungen dieser metallocdotierten Materialien in katalytischen Testreaktionen eingegangen werden. Wiederum wurde MCM-48 als Modellsystem gewählt, da mit diesen Materialien noch keine Erfahrungen auf dem Gebiet der Katalyse vorliegen und sich die Ergebnisse auch auf weniger komplexe Materialien übertragen lassen sollten.

4.8.4.1. Titan und Vanadium MCM-48

Die nachfolgenden Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit Martin P. Atfield und Prof. J. Thomas, The Royal Institution of Great Britain, England erhalten.

Für die Untersuchungen wurden folgende Materialien ausgewählt:

Katalysator	Ti=>MCM-48	Ti=>MCM-48	V=>MCM-48	V=>MCM-48	Ti~MCM-41
Gew % Metall	4	8	7	14	2

Tabelle 4.8.3: Untersuchte Katalysatoren und deren Metallgehalt
 => = Metall ist in das Siliciumdioxidgerüst eingebaut,
 ~ = Metall ist an der Oberfläche gebunden ¹¹⁰.

Das nicht dotierte MCM-41-Material diente dabei als Vergleichsmaterial und wurde nach einer Vorschrift von Maschmeyer et al. ¹¹⁰ hergestellt, die anderen Materialien wurden wie in Kap.4.8.1 beschrieben hergestellt.

Zeitaufgelöste katalytische Studien wurden am Beispiel der Cyclohexen Epoxidierung (Abb. 4.8.13) durchgeführt. Dabei wurden 50 mg Katalysator eingesetzt. Als Substrat diente Cyclohexen, Tertiär-butyl-hydroperoxide (TBHP) in Dekan (59 Gew %) und Mesitylen im Verhältnis 20:1:1. In zyklischen Abständen wurden 0.1 ml Reaktionsmischung entnommen, gefiltert (0.2 µm Filter) und mittels GC analysiert.

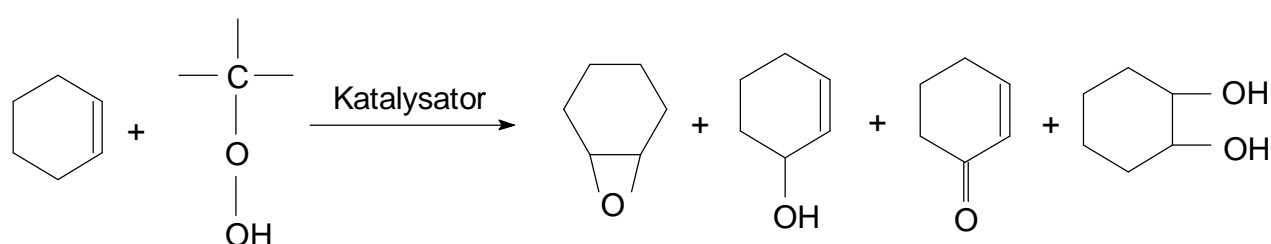
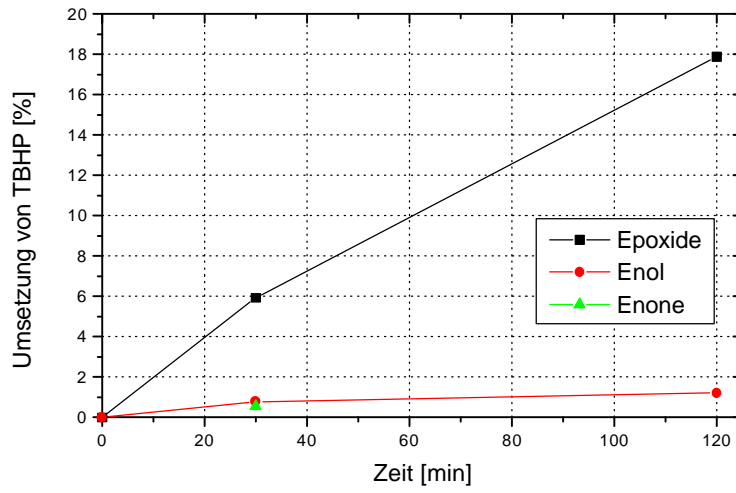


Abbildung 4.8.13: Reaktionsschema der Testreaktion

Der zeitliche Verlauf der Umsetzung zu den in der Gleichung angegebenen Produkten ist in den folgenden Graphen dargestellt:

a)



b)

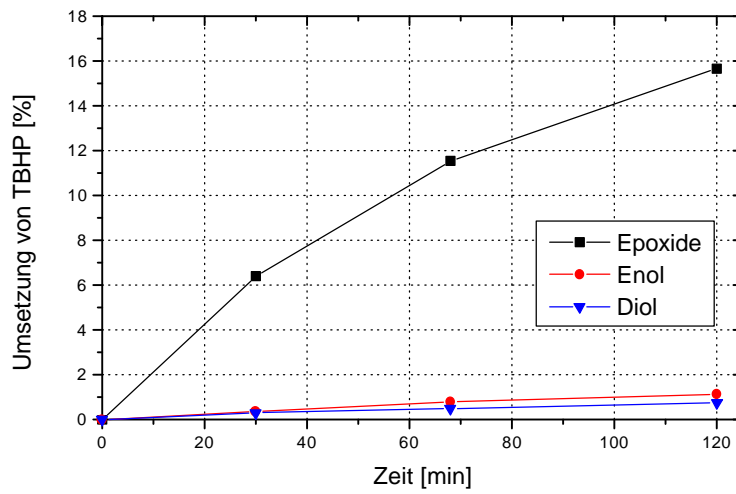
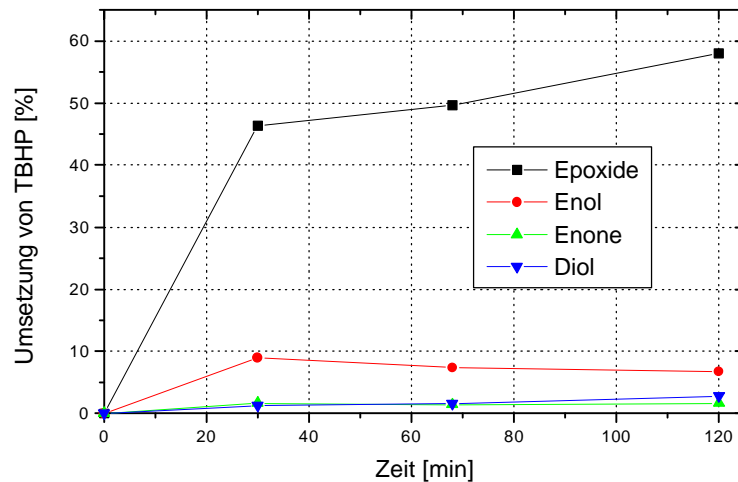


Abbildung 4.8.14: Zeit-Umsatzgraphen für a) 4% Ti-MCM-48
b) 8% Ti-MCM-48

c)



d)

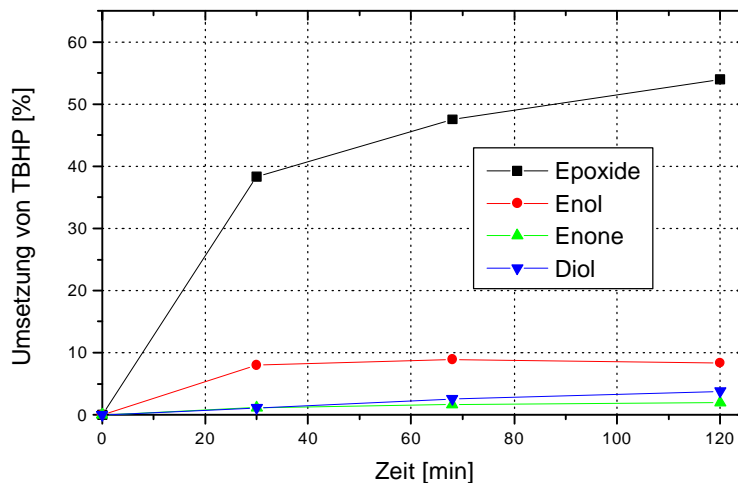


Abbildung 4.8.14: Zeit-Umsatzgraphen für c) 7% V-MCM-48 d) 14% V-MCM-48

Alle getesteten Materialien zeigen katalytische Eigenschaften bei der Cyclohexen-Epoxidierung. Die V-MCM-48 Proben sind dabei aktiver als die entsprechenden Ti-Proben. Die Ti-MCM-48 Proben zeigen aber eine höhere Selektivität bezogen auf die Epoxidierung.

Die katalytische Aktivität der Ti-MCM-48 Proben nimmt mit steigendem Metallgehalt der Probe zu. Grund hierfür ist die größere Anzahl katalytisch aktiver Zentren bei höherem Metallgehalt. Bei den V-MCM-48 Proben ist ein entgegengesetzter Trend zu erkennen.

Für titanhaltige Materialien ist bekannt, daß dimere oder oligomere Titanspezies eine geringere katalytische Aktivität in Epoxidierungsreaktionen zeigen als isolierte Titanzentren. Für die V-MCM-48 Materialien kann man aus den Ergebnissen schließen, daß bei höherer Beladung mit Vanadium mehr Dimere gebildet werden. Dies führt zu der beobachteten Abnahme der katalytischen Aktivität.

Katalysator	Umwandlung von TBHP nach 30 min [%]			
	Cyclohexenoxid	2-Cyclohexen-1-ol	2-Cyclohexen-1-on	Cyclohexan-1,2-diol
4% Ti=>MCM-48	5,93	0,78	0,53	-
8% Ti=>MCM-48	6,40	0,37	-	-
7% V=>MCM-48	46,34	8,96	1,64	1,24
14% V=>MCM-48	38,36	8,00	1,16	1,11
2% Ti~MCM-41	46,46	5,63	-	-

Tabelle 4.8.4: Umwandlung von Tert-butyl-hydroperoxide (TBHP)

Katalysator	Umsatz für Cyclohexenoxide [mol Cyclohexenoxide/mol TBHP/mmol metal]	Selektivität bezogen auf die Epoxidbildung nach 30 min [%]
4% Ti=>MCM-48	1,42	81,9
8% Ti=>MCM-48	0,77	94,5
7% V=>MCM-48	6,74	79,6
14% V=>MCM-48	2,78	78,9
2% Ti~MCM-41	22,3	89,2

Tabelle 4.8.5: Umsatz und Selektivität der getesteten Katalysatoren

Von allen getesteten Materialien zeigt der Ti-MCM-41 Katalysator die höchste Aktivität nach 30 Minuten und auch eine hohe Selektivität für die Bildung des Epoxids. Der höhere Umsatz zeigt, daß dieser Katalysator mehr isolierte Titanzentren hat als die MCM-48 Katalysatoren.

Unterschiede hierfür sind im Syntheseweg zu suchen. Beim Ti-MCM-41 Material ist das Titan auf der Oberfläche gebunden. Bei den MCM-48 Materialien sind Heteroatome im Siliciumgerüst mit eingebaut. Es sind daher, trotz der höheren Titankonzentration weniger Titanatome zugänglich und somit weniger katalytisch aktiv.

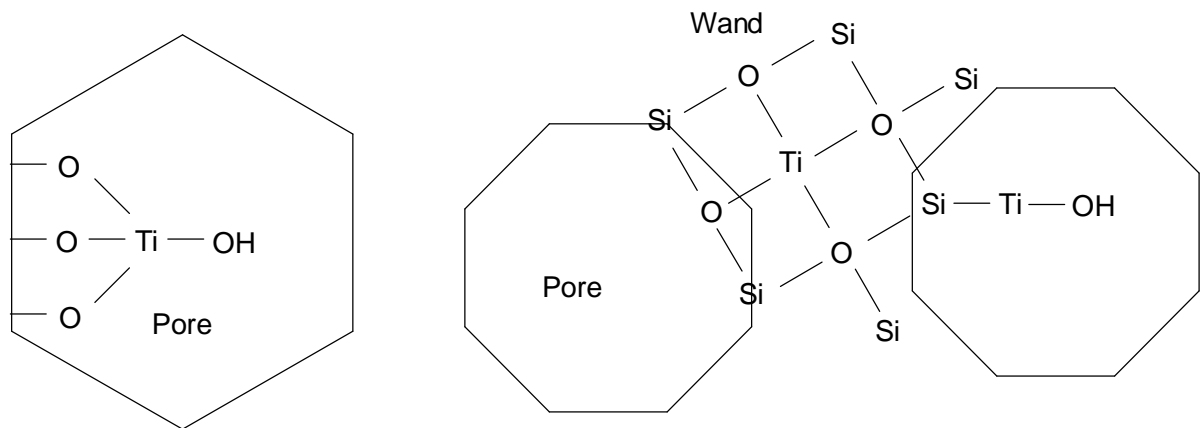


Abbildung 4.8.15: Schematischer Einbau des Titans bei MCM-41 (links) und MCM-48 (rechts)

Es ist jedoch bemerkenswert, daß die MCM-48 Materialien eine Selektivität von bis zu 95% zeigen. Durch eine Erhöhung der Titanzentren an der Oberfläche wie z.B. bei Maschmeyer et al.¹¹⁰ beschrieben, sollte sich auch die katalytische Aktivität noch steigern lassen.

4.8.1.2. Aluminium MCM-48

Die katalytischen Eigenschaften von Al-MCM-48 werden momentan in der Arbeitsgruppe von Prof. F. Schueth, MPI Kohleforschung, Mühlheim getestet. Die Ergebnisse liegen zur Zeit noch nicht vor. Es ist aber zu erwarten, daß auch diese Materialien katalytische Eigenschaften besitzen.

4.8.5. Zusammenfassung - Testen

Es konnte gezeigt werden, daß die MCM-48 Materialien, bei denen Heteroatome in das Siliciumgerüst eingebaut wurden, katalytisch aktiv sind. Die Synthese dieser Katalysatoren ist einfach durchzuführen. Es wurden verschiedene Metalle wie Aluminium, Titan, Vanadium, Eisen, Silber und Zirkonium (vgl. Kap. 4.8.1) eingebaut. Das Konzept ist auch auf andere Materialien übertragbar (vgl. Kap. 3). Es stellt daher ein neues Konzept dar, maßgeschneiderte Katalysatoren herzustellen. So kann z.B. die Selektivität über die Porengröße, die über den gesamten Mesoporenbereich variiert werden kann (vgl. Kap. 4.2), gesteuert

werden. Desweiteren sind diese Materialien thermisch und hydrothermal sehr stabil (vgl. Kap. 4.4). Die hier beschriebenen Untersuchungen sind erst ein Anfang auf diesem Gebiet. Weitere Untersuchungen hätten den Rahmen dieser Arbeit gesprengt. Aufbauend auf den Ergebnissen, wird es eine weitere Dissertation geben, die sich mit diesem Thema beschäftigt.

4.9. Anwendung als Adsorbentien in der Thermodesorption-GC

Eine weitere Einsatzmöglichkeit von Kieselgelen ist die als Adsorbentien zur Probensammlung (sample tracking). Die folgenden Untersuchungen sind im Rahmen eines vom BMBF geförderten Projektes (Forschungsbereich: Mikroreaktorsysteme in der chemischen Technik, BMBF - Projekt Nr.03D0068B5) durchgeführt worden. Ziel war es, die Adsorbentien im Hinblick auf ihr Adsorptionsverhalten zu charakterisieren. Der Übersicht halber wurden fünf Adsorbentien ausgewählt, vier kommerzielle und ein MCM-48-Material.

Adsorbens (Firma)	Größe	a_s (BET) [m ² /g]	v_p (G) [ml/g]	p_d (BJH) [nm]	max.Temp. [°C]	Analyten Bereich (Literatur)
Wessalith DAY (Degussa-Hüls)	4 mm *2 mm Formkörper	575	0,36	0,8	1000	-
Teenax TA (PhaseSep)	Mesh 60-80	30	0,22	1-25	350	C7 - C26
LiChroluth EN (Merck)	40-120 µm	1335	0,73	2,1	-	-
Chromosorb 106 (Supelco)	Mesh 20-45	880	1,2	12	250	C2 - C5
MCM-48 (Uni-Mainz)	500 nm	1200	0,9	2,1	800	-
Carboxen 569 (Supelco)	Mesh 60-80	325 (485)	0,5	30 (0,3 - 4)	400	C2 - C5

Tabelle 4.9.1: Eigenschaften der ausgewählten Adsorbentien;
() = Herstellerangaben, falls abweichend

4.9.1. Bestimmung des Retentions- und Durchbruchsvolumen

Zur Beurteilung des Adsorptionsverhaltens wurde das Retentions- und Durchbruchsvolumen von Testsubstanzen bestimmt ¹¹¹.

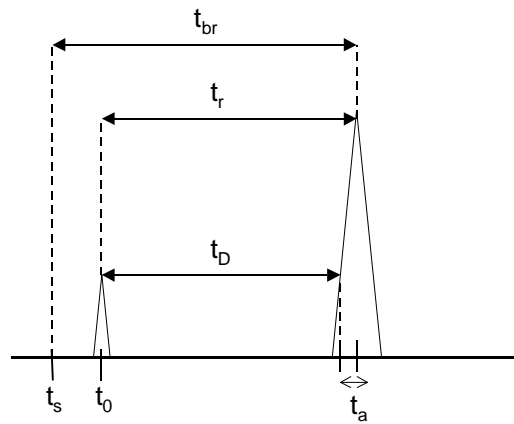


Abbildung 4.9.1: Definition der verschiedenen Retentionszeiten t_{br} , t_r , t_D , t_s , t_a

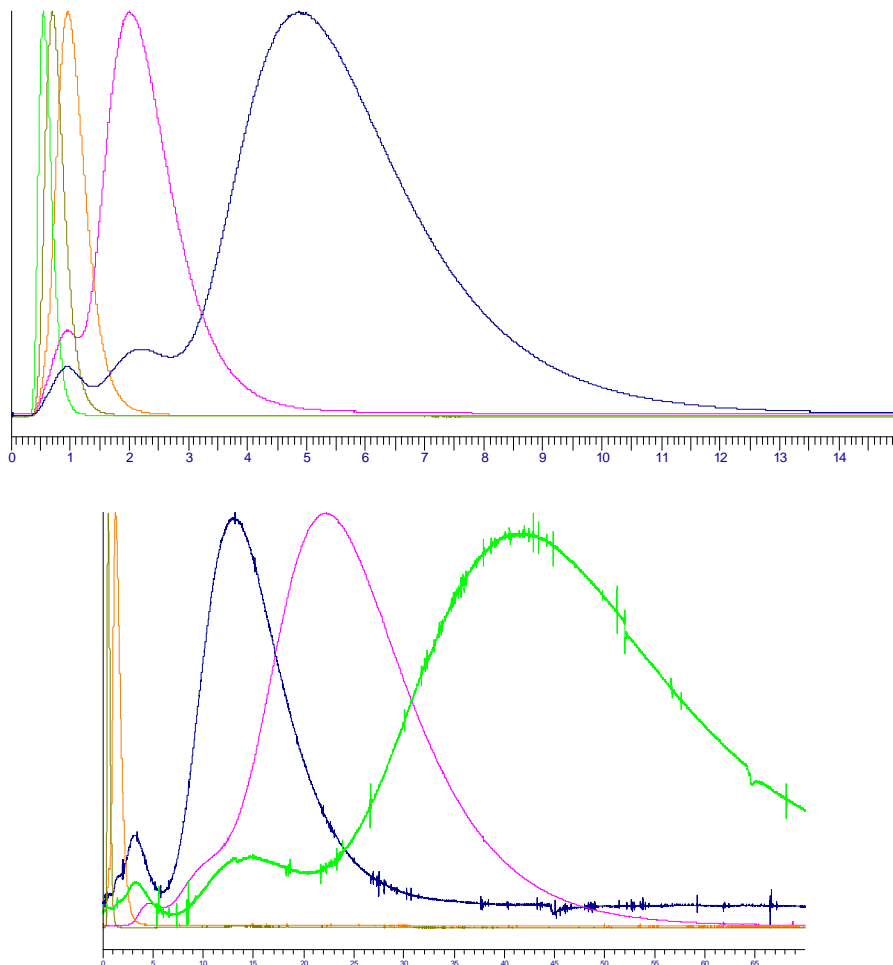


Abbildung 4.9.2: Elutionschromatogramme (t in min)
 ROH-Reihe (Methanol bis Pentanol)
 an LiChrolut EN bei 150 °C (oben)
 n-Alkan-Reihe (Hexan, Heptan, Octan, Decan, Dodecan)
 an MCM-48 bei 200 °C (unten)

Das spezifische Retentionsvolumen berechnet sich nach:

$$V_{r(\text{spez})} = \frac{t_r}{m_a} \cdot F_m \cdot \frac{T_s}{T_m} \cdot \frac{3 \cdot (p_i / p_o)^2 - 1}{2 \cdot (p_i / p_o)^3 - 1}$$

mit: $V_{r(\text{spez})}$ = spezifische Retentionsvolumen [l/g]
 F_m = gemessene Gasmengenstrom [ml/min]
 T_s = Temperatur der Säule
 T_m = Temperatur am Säulenausgang
 p_i = Druck am Säuleneingang
 p_o = Druck am Säulenausgang

Für das spezifische Durchbruchsvolumen $V_{D(\text{spez})}$ [l/g] gilt:

$$V_{D(\text{spez})} = \frac{t_D}{m_a} \cdot F_m \cdot \frac{T_s}{T_m} \cdot \frac{3 \cdot (p_i / p_o)^2 - 1}{2 \cdot (p_i / p_o)^3 - 1}$$

An den ausgewählten Adsorbentien wurden die Retentions- und Durchbruchsvolumina mittels Gaschromatographie bestimmt. In der nachfolgenden Tabelle sind einige Beispiele aufgeführt. Weitere Daten befinden sich im Anhang.

Analyt	t_0 [min]	t_{br} [min]	t_r [min]	t_a [min]	t_d [min]	$V_{r \text{ spez.}}$ [ml/g]	$\log V_r$	$V_{D \text{ spez.}}$ [ml/g]
	Totzeit	Retentionszeit	= $t_{br} - t_0$		= $t_r - t_a$			
MeOH	0,3	0,7	0,4	0,3	0,1	58,21	1,77	14,55
EtOH	0,3	1,26	0,96	0,76	0,2	139,71	2,15	29,11
2 PrOH	0,3	2,3	2	1,5	0,5	291,07	2,46	72,77
1BuOH	0,3	2,6	2,3	1,6	0,7	334,73	2,52	101,87
1PeOH	0,3	2,7	2,4	2,1	0,3	349,28	2,54	43,66
1HexOH	0,3	1,8	1,5	1,4	0,1	218,30	2,34	14,55
1HepOH	0,3	16,35	16,05	10,3	5,75	2335,81	3,37	836,82
1OctOH	0,3	2,46	2,16	1,5	0,66	314,35	2,50	96,05
Hexan	0,3	0,52	0,22	0,2	0,02	32,02	1,51	2,91
Heptan	0,3	0,6	0,3	0,3	0	43,66	1,64	0,00
Octan	0,3	0,71	0,41	0,21	0,2	59,67	1,78	29,11
Decan	0,3	1,14	0,84	0,67	0,17	122,25	2,09	24,74
Dodecan	0,3	2,05	1,75	1,16	0,59	254,68	2,41	85,86
Hexen	0,3	0,53	0,23	0,16	0,07	33,47	1,52	10,19
Crotonaldehyd	0,3	1,55	1,25	0,72	0,53	181,92	2,26	77,13
Butyraldehyd	0,3	1,04	0,74	0,54	0,2	107,69	2,03	29,11
CrotylOH	0,3	0,65	0,35	0,35	0	50,94	1,71	0,00

Tabelle 4.9.2: Beispiele für Retentions- und Durchbruchsvolumina von ausgewählten Substanzen an MCM-48 als Adsorbens bei 523 K

Diese Daten erlauben es, das Retentions- und Durchbruchvolumina für jede Temperatur zu berechnen und somit die Sammelkapazität des Adsorber zu charakterisieren.

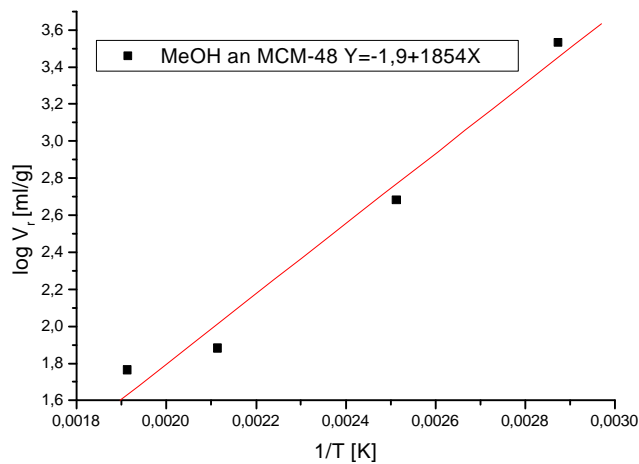


Abbildung 4.9.3: Temperaturabhängigkeit des Retentionsvolumens

4.9.2. Sammelkapazität und Druckabfall

Zur Probensammlung z.B. von Luftproben oder Produkten einer katalytischen Reaktion an einem Reaktor muß die totale Sammelkapazität berechnet werden (vgl. Tab. 4.9.3). Es muß ausreichend Probe für einen analytischen Nachweis vorhanden sein. Zur Anpassung an Reaktormodule im BMBF-Projekt wurden die vorhandenen Probenröhrchen mit einem Volumen von 11,78 mm³ gewählt. Dies hat den Vorteil, daß eine kommerzielle Größe verwendet wird und genügend Adsorbentmaterial darin enthalten ist. Falls eine Miniaturisierung erwünscht ist, muß die Sammelkapazität des Adsorbentmaterials berücksichtigt werden. Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, ist ein down-scaling um den Faktor 10 bei für die Analytik ausreichender Sammelkapazität durchaus möglich (vgl. Tab. 4.9.3).

Typ	PE Tube	Typ 1	Typ 2	Typ 3	Typ 4
Höhe [mm]	60,00	10,00	20,00	50,00	50,00
Radius [mm]	0,25	0,15	0,15	0,15	0,20
Volumen [mm ³] = r ² * 3,14 * h	11,78	0,71	1,41	3,53	6,28
Volumen [cm ³]	1,18	0,07	0,14	0,35	0,63
Schüttdichte [g/ml]	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Adsorbent im Röhrchen [g] = Volumen * Schüttdichte	0,59	0,04	0,07	0,18	0,31
Adsorptionskapazität [Gew.%] linearer Bereich	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Totale Kapazität [mg] = Adsorptionskapazität * Adsorbentmenge	5,89	0,35	0,71	1,77	3,14

Tabelle 4.9.3: Sammelkapazität für Adsorberröhrchen

Eine weitere wichtige Größe ist der Druckabfall in einem Sammelröhrchen. Bei einem zu hohen Druckabfall ist nicht mehr gewährleistet, daß die Probe quantitativ gesammelt wird. Der Druckabfall berechnet sich nach:

Der Druckabfall in der GC wird wie folgt berechnet:

$$\Delta p = p_{\text{inlet}} - p_{\text{outlet}} = \Delta p = \frac{L \cdot h \cdot \bar{u} \cdot 8}{r^2 \cdot j'}$$

Es bedeutet: η = Viskosität des Mediums;

L = Länge;

t_0 = Totzeit;

P = $p_{\text{inlet}}/p_{\text{outlet}}$

Mittleren linearen Durchschnittsgeschwindigkeit: $\bar{u} = \frac{L}{t_0}$

Druckkorrekturfaktor von Halasz (tabelliert): $j' = \frac{3 \cdot (P^2 - 1)(P + 1)}{4 \cdot (P^3 - 1)}$

Daraus folgt für den Druckabfall:

$$\Delta p = \frac{L^2 \cdot h \cdot 8}{r^2 \cdot j' \cdot t_0}$$

Einige Beispiele für den Druckabfall sind in der folgenden Tabelle gegeben:

Viskosität des Mediums [g / (cm * s)] = [Poise]	0,20	0,20	1,00
Länge der Säule L [cm]	6,00	10,00	6,00
Radius der Säule r [cm]	0,02500	0,02500	0,02500
Totzeit t_0 [sec]	0,0100	0,0100	0,0100
Druckkorrektur j' (1-0,75) abhängig von p_i und p_o	1,00	1,00	1,00
Druckabfall [dyn/cm ²] = [g/(cm * s ²)]	9216000	25600000	46080000
Druckabfall [bar]	9,22	25,60	46,08

Tabelle 4.9.4: Druckabfall für Sammelröhrchen in Abhängigkeit von ihrer Dimension

4.9.3. Anwendung in der Thermodesorption-GC

Die so getesteten Adsorbentien sollen zum parallelen sample tracking von Katalyseprodukten eingesetzt werden. Anschließend werden die Produkte sequentiell thermisch desorbiert und mittels Gaschromatographie analysiert ^{112,113}.

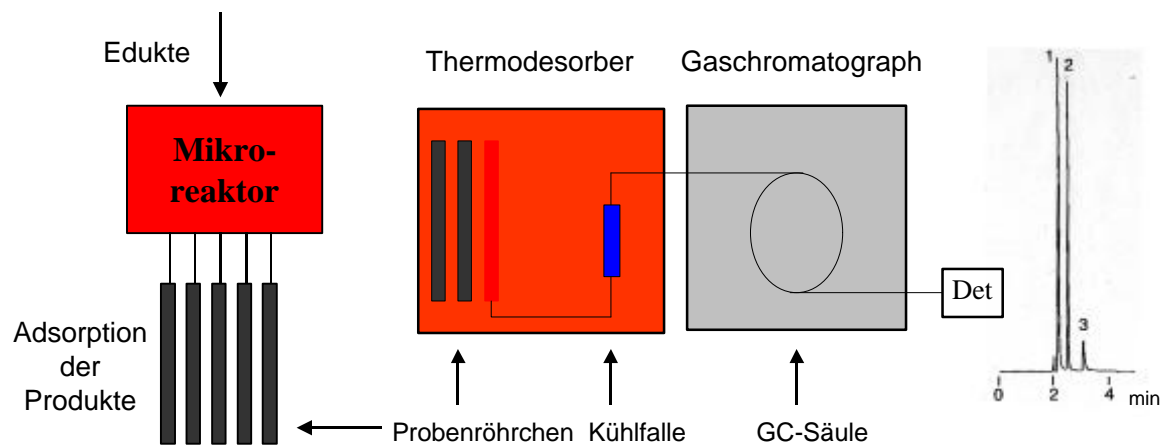


Abbildung 4.9.4: Schematische Darstellung des Systems Mikropreaktor-Adsorber-Katalysator-Thermodesorber-GC

4.9.4. Zusammenfassung

Es wurden einige Methoden zur Charakterisierung von Adsorbentien für den Einsatz als Sammelmedium vorgestellt. Zusätzlich zu diesen Methoden können auch statische Adsorptionsmessungen durchgeführt werden. Dies ist für die oben beschriebenen Materialien im Rahmen eines BMBF Projekts geschehen und beschrieben ¹¹³. In der Praxis hat es sich bewährt, ein sicheres Sammelvolumen einzuführen. Dies beträgt die Hälfte des spezifischen Retentionsvolumens.

5. Charakterisierungsmethoden

Jedes Porensystem ist durch seine spezifische Oberfläche a_s , das spezifische Porenvolumen v_p , die mittleren Porengröße p_d und der Porengrößenverteilung charakterisiert. Für die Berechnung der einzelnen Parameter stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Für die spezifische Oberfläche verwendet man üblicherweise die BET Methode, für das spezifische Porenvolumen die Gurvitch Methode und die mittleren Porengröße die BJH bzw. der NLDTF Theorie. Die einzelnen Methoden sind für MCM-48 in der Literatur beschrieben

130

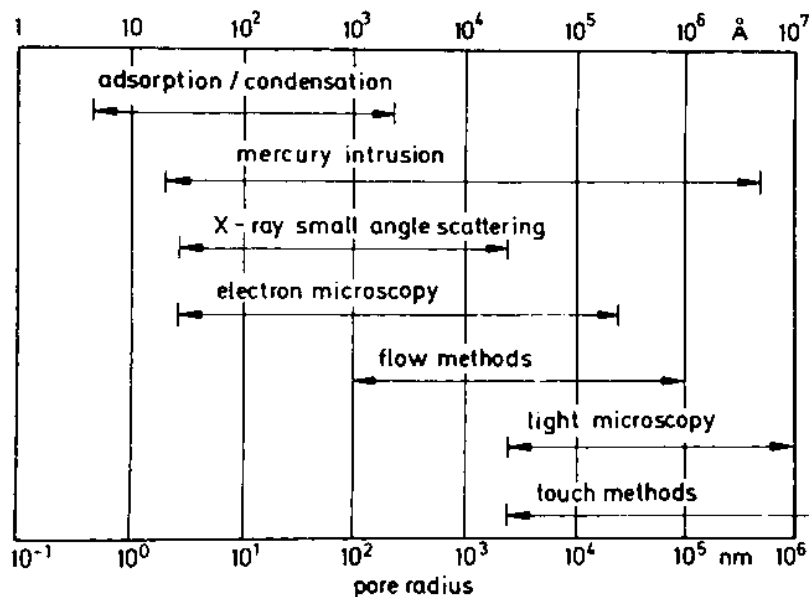


Abbildung 5.1: Charakterisierungsmethoden für a_s , v_p , p_d

Eine weitere charakteristische Eigenschaft ist die Partikelgröße, die mittels mikroskopischen Methoden oder Lichtstreuexperimenten bestimmt werden kann. Zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften und des Metalleinbaus, dienen die Elementaranalyse, Thermogravimetrie, Röntgenfluoreszenzanalyse und Kernresonanzspektroskopie.

5.1. Stickstoffsorption bei 77K

Standardmäßig wird die Stickstoffsorption zur Bestimmung von spezifischer Oberfläche a_s , spezifischem Porenvolumen v_p , mittlerer Porengröße p_d und Porengrößenverteilung bei 77 K eingesetzt.

Die Messungen wurden an einer Autosorb 6b (Quantachrome GmbH, Odelzhausen) durchgeführt. Als Adsorptiv diente Stickstoff. Es wurden jeweils 50 mg Adsorbens für die Messung eingewogen. Die Proben wurden mit einer Heizrate von 1,5 °C / min auf 150 °C bei einem Vakuum von 10^{-5} Torr ausgeheizt. Je nach Größe der mittleren Porendurchmesser wird zwischen Makroporen (> 50 nm), Mesoporen (2 - 50 nm) und Mikroporen (< 2 nm) unterschieden. Charakteristisch für die MCM-Materialien ist das Fehlen einer Hysterese zwischen Adsorption und Desorption (reversible Isotherme). Der Fehler bei der Berechnung der spezifischen Oberfläche und mittleren Porendurchmesser liegt dabei bei 3 %, der des spezifischen Porenvolumens bei 4%.

5.2. Quecksilberporosimetrie

Bei Poren größer 30 nm liefert die Stickstoffsorption nur noch ungenaue Ergebnisse. Deshalb verwendet man in diesen Fällen die Quecksilberporosimetrie. Die Messungen der Hg-Porosimetrie wurden bei der Merk KGaA, Darmstadt von Dr. K. F. Krebs ausgeführt. Dazu wurde ein POROSIMETER 2000 der Firma CARLO ERBA INSTRUMENTS benutzt. Für die Messung werden 0,5 g der jeweilige Substanz eingewogen.

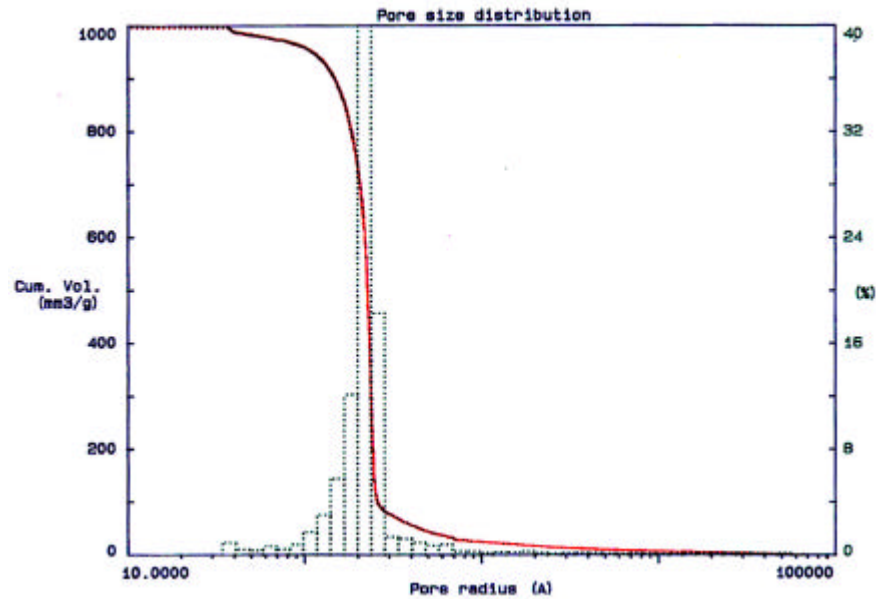


Abbildung 5.2: Intrusionskurve und Porenverteilung eines Kieselgels (KS 382)

5.3. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mittels Rasterelektronenmikroskopie wurde die Partikelmorphologie, die Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung bestimmt.

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde an einem Zeiss DSM 962 Rasterelektronenmikroskop (Zeiss Germany, Oberkochen) im Institut für Pathologie der Universitätsklinik Mainz durchgeführt.

Die Proben wurden auf einen Kohlenstoffträger aufgetragen und 70 Sekunden lang an einer Bal-Tec SCD 050 Sputter Anlage mit Gold bei $5 \cdot 10^{-5}$ Torr beschichtet. Der Abstand zwischen Träger und Goldtarget betrug 5 cm, die Stromstärke 30mA. Das Beschichten ist nötig, da Kieselgelpartikel nicht leitende Teilchen sind.

Für die Proben, die am IMM, Mainz, vermessen wurden, gelten folgende Spezifikationen: Rasterelektronenmikroskop Jeol JSF 6400; Emitter: kalte Feldemissionskathode; Beschleunigungsspannung: 0,5-30 kV; Arbeitsabstand: 3 - 53 mm; Vergrößerung: 10-500.000 fach; Auflösung: 1,5 nm bei 30 kV Beschleunigungsspannung und 8 mm Arbeitsabstand.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen am MPI für Polymerforschung, Mainz, wurden mit einem Zeiss EM 902 (Hochspannung 50 und 80 kV) aufgenommen.

5.4. Environmental Rasterelektronenmikroskopie (E-SEM)

Die Aufnahmen wurden an einem Electronscan E-3 E-SEM, der Electroscan Corporation an der Cornell University, Ithaca, NY, USA bei 4°C durchgeführt.

5.5. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Einige Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen wurden von Dr. Matsumoto an der Toyohashi Universität in Japan an einem Hitachi H 800 TEM aufgenommen. Die Proben wurden dazu auf ein Kupfernetz aufgebracht und bei 200 kV und 15 μ A vermessen.

Die TEM-Aufnahmen, die am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz gemacht wurden, wurden in UHU eingebettet und bei -55°C an einer Reichert Ultracut-E ultramicrotome Maschine (FC4E cryo-attachment) in 35 nm Scheiben geschnitten. Die dünnen Schnitte wurden auf einen TEM-Grid gegeben und an einem LEO 912 Ω TEM bei 120 kV untersucht.

Die TEM-Aufnahmen, die an der Cornell Universität aufgenommen wurden, wurden in PEO eingebettet und bei 25°C an einer Reichert Ultracut-E ultramicrotome Maschine in 45 nm Scheiben geschnitten. Die dünnen Schnitte wurden auf einen TEM-Grid gegeben und an einem JEOL 4000 EX High resolution TEM bei 120 kV untersucht.

5.6. Optische Mikroskopie

Eine erste Produktkontrolle wurde mittels Lichtmikroskopie an einem Lichtmikroskop vom Typ Olympus BH-2/BHS durchgeführt. Anhand der Aufnahmen konnten Einschätzungen über die Teilchenmorphologie gemacht

werden. Eine genaue Größenabschätzung ist jedoch, besonders bei kleinen Teilchen (ab 500 nm), sehr schwierig und bedarf der Bestätigung durch die Rasterelektronenmikroskopie.

5.7. Röntgendiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie wurde zur Identifizierung der Phasen und Phasenreinheit eingesetzt. Bei bekannter Wandstärke des Porensystems, kann aus den Röntgendaten auch die Porengröße berechnet werden. Die Messungen wurden im Institut für Mineralogie, Universität Mainz, an einem Seifert 3000 TT Röntgendiffraktometer ($\text{Cu-K}_{\alpha 1} = 0,154 \text{ nm}$) mit automatischem Divergenzschlitz (ADS) durchgeführt.

5.8. Röntgenfluoreszenzanalyse

Um den Gehalt an Heteroelementen zu bestimmen, wurde die Röntgenfluoreszenzanalyse eingesetzt. Die Messungen fanden an einem Philips PW 1400 Röntgenfluoreszenzspektrometer statt. Zur Kalibrierung wurden 5 Proben mit einem Metallgehalt von 0 - 10 % bezogen auf die Quarzeinwaage verwendet. 200 mg der Probe wurden mit 800 mg Polyvinylalkohol vermengt und zu Presslingen mit einem Durchmesser von 24 mm gepreßt. Die Messungen wurden mit folgenden Parametern durchgeführt: Cr-Röhre (Röntgenquelle), LiF Kristall ($hkl = 100$), 40 kV, 40 mA für 20 s mit Untergrundkorrektur, Vakuum und Szintillationsdetektor.

5.9. Festkörper NMR-Spektroskopie

Die Al, Si, H, C Spektren wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Spiess am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz aufgenommen.

Bei den in dieser Arbeit gezeigten Spektren handelt es sich um Einpuls-Festkörper-NMR-Spektren, die mit einem Bruker ASX-500 Spektrometer aufgenommen wurden. Die entsprechenden Larmorfrequenzen für die

untersuchten Kernsorten betragen $w_0(^1\text{H}) = 500,12 \text{ MHz}$, $w_0(^{27}\text{Al}) = 130,32 \text{ MHz}$ und $w_0(^{29}\text{Si}) = 99,35 \text{ MHz}$. Zur Auflösungssteigerung der Pulverproben wurde die Magic-Angle-Spinning (MAS) Technik angewendet.

Die Aluminiumspektren wurden bei einer MAS-Rotationsfrequenz von 14 kHz aufgenommen. Um die Zuverlässigkeit der relativen Intensitäten zu verbessern, wurde ein Anregungspuls mit einem kleinen Auslenkungswinkel benutzt. [Freude 93] Es wurden 20000 Scans mit einer Wiederholzeit von 0,1 s aufgenommen. Die Spektren in Abbildung 6.4 wurden alle mit einer exponentiellen Linienverbreiterung von 150 Hz bearbeitet.

Die Siliciumspektren wurden bei einer MAS-Rotationsfrequenz von 5 kHz aufgenommen. Da ^{29}Si typischerweise längere Relaxationszeiten hat, wurde das Signal mit einem 45° Puls und einer Wiederholzeit von 120 s aufgenommen. Es wurden 2800 Scans akkumuliert. Die Spektren in Abbildung 3.5 wurden alle mit einer exponentiellen Linienverbreiterung von 100 Hz bearbeitet.

Das Protonenspektrum wurde bei einer Rotationsfrequenz von 5 kHz aufgenommen. Es wurden vier Scans durchgeführt mit einer Wiederholzeit von 2 s.

Für die ^{29}Si und ^1H -Experimente wurden 7 mm Rotoren und für die ^{27}Al -Experimente 4 mm Rotoren verwendet. Pulslängen wurden durch Optimierung von 90° Pulsen ermittelt. Diese wurden dann auf den gewünschten Auslenkungswinkel reduziert, indem die Pulslänge entsprechend verkürzt wurde. Typische Pulslängen für 90° Pulse waren in allen Fällen 4 - 6 μs .

Als Referenz für die ppm-Skala wurden verwendet: ^1H : $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 4,65 \text{ ppm}$, ^{27}Al : $\delta([\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}) = 0 \text{ ppm}$ und ^{29}Si : $\delta(\text{Kaolin}) = -91,4 \text{ ppm}$

Die V-Spektren wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. K. Harris, Dept. of Chemistry, Durham University, England aufgenommen. Die Frequenz betrug 78851 MHz, der pulse angle $18,0^\circ$, die Spinrate 14500 Hz. Die Signale wurden vom 1 Rotationsecho transformiert.

5.10. Thermogravimetrie und differenzielle Thermoanalyse

Zur Bestimmung der thermischen Stabilität wurden TGA- und DTA-Messungen an einem Gerät L 81 der Firma Linseis, Selb, durchgeführt. Unter Atmosphärendruck wurde eine Heizrate von $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ für alle Proben bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ benutzt. Als Referenzmaterial diente ein Platintiegel. Die Auswertung erfolgte mittels der Star 1.1 Software.

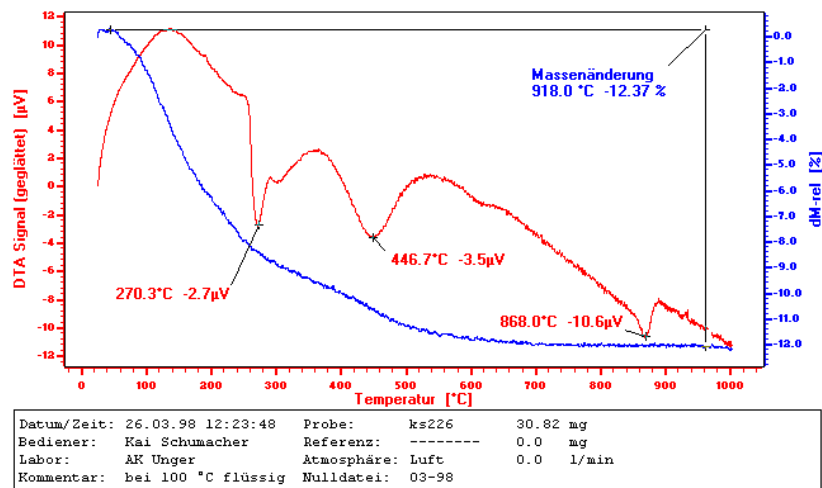


Abbildung 5.3: TGA/DTA Kurve

Einige Thermogravimetrie – MS Messungen wurden von Dr. Wolfgang Schmidt am MPI für Kohleforschung, Mülheim an einem Nentsch Thermoanalysis Gerät durchgeführt.

5.11. Lichtstreuung

Alle Experimente wurden bei 293 K an einer vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung selbstgefertigten Lichtstreuapparat durchgeführt, mit der sowohl zeitlich gemittelte Streuintensität gemessen werden kann als auch Photonen –Korrelationsspektroskopie in einem Winkelbereich von 10-140°. Als Lichtquelle diente ein Spectra Physics Ar-Ionenlaser mit einer Wellenlänge von 488 nm. Zur Detektion wurde ein EMI-Photomultiplier verwendet, gekoppelt an einen ALV-5000 Korrelator. Die zeitabhängigen Daten wurden mit der Kumulanten- und der CONTIN-Methode gefittet (Programm ALV, Langen).

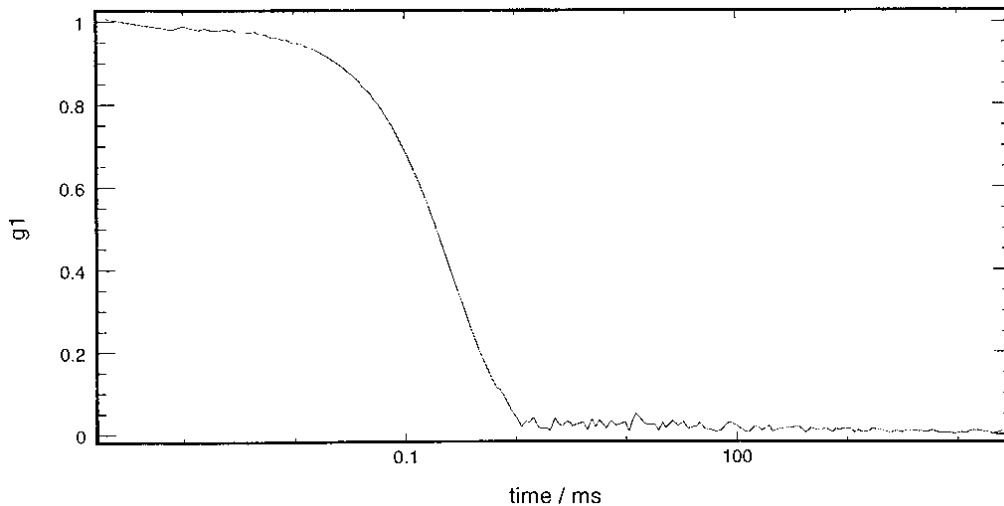


Abbildung 5.4: Streukurve von KS 551 bei 90°

5.12. Gelpermeationschromatographie (GPC)

Sämtliche Eluogramme werden bei 60°C in DMF als Lösungsmittel gemessen. Dazu werden folgende Geräte und Materialien verwendet: Pumpe: Waters 510; Säulenofen: Waters; Säulen: PSS-SDV 300 x 8 mm, Partikelgröße 10 μ , Porengröße 50 nm, 10⁴ nm, 10⁵ nm; Detektor: UV-Soma / RI-ERC

Da Polyethylenoxid als interner Standard verwendet wird, beziehen sich darauf alle Angaben zum Molekulargewicht und der Polydispersität.

5.13. Differentialkalorimetrie (DSC)

Die DSC-Messungen werden an einem Kompensationskalorimeter der Fa. Mettler (DSC-30) mit einer Heizrate von 10 K/min und einer Abkühlrate von 20 K/min im Temperaturbereich von -100°C bis +150°C durchgeführt. Dafür werden 10 - 20 mg der Substanz in Aluminiumpfännchen eingewogen, welche dann verschlossen wurden. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur (T_g) und der Schmelztemperatur (T_m) erfolgt mit Hilfe eines Auswerteprogramms der Fa. Mettler.

6. Anhang

Anhang 1: Abkürzungen

a_s	BET) spezifische Oberfläche nach Brunauer-Emmet-Teller [m^2/g]
d_p	Partikeldurchmesser [nm]
v_p	spezifisches Porenvolumen [cm^3/g]
p_d	(BJH) mittlerer Porendurchmesser nach Barrett, Joyner und Halenda [nm]
p_d	(W) mittlerer Porendurchmesser nach Wheeler [nm]
CMC	kritische Micellenkonzentration
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
XRD	Röntgenbeugung
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
NLDFT	non-linear density functional theory
M_n	Molekulargewicht [g/mol]

Anhang 2: Verwendete Chemikalien

Monomer:

Ethylenoxid, purum $\geq 99,8$ % Fluka, Deisenhofen

Lösemittel:

Tetrahydrofuran, $\geq 99,8$ % Fluka, Deisenhofen
 Diethylether, $\geq 99,8$ % Fluka, Deisenhofen
 Methanol, chromasolve Riedel de Häen, Seelze
 Isopropanol, $\geq 99,8$ % Fluka, Deisenhofen
 Methanol Merck KGaA, Darmstadt
 Ethanol, technisch Merck KGaA, Darmstadt
 Ethanol, absolut Merck KGaA, Darmstadt
 1 - Butanol, 99 % Aldrich, Steinheim
 tert. - Butanol Aldrich, Steinheim
 1,4 - Dioxan, zur Synthese Aldrich, Steinheim
 Wasser, entionisiert Universität Mainz, Mainz

Silane:

Tetraethoxysilan, 98 % Aldrich, Steinheim
 n - Octadecyltrimethoxysilan, 90 % Aldrich, Steinheim
 Octyltriethoxysilan, 96 % Aldrich, Steinheim
 Hexamethyldisiloxan, 98 % + Aldrich, Steinheim
 Propyltrimethoxysilan, 98 % Aldrich, Steinheim
 Phenyltriethoxysilan, 96 % Aldrich, Steinheim
 Tetrapropoxysilan Eigenherstellung⁵⁹

Katalysatoren:

Ammoniak, 32 % Merck KGaA, Darmstadt
 Salzsäure, 37 % Aldrich, Steinheim

Template:

n-Hexadecyltrimethylammoniumbromid, 99 % Aldrich, Steinheim
 n-Hexadecyltrimethylammoniumchlorid, 99 % Aldrich, Steinheim
 n-Hexadecylpyridiniumchlorid, 99 % Aldrich, Steinheim
 Tetradecyltrimethylammoniumbromid, 99% Aldrich, Steinheim
 Dodecyltrimethylammoniumbromid, 98% Aldrich, Steinheim
 Natriumdodecylsulfat, rein Aldrich, Steinheim

Metallprecursor:

Aluminium(II)sulfat, 98 %+	Aldrich, Steinheim
Niob(IV)oxid	Merck, Darmstadt
Vanadium(IV)oxid, 99 %	Aldrich, Steinheim
Chrom(III)acetylacetonat	Aldrich, Steinheim
Chromtrichlorid	Aldrich, Steinheim
Gallium(II)oxid, 99,99%+	Aldrich, Steinheim

Sililierungsreagentien:

n-Octyldimethylchlorosilane, 97 %+	ABCR
n-Octadecyldimethylchlorosilane	Wacker
3-Aminopropyltriethoxysilane, 97 %	ABCR
(3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan	ABCR
(3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane	ABCR

Analysensubstanzen:

Naphthalin, 98 %	Aldrich, Steinheim
Fluoren, 95 %	Merck KGaA, Darmstadt
Anthracen, 97 %	Aldrich, Steinheim
Ethylbenzol, 99 %	Aldrich, Steinheim
Propylbenzol, 98 %	Aldrich, Steinheim
Butylbenzol, 99 %	Aldrich, Steinheim

Fließmittel SFC:

Kohlendioxid Reinheit > 99,995 %	Linde AG, Unterschleißheim
----------------------------------	----------------------------

Sonstige Chemikalien:

n-Butyllithium, 1,6 M in n-Hexan	Aldrich, Steinheim
1,1-Diphenylethylen (asym.)	Fluka, Deisenhofen
1-Dimethylamino-2-propanol, $\geq 99,8$ %	Fluka, Deisenhofen
Kalium	Merck KGaA, Darmstadt
Magnesiumspäne, Mg > 99 %	Merck KGaA, Darmstadt
Methanolische HCl	Supelco, Deisenhofen
1-Methyl-2-pyrrolidone for synthesis, >99.0 %	Merck-Schuchardt
Imidazole for synthesis >98%	Merck-Schuchardt
Chloroform, 99.9+% A.C.S. HPLC grade	Sigma-Aldrich
Dichloromethane (Methylenechloride), 99.6 % A.C.S. reagent	Sigma-Aldrich

Hydrochloric acid fuming, 37 % pro analysi (GR for analysis)

Merck

Säulen:

Macherey-Nagel AG 720016 ET 250 x 4 Nucleosil 100-7

Macherey-Nagel ET 250 x 4 Nucleosil 100-5 (C₁₈)

SiO₂-30.1 selbstgepackt

SiO₂-30.2 selbstgepackt

Anhang 3: Experimenteller Teil

Synthese mittels niedermolekularer Template als Porenbildner

1. Kationische Template - Synthese von MCM-48

Typischer Ansatz:	3,4 g	(16 mmol)	Tetraethoxysilan 28 ((EtO) ₄ Si)
	2,4 g	(6,6 mmol)	n-Cetyltrimethylammoniumbromid (C ₁₆ H ₃₃ Me ₃ NBr)
	50 ml	(0,87 mol)	Ethanol techn. (EtOH)
	100 ml	(5,55 mol)	Wasser (H ₂ O)
	12 ml	(0,62 mol)	Ammoniak 32% (NH ₃)

Das Templat, n-Cetyltrimethylammoniumbromid, wurde in Wasser und Ethanol gelöst. Dazu wird Ammoniak gegeben und 10 Minuten rühren gelassen. Anschließend gibt man die Siliciumquelle, Tetraethoxysilan, zu und läßt weitere 2 Stunden rühren. Das erhaltene Produkt wird abgesaugt, gewaschen und calciniert (1 C°/min, 550°C). Analog kann man dazu auch Hexadecyl-pyridinium-halogenid und Hexadecyl-tributyl-phosphonium-halogenid als Template einsetzen. Die Verwendung von Methanol bzw. Propanol als Alkohol führt zur Bildung von MCM-41. Eine genaue Beschreibung der MCM-48 Synthese findet sich in der Diplomarbeit K.Schumacher ⁷⁵.

2. Anionische Template

Typischer Ansatz:	3,4 g	(16 mmol)	Tetraethoxysilan 28 ((EtO) ₄ Si)
	2 g	(3,8 mmol)	Natrium-dodecyl-sulfat (SDS) (NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄)
	50 ml	(0,87 mol)	Ethanol techn. (EtOH)
	100 ml	(5,55 mol)	Wasser (H ₂ O)
	12 ml	(0,62 mol)	Ammoniak 32% (NH ₃)

Das Templat, Natrium-dodecyl-sulfat, wurde in Wasser und Ethanol gelöst. Dazu wird Ammoniak gegeben und 10 Minuten rühren gelassen. Anschließend gibt man die Siliciumquelle, Tetraethoxysilan, zu und läßt weitere 12 Stunden rühren. Das erhaltene Produkt wird abgesaugt, gewaschen und calciniert (1 C°/min, 550°C).

3. Neutrale Template

Typischer Ansatz:	1,7 g	(8 mmol)	Tetraethoxysilan 28 ((EtO) ₄ Si)
	2 g		Templat
	25 ml	(0,43 mol)	Ethanol techn. (EtOH)
	50 ml	(2,75 mol)	Wasser (H ₂ O)
	5 ml	(0,25 mol)	Ammoniak 32% (NH ₃)

Das Templat, Tegoamid S18, ALP 400, ALP 600 oder Marlophen NP, wurde in Wasser und Alkohol (Methanol, Ethanol, Propanol) gelöst. Dazu wird Ammoniak gegeben und 10-15 Minuten rühren gelassen. Anschließend gibt man die Siliciumquelle, Tetraethoxysilan, in einem Schuß zu und läßt weitere 12 Stunden rühren. Das erhaltene Produkt wird abgesaugt, gewaschen und calciniert (1 C°/min, 550°C).

Synthese mittels polymerer Template als Porenbildner

1. Kommerzielle kationische Template - Poly (diallyl-dimethyl ammonium chlorid)

Typischer Ansatz:	3,4 g (16 mmol)	Tetraethoxysilan 28 ((EtO) ₄ Si)
	2 ml	Poly (diallyl-dimethyl ammonium chlorid)
	25 ml (0, mol)	tert. Butanol (t-BuOH)
	50 ml (2,75 mol)	Wasser (H ₂ O)
	5 ml (0,25 mol)	Ammoniak 32% (NH ₃)

Das Templat wurde in Wasser und Alkohol unter erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten wird Ammoniak zugegeben und 5-10 Minuten rühren gelassen. Anschließend gibt man die Siliciumquelle, Tetraethoxysilan, in einem Schuß zu und läßt weitere 20 Stunden rühren. Das erhaltene Produkt wird abgesaugt, gewaschen und calciniert (1 C°/min, 550°C).

2. Kommerzielle neutrale Template - Tergitol, Triton und Polyethylenglycol

Typischer Ansatz:	3,4 g	(16 mmol)	Tetraethoxysilan 28 ((EtO) ₄ Si)
	5 g		Templat
	50 ml	(0,86 mol)	Ethanol techn. (EtOH)
	50 ml	(2,75 mol)	Wasser (H ₂ O)
	5 ml	(0,25 mol)	Ammoniak 32% (NH ₃) oder
	3 ml	(0,03 mol)	Salzsäure 37% (HCl)

Das Templat wurde in Wasser und Alkohol gelöst. Danach wird Ammoniak zugegeben und 60 Minuten rühren gelassen. Anschließend gibt man die Siliciumquelle, Tetraethoxysilan, in einem Schuß zu und läßt weitere 24 Stunden rühren. Das erhaltene Produkt wird abgesaugt, gewaschen und calciniert (1 C°/min, 550°C).

3. Maßgeschneidertes Templat - modifiziertes Polyethylenoxid

Typischer Ansatz:	1,7 g	(8 mmol)	Tetraethoxysilan 28 ((EtO) ₄ Si)
	0,5 g		Templat
	40 ml	(0,66 mol)	2-Propanol (2-PrOH)
	60 ml	(3,3 mol)	Wasser (H ₂ O)
	3 ml	(0,15 mol)	Ammoniak 32% (NH ₃)

Das Templat wurde in Wasser und Alkohol gelöst. Danach wird Ammoniak zugegeben und 5 Minuten rühren gelassen. Anschließend gibt man die Siliciumquelle, Tetraethoxysilan, in einem Schuß zu und läßt weitere 2 Stunden rühren. Das erhaltene Produkt wird abgesaugt, gewaschen und calciniert (1 C°/min, 550°C). Alternativ kann man das Lösemittelgemisch auch abdampfen lassen. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß es zu einer Verwachsung der Partikel kommt. Dies kann man gezielt zur Darstellung von porösen Schichten nutzen.

Extraktion des Templats

1 g des uncalcinierten Materials wird mit 35 ml Alkohol versetzt und 12 h unter Rückfluß gehalten. Das extrahierte Produkt wird abgesaugt, gewaschen und bei 150 °C getrocknet.

Synthese fluoreszierender 20 nm Partikel

Typischer Ansatz:	2,55 g (12 mmol)	Tetraethoxysilan 28 ((EtO) ₄ Si)
	80 ml (2,5 mol)	Methanol (MeOH)
	5 ml (0,3 mol)	Wasser (H ₂ O)
	5 ml (0,25 mol)	Ammoniak 32% (NH ₃)
	0,1 g	Farbstoff

Der Farbstoff wurde in Wasser gelöst. Danach wird Methanol und Ammoniak zugegeben und 5 Minuten zur Homogenisierung rühren lassen. Anschließend gibt man die Siliciumquelle, Tetraethoxysilan, in einem Schuß zu und läßt weitere 2 Stunden rühren. Die Synthese erfolgt bei 75 °C.

Oberflächenmodifizierung

Rehydroxylierung

7 g Silicapartikel werden in 21 g Wasser und 21 g Salzsäure (37%) für 18 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird das Produkt abgefiltert und mit Wasser gewaschen, bis ein pH von 7 erreicht ist. Das getrocknete Produkt kann ohne weitere Behandlung eingesetzt werden.

Silanisierung

Das rehydroxylierte Kieselgel wird im Vakuumtrockenschrank bei 323 K getrocknet. Danach wird das getrocknete Material in einem Lösemittel mit dem Kupplungsreagenz (siehe Kap. 4.3) umgesetzt (für SH-Modifikation unter Rückfluß). Das Produkt wird durch Filtration gewonnen und von Kupplungsreagenzrückständen frei gewaschen.

Beschichtungen von Stahlträgern

Zur Beschichtung von Stahlträgern wird in die Reaktionslösung nach abgeschlossener Reaktion der Träger mehrmals eingetaucht. Anschließend wird der beschichtete Träger calciniert (550 °C).

Anhang 4: OH-Gruppenbestimmung mittels ^1H NMR-Spektroskopie

Die nachfolgende Methode wurde mit Cedric Du Fresne von Hoheneschede, Dipika Kumar und Frieder Borgmeier durchgeführt. Sie beruht auf den Arbeiten von Holik und Matějková. Ein typisches H-NMR Spektrum ist in der folgenden Abbildung gegeben:

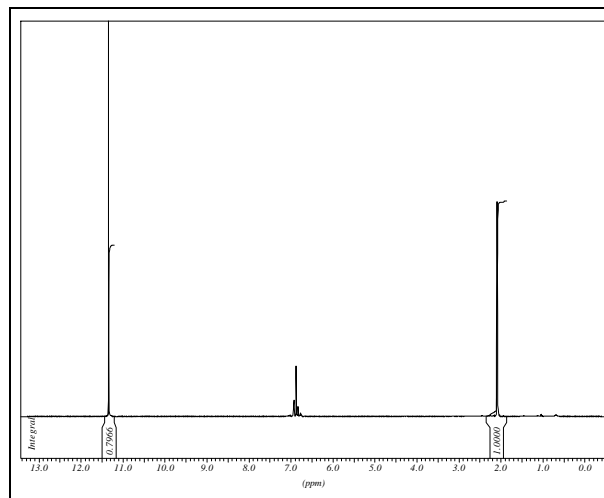


Abbildung A4.1: Protonen-NMR-Spektrum einer Lösung von p-Xylen (2,2 ppm: Methylprotonen; 6,8 ppm: Arylprotonen), Trifluoressigsäure (11,34 ppm: Carboxylprotonen) und Wasser nach Extraktion

Das Integral des Säureprotonenpeaks im Spektrum (siehe Abbildung A4.1) ist proportional zur totalen Protonenkonzentration, die sich aus den Silanolprotonen, den Protonen des adsorbierten Wassers und den Protonen aus dem Anteil an nicht deuterierter Trifluoressigsäure zusammensetzt. Die chemische Verschiebung des Peaks hängt aufgrund des schnellen Austauschs der Protonen zwischen Trifluoressigsäure und Wasser nur von der Protonenkonzentration aus physisorbiertem Wasser ab.

Durchführung der Kalibration

Die Methode ist ein Relativ-Verfahren, so daß Kalibrationsgeraden aufgezeichnet werden müssen. Es wurden jeweils die Abhängigkeit des Integrals des Peaks und

die der chemischen Verschiebung von der zugesetzten Wassermenge aufgetragen. Hierfür wurde eine "Standardlösung", bestehend aus 100 ml deuterierter Trifluoressigsäure (Trifluoressigsäure-d₁, Uvasol[®], Deuterierungsgrad mind. 99,5 %, Merck KGaA, Darmstadt) und 1 ml p-Xylen (p.a., Merck KGaA, Darmstadt), und eine "Wasserlösung", bestehend aus 10 ml Standardlösung und 0,1 ml Wasser (Milli-Q-Wasser), erstellt.

Für die Kalibrationsgerade wurden der Standardlösung steigende Mengen an Wasserlösung zugesetzt. Alle Arbeiten fanden in einem evakuierten und mit Stickstoff (N₂, 5.0, Linde, Kostheim) gefluteten Handschuhkasten statt.

Kalibrationspunkt [mg]	Standardlösung [μ l]	Wasserlösung [μ l]	Wasser [mg]
1	500	0	0
2	480	20	0,2
3	460	40	0,4
4	440	60	0,6
5	420	80	0,8
6	400	100	1
7	350	150	1,5
8	300	200	2
9	250	250	2,5
10	200	300	3
11	100	400	4
12	0	500	5

Tabelle A4.1: Kalibrationspunkte für die Silanolgruppenbestimmung mittels ¹H-NMR

Durchführung der Probenvorbereitung

Die Proben wurden in 1,5 ml Reaktions- und Zentrifugengefäßen eingewogen (ca. 100 mg) und offen über Nacht bei 150 °C (unmodifizierte Proben) bzw. bei 40 °C (silanierte Proben) im Vakuum bei 12 hPa getrocknet. Die Gefäße wurden verschlossen, in den Handschuhkasten überführt und mit 1 ml einer Standardlösung versetzt. Nach kräftigem Schütteln (Vortexer, 20 Sekunden) und 10 minütiger Reaktionszeit wurden die Proben ausgeschleust und das Kieselgel in einer Zentrifuge des Typs Biofuge 15, Heraeus, Hanau, von der Lösung getrennt. In der Glove-Box wurden mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette 500 μ l der überstehenden Lösung entnommen, in ein Standard-NMR-Röhrchen gefüllt und sofort an einem 400 MHz Spektrometer des Typs DRX-400 der Fa. Bruker, Rheinstetten, im eigenen Institut vermessen. Als NMR-Standard wurde p-Xylen verwendet, dessen Intensität auf 1 normiert wurde, um alle Messungen untereinander vergleichen zu können.

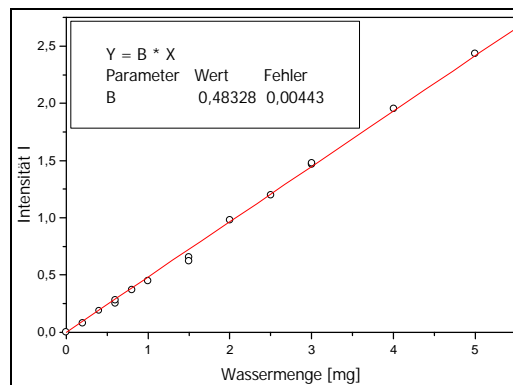


Abbildung A4.2: Kalibrationsgerade für die totale Protonenkonzentration

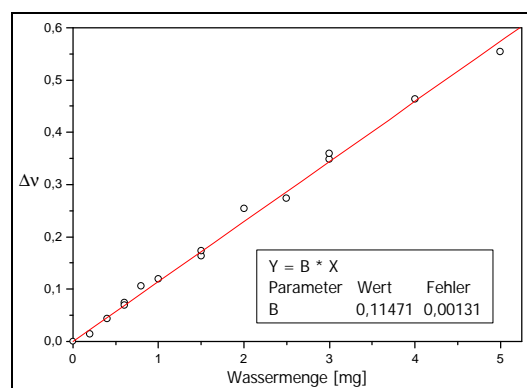


Abbildung A4.3: Kalibrationsgerade für die Protonen aus physisorbiertem Wasser

Auswertung

Von den jeweiligen Signalintensitäten und chemischen Verschiebungen der Kalibrationsmessungen wurde jeweils der Blindwert (die Messung, bei der kein Wasser zugesetzt wurde) abgezogen und gegen die Wassermenge aufgetragen (siehe Abbildung 4.2 und 4.3).

Für die chemische Verschiebung wurde die Differenz zwischen Methylprotonensignal und Carboxylprotonensignal genommen. Aus den Kalibrationsgeraden wurden mittels linearer Regression die Steigungen der Geraden errechnet. Die Berechnung der totalen Wassermenge der Probe erfolgte mit Gleichung 4-1.

$$m_{\text{Wasser, total}} [\text{mg}] = \frac{I_{\text{Probe}} - I_{\text{Blank}}}{m_I}$$

Gl. 4-1: Berechnung der totalen Wassermenge

Mit:

- m_i \equiv Steigung der Kalibrationsgerade (Abbildung 3-17) für die totale Protonenkonzentration
- I_{Probe} \equiv Signalintensität der Carboxylprotonenpeaks im Proben-Spektrum
- I_{Blank} \equiv Signalintensität der Carboxylprotonenpeaks im Null-Spektrum

Gleichung 4.2 führte zur Ermittlung der Menge an physisorbiertem Wasser:

$$m_{\text{Wasser, physisorbiert}} [\text{mg}] = \frac{\tilde{A}_{\text{Probe}} - \tilde{A}_{\text{Blank}}}{m_o}$$

Gl. 4.1: Berechnung der Menge an physisorbiertem Wasser

Mit:

- m_o \equiv Steigung der Kalibrationsgerade für die Protonen aus physisorbiertem Wasser (Abbildung 3-18)
- Δv_{Probe} \equiv Differenz der chemischen Verschiebung zwischen Methylsignal und Carboxylsignal der Probe
- Δv_{Blank} \equiv Differenz der chemischen Verschiebung zwischen Methylsignals und Carboxylsignals der Nullmessung

Der Gehalt an Silanolgruppen [mg] ergab sich aus Gleichung 4.2:

$$m_{\text{Silanol}} [\text{mg}] = (m_{\text{Wasser, total}} - m_{\text{Wasser, physisorbiert}}) \cdot 1,888$$

Gl. 4.2: Berechnung der Menge an Silanolgruppen

Der Faktor 1,888 ergibt sich aus der Kalibrationsgerade, die nur für Wasser gilt; laut Gleichung 4.3.

$$\frac{2 \cdot M(\text{OH})}{M(\text{H}_2\text{O})} = 1,8881017$$

Gl. 4.3: Berechnung des Faktors für OH-Gruppen

In die Berechnung der Silanolgruppendichte nach Gleichung 4.4 gehen neben der Einwaage der Probe die spezifische Oberfläche und die Molmasse der Hydroxylgruppe ein.

$$c(\text{Si - OH}) [\mu\text{mol}] = \left(\frac{m_{\text{Silanol}} [\text{mg}]}{m_{\text{Probe}} [\text{mg}] \cdot M(\text{OH}) [\text{g/mol}] \cdot a_s (\text{BET}) [\text{m}^2/\text{g}]} \right) \cdot 2 \cdot 10^6$$

Gl. 4.4: Berechnung der Silanolgruppendichte

Mit:

a_s (BET) \equiv spezifische Oberfläche nach BET

m_{Probe} \equiv Probeneinwaage

$M(\text{OH})$ \equiv Molmasse der Hydroxylgruppe (17,00734 g/mol)

Faktor 2 \equiv Umrechnung von 0,5 ml $\text{CF}_3\text{COO}^2\text{H}$ in 1,0 ml $\text{CF}_3\text{COO}^2\text{H}$

Faktor 10^6 \equiv Umrechnung von [mol] in [μmol]

Da die Kalibration für 1 ml galt, mußte der Faktor 2 in der Gleichung 4.4 erscheinen. Dieser Faktor war mit einem großen Fehler behaftet, weswegen die Extraktionslösung gewogen wurde, so daß ein neuer Faktor F_1 (Gleichung 4.5) eingeführt werden konnte.

$$F_1 = \left(\frac{m_0}{m_{\text{Extraktionslösung}}} \right) \cdot 2$$

Gl. 4.5: Kalibrationsfaktor

Mit:

m_0 \equiv theoretische Masse von 500 μL Extraktionslösung (750 mg)

$m_{\text{Extraktionslösung}}$ \equiv gewogene Masse der Extraktionslösung

Für oberflächenmodifizierte Proben mußte wie bei der Berechnung der Ligandendichte aus den Daten der Elementaranalyse der Einwaagekorrekturfaktor F_2 für die Bestimmung der Silanolgruppendichte berücksichtigt werden.

Anhang 5: SOP für die Durchführung der zellulären Kompatibilitätsuntersuchungen

SOP - cellular compatibility studies

Preparation of the silica-particle solution:

The fluorescent silica particles were dispersed in tyrodes buffer and sonicated for 3 h. Afterwards the dispersion was checked by fluorescence microscopy (Leitz, Ortholux II).

Tyrodes-buffer (protein free) pH = 7.4 (1 M NaCl, 2 M KCl, 0.5 M CaCl₂, 0.5 M Glucose, 1 M Hepes)

Incubation of the silica particles with antibodies:

100 µl of the silica particles suspension was incubated with 50 µl either mouse IgE, mouse IgG or human IgE, and buffer (control experiment) for 2 h at RT. The product was centrifuged at 1000 r/min for 10 min (Sorvall T 6000 centrifuge, Du Pont). The supernatant was removed and new tyrodes buffer (0.5ml) was added to remove non-bounded antibodies, and centrifuged again. This procedure was repeated twice. At the end the silica particles connected to the antibodies were dispersed in 0.2 ml tyrodes buffer and stored at 280 K (add 5 mmol EDTA to protect from impurities).

Preparation of the cells:

A solution of RBL (rat basophilic leukimia) mast cells was prepared by adding 5 ml trypsin and EDTA (Gibco BRL, life technologies) to a cell storage container. Trypsin cleaves a anchor-protein and lifts the cells from the bottom of the storage container. Afterwards the solution was centrifuged at 1000 r/min for 8 min, to remove the trypsin. The supernatant was removed and new tyrodes/BSA buffer was added.

Incubation of the cells with antibodies/silica particles:

0.2 ml of the antibodies/silica particles solution were added to 1.8 ml of cell solution and incubated for 2.5 h on ice. Afterwards the cells were centrifuged at 4 C, 1000 r/min for 6 min. The supernatant was removed, 1 ml tyrodes/BSA buffer was added and again centrifuged. At the end the cells were dissolved in 0.5 ml of tyrodes/BSA buffer.

Conservation:

To conserve the samples 0.5 ml of a 4 % formaldehyde solution was added.

An overview of the used silica particles and concentrations of the antibodies used in this study is given in the table below:

serie	material	concentration [mg/ml]	used amount [ul]	dye
1	KS 547	0.02	100	Ru(bpy) ₃ Cl ₂
	CU 1a	0.1	100	fluorescein
	CU 5	0.1	100	fluorescein
	IgE - mouse	1	50	-
	IGG - mouse	1	50	-
2	CU 1a	10	100	fluorescein
	CU 5	10	100	fluorescein
	CU 72	10	100	fluorescein
	CU 7d	10	100	fluorescein
	KS 547	10	100	Ru(bpy) ₃ Cl ₂
	IgE - mouse	0.43	100	-
	IgE - human	0.88	50	-
	DNP-BSA	0.85	20	-
3	KS 547	1	100	Ru(bpy) ₃ Cl ₂
	KS 547	0.1	100	Ru(bpy) ₃ Cl ₂
	CU 5	1	100	fluorescein
	CU 5	0.1	100	fluorescein
	IgE - mouse	0.43	20	-
	IgE - human	0.88	20	-
	DNP-BSA	0.85	20	-

Table A5.1: Concentration and used amounts of silica particles and antibodies

Anhang 6: Adsorptionskapazitäten

MCM-48 Nummer A08580

Analyt	t ₀ [min]	t _{br} [min]	t _r [min]	t _a [min]	Ts [K]	Tm [K]	t _d [min]	m _a [g]	Fm [ml/min]	V _{r spez} [ml/g]	log Vr	V _{D spez} [ml/g]
	Totzeit	Retentionszeit	= t _{br} - t ₀		Säule	RT	= t _r - t _a	Massa Ads.	Fluß			
MeOH	0,3	0,7	0,4	0,3	523	293	0,100	0,2101	18,0	58,213	1,765	14,553
EtOH	0,3	1,26	0,96	0,76	523	293	0,200	0,2101	18,0	139,712	2,145	29,107
2 PrOH	0,3	2,3	2	1,5	523	293	0,500	0,2101	18,0	291,067	2,464	72,767
1BuOH	0,3	2,6	2,3	1,6	523	293	0,700	0,2101	18,0	334,727	2,525	101,873
1PeOH	0,3	2,7	2,4	2,1	523	293	0,300	0,2101	18,0	349,280	2,543	43,660
1HexOH	0,3	1,8	1,5	1,4	523	293	0,100	0,2101	18,0	218,300	2,339	14,553
1HepOH	0,3	16,35	16,05	10,3	523	293	5,750	0,2101	18,0	2335,813	3,368	836,818
1OctOH	0,3	2,46	2,16	1,5	523	293	0,660	0,2101	18,0	314,352	2,497	96,052
Hexan	0,3	0,52	0,22	0,2	523	293	0,020	0,2101	18,0	32,017	1,505	2,911
Heptan	0,3	0,6	0,3	0,3	523	293	0,000	0,2101	18,0	43,660	1,640	0,000
Octan	0,3	0,71	0,41	0,21	523	293	0,200	0,2101	18,0	59,669	1,776	29,107
Decan	0,3	1,14	0,84	0,67	523	293	0,170	0,2101	18,0	122,248	2,087	24,741
Dodecan	0,3	2,05	1,75	1,16	523	293	0,590	0,2101	18,0	254,684	2,406	85,865
Hexen	0,3	0,53	0,23	0,16	523	293	0,070	0,2101	18,0	33,473	1,525	10,187
Crotonaldehyd	0,3	1,55	1,25	0,72	523	293	0,530	0,2101	18,0	181,917	2,260	77,133
Butyraldehyd	0,3	1,04	0,74	0,54	523	293	0,200	0,2101	18,0	107,695	2,032	29,107
CrotylOH	0,3	0,65	0,35	0,35	523	293	0,000	0,2101	18,0	50,937	1,707	0,000
MeOH	0,3	0,88	0,58	0,28	473	293	0,300	0,2101	18,0	76,340	1,883	39,486
EtOH	0,3	1,34	1,04	0,67	473	293	0,370	0,2101	18,0	136,885	2,136	48,699
2 PrOH	0,3	2,61	2,31	1,27	473	293	1,040	0,2101	18,0	304,043	2,483	136,885
1BuOH	0,3	5,44	5,14	3,84	473	293	1,300	0,2101	18,0	676,528	2,830	171,106
1PeOH	0,3	7,68	7,38	5,79	473	293	1,590	0,2101	18,0	971,357	2,987	209,276
1HexOH	0,3	11,4	11,1	8,04	473	293	3,060	0,2101	18,0	1460,984	3,165	402,758
1HepOH	0,3	16,11	15,81	10,54	473	293	5,270	0,2101	18,0	2080,915	3,318	693,638
1OctOH	0,3	22	21,7	12,7	473	293	9,000	0,2101	18,0	2856,158	3,456	1184,582
Hexan	0,3	0,55	0,25	0,24	473	293	0,010	0,2101	18,0	32,905	1,517	1,316
Heptan	0,3	0,7	0,4	0,2	473	293	0,200	0,2101	18,0	52,648	1,721	26,324
Octan	0,3	0,96	0,66	0,36	473	293	0,300	0,2101	18,0	86,869	1,939	39,486
Decan	0,3	1,96	1,66	0,76	473	293	0,900	0,2101	18,0	218,489	2,339	118,458
Dodecan	0,3	4,92	4,62	2,02	473	293	2,600	0,2101	18,0	608,085	2,784	342,212
Hexen	0,3	0,6	0,3	0,23	473	293	0,070	0,2101	18,0	39,486	1,596	9,213
Crotonaldehyd	0,3	3,67	3,37	1,89	473	293	1,480	0,2101	18,0	443,560	2,647	194,798
Butyraldehyd	0,3	1,82	1,52	0,77	473	293	0,750	0,2101	18,0	200,063	2,301	98,715
CrotylOH	0,3	1,93	1,63	1,19	473	293	0,440	0,2101	18,0	214,541	2,332	57,913
MeOH	0,3	4,65	4,35	2,32	398	293	2,030	0,2101	18,0	481,763	2,683	224,823
EtOH	0,3	12,51	12,21	5,74	398	293	6,470	0,2101	18,0	1352,260	3,131	716,554
2 PrOH	0,3	20,99	20,69	9,43	398	293	11,260	0,2101	18,0	2291,421	3,360	1247,047
1BuOH	0,3	>60	-	-	398	293	-	0,2101	18,0	-	-	-
1PeOH	0,3	>60	-	-	398	293	-	0,2101	18,0	-	-	-
1HexOH	0,3	>60	-	-	398	293	-	0,2101	18,0	-	-	-
1HepOH	0,3	>60	-	-	398	293	-	0,2101	18,0	-	-	-
1OctOH	0,3	>60	-	-	398	293	-	0,2101	18,0	-	-	-
Hexan	0,3	1,13	0,83	0,5	398	293	0,330	0,2101	18,0	91,923	1,963	36,548
Heptan	0,3	2,09	1,79	1,26	398	293	0,530	0,2101	18,0	198,243	2,297	58,698
Octan	0,3	3,99	3,69	2,14	398	293	1,550	0,2101	18,0	408,668	2,611	171,663
Decan	0,3	15,66	15,36	6,77	398	293	8,590	0,2101	18,0	1701,123	3,231	951,344
Dodecan	0,3	>60	-	-	398	293	-	0,2101	18,0	-	-	-
Hexen	0,3	1,45	1,15	0,63	398	293	0,520	0,2101	18,0	127,363	2,105	57,590
Crotonaldehyd	0,3	1,56	1,26	0,58	398	293	0,680	0,2101	18,0	139,545	2,145	75,310
Butyraldehyd	0,3	2,1	1,8	1,1	398	293	0,700	0,2101	18,0	199,350	2,300	77,525
CrotylOH	0,3	2,15	1,85	1,2	398	293	0,650	0,2101	18,0	204,888	2,312	71,988
MeOH	0,3	35,5	35,2	13,4	348	293	21,800	0,2101	18,0	3408,657	3,533	2111,043
EtOH	0,3	>60	-	-	348	293	-	0,2101	18,0	-	-	-
2 PrOH	0,3	>60	-	-	348	293	-	0,2101	18,0	-	-	-
1BuOH	0,3	>60	-	-	348	293	-	0,2101	18,0	-	-	-
1PeOH	0,3	>60	-	-	348	293	-	0,2101	18,0	-	-	-
1HexOH	0,3	>60	-	-	348	293	-	0,2101	18,0	-	-	-
1HepOH	0,3	>60	-	-	348	293	-	0,2101	18,0	-	-	-
1OctOH	0,3	>60	-	-	348	293	-	0,2101	18,0	-	-	-
Hexan	0,3	3,72	3,42	1,62	348	293	1,800	0,2101	18,0	331,182	2,520	174,306
Heptan	0,3	9,28	8,98	3,78	348	293	5,200	0,2101	18,0	869,595	2,939	503,552
Octan	0,3	23,8	23,5	9,1	348	293	14,400	0,2101	18,0	2275,666	3,357	1394,450
Decan	0,3	26,1	25,8	9,4	348	293	16,400	0,2101	18,0	2498,390	3,398	1588,124
Dodecan	0,3	>60	-	-	348	293	-	0,2101	18,0	-	-	-
Hexen	0,3	5,5	5,2	2,66	348	293	2,540	0,2101	18,0	503,552	2,702	245,966
Crotonaldehyd	0,3	5,9	5,6	2,8	348	293	2,800	0,2101	18,0	542,286	2,734	271,143
Butyraldehyd	0,3	5,9	5,6	2,8	348	293	2,800	0,2101	18,0	542,286	2,734	271,143
CrotylOH	0,3	5,9	5,6	2,8	348	293	2,800	0,2101	18,0	542,286	2,734	271,143

Tenax Nummer A08393

Analyt	t ₀ [min]	t _{br} [min]	t _r [min]	t _a [min]	Ts [K]	Tm [K]	t _d [min]	m _a [g]	Fm [ml/min]	V _{r spez.} [ml/g]	log Vr	V _{D spez.} [ml/g]
	Totzeit	Retentionszeit	= t _{br} - t ₀		Säule	RT	= t _r - t _a	Massa Ads.	Fluß			
MeOH	0,08	0,14	0,06	0,02	398	293	0,040	0,2605	25,0	7,444	0,872	4,962
EtOH	0,08	0,18	0,1	0,04	398	293	0,060	0,2605	25,0	12,406	1,094	7,444
2 PrOH	0,08	0,21	0,13	0,04	398	293	0,090	0,2605	25,0	16,128	1,208	11,165
1BuOH	0,08	0,45	0,37	0,09	398	293	0,280	0,2605	25,0	45,902	1,662	34,737
1PeOH	0,08	0,63	0,55	0,13	398	293	0,420	0,2605	25,0	68,233	1,834	52,105
1HexOH	0,08	0,85	0,77	0,2	398	293	0,570	0,2605	25,0	95,526	1,980	70,714
1HepOH	0,08	1,43	1,35	0,23	398	293	1,120	0,2605	25,0	167,480	2,224	138,947
1OctOH	0,08	2,62	2,54	0,4	398	293	2,140	0,2605	25,0	315,111	2,498	265,487
Hexan	0,08	0,22	0,14	0,04	398	293	0,100	0,2605	25,0	17,368	1,240	12,406
Heptan	0,08	0,32	0,24	0,06	398	293	0,180	0,2605	25,0	29,774	1,474	22,331
Octan	0,08	0,4	0,32	0,07	398	293	0,250	0,2605	25,0	39,699	1,599	31,015
Decan	0,08	0,81	0,73	0,16	398	293	0,570	0,2605	25,0	90,563	1,957	70,714
Dodecan	0,08	2,8	2,72	0,5	398	293	2,220	0,2605	25,0	337,442	2,528	275,412
Hexen	0,08	0,99	0,91	0,5	398	293	0,410	0,2605	25,0	112,894	2,053	50,864
Crotonaldehyd	0,08	0,68	0,6	0,2	398	293	0,400	0,2605	25,0	74,436	1,872	49,624
Butyraldehyd	0,08	0,37	0,29	0,08	398	293	0,210	0,2605	25,0	35,977	1,556	26,053
CrotylOH	0,08	0,51	0,43	0,16	398	293	0,270	0,2605	25,0	53,346	1,727	33,496
MeOH	0,08	0,23	0,15	0,05	348	293	0,100	0,2605	25,0	16,271	1,211	10,847
EtOH	0,08	0,42	0,34	0,1	348	293	0,240	0,2605	25,0	36,881	1,567	26,034
2 PrOH	0,08	0,62	0,54	0,17	348	293	0,370	0,2605	25,0	58,576	1,768	40,135
1BuOH	0,08	4,23	4,15	0,83	348	293	3,320	0,2605	25,0	450,168	2,653	360,134
1PeOH	0,08	5,3	5,22	1,21	348	293	4,010	0,2605	25,0	566,235	2,753	434,981
1HexOH	0,08	11,74	11,66	2,44	348	293	9,220	0,2605	25,0	1264,809	3,102	1000,132
1HepOH	0,08	18,7	18,62	3,9	348	293	14,720	0,2605	25,0	2019,789	3,305	1596,740
1OctOH	0,08	30,1	30,02	6,9	348	293	23,120	0,2605	25,0	3256,395	3,513	2507,923
Hexan	0,08	0,48	0,4	0,1	348	293	0,300	0,2605	25,0	43,390	1,637	32,542
Heptan	0,08	1,35	1,27	0,4	348	293	0,870	0,2605	25,0	137,762	2,139	94,373
Octan	0,08	4,33	4,25	1,49	348	293	2,760	0,2605	25,0	461,015	2,664	299,389
Decan	0,08	6,7	6,62	3,1	348	293	3,520	0,2605	25,0	718,099	2,856	381,829
Dodecan	0,08	9,8	9,72	3,9	348	293	5,820	0,2605	25,0	1054,369	3,023	631,320
Hexen	0,08	11,27	11,19	9,1	348	293	2,090	0,2605	25,0	1213,826	3,084	226,711
Crotonaldehyd	0,08	3,09	3,01	0,59	348	293	2,420	0,2605	25,0	326,507	2,514	262,508
Butyraldehyd	0,08	1,64	1,56	0,39	348	293	1,170	0,2605	25,0	169,220	2,228	126,915
CrotylOH	0,08	3,06	2,98	0,86	348	293	2,120	0,2605	25,0	323,253	2,510	229,965

Wessalith DAY Nummer A08718

Analyt	t ₀ [min]	t _{br} [min]	t _r [min]	t _a [min]	Ts [K]	Tm [K]	t _d [min]	m _a [g]	Fm [ml/min]	V _{r spez.} [ml/g]	log Vr	V _{D spez.} [ml/g]
	Totzeit	Retentionszeit	= t _{br} - t ₀		Säule	RT	= t _r - t _a	Massa Ads.	Fluß			
MeOH	0,1	0,43	0,33	0,15	523	293	0,180	0,3789	22,0	32,548	1,513	17,754
EtOH	0,1	0,67	0,57	0,22	523	293	0,350	0,3789	22,0	56,220	1,750	34,521
2 PrOH	0,1	0,71	0,61	0,31	523	293	0,300	0,3789	22,0	60,165	1,779	29,589
1BuOH	0,1	0,89	0,79	0,37	523	293	0,420	0,3789	22,0	77,919	1,892	41,425
1PeOH	0,1	0,94	0,84	0,52	523	293	0,320	0,3789	22,0	82,850	1,918	31,562
1HexOH	0,1	1,19	1,09	0,66	523	293	0,430	0,3789	22,0	107,508	2,031	42,411
1HepOH	0,1	2,2	2,1	1,67	523	293	0,430	0,3789	22,0	207,126	2,316	42,411
1OctOH	0,1	4,4	4,3	2,45	523	293	1,850	0,3789	22,0	424,114	2,627	182,468
Hexan	0,1	1,1	1	0,6	523	293	0,400	0,3789	22,0	98,631	1,994	39,453
Heptan	0,1	2,25	2,15	0,89	523	293	1,260	0,3789	22,0	212,057	2,326	124,275
Octan	0,1	4,25	4,15	1,26	523	293	2,890	0,3789	22,0	409,320	2,612	285,044
Decan	0,1	18,9	18,8	6,8	523	293	12,000	0,3789	22,0	1854,268	3,268	1183,575
Dodecan	0,1	>60	-	-	523	293	-	0,3789	22,0	-	-	-
Hexen	0,1	0,48	0,38	0,32	523	293	0,060	0,3789	22,0	37,480	1,574	5,918
Crotonaldehyd	0,1	0,67	0,57	0,37	523	293	0,200	0,3789	22,0	56,220	1,750	19,726
Butyraldehyd	0,1	0,41	0,31	0,3	523	293	0,010	0,3789	22,0	30,576	1,485	0,986
CrotylOH	0,1	0,81	0,71	0,62	523	293	0,090	0,3789	22,0	70,028	1,845	8,877
MeOH	0,1	0,8	0,7	0,5	473	293	0,200	0,3789	22,0	62,441	1,795	17,840
EtOH	0,1	1,3	1,2	0,7	473	293	0,500	0,3789	22,0	107,042	2,030	44,601
2 PrOH	0,1	2,31	2,21	1,2	473	293	1,010	0,3789	22,0	197,136	2,295	90,094
1BuOH	0,1	2,5	2,4	1,35	473	293	1,050	0,3789	22,0	214,085	2,331	93,662
1PeOH	0,1	4,1	4	2,08	473	293	1,920	0,3789	22,0	356,808	2,552	171,268
1HexOH	0,1	7,8	7,7	3,25	473	293	4,450	0,3789	22,0	686,855	2,837	396,948
1HepOH	0,1	13,3	13,2	5,23	473	293	7,970	0,3789	22,0	1177,465	3,071	710,939
1OctOH	0,1	15,8	15,7	7,18	473	293	8,520	0,3789	22,0	1400,470	3,146	760,000
Hexan	0,1	2,5	2,4	0,9	473	293	1,500	0,3789	22,0	214,085	2,331	133,803
Heptan	0,1	4,77	4,67	1,8	473	293	2,870	0,3789	22,0	416,573	2,620	256,009
Octan	0,1	10,8	10,7	4,9	473	293	5,800	0,3789	22,0	954,460	2,980	517,371
Decan	0,1	60,1	60	23,65	473	293	36,350	0,3789	22,0	5352,114	3,729	3242,489
Dodecan	0,1	>60	-	-	473	293	-	0,3789	22,0	-	-	-
Hexen	0,1	0,9	0,8	0,45	473	293	0,350	0,3789	22,0	71,362	1,853	31,221
Crotonaldehyd	0,1	1,3	1,2	0,65	473	293	0,550	0,3789	22,0	107,042	2,030	49,061
Butyraldehyd	0,1	1,1	1	0,59	473	293	0,410	0,3789	22,0	89,202	1,950	36,573
CrotylOH	0,1	1,5	1,4	0,72	473	293	0,680	0,3789	22,0	124,883	2,097	60,657

Carboxen 569 Nummer A06019

Analyt	t ₀ [min]	t _{br} [min]	t _r [min]	t _a [min]	Ts [K]	Tm [K]	t _d [min]	m _a [g]	Fm [ml/min]	V _{r spez.} [ml/g]	log Vr	V _{D spez.} [ml/g]
	Totzeit	Retentionszeit	= t _{br} - t ₀		Säule	RT	= t _r - t _a	Massa Ads.	Fluß			
MeOH	0,29	0,34	0,05	0,04	523	293	0,010	0,2524	27,0	9,086	0,958	1,817
EtOH	0,29	0,39	0,1	0,08	523	293	0,020	0,2524	27,0	18,172	1,259	3,634
2 PrOH	0,29	0,5	0,21	0,15	523	293	0,060	0,2524	27,0	38,160	1,582	10,903
1BuOH	0,29	1,2	0,91	0,59	523	293	0,320	0,2524	27,0	165,361	2,218	58,149
1PeOH	0,29	3,36	3,07	0,8	523	293	2,270	0,2524	27,0	557,865	2,747	412,493
1HexOH	0,29	10	9,71	2,4	523	293	7,310	0,2524	27,0	1764,453	3,247	1328,337
1HepOH	0,29	13,89	13,6	2,6	523	293	11,000	0,2524	27,0	2471,325	3,393	1998,866
1OctOH	0,29	22,49	22,2	3,6	523	293	18,600	0,2524	27,0	4034,075	3,606	3379,901
Hexan	0,29	6,36	6,07	1,5	523	293	4,570	0,2524	27,0	1103,011	3,043	830,438
Heptan	0,29	11,35	11,06	2,46	523	293	8,600	0,2524	27,0	2009,769	3,303	1562,750
Octan	0,29	16,1	15,81	3,1	523	293	12,710	0,2524	27,0	2872,915	3,458	2309,599
Decan	0,29	19,3	19,01	3,09	523	293	15,920	0,2524	27,0	3454,404	3,538	2892,904
Dodecan	0,29	25,85	25,56	9,8	523	293	15,760	0,2524	27,0	4644,638	3,667	2863,830
Hexen	0,29	3,9	3,61	1,05	523	293	2,560	0,2524	27,0	655,991	2,817	465,191
Crotonaldehyd	0,29	1,38	1,09	0,6	523	293	0,490	0,2524	27,0	198,069	2,297	89,040
Butyraldehyd	0,29	1,43	1,14	0,65	523	293	0,490	0,2524	27,0	207,155	2,316	89,040
CrotylOH	0,29	5,97	5,68	2,78	523	293	2,900	0,2524	27,0	1032,142	3,014	526,974
MeOH	0,29	0,43	0,14	0,1	473	293	0,040	0,2524	27,0	23,008	1,362	6,574
EtOH	0,29	0,45	0,16	0,1	473	293	0,060	0,2524	27,0	26,295	1,420	9,861
2 PrOH	0,29	0,65	0,36	0,14	473	293	0,220	0,2524	27,0	59,163	1,772	36,155
1BuOH	0,29	1,65	1,36	0,54	473	293	0,820	0,2524	27,0	223,506	2,349	134,761
1PeOH	0,29	5,07	4,78	0,89	473	293	3,890	0,2524	27,0	785,558	2,895	639,293
1HexOH	0,29	18,1	17,81	3,5	473	293	14,310	0,2524	27,0	2926,944	3,466	2351,744
1HepOH	0,29	35,1	34,81	4,1	473	293	30,710	0,2524	27,0	5720,770	3,757	5046,965
1OctOH	0,29	>60	-	-	473	293	-	0,2524	27,0	-	-	-
Hexan	0,29	12,1	11,81	2,1	473	293	9,710	0,2524	27,0	1940,887	3,288	1595,768
Heptan	0,29	29,8	29,51	4,65	473	293	24,860	0,2524	27,0	4849,753	3,686	4085,560
Octan	0,29	58,3	58,01	31,5	473	293	26,510	0,2524	27,0	9533,520	3,979	4356,725
Decan	0,29	>60	-	-	473	293	-	0,2524	27,0	-	-	-
Dodecan	0,29	>60	-	-	473	293	-	0,2524	27,0	-	-	-
Hexen	0,29	21,3	21,01	8,7	473	293	12,310	0,2524	27,0	3452,840	3,538	2023,059
Crotonaldehyd	0,29	1,51	1,22	0,6	473	293	0,620	0,2524	27,0	200,498	2,302	101,892
Butyraldehyd	0,29	1,62	1,33	0,58	473	293	0,750	0,2524	27,0	218,576	2,340	123,257
CrotylOH	0,29	22,76	22,47	9,2	473	293	13,270	0,2524	27,0	3692,781	3,567	2180,828
MeOH	0,29	0,64	0,35	0,35	398	293	0,000	0,2524	27,0	48,399	1,685	0,000
EtOH	0,29	0,66	0,37	0,35	398	293	0,020	0,2524	27,0	51,165	1,709	2,766
2 PrOH	0,29	0,9	0,61	0,48	398	293	0,130	0,2524	27,0	84,353	1,926	17,977
1BuOH	0,29	8,2	7,91	1,8	398	293	6,110	0,2524	27,0	1093,828	3,039	844,916
1PeOH	0,29	21,79	21,5	2,3	398	293	19,200	0,2524	27,0	2973,109	3,473	2655,055
1HexOH	0,29	36,4	36,11	3,9	398	293	32,210	0,2524	27,0	4993,440	3,698	4454,132
1HepOH	0,29	>60	-	-	398	293	-	0,2524	27,0	-	-	-
1OctOH	0,29	>60	-	-	398	293	-	0,2524	27,0	-	-	-
Hexan	0,29	49,3	49,01	13,5	398	293	35,510	0,2524	27,0	6777,306	3,831	4910,470
Heptan	0,29	>60	-	-	398	293	-	0,2524	27,0	-	-	-
Octan	0,29	>60	-	-	398	293	-	0,2524	27,0	-	-	-
Decan	0,29	>60	-	-	398	293	-	0,2524	27,0	-	-	-
Dodecan	0,29	>60	-	-	398	293	-	0,2524	27,0	-	-	-
Hexen	0,29	>60	-	-	398	293	-	0,2524	27,0	-	-	-
Crotonaldehyd	0,29	4,9	4,61	0,9	398	293	3,710	0,2524	27,0	637,490	2,804	513,034
Butyraldehyd	0,29	5,3	5,01	1,1	398	293	3,910	0,2524	27,0	692,804	2,841	540,691
CrotylOH	0,29	>60	-	-	398	293	-	0,2524	27,0	-	-	-

LiChrolut EN Nummer A08932

Analyt	t ₀ [min]	t _{br} [min]	t _r [min]	t _a [min]	Ts [K]	Tm [K]	t _d [min]	m _a [g]	Fm [ml/min]	V _r spez. [ml/g]	log Vr	V _D spez. [ml/g]
	Totzeit	Retentionszeit	= t _{br} - t ₀		Säule	RT	= t _r - t _a	Massa Ads.	Fluß			
MeOH	0,25	m Totvlolumer	-	-	523	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
EtOH	0,25	m Totvlolumer	-	-	523	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
2 PrOH	0,25	m Totvlolumer	-	-	523	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
1BuOH	0,25	m Totvlolumer	-	-	523	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
1PeOH	0,25	m Totvlolumer	-	-	523	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
1HexOH	0,25	-	-	-	523	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
1HepOH	0,25	-	-	-	523	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
1OctOH	0,25	-	-	-	523	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
Hexan	0,25	1,05	0,8	0,67	523	293	0,130	0,2799	24,0	116,524	2,066	18,935
Heptan	0,25	2,02	1,77	1,12	523	293	0,650	0,2799	24,0	257,809	2,411	94,676
Octan	0,25	3,9	3,65	2,15	523	293	1,500	0,2799	24,0	531,640	2,726	218,482
Decan	0,25	15,5	15,25	9,51	523	293	5,740	0,2799	24,0	2221,236	3,347	836,059
Dodecan	0,25	> 60	-	-	523	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
Hexen	0,25	0,9	0,65	0,3	523	293	0,350	0,2799	24,0	94,676	1,976	50,979
Crotonaldehyd	0,25	0,9	0,65	0,3	523	293	0,350	0,2799	24,0	94,676	1,976	50,979
Butyraldehyd	0,25	0,67	0,42	0,15	523	293	0,270	0,2799	24,0	61,175	1,787	39,327
CrotylOH	0,25	0,82	0,57	0,52	523	293	0,050	0,2799	24,0	83,023	1,919	7,283
MeOH	0,25	m Totvlolumer	-	-	473	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
EtOH	0,25	m Totvlolumer	-	-	473	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
2 PrOH	0,25	m Totvlolumer	-	-	473	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
1BuOH	0,25	0,9	0,65	0,5	473	293	0,150	0,2799	24,0	85,624	1,933	19,759
1PeOH	0,25	1,8	1,55	1,19	473	293	0,360	0,2799	24,0	204,181	2,310	47,423
1HexOH	0,25	8,8	8,55	2,65	473	293	5,900	0,2799	24,0	1126,291	3,052	777,206
1HepOH	0,25	16,86	16,61	5,59	473	293	11,020	0,2799	24,0	2188,034	3,340	1451,664
1OctOH	0,25	32,8	32,55	11,14	473	293	21,410	0,2799	24,0	4287,808	3,632	2820,337
Hexan	0,25	2,53	2,28	1,46	473	293	0,820	0,2799	24,0	300,344	2,478	108,019
Heptan	0,25	6,22	5,97	3,77	473	293	2,200	0,2799	24,0	786,428	2,896	289,806
Octan	0,25	14,04	13,79	9,1	473	293	4,690	0,2799	24,0	1816,555	3,259	617,813
Decan	0,25	> 60	-	-	473	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
Dodecan	0,25	> 60	-	-	473	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
Hexen	0,25	2,29	2,04	1,37	473	293	0,670	0,2799	24,0	268,729	2,429	88,259
Crotonaldehyd	0,25	1,99	1,74	1,24	473	293	0,500	0,2799	24,0	229,210	2,360	65,865
Butyraldehyd	0,25	1,58	1,33	0,89	473	293	0,440	0,2799	24,0	175,201	2,244	57,961
CrotylOH	0,25	2,1	1,85	1,2	473	293	0,650	0,2799	24,0	243,700	2,387	85,624
MeOH	0,25	0,31	0,06	0,05	448	293	0,010	0,2799	24,0	7,486	0,874	1,248
EtOH	0,25	0,59	0,34	0,31	448	293	0,030	0,2799	24,0	42,421	1,628	3,743
2 PrOH	0,25	1,14	0,89	0,51	448	293	0,380	0,2799	24,0	111,043	2,045	47,412
1BuOH	0,25	4,28	4,03	2,39	448	293	1,640	0,2799	24,0	502,813	2,701	204,619
1PeOH	0,25	10,83	10,58	6,8	448	293	3,780	0,2799	24,0	1320,039	3,121	471,621
1HexOH	0,25	28,1	27,85	19,6	448	293	8,250	0,2799	24,0	3474,773	3,541	1029,331
1HepOH	0,25	>60	-	-	448	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
1OctOH	0,25	>60	-	-	448	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
Hexan	0,25	4,19	3,94	2,46	448	293	1,480	0,2799	24,0	491,584	2,692	184,656
Heptan	0,25	13,5	13,25	7,9	448	293	5,350	0,2799	24,0	1653,168	3,218	667,506
Octan	0,25	31,5	31,25	22,5	448	293	8,750	0,2799	24,0	3898,982	3,591	1091,715
Decan	0,25	> 60	-	-	448	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
Dodecan	0,25	> 60	-	-	448	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
Hexen	0,25	3,9	3,65	1,6	448	293	2,050	0,2799	24,0	455,401	2,658	255,773
Crotonaldehyd	0,25	4,17	3,92	1,71	448	293	2,210	0,2799	24,0	489,088	2,689	275,736
Butyraldehyd	0,25	3,27	3,02	1,34	448	293	1,680	0,2799	24,0	376,798	2,576	209,609
CrotylOH	0,25	4,55	4,3	1,86	448	293	2,440	0,2799	24	536,500	2,730	304,433
MeOH	0,25	0,61	0,36	0,15	398	293	0,210	0,2799	24,0	39,903	1,601	23,277
EtOH	0,25	1,92	1,67	1,27	398	293	0,400	0,2799	24,0	185,107	2,267	44,337
2 PrOH	0,25	4,04	3,79	3,1	398	293	0,690	0,2799	24,0	420,093	2,623	76,481
1BuOH	0,25	18,73	18,48	9,1	398	293	9,380	0,2799	24,0	2048,369	3,311	1039,703
1PeOH	0,25	55,3	55,05	35,8	398	293	19,250	0,2799	24,0	6101,879	3,785	2133,718
1HexOH	0,25	> 60	-	-	398	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
1HepOH	0,25	> 60	-	-	398	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
1OctOH	0,25	> 60	-	-	398	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
Hexan	0,25	10,5	10,25	6,3	398	293	3,950	0,2799	24,0	1136,136	3,055	437,828
Heptan	0,25	28,4	28,15	13,5	398	293	14,650	0,2799	24,0	3120,216	3,494	1623,843
Octan	0,25	> 60	-	-	398	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
Decan	0,25	> 60	-	-	398	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
Dodecan	0,25	> 60	-	-	398	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
MeOH	0,25	2,1	1,85	1,3	348	293	0,550	0,2799	24,0	179,297	2,254	53,305
EtOH	0,25	9,32	9,07	5,84	348	293	3,230	0,2799	24,0	879,042	2,944	313,044
2 PrOH	0,25	29,44	29,19	19,9	348	293	9,290	0,2799	24,0	2829,024	3,452	900,364
1BuOH	0,25	33,9	33,65	22,8	348	293	10,850	0,2799	24,0	3261,276	3,513	1051,556
1PeOH	0,25	> 60	-	-	348	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
1HexOH	0,25	> 60	-	-	348	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
1HepOH	0,25	> 60	-	-	348	293	-	0,2799	24,0	-	-	-
1OctOH	0,25	> 60	-	-	348	293	-	0,2799	24,0	-	-	-

Anhang 7: Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1.1:	KOMBINATION DER SYNTHESKONZEPTE ZUR HERSTELLUNG PORÖSER KIESELGELE IM NANO- UND MIKROMETERBEREICH	5
ABBILDUNG 3.1:	ÜBERBLICK ÜBER SOL-GEL PROZESSE ²⁸	10
ABBILDUNG 3.2:	EINFLUß DER WASSER UND AMMONIAKKONZENTRATION AUF DIE PARTIKELGRÖßE ¹⁵	11
ABBILDUNG 3.3:	HYDROLYSE UND KONDENSATION VON TETRAALKOXYSILANEN.....	11
ABBILDUNG 3.4:	EINFLUß DES PH-WERTS AUF DIE MORPHOLOGIE DES KIESELGELS ³³	12
ABBILDUNG 3.5:	BILDUNGSMECHANISMEN VON UNPORÖSEN SPHÄRISCHEN KIESELGELTEILCHEN	12
ABBILDUNG 3.6:	DARSTELLUNG PORÖSER KIESELGELPARTIKEL NACH KAISER ¹⁶	13
ABBILDUNG 3.7:	PORENSTRUKTUR VON A) MCM-50, B) MCM-41, C) MCM-48 ²⁰	15
ABBILDUNG 3.8:	PHASENDIAGRAMM VON N-HEXADECYLTRIMETHYLAMMONIUMBROMID IN WASSER ⁵⁵	15
ABBILDUNG 3.9:	BILDUNGSMECHANISMUS FÜR MCM-41 NACH BECK ET AL. ²	16
ABBILDUNG 3.10:	BILDUNGSMECHANISMUS FÜR MCM-41 NACH MONNIER ET AL. ²¹	17
ABBILDUNG 3.11:	MÖGLICHE MICELLENSTRUKTUREN DES TEMPLATS FÜR DIE MCM-48 BILDUNG ⁵⁸	18
ABBILDUNG 3.12:	BILDUNGSMECHANISMUS FÜR HMS MATERIALIEN NACH PINNAVAIA ⁴⁷	19
ABBILDUNG 3.13:	SYNTHESESCHHEMA VON TEMPLIN ET AL. ²⁶	21
ABBILDUNG 3.14:	FLÜSSIGKRISTALLINE PHASEN VON TRIBLOCOPOLYMEREN ⁷³	22
ABBILDUNG 3.15:	MÖGLICHE KOMBINATIONEN ANORGANISCHER/ORGANISCHER HYBRIDE	24
ABBILDUNG 4.1.1:	STRUKTURFORMELN DER VERWENDETEN KATIONISCHEN TEMPLATE	27
	A) N-HEXADECYL-TRIMETHYL-AMMONIUM-HALOGENID	27
	B) N-HEXADECYL-PYRIDINIUM-HALOGENID	27
	C) N-HEXADECYL-TRIBUTYL-PHOSPHONIUM-HALOGENID	27
ABBILDUNG 4.1.2:	STICKSTOFFISOTHERME EINER MIT N-HEXADECYL-TRIBUTYL-PHOSPHONIUM BROMID ALS TEMPLAT HERGESTELLTEN PROBE (KS268).....	29
ABBILDUNG 4.1.3:	EINFLUß DES ETHANOL/WASSER VERHÄLTNISSSES AUF DIE POROSITÄTSEIGENSCHAFTEN ANSATZ: AMMONIAK = 12 ML; C ₁₆ PO ₄ BR = 3,5 G; TES 28 = 4 ML.....	29
ABBILDUNG 4.1.4:	EINFLUß DER KATALYSATORMENGE AUF DIE POROSITÄTSEIGENSCHAFTEN ANSATZ: ETHANOL/WASSER = 0,5 ML:ML; C ₁₆ PO ₄ BR = 3,5 G; TES 28 = 4 ML	30
ABBILDUNG 4.1.5:	EINFLUß DER MENGE AN TEMPLAT AUF DIE POROSITÄTSEIGENSCHAFTEN ANSATZ: ETHANOL/WASSER = 0,5 ML:ML; AMMONIAK = 12 ML; TES 28 = 4 ML.....	30
ABBILDUNG 4.1.6:	VERGLEICH DER RÖNTGENDIFFRAKTOGRAMME VON MCM-48 PROBEN BEI VERWENDUNG VERSCHIEDENER TEMPLATE (KS099, KS268)	31
ABBILDUNG 4.1.7:	VERGLEICH DER MORPHOLOGIE EINER MIT N-HEXADECYL-TRIMETHYL-AMMONIUM-BROMID (LINKS) UND N-HEXADECYL-TRIBUTYL-PHOSPHONIUM-BROMID (RECHTS) HERGESTELLTEN MCM-48 PROBE	31
ABBILDUNG 4.1.8:	STICKSTOFFISOTHERME FÜR DIE MIKROPORENANALYSE VON MCM-48	33
ABBILDUNG 4.1.9:	THERMOPOROMETRIE KURVEN EINER MCM-48 PROBE (KS 159)	35
ABBILDUNG 4.1.10:	STRUKTURFORMEL VON SDS	36
ABBILDUNG 4.1.11:	STICKSTOFFISOTHERME EINER MIT SDS ALS TEMPLAT HERGESTELLTEN PROBE (KS226)	36
ABBILDUNG 4.1.12:	REM-BILD EINER MIT SDS ALS TEMPLAT HERGESTELLTEN PROBE (KS 226)	37
ABBILDUNG 4.1.13:	STICKSTOFFISOTHERMEN EINER MIT CTAB/SDS ALS TEMPLAT HERGESTELLTEN PROBE	38
ABBILDUNG 4.1.14:	REM-BILD EINER MIT 1 G SDS LINKS UND 3 G SDS ALS TEMPLAT HERGESTELLTEN PROBE (KS234, KS361)	39
ABBILDUNG 4.1.15:	STRUKTURFORMEL VON TEGOAMID S18.....	39
ABBILDUNG 4.1.16:	EINFLUß DES ETHANOL/WASSER VERHÄLTNISSSE AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: NH ₃ = 3 ML, TEGOAMID S18 = 0,5 G, TES 28 = 2 ML	40
ABBILDUNG 4.1.17:	EINFLUß DES 2-PROPANOL/WASSER VERHÄLTNISSSE AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: NH ₃ = 3 ML, TEGOAMID S18 = 0,5 G, TES 28 = 2 ML	41
ABBILDUNG 4.1.18:	RÖNTGENDIFFRAKTOGRAMM EINER MIT TEGOAMID S 18 ALS TEMPLAT HERGESTELLTEN KIESELGEL PROBE (CH 7)	42

ABBILDUNG 4.1.19A:	REM-AUFNAHMEN (CH 6, CH 11), PARTIKELGRÖÙE CA. 180 NM.....	42
ABBILDUNG 4.1.19B:	REM-AUFNAHMEN (CH 7), PARTIKELGRÖÙE CA. 180 NM.....	43
ABBILDUNG 4.1.20:	EINFLUÙ DER TEGOAMID S18 MENGE AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: NH ₃ = 3 ML, METHANOL/WASSER = 3, TES 28 = 2 ML.....	43
ABBILDUNG 4.1.21:	STICKSTOFFISOTHERME UND PORENVERTEILUNG BERECHNET AUS DEM ADSORPTIONS- (RECHTS) BZW. DESORPTIONSAST (LINKS); (CH 37 MIT 0,25 G TEGOAMID S18 HERGESTELLT)	44
ABBILDUNG 4.1.22:	RÖNTGENDIFFRAKTOGRAMM EINER MIT TEGOAMID S18 ALS TEMPLAT HERGESTELLTEN PROBE MIT BIMODALER PORENVERTEILUNG (CH 37)	45
ABBILDUNG 4.1.23:	EINFLUÙ DER TEGOAMID S18 MENGE AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: NH ₃ = 12 ML; ETHANOL/WASSER = 0,5; TES 28 = 4 ML	45
ABBILDUNG 4.1.24:	STICKSTOFFISOTHERME UND PORENVERTEILUNG EINES VERSUCHS EIN KIESELGEL MIT KUBISCHER STRUKTUR UND TEGOAMID S18 ALS TEMPLAT HERZUSTELLEN (CH 52)	46
ABBILDUNG 4.1.25:	VERMUTLICHE STRUKTURFORMELN VON ALP 400 DER FIRMA TH. GOLDSCHMIDT AG, ESSEN.....	46
ABBILDUNG 4.1.26:	EINFLUÙ DER ALP 400 MENGE AUF DIE POROSITÄTSEIGENSCHAFTEN ANSATZ: 2-PROPANOL/WASSER = 0,4; AMMONIAK = 5 ML; TES 28 = 4 ML.....	47
ABBILDUNG 4.1.27:	EINFLUÙ DES ALKOHOL/WASSER VERHÄLTNISSSES AUF DIE POROSITÄTSEIGENSCHAFTEN ANSATZ: ALP 400 = 2 ML; AMMONIAK = 5 ML; TES 28 = 4 ML	47
ABBILDUNG 4.1.28:	EINFLUÙ DER TES 28 MENGE AUF DIE POROSITÄTSEIGENSCHAFTEN ANSATZ: 2-PROPANOL/WASSER = 0,4; AMMONIAK = 5 ML; ALP 400 = 2 ML.....	48
ABBILDUNG 4.1.29:	EINFLUÙ DER AMMONIAKMENGE AUF DIE POROSITÄTSEIGENSCHAFTEN ANSATZ: 2-PROPANOL/WASSER = 0,4; TES 28 = 4 ML, ALP 400 = 2 ML.....	48
ABBILDUNG 4.1.30:	RÖNTGENDIFFRAKTOGRAMM EINER MIT ALP ALS TEMPLAT HERGESTELLTEN PROBE	49
ABBILDUNG 4.1.31:	REM-AUFNAHMEN MIT ALP 400 HERGESTELLTEN PROBEN (FN-D3, C3), PARTIKELGRÖÙE 400 NM	49
ABBILDUNG 4.1.32A:	STICKSTOFFISOTHERME UND DIFFERENTIELLE PORENVERTEILUNG VON KIESELGELEN, HERGESTELLT MIT ALP 600 ALS TEMPLAT (DG 47)	50
ABBILDUNG 4.1.32B:	STICKSTOFFISOTHERME UND DIFFERENTIELLE PORENVERTEILUNG VONKIESELGELEN, HERGESTELLT MIT ALP 600 ALS TEMPLAT (DG 5A).....	51
ABBILDUNG 4.1.33:	REM-AUFNAHME EINER MIT ALP 600 HERGESTELLTEN PROBE (DG 30), PARTIKELGRÖÙE 400 NM	51
ABBILDUNG 4.1.34:	EINFÜHRUNG VON ENDSTÄNDIGEN AMINOGRUPPEN IN ALP 400	52
ABBILDUNG 4.1.35:	¹ H-NMR SPEKTREN DES EDUKTS (LINKS) UND DES PRODUKTS (RECHTS)	52
ABBILDUNG 4.1.36:	REM-AUFNAHMEN VON KIESELGELPROBEN HERGESTELLT MIT MARLOPHEN ALS TEMPLAT , PARTIKELGRÖÙE 0,1 – 10 µM.....	53
ABBILDUNG 4.2.1:	STRUKTURFORMEL VON POLY (DIALLYL-DIMETHYL-AMMONIUM-CHLORID)	56
ABBILDUNG 4.2.2:	EINFLUÙ DES 2-PROPANOL/WASSER VERHÄLTNISSSES AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: NH ₃ = 5 ML, TES 28 = 4 ML, TEMPLAT = 2 ML, H ₂ O = 50 ML.....	56
ABBILDUNG 4.2.3:	EINFLUÙ DES T-BUTANOL/WASSER VERHÄLTNISSSES AUF DIE POROSITÄTS-PARAMETER	57
	ANSATZ: NH ₃ = 5 ML, TES 28 = 4 ML, TEMPLAT = 2 ML.....	57
ABBILDUNG 4.2.4:	EINFLUÙ DES TEMPLATMENGE AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: NH ₃ = 5 ML, TES 28 = 4 ML, T-BUOH/H ₂ O = 0,5.....	58
ABBILDUNG 4.2.5:	EINFLUÙ DER TES 28 MENGE AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: NH ₃ = 5 ML, TEMPLAT = 2 ML, T-BUOH/H ₂ O= 0,5	58
ABBILDUNG 4.2.6:	EINFLUÙ DER KATALYSATORMENGE AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: TES 28 = 4 ML, TEMPLAT = 2 ML, T-BUOH/H ₂ O= 0,5	59
ABBILDUNG 4.2.7B:	REM-AUFNAHMEN VERSCHIEDENER MIT POLY (DIALLYL-DIMETHYLAMMONIUM- CHLORID) ALS TEMPLAT HERGESTELLTEN PROBEN (KS 318, KS 384,KS 380, KS 385)	60
ABBILDUNG 4.2.8:	REM-AUFNAHMEN EINER BEI 8°C HERGESTELLTEN PROBE (KS 303)	60
ABBILDUNG 4.2.9:	STRUKTURFORMELN NEUTRALER POLYMERER TEMPLATE A) TERGITOL; B) TRITON; C) POLYETHYLENGLYCOL.....	61

ABBILDUNG 4.2.10:	STICKSTOFFISOTHERME UND DIFFERENTIELLE PORENVERTEILUNG EINER MIT TRITON ALS TEMPLAT HERGESTELLTEN PROBE (KS215).....	61
ABBILDUNG 4.2.11:	RASTERELEKTONENMIKROSKOPIKAUFNAHME EINER MIT TERGITOL HERGESTELLTEN PROBE (KS216)	62
ABBILDUNG 4.2.12:	STICKSTOFFSORPTIONSISOTHERME EINER MIT PEG (MW = 50.000 G/MOL) ALS TEMPLAT HERGESTELLTEN PROBE (KS204)	62
ABBILDUNG 4.2.13:	EINFLUß DES ISOPROPANOL/WASSER VERHÄLTNISSSES AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: TES 28 = 2 ML, TEMPLAT (SR 28) = 0,5 G, NH ₃ = 1 ML.....	65
ABBILDUNG 4.2.14:	EINFLUß DES ISOPROPANOL /WASSER VERHÄLTNISSSES AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: TES 28 = 2 ML, TEMPLAT (SR 28) = 0,5 G, NH ₃ = 3 ML	65
ABBILDUNG 4.2.15:	REM-AUFNAHMEN VON PARTIKELN HERGESTELLT BEI UNTERSCHIEDLICHEN ALKOHOL/WASSER VERHÄLTNISSSEN (KS261, KS302, SR 7-14, KS 415)	66
ABBILDUNG 4.2.16:	EINFLUß DES ISOPROPANOL/WASSER VERHÄLTNISSSES AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: TES 28 = 2 ML, TEMPLAT (SR 29) = 0,5 G, NH ₃ = 1 ML	67
ABBILDUNG 4.2.17:	EINFLUß DES ISOPROPANOL/WASSER VERHÄLTNISSSES AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: TES 28 = 2 ML, TEMPLAT (SR 29) = 0,5 G, NH ₃ = 3 ML	67
ABBILDUNG 4.2.18:	EINFLUß DER KETTENLÄNGE DES ALKOHOLS AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: TES 28 = 2 ML, TEMPLAT (SR 22)= 0,5 G, ROH/H ₂ O= 0,67, NH ₃ = 3 ML	68
ABBILDUNG 4.2.19:	EINFLUß DER KETTENLÄNGE DES ALKOHOLS AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: TPS = 2 ML, TEMPLAT (SR 22) = 0,5 G, ROH/H ₂ O= 0,67, NH ₃ = 3 ML	69
ABBILDUNG 4.2.20:	REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT (AUF TRETEN BIS ZUR OPALESZENZ) UND TEILCHENGRÖßE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KATALYSATORMENGE	70
ABBILDUNG 4.2.21:	REM-AUFNAHMEN VON KIESELGELPARTIKELN, HERGESTELLT MIT UNTERSCHIEDLICHEN AMMONIAKMENGEN (SR 7-11, KS 428)	70
ABBILDUNG 4.2.22:	EINFLUß DER AMMONIAKMENGE AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: TES 28 = 2 ML, TEMPLAT (SR 39) = 0,5 G, I-PROH/H ₂ O= 1,24	71
ABBILDUNG 4.2.23:	EINFLUß DER AMMONIAKMENGE AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: TES 28 = 2 ML, TEMPLAT (SR 7) = 0,5 G, I-PROH/H ₂ O= 0,67	71
ABBILDUNG 4.2.24:	REM-AUFNAHMEN (SR 7-14), PARTIKELGRÖßE 200 NM.....	72
ABBILDUNG 4.2.25:	EINFLUß DES MOLEKULARGEWICHTS (M _N) DES TEMPLATS AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: TES 28 = 2 ML, TEMPLAT = 0,5 G, I-PROH/H ₂ O= 0,67, NH ₃ = 3 ML.....	72
ABBILDUNG 4.2.26:	EINFLUß DES MOLEKULARGEWICHTS (M _N) DES TEMPLATS AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: TES 28 = 2 ML, I-PROH/H ₂ O= 0,67, NH ₃ = 3 ML, MOLARES VERHÄLTNIS	73
ABBILDUNG 4.2.27:	ABHÄNGIGKEIT DES MITTLEREN PORENDURCHMESSERS VOM I-PROH/H ₂ O VERHÄLTNIS BEI VERSCHIEDENEN MOLEKULARGEWICHTEN DES TEMPLATS.....	73
ABBILDUNG 4.2.28:	REM-AUFNAHMEN EINES KIESELGELS HERGESTELLT MIT EINEM POLYMEREN TEMPLAT VON M _N = 15.000 G/MOL (SR 8-1)	74
ABBILDUNG 4.2.29:	EINFLUß DER TEMPLATMENGE (SR 40, M _N = 5160 G/MOL) AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: TES 28 = 2 ML, I-PROH/H ₂ O= 0,67, NH ₃ = 1 ML	75
ABBILDUNG 4.2.30:	EINFLUß DER TEMPLATMENGE (SR 40, M _N = 5160 G/MOL) AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: TES 28 = 2 ML, I-PROH/H ₂ O= 0,67, NH ₃ = 3 ML	75
ABBILDUNG 4.2.31:	EINFLUß DER TEMPLATMENGE (SR 22, M _N = 3800 G/MOL) AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: TES 28 = 2 ML, I-PROH/H ₂ O= 0,67, NH ₃ = 3 ML	76
ABBILDUNG 4.2.32:	REM-AUFNAHMEN VON KIESELGELEN, HERGESTELLT MIT UNTERSCHIEDLICHEN MENGEN AN TEMPLAT, PARTIKELGRÖßE 200 NM	76
ABBILDUNG 4.2.33:	EINFLUß DER TES 28 MENGE AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: TEMPLAT (SR 28) = 0,5 G, I-PROH/H ₂ O= 0,67, NH ₃ = 1 ML.....	77
ABBILDUNG 4.2.34:	EINFLUß DER TES 28 MENGE AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: TEMPLAT (SR 28) = 0,5 G, I-PROH/H ₂ O= 0,67, NH ₃ = 3 ML.....	77
ABBILDUNG 4.2.35:	EINFLUß DER TPS-MENGE AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: TEMPLAT (SR 29) = 0,5 G, I-PROH/H ₂ O= 0,67, NH ₃ = 3 ML.....	78

ABBILDUNG 4.2.36:	EINFLUß DER TPS MENGE AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: TEMPLAT (SR 28) = 0,5 G, I-PROH/H ₂ O= 0,67, NH ₃ = 3 ML.....	78
ABBILDUNG 4.2.37:	VERGLEICH DER PARTIKELGRÖßE HERGESTELLT MIT TPS LINKS UND TES 28 RECHTS ALS EDUKT UNTER GLEICHEN BEDINGUNGEN	79
ABBILDUNG 4.2.38:	EINFLUß DER REAKTIONSTEMPERATUR AUF DIE POROSITÄTSPARAMETER ANSATZ: TES 28 = 2 ML, TEMPLAT (SR 22) = 0,5 G, I-PROH/H ₂ O= 0,67, NH ₃ = 3 ML.....	80
ABBILDUNG 4.2.39:	STICKSTOFFSORPTIONSISOTHERME EINES NANOSPHERE MATERIALS (KS 498).....	81
ABBILDUNG 4.2.40:	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES AUFBAUS EINES NANOSPHERE PARTIKELS.....	82
ABBILDUNG 4.2.41:	RÖNTGENDIFFRAKTOGRAMM EINER NANOSPHERE PROBE (SR 29-12)	82
ABBILDUNG 4.2.42:	REM-AUFNAHMEN EINER PORÖSEN MEMBRAN (SR 3-4).....	83
ABBILDUNG 4.2.43:	SiO ₂ / -AL ₂ O ₃ AUF EDELSTAHL	84
ABBILDUNG 4.2.44:	SiO ₂ / -AL ₂ O ₃ AUF EDELSTAHL	84
ABBILDUNG 4.2.45:	SiO ₂ /ZrO ₂ AUF EDELSTAHL.....	84
ABBILDUNG 4.3.1A:	TGA/DTA KURVE DES POLYMERS (SR 29, M _N = 5400 G/MOL)	87
ABBILDUNG 4.3.1B:	TGA/DTA KURVE EINER NANOSPHERES PROBE, DIE MIT DEM TEMPLAT SR 29 HERGESTELLT WURDE (SR 29-6).....	88
ABBILDUNG 4.3.2:	TG/DTA-MS KURVE EINER UNKALZINIERTEN NANOSPHERES PROBE (KS 482)	88
ABBILDUNG 4.3.3:	¹ H (LINKS), ¹³ C (RECHTS) NMR SPEKTREN DES REINEN POLYMERS (SR 11)	89
ABBILDUNG 4.3.4:	¹ H (LINKS), ¹³ C (RECHTS) NMR SPEKTREN EINER UNKALZINIERTEN NANOSPHERE PROBE (SR 6-11), DIE NOCH POLYMER ENTHÄLT	89
ABBILDUNG 4.3.5:	²⁹ Si FESTKÖRPER NMR-SPEKTREN EINER UNKALZINIERTEN NANOSPHERE PROBE (A) UND EINER KALZINIERTEN PROBE (B)	90
ABBILDUNG 4.3.6:	DSC DATEN VON REINEM POLYMER UND EINGEBAUTEM POLYMER (UNKALZINIERT PROBEN).....	91
ABBILDUNG 4.3.7:	TEM-AUFNAHMEN VON NANOSPHERES (KS 516, VERGRÖßERUNGEN VON LINKS OBEN NACH RECHTS UNTEN: 845000 X, 1117800 X, 750000 X, 110000 X; PORENGRÖßE 10 NM)	93
ABBILDUNG 4.3.8:	HREM AUFNAHMEN VON NANOSPHERES (SR 8-7) (PORENGRÖßE STICKSTOFFSORPTION P _D = 34NM, HREM P _D = 30 NM).....	94
ABBILDUNG 4.3.9:	HREM AUFNAHMEN VON NANOSPHERES (SR 8-1).....	94
ABBILDUNG 4.3.10:	E-SEM AUFNAHMEN VON NANOSPHERES (VERGRÖßERUNG 40.000 X, CU6).....	95
ABBILDUNG 4.4.1:	STICKSTOFFISOTHERMEN EINER MCM-48 PROBE, KALZINIERT BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN (KS 137).....	98
ABBILDUNG 4.4.2:	STICKSTOFFISOTHERMEN EINER NANOSPHERE PROBE KALZINIERT, BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN (KS 498).....	98
ABBILDUNG 4.4.3:	RÖNTGENDIFFRAKTOGRAMME EINER MCM-48 PROBE, KALZINIERT BEI UNTERSCHIEDLICHEN TEMPERATUREN (KS 137).....	99
ABBILDUNG 4.4.4:	STICKSTOFFISOTHERMEN VOR UND NACH DER BEHANDLUNG (MCM-48, KS 159)	100
ABBILDUNG 4.4.5:	STICKSTOFFISOTHERMEN VOR UND NACH DER BEHANDLUNG (NANOSPHERES, KS 498)	100
ABBILDUNG 4.4.6:	WASSERDAMPFISOTHERMEN VON MCM-48, HYDROTHERMA HERGESTELLT (LINKS, KS 010), BEI RAUMTEMPERATUR HERGESTELLT (RECHTS, KS 099) (KREISE = 1. MESSUNG, KAROS = 2. MESSUNG, ADSORPTION = OFFENE SYMBOLE, DESORPTION = GESCHLOSSENE SYMBOLE).....	101
ABBILDUNG 4.4.7:	STICKSTOFFISOTHERMEN VON MCM-48, HYDROTHERMAL HERGESTELLT (LINKS, KS 10), BEI RAUMTEMPERATUR HERGESTELLT (RECHTS, KS 99); VOR (KREISE) UND NACH (KAROS) MESSEN DER WASSERDAMPFISOTHERMEN.....	102
ABBILDUNG 4.5.1:	OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNGEN UND DEREN POLARITÄT	105
ABBILDUNG 4.5.2:	SCHEMA DER MODIFIZIERUNGSREAKTION	106
ABBILDUNG 4.5.3:	XRD-SPEKTREN VERSCHIEDEN MODIFIZIERTER MCM-48 PROBEN	107
ABBILDUNG 4.5.4:	SILANOLGRUPPENKONZENTRATION FÜR VERSCHIEDENE MATERIALIEN (MCM-48-OH BESITZT KEINE KUBISCHE STRUKTUR MEHR).....	108
ABBILDUNG 4.5.4:	SPEKTREN VERSCHIEDENARTIG MODIFIZIERTER MCM-48 PROBEN.....	109
ABBILDUNG 4.5.5:	TGA/DTA KURVE EINER MCM-48-SH PROBE.....	111

ABBILDUNG 4.5.6:	¹ H MAS NMR SPEKTRUM A) MCM-48-NH ₂ B) MCM-48-C8	112
	¹³ C CP/MAS NMR SPEKTRUM C) MCM-48-NH ₂ D) MCM-48-C8	112
	²⁹ Si MAS NMR SPEKTRUM E) MCM-48-NH ₂ F) MCM-48-C8	112
ABBILDUNG 4.5.7:	¹ H MAS NMR SPEKTRUM (LINKS) UND ²⁹ Si MAS NMR SPEKTRUM MCM-48	113
ABBILDUNG 4.5.8:	REM-AUFNAHMEN EINER NATIVEN UND EINER AMINO-MODIFIZIERTEN PROBE	114
ABBILDUNG 4.6.1:	SCHEMATISCHER AUFBAU DES SPRÜHTROCKNERS ¹⁰⁶	116
ABBILDUNG 4.6.2:	REM-AUFNAHME VON AGGLOMERIERTEN MCM-48 PARTIKELN (KS159)	117
ABBILDUNG 4.7.1:	EINBRINGEN VON FARBSTOFFEN DURCH:	118
	A) IMPRÄGNIEREN PORÖSER KIESELGELPARTIKEL	118
	B) IMPRÄGNIEREN UND VERSCHLIEßEN DER POREN	118
	C) EINSCHLUß DER FARBSTOFFE WÄHREND DER SYNTHESE	118
ABBILDUNG 4.7.2:	VERWENDETE FARBSTOFFE ⁸²	119
ABBILDUNG 4.7.3:	IR SPEKTREN VON KIESELGELPARTIKELN (NANOSPHERES), FREIEM FARBSTOFF UND PARTIKELN MIT EINGEBAUTEM FARBSTOFF (SYNTHESEWEG C)	120
ABBILDUNG 4.7.4:	RÖNTGENDIFFRAKTOGRAMME VON MCM-48 PROBEN	121
ABBILDUNG 4.7.5:	TEM-AUFNAHMEN EINES NACH SYNTHESEWEG C HERGESTELLTEN MCM-48 (SCALE BAR: 20 NM RECHTS, 100 NM LINKS)	121
ABBILDUNG 4.7.6:	REM AUFNAHMEN EINES NACH SYNTHESEWEG C) HERGESTELLTEN UNCALCINIERTEM MCM-48 (CU 1A LINKS, CU 3A RECHTS); GROßE BROCKEN = TEMPLAT (CTAB)	122
ABBILDUNG 4.7.7:	ABHÄNGIGKEIT DER PARTIKELGRÖßE VON DER REAKTIONSTEMPERATUR	123
ABBILDUNG 4.7.8:	STREUKURVE DER PRODUKTE BEI 90° (KS 551)	124
ABBILDUNG 4.7.9:	PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG (20 NM) BERECHNET AUS ABB. 4.7.8 UND WINKELABHÄNGIGKEIT DER PARTIKELGRÖßE LINKS UND MITTE (KS 551); RECHTS PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG VON KS 556 (10NM)	124
ABBILDUNG 4.7.10:	HREM-AUFNAHMEN VON FLUORESZIERENDEN 20 NM PARTIKELN (KS 555)	125
ABBILDUNG 4.7.11:	PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG ERMITTELT DURCH LICHTSTREUUNG NACH DEM ÜBERFÜHREN IN EIN WÄßRIGES MEDIUM, UNGEWICHTET LINKS (10 UND 100 NM), NACH ANZAHL GEWICHTET RECHTS (10 NM)	126
ABBILDUNG 4.7.12:	ANREGUNGS- UND EMISSIONSPEKTRUM DES RUTHENIUM(BISPYRIDINE) ²⁺ -KOMPLEXES	129
ABBILDUNG 4.7.13:	FLUORESZENZMIKROSKOPISCHE AUFNAHMEN VON PARTIKEL-SUSPENSIONEN (LINKS GERINGERE HYDROXYLGRUPPENDICHTE)	130
ABBILDUNG 4.7.14:	DIALYSEERGEBNISSE (ROT VOR, GRÜN NACH DER DIALYSE)	130
ABBILDUNG 4.7.15:	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER ANTIKÖRPER-ZELLREZEPTORREAKTION	131
ABBILDUNG 4.7.16:	FLUORESZENZMIKROSKOPISCHE AUFNAHMEN A) ZELLEN MIT IGE ANTIKÖRPERN	132
ABBILDUNG 4.7.16:	FLUORESZENZMIKROSKOPISCHE AUFNAHMEN B) ZELLEN MIT IGG ANTIKÖRPERN	133
	C) ZELLEN MIT PARTIKELN	133
	D) ZELLEN MIT MENSCHLICHEN IGE ANTIKÖRPERN	133
ABBILDUNG 4.7.17:	ANTI-KÖRPER-PARTIKEL-KOMPLEX	134
ABBILDUNG 4.8.1:	MÖGLICHKEITEN DES EINBAUS VON HETEROATOMEN IN DAS KIESELGELGERÜST	136
ABBILDUNG 4.8.2:	XRD-SPEKTREN VON MCM-48 PROBEN MIT UNTERSCHIEDLICHEM AL-GEHALT (KS 243, KS 244, KS 245)	139
ABBILDUNG 4.8.3:	TEM AUFNAHME VON MCM-48, MAßSTAB = 20NM (CU 5A)	140
ABBILDUNG 4.8.4:	TEM AUFNAHMEN VON AL-MCM-48 (5 % AL, KS 244)	140
ABBILDUNG 4.8.5:	STICKSTOFFISOTHERME EINER TI-MCM-48 PROBE (DUC 71)	140
ABBILDUNG 4.8.6:	REM-AUFNAHME EINER V-MCM-48 PROBE (DUC 45)	141
ABBILDUNG 4.8.7:	IR SPEKTREN VON V, TI UND SI-MCM-48	142
ABBILDUNG 4.8.8:	UV-VIS SPEKTREN VON A) V-MCM-48, B) MCM-48, C) TI-MCM-48	143
ABBILDUNG 4.8.9:	²⁷ AL-NMR SPEKTREN EINER AL-MCM-48 PROBE (KS 293)	144
ABBILDUNG 4.8.10:	⁵¹ V-NMR EINER V-MCM-48 PROBE (DUC 45)	144
ABBILDUNG 4.8.11:	²⁷ AL-NMR-SPEKTRUM EINER CALCINIERTEN PROBE (SR 7-20)	145
ABBILDUNG 4.8.12:	REM-AUFNAHMEN VON SILBERHALTIGEN NANOSPHERES	146
ABBILDUNG 4.8.13:	REAKTIONSSCHEMA DER TESTREAKTION	147
ABBILDUNG 4.8.14:	ZEIT-UMSATZGRAPHEN FÜR A) 4% TI-MCM-48 B) 8% TI-MCM-48	148

ABBILDUNG 4.8.14:	ZEIT-UMSATZGRAPHEN FÜR C) 7% V-MCM-48 D) 14% V-MCM-48.....	149
ABBILDUNG 4.8.15:	SCHEMATISCHER EINBAU DES TITANS BEI MCM-41 (LINKS) UND MCM-48 (RECHTS)	151
ABBILDUNG 4.9.1:	DEFINITION DER VERSCHIEDENEN RETENTIONSZEITEN T_{BR} , T_R , T_D , T_S , T_A	154
ABBILDUNG 4.9.2:	ELUTIONSCHROMATOGRAMME (T IN MIN) ROH-REIHE (METHANOL BIS PENTANOL) AN LICHROLUT EN BEI 150 °C (OBEN) N-ALKAN-REIHE (HEXAN, HEPTAN, OCTAN, DECAN, DODECAN) AN MCM-48 BEI 200 °C (UNTEN).....	154
ABBILDUNG 4.9.3:	TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DES RETENTIONSOLUMENS.....	156
ABBILDUNG 4.9.4:	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES SYSTEMS MIKRPREAKTOR-ADSORBER- KATALYSATOR-THERMODESORBER-GC	158
ABBILDUNG 5.1:	CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN FÜR A_S , V_P , P_D	159
ABBILDUNG 5.2:	INTRUSIONSKURVE UND PORENVERTEILUNG EINES KIESELGELS (KS 382)	161
ABBILDUNG 5.3:	TGA/DTA KURVE.....	165
ABBILDUNG 5.4:	STREUKURVE VON KS 551 BEI 90°	166

Anhang 8: Tabellenverzeichnis

TABELLE 2.1:	EINFLUß DER SYNTHESPARAMETER AUF DIE SPEZIFISCHE OBERFLÄCHE UND DIE PARAMETER DER POROSITÄT BEI DEN NANOSPHERES	7
TABELLE 4.1.1:	POROSITÄTSPARAMETER VON MCM-MATERIALIEN (ANMERKUNG: DIE STRUKTUR DES MCM-50 KOLLABIERT BEIM ENTFERNEN DES TEMPLATS VGL. KAP. 3).....	28
TABELLE 4.1.2:	POROSITÄTSPARAMETER VON MCM-MATERIALIEN BEI VERWENDUNG VON TEMPLATEN MIT VERSCHIEDENEN KOPFGRUPPEN	32
TABELLE 4.1.3:	BERECHNUNG DER PORENGRÖßE UND DES SPEZIFISCHEN PORENVOLUMENS NACH PORÖSEN PRODUKTE BEI TEMPLATMISCHUNGEN.....	37
TABELLE 4.1.5:	POROSITÄTSPARAMETER IN ABHÄNGIGKEIT DER SYNTHESPARAMETER BEI DER VERWENDUNG VON ALP 600 ALS TEMPLAT.	50
TABELLE 4.1.6:	POROSITÄTSEIGENSCHAFTEN, STRUKTUR UND MORPHOLOGIE VON KIESELGELEN, DIE BEIM EINSATZ VERSCHIEDENER NIEDERMOLEKULARER TEMPLATE ERHALTEN WURDEN	54
TABELLE 4.2.1:	MOLEKULARGEWICHTE UND POLYDISPERSITÄT DER TEMPLATE D = POLYDISPERSITÄT = M_w/M_n	64
TABELLE 4.2.2:	VERGLEICH DER POROSITÄTSPARAMETER, BERECHNET AUS STICKSTOFFSORPTION UND QUECKSILBERINTRUSION (KS 408 IST DABEI EINE PROBE MIT ALP 600 UND KS 248 EINE MIT (POLY (DIALLYLDIMETHYLAMMONIUMCHLORID) ALS TEMPLAT HERGESTELLTE PROBE)81	81
TABELLE 4.2.3:	ABHÄNGIGKEIT DER POROSITÄTSEIGENSCHAFTEN VON DEN SYNTHESPARAMETERN FÜR NANOSPHERES (PARTIKELDURCHMESSER $DP = 200$ NM)	85
TABELLE 4.3.1:	HYDRODYNAMISCHER RADIUS VS. PORENGRÖßE DER NANOSPHERES, DIE MIT DEM POLYMER ALS TEMPLAT UNTER GLEICHEN REAKTIONS-BEDINGUNGEN HERGESTELLT WURDEN.....	91
TABELLE 4.3.2:	ÜBERSICHT TEMPLAT-BILDUNGSMECHANISMUS.....	96
TABELLE 4.4.1:	SPEZIFISCHE OBERFLÄCHE UND PORENSTRUKTURDATEN VON VERSCHIEDENEN KIESELGELPRODUKTEN ALS FUNKTION DER KALZINIERTEMPERATUR BERECHNET AUS STICKSTOFFSORPTIONSISOTHERMEN.....	97
TABELLE 4.4.2:	SPEZIFISCHE OBERFLÄCHE UND PORENSTRUKTURDATEN VON MCM-48 UND NANOSPHERES VOR UND NACH DEM HYDROTHERMALEN STABILITÄTSTEST	100
TABELLE 4.4.3:	VERGLEICH DER PORENVOLUMINA STICKSTOFFSORPTION VOR UND NACH DER AUFNAHME DER WASSERDAMPFISOTHERME, SOWIE BEI DER 1. UND 2.WASSERDAMPFISOTHERME	102
TABELLE 4.4.4:	ZUSAMMENSETZUNG DER LÖSUNGEN ZUR SAUREN UND BASISCHEN NACHBEHANDLUNG..	103
TABELLE 4.4.5:	ERGEBNISSE DER STABILITÄTSTESTS GEGEN SÄUREN UND LAUGEN BEZOGEN AUF VERÄNDERUNGEN DER SPEZIFISCHEN OBERFLÄCHE UND DER PORENSTRUKTURPARAMETER	104
TABELLE 4.5.1:	VERWENDETE CHEMIKALIEN ZUR OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNGEN	106
TABELLE 4.5.2:	ERGEBNISSE DER ELEMENTARANALYSEN FÜR EINIGE MODIFIZIERTE MCM-48 UND NANOSPHERE MATERIALIEN	109
TABELLE 4.5.3:	CHARAKTERISTISCHE IR/UV-VIS SCHWINGUNGEN, ν = STRECKSCHWINGUNG, β = BENDING SCHWINGUNG ^{96,97,99,101}	110
TABELLE 4.5.4:	MASSENVERLUST EINIGER OBERFLÄCHENMODIFIZIERTER MCM-48 PROBEN	111
TABELLE 4.7.1:	ERGEBNISSE DER ELEMENTARANALYSEN VON FLUORESZIERENDEN KIESELGELPARTIKELN HERGESTELLT NACH UNTERSCHIEDLICHEN METHODEN	119
TABELLE 4.7.2:	EIGENSCHAFTEN DER AUSGANGSKIESELGELE ZUM EINBAU VON FARBSTOFFEN	128
TABELLE 4.8.1:	VERWENDETE METALLPRECURSOR (MCM-48)	138

TABELLE 4.8.2:	METALLGEHALT UND POROSITÄTSPARAMETER VON METALLDOTIERTEN MCM-48 MATERIALIEN	141
TABELLE 4.8.3:	UNTERSUCHTE KATALYSATOREN UND DEREN METALLGEHALT	147
	=> = METALL IST IN DAS SILICIUMDIOXIDGERÜST EINGEBAUT,	147
	~ = METALL IST AN DER OBERFLÄCHE GEBUNDEN ¹¹⁰	147
TABELLE 4.8.4:	UMWANDLUNG VON TERT-BUTYL-HYDROPEROXIDE (TBHP)	150
TABELLE 4.8.5:	UMSATZ UND SELEKTIVITÄT DER GETESTETEN KATALYSATOREN	150
TABELLE 4.9.1:	EIGENSCHAFTEN DER AUSGEWÄHLTEN ADSORBENTIEN; () = HERSTELLERANGABEN, FALLS ABWEICHEND	153
TABELLE 4.9.2:	BEISPIELE FÜR RETENTIONS- UND DURCHBRUCHSVOLUMINA VON AUSGEWÄHLTEN SUBSTANZEN AN MCM-48 ALS ADSORBENS BEI 523 K	155
TABELLE 4.9.3:	SAMMELKAPAZITÄT FÜR ADSORBERRÖHRCHEN	156
TABELLE 4.9.4:	DRUCKABFALL FÜR SAMMELRÖHRCHEN IN ABHÄNGIGKEIT VON IHRER DIMENSION	157

Anhang 9: Literaturverzeichnis

1. A.Sayari, Chemistry of Materials, **8**, 1996, 8, 1840-1852
2. T.Blasco, A.Corma, M.T.Navarro, J.P.Pariante, Journal of Catalysis, **156**, 1995, 65-74
3. T.Maschmeyer, F.Rey, G.Sankar, J.M.Thomas, Nature, **378**, 1995, 9, 159-162
4. K.K.Unger, Angewandte Chemie, **8**, 1972, 331-343
5. P.Beherens, Angewandte Chemie, **108**, 1996, 5, 561-564
6. J.S.Beck, Mobil Oil, U.S.Patent 5,5057,296, 1991
7. J.S.Beck, J.C.Vartuli, W.J.Roth, M.E.Leonwicz, C.T.Kresge, K.D.Schmitt, C.T.W.Chu, D.H.Olson, E.W.Sheppard, S.B.McCullen, J.B.Higgins, J.L.Schlenker, JACS, **114**, 1992, 10834-10843
8. J.S.Beck, C.T.Chu, I.D.Johnson, C.T.Kresge, M.E.Leonwicz, W.J.Roth, J.C.Vartuli, Mobil Oil, U.S.Patent 5,108,725, 1992
9. C.T.Kresge, M.E.Leonowicz, W.J.Roth, J.C.Vartuli, J.S.Beck, Nature, **359**, 1992, 710-712
10. N.K.Raman, M.T.Anderson, C.J.Brinker, Chem.Mater., **8**, 1996, 1682-1685
11. D.M.Antonielli, J.Y.Ying, Current Opinion in Colloid & Interface Science, **1**, 1996, 523-527
12. R.Schmidt, H.Junggreen, M.Stocker, Chemical Communications, **7**, 1996, 875-876
13. D.Zhao, D.Goldfarb, J.Chem.Soc.,Chem.Comm., **8**, 1995, 875-876
14. W.Zhang, T.J.Pinnavaia, Catalysis Letters, **38**, 1996, 261-265
15. W.Stöber, A.Fink, E.Bohn, Journal of Colloid and Interface Science, **26**, 1968, 62-69
16. C.Kaiser, Dissertation, Mainz, 1996
17. C.Kaiser, K.K.Unger, Deutsches Patent DE 195 30 031 A1, 1997
18. K.Schumacher, AC III-Protokoll; AK-Unger, 1995
19. Q.Huo, R.Leon, P.M.Petroff, G.D.Stucky, Science, **268**, 1995, 5215, 1324-1327
20. C.A.Fyfe, G.Fu, JACS, **117**, 1995, 9709-9714
21. A.Monnier, F.Schüth, Q.Huo, D.Kumar, D.Margolese, R.S.Maxwell, G.D.Stucky, M. Krishnamurty, P.Petroff, A.Firouzi, M.Janicke, B.F.Chmelka, Science, **261**, 1993, 1299-1303
22. Q.Huo, D.I.Margolese, U.Ciesela, P.Feng, T.E.Gier, P.Sieger, R.Leon, P.M.Petroff, F.Schüth, G.D.Stucky, Nature, **368**, 1994, 317-321
23. S.Schacht, Q.Huo, I.G.Voigt-Martin, G.D.Stucky, F.Schüth, Science, **273**, 1996, 768-771
24. S.A.Bagshaw, E.Prouzet, T.J.Pinnavaia, Science, **269**, 1995, 1242-1244
25. M.Antonietti, B.Berto, C.Göltner, H.P.Hentze, Advanced Materials, **10**, 1998, 2, 154-159
26. M.Templin, A.Franck, A.Du Chesne, H.Leist, Y.Zhang, R.Ulrich, V.Schändler, U.Wiesner, Science, **278**, 1997, 1795-1798
27. C.G.Göltner, S.Henke, M.C.Weißberger, M.Antonietti, Angewandte Chemie, **110**, 1998, 5, 633-636

28. C.J.Brinker, G.W.Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press, Academic , 1990
29. M.H.Selle, J.Sjöblom, R.Lindberg, Colloid Polym.Sci., **273**, 1995, 951-958
30. R.Lindberg, J.Sjöblom, G.Sundholm, Colloid and Surfaces, **99**, 1995, 79-88
31. J.Schick-Kalb, Dissertation, Darmstadt, 1974
32. H.Giesche, Dissertation, Mainz, 1987
33. R.K.Iler, The chemistry of silica, Wiley (NY), 1979
34. V.K.LaMer, R.H.Dinegar, J.Am.Chem.Soc, **72**, 1950, 11, 4847-4851
35. T.Matsoukas, E.Gulari, J.Colloid Interface Sci., **132**, 1989, 13-18
36. T.Matsoukas, E.Gulari, J.Colloid Interface sci., **124**, 1988, 252-254
37. G.H.Bogush, C.F.Zukoski, Colloid Interface Sci., **142**, 1991
38. G.H.Bogush, C.F.Zukoski, Faraday Discuss.Chem.Soc., **90**, 1990
39. G.H.Bogush, C.F.Zukoski, Colloid Interface Sci, **143**, 1991
40. H.Giesche, Diplomarbeit, Mainz, 1983
41. K.K.Unger, H.Giesche, J.Kinkel, Deutsches Patent DE 3534 143 A1, 1985/87
42. E.sz Kovats, J.Laszlo, C.Erbacher, CU Chemie Uetikon, European Patent 0 574 642 A1, 1992
43. International Patent C01B33/12, International Publicatiuon Number WO 91/07349,
44. G.Büchel, Dissertation, Mainz, 1998
45. G.Büchel, k.K.Unger, A.Matsumoto, K.Tsutsumi, Advanced Matreials, **10**, 1998, 13, 1036-1038
46. P.T.Tanev, T.J.Pinnavaia, Science, **267**, 1995, 865-867
47. P.T.Tanev, T.J.Pinnavaia, Chemistry of Materials, **8**, 1996, 2068-2079
48. K.Schumacher, M.Grün, K.K.Unger, Microporous and Mesoporous Materials, **27**, 1999, 201-206
49. M.Grün, I.Lauer, K.K.Unger, Advanced Materials, **9**, 1997, 3, 254-257
50. M.Grün, K.K.Unger, A.Matsumoto, K.Tstsumi, Advanced Materials, **9**, 1997, 3, 254-257
51. Q.Huo, D.I.Margoles, U.Ciesela, D.Demuth, P.Feng, T.E.Gier, P.Sieger, A.Firouzi, B.F.Chmelka, F.Schüth, G.D.Stucky, Chemistry of Materials, **6**, 1994, 1176-1191
52. M.W.Anderson, Zeolites, **19**, 1997, 220-227
53. M.A.Cambor, C.Corell, A.Corma, M.J.Diaz-Cabanas, S.Nicolopoulos, J.M.Gonzalez-Calbet, M.Vallet-Regi, Chemistry of Materials, **8**, 1996, 2415-2417
54. V.Alfredson, M.W.Anderson, Chemistry of Materials, **8**, 1996, 5, 1141-11146
55. N.K.Raman, M.T.Anderson, C.J.Brinker, Chemistry of Materials, **8**, 1996, 1682-1701
56. J.S.Beck, J.C.Vartuli, Solid Catalysts and Porous Solids, 1993, 77-84
57. A.Firouzi, D.Kumar, L.M.Bull, T.Besier, P.Sieger, Q.Huo, S.A.Walker, J.A.Zasadzinski, C.Glinka, J.Nicol, D.Margolese, G.D.Stucky, B.F.Chmelka, Science, **267**, 1995, 1138-1143
58. J.C.Vartuli, K.D.Schmitt, C.T.Kresge, W.J.Roth, M.E.Leonwicz, S.B.Mc.Cullen, S.D.Hellring, J.S.Beck, J.L.Schlenker, D.H.Olson, E.W.Sheppard, Chemistry of Materials, **6**, 1994, 2317-2326
59. S.Schacht, Diplomarbeit, Mainz, 1995
60. M.Grün, Diplomarbeit, Mainz, 1995

61. S.Inagaki, Y.Fukushima, K.Kuroda, J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1993, 680-682
62. Poster 12. DZT München, Deutschland, 2000
63. Poster FOA6 Giens, Frankreich, 1998
64. P.T.Tanev, T.J.Pinnavaia, Science, 271, 1996, 1267-1269
65. P.T.Tanev, M, Chibwe, T.J.Pinnavaia, Nature, 368, 1994, 321-323
66. M.Grün, Dissertation, Mainz, 1998
67. D.Kumar, Interner Bericht, Mainz, 2000
68. T.Saegusa, J.Macromol.Sci-Chem., **A28**, 1991, 9, 817-829
69. M.A.Hillmyer, Science, **271**, 1996, 976-979
70. G.D.Stucky, D.Zhao, P.Yang, W.Lukens, Vortrag Silica 98, Frankreich, 1998
71. D.Zhao, J.Feng, Q.Huo, N.Melosh, G.Fredrickson, B.Chmelka, G.Stucky, Science, **279**, 1998, 548-553
72. P.Yang, D.Zhao, B.F.Chmelka, G.D.Stucky, Chemistry of Materials, 10, 1998, 2033-36
73. V.Abetz, T.Goldacker, Macromol.Rapid Com., 21, 2000r, 16-34
74. A.Corma, Chem.Rev, 97, 1997, 2373-2419
75. K.Schumacher, Diplomarbeit, Mainz, 1997
76. K.Schumacher, C.Du Fresne von Hohenesche, K.K.Unger, R.Ulrich, A.Du Chesne, U.Wiesner, H.W.Spiess, Advanced Materials, **11**, 1999, 1194-1198
77. S.J.Gregg, K.S.W.Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, 1991
78. U.Ciesla, persönliche Kommunikation,
79. D.Elad, J.Rokach, J.Org.Chem., **29**, 1964, 1855-1859
80. D.Elad, Fotsch.Chem.Forschung, **7**, 1975, 3, 530-540
81. K.Schumacher, S.Renker, K.K.Unger, IMM Mainz, Deutsches Patent eingereicht, 1999
82. P.Innocenzi, H.Kozuka, T.Yoku, J.Phys.Chem.B, **101**, 1997, 2285-2291
83. S.A.Bagshaw, E.Prouzet, T.J.Pinnavaia, Science, **269**, 1995, 1242-1244
84. M.Chatterjee, T.Iwasaki, Y.Onodera, T.Nagase, Catalysis Letters, **61**, 1999, 3-4, 199-202
85. E.Iojoiu, S.Schmitzer, W.Weisweiler, Poster 12.DZT München, Deutschland, 2000
86. K.R.Kloestra, H.van Bekkum, J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1995, 1005-1006
87. K.M.Reddy, I.Moudrakovski, A.Sayari, J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1994, 109-1060
88. P.T.Tanev, M, Chibwe, T.J.Pinnavaia, Nature, **368**, 1994, 321-323
89. W.Ahn, D.Lee, T.Kim, J.Kim, G.Seo, R.Ryoo, Applied Catalysis A General, **181**, 1999, 1, 39-49
90. A.Sayari, Chemistry of Materials, **8**, 1996, 8, 1840-1852
91. S.Zhang, Y. Fujii. H.Yamashita, K.Koyano, T.Tatsumi, M.Anpo, Chemistry Letters, **7**, 1997, 659-660
92. A.R.Cestari, C.Airoldi, J.Colloid and Interface Science, **195**, 1997, 338-342
93. G.Hernandez, R.Rodriguez, Non-Crystalline Solids, **246**, 1999, 209-215
94. G.V.Kurdayavtsev, D.V.Miltchenko, V.V.Yagov, A.A.Lopatkin, J.Colloid and Interface Science, **140**, 1990, 1, 114-123
95. D.J.Kelly, D.E.Leyden, J. Colloid and Interface Science, **147**, 1991, 1, 213-224

96. K.C.Vrancken, P.Van der Voort, I.Gillis-D_Hamers, E.F.Vasant, P.Grobet, J.Chem.Soc. Faraday Trans., **88**, 1992, 21, 3197-3200
97. S.Navirpj, S.R.Culler, J.L.Koenig, H.Ishida, J. Colloid and Interface Science, **97**, 1984, 2, 308-317
98. E.T.Vandenberg, L.Bertilsson, B.Liedberg, K.Uvdal, R.Erlandson, H.Elwig, I.Lundström, J. Colloid and Interface Science, **147**, 1991, 1, 103-118
99. G.Hernandez, R.Rodriguez, Non-Crystalline Solids, **246**, 1999, 209-215
100. E.F.S.Vieira, J.de A.Simoni, C.Aioldi, J. Material Chemistry, **7**, 1997, 11, 2249-2252
101. C.Chiang, H.Ishida, J.L.Koenig, J. Colloid and Interface Science, **74**, 1980, 2, 369-404
102. M.Holik, B.Matejkova, J. Chromatography, **213**, 1981, 33
103. D.E.Oakley, Chemical Engineering Progress, 1997, 48-54
104. G.Ondrey, Chemical Engineering, 1995, 30-31
105. F.V.Shaw, M.H.Andrews, 1997
106. Lab-Plant Ltd., UK, Beschreibung des Sprühtrockners,
107. K.K.Unger, E.Weber, Handbuch der HPLC, GIT Verlag, 1995
108. S.Hyde, S.Andersson, K.Larson, Z.Blum, T.Landum, S.Lidin, B.W.Ninham, The Language of Shape, Elsevier, 1997
109. K.Schumacher, DAAD Bericht, 1999
110. T.Maschmeyer, F.Rey, G.Sankar, J.M.Thomas, Nature, **378**, 1995, 9, 159-162
111. K.Figge, W.Rabel, A.Wieck, Fresenius Z.Anal.Chem., **372**, 1987, 261-278
112. K.Schumacher, M.Hanson, K.K.Unger, Präsentationsschrift der Dechema, 1999
113. K.Schumacher, M.Hanson, K.K.Unger, Präsentationsschrift der Dechema, 2000
114. M.Hanson, Interner Bericht, 1990
115. E.P.Barrett, L.G.Joyner, P.P.Halenda, JACS, **73**, 1951, 373-380
116. S.D.Sims, D.Walsh, S.Mann, Advanced Materials, **10**, 1998, 2, 151-154
117. W.C.W:Chan, S.Nie, Science, **281**, 1998, 2016-2018
118. E.Florin, V.T.Moy, H.E.Gaub, Science, **264**, 1994, 415-417
119. M.Bruchez, M.Moronne, P.Gin, S.Weiss, A.P.Alivisatos, Science, **281**, 1998, 2013-2016
120. M.Li, K.K.W.Wong, S.Mann, Chemistry of Materials, **11**, 1999, 23-26
121. D.Holowka, B.Baird, Annu. Rev. Biomol. Struct., **25**, 1996, 79-112
122. B.Baird, Y.Zheng, D.Holowka, Acc. Chem. Res., **26**, 1993, 428-434
123. B.Baird, E.D.Sheets, D.Holowka, internal report
124. K.Schumacher, Internal Report, Cornell University, 1999
125. C.Chiang, J.L.Koenig, J.Colloid and Interface Science, **83**, 1981, 361-370
126. M.Ocana, R.Rodriguez-Clemente, C.J.Serna, Advanced Materials, **7**, 1995, 2, 212-216
127. A.Candeias, P.Carrot, Poster COPS V, 1999
128. A.Candeias, P.Carrot, COPS V Proceedings eingereicht, 1999
129. M.Thommas, herzlichen Dank für die Messungen
130. K.Schumacher, P.I.Ravikovitch, A.Du Chesne, A.V.Neimark, K.K.Unger, Langmuir, **im Druck**,

-
131. P.I.Ravikovitch, A.Neimark, *Langmuir*, **16**, 2000, 2419-2423
 132. K.R.Kloestra, H.W.Zandbergen, M.A.van Koten, H.van Bekkum, *Catalysis Letters*, **33**, 1995, 145-156
 133. M.Brun, A.Lallemand, J.F.Quinson, C.Eyraud, *Thermochimica Acta*, **21**, 1977, 59-88
 134. J.Blasco, A.Corma, M.T.Navarro, J.P.Pariante, *J.Catalysis*, **156**, 1995, 65-72
 135. M.R.Bocutti, K.K.Rao, A.Zecchina, G.Leofanti, G.Petrini, *Stud. Sci. Surf. Catal.*, **48**, 1989, 133-136
 136. K.A.Koyano, T.Tatsumi, *Chem. Commun.*, **145**, 1996

Veröffentlichungen

1. Patente

K. Schumacher, K.K. Unger, S. Renker

Institut für Mikroreaktionstechnik, Mainz

Poröse amorphe SiO₂-Partikel in Form von winzigen Kugeln und/oder Schichten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung

2. Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Fundamentals of adsorption FAO6 Proceedings, 1998, 569-574

M. Grün, K. Schumacher, K.K. Unger

New challenges in the synthesis of ordered mesoporous silica adsorbents of MCM-41 and MCM-48

Quantachrome Partikelwelt 2, 1998

K. Schumacher, B. Bidlingmaier, G. Büchel, M. Grün, V. Ehwald, K.K. Unger

Maßgeschneiderte Adsorbentien für Hochleistungstrennungen

Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 27, 201-206

K. Schumacher, M. Grün, K.K. Unger

Novel synthesis of spherical MCM-48

Advanced Materials, 1999, 11, 1194-1198

Kai Schumacher, Cedric du Fresne von Hohenesche, Klaus K. Unger, Ralph Ulrich, Alexander Du Chesne, Ulrich Wiesner, Hans W. Spiess

The synthesis of metal incorporated mesoporous molecular sieves of type MCM-48 with spherical morphology

COPS-V Proceedings, 1999, im Druck

M. Grün, D. Kumar, K. Schumacher, B. Bidlingmaier, K.K. Unger

Rational design, tailored synthesis and characterisation of ordered mesoporous silicas in the micron and submicron size range

Mikroreaktoren in der chemischen Technik 1999

Präsentationsschrift der Dechema e.V.

Kai Schumacher, Michael Hanson, Klaus K. Unger

Integrierte Analytik für mikrostrukturierte Reaktoren

Access to Nanooporous materials II Proceedings 2000, im Druck

Kai Schumacher, Sabine Renker, Klaus K. Unger, Ralph Ulrich, Uli Wiesner, Alexander Du Chesne, Hans W. Spiess

A novel approach to polymer-templated mesoporous molecular sieves

Journal of Chromatography, 2000, im Druck

K.K. Unger, D. Kumar, M. Grün, G. Büchel, S. Luedtke, T. Adam, K. Schumacher, S. Renker

Advances in Silica Chemistry – challenges and opportunities for miniaturized high-resolution chromatographic and electrokinetic separations

Langmuir, 2000, im Druck

K. Schumacher, K.K. Unger, A.V. Neimark, P. Ravikovitch

Characterization of MCM-48 materials

Mikroreaktoren in der chemischen Technik 2000

Präsentationsschrift der Dechema e.V.

Kai Schumacher, Michael Hanson, Klaus K. Unger

On-/Offline Analytik für mikrostrukturierte Reaktoren

Cement and Concrete Research, eingereicht 1999

Erich Robens, Bernhard Benzler, Gunter Büchel, Horst Reichert, Kai Schumacher

Investigation of the microstructure of cement

Chemistry Letters, eingereicht 1999

G. Glück, K. Schumacher, Y. Okumura, J. Sunamoto, H. Ringsdorf

Improved reconstitution of membrane protein into lipid monolayer and their activity at the air/water interface

Ralph Ulrich, Alexander Du Chesne, Christian C. Honeker, Kai Schumacher,

Klaus K.Unger, Ulrich Wiesner

In Arbeit

Ormocer-Block Copolymer based Metal-Containing Mesoporous Silica with Gyroid Morphology

K. Schumacher, S. Renker, R. Ulrich, K.K. Unger

In Arbeit

Synthesis of large pore spherical nanoparticles

3. Vorträge

Dechema, Frankfurt, Deutschland, 1998

M. Grün, K. Schumacher, K.K. Unger

Mesoporöse MCM-Materialien als Adsorbentien in der SFE und SFC

10. Deutsche Zeolith-Tagung, Bremen, Deutschland, 1998

K. Schumacher, M. Grün, K.K. Unger

Neue Synthese von kugelförmigem MCM-48

Mesop Meeting, Eltville, Deutschland, 1998

K. Unger, A. Steel, M. Grün, K. Schumacher

Mesoporous Materials

Fundamentals of adsorption 6, Presqu'île de Giens, Frankreich, 1998

M. Grün, K. Schumacher, K.K. Unger

New challenges in the synthesis of ordered mesoporous silica adsorbents of MCM-41 and MCM-48

Symposium on preparative and industrial chromatography and allied techniques SPICA, Straßburg, Frankreich, 1998

K.K. Unger, M. Grün, K. Schumacher, B. Bidlingmaier, G. Büchel

Controlled porosity supports for process-chromatography made by agglomeration of micron size silica beads

Dechema, Frankfurt am Main, Deutschland, 1998

K. Schumacher, K.K. Unger

Integrierte Analytik für mikrostrukturierte Reaktoren

Poren- und Oberflächencharakterisierung durch Gasadsorption, Mainz, Deutschland, Quantachrome Workshop, 1998

K. Schumacher, M. Grün, G. Büchel, B. Bidlingmaier, V. Ehwald, K.K. Unger

Vergleich von Strukturparametern geordneter mesoporöser Materialien

IX. Workshop über die Charakterisierung von feinteiligen und porösen Festkörpern, Bad Soden, Deutschland, Porotec, 1998

K. Schumacher, M. Grün, G. Büchel, K.K. Unger

Synthesis of novel ordered mesoporous adsorbents – a challenge for the assessment of pore size distribution

MPI Kohleforschung, Mühlheim, Deutschland, 1999

K. Schumacher, K.K. Unger

On- und Offline Analytik für Mikroreaktoren

Sitzung der Projektgruppe Mikroreaktorsysteme in der chemischen Technik
Dechema, Frankfurt am Main, Deutschland, 1999

K. Schumacher, M. Hanson, K.K. Unger

Integrierte offline Analytik für mikrostrukturierte Reaktoren

COPS V, Heidelberg, Deutschland, 1999

K.K. Unger, K. Schumacher, G. Büchel, M. Grün

Rational design, tailored syntheses and characterization of ordered mesoporous silicas in the micron and submicron size range

Chromatographie im 3. Jahrtausend, Vaals, Niederlande, 1999

K.K. Unger, D. Kumar, M. Grün, S. Lüdtkke, N. von Doehren, K. Walhagen,

K. Schumacher, C. du Fresne v. Hohenesche

Advances in silica chemistry – challenges and opportunities for high resolution and high throughput separation systems in analytical chemistry

12. Deutsche Zeolith-Tagung, München, Deutschland, 2000

Kai Schumacher, Klaus K. Unger, Yanming Zhang, Ulrich B. Wiesner,

Mamta Srivastava, David Holowka, Barbara A. Baird, Jonas Korfach,

Warren R. Zipfel, Watt W. Webb

Fluorescent tagged spherical MCM-48 particles as bio-markers

Access to Nanooporous materials II, Banff, Canada, 2000

Kai Schumacher, Sabine Renker, Klaus K. Unger, Ralph Ulrich, Ulrich B. Wiesner,

Alexander Du Chesne, Hans W. Spiess

A novel approach to polymer-templated mesoporous molecular sieves

4. Posterpräsentationen

2. Anwendertreffen überkritische Fluide/Hochdruckextraktion –SFE-SFC-XSE-

Siegen, Deutschland, 1997

K. Schumacher, M. Grün, N.v. Döhren, K.K. Unger

MCM-41 und MCM-48 in der SFC

Begutachtung des Materialwissenschaftlichen Forschungszentrums, Mainz, Deutschland,
1998

K. Schumacher, M. Grün, N.v. Döhren, K.K. Unger

MCM-41 und MCM-48 in der SFC

11. Deutsche Zeolith-Tagung, Stuttgart, Deutschland, 1999

K. Schumacher, K.K. Unger, R. Ulrich, A. Du Chesne, U. Wiesner, H.W. Spiess

A simple route to metal incorporated mesoporous molecular sieves MCM-48

11. Deutsche Zeolith-Tagung, Stuttgart, Deutschland, 1999

Sabine Renker, Kai Schumacher, Klaus K. Unger, Ralph Ulrich, Ulrich Wiesner,
Hans W. Spiess

Synthesis of ordered large mesoporous molecular sieves with spherical morphology

COPS V, Heidelberg, Deutschland, 1999

K. Schumacher, K.K. Unger

A novel approach to polymer-templated mesoporous molecular sieves

COPS V, Heidelberg, Deutschland, 1999

K. Schumacher, S. Renker, K.K. Unger, R. Ulrich, U. Wiesner, H.W. Spiess

Synthesis of ordered large mesoporous molecular sieves with spherical Morphology

COPS V, Heidelberg, Deutschland, 1999

B. Bidlingmaier, G. Büchel, K. Schumacher, N. v. Döhren, M. Grün, K.K. Unger

Controlled porosity silica supports made by agglomeration of micron size silica beads to high porous silica spheres

COPS V, Heidelberg, Deutschland, 1999

R. Ulrich, A. Du Chesne, S. M. De Paul U. Wiesner, H. W. Spiess, K. Schumacher, S.
Renker, K. K. Unger

*Synthesis of Hexagonally Structured Mesoporous Alumosilicates Using Diblock
Copolymer Self Assembly*

COPS V, Heidelberg, Deutschland, 1999

E. Robens, B. Benzler, G. Büchel, H. Reichert, K. Schumacher

Gravimetric and thermoporometric measurements on Portland Cement

Symposium on nanoparticles, Cornell, USA 1999

Kai Schumacher, Aki Matsumoto, Klaus K. Unger, Ulrich B. Wiesner, Mamta Srivastava,
David Holowka, Barbara A. Baird, Jonas Korlach, Warren R. Zipfel, Watt W. Webb

*Functionalization of SiO₂ particles for bio-molecular recognition and for cellular
compatibility studies*

12. Deutsche Zeolith-Tagung, München, Deutschland, 2000

C. du Fresne von Hohenesche, K. Schumacher, D. Kumar, K.K. Unger

Silanol group determination on different mesoporous materials

Int. Colloid and surface Science, Tokyo, Japan, November 2000

Akihiko Matsumoto, Kazuo Tsutsumi, Kai Schumacher, Klaus K. Unger

Surface Modification and Stabilization of Porous Silica by Silanization