

# Präparation von monolithischem SiO<sub>2</sub> mit bimodaler Porenstruktur für den Einsatz in Durchflussanwendungen



## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

„*Doctor rerum naturalium*“

- Dr. rer. nat. –

eingereicht am Fachbereich

Biologie und Chemie

der

Justus-Liebig-Universität Gießen

von

M. Sc. Rafael Meinus

Februar 2018



„Wir neigen viel zu sehr dazu, Dingen, die das Ergebnis vieler Ursachen sind, einer einzigen zuzuschreiben.“

*Justus Freiherr von Liebig (1803-1873)*





Betreuer und Erstgutachter: Prof. Dr. Bernd M. Smarsly

Zweitgutachter: Dr. Roland Marschall

Diese Dissertation wurde eingereicht am: 12. Februar 2018

Termin der Disputation: 02. Mai 2018



Die vorliegende Thesis und die ihr zu Grunde liegenden praktischen Arbeiten wurden in der Zeit von Oktober 2013 – Februar 2018 am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig- Universität Gießen im Arbeitskreis von Prof. Dr. Bernd M. Smarsly angefertigt.

Ich erkläre:

Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

The present thesis and all practical work was prepared in the period of October 2013 – February 2018 at the Institute of Physical Chemistry of the Justus-Liebig-University Giessen in the working group of Prof. Dr. Bernd M. Smarsly.

I declare:

The present thesis was prepared by myself and without illicit help from others. Any citations being included literally, by adaptation from literature or personal communications have been marked appropriately. The principles of best practice in academia, as documented in the respective charter of the Justus-Liebig-University have been applied in all investigations constituting this thesis.

Rafael Meinus

## Danksagung

In erster Linie danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Bernd. M. Smarsly für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren. Ebenso danke ich ihm für die interessanten Projekte, zahlreichen Diskussionen und die Freiheit eigene Ideen verfolgen zu können.

Ein großer Dank gilt auch Dr. Roland Marschall für die Übernahme des Zweitgutachtens. Darüber hinaus danke ich Prof. Dr. Ulrich Tallarek und seiner Arbeitsgruppe, insbesondere Dr. Kristof Hormann, von der Philipps-Universität Marburg für die Messung und Auswertung der KLSM-Daten, sowie für interessante Diskussionen.

Ein weiterer Dank geht an Dr. Gudrun Reichenauer und Dr. Christian Balzer vom ZAE Bayern für die Zusammenarbeit und die Messungen mittels Physisorption mit *in-situ* Dilatometrie und die Bestimmung der Schallgeschwindigkeiten.

Weiterhin danke ich folgenden Personen von der Justus-Liebig-Universität Gießen, die mir an unterschiedliche Messmethoden geholfen haben:

- Dr. Martin von der Lehr für die Einweisung und Unterstützung an der Quecksilberporosimetrie.
- Rüdiger Ellinghaus, Felix Badaczewski, Dr. Jana Timm, Kevin Turke und Sebastian Werner für die unzähligen Messungen an der Physisorption.
- Dr. Klaus Pepler und Dr. Boris Mogwitz für die Einweisung und die Hilfe am REM.
- Anika Bernhardt aus der OC-Analytik für die Messungen an der Elementaranalyse.
- Hubert Wörner, Kevin Turke und Felix Badaczewski für die Messungen mittels STA.
- Dem Gerätezentrum der OC-Analytik für die Bereitstellung der GC und Kevin Turke für die Einweisung an dieser.

Zudem bedanke ich mich bei der Firma Anton Paar, insbesondere Dr. Viktor Heinrichs, für die Bereitstellung des Rheometers.

Ebenso danke ich der Schunk Group, insbesondere Marc Loeh, für die Messungen an der Helium-Pyknometrie.

Außerdem möchte ich mich bei den Bachelor und Master-Studenten bedanken, die ich über die Jahre betreuen durfte und die mir eine Vielzahl von Experimenten abgenommen haben: Jean-Marie Pohl, Tabea Köhler und Kevin Koch-Kramer.

Der Feinmechanischen Werkstatt unter Führung von Harry Heidt danke ich für die vielen kleinen Bearbeitungen von Formen und Proben.

Ausdrücklich danke ich meinen langjährigen Bürokollegen Pascal Vöpel, Christoph Seitz und Dr. Martin von der Lehr für die tolle Arbeitsatmosphäre und Hilfe bei jeglichen Fragen und Problemen. Außerdem danke ich Dr. Tobias Weller, meinem Laborpartner während des gesamten Studiums und Kollegen in der Zeit danach. Ein besonderer Dank geht auch an alle anderen Kollegen der AG Smarsly und AG Marschall, die ich während der letzten Jahre kennenlernen durfte und die für eine ausgesprochen tolle Arbeitsatmosphäre gesorgt haben.

Ein spezieller Dank geht an Dr. Takeshi Hara, der mich während meiner Bachelor-Arbeit in das Thema eingeführt hat und mir bis in meine Master-Arbeit hinein mit Rat und Tat zur Seite stand.

Schließlich danke ich meinen Eltern für die Unterstützung in all den Jahren und meiner Verlobten Linda, dass sie immer zu mir hält und immer für mich da ist.

## Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einsatz von monolithischem  $\text{SiO}_2$  mit bimodaler Porenstruktur in den beiden Durchflussanwendungen der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) und der Durchflusskatalyse untersucht. Dazu wurde zunächst die hohe Sensitivität der Sol-Gel-Reaktion im sogenannten Nakanishi-Prozess zur Herstellung des porösen Materials am Beispiel der Reaktionstemperatur demonstriert. Dabei konnte gezeigt werden, dass bereits minimale Ungenauigkeiten in der Reaktionstemperatur einen starken Einfluss auf die Makroporosität sowie einen signifikanten Einfluss auf die Mesoporosität haben. Dies unterstreicht die Notwendigkeit penibel einzuhaltender Syntheseparameter, um reproduzierbare Ergebnisse in den Durchflussanwendungen zu erhalten.

Um einen Durchfluss zu ermöglichen, ist die Gewährleistung einer reproduzierbaren Ummantelung erforderlich, die je nach Anwendung auf verschiedene Weisen realisiert werden kann. Für den Einsatz in der HPLC konnte mit der direkten Präparation der Monolithen im Inneren von Kapillaren gezeigt werden, dass die longitudinale Homogenität, d.h. die Reproduzierbarkeit von Kapillare zu Kapillare durch Verwendung von kleineren Kapillarinneindurchmessern gesteigert werden kann. Ferner konnte bei Verwendung von reinem Tetramethoxysilan als Vorläuferverbindung von monolithischem  $\text{SiO}_2$  belegt werden, dass sich in direktem Anschluss zur Innenwand der Kapillare ein Bereich mit erhöhter  $\text{SiO}_2$ -Konzentration ausbildet. Dieser kann den häufig auftretenden „Wandeffekt“ als Folge des Schrumpfens überlagern und ein Ablösen des Monolithen von der Innenwand verhindern.

Für den Einsatz in der Durchflusskatalyse wurde aufgrund der notwendigen größeren Querschnittsfläche eine nachträgliche Ummantelung der Monolithen mit Polyetheretherketon gewählt, die nun reproduzierbar durchgeführt werden kann und sowohl chemisch als auch druckstabil ist. Weiterhin wurde die Oberfläche mit Aminogruppen funktionalisiert, wodurch die Durchflusskatalyse an einer Testreaktion (Knoevenagel-Reaktion) mit einem Umsatz von bis zu 100% durchgeführt werden konnte.

Schließlich konnten Hybrid-Monolithen durch Einbringung von endständigen Phenylgruppen synthetisiert werden, was mit einer Verringerung des Kompressionsmoduls auf zwei strukturellen Ebenen (makroporöser Monolith und mesoporöses Skelett) einhergeht. Dieses Ergebnis ist vielversprechend, da dem auftretenden Schrumpf mehr Flexibilität entgegengebracht werden kann, was bei der Herstellung von Kapillarsäulen zu weniger Rissbildung führen sollte.

## Abstract

In the present thesis the application of monolithic silica with bimodal pore structure was tested in continuous flow applications of high performance liquid chromatography (HPLC) and continuous flow catalysis. The high sensitivity of the preparation of the porous material was demonstrated by using the reaction temperature as an example. The characterization shows that a small temperature variation has a huge impact on macroporosity as well as a significant one on mesoporosity. Therefore a highly accurate control of all preparation conditions is necessary to be able to generate reproducible results in continuous flow applications.

Furthermore a reproducible cladding of the silica monoliths is essential to enable the flow of a mobile phase through the material. For the application in HPLC the synthesis was directly performed inside the capillaries, where it was possible to increase the longitudinal homogeneity (the reproducibility from capillary to capillary) by using capillaries with smaller inner diameters. By using pure tetramethoxysilane as a precursor, the formation of a silica-rich phase next to the inner wall of the capillary was proven, which may superimpose the frequently observed wall-effect as a consequence of shrinkage during the synthesis, and therefore inhibit cracks and a possible snap-off between the monolith and the wall.

Due to the necessity of a higher cross section for the application in continuous flow catalysis a subsequent cladding of the monolith by polyether ether ketone was chosen, which can now be performed reproducibly and provides a high chemical and pressure stability. Furthermore, the cladded monolith was functionalized with amine groups and applied in continuous flow catalysis using a test reaction (Knoevenagel reaction), where yields up to 100% could be achieved.

Finally, hybrid monoliths were prepared by incorporating terminal phenyl groups into the monolithic silica structure, which decreases the bulk modulus of the macroporous monolith as well as of the mesoporous skeleton. This is a promising result since the higher flexibility should be able to withstand the appearing shrinkage during the synthesis of capillary columns and therefore prevent crack formation.

Danksagung.....	VI
Kurzfassung .....	VIII
Abstract.....	IX
1. Einleitung.....	- 1 -
1.1. Überblick und Motivation .....	- 1 -
1.2. Aufbau der Arbeit.....	- 5 -
2. Theoretische Grundlagen.....	- 7 -
2.1. Synthese von SiO <sub>2</sub> -Monolithen mit bimodaler Porenstruktur.....	- 7 -
2.2. Funktionalisierung.....	- 14 -
3. Charakterisierungsmethoden .....	- 16 -
3.1. Quecksilberporosimetrie .....	- 16 -
3.1.1. Quecksilberporosimetrie Setup.....	- 18 -
3.2. Physisorption.....	- 18 -
3.2.1. Physisorption Setup .....	- 19 -
3.3. Rasterelektronenmikroskopie.....	- 19 -
3.4. Hochdruckflüssigkeitschromatographie.....	- 19 -
3.4.1. Chromatographische Parameter .....	- 20 -
3.4.2. Theorien zur Beschreibung der Trennleistung.....	- 24 -
3.4.3. HPLC Setup .....	- 27 -
3.5. Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie .....	- 27 -
3.5.1. KLSM Setup .....	- 30 -
3.6. Elementaranalyse .....	- 31 -
3.7. Simultane Thermische Analyse mit Massenspektrometrie .....	- 31 -
3.8. Rheologie .....	- 31 -
3.9. Gaschromatographie.....	- 31 -
3.10. Helium-Pyknometrie .....	- 32 -
3.11. Dilatometrie .....	- 32 -

3.11.1.	<i>In-situ</i> Dilatometrie Setup .....	- 32 -
4.	Probenpräparation.....	- 33 -
4.1.	Makroskopische Monolithe.....	- 33 -
4.2.	Kapillarsäulen.....	- 35 -
4.3.	Ummantelung von makroskopischen Monolithen .....	- 36 -
4.4.	Postfunktionalisierung.....	- 38 -
4.5.	Co-Kondensation.....	- 39 -
5.	Ergebnisse und Diskussionen .....	- 40 -
5.1.	Einfluss der Gelierungstemperatur auf Makro- und Mesoporesität.....	- 40 -
5.1.1.	Temperaturkontrolle .....	- 42 -
5.1.2.	Makroporesität.....	- 44 -
5.1.3.	Mesoporesität.....	- 52 -
5.1.4.	Einfluss auf Anwendungsparameter am Beispiel HPLC .....	- 65 -
5.2.	Radiale und longitudinale Homogenität in Kapillarsäulen .....	- 68 -
5.2.1.	Makro- und Mesoporesität.....	- 72 -
5.2.2.	Longitudinale Homogenität .....	- 73 -
5.2.3.	Radiale Homogenität .....	- 76 -
5.3.	Durchflusskatalyse am Beispiel der Knoevenagel-Reaktion .....	- 85 -
5.3.1.	Ummantelung.....	- 86 -
5.3.2.	Funktionalisierung .....	- 90 -
5.3.3.	Durchflusskatalyse.....	- 92 -
5.4.	Mechanische Eigenschaften .....	- 98 -
5.4.1.	Morphologie.....	- 100 -
5.4.2.	Mechanische Eigenschaften des makroporösen Monolithen.....	- 104 -
5.4.3.	Mechanische Eigenschaften des mesoporösen Skeletts.....	- 108 -
6.	Zusammenfassung und Ausblick.....	- 118 -
7.	Literaturverzeichnis .....	- 121 -

8. Anhang.....	- 129 -
8.1. Abbildungen und Tabellen .....	- 129 -
8.2. Chemikalien und Materialien .....	- 133 -
8.3. Abkürzungsverzeichnis .....	- 135 -
8.4. Publikationen und Tagungsbeiträge .....	- 136 -

# 1. Einleitung

## 1.1. Überblick und Motivation

Monolithisches SiO<sub>2</sub> mit einer hierarchisch aufgebauten Porenstruktur, bestehend aus Makro- und Mesoporen, zeichnet sich durch das Zusammenspiel guter Transport- und Durchflusseigenschaften mit hohen spezifischen Oberflächen in einem kontinuierlichen Material aus, das sich in definierten makroskopischen Abmessungen herstellen lässt.

Erstmals wurde die hier betrachtete Synthese von monolithischem SiO<sub>2</sub> 1991 von Nakanishi *et al.* publiziert und wird daher im Folgenden als Nakanishi-Prozess bezeichnet.<sup>1</sup> Im Wesentlichen beruht sie auf einer Sol-Gel-Reaktion von Siliziumalkoxiden mit gleichzeitig ablaufender Phasentrennung, die von einer spinodalen Entmischung hervorgerufen wird. Dies führt dazu, dass die bei der Phasentrennung entstehende Struktur durch die Sol-Gel-Umwandlung eingefroren wird und so einen makroporösen Monolithen hinterlässt. In einem zweiten Schritt werden in dieses Skelett durch einen Ätzprozess Mesoporen eingebracht (in Kapitel 2.1 folgt eine nähere Betrachtung aller Reaktionsschritte).

In zahlreichen Veröffentlichungen wurden die Synthesebedingungen daraufhin erforscht und optimiert, um Zusammenhänge zwischen den Syntheseparametern und den finalen Materialeigenschaften herzustellen.<sup>2-13</sup> Dadurch wurde es möglich, Porenstrukturen für die verschiedensten Anwendungen einzustellen. Ebenso wichtig sind jedoch auch die Mechanismen in den Anwendungen selbst, die letztlich die optimierte Porenstruktur vorgeben.

So hat monolithisches SiO<sub>2</sub> in verschiedenen Anwendungsgebieten Einzug gehalten, zu denen die Chromatographie,<sup>7,14-20</sup> die Durchflussskatalyse,<sup>21-25</sup> die Adsorption<sup>24,26,27</sup> und elektrochemische Anwendungen<sup>28-30</sup> zählen. Die beiden in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Anwendungen in der HPLC (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, *engl. High Performance Liquid Chromatography*) und in der Durchflussskatalyse haben teilweise sehr unterschiedliche Vorgaben an eine optimierte Porenstruktur.

In der HPLC sollten die Diffusionslängen, welche die aufzutrennenden Komponenten zurücklegen müssen, relativ klein sein, um einen schnellen und beständigen Stoffaustausch zwischen der stationären und der mobilen Phase zu ermöglichen.<sup>17</sup> Aus dem gleichen Grund ist eine große spezifische Ober- bzw. Kontaktfläche zwischen den beiden Phasen erforderlich. Diese beiden Punkte deuten auf die Notwendigkeit von vergleichsweise

kleinen Poren hin, wogegen für einen geringen hydraulischen Widerstand gegenüber dem Fluss der mobilen Phase eher große Poren notwendig sind. Eine Vereinbarkeit dieser Vorgaben ist zunächst nicht gegeben. Zwar können immer leistungsfähigere Pumpen eingesetzt werden, jedoch sind diese ab Drücken oberhalb von 400 – 500 bar teuer, wartungsintensiv und daher für den Standardeinsatz nicht praktikabel.<sup>17</sup> Bei der Porengröße muss daher ein Kompromiss eingegangen werden, da es nicht gleichzeitig möglich ist, die Effektivität und die Geschwindigkeit einer Analyse über die Grenzen der Theorie, die in Kapitel 3.4.2 beschrieben ist, hinweg zu erhöhen. Ein großer Vorteil von monolithischem SiO<sub>2</sub> ist die Möglichkeit, den Makroporendurchmesser unabhängig von der Skelettdicke variieren zu können. Im Vergleich zu konventionell gepackten Säulen, bei denen die Größe der (den Makroporen entsprechenden) Transportkanäle durch das interpartikuläre Volumen der Füllkörper gegeben ist, resultiert hieraus eine höhere Permeabilität bei gesteigerter Säuleneffizienz.<sup>31,32</sup>

In der Durchflusskatalyse dagegen ist neben einem optimierten Stoffaustausch auch der Wärmetransport entscheidend, um frei werdende bzw. für die Reaktion notwendig Energie zu transportieren.<sup>24</sup> Weiterhin muss über die Porengröße und damit einhergehende Diffusionslängen die Kontaktzeit zwischen den Edukten gesteuert werden, um so die Selektivität zu erhöhen und die Entstehung von Nebenprodukten zu vermeiden.<sup>24</sup> Da die Durchflusskatalyse besonders durch ökonomische und ökologische Faktoren motiviert ist, die sich im Vergleich zur homogenen Katalyse auf einfachere Phasentrennungen (Katalysator muss nicht von den Produkten getrennt werden), sowie einen sichereren und einfacheren Betrieb berufen,<sup>24</sup> ist der Einsatz von leistungsfähigen und daher teuren Pumpen nicht zielführend. Die Makroporengröße ist daher höher zu wählen als für den Einsatz in der HPLC, wodurch der Durchfluss bei niedrigem Druck auch mit geringerem technischen Aufwand erzeugt werden kann.

Diese unterschiedlichen Voraussetzungen zeigen, dass ein präzises Einstellen von Parametern wie Porengröße (Makro- und Mesoporen), Skelettdicke, Porengrößenverteilung und -homogenität, sowie Porenvolumen und spezifische Oberfläche essenziell ist, um den Anforderungen der einzelnen Anwendungen gerecht zu werden. Trotz der zahlreichen Veröffentlichungen auf diesem Gebiet existiert noch kein detailliertes Verständnis aller involvierten Prozesse und deren Auswirkungen auf die finale Porenstruktur. Ein Forschungsschwerpunkt dieser Arbeit liegt daher auf der Untersuchung des Einflusses eines sehr fundamentalen Reaktionsparameters – der Gelierungstemperatur.

Indirekt wird durch Änderungen der Gelierungstemperatur eine ganze Reihe von anderen Reaktionsparametern beeinflusst. Zum einen sind dies die beiden bekannten Haupteffekte, der Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Sol-Gel-Reaktion und auf den Zeitpunkt des Einsetzens der Phasentrennung aufgrund von Änderungen in der Löslichkeit der polykondensierenden Spezies. Zum anderen werden jedoch temperaturabhängige Effekte wie die Konformation des eingesetzten Polymers,<sup>33</sup> die Viskosität der Reaktionslösung und die Löslichkeit aller Komponenten häufig nicht genannt. Die Summe dieser Effekte legt nahe, dass die Synthese von monolithischem SiO<sub>2</sub> über den Nakanishi-Prozess sehr sensitiv auf Temperaturänderungen reagieren sollte. Jedoch sind quantitative Arbeiten zu dieser Abhängigkeit rar gesät,<sup>2</sup> aber erforderlich, um weiteres Verständnis für die ablaufenden Prozesse und letztlich verbesserte Materialien entwickeln zu können. Weiterhin scheint die Wichtigkeit und hohe Sensitivität in der Literatur unterschätzt worden zu sein, da die Art der Temperaturkontrolle nur oberflächlich oder gar nicht dokumentiert wird und so begründete Zweifel an einer präzisen und homogenen Temperatur während der Reaktion bleiben.<sup>2,13,22,34,35</sup>

Aus diesen Gründen beschäftigt sich der erste Ergebnissteil (5.1) mit der präzisen Temperaturkontrolle und den Einflüssen von kleinen Temperaturänderungen während der Gelierung auf Porositätsparameter und deren Ursachen, sowie anwendungsspezifische Auswirkungen von nicht optimierter Temperaturkontrolle am Beispiel der HPLC.

Für den generellen Einsatz von monolithischem SiO<sub>2</sub> in Durchflussanwendungen ist eine Ummantelung des Monolithen notwendig, die idealerweise eine hohe chemische und mechanische Stabilität aufweist. Hierfür bieten sich zwei grundsätzlich verschiedene Varianten an – die nachträgliche Ummantelung<sup>36–39</sup> und die direkte Herstellung des Monolithen in Kapillaren.<sup>40</sup>

Für die direkte Herstellung in Kapillaren muss beachtet werden, dass der Monolith während der Synthese einem Schrumpf unterliegt, der auf fortschreitende Kondensation der SiO<sub>2</sub>-Spezies zurückzuführen ist.<sup>41</sup> Aus diesem Grund können nur Kapillaren mit kleinem Innendurchmesser verwendet werden, die eine ausreichend starke Bindung zwischen der Kapillarenwand und dem Monolithen erzeugen und so den entstehenden Verspannungen widerstehen können. Die literaturbekannte Herstellung von diesen Kapillarsäulen mit Innendurchmessern im Bereich von 100 – 500 µm ist, was häufig nicht berichtet wird, nur mäßig reproduzierbar.<sup>12,42</sup> So überwiegt der sogenannte Wandeffekt, bei dem eine erhöhte Porosität in Nachbarschaft bzw. ein komplettes Ablösen des Monolithen

von der Kapillarinwand als Folge des Schrumpfens in 30-50% der hergestellten Kapillaren beobachtet wird und so für eine deutlich schlechtere Leistung in der HPLC im Vergleich zu Kapillaren ohne den Wandeffekt sorgt.<sup>42</sup>

Daher wird in Kapitel 5.2 die Reproduzierbarkeit und Homogenität von hergestellten Kapillarsäulen als Funktion des Innendurchmessers der verwendeten Kapillaren untersucht. Die zugrundeliegende Idee ist das veränderte Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis bei Änderung des Kapillarinndurchmessers. Hierdurch sollte bei kleineren Durchmessern eine verstärkte Verbindung zwischen der Kapillarinnenwand und dem Monolithen erzeugt werden, die Verspannungen besser standhält und so den Wandeffekt nicht auftreten lässt, was zu einer höheren Ausbeute von brauchbaren Kapillarsäulen führen sollte.

Eine nachträgliche Ummantelung dagegen stellt zwar einen zusätzlichen Schritt in der Präparation dar, ermöglicht jedoch auch die Verwendung von Monolithen mit größerem Durchmesser und ist so auch für präparative Anwendungen interessant. Das prominenteste Beispiel ist der kommerziell erhältliche Chromolith® der Fa. Merck, der in der Chromatographie eingesetzt wird und hier bereits mit einer zweiten Generation von Monolithen etabliert ist.<sup>40,43</sup> Die Ummantelung wird dabei durch kohlefaserverstärktes Polyetheretherketon (PEEK) realisiert, der Ummantelungsprozess ist jedoch in der Literatur nicht beschrieben und darüber hinaus patentgeschützt.<sup>37,38</sup> Für Forschungsanwendungen gibt es dagegen verschiedene Ansätze, die mehr oder weniger praktikabel sind. In einigen wird ein PTFE-Schrumpfschlauch verwendet, der jedoch eine nur sehr geringe mechanische Stabilität aufweist und daher bei Anlegen eines Drucks den Monolithen nicht mehr dicht umschließt. Daher existieren hier zwei Varianten, mit denen diese Methode kombiniert wird. Zum einen wird über ein sogenanntes Z-Modul ein äußerer radialer Druck auf die Säule ausgeübt und so die Dichtigkeit gewährleistet, was jedoch nur moderate Drücke ermöglicht.<sup>44</sup> Zum anderen wird der gleiche Effekt erreicht, indem die Säule in ein Edelstahlröhrchen geklebt wird, was aufgrund des notwendigen Klebers die Verwendung von einigen Lösungsmitteln ausschließt.<sup>45</sup> Eine andere Methode ist die Verwendung von Glasröhrchen als Mantel. Hierzu wird der Monolith in das Glasröhrchen gelegt, woraufhin dieses erhitzt, evakuiert und dadurch an den Monolithen gepresst wird.<sup>46</sup> Neben der Zerbrechlichkeit erweist sich hier das Aufbringen von passenden Anschlüssen für die Verbindung zur Pumpe als nicht trivial.

Die hier gewählte Methode zur Ummantelung basiert auf einer Arbeit von Chamieh *et al.*<sup>47</sup> Dabei wird der Monolith in ein PEEK-Röhrchen gelegt, das von einem PTFE-Schrumpfschlauch umgeben ist. Letzterer wird so gewählt, dass beim Erhitzen das Schrumpfen einsetzt, wenn das PEEK-Röhrchen weich wird. Dadurch kann das PEEK an den Monolithen gepresst werden und diesen im Idealfall dicht ummanteln. Neben der Optimierung dieses Ummantelungsprozesses wird in Kapitel 5.3 auch der Einsatz der so hergestellten Säulen in der Durchflusskatalyse am Beispiel der Knoevenagel-Reaktion getestet. Dabei können aufgrund der mechanisch stabileren Ummantelung Monolithe verwendet werden, die deutlich kleinere Makroporen aufweisen als bisher in der Literatur beschrieben.<sup>21,24,48</sup> Im Grunde stellt dies eine neue Methodik dar, mit der die Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Porositätsparametern auf die katalytische Leistung in Durchflussanwendungen im Labormaßstab möglich ist.

Nach der Kontrolle der Porosität und den zwei Methoden der Ummantelung befasst sich der letzte Schwerpunkt dieser Arbeit mit den mechanischen Eigenschaften von monolithischem SiO<sub>2</sub>. Die Motivation liegt in der häufig postulierten erhöhten Flexibilität von Hybrid-Monolithen im Vergleich zu reinem SiO<sub>2</sub>.<sup>34,49,50</sup> Ein Vorteil davon wäre in der Präparation von monolithischen Kapillarsäulen zu finden. Hierbei kommt es wie bereits angesprochen häufig zu einem Wandeffekt, der als Folge des Schrumpfens des Monolithen auftritt und letztlich zu Rissbildung führen kann. Bei Verwendung eines monolithischen Materials mit erhöhter Flexibilität könnte dieser Effekt reduziert und eine höhere Reproduzierbarkeit aufgrund der Vermeidung von Rissbildung erzielt werden.

In Kapitel 5.4 wird der erste Schritt dieses Gedankengangs belegt. Dies beinhaltet die Präparation von Hybrid-Monolithen durch Einbringung von Phenyltrimethoxysilan (PTMS) unterschiedlicher Konzentrationen in die Sol-Gel-Reaktion und die jeweilige Bestimmung des Kompressionsmoduls. Letzteres wurde dabei auf zwei strukturellen Ebenen (makroporöser Monolith und mesoporöses Skelett) durch jeweils zwei unabhängige Methoden quantifiziert.

## 1.2. Aufbau der Arbeit

Im folgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Synthese von SiO<sub>2</sub>-Monolithen mit bimodaler Porenstruktur basierend auf dem Nakanishi-Prozess beschrieben. Dabei wird auf die zugrundeliegenden Teilreaktionen, insbesondere die theoretischen Grundlagen der Phasentrennung auf Basis der spinodalen Entmischung und

die sich so entwickelnde Struktur eingegangen. Weiterhin werden die beiden Möglichkeiten der Funktionalisierung von SiO<sub>2</sub>-Monolithen über die Co-Kondensation und das postsynthetische Pfropfen (*engl.: grafting*) betrachtet.

In Kapitel 3 werden die verwendeten Geräte zur Charakterisierung der Porenstruktur- und Homogenität beschrieben, wobei besonderes Augenmerk auf den Methoden der HPLC und der konfokalen Laser-Scanning-Mikroskopie (KLSM) liegt und deren Funktionsweise beschrieben wird.

Daraufhin werden in Kapitel 4 von den Synthesebedingungen der Monolithsynthese, über die beiden Wege der Ummantelung bis hin zur Funktionalisierung über Co-Kondensation und grafting die einzelnen Punkte der Probenpräparation detailliert beschrieben.

Kapitel 5 enthält den Hauptteil dieser Arbeit, in dem die vier in der Einleitung genannten Schwerpunkte einzeln beschrieben werden. Hierbei wird jeweils eine detailliertere Einführung gegeben, die eine Einordnung in die auf dem Gebiet durchgeführten Arbeiten beinhaltet. Der erste Teil befasst sich mit dem Einfluss der Gelierungstemperatur auf Porositäts- und Anwendungsparameter und wurde 2017 teilweise in *Physical Chemistry Chemical Physics* publiziert.<sup>51</sup> Im zweiten Teil ist der Einfluss des Kapillarenndurchmessers auf die radiale und longitudinale Homogenität des Makroporenraums, sowie auf die Reproduzierbarkeit von Kapillarsäulen Thema. Eine Publikation zu diesem Thema ist aktuell in Arbeit. Der folgende dritte Teil beschreibt die postsynthetische Ummantelung von makroskopischen Monolithen und den Einsatz so hergestellter Säulen in der Durchflusskatalyse. Abschließend behandelt Kapitel 5.4 die Auswirkungen von strukturellen Änderungen und dem Anteil an organischer Funktionalisierung auf die mechanischen Eigenschaften von SiO<sub>2</sub>-Monolithen in den einzelnen strukturellen Ebenen. Die Synthese dieser Proben wurde bereits 2015 in *RSC Advances* publiziert.<sup>34</sup> Eine weitere Publikation, welche die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften zum Thema hat, ist in Arbeit.

Schließlich gibt Kapitel 6 die Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse sowie einen Ausblick.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1. Synthese von SiO<sub>2</sub>-Monolithen mit bimodaler Porenstruktur

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Synthese zur Herstellung von SiO<sub>2</sub>-Monolithen mit bimodaler Porenstruktur (Makro- und Mesoporen) beruht auf einer Sol-Gel-Umwandlung mit gleichzeitig ablaufender Phasentrennung, wobei letztere von einer spinodalen Entmischung hervorgerufen wird. Grundsätzlich wird dabei die Struktur, die bei der Phasentrennung entsteht, durch die Sol-Gel-Umwandlung eingefroren, was zur Bildung eines makroporösen Monolithen führt. In einem zweiten Syntheseschritt kommt es durch einen Ätzprozess zur Bildung von Mesoporen. Dieser Prozess wurde von Nakanishi *et al.* entwickelt und 1991 publiziert.<sup>1,52,53</sup> Unter Verwendung dieser Synthese ist es möglich, die makroporöse Morphologie des Monolithen zu verändern, indem das Einsetzen bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit von Phasentrennung und Sol-Gel-Umwandlung gesteuert werden. Je früher die Phasentrennung im Vergleich zur Sol-Gel-Umwandlung einsetzt, desto größer werden die sich dabei bildenden Makroporen. Das Prinzip dieses Prozesses, bei dem Siliziumalkoxide durch Hydrolyse und Kondensation ein dreidimensionales Netzwerk bilden, während eine gleichzeitig ablaufende und von einem Polymer induzierte Phasentrennung die Struktur vorgibt, ist in Abbildung 2.1 zusammengefasst und hat sich als generelle Methode zur Darstellung von monolithischem SiO<sub>2</sub> etabliert.<sup>6,10,22,32,35,36,41,54–56</sup> Unterschiede bestehen dabei in der Art der Vorläuferverbindung, der Art und dem Molekulargewicht des verwendeten organischen Polymers, der Art des sauren Katalysators, der Temperatur und der Reaktionszeit. Die in dieser Arbeit verwendeten Ausgangsparameter der Synthese von rein Tetramethoxysilan- (TMOS) basiertem monolithischem SiO<sub>2</sub> stammen von Hara *et al.*<sup>12,50</sup> und wurden hiervon ausgehend variiert und angepasst.

Die gesamte Synthese kann in Teilschritte zerlegt werden: Hydrolyse, Kondensation, Phasentrennung, Gelierung, Alterung, hydrothermale Behandlung und Kalzinierung. Diese Schritte werden im Folgenden einzeln betrachtet, wobei im realen System einige zeitgleich ablaufen.<sup>57</sup>

Der erste Reaktionsschritt, die Hydrolyse eines Siliziumalkoxids, kann grundsätzlich säure- oder basenkatalysiert ablaufen. Es wird auf die Betrachtung des säurekatalysierten Falls verzichtet, da im praktischen Teil nur die basenkatalysierte Hydrolyse, die in Abbildung 2.2 zu sehen ist, verwendet wurde. Ein entscheidender Parameter, um die Reaktionsgeschwindigkeit und damit den Zeitpunkt der Sol-Gel-Umwandlung an dieser Stelle zu

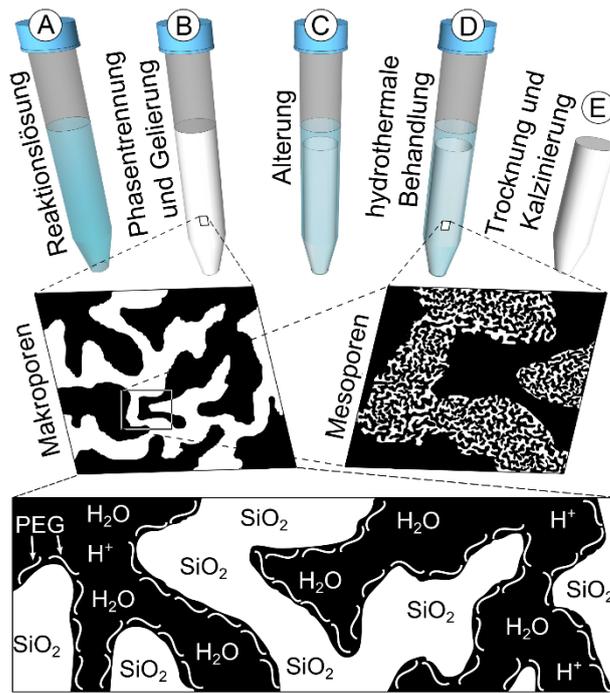
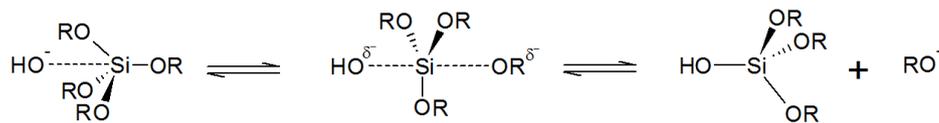


Abbildung 2.1: Einzelne Schritte der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Synthese von monolithischem SiO<sub>2</sub> mit bimodaler Porenstruktur. (A) Die Reaktionslösung besteht aus einer Vorläuferverbindung, einem sauren Katalysator, einem organischen Polymer zur Einleitung der Phasentrennung und Harnstoff zur Erzeugung von Mesoporen. (B) Die Gelierung beginnt durch Hydrolyse und Kondensation der Vorläuferverbindung. Die parallel ablaufende Phasentrennung wird durch spinodale Entmischung eingeleitet. An einem gewissen Punkt wird die dadurch gebildete makroporöse Struktur durch die Gelierung eingefroren. (C) Während der Alterung schrumpft das Material aufgrund von fortschreitender Kondensation. (D) Hydrothermale Bedingungen führen zur Zersetzung von Harnstoff, was zur Erhöhung des pH-Werts und in Kombination mit der hohen Temperatur zur Bildung von Mesoporen führt (Ostwald-Reifung). (E) Organische Reste und das Lösungsmittel werden entfernt.

Hydrolyse:



Kondensation

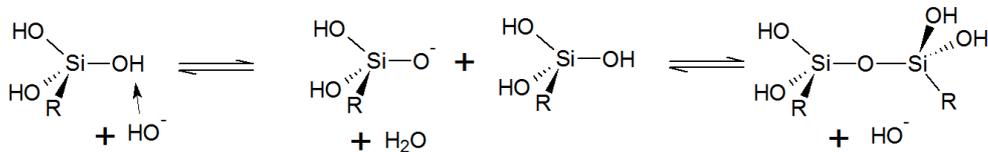


Abbildung 2.2: Basenkatalysierte Hydrolyse und Kondensation. Die Reaktionen laufen trotz saurer Bedingungen (pH ~4,3) nach basenkatalysierten Mechanismen ab. Grund hierfür ist die Lage des isoelektrischen Punkts von SiO<sub>2</sub> bei pH ~ 2,2.

kontrollieren, ist der pH-Wert. Um eine Abschätzung der Hydrolysegeschwindigkeit zu erhalten, wird die Zeit gemessen, bis das Gel gebildet ist. Es ist jedoch zu beachten, dass es sich nur um eine grobe Abschätzung handelt, da bei der Gelbildung neben der Hydrolyse auch die Kondensation eine entscheidende Rolle spielt. Die Zeitspanne vom Beginn der Reaktion bis zur Gelbildung ist bei einem pH-Wert = 2,2 am größten, da dies dem

isoelektrischen Punkt von SiO<sub>2</sub> entspricht,<sup>57,58</sup> und sinkt unter sauren oder basischen Bedingungen (in Bezug auf den isoelektrischen Punkt) stark ab, was den Zeitpunkt der Sol-Gel-Umwandlung in Bezug auf die Phasentrennung verändert und damit die makroporöse Morphologie beeinflusst. An dieser Stelle sei mit den Substituenten der Vorläuferverbindung ein weiterer Parameter genannt, der die Hydrolysegeschwindigkeit beeinflusst. Größere Alkoxygruppen führen zu einer erhöhten sterischen Hinderung des Übergangszustandes und damit zu einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit (zum Beispiel hydrolysiert TMOS schneller als Tetraethoxysilan (TEOS)).

Wie bereits erwähnt wird die Bildung des SiO<sub>2</sub>-Netzwerks nicht nur von der Hydrolyse, sondern auch von der Kondensation beeinflusst. Bei dieser kann als Nebenprodukt entweder Wasser oder ein Alkohol gebildet werden. Genau wie bei der Hydrolyse kann die Kondensationsreaktion entweder säure- oder basenkatalysiert ablaufen, wobei erneut nur auf den basenkatalysierten Fall eingegangen wird (siehe Abbildung 2.2). Die Bildung des Zwischenprodukts durch die Reaktion der hydrolysierten Vorläuferverbindung mit einem Hydroxidion läuft dabei deutlich schneller ab als der geschwindigkeitsbestimmende zweite Schritt. Hierbei haben vor allem sterische Effekte und die Ladung des Zwischenprodukts einen dominanten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. In der basenkatalysierten Kondensation stabilisieren elektronenziehende Gruppen das negativ geladene Zwischenprodukt und erhöhen damit die Reaktionsgeschwindigkeit (beispielsweise kondensiert (RO)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub> schneller als (RO)<sub>3</sub>SiOH).

Die Struktur, die durch Hydrolyse und Kondensation eingefroren wird, wird, wie zu Beginn des Kapitels beschrieben, durch die Phasentrennung gebildet. Die Kompatibilität der vorhandenen Phasen lässt sich über die Flory-Huggins-Theorie beschreiben, da das vorliegende System eine polymerisierende Spezies enthält.<sup>41,59-62</sup> Die Änderung der Freien Mischungsenthalpie ( $\Delta G_m$ ) für ein binäres System lässt sich damit folgendermaßen formulieren:

$$\Delta G_m = -T\Delta S + \Delta H = RT \left[ \frac{\varphi_1}{P_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{P_2} \ln \varphi_2 + \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 \right] \quad (2.1)$$

Hierbei stehen  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  für den Volumenanteil der beiden Komponenten,  $P_1$  und  $P_2$  für den entsprechenden Polymerisierungsgrad und  $\chi_{12}$  für die Wechselwirkung zwischen den Komponenten (Flory-Huggins-Parameter). Die ersten beiden Terme in der Klammer beschreiben dabei den entropischen Teil und der dritte Term den enthalpischen Teil. Es zeigt sich, dass eine Abnahme des absoluten Wertes der Entropie dazu führt, dass das

System destabilisiert wird, da sich der Wert für die Freie Mischungsenthalpie erhöht. Dies wird im vorliegenden System durch die fortschreitende Polymerisation des SiO<sub>2</sub>-Netzwerkes herbeigeführt. Letztlich führt der Übergang der Freien Mischungsenthalpie von negativen zu positiven Werten dazu, dass eine Triebkraft für die Phasentrennung entsteht.

Unter der Annahme, dass eine der Komponenten polymerisierend (mit dem Polymerisierungsgrad  $P$ ) und die andere ein reines Lösungsmittel ist, ergibt sich ausgehend von Gleichung (2.1) eine Binodale mit einer maximalen Temperatur, bei der die Lösung stabil ist (siehe Abbildung 2.3 A). Steigt der Polymerisierungsgrad  $P$  an, so bewegt sich die Binodale in Richtung höherer Temperaturen und das Maximum der Binodalen wird zu

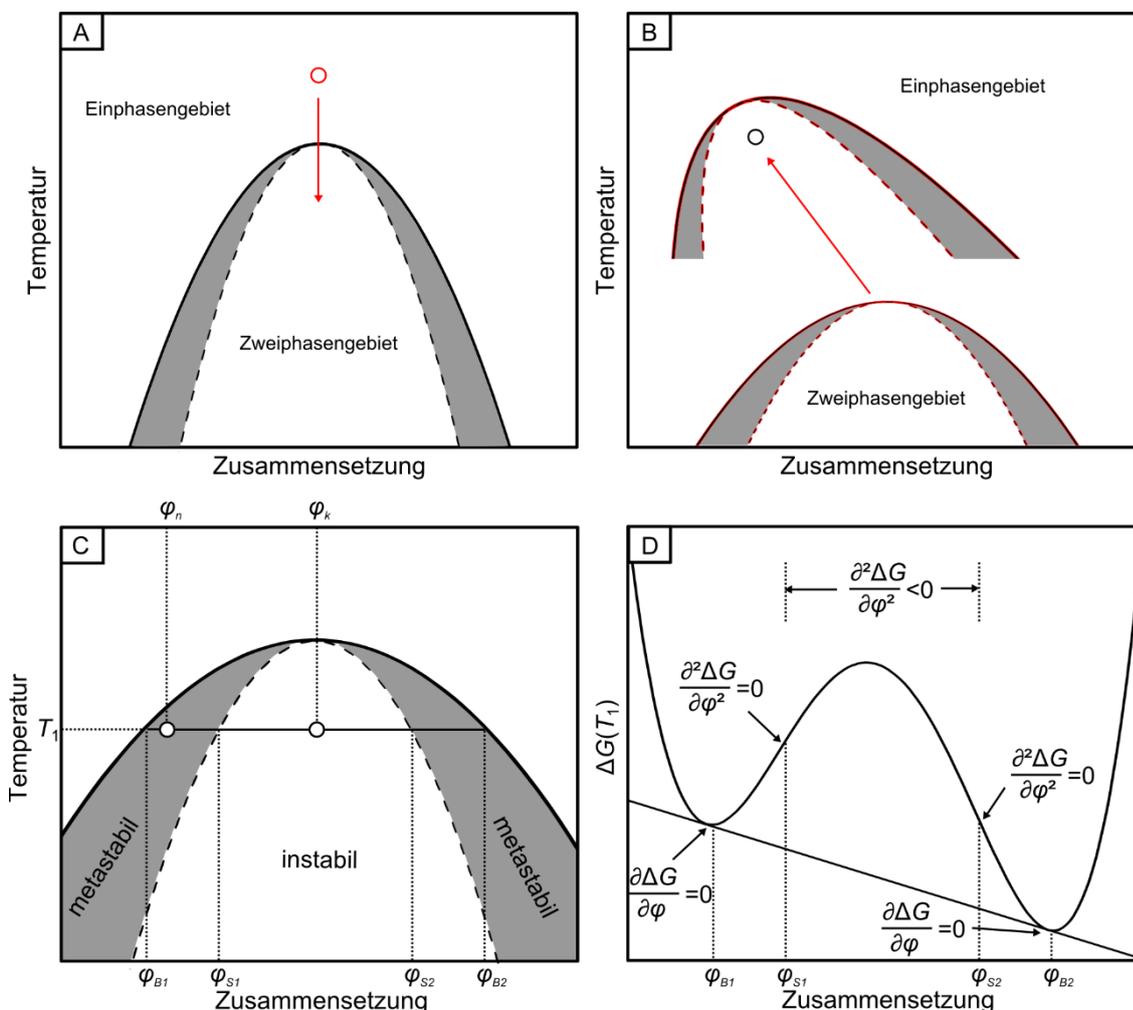


Abbildung 2.3: (A) Phasendiagramm einer binären Mischung. Gezeigt sind Ein- und Zweiphasengebiet, sowie deren Trennung durch die Binodale (durchgezogene Linie) und Spinodale (gestrichelte Linie). In rot eingezeichnet ist der Übergang ins Zweiphasengebiet durch den Prozess des Physikalischen Abkühlens. (B) Übergang ins Zweiphasengebiet durch Chemisches Abkühlen (fortschreitende Polymerisation). (C) und (D) zeigen den Zusammenhang zwischen dem Phasendiagramm und dem Energiediagramm für  $T_1$ . (Die Abbildung wurde aus der Literatur adaptiert.<sup>41</sup>)

geringeren Konzentrationen der polymerisierenden Komponente geschoben, was zu einem asymmetrischen Verlauf der Binodalen führt (siehe Abbildung 2.3 B). Dieses Verhalten wird als Chemisches Abkühlen bezeichnet, da durch die fortschreitende Polymerisierung die Ausgangszusammensetzung in ein Zweiphasengebiet fällt (siehe Abbildung 2.3 B). Im Gegensatz dazu ist in Abbildung 2.3 A das Physikalische Abkühlen zu sehen, bei dem die Ausgangszusammensetzung durch eine Änderung der Temperatur in ein Zweiphasengebiet verschoben wird. Die Phasentrennung bei der Synthese von SiO<sub>2</sub>-Monolithen erfolgt über das Chemische Abkühlen, da das Zweiphasengebiet durch das polymerisierende SiO<sub>2</sub>-Netzwerk verschoben wird, bis es die Ausgangszusammensetzung umschließt.

Wie in Abbildung 2.3 C und D dargestellt, zeichnet sich die Binodale, die das Zweiphasengebiet umschließt, dadurch aus, dass die erste Ableitung der Freien Enthalpie nach der Zusammensetzung gleich Null ist ( $\partial\Delta G/\partial\phi = 0$ ). Weiterhin zeigen Abbildung 2.3 C und D, dass innerhalb der Binodalen ein Bereich existiert, der von der Spinodalen umschlossen wird, die sich dadurch kennzeichnet, dass die zweite Ableitung der Freien Enthalpie nach der Zusammensetzung gleich Null ist ( $\partial^2\Delta G/\partial\phi^2 = 0$ ). Je nachdem, in welchem Bereich des Phasendiagramms die Phasentrennung auftritt, kann zwischen zwei Mechanismen unterschieden werden: Im Bereich zwischen der Binodalen und Spinodalen spricht man vom Keimwachstum und innerhalb der Spinodalen von der spinodalen Entmischung.<sup>41</sup>

Das Keimwachstum wiederum kann in einen homogenen und einen heterogenen Fall unterschieden werden. Erstgenannter wird durch mikroskopische Fluktuationen der Zusammensetzung verursacht, die thermischen Ursprungs sind. Der heterogene Fall dagegen tritt an Verunreinigungen auf, die energetische Vorteile für die Keimbildung bieten. Im Anschluss kommt es in beiden Fällen durch Diffusion von weiteren Teilchen zu einem Wachstum der Keime. Zur Vermeidung des heterogenen Keimwachstums ist es daher notwendig, Verunreinigungen bestmöglich auszuschließen. Weiterhin ist es wichtig, jegliche Fluktuationen (Temperatur, Zusammensetzung, Verunreinigungen) zu vermeiden, da hierdurch die Diffusion der Teilchen, die das Keimwachstum bewirken, beeinflusst wird, was zu inhomogenem Keimwachstum führen kann.

Die spinodale Entmischung dagegen beginnt mit einer infinitesimalen Fluktuation der Zusammensetzung mit einer charakteristischen Wellenlänge, deren Amplitude kontinuierlich wächst und den Kontrast zwischen den Domänen erhöht. Ein wichtiges Charakteristikum ist dabei, dass der Materialtransport gegen den Konzentrationsgradienten

erfolgt. Wird dabei die kritische Zusammensetzung des Systems erreicht, bildet sich eine Struktur aus zwei Phasen aus, deren Domänen weiter an- und schließlich zusammenwachsen und damit ein dreidimensionales Netzwerk aus Makroporen aufbauen. Dieser Prozess wird in der Synthese von SiO<sub>2</sub>-Monolithen letztendlich durch die bereits beschriebene fortschreitende Kondensation des SiO<sub>2</sub>-Netzwerks und die damit einhergehende Versteifung der Struktur eingefroren.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Synthese von SiO<sub>2</sub>-Monolithen kommt es durch den Prozess der spinodalen Entmischung bei der Phasentrennung zur Bildung einer SiO<sub>2</sub>-reichen Phase mit inkorporiertem Polyethylenglykol (PEG) und einer lösungsmittelreichen Phase.<sup>5,62,63</sup> Dabei binden PEG-Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen an die wachsenden SiO<sub>2</sub>-Oligomere (siehe Abbildung 2.4 A), wodurch deren Löslichkeit im polaren Lösungsmittel verringert und dadurch die Phasentrennung ausgelöst wird. Gleichzeitig ist in Abbildung 2.4 B zu sehen, dass sich die Struktur mit steigendem Kontrast zwischen den Phasen verändert. Der Grund hierfür ist die sich ändernde Grenzflächenenergie, die mit der zunehmenden Konzentrationsdifferenz in den beiden Phasen zunimmt.<sup>62-64</sup> Dadurch kommt es zu einer Umstrukturierung der Domänen, bei der die Grenzfläche und damit die Oberflächenenergie verringert wird, was an der zunehmenden Domänengröße in Abbildung 2.4 B zu erkennen ist. Dieser Prozess wird in

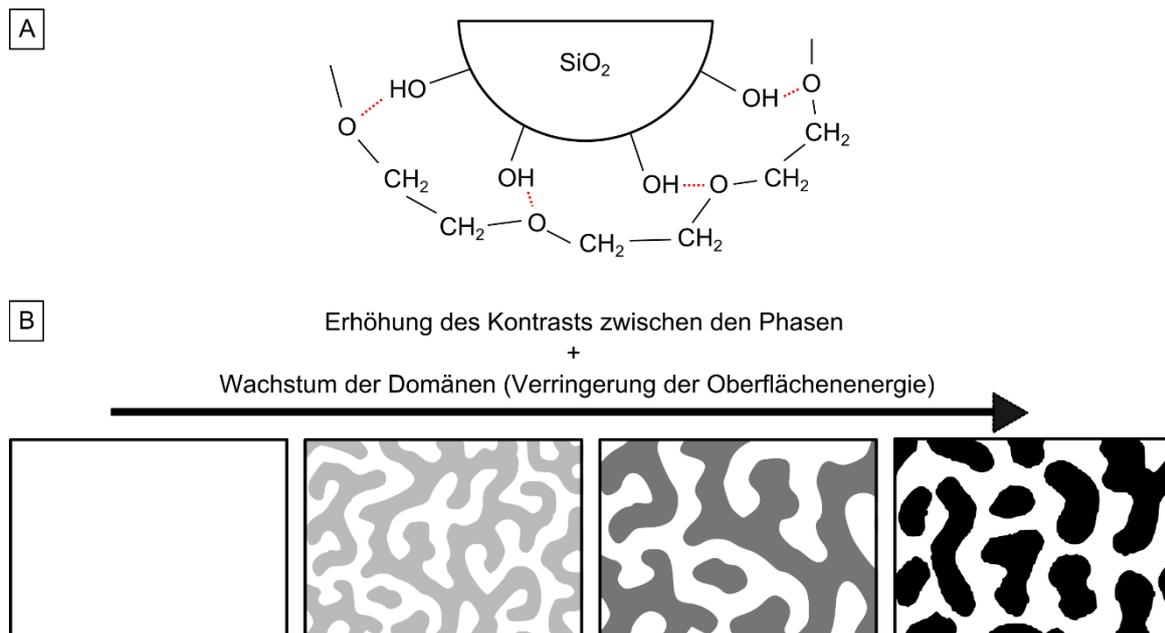


Abbildung 2.4: (A) PEG-Moleküle binden durch Wasserstoffbrückenbindungen an das sich bildende SiO<sub>2</sub>-Netzwerk, wodurch die Löslichkeit verringert und die Phasentrennung angetrieben wird. (B) Gleichzeitige Zunahme von Kontrast (Konzentrationsdifferenz) und Größe der Struktur bei fortlaufender Phasentrennung.

der verwendeten Synthese durch die fortschreitende Kondensation des SiO<sub>2</sub>-Netzwerks eingefroren, bevor es zur Fragmentierung der Struktur kommt.

Der Reaktionsabschnitt, nach dem keine weitere Phasentrennung mehr auftritt, da sich die viskose Flüssigkeit in einen elastischen Festkörper umgewandelt hat, wird als Gelierung bezeichnet.<sup>17,57</sup> Dabei kommt es weiterhin zu Hydrolyse und Kondensation des SiO<sub>2</sub>-Netzwerks und es bildet sich ein verzweigtes Cluster im gesamten Reaktionsgefäß.

Im letzten Schritt des Sol-Gel-Prozesses, der Alterung bzw. Reifung, erhöht sich durch die weiter ablaufende Kondensation die Anzahl an Siliziumatomen, die über Sauerstoffatome an drei oder vier weitere Siliziumatome gebunden sind.<sup>65</sup> Einhergehend mit diesem Prozess kommt es zu einer Versteifung und Schrumpfung des Monolithen, da schwache Wechselwirkungen durch neue Bindungen ausgetauscht werden. Ein parallel dazu ablaufender Prozess ist die Ostwald-Reifung, bei der bereits kondensierte kleine Partikel zu Gunsten größerer Partikel in Lösung gehen, um in thermodynamisch günstigeren Regionen wieder zu kondensieren.<sup>5,57,66</sup>

Der bisher beschriebene Prozess führt zur Bildung eines makroporösen SiO<sub>2</sub>-Monolithen mit einem mikroporösen Skelett. Die Mikroporen werden dabei aufgrund von starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem SiO<sub>2</sub>-Netzwerk und PEG-Molekülen von letzteren templatiert.<sup>5,62</sup> Für Durchflussanwendungen (HPLC, Durchflusskatalyse und Adsorption), in denen das Material eingesetzt wird, ist jedoch für ausreichende Wechselwirkungen zwischen der stationären und der mobilen Phase neben einer großen Oberfläche auch die Größe der Mikro-/Mesoporen entscheidend. Mikroporen sind zu klein, um Molekülen aus der mobilen Phase ausreichend Platz zu bieten und hemmen daher die Diffusion im makroporösen Skelett enorm. Daher werden Mesoporen benötigt, deren Größe die Diffusion nicht zu sehr hemmt und dennoch eine große spezifische Oberfläche erzeugt. Dazu wird eine hydrothermale Behandlung verwendet, die auf der Ostwald-Reifung beruht und zur Bildung von Mesoporen führt.<sup>3,12,41,54,57,67</sup> Konkret wird dabei die Abhängigkeit der Löslichkeit eines Festkörpers von seiner Oberflächenrauigkeit ausgenutzt.<sup>67</sup>

$$C(a) = C(\infty) \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m}{R \cdot T \cdot a}\right) \quad (2.2)$$

Hierbei beschreiben  $C(a)$  und  $C(\infty)$  die Löslichkeit eines Partikels mit dem Radius  $a$  und einem unendlich großen Partikel bzw. dem Volumenmaterial,  $\gamma$  entspricht der Grenzflächenspannung und  $V_m$  dem molaren Volumen. Gleichung (2.2) ist zu entnehmen, dass

Material an Stellen mit kleinem positivem Radius in Lösung geht und sich an Stellen mit kleinem negativem Radius wieder abscheidet. Dies führt mit der Zeit dazu, dass sich die Rauigkeit der Struktur verringert und die gesamte Oberfläche neu strukturiert wird. Im Fall eines dreidimensionalen mikroporösen Skeletts, wie es nach der beschriebenen Sol-Gel-Synthese vorzufinden ist, werden die kleineren Mikroporen eliminiert und es bildet sich eine neue Struktur mit Mesoporen.<sup>62</sup> In der Synthese von SiO<sub>2</sub>-Monolithen wird im Anschluss zur Sol-Gel-Reaktion in einem separaten Reaktionsschritt häufig Ammoniak verwendet, um basische Bedingungen und damit eine deutlich erhöhte Löslichkeit von SiO<sub>2</sub> zu erzielen.<sup>12,15,22,36,41,44,62</sup> In der vorliegenden Arbeit wird zur Erzeugung von basischen Bedingungen Harnstoff verwendet, der in einem hydrothermalen Schritt zu Ammoniak und Kohlenstoffdioxid umgesetzt wird.<sup>12,40</sup>

Im letzten Schritt der Synthese werden die SiO<sub>2</sub>-Monolithen zunächst über mehrere Tage mit Methanol gewaschen und anschließend kalziniert, um organische Reste aus der vorangegangenen Synthese zu entfernen.

## 2.2. Funktionalisierung

Hybrid-Monolithe, bestehend aus einem SiO<sub>2</sub>- und einem organischen Anteil rücken mehr und mehr in den Fokus der Forschung, da sie mehrere Vorteile gegenüber reinen SiO<sub>2</sub>-Monolithen bzw. organischen Polymer-Monolithen aufweisen.<sup>68-70</sup> Zum einen gibt es die Möglichkeit, eine Vielzahl von organischen Funktionalitäten in das Material einzubringen und dadurch sehr spezifische Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und der mobilen Phase zu erzeugen und damit das Anwendungsspektrum in Katalyse und Chromatographie zu erweitern. Zum anderen wird die mechanische Stabilität, die für reine SiO<sub>2</sub>-Monolithen bekannt ist, durch das Einbringen von organischen Molekülen zwar leicht negativ beeinflusst, jedoch wird gleichzeitig die Flexibilität des Skeletts erhöht, was den Monolithen widerstandsfähiger gegen Verspannungen im Material macht, die als Folge des Schrumpfens während der Synthese auftreten. Dies führt dazu, dass die Homogenität des Makroporenraums gesteigert werden kann.<sup>42,71,72</sup> Außerdem weisen die Hybrid-Monolithen eine verbesserte Stabilität in verschiedenen Lösungsmitteln und unter basischen pH-Bedingungen auf.<sup>34</sup>

Für die Funktionalisierung wurde in der vorliegenden Arbeit auf zwei unterschiedliche Methoden zurückgegriffen – die Co-Kondensation und das postsynthetische grafting, die im Folgenden kurz beschrieben werden.<sup>57</sup>

Bei der Co-Kondensation wird in der Reaktionslösung, wie sie in Abbildung 2.1 beschrieben ist, nicht nur eine Vorläuferverbindung eingesetzt (TMOS oder TEOS), sondern zusätzlich noch ein Trialkoxysilan, welches eine entsprechende organische Funktionalisierung aufweist (bspw. PTMS oder Methyltrimethoxysilan).<sup>12,50</sup> Bei der dann ablaufenden Hydrolyse und Kondensation kommt es zu einem parallelen und idealerweise homogenen Einbau dieser Vorläuferverbindung in das entstehende Skelett. Dies erfordert jedoch ausgehend von einer Standardsynthese für reines SiO<sub>2</sub> die Anpassung einer Vielzahl von Parametern, um die gewünschte Morphologie zu erhalten. Außerdem lässt sich die Kalzinierung, die bei der Standardsynthese bei 330 °C abläuft, nicht mehr unter diesen Bedingungen durchführen, da die funktionellen Gruppen je nach Zusammensetzung häufig nicht mehr stabil sind.

Beim grafting dagegen wird nach der abgeschlossenen Synthese des reinen SiO<sub>2</sub>-Monolithen eine nachträgliche Funktionalisierung durchgeführt. Der große Vorteil dieser Variante ist, dass hier von bereits vorhandenen Synthesen für reines SiO<sub>2</sub> ausgegangen werden kann, die die gewünschten strukturellen Eigenschaften aufweisen.

Für das grafting an sich kann dann wiederum ein Trialkoxysilan eingesetzt werden, das mit der Oberfläche des Monolithen zur Reaktion gebracht wird und sich unter Wasserabspaltung an diese bindet. Nachteile dieser Route sind der im Vergleich zur Co-Kondensation zusätzliche Präparationsschritt und die Schwierigkeit einer homogenen Funktionalisierung des Monolithen aufgrund von Porenblockierung und behinderter Edukt diffusion.

Als weiterer Unterschied der beiden Methoden, der je nach Anwendung einen Vor- oder Nachteil darstellt, ist der Zustand des Endprodukts zu nennen. Bei der Co-Kondensation kann von einer homogenen Funktionalisierung im gesamten Material ausgegangen werden, d.h. sowohl an der zugänglichen Oberfläche, als auch im Skelett selbst, was zusätzlich die mechanischen Eigenschaften des Monolithen beeinflusst. Gleichzeitig macht dies die Bestimmung der Oberflächenbeladung schwieriger, da beispielsweise in der Elementaranalyse auch die nicht an der Oberfläche liegenden organischen Moleküle detektiert werden und so die Katalysator-Beladung überschätzt wird. Beim grafting dagegen wird lediglich die Oberfläche funktionalisiert, was zum einen den Anteil an teuren funktionalisierten Vorläuferverbindungen reduziert, zum anderen jedoch die mechanischen Eigenschaften des Skeletts nicht sonderlich beeinflussen sollte. Allerdings ist zu beachten, dass die nachträglich aufgebrauchten Gruppen den Porendurchmesser leicht verringern.

### 3. Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen der Charakterisierungsmethoden bzw. die Verlässlichkeit der im Ergebnissteil gezeigten Daten, sowie das Setup der verwendeten Standardmethoden betrachtet, die zur Charakterisierung der porösen Proben verwendet wurden. Dies beinhaltet die Quecksilberporosimetrie und die Physisorption. Im Falle der Rasterelektronenmikroskopie wird auf eine theoretische Betrachtung verzichtet. Im Anschluss werden Funktionsweise und Parameter der HPLC näher beschrieben und welche Rückschlüsse HPLC-Messungen auf den strukturellen Aufbau von Monolithen zulassen. Ebenso wird daraufhin die Funktionsweise der KLSM sowie die Auswertung der damit gewonnenen Daten mittels CLD-Analyse (*engl.: chord length distribution*) dargelegt. Neben den drei Standardmethoden, die Rückschlüsse auf den morphologischen Aufbau der präparierten Monolithen zulassen, dienen auch HPLC und KLSM diesem Zweck und bilden daher zusammen die erste Gruppe der verwendeten Charakterisierungsmethoden. Ferner wird danach das Setup weiterer Techniken genannt, die für die chemische Charakterisierung der hergestellten Proben verwendet wurden. Diese sind die Elementaranalyse und die Simultane Thermische Analyse (STA). Abschließend folgen die Rheologie, die zur Bestimmung von Reaktionszeiten und Viskositäten eingesetzt wurde, die Gaschromatographie zur Bestimmung des Umsatzes der Durchflusskatalyse, die Helium-Pyknometrie zur Messung der Dichte einiger hergestellter Proben und schließlich die Dilatometrie, mit welcher die Längenänderung monolithischer Proben während der Physisorption bestimmt wurde. Bei zuletzt genannter Methode wird zusätzlich die Entstehung der gezeigten Daten kurz beschrieben.

#### 3.1. Quecksilberporosimetrie

Bei der Charakterisierung mittels Quecksilberporosimetrie wird das Volumen  $V$  des Quecksilbers aufgezeichnet, welches als Funktion des äußeren Drucks  $p$  in einen porösen Festkörper gedrückt wird. Dabei wird die nicht benetzende Eigenschaft von Quecksilber ausgenutzt, die verhindert, dass die Poren des Festkörpers ohne äußeren Druck mit Quecksilber benetzt werden.

Eine entscheidende Annahme bei der Auswertung der Daten ist eine zylindrische Geometrie der Poren. Bei Kenntnis der Oberflächenspannung  $\gamma$  von Quecksilber (0,485 N/m) und dem Kontaktwinkel  $\theta$  zwischen der Oberfläche und Quecksilber (140°

für SiO<sub>2</sub>) lässt sich unter Verwendung der Washburn-Gleichung der Radius  $r$  der zylindrischen Poren bestimmen:<sup>73,74</sup>

$$r = \frac{-2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{p} \quad (3.1)$$

Daher wird die Spanne der zugänglichen Poren durch den maximalen bzw. minimalen äußeren Druck eingegrenzt und liegt im vorliegenden Fall bei 3,5 nm – 70 µm.

Zusammenfassend hängt die Verlässlichkeit der Daten von der Richtigkeit der Oberflächenspannung und des Kontaktwinkels, dem Vorliegen einer zylindrischen Porengeometrie im Festkörper und der präzisen Messung von Druck und Volumen ab. Die beiden erstgenannten Parameter sind der Literatur entnommen und werden üblicherweise bei der Untersuchung oxidischer Materialien herangezogen.<sup>74–76</sup> Die korrekte Messung von Druck und intrudiertem Volumen wird regelmäßig über standardisierte Vergleichsproben überprüft und kann daher ebenfalls als zuverlässig angesehen werden.

Lediglich bei der Annahme einer zylindrischen Porengeometrie müssen gewisse Kompromisse eingegangen werden. Zunächst einmal ist offensichtlich, dass für den Fall von ungeordneten Porensystemen, wie sie untersucht werden, nicht von perfekten zylindrischen Poren ausgegangen werden kann. Da jedoch der Synthese aller Proben derselbe Bildungsmechanismus zugrunde liegt und zusätzlich weitere Charakterisierungsmethoden verwendet wurden (Rasterelektronenmikroskopie (REM), KLSM), welche eine sehr ähnliche Porenstruktur zwischen den Proben belegen, führt die Abweichung zwar voraussichtlich zu einem fehlerbehafteten Absolutwert, jedoch ist der Vergleich der berechneten Größen als zuverlässig anzusehen.

Außerdem sind auch weitere Eigenheiten der Messungen bei der Interpretation der gemessenen Daten zu berücksichtigen. Dazu gehört, dass die ermittelte Porengröße nur den größten Eingang zu einer Pore widerspiegelt, den das Quecksilber passieren kann und nicht mit der tatsächlichen Porengröße zu verwechseln ist. Weiterhin muss beachtet werden, dass Proben durch den hohen Druck eine irreversible Kompression erfahren können, was die poröse Struktur ebenfalls beeinflussen kann. Die hohe mechanische Stabilität der untersuchten Proben und die intakten Monolithen nach den Messungen sprechen jedoch dafür, dass dies hier weitestgehend ausgeschlossen werden kann.

Schließlich muss beachtet werden, dass die Messdauer hoch genug gewählt wird, sodass dem System genügend Zeit bleibt, ein Gleichgewicht einzustellen. Dies ist besonders für

monolithische Proben zu beachten, bei denen das Quecksilber „längere Wege“ durch die Probe zurücklegen muss.

### 3.1.1. Quecksilberporosimetrie Setup

Die makro- und mesoporöse Morphologie der hergestellten Proben wurden mit einem Quecksilberporosimeter (Pascal 140/440, Thermo Fisher Scientific, Rodano, Italien) in einem Druckbereich von 0 – 400 MPa untersucht. Dabei wurden ein Kontaktwinkel von  $140^\circ$  zwischen der Probenoberfläche und dem Quecksilber, sowie eine Oberflächenspannung des Quecksilbers von 0,48 N/m angenommen. Die aufgenommenen Daten wurden mit Hilfe der zugehörigen Software (Sol.I.D), die die Berechnungen mittels der Washburn-Gleichung durchführt, ausgewertet.

## 3.2. Physisorption

In diesem Kapitel wird auf die Berechnung der im Ergebnisstil gezeigten Porengrößenverteilungen (kumulative und differentielle) aus den gemessenen Physisorption-Isothermen eingegangen, um die Validität der gezeigten Daten zu bekräftigen.

Grundsätzlich wurden für die Berechnung der Mesoporengröße lange Zeit Modelle verwendet, die auf der Kelvin-Gleichung beruhen. Hiermit erfolgt die Beschreibung der Kondensation durch makroskopische Größen wie der Oberflächenspannung und dem molaren Volumen der kondensierenden Spezies im Volumenmaterial.<sup>77</sup> Diese Betrachtung kann jedoch für die Beschreibung der Kondensation in Mesoporen mit nur einigen Nanometern Breite nicht verwendet werden, da die makroskopischen Konzepte auf dieser Größenskala keine Gültigkeit mehr haben.

Aus diesem Grund wurde eine mikroskopische Methode verwendet, die auf der *Non-local Density Function Theory* (NLDFT) beruht und auf der Simulation der intermolekularen Wechselwirkungen basiert. Für das in der vorliegenden Arbeit untersuchte System aus Silica und Stickstoff existiert eine solche Methode, die aufgrund der Beschreibung auf der molekularen Ebene den auf der Kelvin-Gleichung basierenden Methoden vorzuziehen ist. Bei Verwendung der NLDFT-Berechnung ist ein entscheidender Punkt die Auswahl des richtigen Kernels, was die passende Porengeometrie und die Verwendung des Adsorptions- bzw. Desorptionsasts für die Berechnung betrifft. Für SiO<sub>2</sub>-Monolithe mit bimodaler Porenstruktur, welche den in der vorliegenden Arbeit hergestellten Monolithen in Hinblick auf Synthese und strukturellen Aufbau sehr ähnlich sind, wurde die Validität des NLDFT-

Ansatzes (angewendet auf den Adsorptionsast und der Annahme von zylindrischen Poren) bestätigt.<sup>78</sup> Die so ermittelten Daten wurden durch verschiedene Charakterisierungsmethoden validiert (*Inverse Size Exclusion Chromatography* (ISEC)<sup>78</sup>, *Small-Angle X-ray Scattering* (SAXS)<sup>79</sup>, Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)<sup>79</sup>).

Zusätzlich kann das verwendete Modell über einen Anpassungsvergleich (*engl.: fitting comparison*) auf seine Validität überprüft werden. Hierbei wird durch die Vorgabe des Kerns und Variation der Porengröße verglichen, wie gut die gemessene Isotherme mit der berechneten Isotherme übereinstimmt und somit durch das Modell angepasst werden kann.<sup>77</sup> Dies wurde für alle in dieser Arbeit gezeigten Isothermen durchgeführt, wobei der Anpassungsfehler jeweils unter 2 % lag.

### 3.2.1. Physisorption Setup

Stickstoff-Physisorption-Messungen wurden an einer automatischen Gasadsorptionsstation (Autosorb-1-MP, Quantachrome Corporation, Boynton Beach, USA) bei einer Temperatur von 77 K durchgeführt. Mit der zugehörigen Software (ASiQwin, Version 4.0), die die Standard-Algorithmen für die Brunauer-Emmett-Teller- (BET) und die NLDFT-Berechnung beinhaltet, wurde die Auswertung der aufgenommenen Daten durchgeführt. Die monolithischen Proben wurden hierzu gemörsert, in Standard-Glasröhrchen überführt und bei der Messtemperatur stabilisiert. Vor der Messung wurden die Proben für mindestens sechs Stunden bei 120 °C ausgeheizt.

### 3.3. Rasterelektronenmikroskopie

Für die Betrachtung der Morphologie mittels REM wurde eine gebrochene Oberfläche der Monolithen bzw. Kapillaren zunächst in einem Sputter-Coater (HHV Scancoat, Boc Edwards GmbH, Kirchheim, Deutschland) mit Platin beschichtet und dann in das REM (Smart SEM MERIN, Carl Zeiss, Jena, Deutschland) überführt.

### 3.4. Hochdruckflüssigkeitschromatographie

In diesem Abschnitt wird die grundsätzliche Funktionsweise der HPLC dargestellt. Darüber hinaus werden die wichtigsten Parameter, die ein Chromatogram und die Leistung einer HPLC-Säule beschreiben, erläutert. Ebenso werden die wichtigsten Theorien dargestellt, mit denen die chromatographische Trennleistung als Funktion verschiedener Parameter,

darunter auch strukturelle Parameter der Säule, beschrieben werden kann. Dies ermöglicht Rückschlüsse aus HPLC-Messungen auf die Struktur des hergestellten Monolithen.

Generell handelt es sich bei der HPLC um ein chromatographisches Verfahren, bei dem Substanzen nicht nur aufgetrennt, sondern auch identifiziert und quantifiziert werden können. Dazu wird die zu untersuchende Substanz zusammen mit einer mobilen Phase (Laufmittel oder auch Eluent) durch eine Trennsäule gepumpt, in der sich die stationäre Phase befindet. Diese wird durch das in der vorliegenden Arbeit präparierte monolithische SiO<sub>2</sub> dargestellt. Wechselwirkt nun eine Komponente der zu untersuchenden Substanz stärker mit der stationären Phase als die anderen Komponenten, so verbleibt diese länger in der Trennsäule. Nach diesem Prinzip wechselwirken im Idealfall alle Komponenten der Substanz unterschiedlich stark mit der stationären Phase und verlassen demnach die Trennsäule zu unterschiedlichen Zeitpunkten, den sogenannten Retentionszeiten  $t_r$ . Am Ausgang der Trennsäule werden die einzelnen Komponenten mit einem geeigneten Detektor nachgewiesen. Zur Identifikation und Quantifizierung von Substanzen können die aufgenommenen Chromatogramme mit geeigneten Standards verglichen werden.

#### 3.4.1. Chromatographische Parameter

Zur Beurteilung der Qualität einer Trennsäule und um einen Vergleich unterschiedlicher Trennsäulen zu ermöglichen, wird das Modell der theoretischen Böden herangezogen.<sup>80</sup> Die Grundannahme dieser Theorie ist, dass sich die zu untersuchende Substanz in kontinuierlichem Gleichgewicht mit der mobilen und stationären Phase befindet. Unter Flussbedingungen ändert sich jedoch die Konzentration der aufzutrennenden Substanzen in Abhängigkeit der Zeit, was dafür sorgt, dass diese Annahme nicht richtig ist und daher angepasst werden muss. Hierzu wird die Säule in Einheiten bzw. Böden eingeteilt, die jeweils eine spezifische Höhe aufweisen. Diese Höhe wird dabei so gewählt, dass die aufzutrennenden Komponenten eine ausreichend große Verweilzeit haben, um mit den beiden Phasen ein Gleichgewicht herzustellen. Als Konsequenz ergibt sich, dass bei sinkender Bodenhöhe  $H$  das Gleichgewicht schneller eingestellt werden kann und die Anzahl theoretischer Böden  $N$  zunimmt. Die Anzahl der Böden ist daher direkt proportional zur Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht im System bildet und wird aus diesem Grund auch als Säuleneffizienz bezeichnet. Zur Bestimmung der Anzahl theoretischer Böden bzw. der theoretischen Bodenhöhe wird die Varianz  $\sigma_L^2$  ( $\sigma_L$ : Standardabweichung

in Längeneinheiten) des zu der Komponente gehörenden Peaks herangezogen, die umgekehrt proportional zur Anzahl theoretischer Böden ist:<sup>81</sup>

$$N = \frac{L^2}{\sigma_L^2} \quad (3.2)$$

$L$  bezeichnet dabei die Länge der Säule. Das bedeutet, dass ein Peak mit steigender Anzahl an theoretischen Böden schärfer wird, was dazu führt, dass eine bessere Trennung zu benachbarten Peaks erzielt werden kann. Gleichzeitig wird jedoch auch deutlich, dass die Anzahl an theoretischen Böden ein Maß für die Qualität einer Trennung ist, die nur auf einem einzigen Peak beruht und kann daher streng genommen nicht als Maß für die Qualität einer Säule verwendet werden.

Im Folgenden werden die wichtigsten Parameter eingeführt, die ein Chromatogramm charakterisieren und es wird dargestellt, wie diese Parameter bestimmt werden.<sup>81</sup> Einige dieser Parameter sind zur Veranschaulichung in einem skizzierten Chromatogramm in Abbildung 3.1 dargestellt. Zunächst muss bei einer Messung eine lineare Durchflussgeschwindigkeit  $u$  der mobilen Phase durch die Säule eingestellt werden. Diese ist definiert als die Länge  $L$  der Säule geteilt durch die Durchflusszeit (Totzeit)  $t_0$  der mobilen Phase bzw. einer nicht zurückgehaltenen Komponente (hält sich nur in der mobilen Phase auf und wechselwirkt nicht mit der stationären Phase):

$$u = \frac{L}{t_0} \quad (3.3)$$

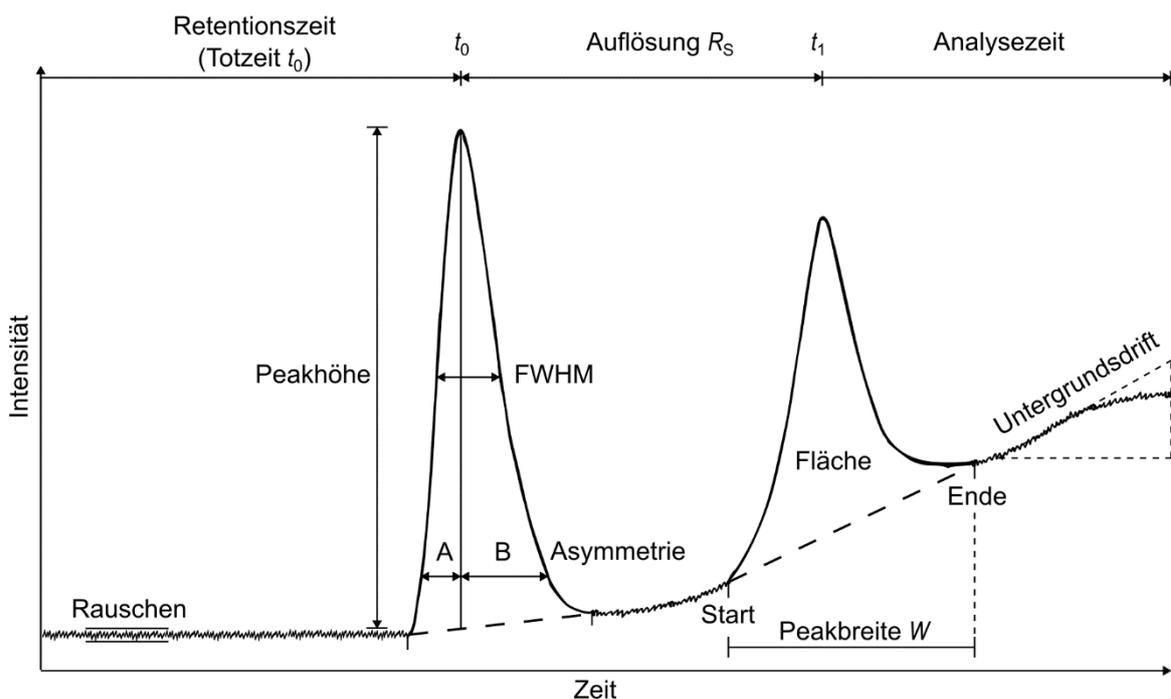


Abbildung 3.1: Wichtigste Parameter zur Beschreibung eines Chromatogramms.

Um zu identifizieren, welcher Peak im Chromatogramm zu welcher Komponente gehört, wird der Retentionsfaktor  $k$  herangezogen. Dieser ist wie folgt definiert:

$$k = \frac{t_r - t_0}{t_0} \quad (3.4)$$

Weiterhin ist der Trennfaktor oder Selektivität  $\alpha$  als das Verhältnis von zwei Retentionsfaktoren definiert, wobei die später eluierte Komponente konventionell im Zähler steht:

$$\alpha = \frac{k_2}{k_1} \quad (3.5)$$

Zur Bestimmung der bereits angesprochenen Anzahl theoretischer Böden  $N$  bzw. theoretischen Bodenhöhe  $H$  sind unterschiedliche Methoden bekannt, die jedoch letztlich nur unterschiedliche Wege beschreiben, um die Varianz  $\sigma^2$  abzuschätzen.<sup>81</sup> In der vorliegenden Arbeit wird hierzu die Momentenmethode verwendet, bei der die statistischen Momente der Peaks über eine numerische Peakintegration ermittelt werden.<sup>82-84</sup> Diese Methode liefert aufgrund des numerischen Ansatzes die reproduzierbarsten Werte. Andere Methoden, wie die Ermittlung aus der Halbwertsbreite (FWHM) des Peaks oder durch Anpassung einer Gauss-Funktion, führen zu anderen bzw. fehlerbehafteten Werten, da beispielsweise Asymmetrien der Peaks nicht berücksichtigt werden.<sup>82</sup> Eine Asymmetrie kann verschiedene Gründe haben, wobei zwei Fälle unterschieden werden: Ist der Frontanstieg steiler als der Peakabfall, spricht man von „Tailing“, der umgekehrte Fall wird als „Fronting“ bezeichnet. Der Tailingfaktor, der ein Maß für die Peaksymmetrie ist, wird häufig bei 10% der Peakhöhe bestimmt. Hierzu wird vom Peakmaximum das Lot zur Basislinie gefällt und die Abstände zur Peakfront (A) und zum Peakende (B) ins Verhältnis gesetzt (siehe Abbildung 3.1).

Gleichung (3.2) zeigt bereits, dass  $N$  von der Varianz eines Peaks abhängt, wobei beachtet werden muss, dass Beiträge zur Peakverbreiterung nicht nur von der Säule, sondern auch von der Injektion, dem Totvolumen des Systems, des Detektors und der Elektronik stammen.<sup>84</sup> Zur Bestimmung der Anzahl theoretischer Böden  $N$  über die Momentenmethode lässt sich Gleichung (3.2) unter Verwendung der Retentionszeit  $t_r$  und der Standardabweichung  $\sigma_t$  (in Zeiteinheiten) zu Gleichung (3.6) umformen.

$$N = \frac{t_r^2}{\sigma_t^2} \quad (3.6)$$

Angewandt auf das chromatographische Problem lassen sich das erste und zweite statistische Moment des betrachteten Peaks als Summen schreiben, wobei die Fläche unter

dem Peak in eine Serie von elementaren Trapezen zerlegt wird, was geringfügig präziser ist als die Aufteilung in elementare Rechtecke:<sup>82</sup>

$$\mu_1 = \frac{\sum_{i=1}^{i=N-1} (C_i + C_{i+1})((t_i + t_{i+1})/2)}{\sum_{i=1}^{i=N-1} C_i + C_{i+1}} \quad (3.7)$$

$$\mu_2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=N-1} (C_i + C_{i+1})(((t_i + t_{i+1})/2) - \mu_1)^2}{\sum_{i=1}^{i=N-1} C_i + C_{i+1}} \quad (3.8)$$

Dabei beschreiben  $\mu_1$  und  $\mu_2$  das erste bzw. zweite statistische Moment der Datenpunkte  $(t, C_i)$ . Das erste Moment steht dabei für die „mittlere Retentionszeit“ oder den Schwerpunkt des Peaks, welcher im Falle eines symmetrischen Peaks der „normalen“ Retentionszeit entspricht. Das zweite Moment dagegen beschreibt die Varianz  $\sigma_t^2$ .<sup>84</sup> Eingesetzt in Gleichung (3.6) ergibt sich, durch die Bestimmung der ersten beiden statistischen Momente eines Peaks, die Anzahl theoretischer Böden  $N$ . Dividiert durch die Länge der verwendeten Säule kann daraus die Bodenhöhe  $H$  berechnet werden:

$$H = \frac{L}{N} \quad (3.9)$$

Der letzte wichtige Parameter, die chromatographische Auflösung oder Resolution  $R_s$  zweier Peaks, lässt sich aus der Differenz der Retentionszeiten und der mittleren Peakbreite berechnen:

$$R_s = 2 \cdot \left( \frac{t_2 - t_1}{W_1 + W_2} \right) \quad (3.10)$$

Ebenso lässt sich die chromatographische Auflösung mit den bereits genannten Parametern Retentionsfaktor  $k$ , Trennfaktor  $\alpha$  und Anzahl theoretischer Böden  $N$  darstellen:

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{k}{k + 1} \quad (3.11)$$

Man kann hieraus erkennen, dass die chromatographische Auflösung gesteigert werden kann, indem die Werte dieser drei Parameter erhöht werden. Es gibt mehrere Möglichkeiten, um auf diese Parameter Einfluss zu nehmen, darunter die Messbedingungen, die Chemie der stationären Phase und die Struktur der Trennsäule.

### 3.4.2. Theorien zur Beschreibung der Trennleistung

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden mathematische/physikalische Methoden eingeführt, welche die chromatographische Trennleistung in Abhängigkeit der linearen Durchflussgeschwindigkeit beschreiben. Hierzu gehören die van-Deemter-Gleichung,<sup>85</sup> die Theorie nach Giddings<sup>86</sup> und die Knox-Gleichung,<sup>87</sup> welche die prominentesten Methoden darstellen und weiter unten näher betrachtet werden. Für das Verständnis, welche Parameter die Peakbreite und damit die Leistung in der HPLC beeinflussen, sind diese Theorien essentiell. Die Effekte der Strömungsdynamik, die Eigenschaften der Probe sowie die Eigenschaften der stationären Phase spielen dabei eine Rolle.<sup>81</sup> Der letztgenannte Punkt zeigt, dass bei der Entwicklung, dem Design und der Herstellung von monolithischen SiO<sub>2</sub>-Materialien das Verständnis der genannten Zusammenhänge ausschlaggebend ist, um Verbesserungen erzielen zu können.

Die einfachste Theorie, welche die Abhängigkeit der Bodenhöhe  $H$  von der linearen Durchflussgeschwindigkeit  $u$  beschreibt, ist die van-Deemter-Gleichung:<sup>81,85,88,89</sup>

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (3.12)$$

Die drei voneinander unabhängigen Terme beschreiben dabei die Eddy-Diffusion ( $A$ ), die molekulare Diffusion in axialer Richtung (longitudinale Diffusion) ( $B$ ) und den Stoffaustausch in und zwischen der mobilen und stationären Phase ( $C$ ). Schematisch sind diese Beiträge in Abbildung 3.2 zusammengefasst.

Die Eddy-Diffusion ( $A$ ) wird durch das Vorhandensein unterschiedlicher Pfade im makroporösen Raum des Monolithen hervorgerufen, durch die sich Moleküle jeder einzelnen Komponente bewegen, um von einer Seite zur anderen zu gelangen. Damit ist der  $A$ -Term ein Maß für die Homogenität des Monolithen und kann durch deren Steigerung minimiert werden. Dies erklärt auch die Untersuchungen der Homogenität in der Literatur und das Bestreben, diese zu erhöhen.<sup>90,91</sup> Der Term der longitudinalen Diffusion ( $B$ ) beschreibt die spontane Diffusion der Komponenten in axialer Richtung und ist daher umgekehrt proportional zur linearen Durchflussgeschwindigkeit  $u$ . Der Stoffaustausch in der mobilen und insbesondere der stationären Phase sowie zwischen den beiden ( $C$ ) ist eine Funktion des makro- und mesoporösen Skelett- und Porendurchmessers. Durch die Verwendung von Monolithen mit dünnen Skeletten kann der große Beitrag des langsamen Stoffaustauschs (Diffusion) durch das Skelett minimiert werden, da hierdurch die Diffusionslänge abgesenkt wird. Ebenso führt eine Verkleinerung des Makroporen-

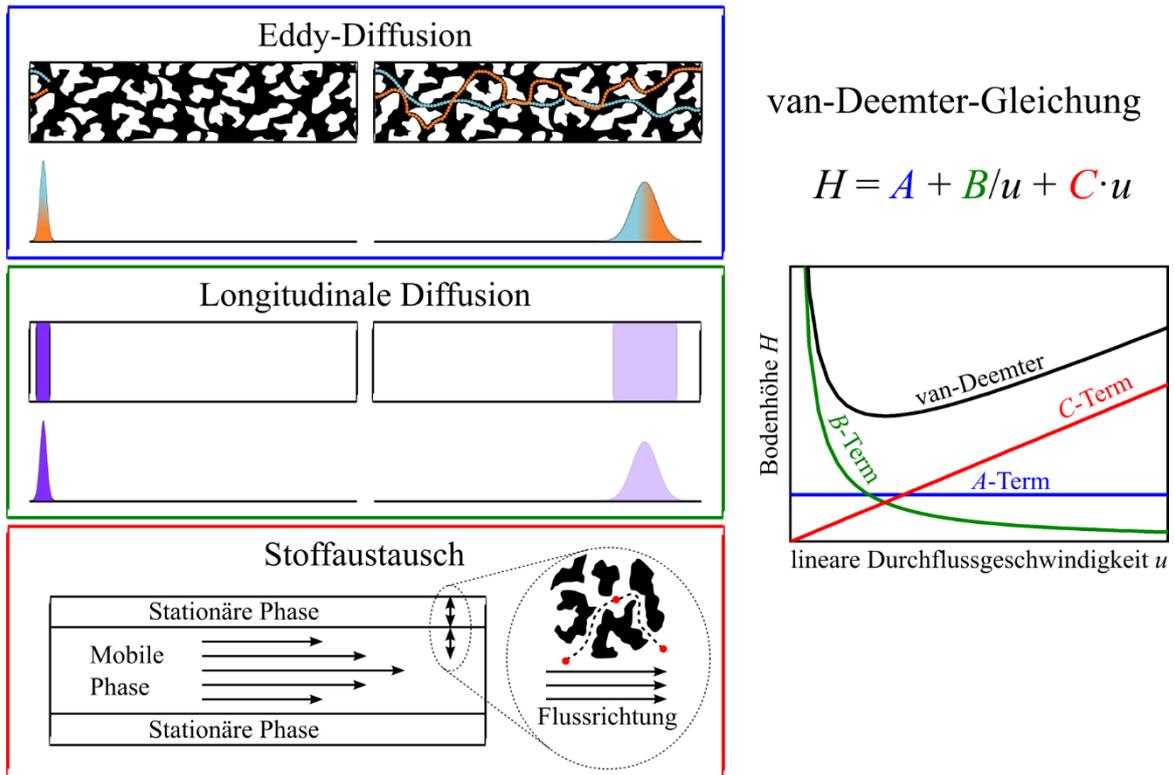


Abbildung 3.2: Modell nach van-Deemter für die Abhängigkeit der Bodenhöhe von der linearen Durchflussgeschwindigkeit. Die Beiträge von Eddy-Diffusion, longitudinaler Diffusion und des Stoffaustauschs sind schematisch dargestellt.

durchmessers zu geringeren Diffusionslängen in der mobilen Phase, was auch hier den Stoffaustausch begünstigt.

Die Betrachtung der komplexeren Theorien von Giddings bzw. Knox wird hier nur angeschnitten, da sie den Umfang dieser Arbeit übersteigen, aber dennoch wichtig sind, um die Grenzen und die Einfachheit der van-Deemter-Gleichung einschätzen zu können.

Die Theorie von Giddings nimmt im Vergleich zur van-Deemter-Gleichung davon Abstand, dass die Terme der Eddy-Diffusion ( $A$ ) und des Stoffaustauschs ( $C$ ) unabhängig voneinander sind.<sup>81,86</sup> Beispielsweise zeigt Abbildung 3.2, dass die Eddy-Diffusion einen konstanten, von der linearen Durchflussgeschwindigkeit unabhängigen Beitrag zur Bodenhöhe beiträgt. Dies ist jedoch per Definition bei einer Durchflussgeschwindigkeit nahe Null nicht nachvollziehbar. Ebenso wird ein Zusammenhang der beiden Beiträge deutlich, wenn man eine Durchfluspore betrachtet, die in Durchflussrichtung ihre Breite ändert (Eddy-Diffusion), was gleichzeitig den Stoffaustausch der Moleküle beeinflusst. Ein weiteres Beispiel wäre ein Molekül, das von einer Durchfluspore durch das Skelett in eine andere Durchfluspore diffundiert, in der aufgrund des unterschiedlichen Porendurchmessers eine andere Flussgeschwindigkeit vorliegt. Diese Beispiele machen den

Zusammenhang zwischen der Eddy-Diffusion und dem Stoffaustausch deutlich, weshalb dieser in der Giddings-Gleichung eingebaut wurde, die vereinfacht geschrieben werden kann als:<sup>81,86</sup>

$$H = \frac{B}{u} + C \cdot u + \sum \frac{1}{\frac{1}{A^*} + \frac{1}{C^* \cdot u}} \quad (3.13)$$

Hierbei ist zu beachten, dass die durch Sternchen markierten Beiträge gekoppelt sind (Fluss ( $A^*$ ) und Diffusion in der mobilen Phase ( $C^*$ )), wogegen die longitudinale Diffusion ( $B$ ) und der Stoffaustausch in der stationären Phase ( $C$ ) hiervon nicht beeinflusst werden. Das Summenzeichen weist bereits darauf hin, dass eine Vielzahl von individuellen Beiträgen betrachtet werden kann und die Theorie damit beliebig komplex werden lässt.<sup>92</sup>

Da die Giddings-Gleichung daher nicht sehr praktikabel ist, führte Knox eine empirische Gleichung ein, die es erlaubt, die Krümmung in einer  $H$ - $u$ -Auftragung zu erfassen, was unter Verwendung der van-Deemter-Gleichung nicht ohne weiteres möglich ist.<sup>81,87</sup>

$$h = \frac{B}{v} + C \cdot v + A^* \cdot v^{1/3} \quad (3.14)$$

Dabei ist die Darstellung der Gleichung in reduzierter Form wiedergegeben, d.h., in ihrer originalen Form für die Verwendung von partikulären Säulen, durch die Partikelgröße  $d_p$  und den Diffusionskoeffizienten  $D_m$  normiert, um eine Vergleichbarkeit zwischen Säulen mit unterschiedlichen Partikelgrößen und der Verwendung von unterschiedlichen Komponenten zu ermöglichen.

$$h = \frac{H}{d_p} \quad (3.15)$$

$$v = \frac{d_p \cdot u}{D_m} \quad (3.16)$$

Für monolithische Säulen bietet sich statt der Normierung durch die Partikelgröße  $d_p$  die Verwendung der Domänengröße  $d_{\text{dom}}$  (Summe aus Makroporen- und Skelettdurchmesser) an, um auch hier eine Vergleichbarkeit zwischen monolithischen Säulen mit unterschiedlichen strukturellen Parameter zu ermöglichen.

$$h = \frac{H}{d_{\text{dom}}} \quad (3.17)$$

$$v = \frac{d_{\text{dom}} \cdot u}{D_m} \quad (3.18)$$

Schließlich ist in der Knox-Gleichung der  $A$ -Term empirisch korrigiert, um die Kopplung von Fluss und Diffusion in der mobilen Phase (nach Giddings) zu berücksichtigen.

### 3.4.3. HPLC Setup

Die in dieser Arbeit durchgeführten HPLC-Messungen zur Einordnung der Leistung der hergestellten Kapillarsäulen wurden mit einer einzelnen nicht zurückgehaltenen Komponente (Thioharnstoff) durchgeführt. Diese Messung reicht aus, um die longitudinale Homogenität in den Säulen in erster Näherung beurteilen zu können. Für die nähere Charakterisierung einiger Kapillarsäulen wurden  $H$ - $u$ -Kurven im Bereich von  $u = 0,05 - 3,8$  mm/s aufgenommen. Als mobile Phase wurde bei allen Messungen 80 Vol.-% Methanol verwendet ( $V_{\text{Methanol}}/V_{\text{Wasser}} = 80/20$ ).

Für die Messungen wurde folgendes Setup verwendet: eine LC-20AD Pumpe (Shimadzu, Kyoto, Japan) mit einem Rheodyne 7125 Split-Injektor (IDEX, Oak Harbor, Washington, USA), einem K-2501 UV-Detektor (Knauer, Berlin, Deutschland) und einem CBM-20A Interface (Shimadzu). Für die Detektion wurde eine Kapillare aus Quarzglas mit einem Innendurchmesser von 25  $\mu\text{m}$  bei einer Wellenlänge von 254 nm als UV-Zelle verwendet. Zur Bestimmung der Bodenhöhen wurde die in Kapitel 3.4.1 beschriebene Momentenmethode verwendet, bei der mit Hilfe von Origin 9.1 (OriginLab Corporation, Northampton, Massachusetts, USA) eine numerische Peakintegration durchgeführt wurde.

### 3.5. Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie

In diesem Kapitel wird neben der grundsätzlichen Funktionsweise der konfokalen Laser-Scanning-Mikroskopie auch die Vorbereitung der monolithischen Proben besprochen, da für die erfolgreiche Messung mit dieser Technik ein fluoreszierender Farbstoff in der Probe notwendig ist. Abschließend wird die verwendete CLD-Analyse der gewonnenen Daten dargelegt.

Die Möglichkeit einer dreidimensionalen strukturellen Rekonstruktion des Makroporenraums mittels KLSM ergibt sich aus dem besonderen Aufbau, durch den eine Fokussierung in allen drei Raumrichtungen möglich ist. Die aufgenommenen Bilder können dann am PC wieder zusammengesetzt werden, um so die Struktur rekonstruiert widerzugeben.

Der Strahlengang, der dies ermöglicht, ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Hierbei wird ein paralleler Lichtstrahl über das Objektiv in der Probe abgebildet. Dieser wird durch einen Laser realisiert, dessen Wellenlänge auf die Anregung des sich in der Probe befindlichen

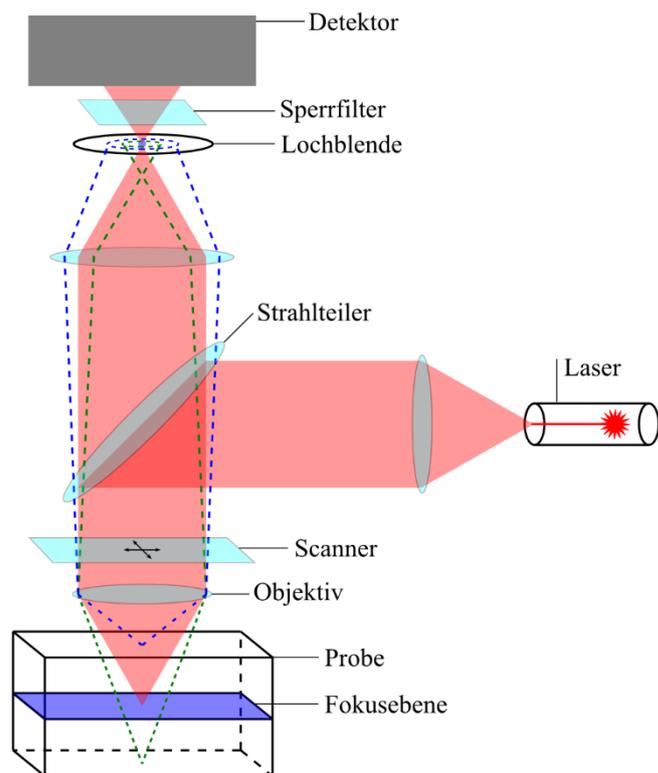


Abbildung 3.3: Strahlengang im KLSM. In rot ist der Strahlengang aus der Fokusebene dargestellt, der die Lochblende passieren kann und so den Detektor erreicht. Licht, das aus anderen Ebenen emittiert bzw. reflektiert wird (gestrichelt in grün und blau dargestellt), kann die Lochblende nicht passieren und stört damit das Signal aus der Fokusebene nicht.

Farbstoffs abgestimmt ist. Mit Hilfe eines Scanners ist das Abrastern der Probe in der xy-Ebene möglich. Das aus der Fokusebene stammende Licht (reflektiertes und emittiertes) nimmt dann den Weg zurück über das Objektiv, wird am Strahlteiler ausgespiegelt und auf die Lochblende fokussiert. Zwischen Lochblende und Detektor wird durch den Einsatz eines Sperrfilters das Fluoreszenzlicht vom Anregungslicht getrennt, sodass nur ersteres den Detektor erreicht. Entscheidend ist jedoch ebenso, dass zwar Licht aus anderen Ebenen als der Fokusebene die Lochblende erreicht, jedoch nur Licht aus der Fokusebene die Lochblende passieren kann. Dadurch wird das Abrastern der Probe auch in z-Richtung möglich, was die Erzeugung von dreidimensionalen Rekonstruktionen am PC erlaubt.

Zur Anbringung eines fluoreszierenden Farbstoffs in den zu untersuchenden Monolithen wurde wie in der Literatur beschrieben vorgegangen.<sup>34,93</sup> In einem ersten Schritt wurden die Silanol-Gruppen auf der Oberfläche mit Octadecyltrimethoxysilan (ODTMS) funktionalisiert um eine hydrophobe Oberfläche zu erhalten. Dazu wurde nach dem Waschen mit Ethanol, eine Lösung aus ODTMS (220 mg/mL in Toluol) mit einem Fluss von 0,3  $\mu\text{L}/\text{min}$  für sechs Stunden bei 70 °C durch die Kapillarsäule gepumpt. Im

Anschluss wurde die Kapillare mit Toluol und Aceton gewaschen. Die hydrophobe Oberfläche wurde daraufhin mit einer Lösung aus Bodipy 493/503 (0,5 mg/mL in Aceton) bei einem Fluss von 0,2  $\mu\text{L}/\text{min}$  und Raumtemperatur für 0,5 h eingefärbt. Schließlich wurde die Polyimid-Beschichtung der Kapillare mit erwärmter Schwefelsäure entfernt, um eine Fokussierung durch die Glaskapillare zu ermöglichen.

Das weitere Vorgehen bezüglich der Probenvorbereitung, Erzeugung der konfokalen Aufnahmen und Bearbeitung dieser zur Erzeugung von binären Bildern (Skelett und Poren) wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ulrich Tallarek von der Philipps-Universität Marburg durchgeführt und ist in der Literatur beschrieben.<sup>34,93</sup> Die Auswertung mittels CLD-Analyse erfolgte zwar ebenso in dieser Arbeitsgruppe, jedoch soll hier kurz auf diese eingegangen werden, um die Entstehung der im Ergebnissteil gezeigten Daten nachvollziehen zu können.

Das Vorgehen für die CLD-Analyse lehnt dabei an die Arbeit von Courtois *et al.*<sup>94</sup> an und läuft wie in Abbildung 3.4 gezeigt ab. Für die Erzeugung einer CLD des Makroporenraums wurden 62 500 zufällig erzeugte Punkte in den Makroporen eines Stapels von Aufnahmen generiert. Daraufhin wurden von jedem Punkt ausgehend Vektoren in 32 Richtungen mit gleichem Winkelabstand projiziert, bis diese den Bereich des Skeletts oder den Rand der Aufnahme treffen – letzteres führte dazu, dass die korrespondierenden Vektorpaare verworfen wurden. Die Segmentlängen (*engl. chord lengths*) wurden dann als absolute Länge von zwei gegenüberliegenden Vektoren berechnet. Die dadurch gesammelten  $10^6$  Segmentlängen wurden zur Erzeugung eines Histogramms (einer CLD) in Gruppen zusammengefasst (0,2  $\mu\text{m}$  Gruppengröße) und durch Verwendung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus<sup>95</sup> mit einer  $k$ -Gamma-Funktion angepasst. Diese Funktion charakterisiert den ungeordneten Poren- und Skelettraum und ist der Literatur entnommen:<sup>96</sup>

$$f(l_c) = \frac{k^k}{\Gamma(k)} \frac{l_c^{k-1}}{\mu^k} \exp\left(-k \frac{l_c}{\mu}\right) \quad (3.19)$$

In Gleichung (3.19) steht  $l_c$  für die Segmentlänge,  $\Gamma$  für die Gamma-Funktion,  $\mu$  für das erste statistische Moment der Verteilung (Erwartungswert) und  $k$  für das Verhältnis vom ersten zum zweiten statistischen Moment (Varianz). Morphologisch lassen sich diese beiden zuletzt genannten Größen als Maß für die Porengröße ( $\mu$ ) und als Maß für die Homogenität der Verteilung ( $k$ ) interpretieren.

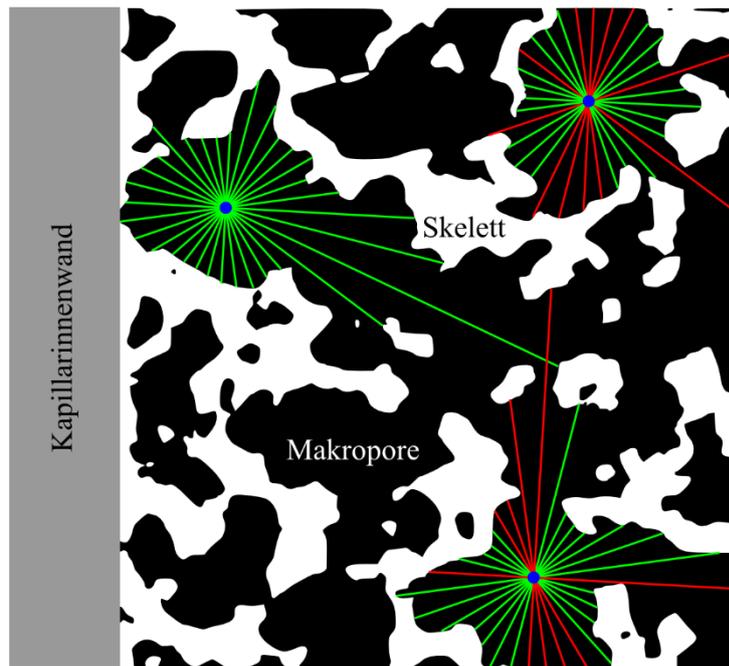


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der CLD-Analyse im Makroporenraum. Für jeden Stapel von Aufnahmen wurden 62 500 zufällige Punkte (blau) im Makroporenraum erzeugt, von denen ausgehend Vektoren in jeweils 32 Richtungen mit gleichem Winkelabstand (grün) projiziert wurden. Die Summe der Länge von zwei gegenüberliegenden Vektoren stellt dabei eine Segmentlänge dar. Trifft ein Vektor auf den Rand der Aufnahme, so wird die korrespondierende Segmentlänge verworfen (rot). (Die Abbildung wurde aus der Literatur adaptiert.<sup>42)</sup>)

Das Vorgehen für die Erzeugung und das Anpassen einer CLD des Skelettraums läuft dabei analog ab. Zur Erzeugung von radialen Porositätsprofilen wurde die externe Porosität (Makroporosität) als Verhältnis der Anzahl von Pixeln, die Makroporen darstellen, zu der gesamten Pixelanzahl berechnet und gegen die radiale Position in der Kapillarsäule aufgetragen.

### 3.5.1. KLSM Setup

Die Aufnahmen mittels KLSM wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ulrich Tallarek von der Philipps-Universität Marburg aufgenommen und über die CLD-Analyse ausgewertet. Hierzu wurde ein TCS SP5 II Konfokalmikroskop verwendet, das mit einem HCX PL APO 63x/1,3 GLYC CORR CS (21°) Glycerol-Objektiv (Leica Microsystems, Wetzlar, Deutschland) ausgestattet wurde. Die Anregung des fluoreszierenden Farbstoffs wurde mit einer Wellenlänge von 488 nm durchgeführt (mit einer UV Laser Diode) und im Bereich von 491-515 nm detektiert. Alle weiteren Parameter von Messung und Auswertung sind in der Literatur detailliert dargestellt.<sup>34,93</sup>

### 3.6. Elementaranalyse

Die Elementaranalyse wurde an einem CHN-Analysator: Thermo FlashEA – 1112 Series (Thermo Scientific, Waltham, Massachusetts, USA) durchgeführt.

### 3.7. Simultane Thermische Analyse mit Massenspektrometrie

Die STA mittels Thermogravimetrie (TG) und Differenz-Thermoanalyse (DTA) wurde an einem Luxx STA 409 PC Simultaneous thermal analyzer (Netzsch-Gerätebau, Selb, Deutschland) im Bereich von 30 – 800 °C unter Luftatmosphäre durchgeführt. Mit einem gekoppelten Massenspektrometer (MS) QMS 403 C Aëolos (Netzsch-Gerätebau) wurde parallel das MS-Signal für die Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse von 12 – 100 aufgenommen.

### 3.8. Rheologie

Zur Bestimmung der Viskosität der Reaktionslösungen zu Beginn der Reaktion wurden diese in ein Rheometer (Modular Compact Rheometer MCR 302, Anton Paar, Graz, Österreich) mit einem Kegel-Platte-Aufbau mit 50 mm Durchmesser, 1° Neigungswinkel und einem Abstand von 1 mm zwischen den Platten überführt und bei einer Scherrate von 500 1/s im Rotationsmodus vermessen. Die Messung wurde hierzu 10 Minuten nach dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Abfiltrieren der Lösung mit einem 0,2 µm Spritzenfilter gestartet.

Zur Messung der Gelierungszeiten wurde dagegen im selben Gerät ein Platte-Platte-Aufbau (Einweg) mit 50 mm Durchmesser und einem Abstand von 1 mm zwischen den Platten verwendet und im oszillierenden Modus betrieben. Dabei wurde die komplexe Viskosität im Abstand von 10 s bestimmt. Als Startpunkt der gezeigten Verläufe ist hier das in Kapitel 4.1 beschriebene Abfiltrieren der Lösung mit einem 0,2 µm Spritzenfilter gesetzt.

In beiden beschriebenen Modi wurde für die Temperaturkontrolle ein Peltier-Element als untere Platte eingesetzt, die von einer passiven Haube komplettiert wurde, um den Temperaturgradienten so gering wie möglich zu halten.

### 3.9. Gaschromatographie

Die Umsätze der durchgeführten Durchflusskatalyse wurden mittels Gaschromatographie (GC) (HP-GC 5890 Serie II mit Chemstation-Software, Santa Clara, Kalifornien, USA) bestimmt. Als innerer Standard wurde dabei *n*-Hexadecan verwendet.

### 3.10. Helium-Pyknometrie

Die Bestimmung der Reindichte mittels Helium-Pyknometrie wurde an einem AccuPyc II TEC Pyknometer (micromeritics, Norcross, Georgia, USA) durchgeführt. Dabei wurden jeweils mindestens 0,5 g Probensubstanz vermessen.

### 3.11. Dilatometrie

*In-situ* Dilatometrie wurde in der vorliegenden Arbeit mit Stickstoff-Physisorption kombiniert, um die Längenänderung monolithischer Proben während der Physisorption zu bestimmen und daraus Rückschlüsse auf die mechanischen Eigenschaften der Proben ziehen zu können. Dementsprechend wird die Längenänderung der Probe als Funktion des Relativdrucks  $p/p_0$  ebenso aufgezeichnet wie die Physisorptions-Isotherme. Da die maximal zu erwartende Längenänderung im Promillebereich liegt, wurde ein Aufbau verwendet, der Längenänderungen mit einer Genauigkeit von 0,2  $\mu\text{m}$  ermöglicht (siehe Setup in Kapitel 3.11.1).

Eine nähere Betrachtung des Effekts, der zur Längenänderung der Proben während der Physisorption führt, sowie zur Auswertung der Daten in Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften, ist im Ergebnissteil in Kapitel 5.4 zu finden.

#### 3.11.1. *In-situ* Dilatometrie Setup

Die Messungen wurden am Zentrum für Angewandte Energieforschung Bayern in der Forschungsgruppe von Dr. Gudrun Reichenauer durchgeführt.

Für die Messungen wurde eine Gasadsorptionsstation (Accelerated Surface Area and Porosimetry Analyzer (ASAP 2020), micromeritics, Norcross, USA) mit Stickstoff bei einer Temperatur von 77 K verwendet.

Zur präzisen Messung der Längenänderung wurde ein angepasster Probenhalter (Glasröhrchen) verwendet, der die Befestigung eines Differentialtransformators (*engl.: linear variable differential transformer* (LVDT); TE Connectivity, Schaffhausen, Schweiz) ermöglicht. Der Kern des LVDT befindet sich dabei im Glasröhrchen und ist über einen Glasstab mit der Probe verbunden, die so bei Längenänderungen zur Auslenkung des Kerns führt.

Die Auswertung der Physisorptions-Isothermen erfolgte wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben (mittels der zur Gasadsorptionsstation Autosorb-1-MP zugehörigen Software).

Vermessen wurden zylindrische Monolithen mit einem Durchmesser von ca. 5 mm und einer Länge von ca. 3 cm, die bei der Messtemperatur stabilisiert und zuvor für mindestens sechs Stunden bei 120 °C ausgeheizt wurden.

## 4. Probenpräparation

Die hohe Sensitivität der Synthese von monolithischem SiO<sub>2</sub> spielt in der vorliegenden Arbeit eine wichtige Rolle, was eine sehr detaillierte Beschreibung der Probenpräparation unabdingbar macht, um reproduzierbare Ergebnisse erzielen zu können. Daher wird die Synthese in diesem Kapitel sehr ausführlich beschrieben, wobei zwischen der Synthese von makroskopischen Proben und Kapillarsäulen unterschieden wird. Als alternativer Weg zur Herstellung von Säulen für Durchflussanwendungen wird die Ummantelung von Monolithen nach deren Synthese aufgezeigt. Schließlich wird noch auf die beiden Wege der Funktionalisierung (Co-Kondensation und grafting) eingegangen. Als Ausgangspunkt der in Kapitel 4.1 beschriebenen Synthese wurde die Vorschrift von Hara *et al.* verwendet und hiervon ausgehend variiert.<sup>12,50</sup>

### 4.1. Makroskopische Monolithe

Eine grafische Übersicht der Synthese ist bereits in Abbildung 2.1 gezeigt. In der vorliegenden Arbeit wurde hauptsächlich mit einem System aus TMOS, PEG (Molekulargewicht von 10 000 u (kurz: 10k)), Harnstoff und 0,01 M Essigsäure (TMOS-System) gearbeitet. Da jedoch zu Vergleichszwecken in Kapitel 5.1 auch das System aus TEOS, PEG (100k) und 1 M HNO<sub>3</sub> (TEOS-System), ausgehend von der Vorschrift von Nakanishi und Soga gewählt wurde,<sup>35</sup> werden im Folgenden hinter die jeweiligen Syntheseparameter des TMOS-Systems die entsprechenden Parameter des TEOS-Systems in eckigen Klammern dargestellt. Die jeweiligen Einwaagen bzw. Volumina der einzelnen Komponenten und Reaktionstemperaturen unterscheiden sich teils zwischen den einzelnen Abschnitten von Kapitel 5 und sind daher erst dort aufgeführt.

Zunächst wurden PEG (10k) und Harnstoff [PEG (100k) ohne Harnstoff] bei Raumtemperatur in 0,01 M Essigsäure [1 M HNO<sub>3</sub>] gelöst. Im Anschluss wurde diese Lösung für 20 Minuten in einem Eisbad gerührt. Dies diente zum einen der reproduzierbar einstellbaren Temperatur der Ausgangslösung (im Vergleich zu variierender Umgebungstemperatur) und zum anderen der Hemmung der daraufhin einsetzenden Reaktion nach

Zugabe von TMOS [TEOS], solange noch keine homogene Lösung der beteiligten Komponenten vorliegt. Im nächsten Schritt wurde TMOS [TEOS] zugegeben und für weitere 20 Minuten im Eisbad gerührt. Daraufhin wurde das Reaktionsgefäß in ein Wasserbad überführt, dessen Temperatur der jeweiligen in Kapitel 5 beschriebenen Temperatur entspricht. Die Temperatur wurde, falls im Ergebnissteil nicht ausdrücklich anders beschrieben, durch einen F26-ME Kälte-Umwälzthermostat von Julabo (Seelbach, Deutschland,  $V = 4,5 \text{ dm}^3$ ) gewährleistet. Die Lösung wurde unter Rühren für 10 Minuten [30 Minuten] vortemperiert, um einer heterogenen Aufwärmung der Lösung im nächsten Schritt vorzubeugen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass längeres Temperieren des TEOS-Systems durch die schlechtere Löslichkeit der Komponenten miteinander bedingt ist. Für die darauffolgende komplette Gelierung und Alterung der Proben wurden ca. 7 mL der Lösung in ein Zentrifugenröhrchen ( $V = 15 \text{ mL}$ ) aus Polypropylen überführt und über Nacht bei konstanter Temperatur in oben genanntem Wasserbad gelagert (für Temperaturen siehe Kapitel 5).

Für die im nächsten Schritt folgende hydrothermale Behandlung des TMOS-Systems [keine hydrothermale Behandlung für das TEOS-System] wurde die gelierte Probe in ein Zentrifugenröhrchen aus Polypropylen ( $V = 50 \text{ mL}$ ) überführt, mit einer Harnstoff-Lösung (0,09 g/mL Harnstoff in 0,01 M Essigsäure) bedeckt und luftdicht verschlossen. Falls im Ergebnissteil nicht anders beschrieben, wurde für die anschließende hydrothermale Behandlung eine lineare Heizrampe von Umgebungstemperatur auf  $95 \text{ °C}$  innerhalb von 12 h angewendet, im Anschluss für 15 h bei dieser Temperatur gehalten und abschließend wieder auf Umgebungstemperatur abkühlen gelassen. Bei der Verwendung von höheren Temperaturen während der hydrothermalen Behandlung, wie teilweise in Kapitel 5.1.3 beschrieben, wurde die Probe nach der Gelierung in ein Schraubdeckelglas (für Temperaturen bis zu  $140 \text{ °C}$  stabil) überführt und ansonsten identisch behandelt. An dieser Stelle sei angemerkt, dass zur Gewährleistung einer hohen Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Proben stets derselbe Ofen für die hydrothermale Behandlung verwendet wurde und ebenso auf eine zentrale Positionierung der Proben in diesem Ofen geachtet wurde.

Nach dem Abkühlen der Proben [bzw. nach der Gelierung für das TEOS-System] wurde über mehrere Tage hinweg ein Lösungsmittelaustausch durch Methanol [ $1 \text{ M HNO}_3$ ] durchgeführt. Hierzu wurde das Lösungsmittel im Zentrifugenröhrchen dreimal erneuert und die sich darin befindliche Probe für mindestens fünf Tage auf einer Rüttelplatte

gewaschen. Im vorletzten Schritt wurde die Probe über Nacht im Abzug bei Umgebungstemperatur vorgetrocknet und schließlich bei 330 °C kalziniert (lineare Heizrampe von Umgebungstemperatur auf 330 °C innerhalb von 10 h mit anschließender Haltezeit von 15 h und finaler Abkühlung auf Umgebungstemperatur).

#### 4.2. Kapillarsäulen

Wie die Synthese der makroskopischen Monolithen ist auch die Präparation von monolithischen Kapillarsäulen an die Arbeit von Hara *et al.* angelehnt.<sup>12,50</sup>

Im ersten Schritt wurde eine Kapillare aus Quarzglas mit einer äußeren Polyimidbeschichtung und einem Außendurchmesser von 363 µm vorbehandelt (Länge und Innendurchmesser variieren und sind im jeweiligen Ergebnissteil beschrieben). Hierzu wurde zunächst 1 M NaOH-Lösung in die Kapillare injiziert und für drei Stunden wirken gelassen, daraufhin mit Wasser gewaschen, anschließend die dreistündige Behandlung mit 1 M HCl wiederholt und erneut mit Wasser gewaschen. Vor der abschließenden Trocknung der Kapillare im Luftstrom wurde diese noch mit Aceton gespült.

Für die Herstellung der Reaktionslösung wurde dann zunächst wie bei der Präparation der makroskopischen Monolithen (siehe Kapitel 4.1) vorgegangen. Die homogene Lösung aus TMOS, PEG (10k), Harnstoff und 0,01 M Essigsäure wurde nach dem Vortemperieren mit einem 0,2 µm PTFE-Spritzenfilter von Verunreinigungen befreit, um ein Verstopfen beim Befüllen der Kapillaren zu verhindern. Im Anschluss wurde die Lösung mit einer Spritze in die Kapillare injiziert, welche sich bereits aufgewickelt in dem bereits erwähnten vortemperierten F26-ME Kälte-Umwälzthermostat befand (falls im Ergebnissteil nicht anders beschrieben). Grafisch ist die Lage der Kapillare in Abbildung 4.1 dargestellt. Beide Enden der Kapillaren wurden direkt nach der Injektionen mit Parafilm verschlossen, um das Verdunsten der Reaktionslösung zu vermeiden und den Kontakt mit der Atmosphäre so gering wie möglich zu halten. Die Kapillaren wurden für die Gelierung und Alterung in dieser Position bei konstanter Temperatur über Nacht ruhen gelassen.

Für die darauffolgende hydrothermale Behandlung wurde zunächst der Parafilm an den Enden der Kapillaren entfernt. Diese wurden dann in zwei mit einem Septum verschlossene Fläschchen ( $V = 1$  mL) eingestochen, die mit einer Harnstoff-Lösung (0,09 g/mL Harnstoff in 0,01 M Essigsäure) befüllt waren. Daraufhin wurden die Kapillaren innerhalb von 12 h mit einer linearen Heizrampe auf 95 °C erhitzt, für 15 h bei dieser Temperatur gehalten und abschließend wieder auf Umgebungstemperatur abkühlen gelassen.

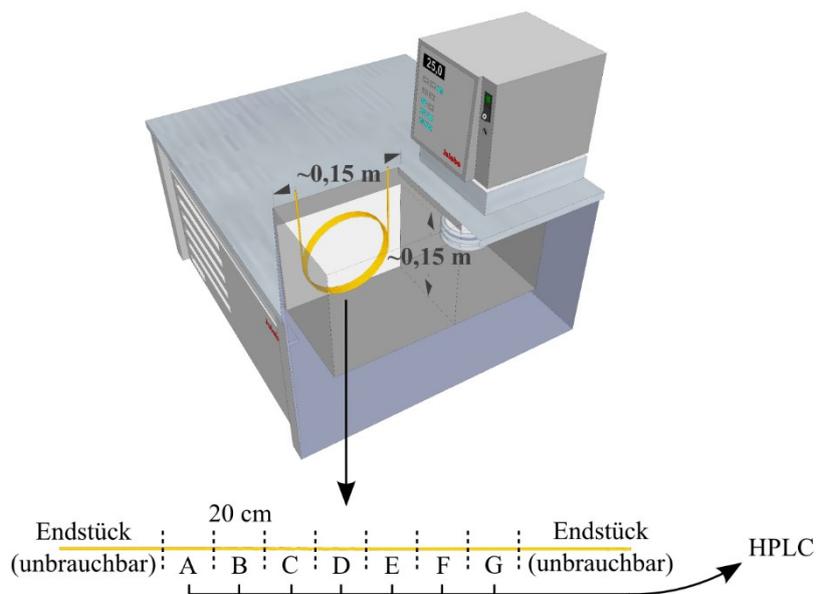


Abbildung 4.1: Position der Kapillaren im Kälte-Umwälzthermostaten. Die Kapillaren wurden aufgerollt und auf einer Platte fixiert. Dabei wurde der größtmögliche Aufrolldurchmesser gewählt um die durch Biegung entstehende Verspannung zu minimieren. Nach der Synthese wurden die Kapillaren in Segmente zerteilt (exemplarisch als A – G bezeichnet) und in der HPLC getestet. Die jeweiligen Endstücke wurden entsorgt, da der direkte Kontakt mit der Atmosphäre während der Synthese diese Segmente unbrauchbar macht.

Für den anschließenden Lösungsmittelaustausch und das Waschen mit Methanol wurde eine HPLC-Pumpe verwendet, an welche die Kapillaren für sieben Tage angeschlossen wurden. Im letzten Schritt wurden die Kapillaren zunächst über Nacht bei Umgebungstemperatur vorgetrocknet und daraufhin kalziniert (lineare Heizrampe von Umgebungstemperatur auf 330 °C innerhalb von 10 h mit anschließender Haltezeit von 15 h und finaler Abkühlung auf Umgebungstemperatur).

### 4.3. Ummantelung von makroskopischen Monolithen

Zunächst wurde ein zylindrischer Monolith hergestellt, für den ein Edelstahlröhrchen mit einem Innendurchmesser von 3,8 mm und einer Länge von 15 cm als Form verwendet wurde (siehe Abbildung 4.2 C). Das Röhrchen wurde am unteren Ende mit einem Plastikstopfen abgedichtet, zu etwa zwei Dritteln mit der Reaktionslösung befüllt und schließlich am oberen Ende mit Parafilm verschlossen. Die weiteren Syntheseschritte entsprechen der Beschreibung in Kapitel 4.1. Nach dem Kalzinieren wurden so Monolithe mit einem Durchmesser von 3,1 mm und einer Länge von ca. 10 cm erhalten.

Für die Ummantelung dieser Monolithe wurde eine Methode angewandt, die auf der Arbeit von Chamieh *et al.* beruht.<sup>47</sup> Hierzu wurden ca. 5,5 cm des hergestellten Monolithen in ein

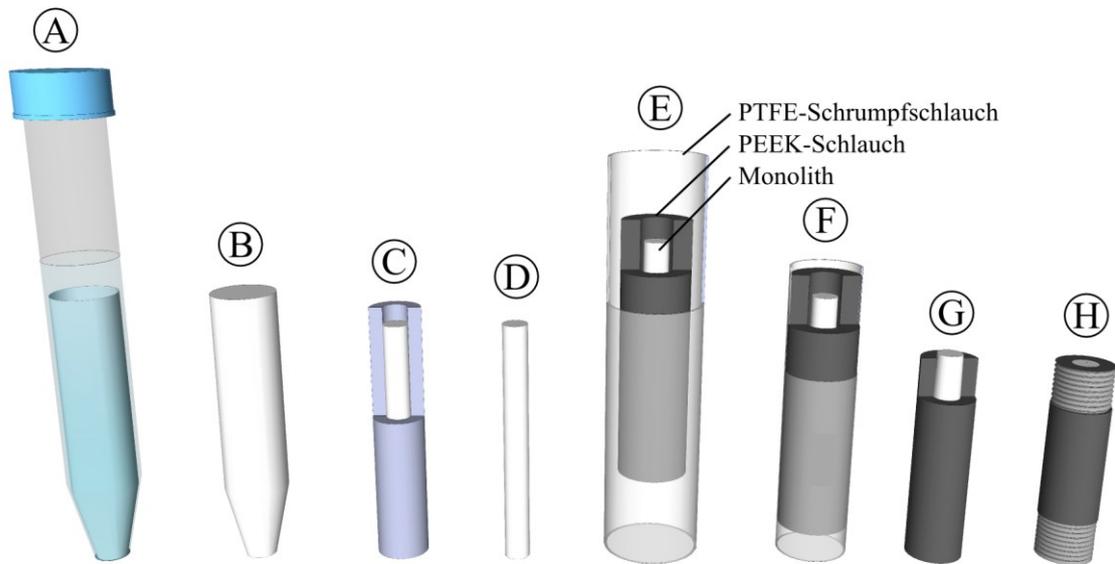


Abbildung 4.2: Übersicht der Präparation und Ummantelung von makroskopischen Monolithen. (A) und (B): Standardsynthese von makroskopischen Monolithen in Zentrifugenröhrchen als Form. (C) und (D): Synthese von zylindrischen Monolithen mit einem finalen Durchmesser von 3,1 mm in Edelstahlröhrchen mit einem Innendurchmesser von 3,8 mm. (E): Anordnung von außen nach innen: PTFE-Schrumpfschlauch, PEEK-Schlauch und Monolith. (F): Bei kontrollierter (und optimierter) Erhitzung wird der PEEK-Schlauch formbar und durch das Schrumpfen des PTFE-Schrumpfschlauchs an den Monolithen gepresst. (G): Nach Entfernung des PTFE-Schrumpfschlauchs wird an beiden Enden der entstandenen Säule ein Gewinde aufgebracht (H).

etwas längeres Stück PEEK-Schlauch (ca. 6,0 cm Länge) mit einem Innendurchmesser von 3,2 mm und einem Außendurchmesser von 6,4 mm überführt. Diese Kombination wurde wiederum in ein noch längeres Stück PTFE-Schrumpfschlauch (ca. 7,0 cm Länge; DERAY®-PTFE – TOPCROSS PTFE-4-19,05 natur – Schrumpfrate 4:1) mit einem Innendurchmesser von 19,05 mm (vor Schrumpfung) überführt (Abbildung 4.2 E). Da die folgende Temperaturbehandlung sehr präzise eingestellt werden muss, was nicht nur das Temperaturprogramm an sich betrifft, sondern ebenso die Wahl des Ofens und die Positionierung der Probe in diesem, sind diese Daten erst im Ergebnissteil in Kapitel 5.3 dargestellt. Es sei jedoch bereits an dieser Stelle angemerkt, dass es ohne optimale Abstimmung der Temperaturbehandlung zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen kann:

- i) Die Temperatur ist zu gering: Das führt zu keiner bzw. einer nicht ausreichenden Verformung des PEEK-Schlauchs, was in keiner dichten Anbindung zwischen Monolith und PEEK resultiert.
- ii) Die Temperatur ist zu hoch: Das führt dazu, dass der PEEK-Schlauch zu stark verformt bzw. komplett flüssig wird und ausläuft. Folglich wird zwar eine gute Anbindung an den Monolithen beobachtet, jedoch ist das im Anschluss

notwendige Anbringen eines Gewindes nicht mehr möglich, da der äußere Durchmesser nicht mehr ausreichend groß ist.

- iii) Die Temperatur ist inhomogen: In der Folge kommt es zu einer ungleichmäßigen Ummantelung, bei der ein Ende bereits zu stark und das andere noch gar nicht verformt ist.

Im Anschluss an die Ummantelung durch die optimierte Temperaturbehandlung (Abbildung 4.2 F), wurde zunächst der Schrumpfschlauch entfernt und die so entstandenen Säulen an beiden Enden abgeschnitten (Abbildung 4.2 G), um die Anbindung zwischen Monolith und PEEK mit einem Sichttest überprüfen zu können. Bei guter Anbindung, ohne sichtbare Hohlräume zwischen Monolith und PEEK wurde daraufhin ein 1/4``-28 UNF-Gewinde an beiden Enden aufgefräst, um die Verbindung zwischen der so entstandenen Säule und einer HPLC-Pumpe mittels entsprechendem Adapter zu ermöglichen (Abbildung 4.2 H).

#### 4.4. Postfunktionalisierung

Die Postfunktionalisierung wurde auf die ummantelten Monolithen angewandt, um einen Katalysator aufzubringen und erste Versuche in der Durchflusskatalyse durchführen zu können. Für die Durchflusskatalyse wurde die Knoevenagel-Reaktion<sup>97</sup> zwischen Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat gewählt, die nach dem Vorbild der Durchflusskatalyse von El Kadib *et al.* durchgeführt wurde.<sup>21</sup> Der Unterschied zu der genannten Arbeit besteht darin, dass zum einen eine andere Methode zur Ummantelung gewählt wurde, die eine größere Widerstandsfähigkeit verspricht (mechanische und chemische Stabilität) und zum anderen in der Variation der Makroporengröße hin zu deutlich kleineren Makroporen, was aufgrund der höheren mechanischen Stabilität der Ummantelung möglich ist, da hierdurch höhere Drücke angelegt werden können. Auf der einen Seite stellt dies daher eine Machbarkeitsstudie dar, in der die Ummantelung in einer Durchflussanwendung getestet werden soll und zum anderen wird eine erste Untersuchung des Einflusses der Makroporengröße auf den katalytischen Umsatz angestellt.

Da es sich bei der angestrebten Reaktion um eine basenkatalysierte Reaktion handelt, wurde eine Aminogruppe auf die Oberfläche des Monolithen aufgebracht. Hierzu wurde der ummantelte Monolith an eine HPLC-Pumpe angeschlossen (L-6000 Pump, Hitachi, Japan) und zunächst bei einer Flussrate von 0,15 mL/min für 2 h mit Ethanol gewaschen. Im Anschluss wurde eine Lösung aus (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APTMS) in

Ethanol in einem zyklischen Aufbau für 19 h bei einer Flussrate von 0,15 mL/min und einer Temperatur von 50 °C (Column Oven L-7300, Hitachi, Japan) durch den ummantelten Monolithen gepumpt. Da die Länge der verwendeten Monolithen nicht konstant war (4,4 – 5,2 cm), wurden pro Zentimeter Monolith 18,2 µL APTMS in 7,7 mL Ethanol für die Funktionalisierung verwendet. Dies entspricht 1,9 APTMS-Molekülen pro OH-Gruppe auf der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche (ausgehend von einer BET-Oberfläche von 360 m<sup>2</sup>/g und 4,6 OH-Gruppen pro nm<sup>2</sup> für SiO<sub>2</sub><sup>a</sup>).<sup>81,98</sup> Daraufhin wurde der ummantelte Monolith für 2,5 h bei gleichen Bedingungen mit Ethanol gewaschen.

#### 4.5. Co-Kondensation

Die Co-Kondensation wurde eingesetzt, um Hybrid-Monolithen herzustellen und deren mechanische Eigenschaften mit reinen SiO<sub>2</sub>-Monolithen zu vergleichen. Hierzu wurde die Co-Kondensation von TMOS mit PTMS ausgewählt, deren grundsätzliche Synthese bereits in der Literatur beschrieben ist.<sup>34</sup> Hiervon ausgehend wurden die Syntheseparameter jedoch aus zwei Gründen abgewandelt. Erstens wurde das Verhältnis der Volumina der beiden Vorläuferverbindungen TMOS und PTMS variiert, um so eine Messreihe von unterschiedlichen Funktionalisierungsgraden zu erhalten. Zweitens sollte jedoch auch der morphologische Aufbau so konstant wie möglich gehalten werden, um strukturelle Beiträge auf die mechanischen Eigenschaften zu minimieren. Daher ist es bei Änderung des TMOS/PTMS-Verhältnisses notwendig, auch weitere Parameter anzupassen.

Die Synthese über die Co-Kondensation lief wie folgt ab, wobei die variierten Parameter für den besseren Vergleich mit den reinen SiO<sub>2</sub>-Monolithen erst in Kapitel 5.4 tabellarisch zusammengefasst sind. Zunächst wurden PEG (10k) und 1,012 g Harnstoff bei Raumtemperatur in 10 mL 0,01 M Essigsäure gelöst. Hierzu wurde solange gerührt, bis eine klare Lösung entstand, in der keine Schwebepartikel mehr sichtbar waren. Im Anschluss wurde die Lösung für 20 Minuten in einem Eisbad weiter gerührt. Dies diente, wie bereits bei der Synthese von reinen SiO<sub>2</sub>-Monolithen, der reproduzierbar einstellbaren Temperatur der Ausgangslösung und der Hemmung der daraufhin einsetzenden Reaktion nach Zugabe der Vorläuferverbindungen, solange noch keine homogene Lösung der beteiligten Komponenten vorliegt. Daraufhin wurde eine homogene Lösung aus TMOS und

---

<sup>a</sup> 4,6 OH-Gruppen pro nm<sup>2</sup> entsprechen einer Oberflächenkonzentration von 8 µmol/m<sup>2</sup>.<sup>81</sup> Plausible Werte reichen bis zu einem Wert von 14 µmol/m<sup>2</sup> (8 OH-Gruppen pro nm<sup>2</sup>). Generell hängt der Wert von der Messtechnik mit der er bestimmt wurde und von der Vorbehandlung der Probe ab.<sup>98</sup>

PTMS (5,5 mL) zugegeben und für weitere 20 Minuten im Eisbad gerührt. Das Reaktionsgefäß wurde daraufhin in ein Wasserbad überführt, dessen Temperatur durch einen F26-ME Kälte-Umwälzthermostat ( $V = 4,5 \text{ dm}^3$ ;  $T = 20,0 \text{ °C}$ ) gewährleistet wurde. Die Lösung wurde unter Rühren für 60 Minuten vortemperiert, um eine homogene Lösung herzustellen und einer heterogenen Aufwärmung der Lösung im nächsten Schritt vorzubeugen. Für die darauffolgende komplette Gelierung und Alterung der Proben wurden ca. 2,25 mL der Lösung in Edelstahlröhrchen mit einem Innendurchmesser von 6 mm und einer Länge von 80 mm überführt und über Nacht bei konstanter Temperatur im Wasserbad (20,0 °C) gelagert, um so Monolithen mit den passenden Abmessungen für die Stickstoff-Physisorption mit *in-situ* Dilatometrie zu erhalten.

Für die im nächsten Schritt folgende hydrothermale Behandlung wurde die gelierte Probe in ein Schraubdeckelglas von Schott (für Temperaturen bis zu 140 °C stabil) überführt, mit einer Harnstoff-Lösung (0,09 g/mL Harnstoff in 0,01 M Essigsäure) bedeckt und luftdicht verschlossen. Daraufhin wurde eine lineare Heizrampe von Umgebungstemperatur auf 95 °C innerhalb von 12 h gefahren, im Anschluss für 15 h bei dieser Temperatur gehalten und abschließend wieder auf Umgebungstemperatur abkühlen gelassen. An dieser Stelle sei erneut angemerkt, dass zur Gewährleistung einer hohen Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Proben stets derselbe Ofen für die hydrothermale Behandlung verwendet wurde und ebenso auf eine zentrale Positionierung der Proben in diesem Ofen geachtet wurde.

Nach dem Abkühlen der Proben wurde über mehrere Tage hinweg ein Lösungsmittel-austausch durch Methanol durchgeführt. Hierzu wurde das Lösungsmittel im Zentrifugenröhrchen dreimal erneuert und die sich darin befindliche Probe für mindestens fünf Tage auf einer Rüttelplatte gewaschen. Im vorletzten Schritt wurde die Probe über Nacht im Abzug bei Umgebungstemperatur vorgetrocknet und schließlich bei 330 °C kalziniert (lineare Heizrampe von Umgebungstemperatur auf 330 °C innerhalb von 10 h mit anschließender Haltezeit von 15 h und finaler Abkühlung auf Umgebungstemperatur).

## 5. Ergebnisse und Diskussionen

### 5.1. Einfluss der Gelierungstemperatur auf Makro- und Mesoposität

Die Synthese von monolithischem SiO<sub>2</sub> mit bimodaler Porenstruktur weist generell eine große Sensitivität gegenüber einigen Syntheseparametern auf (Konzentrationen, Art der

Vorläuferverbindung, pH-Wert, Temperatur, etc.).<sup>10,41,99</sup> Daher führen bereits geringe Änderungen und Fluktuationen dieser Parameter während der Sol-Gel-Reaktion zu Änderungen in der bimodalen Porenstruktur (Porengröße, Porengrößenverteilung, Homogenität, etc.).

In dieser Arbeit wurde die Gelierungstemperatur als zu untersuchender Parameter aus mehreren Gründen ausgewählt. Sie beeinflusst die Synthese und folglich die finale Porenstruktur in vielerlei Hinsicht. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt eine beschleunigte Sol-Gel-Umwandlung (erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit), sowie ein verlangsamtes Einsetzen der Phasentrennung (erhöhte Löslichkeit). Beide Effekte führen dazu, dass sich kleinere Makroporen ausbilden.<sup>35,41,63</sup> Weiterhin ist auch die Konformation von Polymeren temperaturabhängig, was dazu führt, dass das eingesetzte Polymer (PEG) einen weiteren Beitrag zur Temperaturabhängigkeit der bimodalen Porenstruktur beisteuert.<sup>33</sup> Außerdem ändern sich mit der Temperatur auch die Löslichkeit der einzelnen Komponenten, sowie die Viskosität der Reaktionslösung, was sowohl Reaktionsgeschwindigkeit als auch Phasentrennung beeinflusst. Hinzu kommt, dass die Polymerkonzentration nicht nur das Einsetzen der Phasentrennung steuert, sondern darüber hinaus auch einen Einfluss auf die Gelierungszeit (Zeit bis zum Erreichen des Gelierungspunkts) hat und damit auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Hydrolyse und Kondensation.<sup>35</sup> Die Anzahl dieser temperaturabhängigen Beiträge lässt vermuten, dass die Synthese von monolithischem SiO<sub>2</sub> sehr sensitiv auf Temperatureinflüsse (Genauigkeit und Homogenität) reagiert. Dennoch fällt in der Literatur über die Präparation von monolithischem SiO<sub>2</sub> auf, dass insbesondere die Kontrolle der Reaktionstemperatur häufig nicht näher beschrieben wird oder die Beschreibung daran zweifeln lässt, dass präzise und homogene Temperaturbedingungen vorliegen (bspw. Nutzung von Öfen nahe Raumtemperatur).<sup>2,13,22,34,35</sup>

In diesem Kapitel wird der Einfluss geringer Temperaturvariationen während der Gelierung auf die hierarchische Porosität von monolithischem SiO<sub>2</sub> betrachtet. Weiterhin dienen rheologische Untersuchungen dazu, den Einfluss einzelner Parameter (Viskosität, Reaktionsgeschwindigkeit) einzuschätzen und eine Aussage darüber treffen zu können, welche Parameter hauptsächlich für die große Temperatursensitivität verantwortlich sind. Abschließend wird am Beispiel der HPLC gezeigt, dass bereits geringe Temperaturschwankungen und –inhomogenitäten während der Gelierung einen enormen Einfluss auf anwendungsspezifische Parameter haben können.

Zunächst ist jedoch eine präzise Temperaturkontrolle entscheidend, um sicherzustellen, dass die beobachteten Effekte auf Variationen der Gelierungstemperatur zurückzuführen sind.

### 5.1.1. Temperaturkontrolle

Um ein präzises und homogenes Einstellen der Temperatur während der Gelierung zu garantieren, wurden die folgenden drei Reaktionskammern (RK) mit einem Graphtec midi LOGGER GL220 mit einer Genauigkeit von 0,1 °C bezüglich ihrer Temperaturverteilung untersucht:

- RK1: VC3 4018 Klimakammer von Vötsch (Reiskirchen, Deutschland,  $V = 190 \text{ dm}^3$ )
- RK2: F26-ME Kälte-Umwälzthermostat von Julabo (Seelbach, Deutschland,  $V = 4,5 \text{ dm}^3$ )
- RK3: ED Eihängthermostat von Julabo (Seelbach, Deutschland,  $V = 20 \text{ dm}^3$ )

Je nach Größe der Kammer wurden Messungen an 5-18 verschiedenen Positionen bei unterschiedlich eingestellten Temperaturen und Umgebungstemperaturen vorgenommen, die in Tabelle 5.1 zusammengefasst sind.

Tabelle 5.1: Prüfung der Temperatur hinsichtlich Präzision und Homogenität in drei unterschiedlichen Reaktionskammern. Aufgelistet sind die eingestellte Temperatur ( $T_{\text{set}}$ ), die gemessene Durchschnittstemperatur ( $T_{\text{Ø}}$ ), die maximale Abweichung von  $T_{\text{Ø}}$  ( $\Delta T_{\text{max}}$ ) und die Umgebungstemperatur während der Messung ( $T_{\text{out}}$ ). Die grau hinterlegten Messungen sind in Abbildung 5.1 zusätzlich grafisch dargestellt.

	$T_{\text{set}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{Ø}} [^{\circ}\text{C}]$	$\Delta T_{\text{max}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{out}} [^{\circ}\text{C}]$
RK1	25,0	24,4	$\pm 0,9$	$\sim 26$
	25,0	25,4	$\pm 0,2$	$\sim 24$
RK2	10,0	10,0	$\pm 0,1$	$\sim 22$
	21,0	21,0	$\pm 0,1$	$\sim 21$
	40,0	39,6	$\pm 0,1$	$\sim 22$
RK3	25,0	25,2	$\pm 0,1$	$\sim 24$
	40,0	39,7	$\pm 0,1$	$\sim 24$

Die Messungen wurden dabei für mindestens fünf Stunden aufgezeichnet, um sicherzustellen, dass die Temperatur einen Gleichgewichtszustand erreicht. Neben der

eingestellten Temperatur ( $T_{\text{set}}$ ) und der Umgebungstemperatur während der Messung ( $T_{\text{out}}$ ), sind auch die gemessene Durchschnittstemperatur ( $T_{\text{Ø}}$ ) sowie die maximale Abweichung von der Durchschnittstemperatur ( $\Delta T_{\text{max}}$ ) in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Exemplarisch ist jeweils eine Messung pro Reaktionskammer in Abbildung 5.1 grafisch dargestellt. Alle weiteren grafischen Darstellungen sind in Anhang Abbildung 8.1 zu finden.

Es zeigt sich, dass die Temperatur in RK1 signifikant davon abhängt, ob die Umgebungstemperatur über oder unter der eingestellten Temperatur liegt. Die Reaktionskammer scheint in beiden Fällen zu übersteuern. Darüber hinaus ist die Temperatur sehr inhomogen verteilt und schwankt um bis zu 1,5 °C von einer Ecke der Kammer zur anderen. In RK2 dagegen ist eine sehr präzise und homogene Temperatur zu beobachten, die nahezu unabhängig von der Umgebungstemperatur ist. Erst wenn eine Temperatur eingestellt wird (40,0 °C), die deutlich höher als die Umgebungstemperatur ist (~22 °C), kommt es zu leichten Abweichungen zwischen der eingestellten und der gemessenen Temperatur (39,6 °C). Die Homogenität bleibt hiervon jedoch unbeeinflusst ( $\pm 0,1$  °C). Auch RK3 weist eine sehr gute Homogenität auf und verhält sich wie RK2, wenn Temperaturen erreicht

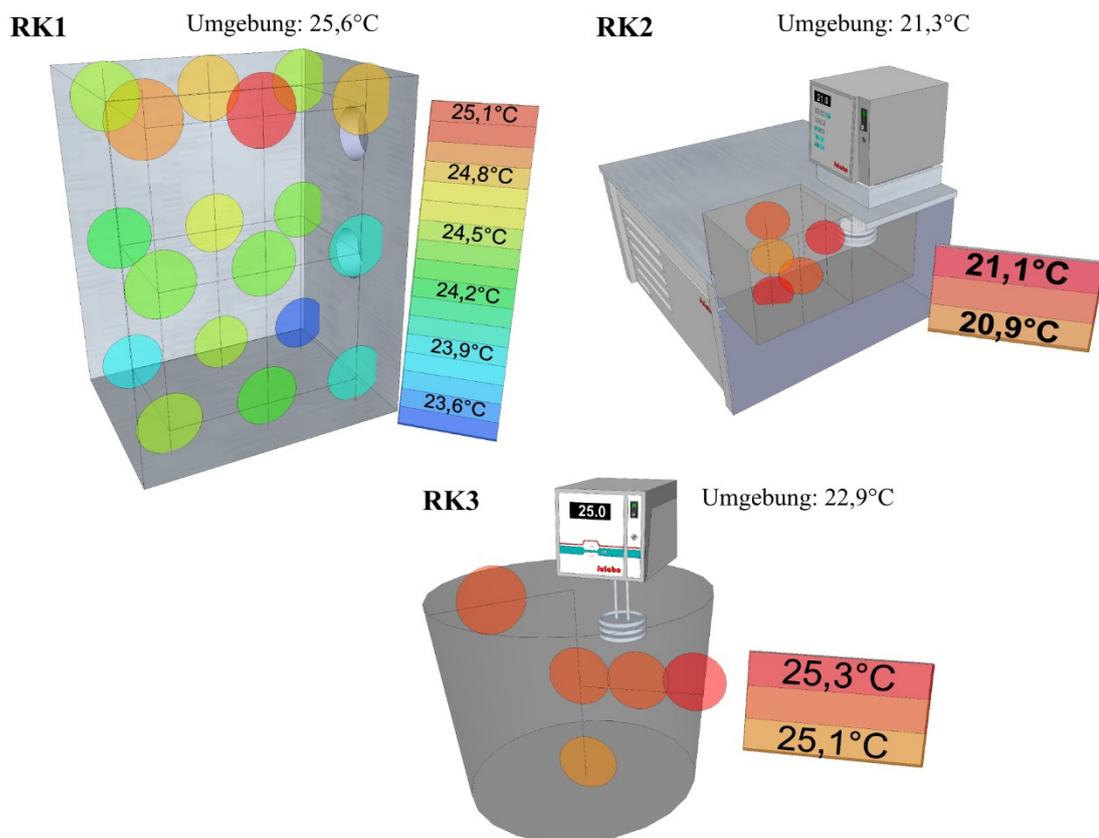


Abbildung 5.1: Temperaturverteilung in den getesteten Reaktionskammern. Es ist eine deutliche Inhomogenität der Temperatur in RK1 zu erkennen. Dagegen zeichnen sich RK2 und RK3 durch eine sehr homogene Temperaturverteilung aus. Jedoch kann einzig RK2 auch die eingestellte Temperatur präzise erreichen.

werden sollen, die deutlich über der Umgebungstemperatur liegen. Da jedoch mit RK3 keine aktive Kühlung möglich ist, sind bereits Temperaturen, die leicht über der Umgebungstemperatur liegen, kritisch. In diesem Fall führt ein Übersteuern dazu, dass die tatsächliche Temperatur leicht über der gewünschten liegt, da die Umgebungstemperatur nicht für ausreichend Kühlung sorgt.

Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, dass die Nutzung eines Mediums mit hoher spezifischer Wärmekapazität (vgl. Luft in RK1 mit Wasser in RK2 und RK3) in Kombination mit einem geringen Volumen (RK1: 190 dm<sup>3</sup>; RK2: 4,5 dm<sup>3</sup>; RK3: 20 dm<sup>3</sup>) zu empfehlen ist, um möglichst präzise und homogene Temperaturen zu erreichen. Im Weiteren wird daher, falls nicht anders beschrieben, stets RK2 als Reaktionskammer für die Gelierung verwendet.

### 5.1.2. Makroporosität

Zur Untersuchung des Einflusses der Gelierungstemperatur auf die Makroporosität, wurde wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, RK2 als Reaktionskammer verwendet, um eine hohe Präzision, Genauigkeit und Stabilität der Temperatur zu gewährleisten. Ausgehend von der Standardsynthese (siehe Kapitel 4.1) wurde die Gelierungstemperatur in Schritten von 1,5° C variiert (22,0 – 28,0 °C), um den Einfluss einer nicht geeigneten Reaktionskammer mit großer Inhomogenität zu simulieren. Zur Bestätigung des Effekts wurde außerdem ein Syntheseprotokoll für einen weiteren Temperaturbereich erstellt (33,5 – 36,5 °C) und ebenfalls getestet.

Für die grundsätzliche Validierung des großen Temperatureinflusses im Bildungsmechanismus von SiO<sub>2</sub>-Monolithen über eine Sol-Gel-Umwandlung mit parallel ablaufender spinodaler Entmischung ist die Untersuchung einer Synthesevorschrift aus der Literatur notwendig. Wie bereits beschrieben unterscheiden sich die Literaturvorschriften nicht nur in der Gelierungstemperatur, sondern ebenso in der verwendeten Vorläuferverbindung, der Art und dem Molekulargewicht des eingesetzten Polymers und der Art des sauren Katalysators.<sup>6,10,22,32,35,36,41,54–56</sup> Daher wurde eine Synthesevorschrift von Nakanishi und Soga gewählt,<sup>35</sup> die sich in allen genannten Parametern von der in Kapitel 4.1 beschriebenen Standardsynthese unterscheidet. Für die Literaturvorschrift wurde ebenfalls der Einfluss geringer Temperaturvariationen innerhalb von zwei Temperaturintervallen während der Gelierung auf die finale Makroporenstruktur untersucht.

Die Syntheseparameter der beschriebenen Messreihen sind in Tabelle 5.2 und Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die Vorschrift ist dabei jeweils wie in Kapitel 4.1 beschrieben.

Die aus der Quecksilberporosimetrie bestimmten kumulativen und differentiellen Porengrößenverteilungen dieser Proben sind in Abbildung 5.2 gezeigt. Beginnend mit einer Gelierungstemperatur von 22,0 °C (TMOS-Messreihe) ergibt sich eine mittlere Makroporengröße von 2,7 µm. Durch Erhöhung der Gelierungstemperatur in Schritten von 1,5 °C halbiert sich die Makroporengröße jeweils (1,5 µm bei 23,5 °C; 0,8 µm bei 25,0 °C; 0,4 µm bei 26,5 °C und 0,2 µm bei 28,0 °C)

Tabelle 5.2: Für die Präparation der TMOS-Messreihen verwendete Parameter

Probe	TMOS [mL]	PEG (10k) [g]	Harnstoff [g]	0,01 M AcOH [mL]	$T_{Gel}$ [°C]
TMOS-1,21-22,0	5,6	1,210	0,900	10,0	22,0
TMOS-1,21-23,5					23,5
TMOS-1,21-25,0					25,0
TMOS-1,21-26,5					26,5
TMOS-1,21-28,0					28,0
TMOS-0,41-33,5		0,410			33,5
TMOS-0,41-35,0					35,0
TMOS-0,41-36,5					36,5

Tabelle 5.3: Für die Präparation der TEOS-Messreihen verwendete Parameter.

Probe	TEOS [mL]	PEG (100k) [g]	Harnstoff [g]	1 M HNO <sub>3</sub> [g]	$T_{Gel}$ [°C]
TEOS-1,00-40,0	7,0	1,000	--	8,810	40,0
TEOS-1,00-41,5					41,5
TEOS-1,00-43,0					43,0
TEOS-1,00-44,5					44,5
TEOS-0,60-55,5		0,600			55,5
TEOS-0,60-57,0					57,0
TEOS-0,60-58,5					58,5
TEOS-0,60-60,0					60,0

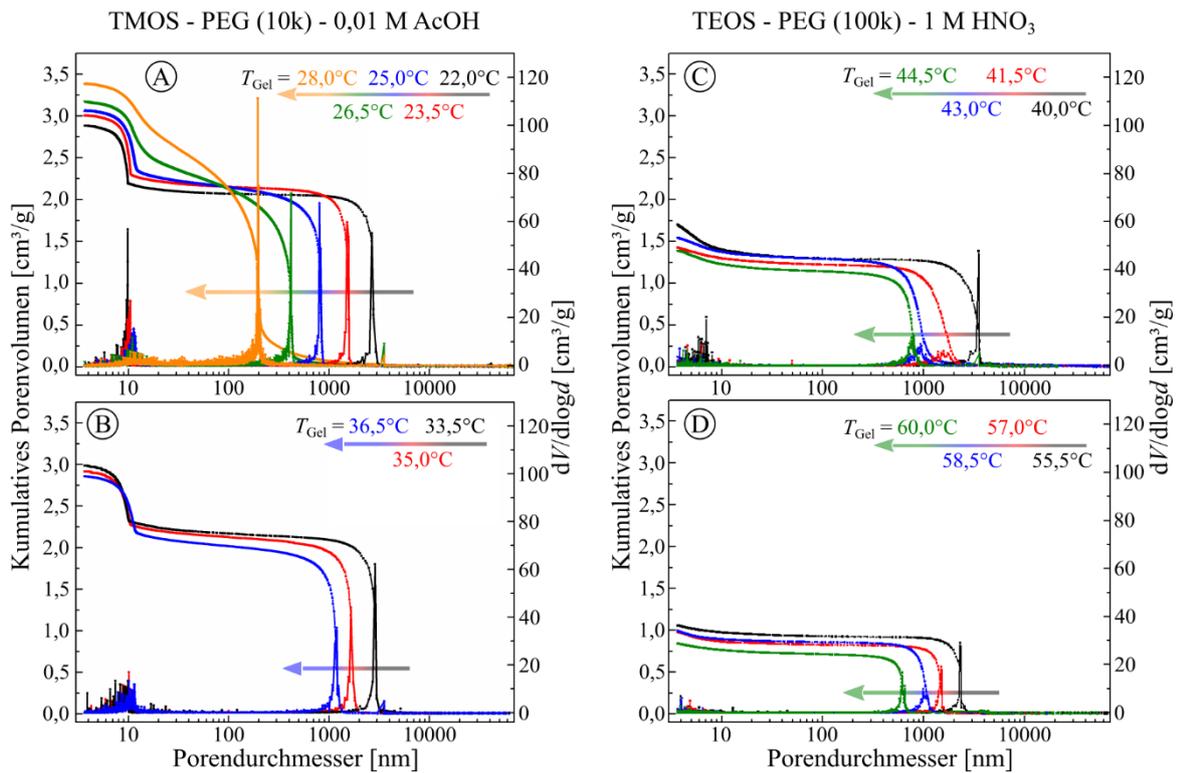


Abbildung 5.2: Mittels Quecksilberporosimetrie und der Washburn-Gleichung ermittelte Porengrößenverteilungen und kumulative Porenvolumina für jeweils beide TMOS- und TEOS-Messreihen ((A) TMOS – 22,0 – 28,0 °C; (B) TMOS – 33,5 – 36,5 °C; (C) TEOS – 40,0 – 44,5 °C; (D) TEOS – 55,5 – 60,0 °C). Die eingezeichneten Pfeile stellen die für alle Proben tendenzielle Abnahme der Makroporengröße bei Erhöhung der Gelierungstemperatur heraus.

Ein sehr ähnliches Verhalten ist bei Monolithen zu beobachten, die zwischen 33,5 °C und 36,5 °C geliert wurden. Hier ergeben sich Makroporengrößen von 2,9 µm bei 33,5 °C; 1,7 µm bei 35,0 °C und 1,2 µm bei 36,5 °C. Um bei diesen leicht erhöhten Temperaturen weiterhin eine makroporöse Struktur zu erhalten, war es notwendig, die Menge an Polymer in der Reaktionslösung zu verkleinern, und so das Einsetzen der Phasentrennung auf die erhöhte Geschwindigkeit der Sol-Gel-Umwandlung anzupassen.

Abbildung 5.3 zeigt exemplarisch REM-Aufnahmen der Monolithen, die bei 22,0 – 28,0 °C präpariert wurden. Die gezeigten Probenausschnitte bestätigen die abnehmende Porengröße bei steigender Gelierungstemperatur. Es zeigt sich jedoch auch, dass die Rauigkeit der Struktur bei kleiner werdenden Makroporen zunimmt. In Zusammenhang damit steht auch die Verbreiterung der Porengrößenverteilung aus der Quecksilberporosimetrie in Abbildung 5.2. Hier lässt sich besonders im Verlauf des kumulativen Porenvolumens erkennen, dass bei Makroporengrößen unterhalb von 0,5 µm die bimodale Porenstruktur unschärfer wird und der Anstieg eher kontinuierlich als in zwei diskreten Schritten abläuft.

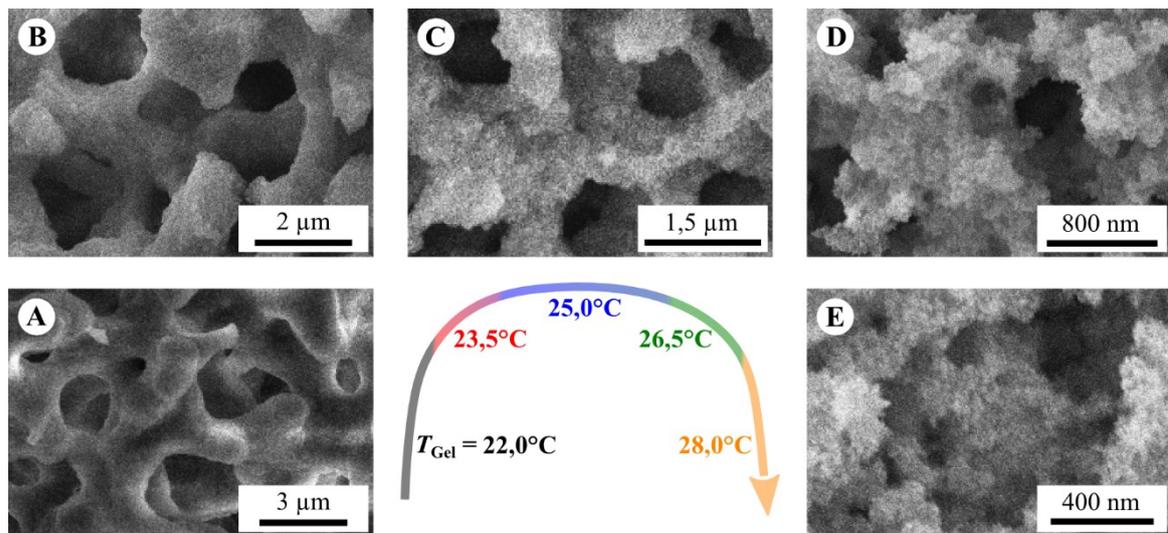


Abbildung 5.3: Exemplarische REM-Aufnahmen einer der beiden TMOS-Messreihen. Zu sehen sind an die Makroporengröße angepasste Vergrößerungen der Proben. Die Aufnahmen spiegeln die in Abbildung 5.2 gezeigte Abnahme der Makroporengröße bei steigender Gelierungstemperatur wieder ((A) 22,0 °C; (B) 23,5 °C; (C) 25,0 °C; (D) 26,5 °C; (E) 28,0 °C).

Der Grund hierfür liegt im Zusammenbruch der Selbstähnlichkeit<sup>b,100</sup> der Struktur, wodurch die morphologische Homogenität deutlich abnimmt.<sup>25,34,43,99</sup>

Im Vergleich zeigt die Quecksilberporosimetrie der TEOS-Probenreihe zwar die gleiche Tendenz zu kleineren Makroporen bei erhöhter Gelierungstemperatur, jedoch ist die Systematik in der Probenreihe 40,0 – 44,5 °C nicht eindeutig zu erkennen. Der Grund hierfür wird im verwendeten Polymer vermutet, welches aufgrund seines hohen Molekulargewichts nur schwer löslich ist. Im verwendeten Temperaturbereich führt das zu einer schlechten Reproduzierbarkeit der Makroporengröße. Im Gegensatz dazu zeigt die Probenreihe 55,5 – 60,0 °C, die mit identischem Polymer präpariert wurde, eine klarere Systematik. Das liegt sowohl an der größeren Löslichkeit aufgrund der höheren Temperatur, als auch an der deutlich geringeren Konzentration des Polymers (siehe Tabelle 5.3). Es zeigt sich ebenfalls, dass die Synthese weniger sensibel auf Temperaturvariation reagiert, als das für das TMOS-System der Fall ist. Die Größe der Makroporen nimmt hier von 2,3 µm bei 55,5 °C auf 1,5 µm bei 57,0 °C, 1,0 µm bei 58,5 °C und 0,6 µm bei 60,0 °C ab. Dies spiegelt nicht ganz die Halbierung der Makroporengröße aus dem TMOS-System wieder. Um aufzuklären, warum sich die Probenreihen in ihrer Temperatursensitivität unterscheiden, sind Messungen bezüglich der Reaktionskinetik notwendig, die weiter unten

<sup>b</sup> Beschreibt die Eigenschaft in unterschiedlichen Maßstäben dieselben oder ähnliche Strukturen aufzuweisen (engl.: *self-similarity*).<sup>100</sup>

beschrieben sind. Zunächst wird jedoch auf die Effekte eingegangen, die zu Änderungen in der Makroporengröße bei Temperaturvariation führen.

Die grundsätzlich beobachtete Abnahme der Makroporengröße bei Erhöhung der Gelierungstemperatur ist unter anderem in der gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeit von Hydrolyse und Kondensation begründet, die dazu führt, dass sich die Zeit bis zum Erreichen des Gelierungspunkts verringert und die Struktur dadurch zu einem früheren Zeitpunkt eingefroren wird. Außerdem wird aufgrund der höheren Löslichkeit der Komponenten die Phasentrennung unterdrückt, was dazu führt, dass der Prozess der strukturellen Entwicklung weniger weit vorangeschritten ist.<sup>2,41</sup> Neben diesen beiden Punkten, die in der Literatur als Hauptgründe für die Temperaturabhängigkeit der Makroporengröße angegeben werden, können jedoch auch Parameter wie die Konformation der Polymermoleküle, die Viskosität der Reaktionslösung und die Löslichkeit der Komponenten einen Einfluss auf die Makroporengröße haben, deren Größenordnungen unbekannt sind. Dies rechtfertigt weitere Untersuchungen zur Identifizierung eines oder mehrerer Parameter, die den gezeigten starken Einfluss der Gelierungstemperatur auf die Makroporengröße erklären.

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit von Hydrolyse und Kondensation wurden rheologische Messungen herangezogen, die eine gleichzeitige Bestimmung der Viskosität ermöglichen. Durch die fortschreitende Hydrolyse und Kondensation erhöht sich die Viskosität allmählich, wodurch beim Erreichen des Gelierungspunkts ein starker Anstieg zu verzeichnen ist, der als Parameter für die Reaktionsgeschwindigkeit dient. Abbildung 5.4 zeigt den Verlauf der komplexen Viskosität für die beiden Messreihen der TMOS-Systeme. Es ist jeweils ein deutlich früherer Anstieg der komplexen Viskosität bei leicht erhöhter Gelierungstemperatur zu erkennen. Der Gelierungspunkt ist in der Rheologie als der Punkt definiert, an dem Speicher- und Verlustmodul den gleichen Wert annehmen ( $G''/G' = 1$ ).<sup>101</sup> Die temperaturabhängigen Gelierungszeiten sind in Abbildung 5.4 C für die TMOS-Systeme gezeigt. Außerdem wurden Reaktionslösungen vermessen, denen kein Polymer beigegeben wurde. Zusätzlich sind die Gelierungszeiten für die TEOS-Systeme der Literatur entnommen.<sup>35</sup> Die PEG-Mengen von letzteren stimmen nicht mit den oben hergestellten TEOS-Proben überein und sind daher nicht unmittelbar miteinander vergleichbar. Jedoch zeigt sich, dass die PEG-Menge keinen gravierenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, wenn final eine makroporöse Morphologie entsteht. Dies ist deutlich an den beiden TMOS-Messreihen mit 1,21 bzw. 0,41 g PEG zu sehen, für welche

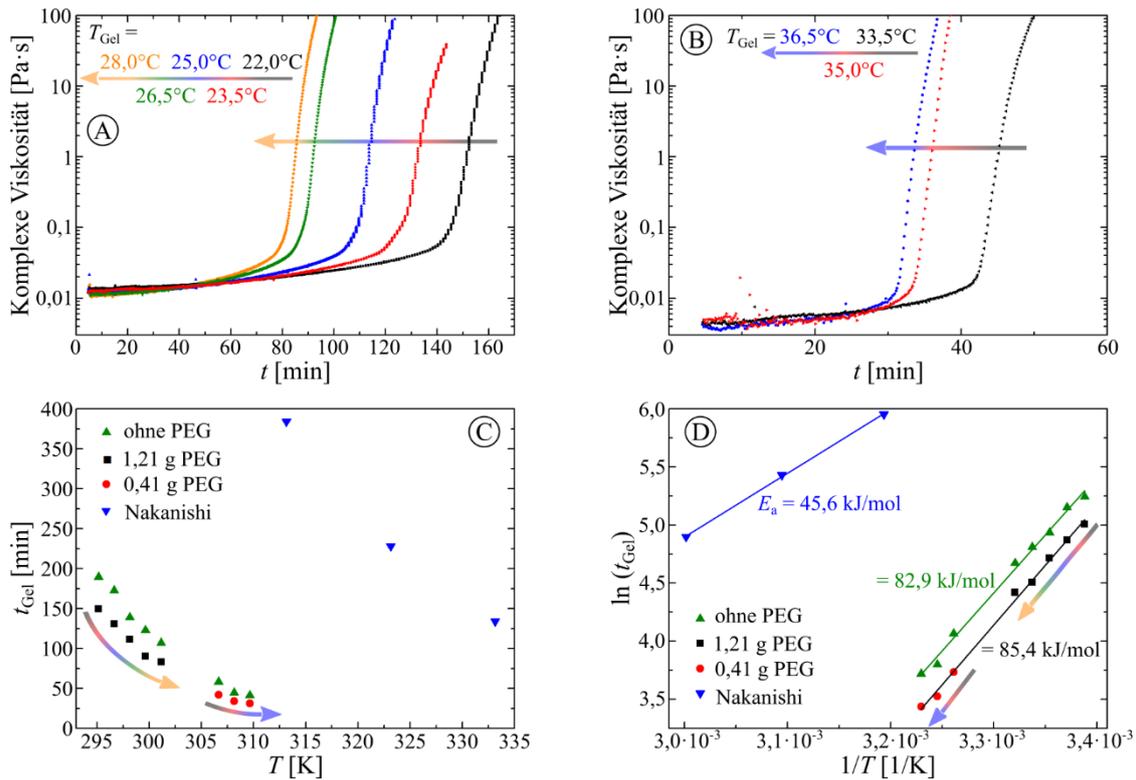


Abbildung 5.4: Verlauf der komplexen Viskosität während der Gelierung für die TMOS-Messreihen (A) 22,0 – 28,0 °C und (B) 33,5 – 36,5 °C. (C) Gelierungszeiten als Funktion der Temperatur und Einfluss der Polymermenge auf die Gelierungsgeschwindigkeit. Die als „Nakanishi“ bezeichneten Daten sind einer Veröffentlichung von Nakanishi und Soga entnommen.<sup>35</sup> (D) Arrhenius-Auftragung der in (C) gezeigten Daten zur Bestimmung der Aktivierungsenergien. Die farbigen Pfeile markieren jeweils die beiden TMOS-Messreihen.

die Gelierungszeiten in Abbildung 5.4 C auf einer Kurve liegen. Erst wenn sich die finale Struktur deutlich unterscheidet, wie bei der TMOS-Messreihe ohne PEG, bei der keine Phasentrennung auftritt und daher keine makroporöse Morphologie erhalten wird, ist ein signifikanter Unterschied in den Gelierungszeiten zu beobachten. Das liegt daran, dass beim Auftreten der Phasentrennung die Konzentration von  $\text{SiO}_2$ -Spezies in einer der beiden Phasen zunimmt und dadurch die Wahrscheinlichkeit für das Aufeinandertreffen und die Kondensation von zwei  $\text{SiO}_2$ -Spezies größer wird, als für den Fall, dass keine Phasentrennung auftritt. Zusätzlich ist hier zu beachten, dass das Beimischen von Polymer dafür sorgt, dass Lösungsmittel (Wasser) über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden wird und damit auch dazu beiträgt, dass die Konzentration an  $\text{SiO}_2$ -Spezies im übrigen Volumen zunimmt.

Eine weitere Beobachtung, die Abbildung 5.4 entnommen werden kann, ist der große Unterschied der Gelierungszeiten zwischen den TMOS- und TEOS-Messreihen. Trotz deutlich erhöhter Gelierungstemperatur sind die Gelierungszeiten der TEOS-Messreihe zu höheren Werten verschoben. Dies lässt sich zum einen mit der geringeren Reaktivität von

TEOS im Vergleich zu TMOS erklären, die durch die sterische Hinderung und geringe Nukleophilie des Si-Atoms mit steigendem Substitutionsgrad verursacht wird.<sup>58,102</sup> Zum anderen hat der verwendete Katalysator (0,01 M Essigsäure im Fall von TMOS und 1 M Salpetersäure im Fall von TEOS) einen erheblichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. So läuft die Gelierung (Hydrolyse und Kondensation) bei  $\text{pH} < 2$  säurekatalysiert und bei  $\text{pH} > 2$  basenkatalysiert ab. Der isoelektrische Punkt von  $\text{SiO}_2$  liegt bei einem pH-Wert von ca. 2 und markiert hier die Grenze, bei der die Gelierung am langsamsten abläuft.<sup>58,102</sup> Unter Verwendung von 0,01 M Essigsäure liegt der pH-Wert der Reaktionslösung bei ca. 4,3. Dagegen liegt der pH-Wert beim Einsatz von 1 M Salpetersäure bei ca. 0,3. Bei Betrachtung der Gelierungszeiten nach Iler<sup>58</sup> ergibt sich, dass die Gelierung hauptsächlich aufgrund der katalytischen Bedingungen für die TMOS-Messreihe schneller abläuft. Um dies zu belegen, wurde ausgehend von der Standard TMOS-Synthese der pH-Wert durch Änderung der Essigsäurekonzentration im Bereich von  $\text{pH} \sim 3 - 5$  variiert und anschließend die Gelierungszeiten dieser Ansätze vermessen. Die rheologischen Messungen sind in Abbildung 5.5 zu sehen und zeigen eine um den Faktor 10 verringerte Gelierungszeit im betrachteten pH-Bereich. Die in Abbildung 5.5 gezeigte Auftragung der Gelierungszeiten in Abhängigkeit des pH-Werts stimmt mit Literaturangaben sehr gut überein.<sup>58,102</sup>

Zusammenfassend lässt sich an dieser Stelle festhalten, dass die große Temperatursensitivität der Makroporengröße zu einem großen Teil von der Sol-Gel-Chemie der verwendeten Alkoxysilane, und nicht vom Verhalten des Polymers, abhängt. Eine Verkürzung der Gelierungszeit um etwa 14% durch eine um 1,5 °C erhöhte Temperatur spiegelt einen substanziellen Einfluss auf die Makroporengröße wider: Die strukturelle Ausbildung (Phasentrennung) wird durch das deutlich frühere Erreichen des Gelierungspunkts gestoppt und hinterlässt daher kleinere Poren.

Neben den bisherigen Schlussfolgerungen lassen sich die mittels Rheologie gewonnenen Daten zur Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_A$  der Gelierung der einzelnen Systeme verwenden. Die Nutzung des Arrhenius-Zusammenhangs:<sup>102-104</sup>

$$\ln t_{\text{Gel}} = \ln C + \frac{E_A}{RT}, \quad (5.1)$$

mit dem Vorfaktor C und der Gaskonstanten R, ermöglicht eine grafische Auswertung und Ermittlung von  $E_A$ . Eine logarithmische Auftragung von  $t_{\text{Gel}}$  gegen  $1/T$  legt einen linearen Zusammenhang offen (siehe Abbildung 5.4 D), aus dem sich eine Aktivierungsenergie von

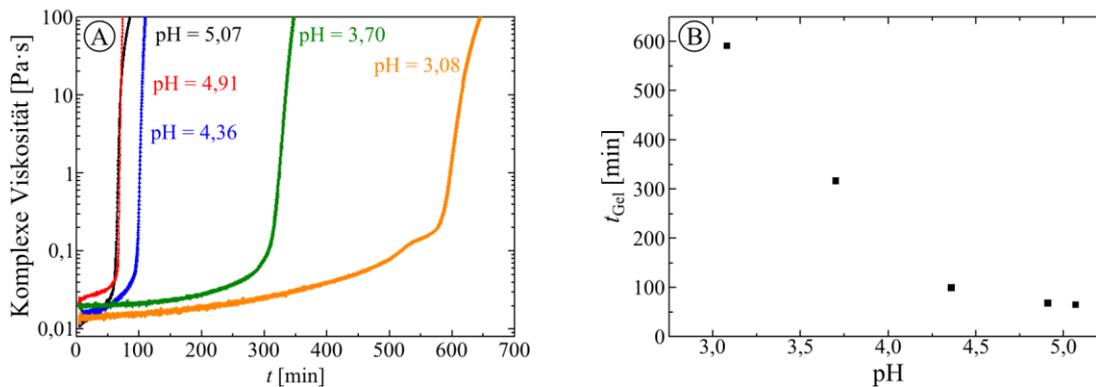


Abbildung 5.5: (A) Verlauf der komplexen Viskosität bei Variation des pH-Werts durch verschieden konzentrierte Essigsäure. Die Daten belegen eine starke Abhängigkeit der Gelierungszeit vom pH-Wert, sowie den basekatalysierten Mechanismus unter den gegebenen Bedingungen. (B) Auftragung der Gelierungszeit als Funktion vom pH-Wert.

84 kJ/mol für die TMOS-Systeme ergibt (nahezu unabhängig davon ob und wie viel Polymer zugegeben wurde) und 46 kJ/mol für das TEOS-System. Diese Werte stimmen weitestgehend mit der aus der Literatur bekannten Spanne von Werten im Bereich von 37 – 84 kJ/mol überein, die abhängig vom Katalysator und dem eingesetzten Alkoxid sind und ebenfalls über die Gelierungszeit bestimmt wurden.<sup>102,104,105</sup> Die geringere Aktivierungsenergie des TEOS-Systems erklärt auch dessen geringere Temperatursensitivität der Makroporengröße, da sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei gleicher Temperaturänderung nicht so stark ändert wie im Fall des TMOS-Systems.

Die rheologischen Messungen wurden darüber hinaus dazu verwendet, um die Viskosität zu Beginn des Sol-Gel-Prozesses zu bestimmen. Hierdurch soll eingeschätzt werden, ob die Mobilität der Komponenten während dieses frühen Stadiums einen signifikanten Einfluss auf Gelierung bzw. Phasentrennung und letztlich die finale Makroporenstruktur hat. In Abbildung 5.6 ist nur eine leichte Änderung der Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur zu erkennen. Erst durch Variation der Polymermenge verändert sich die Viskosität sprunghaft. Das Absinken der Viskosität um etwa 4 % bei Erhöhung der Temperatur um 1,5 °C stellt einen deutlich geringeren Einfluss dar, als er bei der Gelierungszeit beobachtet wurde (14% pro 1,5 °C). Außerdem sollte das Absinken der Viskosität die Phasentrennung aufgrund der höheren Mobilität der Komponenten beschleunigen. Dieser Effekt treibt das System somit in Richtung von größeren Makroporen bei höheren Gelierungstemperaturen und damit in die entgegengesetzte Richtung der Beobachtungen. Zusätzlich sorgt die erhöhte Mobilität jedoch auch dafür, dass Hydrolyse und Kondensation schneller ablaufen können und somit die Struktur zu einem früheren Zeitpunkt eingefroren wird, was wiederum kleinere Makroporen

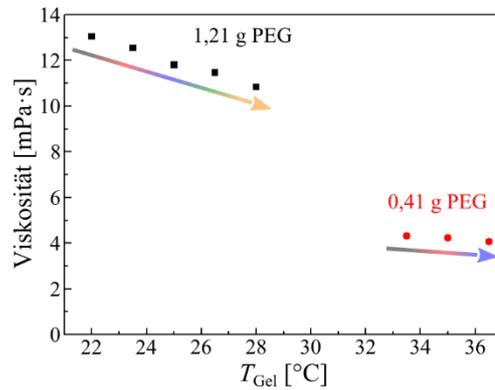


Abbildung 5.6: Viskosität zu Beginn der Gelierung als Funktion der Temperatur. Es ist nur eine geringe Änderung der Viskosität im untersuchten Temperaturbereich zu erkennen. Eine deutlich stärkere Beeinflussung der Viskosität ist bei Änderung der Polymermenge zu beobachten.

begünstigt. Letztgenanntes kommt strenggenommen bereits bei der Messung der Gelierungszeiten zum Tragen. In der Summe ist davon auszugehen, dass der Einfluss der Viskosität auf die finale Makroporengröße als relativ klein einzustufen ist und von der Änderung der Gelierungszeit überlagert wird.

### 5.1.3. Mesoporosität

Inspiziert durch den großen Einfluss der Gelierungstemperatur auf die Makroporengröße wurde im Anschluss auch dessen Einfluss auf die Mesoporosität untersucht. Legt man hier den generell vermuteten Mechanismus der Porenbildung zugrunde, so sollte eine Änderung der Gelierungstemperatur keinen Einfluss auf die Mesoporosität haben. Diese wird während der hydrothermalen Behandlung, unabhängig von und im Anschluss an die Gelierung, gebildet und wurde für alle betrachteten Proben in identischer Weise durchgeführt. Im Folgenden wird auf die Untersuchung der TEOS-Messreihe verzichtet, da die hierfür verwendete Synthesevorschrift aus der Literatur keine Bildung von Mesoporen beinhaltet (wie in den mittels Quecksilberporosimetrie aufgenommenen Daten in Abbildung 5.2 zu sehen) und daher hätte angepasst werden müssen.

In Abbildung 5.7 sind die gemessenen Isothermen aus der Stickstoff-Physisorption für die beiden bereits beschriebenen TMOS-Probenreihen, die zur besseren Sichtbarkeit vergrößerte Hysterese, sowie differentielle und kumulative Porengrößenverteilungen gezeigt. An dieser Stelle sei nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, dass der einzige Unterschied innerhalb der Messreihen die Gelierungstemperatur ist und alle weiteren Parameter während der Synthese so konstant wie möglich gehalten wurden, um die größtmögliche Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Der Unterschied zwischen den beiden

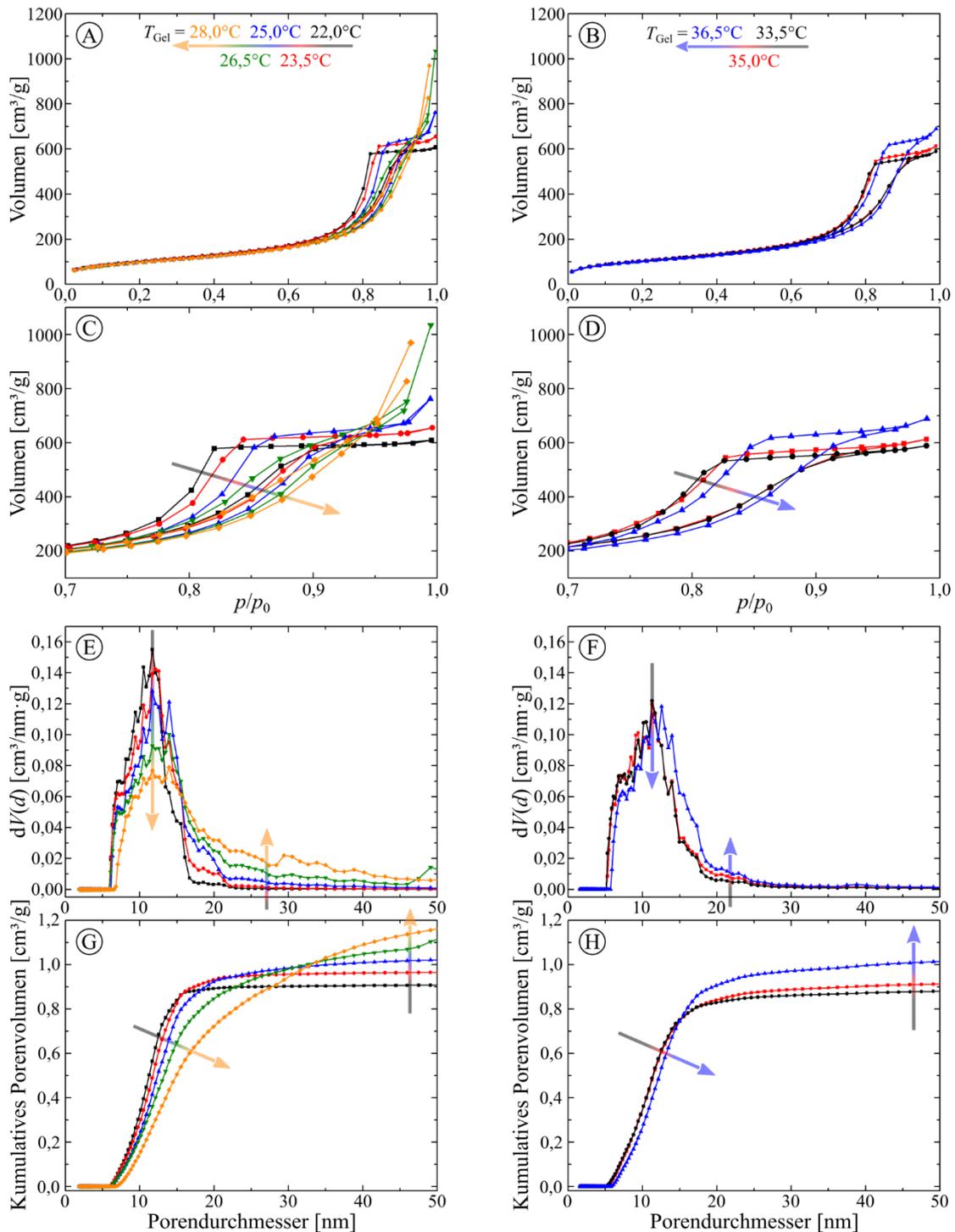


Abbildung 5.7: Gezeigt sind die Daten der beiden TMOS-Messreihen. (A) und (B): Stickstoff-Physisorptionsisothermen. (C) und (D): Vergrößerter Bereich der Hysterese. (E) und (F): Aus den Adsorptionsästen der Isothermen berechnete Porengrößenverteilungen unter Verwendung des NLDFT-Ansatzes für zylindrische Poren. (G) und (H): Kumulative Porenvolumina – Berechnung analog zu Porengrößenverteilungen.

Messreihen ist eine angepasste Polymermenge, die bei den gewählten Temperaturintervallen dafür sorgt, dass Phasentrennung und Sol-Gel-Umwandlung aufeinander abgestimmt sind und final zu einem makroporösen Skelett führen.

Es ist bereits in den Isothermen eine unerwartete und systematische Verschiebung zu erkennen, die sich auch in den Porengrößenverteilungen widerspiegelt. Im Temperaturintervall von 22,0–28,0 °C zeigt sich, dass der Modalwert, das Maximum der differentiellen Porengrößenverteilung, konstant bei ca. 12 nm liegt und nur die Breite der Verteilung mit höheren Gelierungstemperaturen zunimmt. Dies liegt scheinbar an der Entstehung von zusätzlichen Mesoporen die größer als 12 nm sind. Aus diesem Grund ändert sich die mittlere Mesoporengröße in dieser Messreihe systematisch von 10,9 nm bei 22,0 °C auf 16,2 nm bei 28,0 °C. Ähnliche Beobachtungen können für das Temperaturintervall von 33,5–36,5 °C gemacht werden. Hier zeigen sich ebenfalls ein konstanter Modalwert bei ca. 12 nm und eine Verbreiterung der Verteilung mit steigender Gelierungstemperatur, die einhergeht mit dem systematischen Wachstum der mittleren Mesoporengröße von 10,9 nm bei 33,5 °C auf 12,2 nm bei 36,5 °C. Die temperaturabhängigen mittleren Mesoporen- und Makroporengrößen sind in Abbildung 5.8 grafisch aufgetragen und machen den parallelen Verlauf von beiden Messreihen deutlich.

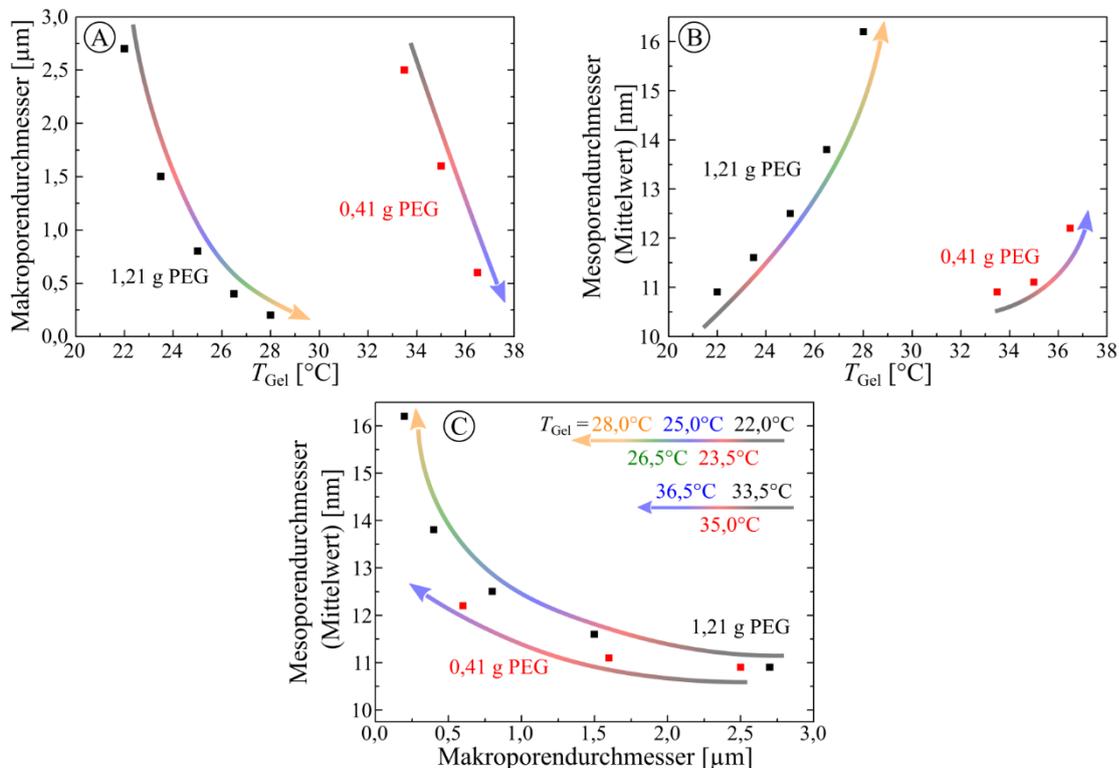


Abbildung 5.8: (A) Makroporendurchmesser, aus Messungen mittels Quecksilberporosimetrie, als Funktion der Gelierungstemperatur. (B) Mittlerer Mesoporendurchmesser, aus Messungen mittels Stickstoff-Physisorption, als Funktion der Gelierungstemperatur. (C) Mittlerer Mesoporendurchmesser als Funktion des Makroporendurchmessers. Die zu sehenden Tendenzen stimmen für beide TMOS-Messreihen überein und legen nahe, dass der mittlere Mesoporendurchmesser vom Makroporendurchmesser abhängt und daher nur indirekt von der Gelierungstemperatur.

Die systematische und signifikante Abhängigkeit der mittleren Mesoporengröße von der Gelierungstemperatur ist überraschend und widerspricht der Annahme, dass die Bildung von Mesoporen einzig durch die hydrothermale Behandlung dominiert und bestimmt wird. Ursprung und Entstehungsmechanismus der gezeigten Abhängigkeiten sind daher alles andere als offenkundig. Aus diesem Grund müssen im Folgenden mehrere Parameter und deren eventueller Einfluss auf die Mesoposität betrachtet werden.

(1) Zunächst ist denkbar, dass bereits die leicht erhöhte Temperatur während der Gelierung für eine beginnende Zersetzung des vorhandenen Harnstoffs sorgt und folglich zu einem Anstieg des pH-Wertes führt. In Verbindung damit ist die stark pH-Wert- und temperaturabhängige Löslichkeit und Auflösungsgeschwindigkeit von amorphem  $\text{SiO}_2$  in wässrigen Lösungen entscheidend, welche mit steigendem pH-Wert bzw. steigender Temperatur stark zunehmen (siehe Abbildung 5.9).<sup>58,102</sup> Demnach würde ein höherer pH-Wert während der Gelierung dazu führen, dass auch zu Beginn der hydrothermalen Behandlung ein höherer pH-Wert als Ausgangspunkt vorliegt, was den Prozess der Ostwald-Reifung („*Dissolution and Reprecipitation*“) intensivieren würde und somit die

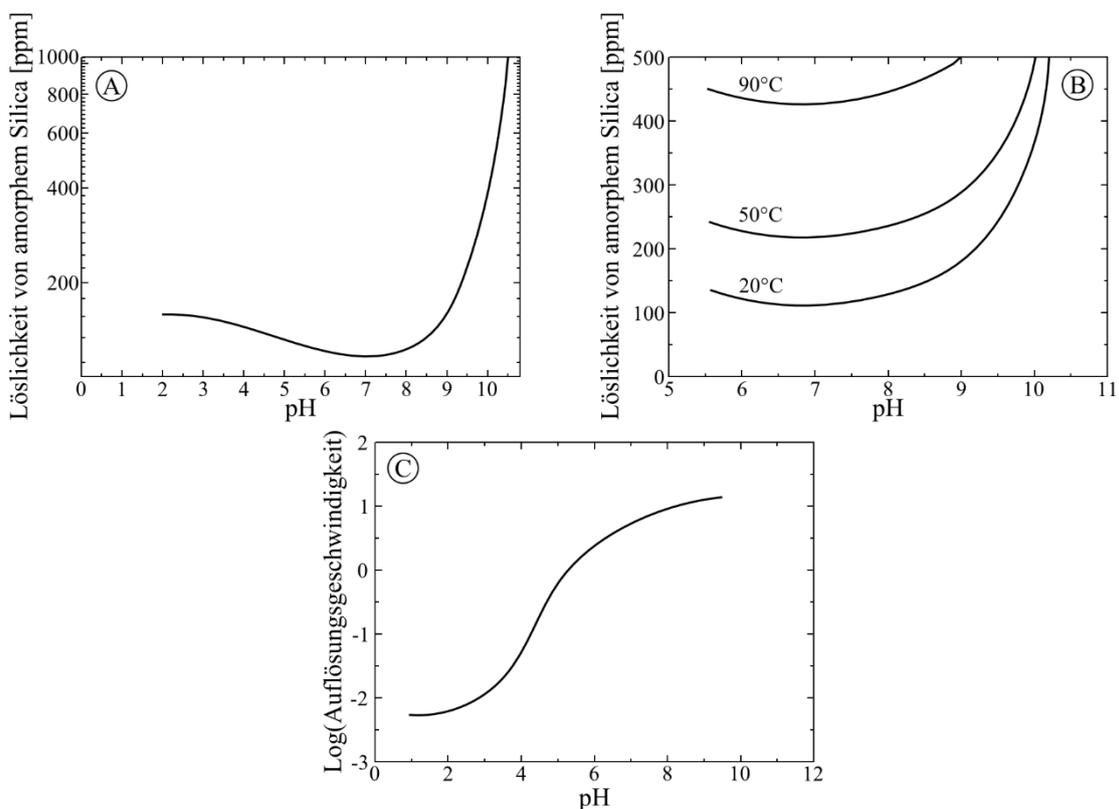


Abbildung 5.9: (A) Löslichkeit von amorphem  $\text{SiO}_2$  als Funktion vom pH-Wert. (B) Löslichkeit von amorphem  $\text{SiO}_2$  als Funktion vom pH-Wert und in Abhängigkeit von der Temperatur. (C) Auflösungsgeschwindigkeit von amorphem  $\text{SiO}_2$  als Funktion vom pH-Wert. Die gezeigten Abhängigkeiten gelten für wässrige Systeme und wurden aus der Literatur adaptiert.<sup>58</sup>

zunehmende mittlere Mesoporengröße bei steigender Gelierungstemperatur erklären könnte. Um den Wahrheitsgehalt dieses Erklärungsansatzes zu untersuchen, wurde der pH-Wert jeder Probe vor und nach der Gelierung, sowie nach der hydrothermalen Behandlung gemessen. Diese Daten, die in Abbildung 5.10 zu sehen sind, zeigen jedoch nur vernachlässigbar kleine und vor allem keine systematischen Unterschiede zwischen den einzelnen Proben. Daher muss geschlussfolgert werden, dass es zu keinem signifikanten Unterschied im pH-Wert kommt, mit dem die systematische Änderung der Mesoporosität erklärt werden kann.

(2) Als weiteren Faktor, der die gezeigten Unterschiede in der Mesoporosität erklären könnte, ist die temperaturabhängige Löslichkeit von amorphem  $\text{SiO}_2$  während der Gelierung zu nennen (siehe Abbildung 5.9). Dies würde bedeuten, dass die Ostwald-Reifung bereits bei relativ geringen Temperaturen und unter sauren Bedingungen einsetzt und daher schon an dieser Stelle einen Unterschied in der Mikro-/Mesoporosität zwischen den einzelnen Proben verursacht. Demnach wäre die Löslichkeit von amorphem  $\text{SiO}_2$  während der Gelierung als wichtiger einzuschätzen als in vorangegangenen Studien vermutet.<sup>5</sup> Außerdem sorgt eine höhere Gelierungstemperatur dafür, dass die Kondensation deutlich schneller abläuft (siehe Abschnitt 5.1.2) und dadurch weniger Zeit für ein Anordnen des  $\text{SiO}_2$ -Skeletts auf molekularer Ebene bleibt. Eine mögliche Folge wäre eine rauere Mikro- und Mesoporosität. Beide genannten Effekte würden zu einer stärker ausgeprägten Mikro-/Mesoporosität bei erhöhter Gelierungstemperatur führen, welche direkt nach der Gelierung nachzuweisen wäre. Schematisch sind diese Einflüsse auf die Morphologie in Abbildung 5.11 A gezeigt. Als struktureller Ausgangspunkt der hydrothermalen Behandlung könnte dieser Unterschied die beobachteten systematischen Änderungen der Mesoporosität, wie in Abbildung 5.7 und Abbildung 5.8 gezeigt, erklären.

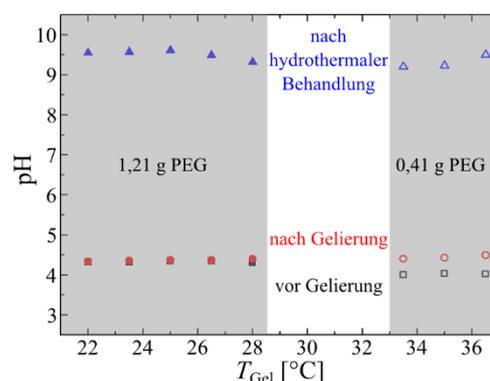


Abbildung 5.10: Gemessener pH-Wert der Reaktionslösung der beiden TMOS-Messreihen vor und nach der Gelierung sowie nach der hydrothermalen Behandlung. Es ist zu keinem Zeitpunkt der Reaktion eine systematische Abhängigkeit des pH-Werts von der Gelierungstemperatur zu erkennen.

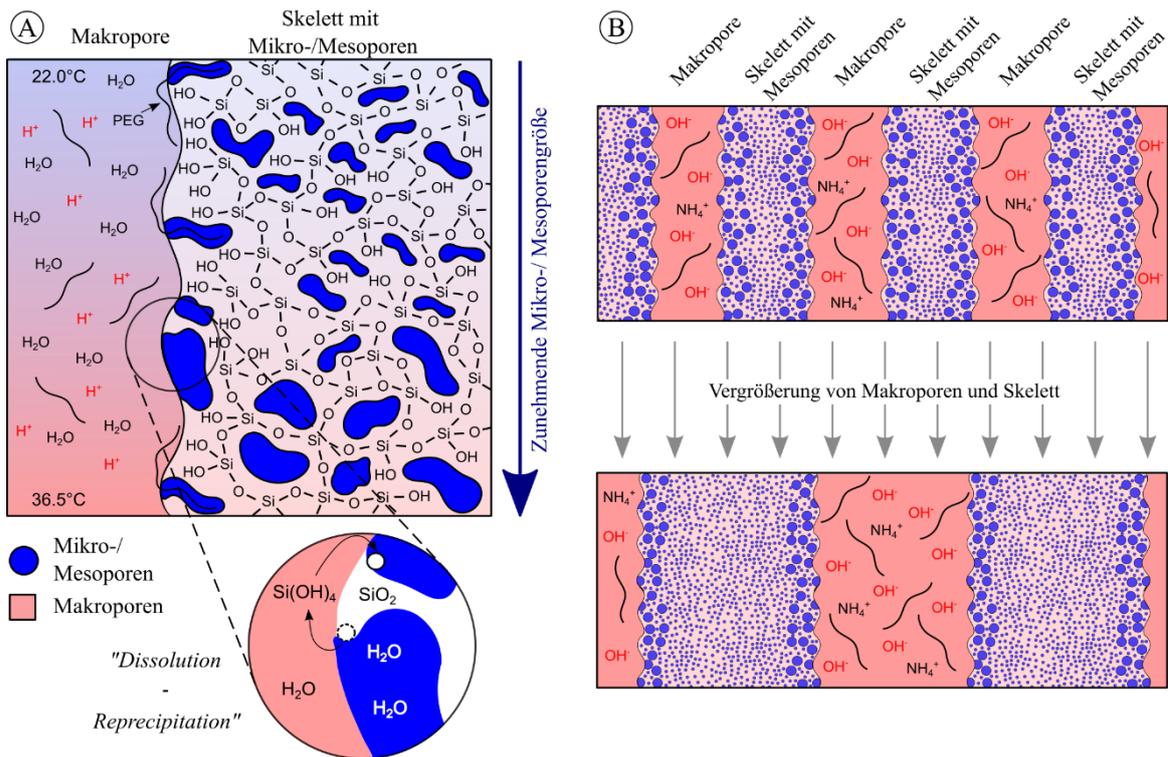


Abbildung 5.11: Schematische Übersicht der beiden möglichen Einflüsse der Gelierungstemperatur auf die finale Mesoporosität in monolithischem SiO<sub>2</sub>. (A) Eine erhöhte Gelierungstemperatur führt zu einer Erhöhung der Löslichkeit von amorphem SiO<sub>2</sub> während und direkt im Anschluss an die Gelierung. Dies führt bereits zu diesem Zeitpunkt zur Bildung von größeren Mikro- und bereits ersten Mesoporen (Ostwald-Reifung). Darüber hinaus läuft die Anordnung der SiO<sub>2</sub>-Spezies aufgrund der höheren Reaktionsgeschwindigkeit schneller ab und resultiert so in einer rauerer mikro- und mesoporösen Struktur. Zumindest der Einfluss einer dieser beiden Effekte wurde mit der Stickstoff-Physisorption belegt (siehe Abbildung 5.12). (B) Die Vergrößerung der makroporösen Struktur (Poren und Skelett) resultiert in einer Verkleinerung der externen Oberfläche (Grenzfläche zwischen dem Reservoir der Harnstoff-Lösung (Makroporen) und dem Skelett). Mesoporen an der externen Oberfläche wachsen während der hydrothermalen Behandlung stärker als jene im Kern des Skeletts. Dies führt zu einem kleineren Verhältnis von großen zu kleinen Mesoporen bei Proben mit großen Makroporen. Für diesen Mechanismus spricht unter anderem, dass Proben mit gleicher Makroporosität zu gleicher Mesoporosität führen – unabhängig davon bei welcher Gelierungstemperatur diese hergestellt wurden (siehe Abbildung 5.13).

Zum Nachweis des nicht vernachlässigbaren Einflusses von der Löslichkeit von SiO<sub>2</sub> unter sauren Bedingungen und moderater Temperatur, sowie der Reaktionsgeschwindigkeit der Kondensation auf die finale Mesoporosität, wurden zwei Monolithen bei einer Gelierungstemperatur von 22,0 °C bzw. 36,5 °C präpariert. Im Syntheseprotokoll wurde die hydrothermale Behandlung dieser Proben jedoch übersprungen, um die Mikro-/Mesoporosität zum Zeitpunkt der Gelierung untersuchen zu können. Im Anschluss an das Waschen, Trocknen und Kalzinieren der Proben, wurden diese mit besonderem Fokus auf die Mikroporosität mittels Stickstoff-Physisorption vermessen.

Die aufgenommenen Isothermen, sowie die kumulativen Porengrößenverteilungen, die in Abbildung 5.12 zu sehen sind, zeigen ein deutlich größeres Porenvolumen der Probe mit höherer Gelierungstemperatur. Außerdem wurden bei dieser Probe bereits kleine

Ohne hydrothermale Behandlung

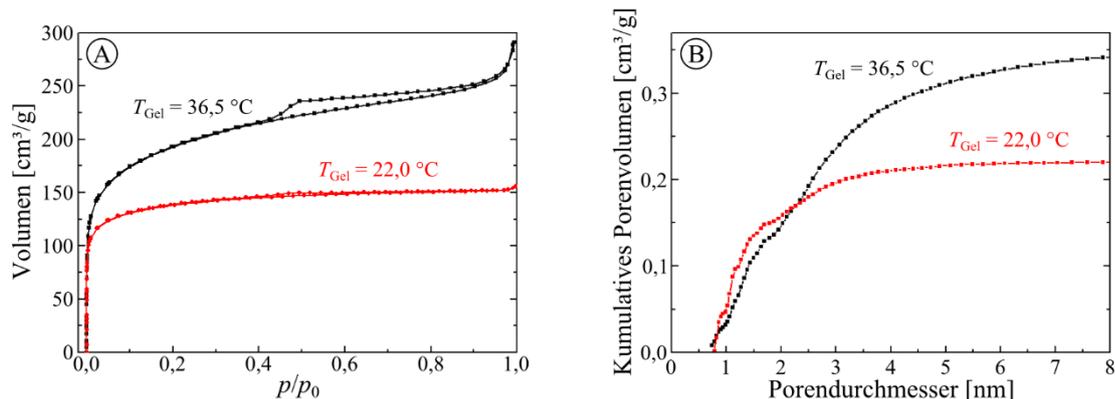


Abbildung 5.12: (A) Stickstoff-Physisorptions-Isothermen von zwei nicht hydrothermal behandelten Proben mit unterschiedlicher Gelierungstemperatur. (B) Aus den Adsorptionsästen der Isothermen berechnete kumulative Porenvolumina unter Verwendung des NLDFT-Ansatzes für zylindrische Poren. Die Daten belegen, dass Unterschiede in der Gelierungstemperatur (im betrachteten Temperaturbereich) ausreichen, um bereits vor der hydrothermalen Behandlung erste Mesoporen zu bilden.

Mesoporen gebildet, was beweist, dass mindestens einer der beiden beschriebenen Faktoren (Ostwald-Reifung unter Gelierungsbedingungen oder erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit) einen signifikanten Einfluss auf die Mikro-/Mesoporosität hat.

Eine Trennung dieser beiden Effekte gestaltet sich jedoch als schwer, da beide gleichzeitig von der Gelierungstemperatur beeinflusst werden. Zusätzlich sei darauf hingewiesen, dass sich die beiden Proben nicht nur in der Gelierungstemperatur voneinander unterscheiden (siehe Tabelle 5.2), sondern ebenso die Polymermenge variiert wurde, um weiterhin eine makroporöse Morphologie zu erhalten. Ein Einfluss des Polymers ist daher nicht auszuschließen, scheint jedoch wenig wahrscheinlich. Unter Annahme einer teilweisen Templating des makroporösen Skeletts mit Polymerketten, die final in Mesoporen resultieren (wie in Abbildung 5.11 A angedeutet), ist es nicht abwegig davon auszugehen, dass eine höhere Polymerkonzentration zu vermehrter Templating und dadurch zu einem erhöhten Mikro-/Mesoporenvolumen führt. Die Beobachtung geht jedoch in die andere Richtung, da die Probe mit  $T_{\text{Gel}} = 36,5 \text{ °C}$  eine deutlich geringere Polymermenge aufweist (0,41 g) als die Probe mit  $T_{\text{Gel}} = 22,0 \text{ °C}$  (1,21 g).

Jedoch sind auch Änderungen in Löslichkeit und Konformation der Polymerketten bei Temperaturänderungen zu berücksichtigen. Es ist bekannt, dass sowohl Konformation als auch Hydratisierung von Polymeren temperaturabhängig sind und daher einen temperaturabhängigen Einfluss auf die Mesoporosität während der Gelierung nehmen könnten.<sup>33,106,107</sup> Es ist festzuhalten, dass ein Einfluss der Gelierungstemperatur auf die Bildung von Mikro-/Mesoporosität während der Gelierung besteht. Als struktureller

Ausgangspunkt der hydrothermalen Behandlung könnten diese Unterschiede einen Einfluss auf die finale Mesoporenstruktur haben und den systematischen Unterschied in der finalen Mesoporosität erklären (siehe Abbildung 5.7 und Abbildung 5.8).

(3) Bevor eine abschließende Beurteilung der systematischen Unterschiede in der Mesoporosität gegeben werden kann, ist es notwendig, noch einen weiteren Parameter zu betrachten: die Makroporen- bzw. Skelettgröße. Ausgehend von Abbildung 5.8 C zeigt sich für beide Temperaturintervalle eine zunehmende mittlere Mesoporengröße bei abnehmender Makroporengröße. Hierbei ist wichtig zu erwähnen, dass für die in dieser Arbeit präparierten Monolithen kleinere Makroporen gleichbedeutend mit einem geringeren Durchmesser des Skeletts sind.<sup>6,8,32,99</sup>

Die Idee des dahintersteckenden Mechanismus ist in Abbildung 5.11 B illustriert. Es erscheint sinnvoll davon auszugehen, dass das Lösen und Wiederabscheiden von SiO<sub>2</sub> und daher die Bildung von Mikro- und Mesoporen während der hydrothermalen Behandlung an Stellen im Monolithen ausgeprägter und stärker abläuft, die in direktem Kontakt mit der umgebenden Lösung sind. Bei der Mesoporenbildung handelt es sich um eine Ostwald-Reifung, die unter den gegebenen hydrothermalen Bedingungen sehr intensiv abläuft. Zum einen steigert die hohe Temperatur (95 °C) die Löslichkeit und Auflösungsgeschwindigkeit von amorphem SiO<sub>2</sub> deutlich (siehe Abbildung 5.9). Dies geschieht jedoch annähernd homogen in der gesamten Probe. Zum anderen sorgt ebenso der gesteigerte pH-Wert für eine Zunahme von Löslichkeit und Auflösungsgeschwindigkeit. Dies läuft – und das ist der ausschlaggebende Punkt – nicht homogen in der gesamten Probe ab, sondern vorzugsweise im Bereich der Makroporen. In diesen befindet sich vor der hydrothermalen Behandlung das Lösungsmittel (hauptsächlich Wasser) mit dem gelösten Harnstoff. Dieser wird in wässriger Lösung während der hydrothermalen Behandlung zu Ammoniak und Kohlenstoffdioxid zersetzt und erhöht hier den pH-Wert. Aus diesem Grund ist die Bildungsgeschwindigkeit von Mesoporen durch das Eindringen dieser Lösung in das Skelett limitiert und erfolgt dadurch besonders stark an der Grenzfläche zwischen Makroporen und Skelett (externe Oberfläche).

Dies hat zur Folge, dass sich Mesoporen innerhalb eines Skeletts in ihrer Größe unterscheiden und tendenziell in äußeren Bereichen größer sind als im Kern. Betrachtet man nun Monolithen mit unterschiedlichen Skelettdurchmessern (und Makroporengrößen), so unterscheiden sich diese in der Größe der externen Oberfläche. Das führt bei kleinen externen Oberflächen (großen Makroporen) dazu, dass der prozentuale Anteil an

Mesoporen, die an der externen Oberfläche liegen (und daher größer sind als jene im Kern), geringer ist, als im Fall von großen externen Oberflächen (und kleinen Makroporen).

Diese Interpretation stimmt zunächst einmal mit den in Abbildung 5.7 und Abbildung 5.8 gezeigten Daten überein. Der Modalwert der Porengrößenverteilung der Mesoporen beider Messreihen ist für alle Proben identisch und liegt, wie bereits beschrieben, bei ca. 12 nm. Diese Poren entsprechen in obiger Theorie den Mesoporen im Kern des Skeletts und sind daher unabhängig von Makroporengröße und externer Oberfläche. Im Gegensatz dazu ist eine vermehrte Entstehung von größeren Mesoporen zu beobachten, wenn die Makroporengröße abnimmt und dadurch die externe Oberfläche größer wird (Zunahme der Gelierungstemperatur in Abbildung 5.7 und Abbildung 5.8). In diesem Fall sind schlicht mehr Mesoporen in direktem Kontakt mit der externen Oberfläche vorhanden, was dazu führt, dass das Verhältnis von Poren im Kern des Skeletts (ca. 12 nm) zu Poren an der externen Oberfläche ( $> 12$  nm) kleiner wird.

Zur Validierung dieses Mechanismus dient der Vergleich zweier Proben, die sehr ähnliche Makroporengrößen (und Skelettdurchmesser) aufweisen und sich daher nicht in der Größe der externen Oberfläche unterscheiden. Diese Proben wurden durch Anpassung der Polymermenge bei unterschiedlichen Gelierungstemperaturen hergestellt, wodurch überprüft werden kann, ob letztere einen direkteren Einfluss auf die Mesoporosität hat. Sollte die zuletzt beschriebene Theorie zutreffen, so sollten Proben mit ähnlicher makroporöser Morphologie zu ähnlicher mesoporöser Morphologie führen, sofern die hydrothermale Behandlung identisch durchgeführt wird. Diese in Abbildung 5.13 gezeigten Daten von Messungen mittels Quecksilberporosimetrie und Stickstoff-Physisorption wurden bereits in den vorangegangenen Abbildungen gezeigt, jedoch erleichtert die gemeinsame Auftragung den direkten Vergleich. Es ist zu erkennen, dass sowohl die Daten der Quecksilberporosimetrie bezüglich der Makroporosität, als auch die Daten der Stickstoff-Physisorption bezüglich der Mesoporosität sehr gut übereinstimmen. Dies stützt nicht nur die unter (3) beschriebene Theorie, sondern zeigt darüber hinaus auch, dass Unterschiede in Mikro- und Mesoporosität, die aufgrund unterschiedlicher Gelierungstemperatur nach der Gelierung vorliegen (wie unter (2) gezeigt), einen vernachlässigbaren Einfluss auf die finale Mesoporosität nach der hydrothermalen Behandlung haben. Der Grund hierfür liegt vermutlich darin, dass der Prozess der Ostwald-Reifung unter hydrothermalen Bedingungen deutlich schneller abläuft als jegliche Beeinflussung der Mikro-/Mesoporen während der Gelierung. Besonders die erhöhte

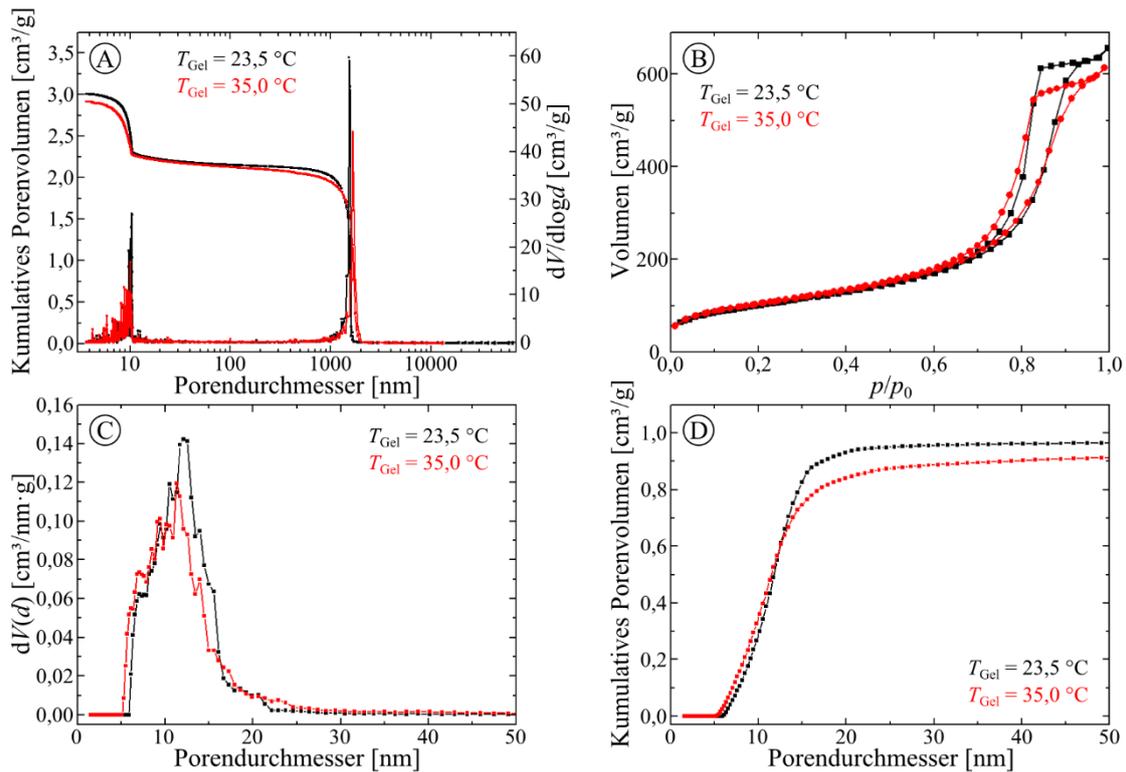


Abbildung 5.13: Vergleich der Mesoporosität für Proben mit sehr ähnlicher Makroporosität. Die Proben wurden bei unterschiedlichen Gelierungstemperaturen hergestellt und durch Variation der Polymerkonzentration in ihrer Makroporosität einander angepasst (A) Mittels Quecksilberporosimetrie bestimmte Porengrößenverteilungen und kumulative Porenvolumina. (B) Stickstoff-Physisorption-Isothermen (C) Aus den Adsorptionsästen der Isothermen berechnete Porengrößenverteilungen unter Verwendung des NLDFT-Ansatzes für zylindrische Poren. (D) Kumulative Porenvolumina – Berechnung analog zu Porengrößenverteilungen. Die Daten machen deutlich, dass Monolithen mit ähnlicher Makroporosität bei identischer hydrothermalen Behandlung zu ähnlicher Mesoporosität führen. Eine direkte Abhängigkeit von der Gelierungstemperatur liegt daher nicht vor.

Geschwindigkeit der Ostwald-Reifung führt dazu, dass die geringen Unterschiede während der hydrothermalen Behandlung ausgeglichen werden und sich das System dem thermodynamischen Gleichgewicht annähern kann, welches für die verglichenen Proben in Abbildung 5.13 sehr nah beieinander liegt.

Trotz dieser Ergebnisse ist eine eindeutige Bestätigung des unter (3) beschriebenen und in Abbildung 5.11 B gezeigten Mechanismus nicht gegeben. Insbesondere der graduelle Verlauf der Mesoporengröße von großen Poren am Rand des Skeletts zu kleineren im Kern ist zwar schlüssig und passt zu den gezeigten Ergebnisse, es ist jedoch auch eine ungeordnete Struktur möglich. Man könnte argumentieren, dass der Prozess der Mesoporenbildung während der hydrothermalen Behandlung für dünnere Skelette schneller und unkontrollierter abläuft als bei dickeren Skeletten. Als Folge wäre auch eine breitere Porengrößenverteilung denkbar, jedoch ohne den graduellen Verlauf.

Zur Sammlung weiterer Hinweise auf den zugrunde liegenden Mechanismus und die dabei entstehende Struktur wurden zwei der oben beschriebenen Proben (geliert bei 22,0 bzw. 28,0 °C) einer Reihe von unterschiedlichen hydrothermalen Bedingungen ausgesetzt.

Um das Argument der schneller und unkontrollierter ablaufenden Ostwald-Reifung zu untersuchen, wurden diese Proben systematisch bei Temperaturen zwischen 85 °C und 105 °C sowie zwischen 0 h und 20 h hydrothermal behandelt. Bei einer höheren Temperatur kann eindeutig von einem schneller und unkontrollierter ablaufendem Prozess ausgegangen werden. Im Gegensatz dazu dient die Verlängerung der Dauer der Behandlung dazu, dem thermodynamischen Gleichgewicht näher zu kommen. Die Temperaturprogramme der hydrothermalen Behandlungen sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Tabelle 5.4: Temperaturprogramme der hydrothermalen Behandlungen zur Untersuchung des Einflusses auf die Mesoporesität Das „XX“ in der Probenbezeichnung dient als Platzhalter für die beiden untersuchten Gelierungstemperaturen von 22,0 bzw. 28,0 °C. Bei Erhöhung der Temperatur wurde gleichzeitig die Heizrampe verlängert, um eine konstante Heizrate zu erhalten. Die beiden Proben mit den Endungen –HT3 und –HT8 sind identisch, dienen als Ausgangspunkt für die beiden Variationen und sind daher, aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit, zweifach aufgeführt.

Probe	Rampe [h]	$T$ [°C]	Haltezeit [h]
TMOS-1,21-XX-HT1	10	85	10
TMOS-1,21-XX-HT2	11	90	10
TMOS-1,21-XX-HT3	12	95	10
TMOS-1,21-XX-HT4	13	100	10
TMOS-1,21-XX-HT5	14	105	10
TMOS-1,21-XX-HT6	12	95	0
TMOS-1,21-XX-HT7	12	95	5
TMOS-1,21-XX-HT8	12	95	10
TMOS-1,21-XX-HT9	12	95	15
TMOS-1,21-XX-HT10	12	95	20

Die gemessenen Daten von Quecksilberporosimetrie und Stickstoff-Physisorption sind in Anhang Abbildung 8.2 und Anhang Abbildung 8.3 zu sehen. Eine Zusammenfassung der Daten mit Vergleich zur oben beschriebenen Probenreihe ( $T_{\text{Gel}} = 22,0 - 28,0$  °C; Abbildung 5.8) ist in Abbildung 5.14 zu finden. Die erste wichtige Beobachtung ergibt sich beim Vergleich von Mittel- und Modalwert der Mesoporengröße – die Proben, die bei einer Gelierungstemperatur von 28,0 °C hergestellt wurden, zeigen zwar einen sehr ähnlichen

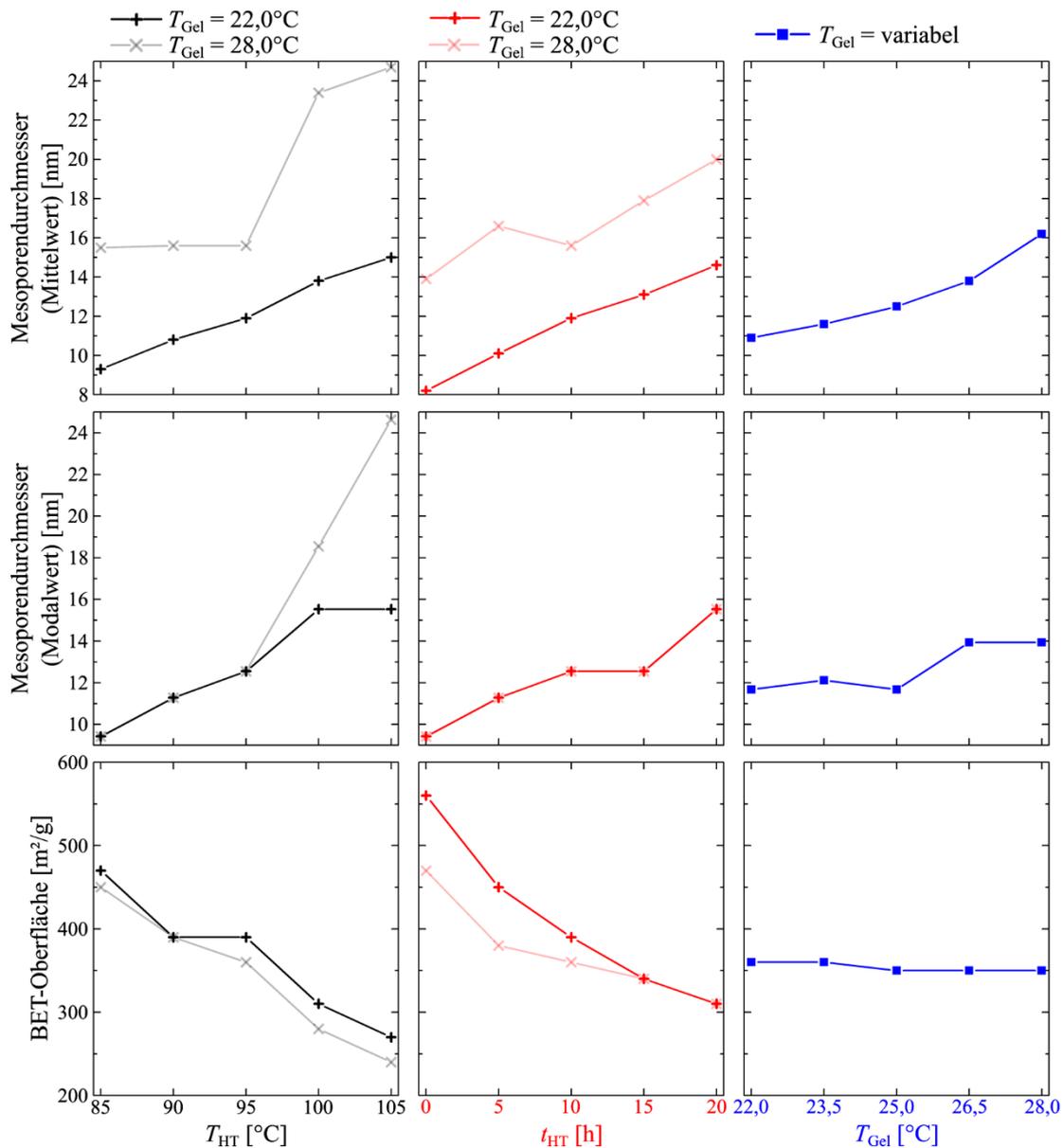


Abbildung 5.14 Abhängigkeit verschiedener Parameter zur Beschreibung der Mesoporosität. Gezeigt ist der Vergleich zwischen unterschiedlichen hydrothermalen Behandlungen und der Variation der Gelierungstemperatur. Obere Zeile: Mittlerer Mesoporendurchmesser; Mittlere Zeile: Modalwert des Mesoporendurchmessers; Untere Zeile: BET-Oberfläche. Die Daten zeigen, dass die Änderung der Mesoporosität bei Variation der Gelierungstemperatur einem anderen Mechanismus zugrunde liegt, als bei Variation der hydrothermalen Bedingungen.

Modalwert wie die Proben, die bei einer Gelierungstemperatur von  $22,0^{\circ}C$  hergestellt wurden, jedoch einen deutlich höheren Mittelwert.

Der Grund hierfür ist die breite Porengrößenverteilung der Mesoporen, die aus den kleineren Makroporen und Skelettdicken resultiert. Diese sehr breite Verteilung führt dazu, dass die in Abbildung 5.14 gezeigten Werte dieser Proben sehr stark schwanken. Sieht man über diese Schwankungen hinweg, so ergibt sich ein nahezu paralleler Verlauf der mittleren Mesoporendurchmesser als Funktion der Gelierungstemperatur, der Dauer und der

Temperatur der hydrothermalen Behandlung. Demnach beeinflussen all diese Parameter den Mittelwert des Mesoporendurchmessers in gleicher Weise. Im Gegensatz dazu zeigt sich bei Betrachtung des Modalwerts, dass sich dieselben Einflüsse unterschiedlich stark auf diesen auswirken. Durch Variation der Gelierungstemperatur ändert sich der Modalwert nicht so stark (von 12 nm bei 22,0 °C auf 14 nm bei 28,0 °C) wie bei Änderung von Temperatur oder Dauer der hydrothermalen Behandlung (jeweils von 9,5 nm bei 85 °C auf 15,5 nm bei 105 °C und von 9,5 nm bei 0 h auf 15,5 nm bei 20 h). Zusammengefasst bedeutet das, dass sich bei längeren und vergleichsweise härteren hydrothermalen Behandlungen die gesamte Porengrößenverteilung zu größeren Werten verschiebt (Mittelwert und Modalwert). Im Gegensatz dazu bleibt der Modalwert bei Erhöhung der Gelierungstemperatur nahezu konstant, wogegen sich der Mittelwert zu höheren Werten verschiebt. Das bedeutet, dass nur ein gewisser Teil der kleinen Mesoporen zu großen umgewandelt wird. In obiger Interpretation entspricht das den Mesoporen an der externen Oberfläche. Die Mesoporen im Kern des Skeletts sind hiervon nicht beeinflusst und behalten ihre Größe. Diese Änderung der Mesoporengrößenverteilung ist in Abbildung 5.7 mit farbigen Pfeilen kenntlich gemacht.

Es zeigt sich, dass die Beeinflussung der Mesoporosität durch Änderung der hydrothermalen Bedingungen und durch Änderung der Dimensionen des makroporösen Skeletts von Grund auf verschieden ist. Der oben in Frage gestellte Prozess einer schneller und unkontrollierter ablaufenden Ostwald-Reifung für dünnere Skelette kann daher so nicht stimmen. Härtere Bedingungen resultieren, wie gezeigt, in einer Verschiebung der gesamten Porengrößenverteilung. Große Mesoporen wachsen dabei homogen im gesamten Skelett auf Kosten der kleinen. Diese Ergebnisse stützen den unter (3) postulierten Mechanismus der Mesoporenbildung in Abhängigkeit der Skelettdicke.

Zusätzlich zeigt Abbildung 5.14 C den Verlauf der BET-Oberfläche in Abhängigkeit von hydrothermalen Behandlung und Gelierungstemperatur. Hier ist zu sehen, dass bei härteren hydrothermalen Bedingungen die spezifische Oberfläche abnimmt, was auf die im Mittel größer werdenden Mesoporen zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu ist die spezifische Oberfläche bei Erhöhung der Gelierungstemperatur nahezu unverändert (berechnet aus den Physisorptionsdaten in Abbildung 5.7), obwohl auch hier die mittlere Mesoporengröße deutlich zunimmt. Vermutlich wird das hierdurch bedingte Absinken der spezifischen Oberfläche durch die gleichzeitige Abnahme der Makroporengröße kompensiert. Diese ändert sich für diese Versuchsreihe, wie bereits gezeigt, von 2,7 µm auf

0,2  $\mu\text{m}$  und erhöht dadurch die Größe der spezifischen Oberfläche scheinbar in der gleichen Größenordnung, wie sie durch Erhöhung der Mesoporengröße absinkt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass vieles für den unter (3) beschriebenen Einfluss der Skelettdicke auf die Mesoporosität und deren graduelle Verteilung entlang des Skelettdurchmessers spricht. Dennoch wäre ein bildgebendes Verfahren wünschenswert, dass diesen graduellen Verlauf der Mesoporengröße bestätigt. Unglücklicherweise ist eine direkte strukturelle Aufklärung nur schwierig durchführbar. Zwar ist grundsätzlich eine Rekonstruktion der mesoporösen Struktur durch tomographische Aufnahmen in der gewünschten Größenskala möglich (mittels Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM; engl.: *Scanning Transmission Electron Microscopy*)), jedoch würde das zu rekonstruierende Volumen (über die gesamte Skelettdicke (bis ca. 2,7  $\mu\text{m}$ )) bisher rekonstruierte Systeme um mehrere Größenordnungen übersteigen.<sup>108</sup> Außerdem wäre dies eine räumlich sehr begrenzte Aufnahme, die nur eine geringe Aussagekraft über die Verteilung der Poren im gesamten Monolithen hat.

Abschließend kann daher nicht mit Sicherheit gesagt werden, dass Mechanismus und Struktur, wie unter (3) beschrieben, richtig sind – dennoch ist diese Theorie aufgrund der gezeigten Ergebnisse nicht nur möglich, sondern auch wahrscheinlich und bisher in sich konsistent.

#### 5.1.4. Einfluss auf Anwendungsparameter am Beispiel HPLC

Zum Abschluss dieses Kapitels wird die Wichtigkeit einer homogenen und präzisen Temperaturkontrolle während der Gelierung nochmals unterstrichen. Hierzu wird im Folgenden aufgezeigt, dass geringe Variationen in der Gelierungstemperatur einen enormen Einfluss auf anwendungsspezifische Parameter nehmen können. Als Beispiel wurde die HPLC als Anwendungsgebiet ausgewählt, da diese sehr sensitiv gegenüber der Homogenität des Porenraums ist.<sup>43,99</sup>

Im Speziellen wurde dazu der Gelierungsschritt der Herstellung für jeweils drei monolithische Kapillarsäulen mit einer Länge von 2 m und einem Innendurchmesser von 100  $\mu\text{m}$  in einer, bezüglich der Temperatur, sehr homogenen und präzisen Reaktionskammer (RK2) sowie einer inhomogenen und unpräzisen Reaktionskammer (RK1) durchgeführt. Im Anschluss an die Synthese (siehe Kapitel 4.2, Parameter identisch zu Probe TMOS-1,21-25,0 aus Tabelle 5.2) wurden diese Kapillaren, wie in Abbildung 5.15 gezeigt, in Segmente mit gleicher Länge geschnitten und mittels HPLC-Anwendung

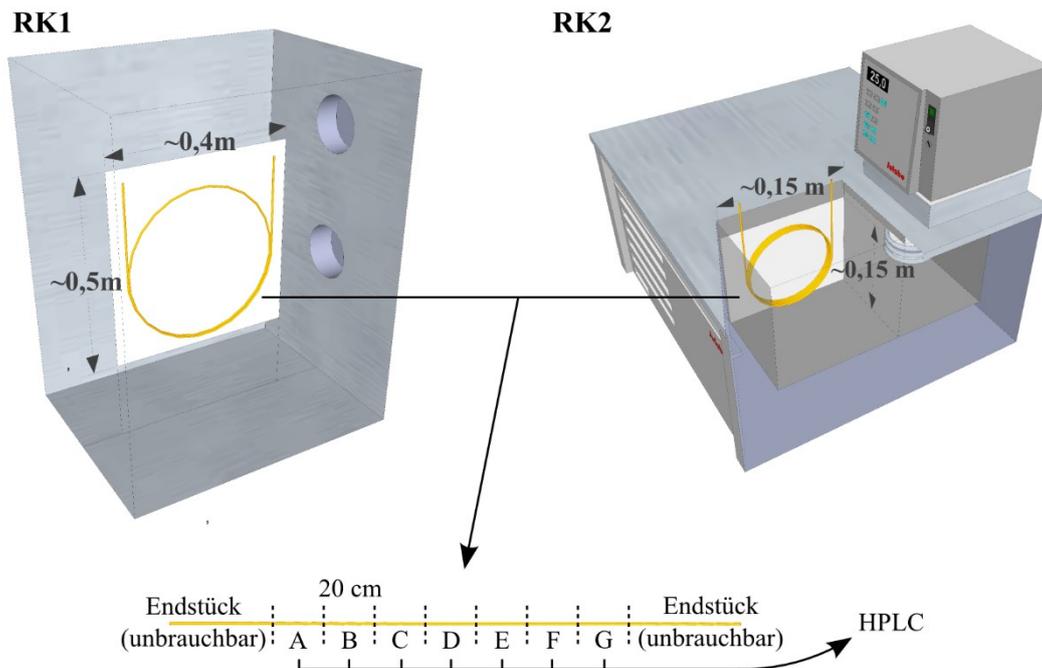


Abbildung 5.15: Position der Kapillaren in den beiden getesteten Reaktionskammern. Die Kapillaren wurden aufgerollt und auf einer Platte fixiert. Dabei wurde der größtmögliche Aufrolldurchmesser in der jeweiligen Reaktionskammer gewählt um die durch Biegung entstehenden Verspannungen zu minimieren. Nach der Synthese wurden die Kapillaren in sieben Segmente zerteilt (als A – G bezeichnet) und in der HPLC getestet. Die jeweiligen Endstücke wurden entsorgt, da der direkte Kontakt mit der Atmosphäre während der Synthese diese Segmente unbrauchbar macht.

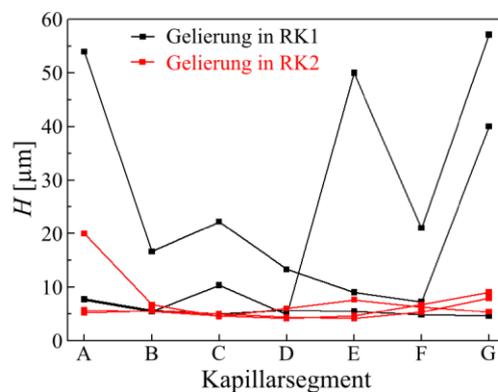


Abbildung 5.16: Theoretische Bodenhöhen für jeweils drei Serien von Kapillaren, präpariert in zwei qualitativ unterschiedlichen Reaktionskammern. Die in RK2 (präzises und homogenes Temperaturprofil) präparierten Kapillaren weisen eine deutlich homogenere Leistung auf, als jene in RK1 (unpräzises und inhomogenes Temperaturprofil) präparierten.

getestet. Die theoretischen Bodenhöhen der einzelnen Segmente (A – G) mit 20 cm Länge sind in Abbildung 5.16 grafisch aufgetragen. Es zeigt sich bei Verwendung der inhomogenen und unpräzisen Reaktionskammer (RK1), dass die theoretische Bodenhöhe zwischen Werten von 5 und 55 µm schwankt und daher in einigen Segmenten einen enormen Leistungsverlust verzeichnet. Im Gegensatz dazu weisen die Kapillarsäulen, die in der homogenen und präzisen Reaktionskammer (RK2) geliert wurden, eine deutlich

stabilere Leistung mit theoretischen Bodenhöhen unter 10  $\mu\text{m}$  auf (bis auf einen abweichenden Wert bei A). Dies spiegelt eine homogenere Porenstruktur entlang der Kapillarachse wider und belegt den großen Einfluss von Inhomogenitäten in der Temperatur während der Gelierung. Eine interessante Beobachtung im Verlauf der Bodenhöhen in Abbildung 5.16 ist, dass insbesondere die äußeren Segmente (A und G) dazu neigen, eine schlechte Leistung zu erreichen, obwohl die äußersten 30 cm der Kapillarsäulen nicht berücksichtigt wurden (siehe Abbildung 5.15).

Es ist zwar ein starker Einfluss von geringen Inhomogenitäten im Temperaturprofil während der Gelierung auf die Leistung in der HPLC zu erkennen, jedoch ist die Größenordnung der Leistungsdifferenz einzelner Segmente nicht mit den beobachteten Änderungen in Makro- und Mesoporesität zu erklären. Vielmehr kommt es zu Rissbildungen in den Monolithen infolge der sehr unterschiedlichen Makroporendurchmesser, verursacht durch die Temperaturdifferenzen auf der Zentimeterskala. Insbesondere die damit einhergehende laterale Inhomogenität ist bekannt für ihren enormen Einfluss auf die Leistung in der HPLC.<sup>109</sup>

Es ist jedoch trotz Verwendung einer sehr präzisen und homogenen Reaktionskammer immer noch eine gewisse Schwankung in der Leistung der einzelnen Segmente festzustellen. Dies liegt an den vielen weiteren Parametern, welche die Morphologie und Homogenität des Materials beeinflussen, aber nicht ohne weiteres kontrolliert werden können. Dazu zählen Luftfeuchtigkeit, Umgebungstemperatur, Fluktuationen in der Reaktionslösung, Verunreinigungen der Reaktionslösung, Position in der Kapillare, Vorbehandlung der Kapillare sowie die Biegung der Kapillare während der einzelnen Syntheseschritte. Darüber hinaus spielen spezielle Effekte eine wichtige Rolle, die bei der Präparation von monolithischem  $\text{SiO}_2$  in Kapillarsäulen auftreten. Hier sind der Schrumpf der Monolithen, Oberflächeneffekte zwischen Monolith und Kapillare sowie Confinement-Effekte (Effekte, die auf die Begrenzung der räumlichen Abmessungen des Reaktionsgefäßes zurückzuführen sind) zu nennen. Diese führen zu einer veränderten Porosität in der Nähe der Innenwand der Kapillare und können letztlich zu einer Ablösung des Monolithen von der Kapillare führen. Dieser „*snap-off*“-Effekt ist bisher unkontrollierbar und nicht reproduzierbar, d.h. er tritt scheinbar zufällig auf und sorgt für einen zusätzlichen Beitrag in der lateralen Inhomogenität. Diese speziellen Kapillar-Effekte seien an dieser Stelle nur der Vollständigkeit halber genannt und werden im folgenden Kapitel 5.2 näher betrachtet.

Es ist festzuhalten, dass die Nutzung einer sehr präzisen und homogenen Temperatur während der Synthese einen essentiellen Punkt bei der Herstellung von monolithischem SiO<sub>2</sub> mit homogener und reproduzierbarer bimodaler Porenstruktur darstellt. Daher sollte die Wahl einer geeigneten Reaktionskammer bei der Präparation von monolithischem SiO<sub>2</sub> für Hochleistungsanwendungen mit Bedacht gefällt werden.

## 5.2. Radiale und longitudinale Homogenität in Kapillarsäulen

Um die notwendige Ummantelung der Monolithen zu erzielen, gibt es grundsätzlich die beiden Möglichkeiten der direkten Gelierung von monolithischem SiO<sub>2</sub> in einer geeigneten Ummantelung sowie die nachträgliche Aufbringung einer Ummantelung im Anschluss an die Monolithsynthese. In diesem Kapitel wird erstgenannte Option verwendet, um Kapillarsäulen für den Einsatz in der HPLC herzustellen. Die postsynthetische Ummantelung wird dann in Kapitel 5.3 beschrieben und in der Durchflusskatalyse getestet. Ein generelles Ziel bei der Präparation von monolithischen Kapillarsäulen für den Einsatz in der HPLC ist die Erzeugung von langen Kapillarsäulen (bis zu einigen Metern Länge) mit einer homogenen Porengrößenverteilung entlang der Kapillarachse (longitudinal; Meterskala) und in radialer Richtung (Mikrometerskala). Andernfalls kommt es zu enormen Einbußen in der Leistung der Säulen aufgrund von inhomogenen Strömungsprofilen.

Zunächst werden daher die einzelnen Beiträge zusammengefasst, die Inhomogenität in einer Kapillarsäule hervorrufen können. Als erstes ist hier die große Sensitivität der bimodalen Porenstruktur gegenüber einigen Syntheseparametern zu nennen, was bereits in Kapitel 5.1 gezeigt wurde. Demnach führt schon die kleinste Inhomogenität in der Gelierungstemperatur zu großen Unterschieden in der Porosität und schlechter Leistung in der HPLC (vgl. Kapitel 5.1.4). Die Unterschiede in der Porengröße in longitudinaler Richtung an sich haben einen vergleichsweise kleinen, negativen Einfluss auf die Leistung der Kapillarsäulen (Änderung der Taylor-Dispersion aufgrund von Unterschieden in der Porengröße und Änderung des diffusionslimitierten Transports aufgrund von Unterschieden in der Skelettdicke). Vielmehr führen Verspannungen, die als Folge der longitudinalen, strukturellen Inhomogenität entstehen, zu Rissen im Material, die die radiale Inhomogenität negativ beeinflussen. Diese ist bekannt dafür, die chromatographische Leistung enorm zu verschlechtern.<sup>25,109</sup> Wie in Kapitel 5.1 gezeigt, können diese Einflüsse durch exaktes Einhalten der Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel eine mit

Bedacht gewählte Reaktionskammer, minimiert und eine sehr gute Reproduzierbarkeit in der Herstellung von Kapillaren erreicht werden.

Ein weiterer Effekt, der radiale Inhomogenität in Kapillarsäulen hervorrufen kann, ist das Schrumpfen des Monolithen während der Synthese. Für die in Kapitel 4.1 beschriebene Standardsynthese von makroskopischen Monolithen wurde beispielsweise ein Schrumpf des Durchmessers von ca. 24 % beobachtet (Vergleich des Innendurchmessers des Reaktionsgefäßes mit dem finalen Durchmesser des Monolithen). Für die Synthese von monolithischem SiO<sub>2</sub> in Kapillaren ist ein Schrumpf jedoch nicht ohne weiteres möglich, da sich bei der Gelierung kovalente Bindungen zwischen dem Monolithen und der Innenwand der Kapillare ausbilden. Daher bauen sich hier radiale Spannungen auf, die in einer erhöhten Porosität an der Grenzfläche Monolith/Kapillarinnenwand, oder sogar in einem totalen Abriss des Monolithen von der Kapillarinnenwand resultieren können, was im Folgenden als Wandeffekt bezeichnet wird.<sup>34,42</sup> In beiden Fällen entsteht dadurch ein Kanal, der einen Großteil der mobilen Phasen am Monolithen vorbeifließen lässt und dadurch die Leistung der Kapillarsäule extrem verschlechtert. Um diesen Effekt zu minimieren, wurden in der Vergangenheit viele Versuche unternommen, um den Schrumpf zu verkleinern und den Wandeffekt zu unterdrücken. Zum Beispiel wurden Mischungen von Tetra- und Trialkoxysilanen anstatt reinem TMOS oder TEOS eingesetzt, um die Anzahl der über Sauerstoff verbundenen Siliziumatome und damit einhergehend Spannungen im Monolithen zu verringern und dem Material mehr Flexibilität zu verleihen.<sup>34,42,50,110,111</sup> Dennoch tritt immer wieder ein nicht reproduzierbarer und scheinbar zufälliger Wandeffekt auf.<sup>34,42</sup>

Ein finaler Beitrag zur radialen Inhomogenität in Kapillarsäulen sind Wechselwirkungen (sowohl attraktive als auch repulsive) zwischen der Vorläuferverbindung und der Innenwand der Kapillare, die zur Bildung einer SiO<sub>2</sub>-Schicht an der Innenwand der Kapillare führen, die in radialer Richtung von einer Region mit erhöhter Porosität gefolgt wird.<sup>112,113</sup>

Als Ausgangspunkt der Untersuchungen zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit und strukturellen Homogenität in radialer und longitudinaler Richtung dienen folgende Überlegungen. Festzuhalten ist, dass für makroskopische Monolithen die postsynthetische Ummantelung die einzige Möglichkeit ist, diese in Durchflussanwendungen einsetzen zu können. Eine direkte Präparation eines Monolithen mit einem Durchmesser auf der Zentimeterskala in einer Säule wird voraussichtlich keine Verbindung zwischen dem

Monolithen und der Säule ausbilden können, die den Spannungen als Folge des Schrumpfens widerstehen kann.<sup>10,37</sup> Verwendet man dagegen Säulen mit geringerem Durchmesser (bspw. wie bereits beschrieben Kapillaren mit einem Innendurchmesser von 100 - 500  $\mu\text{m}$ ), so stärkt das erhöhte Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis die Verbindung zwischen dem Monolithen und der Innenwand der Kapillare, erhöht dadurch die Widerstandsfähigkeit gegenüber Verspannungen und ermöglicht letztlich den Einsatz von monolithischen Kapillarsäulen in der HPLC. Die ebenfalls bereits beschriebene schlechte Reproduzierbarkeit dieser Kapillarsäulen weist jedoch darauf hin, dass die Stärke der Verbindung zwischen Kapillare und Monolith in einer Zwischenstufe liegt. Hier spielt der Schrumpf weiterhin eine Rolle und führt sowohl zu brauchbaren als auch zu unbrauchbaren Kapillaren – abhängig von Parametern, die weder offensichtlich noch leicht kontrollierbar sind. Der Einfluss einiger Parameter der Synthese (Gelierungstemperatur, Polymerkonzentration, Art der Vorläuferverbindung) auf die erwähnte Inhomogenität, den Schrumpf und den Wandeffekt wurden bereits untersucht, konnten jedoch noch keine reproduzierbar rissfreien Monolithen mit guter Anbindung an die Kapillarinnenwand hervorbringen.<sup>34,43,114</sup>

Aus diesen Gründen und um ein besseres Verständnis der Reproduzierbarkeit zu erhalten, wird der Innerdurchmesser der verwendeten Kapillaren in dieser Arbeit systematisch verkleinert (100, 75, 50 und 25  $\mu\text{m}$ ). Das ermöglicht die weitere Erhöhung des Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses und sollte daher die Verbindung zwischen dem Monolithen und der Kapillarinnenwand verstärken. Damit soll erreicht werden, die vermutete Zwischenstufe zu verlassen und einen stabileren Bereich mit einer besseren Reproduzierbarkeit zu betreten, in dem eine höhere Stabilität in radialer Richtung eine verbesserte Homogenität entlang der gesamten Kapillarachse ermöglicht (longitudinale Richtung), da die Bildung von Rissen unwahrscheinlicher wird.

Gleichzeitig führt eine Verkleinerung des Kapillardurchmessers jedoch auch dazu, dass der Einfluss von spinodaler Entmischung in begrenzter Geometrie (*engl. spinodal decomposition in confined geometry*) an Bedeutung gewinnt. Dieser Effekt unterscheidet sich aufgrund von Oberflächen- und Confinement-Effekten vom Verhalten im Volumenmaterial und führt zu einer veränderten Porosität.<sup>115</sup> Betrachtet man den typischen Makroporen- und Skelettdurchmesser von ca. 1  $\mu\text{m}$  im Vergleich zu einem Kapillarinnendurchmesser von 25  $\mu\text{m}$  (d.h. nur etwa 10 – 15 Poren finden entlang des Durchmessers

nebeneinander Platz), so ist es nicht verwunderlich, dass das gesamte Material von der Innenwand der Kapillare beeinflusst wird.

Es wurden bereits mehrere Untersuchungen zur Bildung von monolithischem SiO<sub>2</sub> über spinodale Entmischung in begrenzter Geometrie publiziert (parallele Platten,<sup>49,68,71,112,113,116</sup> Kapillaren,<sup>49,68,71,116</sup> Makroporen<sup>71</sup>). Dabei wurden reines TMOS sowie reines Methyltrimethoxysilan (MTMS) als Vorläuferverbindungen in Verknüpfung mit hydrophoben und hydrophilen parallelen Platten eingesetzt, um mittels KLSM die strukturelle Homogenität senkrecht zur Oberfläche zu untersuchen.<sup>71</sup> Bei allen vier Kombinationen (TMOS bzw. MTMS jeweils mit hydrophiler und hydrophober Oberfläche) kam es jedoch zur Ausbildung einer Region mit erhöhter Porosität in der Nähe der Oberfläche, die eine säulenförmige Struktur des Skeletts senkrecht zu dieser aufwies. Die Ausdehnung dieser Region hing dabei vom Verhältnis der Domänengröße (Summe aus Makroporen- und Skelettdurchmesser) zum Abstand der parallelen Platten ab. In Kapillaren ist mit dem REM ein sehr ähnliches Verhalten zu beobachten, das sich in einer stark erhöhten Porosität in direktem Anschluss an die Innenwand der Kapillare oder sogar einer kompletten Ablösung des Monolithen von der Innenwand äußert (Wandeffekt). Als Erklärung für diese Beobachtungen wird, für den Fall der attraktiven Wechselwirkungen zwischen Vorläuferverbindung und Oberfläche, die Bildung einer dünnen SiO<sub>2</sub>-Schicht genannt, auf die eine Region mit erhöhter Porosität folgt (Schwachpunkt beim Auftreten von Verspannungen). Bei repulsiven Wechselwirkungen kommt es dagegen zur direkten Bildung der Region mit erhöhter Porosität ohne das zusätzliche Auftauchen einer dünnen SiO<sub>2</sub>-Schicht an der Oberfläche.<sup>49,68,71,116</sup>

In der Literatur konnte bisher keine reproduzierbare Verbesserung der Homogenität in der Nähe der Oberfläche erzielt werden. Daher wird in diesem Kapitel auch ein Vergleich der hier beobachteten radialen Homogenität in Kapillarsäulen mit Daten aus der Literatur für zwei Hybridsysteme (TMOS mit MTMS bzw. PTMS) angestellt.<sup>34,42</sup> Ziel ist es, Parameter zu identifizieren, die Einfluss auf die radiale Stabilität und folglich auch auf die Reproduzierbarkeit in longitudinaler Richtung haben. Hierzu ist es notwendig, die Porosität in den Kapillarsäulen präzise analysieren zu können. Standardmethoden wie Physisorption und Quecksilberporosimetrie können hier nur für die Charakterisierung von parallel präparierten makroskopischen Monolithen herangezogen werden, da die Menge an Material in den hergestellten Kapillarsäulen zu gering für diese Techniken ist. Es ist jedoch klar, und dieser Effekt wurde bereits ausführlich beschrieben, dass das poröse Material in

Kapillarsäulen zusätzlich von Oberflächen- und Confinement-Effekten beeinflusst wird und sich diese Einflüsse daher nicht im hergestellten Referenzmaterial wiederfinden. Aus diesem Grund wurde der Makroporenraum der hergestellten Kapillaren in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ulrich Tallarek von der Philipps-Universität Marburg mittels KLSM-Messungen rekonstruiert. Dies ermöglicht es, die radiale Porosität auszuwerten und den Einfluss des Kapillarinne Durchmesser auf die Homogenität und einen eventuell auftretenden Wandeffekt zu untersuchen. Im Speziellen kann ein radiales Porositätsprofil erstellt werden und so der Einfluss der Oberfläche (Innenwand der Kapillare) auf die Struktur sichtbar gemacht werden.

Eine Rekonstruktion der makroporösen Struktur in longitudinaler Richtung ist mittels KLSM dagegen nur schwer durchführbar, da hierfür Messungen auf der Zentimeter- oder sogar Meterskala notwendig wären. Für die Beurteilung der Reproduzierbarkeit in longitudinaler Richtung (der radialen Stabilität) wurden HPLC-Messungen und REM-Aufnahmen von einzelnen Segmenten einer jeweils 1,5 m langen Kapillarsäule mit unterschiedlichem Innendurchmesser durchgeführt.

Abschließend werden in diesem Kapitel die hergestellten Kapillarsäulen in Bezug auf radiale Homogenität und Makroporengröße mit sehr verschiedenen Säulen aus der Literatur verglichen (analytische Säulen, Kapillarsäulen, monolithische Säulen, gepackte Säulen, verschiedene Hybridmaterialien). Hierzu dient die Auswertung mittels CLD der gewonnenen KLSM-Daten. Darüber lassen sich die mittlere Segmentlänge  $\mu$  (Parameter der die durchschnittliche Porengröße beschreibt) und der Parameter  $k$  bestimmen, der die Homogenität des Porenraums quantifiziert. Diese beiden Größen ermöglichen neben dem Vergleich von sehr unterschiedlichen Säulen auch eine Zuordnung zu den einzelnen Beiträgen der hydrodynamischen Dispersion und können daher mit der Leistung in Durchflussanwendungen korreliert werden.

#### 5.2.1. Makro- und Mesoporosität

Die mit den Kapillarsäulen parallel präparierten makroskopischen Monolithe (Standardsynthese wie in Kapitel 4.1 und 4.2 beschrieben; Parameter entsprechend zu Probe TMOS-1,21-25,0 aus Tabelle 5.2) wurden zunächst mit Quecksilberporosimetrie und Stickstoff-Physisorption charakterisiert. Abbildung 5.17 A zeigt das kumulative Porenvolumen und die Porengrößenverteilung, die aus der Quecksilberporosimetriemessung bestimmt wurden. In beiden Verläufen ist die bimodale Porenstruktur des Materials eindeutig zu

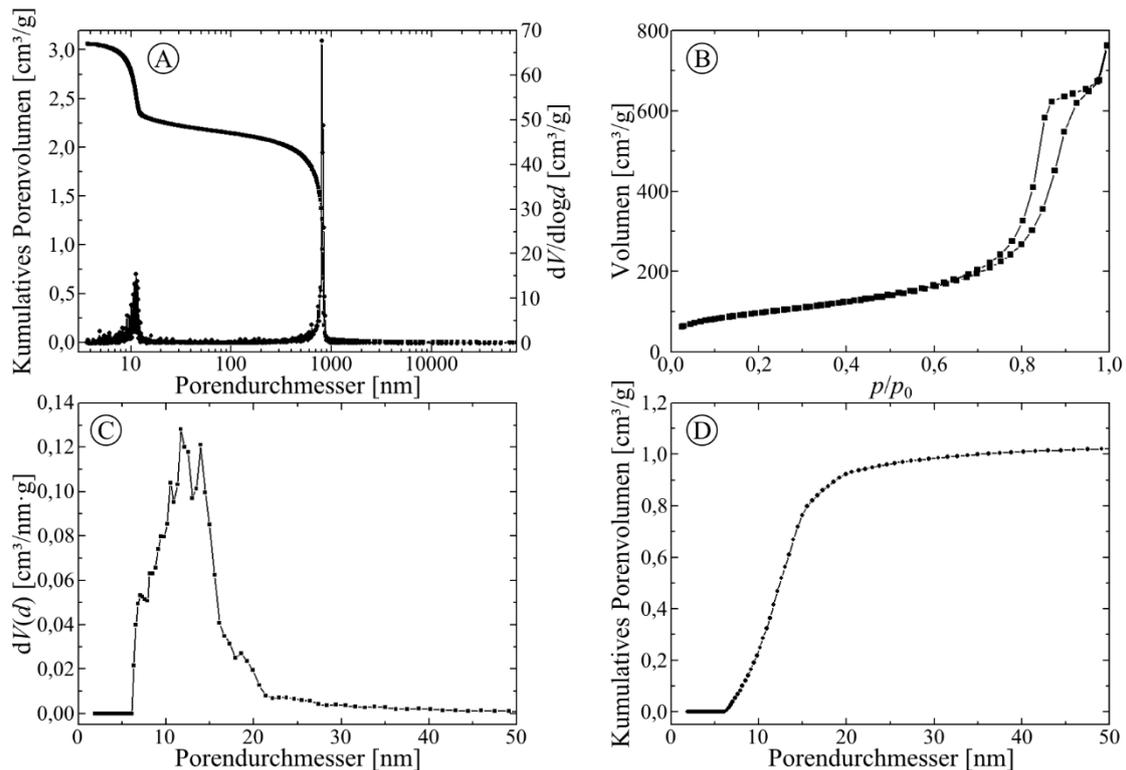


Abbildung 5.17: Nachweis der bimodalen Porenstruktur eines makroskopischen Monolithen, der parallel zu den im Folgenden gezeigten Kapillarsäulen präpariert wurde. (A) Mittels Quecksilberporosimetrie bestimmte Porengrößenverteilungen und kumulative Porenvolumina. (B) Stickstoff-Physisorption-Isotherme. (C) Aus dem Adsorptionsast der Isothermen berechnete Porengrößenverteilung unter Verwendung des NLDFT-Ansatzes für zylindrische Poren. (D) Kumulative Porenvolumina – Berechnung analog zu Porengrößenverteilung.

erkennen und weist dabei Makroporen mit einer Größe von  $0,8 \mu\text{m}$  und Mesoporen mit einer Größe von  $11 \text{ nm}$  auf. Zusätzlich sind in Abbildung 5.17 B – D die aus der Stickstoff-Physisorption erhaltene Isotherme, Porengrößenverteilung und das kumulative Porenvolumen abgebildet. Die Mesoporen weisen demnach eine Größe von etwa  $6 - 21 \text{ nm}$  mit einem Mittelwert von ca.  $12 \text{ nm}$  auf. Außerdem wurde aus der Isothermen eine BET-Oberfläche von  $340 \text{ m}^2/\text{g}$  berechnet.

### 5.2.2. Longitudinale Homogenität

Die Kapillarsäulen wurden wie in Kapitel 4.2 beschrieben hergestellt. Dazu wurde jeweils eine Kapillare mit  $25, 50, 75$  und  $100 \mu\text{m}$  Innendurchmesser und einer Länge von  $1,5 \text{ m}$  verwendet und nach der Präparation in fünf Segmente mit einer Länge von jeweils  $25 \text{ cm}$  (A – E) geschnitten (vgl. Abbildung 4.1). Die äußersten Enden wurden aufgrund des direkten Kontakts mit der Atmosphäre nicht berücksichtigt.

Zur Bestimmung der longitudinalen Homogenität auf der Zentimeter- bis Meterskala wurden diese jeweils fünf Segmente bezüglich ihrer Leistung in der HPLC untersucht. Die

gemessenen theoretischen Bodenhöhen für alle vier Innendurchmesser sind in Abbildung 5.18 zu sehen. Das in der Abbildung fehlende Segment mit der Bezeichnung 75  $\mu\text{m}$   $\emptyset$  – A ist während der Präparation zerbrochen und konnte daher nicht vermessen werden. Dennoch zeichnet sich eine Tendenz ab, dass Kapillarsäulen mit kleiner werdendem Innendurchmesser reproduzierbarer sind und daher die longitudinale Homogenität verbessert wird. Die Kapillarsäulen mit einem Innendurchmesser von 25  $\mu\text{m}$  passen nicht zu dieser Beobachtung, wofür es mehrere mögliche Erklärungen gibt.

Als erstes ist hier die schwierige Präparation zu nennen, insbesondere der hohe Druck, der aufgewendet werden muss, um die viskose Reaktionslösung (vgl. Abbildung 5.6) in die Kapillare zu injizieren. Da dieser Schritt per Hand durchgeführt wurde und der notwendige Druck (oder die Dauer der Injektion) mit sinkendem Innendurchmesser zunimmt, erschwert sich dieser Schritt für Kapillaren mit einem Innendurchmesser von 25  $\mu\text{m}$ . Letztlich kann dies zu einer inhomogenen Injektion geführt haben, bei der kleine Luftbläschen in die Kapillare gelangt sind und zu Hohlräumen in dieser geführt haben. Als Konsequenz würde dies die Leistung in der HPLC deutlich schmälern. Aus diesem Grund sollte der Vorgang der Injektion, beispielsweise durch Verwendung einer Pumpe, optimiert werden.

Ein weiterer Einfluss ist der Innendurchmesser, der über die Länge der Kapillare nicht konstant ist (nach Angaben des Herstellers 25,3 – 25,8  $\mu\text{m}$ ). Diese Angaben variieren von Kapillare zu Kapillare und zeigen auf, dass eine sehr präzise und konstante Einhaltung des Innendurchmessers schwierig zu realisieren ist. Da die absoluten Abweichungen für alle verwendeten Innendurchmesser in der gleichen Größenordnung liegen, führt das dazu, dass die relative Abweichung für geringe Innendurchmesser zunimmt. Dies könnte insbesondere für die Kapillare mit einem Innendurchmesser von 25  $\mu\text{m}$  zu lokalen, inhomogenen Strömungsprofilen führen und dadurch die Leistung in der HPLC verschlechtern.

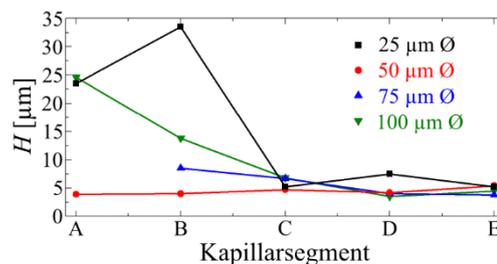


Abbildung 5.18: Gemessene theoretische Bodenhöhen für alle Segmente der präparierten Kapillaren (Segment 75  $\mu\text{m}$   $\emptyset$  – A ist während der Präparation zerbrochen). Die Leistung wird zunächst mit sinkendem Innendurchmesser von Segment zu Segment reproduzierbarer. Bei Verwendung von Kapillaren mit einem Innendurchmesser von 25  $\mu\text{m}$  ist eine Verschlechterung der Leistung zu beobachten, die auf Schwierigkeiten in der Präparation und/oder eine Verformung der Kapillaren zurückzuführen ist.

Dieser Aspekt lässt sich zum Teil auch mit den in Abbildung 5.19 gezeigten REM-Aufnahmen belegen, die für jeden Innendurchmesser der Segmente B (als negatives Beispiel) und D (als positives Beispiel; vgl. Leistung in der HPLC der jeweiligen Segmente in Abbildung 5.18) eine Querschnittsaufnahme zeigen. Segment 25  $\mu\text{m}$   $\emptyset$  – B weist hier eine elliptische Deformation der eigentlich kreisrunden Kapillare auf. Dieses Profil könnte sich bis in Segment 25  $\mu\text{m}$   $\emptyset$  – A ziehen und daher das Strömungsprofil in diesen beiden Segmenten negativ beeinflussen, sodass die in Abbildung 5.18 beobachteten theoretischen Bodenhöhen entstehen.<sup>c</sup>

Als Erklärung für die zunehmende Homogenität in longitudinaler Richtung und die damit einhergehende verbesserte Reproduzierbarkeit von Kapillarsäulen mit kleinerem Innendurchmesser ist das steigende Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis zu nennen. Dadurch wird die Verbindung zwischen dem Monolithen und der Innenwand der Kapillare

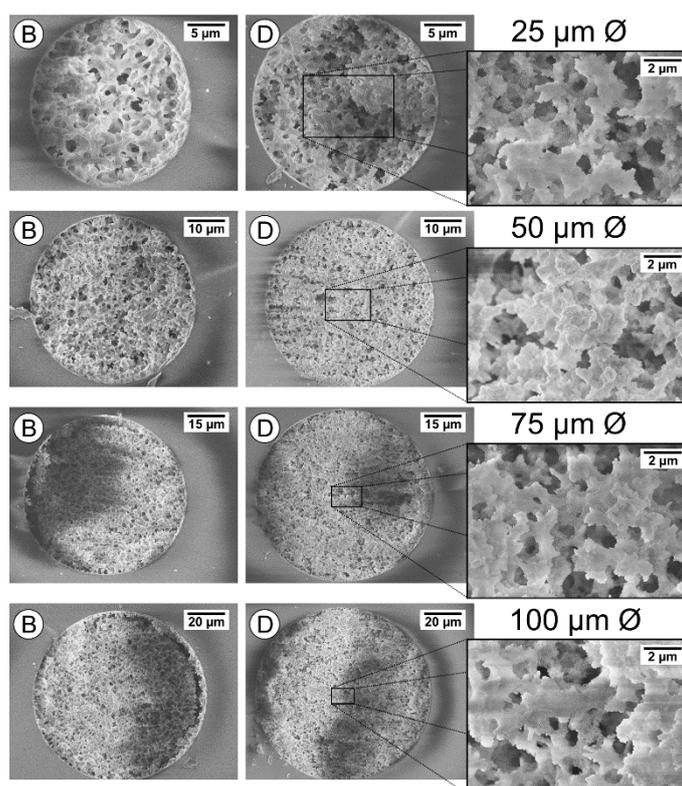


Abbildung 5.19: Querschnittsaufnahmen der Kapillarsäulen mittels REM. Es sind jeweils die Segmente B und D der einzelnen Innendurchmesser gezeigt (vgl. die HPLC-Leistung der einzelnen Segmente in Abbildung 5.18). Das Segment 25  $\mu\text{m}$   $\emptyset$  – B weist eine Deformation auf, die die schlechte Leistung in der HPLC erklären könnte. Weiterhin zeigen die Segmente 75  $\mu\text{m}$   $\emptyset$  – B und 100  $\mu\text{m}$   $\emptyset$  – B einen deutlichen Wandeffekt, der die erhöhten theoretischen Bodenhöhen dieser Segmente erklärt. Die vergrößerten Aufnahmen belegen eine sehr ähnliche makroporöse Morphologie in der Mitte der jeweiligen Kapillarsäulen.

<sup>c</sup> Die Herkunft der elliptischen Form kann nicht von der Präparation der Kapillarsäulen herrühren, da die höchste Temperatur während der Synthese bei der Kalzinierung erreicht wird und nur 330 °C beträgt, was nicht ausreicht um Quarzglas zu verformen. Wahrscheinlicher ist, dass die Kapillare bereits so hergestellt wurde.

verbessert und kann so den Verspannungen widerstehen, die durch das Schrumpfen des Monolithen hervorgerufen werden. Dies ist auch in den in Abbildung 5.19 gezeigten REM-Aufnahmen zu beobachten. Hier wird deutlich, dass die höheren theoretischen Bodenhöhen für die Segmente 75  $\mu\text{m}$   $\emptyset$  – B und 100  $\mu\text{m}$   $\emptyset$  – B durch den Wandeffekt bedingt sind, der zu einem Abriss der Monolithen von der Innenwand der Kapillaren führt. Dies erzeugt einen Kanal zwischen Monolith und Kapillare, durch den ein Großteil der mobilen Phase hindurchströmt und dadurch für eine enorme Peakverbreiterung sorgt. Dieser Effekt tritt, wie einleitend beschrieben, nicht reproduzierbar auf und es ist unklar, welche Parameter hier einen Einfluss haben. Betrachtet man dagegen die REM-Aufnahmen der Kapillarsäulen mit 50 bzw. 25  $\mu\text{m}$   $\emptyset$ , so ist der Wandeffekt in keinem der abgebildeten Segmente zu erkennen. Auch die schlechtere theoretische Bodenhöhe, die in der 25  $\mu\text{m}$   $\emptyset$  Kapillarsäule für zwei Segmente beobachtet wird, scheint nicht von der Bildung des Wandeffektes herzurühren. Zwar ist offensichtlich, dass die REM-Aufnahmen jeweils nur einen Ausschnitt der longitudinalen Struktur der Kapillarsäulen aufzeigen, dennoch deuten die genannten Punkte (Schwierigkeiten in der Präparation, Deformation der Kapillare, kein Wandeffekt in REM-Aufnahmen ersichtlich) darauf hin, dass die schlechte longitudinale Homogenität der Segmente mit 25  $\mu\text{m}$   $\emptyset$  nicht auf denselben Ursachen beruht, wie für die Kapillarsäulen mit 75 und 100  $\mu\text{m}$   $\emptyset$ .

Mit 50  $\mu\text{m}$   $\emptyset$  scheint hier eine optimale Größe gefunden worden zu sein, bei der das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis groß genug ist, um den Verspannungen im Material reproduzierbar zu widerstehen. Gleichzeitig führt dieser Durchmesser zu keinen Schwierigkeiten bei der Injektion der Reaktionslösung und geringe Änderungen im Innendurchmesser entlang der Kapillare haben relativ kleine Auswirkungen auf das Strömungsprofil. Diese Faktoren ermöglichen eine hohe Reproduzierbarkeit in longitudinaler Richtung, d.h. eine sehr ähnliche und stabile radiale Porosität entlang der gesamten Kapillarsäule. Letztlich stellt das die Voraussetzungen dafür dar, dass die Präparation einer 1,25 m langen Kapillare möglich war, deren fünf Segmente alle eine theoretische Bodenhöhe aufweisen, die kleiner als 5  $\mu\text{m}$  ist (Abbildung 5.18).

### 5.2.3. Radiale Homogenität

Wie bereits einleitend in Kapitel 5.2 beschrieben ist es in Kapillarsäulen, deren Innendurchmesser bei weniger als einigen hundert Mikrometern liegt, nicht möglich, die Porosität mittels Quecksilberporosimetrie und/oder Physisorption zu untersuchen. Der

Grund hierfür ist die zu geringe Menge porösen Materials, die selbst für die größten hier untersuchten Kapillarsäulen (100  $\mu\text{m}$  Innendurchmesser) nur etwa 4 mg poröses Material pro 1 m Kapillare beträgt. Ausgehend von einer Oberfläche von 340  $\text{m}^2/\text{g}$ , wie sie in dem parallel präparierten makroskopischen Monolithen gemessen wurde, bedeutet dies, dass etwa 3 mg oder 75 cm Kapillarsäule notwendig sind, um 1  $\text{m}^2$  Oberfläche zu generieren und damit die untere Messgrenze der Physisorption zu erreichen. Hinzu kommt, dass das poröse Material nicht ohne weiteres aus der Kapillare entfernt werden kann und daher in dieser vermessen werden müsste. Der schwankende Innen- und Außendurchmesser der Kapillare (nach Angaben der Hersteller 99,8 – 99,9  $\mu\text{m}$  Innendurchmesser und 359,7 – 363,5  $\mu\text{m}$  Außendurchmesser), sowie das vergleichsweise hohe Gewicht der Kapillare (192 mg/m) führen dazu, dass die Bestimmung der Masse an porösem Material stark fehlerbehaftet wäre. Aus diesen Gründen wurde auf diese Messungen verzichtet.

Stattdessen bieten sich andere Methoden zur Bestimmung der Porosität bei geringer Probenmenge an. Dazu zählen physikalische Rekonstruktionen mittels FIB-SEM (*engl. focused ion beam – scanning electron microscopy*) zur Untersuchung des Makroporenraums<sup>99</sup> und STEM zur Untersuchung des Mesoporenraums.<sup>108</sup> Da in der vorliegenden Arbeit ein besonderes Interesse an der radialen Homogenität des Makroporenraums in Abhängigkeit des Kapillarinnendurchmessers liegt, wurde hier die bereits erwähnte KLSM verwendet. Ein grundsätzlicher Vorteil von tomografischen Methoden gegenüber Techniken, die über das gesamte Volumenmaterial mitteln (wie z.B. Quecksilberporosimetrie und Physisorption) ist, dass keine Annahmen über die Geometrie der Poren gemacht werden müssen. Dies gilt insbesondere für ungeordnete Poren, wie sie im betrachteten monolithischen  $\text{SiO}_2$  vorliegen. Auch aus diesem Grund ist es wichtig nochmals darauf hinzuweisen, dass die Werte, die mittels CLD-Analyse der KLSM-Daten erhalten werden, nicht direkt mit Werten aus der Quecksilberporosimetrie verglichen werden können.

Für die Untersuchung der radialen Homogenität wurde jeweils ein Segment jedes Innendurchmessers für die Rekonstruktion mittels KLSM herangezogen. Um den in Kapitel 5.2.2 beschriebenen, nicht reproduzierbaren Abriss des Monolithen von der Innenwand der Kapillare aufgrund des Wandeffekts auszuschließen, wurde jeweils das Segment D gewählt, das für alle Innendurchmesser eine ähnliche theoretische Bodenhöhe aufweist (ca. 5  $\mu\text{m}$ ; vgl. Abbildung 5.18). Die Rekonstruktion wurde für jedes Segment an

zwei unterschiedlichen Stellen durchgeführt und analysiert. Die Erzeugung der Rekonstruktion und der statistischen Daten bezüglich der makroporösen Morphologie, sowie deren Auswertung mittels CLD wurden wie in der Literatur beschrieben durchgeführt.<sup>34</sup>

Abbildung 5.20 zeigt rekonstruierte Abschnitte für alle vier unterschiedlichen Innendurchmesser, jeweils entlang des kompletten Durchmessers. Es ist in allen vier Fällen eine SiO<sub>2</sub>-Schicht an der Grenzfläche zwischen dem Monolithen und der Innenwand der Kapillare zu beobachten, die bereits in der Einleitung dieses Kapitels (5.2) erwähnt wurde und literaturbekannt ist.<sup>71</sup>

In Abbildung 5.21 A und B sind die Poren- und Skelettgrößenverteilung zu sehen, die nach der CLD-Analyse erhalten und mit einer *k*-Gamma-Funktion angepasst wurden. Die bestimmten Werte für  $\mu$  (Maß für die Porengröße) und *k* (Maß für die Homogenität) der Kapillarsäulen mit einem Innendurchmesser zwischen 100 und 50  $\mu\text{m}$  weisen keine großen Unterschiede auf ( $\mu = 2,87 - 3,16$ ;  $k = 2,23 - 2,27$ ). Dagegen weichen die Werte für die beiden Positionen, die in der Kapillare mit 25  $\mu\text{m}$   $\emptyset$  untersucht wurden, deutlich von den Werten der anderen Innendurchmesser ab ( $\mu = 2,39 - 2,46$ ;  $k = 2,24 - 2,33$ ). Es fällt auf, dass der  $\mu$ -Wert der 25  $\mu\text{m}$   $\emptyset$  Kapillarsäule im Vergleich signifikant kleiner ist, was bedeutet, dass hier die Makroporen ebenfalls kleiner sind als in den übrigen Kapillarsäulen. Der Grund hierfür lässt sich mit Hilfe des in Abbildung 5.21 C gezeigten radialen Porositätsprofils erklären.

Zunächst lässt sich das Porositätsprofil grob in zwei Regionen aufteilen, die in allen untersuchten Kapillarsäulen auftauchen – direkt an die Innenwand der Kapillare anschließend ist eine Region mit verminderter externer Porosität zu beobachten, die eine Dicke von etwa 10-12  $\mu\text{m}$  hat und unabhängig vom Innendurchmesser der Kapillare ist.

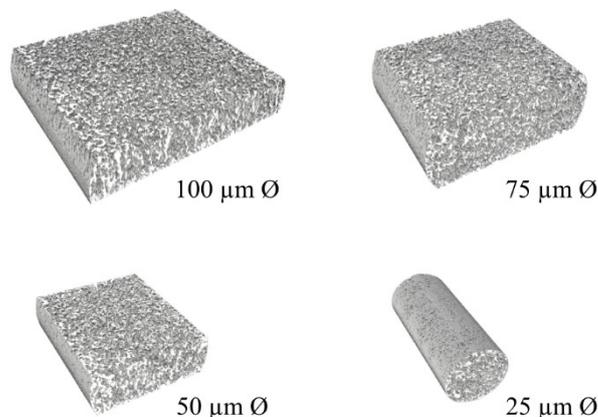


Abbildung 5.20: Rekonstruktion eines Abschnitts für jeden der vier Innendurchmesser, jeweils entlang des gesamten Durchmessers, basierend auf den durchgeführten KLSM-Messungen.

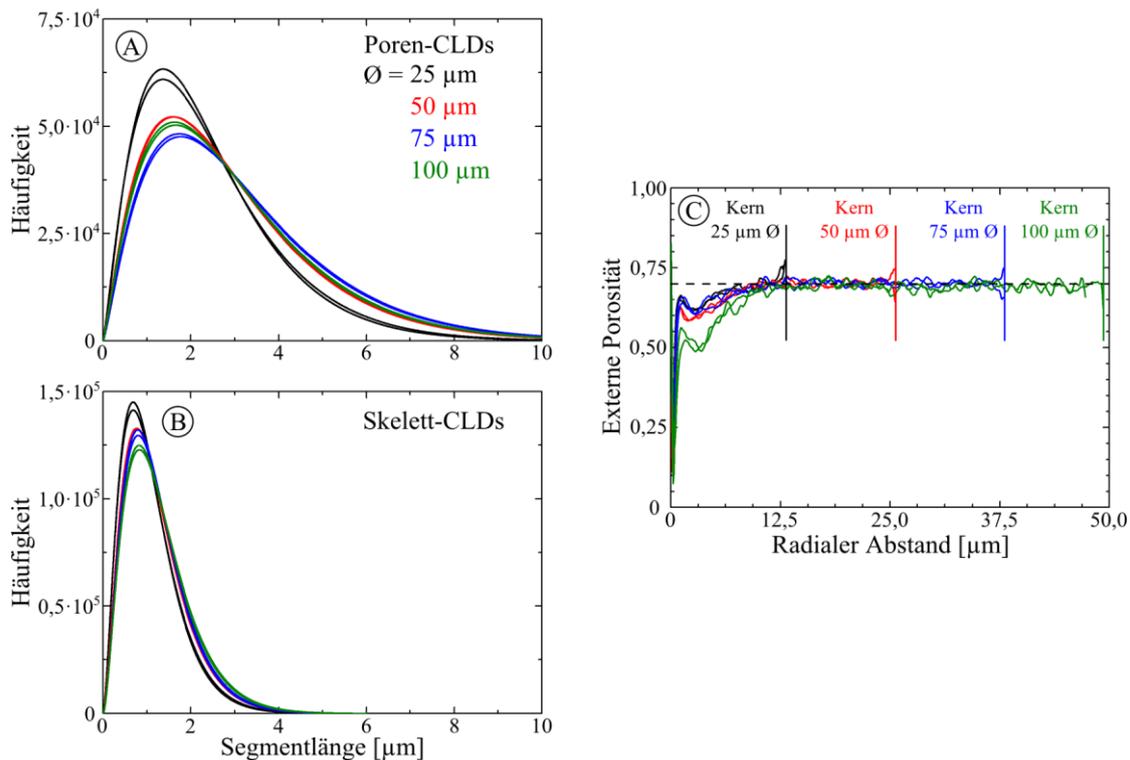
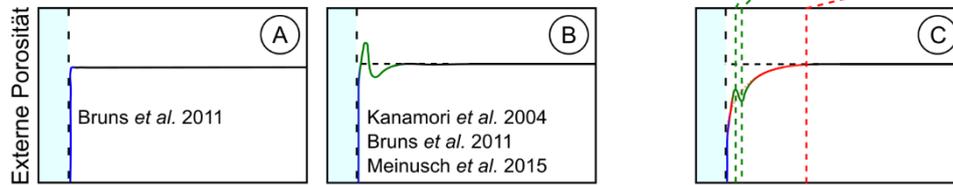


Abbildung 5.21: Die  $k$ -Gamma-Funktion (siehe Gleichung (3.19)) wurde an das Histogramm von  $10^6$  zufällig verteilten Segmenten im Makroporen- (A) und Skelettraum (B) für jeden Kapillardurchmesser an zwei unterschiedlichen Messpositionen angepasst. Die Histogramme sind wegen besserer Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Aus den angepassten  $k$ -Gamma-Funktionen wurden die in Kapitel 5.2.3 genannten  $\mu$ - und  $k$ -Werte bestimmt. Die radialen Profile der externen Porosität (C) verdeutlichen die Superposition der Region verminderter Porosität über die ersten 10 – 12  $\mu\text{m}$  ( $\text{SiO}_2$ -Anreicherung) mit dem Wandeffekt, der eine höhere Porosität (lokales Maximum) im direkten Anschluss an die Innenwand der Kapillare erzeugt. Der Bereich konstanter externer Porosität (Volumenmaterial) folgt darauf.

Darauf folgt das Volumenmaterial mit vergleichsweise konstanter externer Porosität. Diese Beobachtung unterscheidet sich von anderen Untersuchungen von monolithischen Kapillarsäulen aus der Literatur.<sup>34,42</sup> Generell ist dort entweder eine konstante Porosität über den gesamten Radius zu beobachten, was gleichzeitig eine sehr gute Leistung in der HPLC bedeutet, oder es tritt zusätzlich zum Volumenmaterial ein Bereich erhöhter externer Porosität in direkter Nachbarschaft der Innenwand der Kapillare auf (Wandeffekt), der zu stark verminderter Leistung in der chromatographischen Anwendung führt.

Eine Übersicht der individuellen Beiträge der im Einzelnen beobachteten radialen Porositätsprofile ist in Abbildung 5.22 gezeigt. Im Idealfall (A) erhält man ein konstantes Porositätsprofil über den gesamten Radius der Kapillarsäule (a), das lediglich von einer  $\text{SiO}_2$ -Benetzungsschicht begleitet wird (b), die aufgrund von attraktiven Wechselwirkungen zwischen der Vorläuferverbindung und der Innenwand der Kapillare auftritt, das Strömungsprofil in der HPLC jedoch nicht beeinflusst, da sie keine Poren

Porositätsprofile aus der  
Literatur ((A) und (B)) und in dieser Arbeit ((C))



### Individuelle Beiträge der beobachteten Porositätsprofile

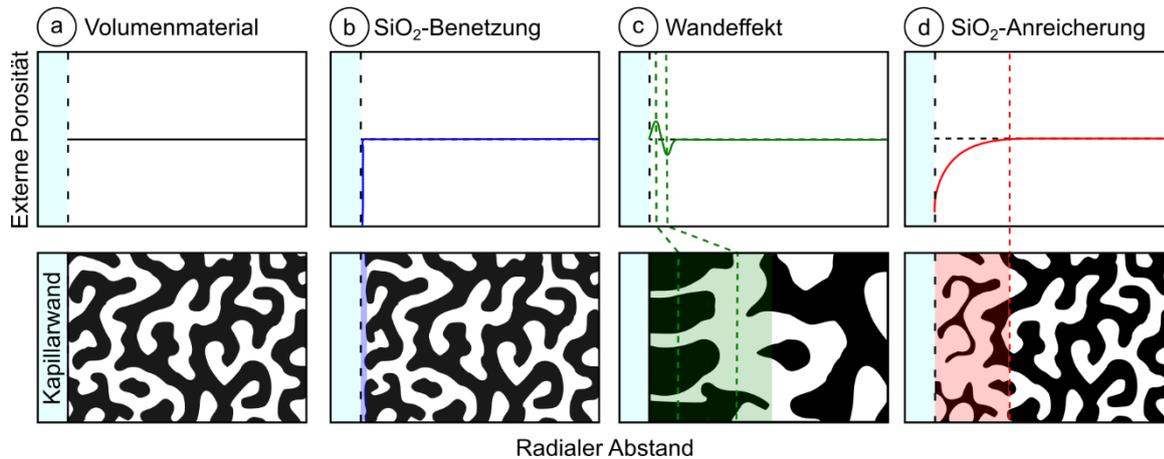


Abbildung 5.22: Schematischer Verlauf der externen Porosität als Funktion des radialen Abstands von der Innenwand der präparierten Kapillaren (C) und aus der Literatur ((A) und (B)).<sup>34,42,116</sup> Die beobachteten radialen Strukturen sind eine Superposition aus unterschiedlichen Effekten. (a) Das Volumenmaterial, das während der Phasentrennung gebildet und durch die Sol-Gel-Umwandlung eingefroren wird. (b) Eine  $\text{SiO}_2$ -Schicht, die aufgrund von Benetzung der Innenwand der Kapillare durch die Vorläuferverbindung hervorgerufen wird. (c) Der Wandeffekt, der eine Folge des Schrumpfens während der Präparation sowie von Wechselwirkungen zwischen der Vorläuferverbindung und der Innenwand der Kapillare ist. (d) Eine  $\text{SiO}_2$ -Anreicherung, die in einer Region neben der Innenwand der Kapillare auftritt und den Wandeffekt in (C) überlagert und dämpft, da die Erhöhung der Porosität als Folge des Wandeffekts lokal bleibt und kein globales Maximum erreicht. Es wird postuliert, dass sich diese Region wegen der hohen Reaktivität von TMOS unter den gegebenen Bedingungen bildet und damit das Entstehen von Kanälen als Folge des Wandeffekts unterdrückt.

beinhaltet.<sup>42,112,113</sup> Unter Verwendung von parallelen Platten als Confinement wurde bereits gezeigt, dass es möglich ist, diese  $\text{SiO}_2$ -Benetzung durch Modifikation der Oberflächenchemie zu verhindern.<sup>113</sup> Beim zusätzlichen Auftreten eines Wandeffekts mit erhöhter Porosität in direkter Nachbarschaft zur Kapillare (c), bildet sich beim Durchfluss ein Kanal, der vorzugsweise durchflossen wird und so die Leistung in der HPLC negativ beeinflusst (B). Als Quelle des Wandeffekts werden neben dem Schrumpfen des Materials während der Synthese und den dadurch auftretenden Verspannungen auch Wechselwirkungen (attraktive und repulsive) zwischen der Vorläuferverbindung und der Innenwand der Kapillare genannt.<sup>34,42,112,113</sup>

Ein weiterer Effekt, der bisher noch nicht für monolithische Kapillarsäulen beobachtet wurde, ist die Bildung einer Region mit verringerter Porosität über einen Bereich von 10 – 12  $\mu\text{m}$  im Anschluss an die Innenwand der Kapillare (Abbildung 5.22 d). In Superposition mit einem auftretenden Wandeffekt wird letzterer soweit gedämpft, dass das Maximum in der Porosität lokal bleibt und dadurch die Entstehung eines Vorzugskanals für den Durchfluss unterdrückt wird (C). Da der Unterschied zwischen den hier präparierten und den in der Literatur untersuchten Kapillaren die chemische Zusammensetzung der Vorläuferverbindung ist (reines TMOS gegenüber einer Mischung aus TMOS/MTMS bzw. TMOS/PTMS), scheint eine mögliche Erklärung für das Auftreten der Region mit  $\text{SiO}_2$ -Anreicherung die höhere Reaktivität von TMOS gegenüber MTMS bzw. PTMS zu sein.<sup>68,102</sup> Hierdurch kommt es zu einer Kondensation von  $\text{SiO}_2$ -Oligomeren aus der Reaktionslösung an der Innenwand der Kapillare bevor die Gelierung weitere Änderungen in der makroporösen Morphologie unterbindet. Dies würde die radiale Homogenität in dargestellter Weise (Abbildung 5.22 d) beeinflussen und wurde in der Literatur bereits als theoretisch denkbarer Effekt genannt, jedoch noch nicht beobachtet.<sup>17</sup>

Eine bevorzugte Adsorption der hydrolysierten Vorläuferverbindung während der Phasentrennung an die Innenwand der Kapillare im TMOS-System ist aufgrund der unterschiedlichen Polarität im Vergleich zu MTMS bzw. PTMS ebenso denkbar und würde ein ähnliches Ergebnis erzeugen.

Die eindeutige Zuordnung einer dieser beiden genannten Effekte zu der beobachteten strukturellen Beeinflussung innerhalb der Kapillarsäulen ist mit den vorliegenden Daten allerdings nicht möglich. Dennoch scheint es sich bei der Nutzung von reinem TMOS als Vorläuferverbindung um einen reproduzierbaren Effekt zu handeln, da er bei allen untersuchten Kapillaren (vier Durchmesser à zwei Positionen) gemessen wurde (vgl. Abbildung 5.21 C).

Eine weitere interessante Beobachtung in Abbildung 5.21 C ist die konstante und vom Innendurchmesser der Kapillarsäulen unabhängige Dicke der Region mit  $\text{SiO}_2$ -Anreicherung (ca. 10 – 12  $\mu\text{m}$ ). Dies ist auch der Grund für den Unterschied in der mittels CLD bestimmten Poren- und Skelettgrößenverteilung zwischen der Kapillarsäule mit 25  $\mu\text{m}$   $\varnothing$  und den übrigen Innendurchmessern (Abbildung 5.21 A und B). In ersterer ist nach den genannten 10 – 12  $\mu\text{m}$  bereits die Mitte der Kapillare erreicht, wodurch sich kein Volumenmaterial mit konstanter externer Porosität mehr ausbilden kann. Die Poren- und Skelettgrößenverteilung spiegelt daher nur den Bereich wider, der von der ausgebildeten

Region mit SiO<sub>2</sub>-Anreicherung beeinflusst wird. Es lässt sich daher sagen, dass in diesem Bereich nicht nur die Porosität geringer ist, sondern gleichzeitig auch die Porengröße und Skelettdicke kleiner sind als im Volumenmaterial der übrigen Kapillarsäulen mit größerem Innendurchmesser.

Der Einfluss der bis hierher beschriebenen Effekte und daher des Innendurchmessers der Kapillarsäulen auf die chromatographische Leistung ist in Abbildung 5.23 A in Form der gemessenen  $H$ - $u$ -Kurven dargestellt. Es wurden hierfür dieselben Segmente der Kapillarsäulen verwendet wie für die Analyse mittels KLSM. Die Unterschiede zwischen den Kapillarsäulen sind hier auf den ersten Blick als eher gering einzustufen. Lediglich die Kapillarsäule mit 25  $\mu\text{m}$   $\emptyset$  weist einen zu leicht höheren theoretischen Bodenhöhen verschobenen Verlauf auf. Qualitativ sind die Werte der theoretischen Bodenhöhen mit Werten für monolithische Hybrid-Kapillarsäulen aus der Literatur vergleichbar.<sup>34,42</sup>

Zur deutlicheren Unterscheidung der verschiedenen Innendurchmesser sind in Abbildung 5.23 B die  $h$ - $v$ -Kurven dargestellt, die durch die Reduzierung der  $H$ - $u$ -Kurven erhalten wurden. Die theoretische Bodenhöhe  $H$  wurde dazu durch die Domänengröße  $d_{\text{dom}}$  (Summe aus Makroporengröße und Skelettdicke aus der CLD-Analyse ( $\mu$ -Werte)) geteilt, um eine dimensionslose Größe, die reduzierte theoretische Bodenhöhe  $h$ , zur besseren Vergleichbarkeit zu erhalten (Gleichung (3.17)). Weiterhin wurde für den gleichen Zweck die lineare Durchflussgeschwindigkeit  $u$  mit der Domänengröße  $d_{\text{dom}}$  multipliziert und durch den Diffusionskoeffizienten  $D_m$  geteilt, um so die reduzierte lineare Durchflussgeschwindigkeit zu berechnen (Gleichung (3.18)). Der Diffusionskoeffizient wurde über die klassische Wilke-und-Chang-Gleichung berechnet,<sup>117</sup> die für Mischungen von mobilen Phasen erweitert wurde.<sup>118</sup> Diese Form der reduzierten Darstellung wurde eingeführt, um

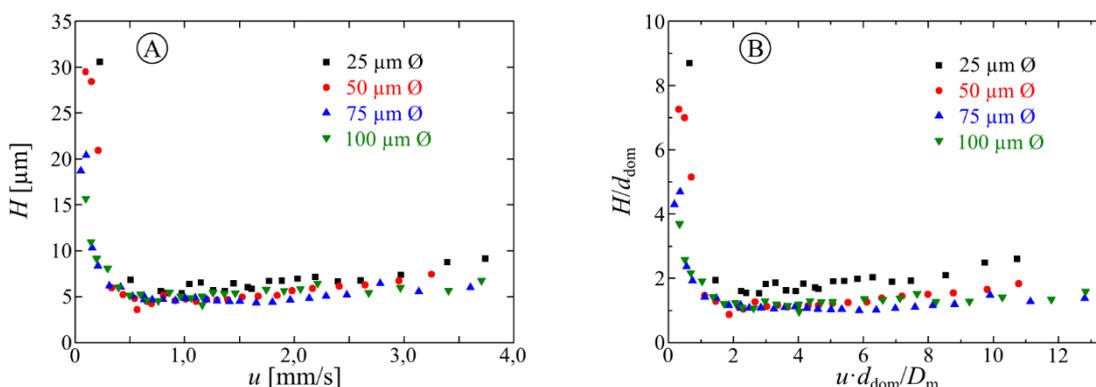


Abbildung 5.23: (A)  $H$ - $u$ -Kurve für Segment D der Kapillarsäulen von jedem Innendurchmesser. (B) Darstellung der  $h$ - $v$ -Kurven ( $H$ - $u$ -Kurve reduziert durch die Domänengröße  $d_{\text{dom}}$  und den Diffusionskoeffizienten  $D_m$ ).

partikuläre Säulen mit unterschiedlichen Partikelgrößen, bei Nutzung mobiler Phasen mit unterschiedlicher Viskosität und Verwendung von Komponenten mit unterschiedlichem Diffusionskoeffizient vergleichen zu können.<sup>81,119</sup> Für den Vergleich von monolithischen Säulen mit unterschiedlichen Poren- und Skelettgrößen eignet sich die reduzierte Form jedoch ebenso.<sup>31,32</sup> Dadurch kann im vorliegenden Fall der Einfluss der unterschiedlichen Makroporengröße und Skelettdicke (bzw. als Summe die Domänengröße  $d_{\text{dom}}$ ), insbesondere für die in diesem Punkt signifikant abweichende Kapillarsäule mit 25  $\mu\text{m}$   $\emptyset$ , auf die  $h$ - $v$ -Kurve minimiert werden. Bei Betrachtung von Abbildung 5.23 B zeigt sich, dass diese Kapillarsäule signifikant höhere  $h$ -Werte aufweist als die drei übrigen Kapillarsäulen.

Die sehr geringen Unterschiede in den  $H$ - $u$ - und  $h$ - $v$ -Kurven zwischen den Kapillaren mit 50 – 100  $\mu\text{m}$   $\emptyset$  zeigen, dass der Einfluss der Region mit  $\text{SiO}_2$ -Anreicherung auf die Leistung in der HPLC als eher gering einzustufen ist und kaum negative Auswirkungen hat (insofern die Kapillarsäule nicht nur aus diesem Bereich besteht (vgl. 25  $\mu\text{m}$   $\emptyset$ )). Die unterschiedlichen relativen Anteile dieses Bereichs am Gesamtradius der Kapillarsäulen führen zu keinen nennenswerten Unterschieden in der chromatographischen Leistung, was darauf hindeutet, dass ein Großteil des Flusses über das Volumenmaterial stattfindet, welches größere Makroporen besitzt und dadurch einen geringeren Widerstand ausübt. Liegt dagegen nur der inhomogene Randbereich vor, wie es für die Kapillarsäule mit 25  $\mu\text{m}$   $\emptyset$  der Fall ist, so ist ein größerer Einfluss auf das Strömungsprofil gegeben, der dadurch die Leistung in der HPLC zum Negativen verändert.

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass zum einen die Verwendung von reinem TMOS als Vorläuferverbindung dazu führt, dass sich eine Region mit  $\text{SiO}_2$ -Anreicherung in direktem Kontakt mit der Innenwand der Kapillare ausbildet. Als Folge wirkt sich ein möglicherweise auftretender Wandeffekt nicht negativ auf die Leistung in der HPLC aus, solange er nicht so ausgeprägt ist, dass er Rissbildung verursacht. Zum anderen sorgt eine Verkleinerung des Innendurchmessers der Kapillaren für eine stabilere radiale Porosität, da das vergrößerte Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis die Anbindung des Monolithen an die Innenwand der Kapillare verstärkt und dadurch Rissbildung als Folge des Wandeffekts vorbeugt. Dies ermöglicht eine bessere Reproduzierbarkeit in longitudinaler Richtung und die Präparation von Kapillarsäulen mit weniger Ausschuss. Es muss jedoch angemerkt werden, dass der Innendurchmesser der Kapillarsäulen nicht zu klein gewählt werden darf (im vorliegenden Fall 25  $\mu\text{m}$   $\emptyset$ ), da ansonsten die Region der  $\text{SiO}_2$ -Anreicherung den

gesamten Radius der Kapillare einnimmt und dadurch das Strömungsprofil negativ beeinflusst. Zur longitudinalen Reproduzierbarkeit der Kapillarsäule mit 25  $\mu\text{m}$   $\varnothing$  kann nichts mit absoluter Sicherheit gesagt werden, da unklar ist, ob der Grund der beobachteten Schwankungen zwischen den einzelnen Segmenten in der schwierigen Präparation (Injektion) liegt, oder ausschließlich auf die Deformation der Kapillare zurückzuführen ist und damit einen unglücklichen Vorfall darstellt. Für das Ergebnis ist dieser Punkt letztlich irrelevant, da bereits bei Verwendung eines 50  $\mu\text{m}$   $\varnothing$  eine sehr gute Reproduzierbarkeit erreicht werden konnte, die darüber hinaus nicht dem negativen Einfluss der Region mit  $\text{SiO}_2$ -Anreicherung unterliegt.

Zur abschließenden Einordnung der präparierten Kapillarsäulen ist in Abbildung 5.24 ein Vergleich der bestimmten  $\mu$ - und  $k$ -Werte aus der CLD-Analyse der KLSM-Daten mit Werten aus der Literatur abgebildet.<sup>34,42,43,91,93,120,121</sup> Im direkten Vergleich mit anderen monolithischen Kapillarsäulen ist zu erkennen, dass kleinere Makroporen (Segmentlängen) präpariert werden konnten als für die Hybrid-Systeme TMOS/PTMS bzw. TMOS/MTMS, gleichzeitig jedoch die Homogenität ( $k$ -Wert) beibehalten werden konnte (trotz Auftreten der Region mit  $\text{SiO}_2$ -Anreicherung). Das belegt, dass es zumindest bis zu einem gewissen

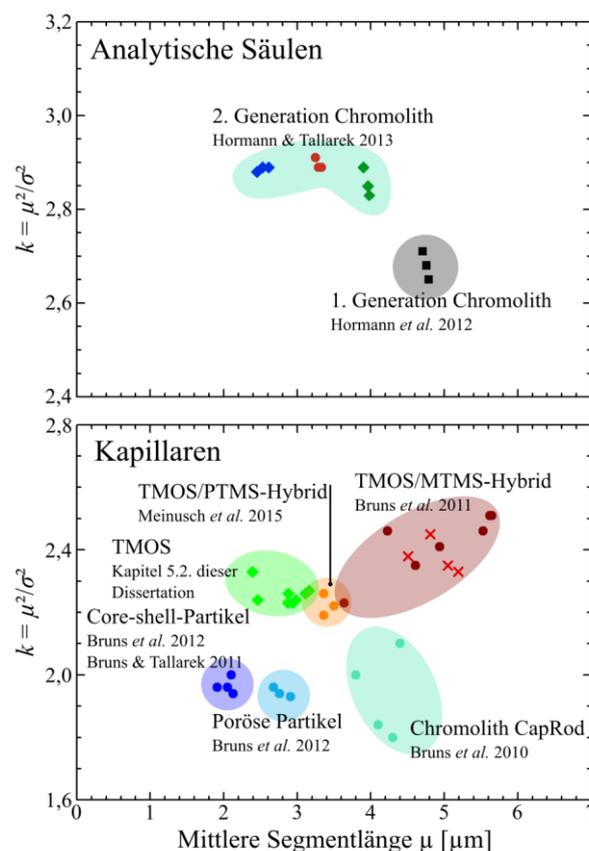


Abbildung 5.24: Vergleich von  $\mu$ - und  $k$ -Werten aus der vorliegenden Arbeit (TMOS), die aus der CLD-Analyse der KLSM-Daten gewonnen wurden, mit Literaturwerten für analytische Säulen und Kapillaren.

Bereich möglich ist, die Größe der Makroporen zu verkleinern und dabei die strukturelle Homogenität beizubehalten. Dies spiegelt das generelle Bestreben wider, Monolithe und Säulen mit einer hohen strukturellen Homogenität für Makroporengrößen im sub-Mikrometer-Bereich herzustellen und dadurch die theoretische Bodenhöhe für chromatographische Anwendungen zu reduzieren, wie das beispielsweise für die 2. Generation Chromolith mit analytischen Säulen erzielt wurde.<sup>91</sup>

### 5.3. Durchflusskatalyse am Beispiel der Knoevenagel-Reaktion

Für den Einsatz von makroskopischen Monolithen in Durchflussanwendungen ist eine postsynthetische Ummantelung notwendig, da das Schrumpfen des Materials während der Synthese eine direkte Präparation nur in Säulen mit Durchmessern von einigen hundert Mikrometern zulässt. Für präparative Säulen in der Chromatografie oder Durchflusskatalyse ist der Querschnitt von diesen kleinen Kapillaren jedoch nicht zufriedenstellend, da der Durchsatz stark eingeschränkt wird. In Literatur und Industrie gibt es verschiedene Ansätze, um makroskopische Monolithe nachträglich zu ummanteln und dieses Problem so zu umgehen. Als Beispiel ist hier der Chromolith® von Merck zu nennen, bei dem kohlefaserverstärktes PEEK als Mantel zum Einsatz kommt und damit eine sehr gute Leistung in der HPLC ermöglicht wird. Diese Ummantelung ist in der Literatur nicht sehr ausführlich beschrieben und darüber hinaus durch mehrere Patente geschützt.<sup>37,38,40,43</sup>

Als Alternative für den Laboreinsatz wurden in der Literatur mehrfach PTFE-Schrumpfschläuche für eine Ummantelung eingesetzt.<sup>31,32,44,45,122,123</sup> Da diese Ummantelung jedoch zu weich ist, um Druck zu widerstehen, der für die Erzeugung eines Durchflusses notwendig ist, wurden zwei alternative Methoden zur Stabilisierung angewandt. Zum einen wurde zusätzlich ein Z-Modul verwendet, das einen externen radialen Druck von 100 kg/m<sup>2</sup> auf die Säule ausübt und so das Ablösen des PTFE-Schrumpfschlauchs vom Monolithen vermeidet. Dies hat jedoch den Nachteil, dass nur sehr moderate Drücke angelegt werden können.<sup>44</sup> Zum anderen wurde der ummantelte Monolith mit einem Epoxid in ein Edelstahlröhrchen geklebt. Diese Methode ist ebenfalls nicht optimal, da einige Lösungsmittel das Epoxid angreifen und daher nicht verwendet werden können.<sup>45</sup> Eine weitere Methode für die Ummantelung ist das Einbringen des Monolithen in ein Glasröhrchen, das dann gleichzeitig erhitzt und evakuiert wird und sich so dicht an den Monolithen anlegt.<sup>46</sup>

Neben den bereits genannten Nachteilen benötigen diese Methoden entweder zusätzliche Apparaturen (Z-Modul), bei anderen scheint eine gute Reproduzierbarkeit nur schwierig realisierbar (Einkleben in ein Edelstahlröhrchen per Hand; gleichmäßiges Erhitzen eines Glasröhrchens per Hand) und darüber hinaus ist das Anbringen eines Gewindes, mit Ausnahme des Edelstahlröhrchens, nicht trivial.

Aus diesen Gründen wurde in der vorliegenden Arbeit eine andere Technik für die Ummantelung eingesetzt, die auf der Arbeit von Chamieh *et al.* beruht und bereits in Kapitel 4.3 beschrieben ist.<sup>47</sup> Diese Technik basiert auf der Erzeugung von radialem Druck, der beim Erhitzen von einem PTFE-Schrumpfschlauch auf einen PEEK-Schlauch ausgeübt wird. Dabei ist eine feine Temperaturabstimmung und Wahl eines geeigneten PTFE-Schrumpfschlauchs entscheidend. Bei optimierten Parametern wird der PEEK-Schlauch weich und vom Schrumpfschlauch an den Monolithen gepresst, was einen Monolithen mit PEEK-Ummantelung hinterlässt. Dies erinnert stark an die Ummantelung des Chromolith®, deutet jedoch aufgrund der fehlenden Kohlefaserverstärkung darauf hin, dass die Druckstabilität geringer ausfallen sollte. Da der Einsatz in dieser Arbeit jedoch lediglich in der Durchflusskatalyse erfolgt, fallen die erforderlichen Drücke nicht so hoch aus wie in der HPLC.

Weiterhin weist diese PEEK-Ummantelung gewisse Vorteile gegenüber den anderen genannten Ummantelungsmethoden auf: Lösungsmittelstabilität, Temperaturstabilität, Einfachheit und gute Reproduzierbarkeit der Ummantelung (ein Temperaturschritt im Ofen), sowie einfaches Aufbringen eines Gewindes.

Im ersten Schritt wurde, wie in Kapitel 4.3 angedeutet, die Temperaturbehandlung optimiert, um eine gute und reproduzierbare Ummantelung zu erhalten.

### 5.3.1. Ummantelung

Die Kombination aus Monolith, PEEK-Schlauch und PTFE-Schrumpfschlauch wurde, wie in Abbildung 5.25 dargestellt, einer optimierten Temperaturbehandlung unterzogen. Die zu ummantelnde Probe<sup>d</sup> wurde dazu in einem Muffelofen (L3/11/C450, Nabertherm, Lilienthal/Bremen, Deutschland) mit geschlossenem Luftschlitz bei maximal möglicher Heizrate auf eine Temperatur von 362 °C erhitzt und für eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten, bevor der Ofen abgeschaltet wurde. Der Monolith mit PEEK-Schlauch und

---

<sup>d</sup> Die Synthese der in diesem Kapitel verwendeten SiO<sub>2</sub>-Monolithen ist in Kapitel 4.1 bzw. 4.3 beschrieben. Die Syntheseparameter sind in Anhang Tabelle 8.1 zu finden.

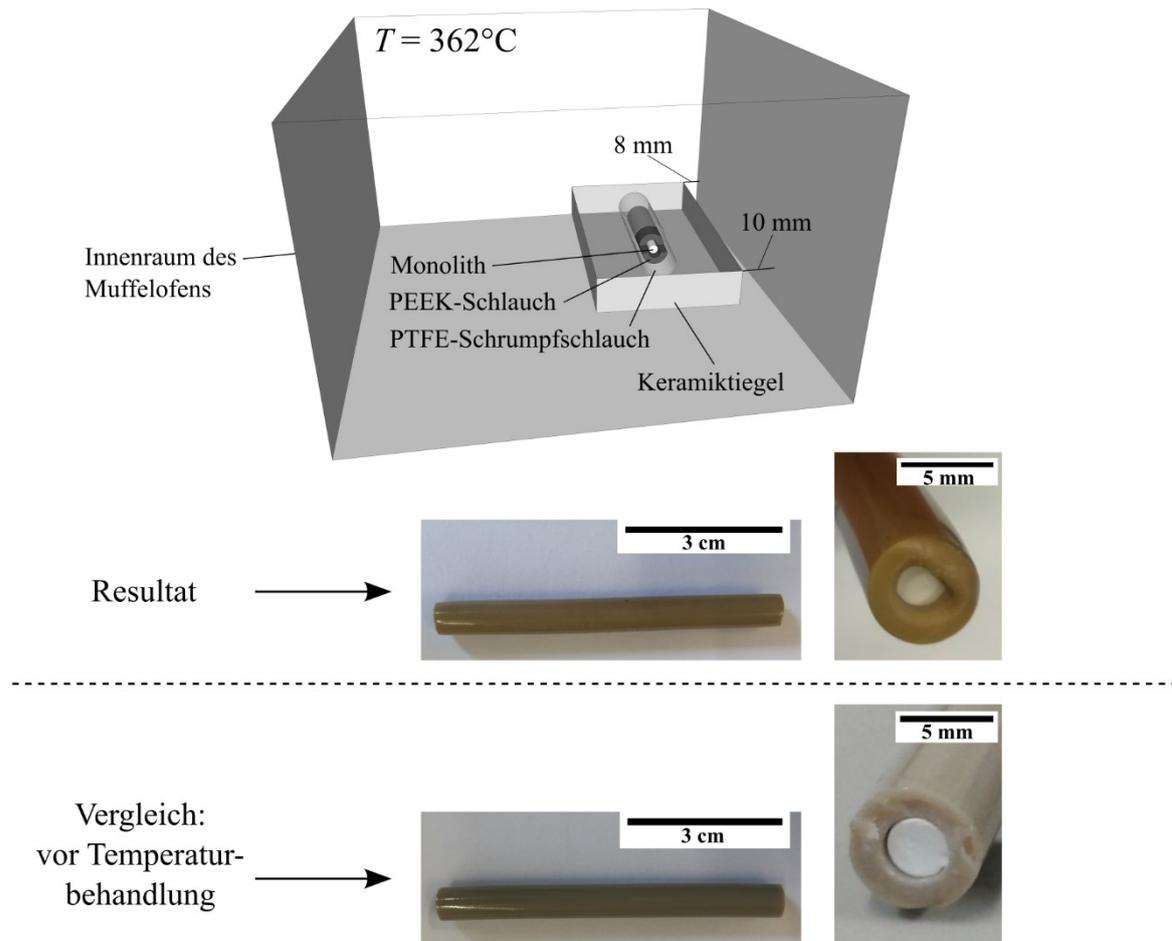


Abbildung 5.25: Anordnung von Keramiktiegel und Monolith mit PEEK-Schlauch und PTFE-Schrumpfschlauch im Innenraum des verwendeten Muffelofens, sowie die daraus resultierende Ummantelung aus zwei Perspektiven. Die Vergleichsaufnahmen vor der Temperaturbehandlung zeigen deutlich den Hohlraum zwischen Monolith und PEEK-Schlauch.

PTFE-Schrumpfschlauch wurden liegend in einem Keramiktiegel (Abmessungen: 10,0 cm lang; 5,7 cm breit; 1,5 cm tief) behandelt, der mit Alufolie ausgelegt war. Die Alufolie war dabei lediglich zum Schutz des Keramiktiegels vorhanden, da flüssiges PEEK so stark an der Oberfläche des Tiegels haftet, dass es ohne Zerstörung des Tiegels nicht zu entfernen ist. Die Einhaltung der dargestellten Position der Probe ist dabei für eine homogene Ummantelung, wie sie in Abbildung 5.25 aus zwei Perspektiven gezeigt ist, entscheidend. Bei leichter Änderung der Position kann, wie in Anhang Abbildung 8.4 gezeigt, kein homogenes Ergebnis mehr erzielt werden. Viel größere Auswirkungen kann dagegen die Verwendung eines anderen Ofens haben (siehe Anhang Abbildung 8.5). Hier reicht bereits eine eingestellte Temperatur von 316 °C aus (im Vergleich zu den 362 °C in der optimierten Temperaturbehandlung bedeutet dies einen Unterschied von 46 °C!), um das PEEK so viskos werden zu lassen, dass es nach unten ausfließt und eine zu stark verformte

Ummantelung hinterlässt. Das bedeutet, dass es in diesem Ofen bei einer eingestellten Temperatur von 316 °C heißer wird, als in dem oben beschriebenen Muffelofen bei eingestellten 362 °C!

In der Summe führt das dazu, dass eine Reproduktion der gezeigten Ummantelung gleichbedeutend mit einer neuen Optimierung der Temperaturbehandlung ist, wenn nicht der gleiche oder sogar derselbe Ofen verwendet wird wie beschrieben. Dies wird auch deutlich, wenn die hier eingestellte Temperatur von 362 °C mit den 345 °C verglichen wird, die in der Literatur als optimale Temperatur für die Ummantelung genannt wird.<sup>47</sup>

Mit Blick auf die in Kapitel 5.1.1 gezeigten Temperaturprofile der Reaktionskammern für die Gelierung wäre es konsistent auch an dieser Stelle die Temperaturprofile der verwendeten Öfen zur Ummantelung zu zeigen. Jedoch war es mit dem vorhandenen Gerät (Graphtec midi LOGGER GL220) nicht möglich, die Temperatur im Bereich von 362 °C zu vermessen. Daher konnte die Temperaturhomogenität nur wie beschrieben, auf dem indirekten Weg, über das Ergebnis der Ummantelung beurteilt werden.

Im Anschluss an die Ummantelung mit der optimierten Temperaturbehandlung wurde untersucht, ob zwischen dem Monolithen und dem PEEK-Mantel tatsächlich keine Hohlräume vorliegen, wie dies bei der Betrachtung mit dem Auge vermutet wurde. Hierzu wurden Scheiben aus der hergestellten Säule geschnitten, um am REM eine vergrößerte Darstellung dieser Grenzfläche zu erhalten. Zwei so erhaltene Aufnahmen sind exemplarisch in Abbildung 5.26 zu sehen. Es sind keine Hohlräume erkennbar, die auf eine unvollständige Verbindung zwischen Monolith und PEEK-Mantel rückschließen lassen.

Mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie sollte festgestellt werden, ob das PEEK während der Ummantelung in die Makroporen eindringt, diese dadurch verstopft und für den Durchfluss unbrauchbar macht. Hierzu wurden Vergleichsmessungen zwischen einem Monolithen,

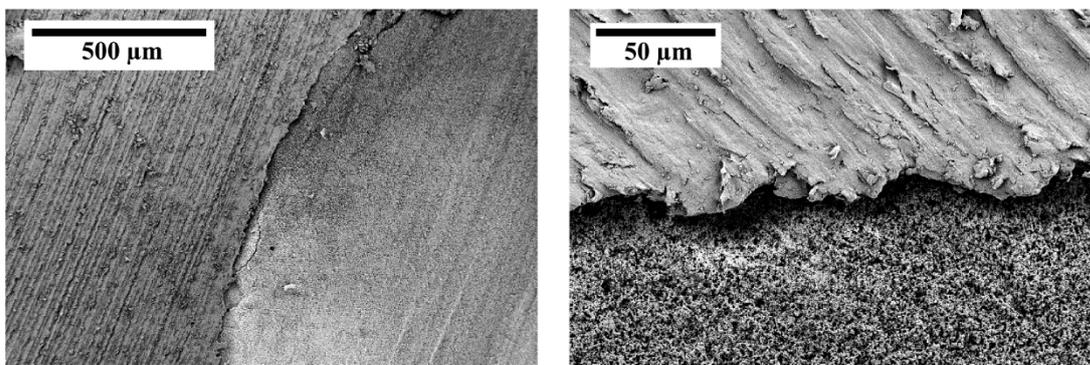


Abbildung 5.26: REM-Aufnahmen der Ummantelung mit optimierter Temperaturbehandlung. Es können keine Hohlräume zwischen Monolith und PEEK-Mantel beobachtet werden.

einem mit PEEK ummantelten Monolithen, einem leeren PEEK-Schlauch und einem Monolithen mit PEEK-Schlauch (nicht ummantelt) durchgeführt (Parameter der Synthese der Monolithen gemäß Probe TMOS-1,21-23,5 in Anhang Tabelle 8.1). Durch diesen Vergleich ist es außerdem möglich, festzustellen, ob zwischen dem Monolithen und dem PEEK-Mantel Hohlräume vorliegen, die am REM aufgrund der lokalen Untersuchung nicht erkannt wurden. Die bei den Messungen erhaltenen Porengrößenverteilungen und kumulativen Porenvolumina sind in Abbildung 5.27 A gezeigt. Zunächst ist ersichtlich, dass der PEEK-Schlauch an sich keine Porosität aufweist. Weiterhin kann die charakteristische bimodale Porenstruktur auch in der ummantelten Probe beobachtet werden. Es fällt jedoch auf, dass die Makroporengröße hier signifikant kleiner ausfällt als im reinen Monolithen. Die in Abbildung 5.27 B gezeigten Messungen dieser Proben bei unterschiedlichen Intrusionsgeschwindigkeiten (1,44 MPa/min (Standard) und 0,39 MPa/min) decken den Grund für diese Beobachtung auf. Die Intrusion ist bei der

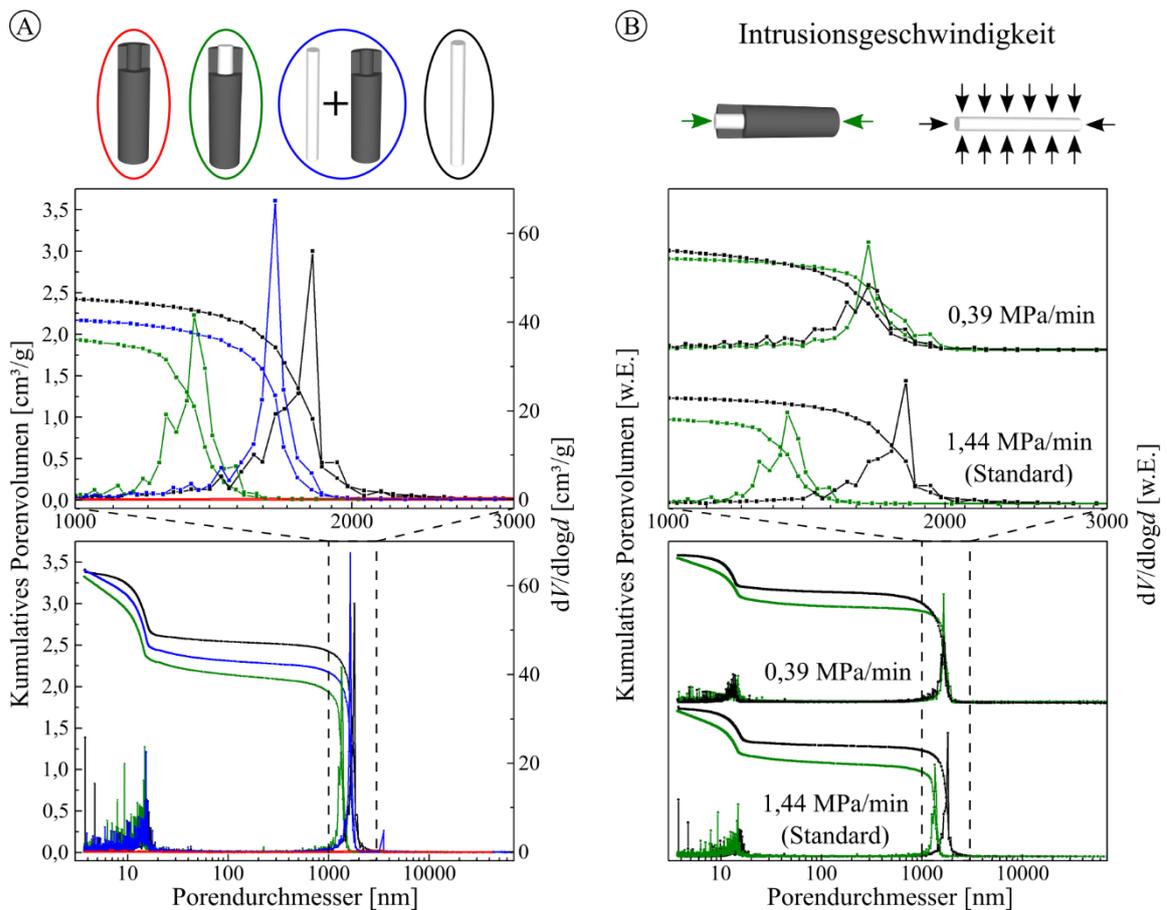


Abbildung 5.27: Mittels Quecksilberporosimetrie und der Washburn-Gleichung ermittelte Porengrößenverteilungen und kumulative Porenvolumina für: (A) einen PEEK-Schlauch (rot), einen ummantelten Monolithen (grün), einen PEEK-Schlauch mit separatem Monolithen (blau) und einen Monolithen (schwarz). (B) Die Messung bei geringerer Intrusionsgeschwindigkeit zeigt, dass die Makroporengröße nach der Ummantelung unverändert bleibt und die beobachtete Diskrepanz zwischen den Porengrößen bei der Standardmessung auf ein kinetisches Problem der Quecksilberintrusion zurückzuführen ist.

ummantelten Probe nur über die beiden Öffnungen möglich, wogegen beim Monolithen aus allen drei Raumrichtungen intrudiert werden kann. Ersteres führt bei einer zu hohen Intrusionsgeschwindigkeit dazu, dass die Größe der Makroporen unterschätzt wird, da das Quecksilber nicht genügend Zeit hat, um in die Probe einzudringen und daher der für die Intrusion notwendige Druck überschätzt wird. Für den reinen Monolithen stellt das aus genannten Gründen kein Problem dar. Die Messung bei reduzierter Intrusionsgeschwindigkeit belegt dies, da dem Quecksilber hier ausreichend Zeit bleibt, um aus nur zwei Öffnungen in den gesamten Monolithen einzudringen und dadurch kein Unterschied in der Makroporengröße zwischen den beiden Proben mehr zu sehen ist.

### 5.3.2. Funktionalisierung

Für die Funktionalisierung bietet sich bei Verwendung der beschriebenen Methode zur Ummantelung nur das postsynthetische grafting an, da organische Reste der hohen Temperatur bei der Ummantelung nicht standhalten und sich zersetzen würden.<sup>34</sup> Daher wurde das grafting wie in Kapitel 4.4 beschrieben im Durchfluss durchgeführt.

Zum Nachweis wurden zwei Säulen funktionalisiert (2,7  $\mu\text{m}$ -APTMS und 1,5  $\mu\text{m}$ -APTMS; die Angabe in  $\mu\text{m}$  beschreibt jeweils den Durchmesser der Makroporen (Parameter der Monolithsynthese in Anhang Tabelle 8.1)) und mit einer dritten, nicht funktionalisierten (1,5  $\mu\text{m}$ -pure) mittels Elementaranalyse verglichen. Hierzu wurden die Monolithen nach dem Waschen der Säulen mit einem Bohrer aus der Ummantelung entfernt. Zusätzlich wurde die longitudinale Homogenität der Funktionalisierung untersucht, indem monolithisches Material aus den Bereichen des Zuflusses, des Austritts und der Mitte der Säule entnommen wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass im Vergleich zur nicht funktionalisierten Säule ein deutlich höherer Anteil an Stickstoff in den funktionalisierten Säulen detektiert werden konnte, der auf eine erfolgreiche Funktionalisierung hinweist. Außerdem ist auch eine sehr homogene Verteilung von Stickstoff entlang der Säulenachse vom Zufluss bis zum Austritt zu beobachten.

Es fällt jedoch auch auf, dass sich die beiden funktionalisierten Säulen signifikant in ihrem Anteil an Stickstoff unterscheiden, was zunächst auf eine schlechte Reproduzierbarkeit hindeutet. Ebenfalls konnten Spuren von Stickstoff in der nicht funktionalisierten Säule gefunden werden, die auf eine Verunreinigung schließen lassen. Diese könnte beim Entfernen des Monolithen aus der Ummantelung ins Material gelangt sein, was wie oben

beschrieben mechanisch durchgeführt wurde und so nicht auszuschließen ist, dass Spuren des Bohrers oder der Ummantelung in den Monolithen eingebracht wurden.

Tabelle 5.5: Mittels Elementaranalyse bestimmter Anteil an Stickstoff in den untersuchten Bereichen der hergestellten Säulen und die durchschnittliche Oberflächenkonzentration.

Säule	Gew.-% N				Oberflächenkonzentration <sup>e</sup> [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ]
	Zufluss	Mitte	Austritt	$\emptyset$	
2,7 $\mu\text{m}$ -APTMS	0,90	0,84	0,99	0,91	2,0
1,5 $\mu\text{m}$ -APTMS	0,54	0,59	0,55	0,56	1,2
1,5 $\mu\text{m}$ -pure	0,17	0,08	0,14	0,13	(0,3)

Die berechneten Oberflächenkonzentrationen weisen unter Annahme der theoretisch vorhandenen Silanol-Gruppen auf reinem  $\text{SiO}_2$  ( $8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ )<sup>81</sup> mit 1,2 -  $2,0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  einen plausiblen Wert auf, sodass etwa jede vierte bis siebte Silanol-Gruppe funktionalisiert werden konnte.

Das erhaltene Material aus den drei Bereichen der ummantelten Monolithen (Zufluss, Mitte und Austritt) wurde mangels ausreichender Probensubstanz für die folgende STA vereinigt. Diese Daten sind mit parallel gemessener MS in Abbildung 5.28 zu sehen. Zunächst lässt sich bei der DTA (Abbildung 5.28 B) für die beiden funktionalisierten Proben ein Signal bei ca. 300 – 330 °C erkennen sowie für alle Proben ein Signal bei ca. 580 °C. Betrachtet man das parallel gemessene MS-Signal für ausgewählte  $m/z$ -Verhältnisse (Masse-zu-Ladung), so fällt im Bereich von 300 – 330 °C auf, dass bei den funktionalisierten Proben sowohl Kohlenwasserstoffverbindungen als auch Ammoniak zu verzeichnen sind. Für die nicht funktionalisierte Probe treten in diesem Temperaturbereich keinerlei Signale auf. Dies stützt die Ergebnisse der Elementaranalyse und deutet auf eine erfolgreiche Funktionalisierung mit APTMS hin.

Das zweite bereits genannte Signal bei ca. 580 °C ist auf Kohlenwasserstoffverbindungen zurückzuführen, die auf eine Verunreinigung aller Proben mit PEEK hindeuten. Der Grund für diese Annahme ist die Zersetzungstemperatur von PEEK, die bei 575 – 580 °C liegt<sup>124</sup> sowie der Tatsache, dass die Monolithen mit Hilfe eines Bohrers aus der Ummantelung entfernt wurden und somit nicht ausgeschlossen werden kann, dass auch Teile der Ummantelung selbst in die Probe gelangt sind.

<sup>e</sup> Berechnet unter Verwendung der BET-Oberfläche vor der Funktionalisierung und der Annahme, dass das APTMS-Molekül nur über eine Bindung an die  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche gebunden ist (es verbleiben zwei Methoxy-Gruppen).

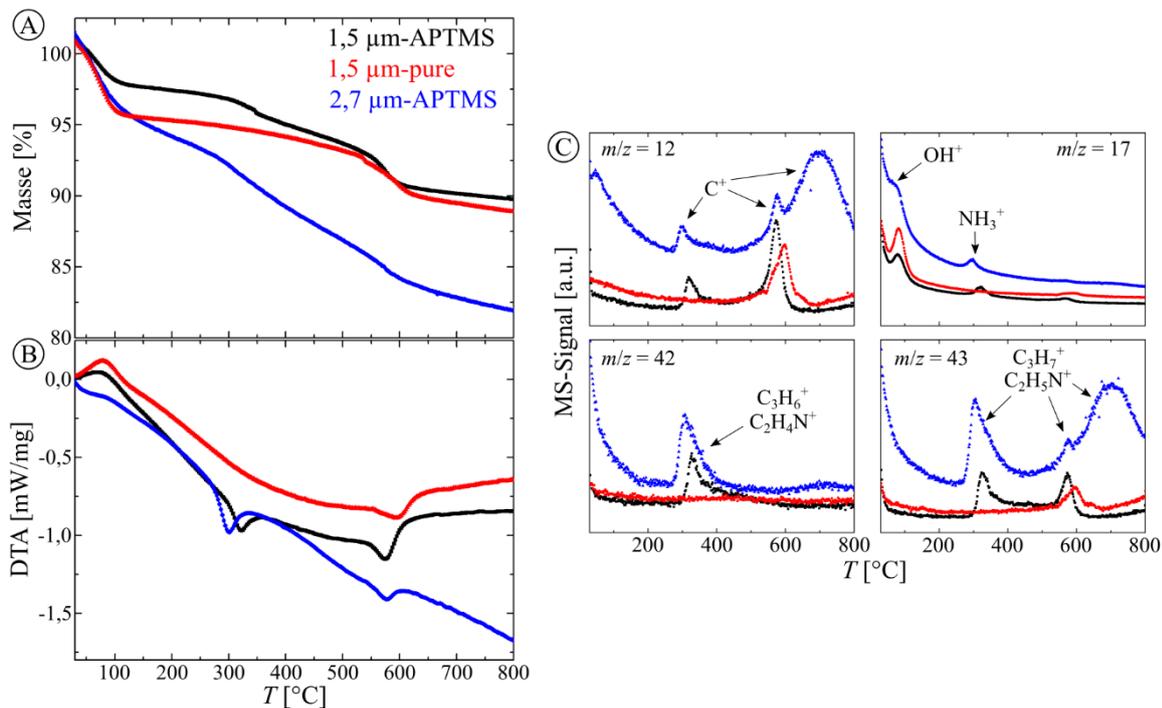


Abbildung 5.28: (A) Thermogravimetrie und (B) DTA-Messungen der beiden mit APTMS funktionalisierten Proben (1,5 μm-APTMS und 2,7 μm-APTMS), sowie der nicht funktionalisierten Probe (1,5 μm-pure). (C) MS-Signale ausgewählter  $m/z$ -Verhältnisse der drei untersuchten Proben.

Schließlich fallen in den MS-Signalen der Probe 2,7 μm-APTMS zusätzliche Signale von Kohlenwasserstoffverbindungen bei Temperaturen von 600 – 800 °C auf. Dies weist auf eine zusätzliche Verunreinigung dieser Probe hin, deren Ursprung an dieser Stelle nicht ermittelt werden kann. Jedoch ist zu beachten, dass diese Verunreinigung die Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse der Elementaranalyse der beiden funktionalisierten Proben sein kann und auf eine Überschätzung des Stickstoffgehalts von Probe 2,7 μm-APTMS hindeutet. Demnach liegt die tatsächliche Oberflächenkonzentration der Funktionalisierung eher bei 1,2 μmol/m<sup>2</sup> und relativiert die Aussage über die schlechte Reproduzierbarkeit.

### 5.3.3. Durchflusskatalyse

Die Knoevenagel-Reaktion<sup>97</sup> zwischen Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat wurde im nächsten Schritt auf den funktionalisierten Säulen getestet. Diese Reaktion ist in Abbildung 5.29 zu sehen und wurde nach dem Vorbild der Durchflusskatalyse von El Kadib *et al.* durchgeführt.<sup>21</sup> Hierzu wurden fünf weitere Säulen hergestellt, von denen vier wie beschrieben funktionalisiert wurden. Eine Übersicht der für die Durchflusskatalyse hergestellten Säulen ist in Tabelle 5.6 zu finden. Die Syntheseparameter der verwendeten Monolithen sind in Anhang Tabelle 8.1 aufgeführt.

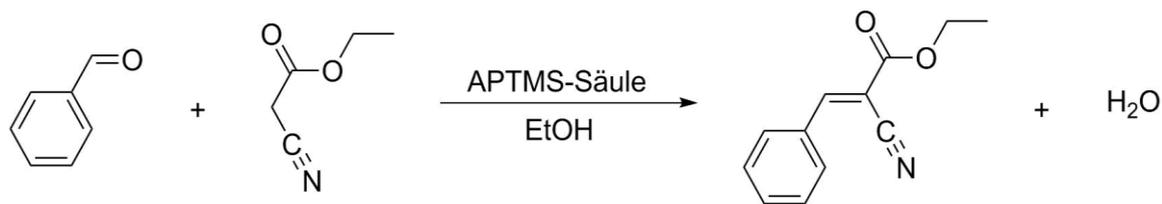


Abbildung 5.29: Knoevenagel-Reaktion zwischen Benzaldehyd und Ethylcyanoacetat.

Tabelle 5.6: Übersicht der hergestellten Säulen für den Einsatz in der Durchflusskatalyse.

Säule	Makroporendurchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	Säulenlänge [mm]
S1-1,5 $\mu\text{m}$ -APTMS	1,5	52
S2-1,4 $\mu\text{m}$ -APTMS	1,4	44
S3-5,5 $\mu\text{m}$ -APTMS	5,5	51
S4-5,5 $\mu\text{m}$ -APTMS	5,5	47
S5-5,6 $\mu\text{m}$ -pure	5,6	60

Für die Durchflusskatalyse wurde eine Lösung aus destilliertem Benzaldehyd (0,45 mol/l) und Ethylcyanoacetat (0,45 mol/l) in Ethanol hergestellt, die bei Raumtemperatur mit einer HPLC-Pumpe (L-6000 Pump, Hitachi, Japan) durch die hergestellten Säulen gepumpt wurde. Dabei wurde zunächst die Durchflussrate im Bereich von 0,015 – 1,00 mL/min variiert, um so den Einfluss der Kontaktzeit zwischen den Edukten und dem Katalysator auf den Umsatz zu testen. Vor der Probenentnahme wurde die Lösung der Edukte jeweils solange bei der angegebenen Durchflussrate durch die Säule gepumpt, dass das Säulenvolumen fünfmal ausgetauscht wurde und sich somit ein Reaktionsgleichgewicht einstellen konnte.

Die entnommene Probe wurde daraufhin zur Bestimmung des Umsatzes mittels GC untersucht. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 5.31 zu sehen. Es zeigt sich, dass alle funktionalisierten Säulen einen sehr ähnlichen Umsatz als Funktion der Durchflussrate aufweisen. Gleichzeitig ist ersichtlich, dass die nicht funktionalisierte Säule keinen Umsatz generiert. Dies stützt die Ergebnisse aus Elementaranalyse und DTA-MS und beweist, dass die Funktionalisierung erfolgreich war. Weiterhin spricht der sehr ähnliche Verlauf der vier funktionalisierten Säulen dafür, dass die Funktionalisierung reproduzierbar durchgeführt werden konnte bzw. eventuelle Unterschiede hier nicht relevant sind.

Die Variation in der Makroporengröße zeigt darüber hinaus, dass hierdurch keine Verbesserung des Umsatzes erzielt werden kann. Demnach sind für den einfacheren

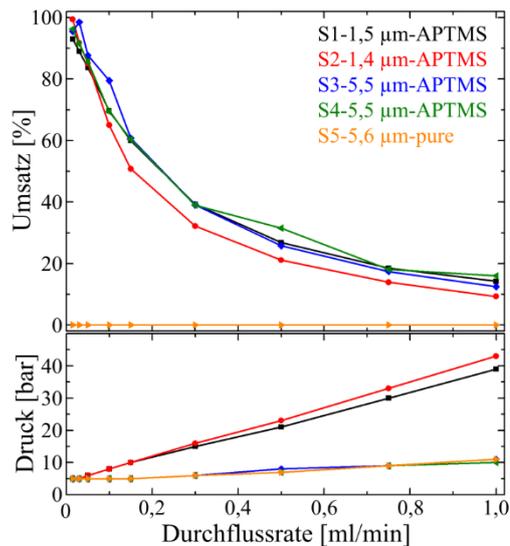


Abbildung 5.31: Mittels GC bestimmter Umsatz der Durchflusskatalyse für die hergestellten Säulen bei unterschiedlichen Durchflussraten und der parallel aufgezeichnete Rückdruck (Offset von 4 bar, siehe Fließtext).

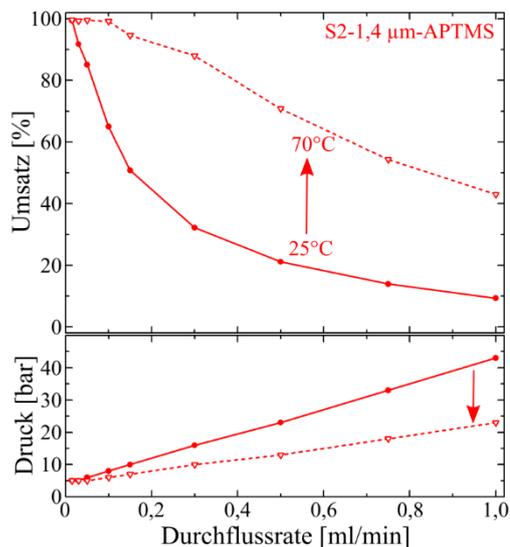


Abbildung 5.30: Mittels GC bestimmter Umsatz der Durchflusskatalyse für Säule S2-1,4 µm-APTMS bei unterschiedlichen Durchflussraten und Reaktionstemperaturen und der parallel aufgezeichnete Rückdruck (Offset von 4 bar, siehe Fließtext).

Betrieb Monolithen mit großen Makroporen zu bevorzugen, da so der notwendige Rückdruck minimiert wird (der angezeigte Rückdruck besitzt einen Offset von ca. 4 bar, der auf das Alter der verwendeten HPLC-Pumpe zurückzuführen ist, welche selbst bei keinem vorhandenen Fluss einen Rückdruck von 4 bar anzeigt).

Zur Erhöhung des Umsatzes bei hohen Durchflussraten wurde der Versuch mit Säule S2-1,4 µm-APTMS bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C wiederholt. Hierzu wurde die Säule während des Versuchs in einem Säulenofen platziert (Column Oven L-7300, Hitachi, Japan). Die so erhaltenen Ergebnisse (Abbildung 5.30) zeigen, dass der Umsatz deutlich

erhöht werden kann und ein nahezu vollständiger Umsatz bei Durchflussraten bis zu 0,1 mL/min (im Vergleich zu 0,015 mL/min bei 25 °C) erreicht werden kann. Gleichzeitig konnte der notwendige Rückdruck aufgrund der gesunkenen Viskosität etwa halbiert werden.

Abschließend wurde ein Langzeitversuch mit Säule S2-1,4 µm-APTMS durchgeführt, um die Stabilität des Katalysators bzw. eine mögliche Verstopfung der Säule bewerten zu können. Hierzu wurde die Durchflusskatalyse für 27 Stunden bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C und einer Durchflussrate von 0,05 mL/min durchgeführt. Die so erhaltenen Daten (Abbildung 5.32) weisen eine leichte Abnahme im Umsatz auf (von 92% auf 85%; Startwert vermutlich aufgrund der Vorversuche nicht mehr bei 100%). Außerdem ist eine leicht gelbliche Verfärbung des Monolithen nach dem Langzeittest zu beobachten. Gleichzeitig ist keine Erhöhung des Rückdrucks über den untersuchten Zeitraum auszumachen, der für eine Verstopfung der Makroporen sprechen würde. Mittels Stickstoff-Physisorption wurde gleiches auf Ebene der Mesoporen überprüft.

Hierzu ist in Abbildung 5.33 der Vergleich von drei identisch hergestellten und ummantelten Monolithen zu sehen, wobei einer ohne Funktionalisierung (1,4 µm-pure), der zweite nach der Funktionalisierung (1,4 µm-APTMS) und der letzte nach Funktionalisierung und Durchflusskatalyse (S2-1,4 µm-APTMS; Probe aus dem Langzeittest in Abbildung 5.32) vermessen wurden. Es kann nach keinem der Schritte eine signifikante Änderung der Porengröße festgestellt werden, die zum einen für die

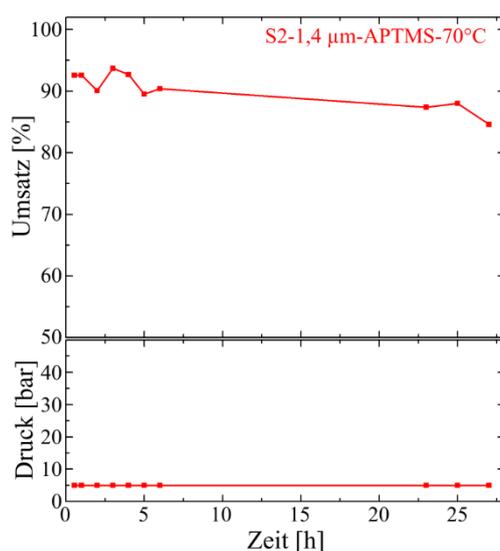


Abbildung 5.32: Mittels GC bestimmter Umsatz des Langzeittests der Durchflusskatalyse für Säule S2-1,4 µm-APTMS bei einer Durchflussrate von 0,05 mL/min und einer Reaktionstemperatur von 70 °C, sowie der parallel aufgezeichnete Rückdruck (Offset von 4 bar, siehe Fließtext).

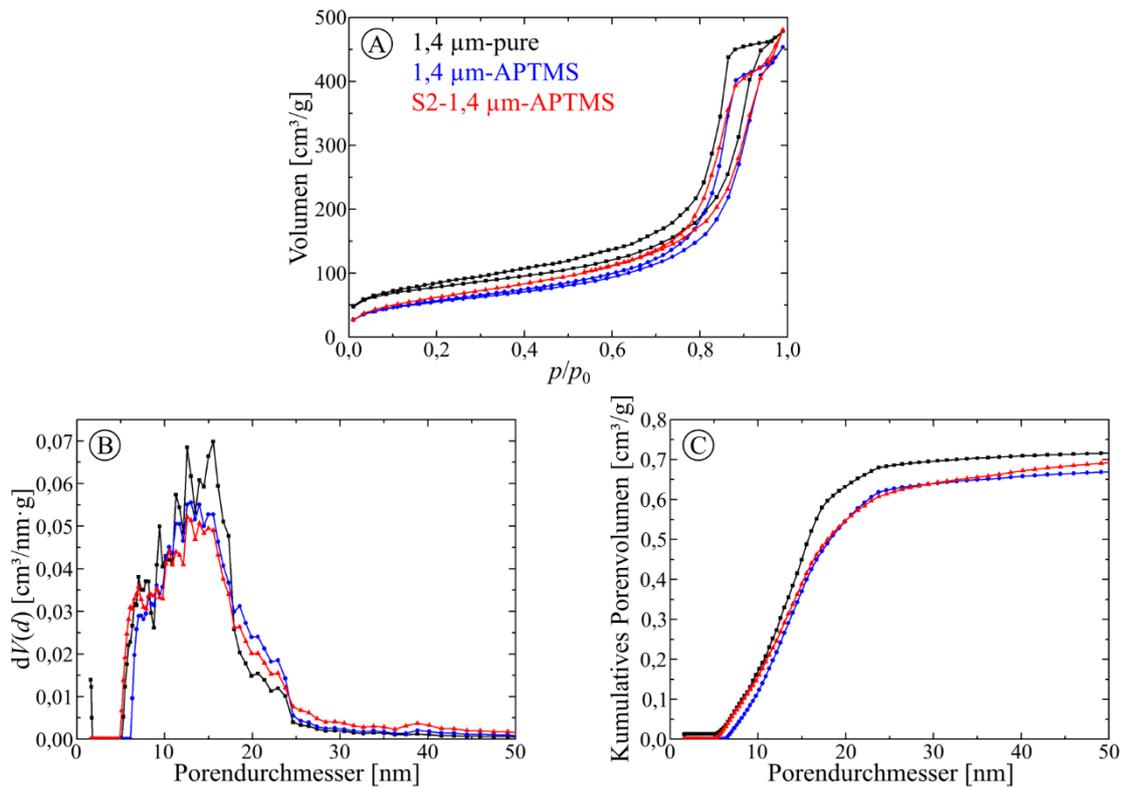


Abbildung 5.33: Vergleich von drei identisch hergestellten Monolithen, wobei der erste nur ummantelt wurde (1,4  $\mu\text{m}$ -pure), der zweite zusätzlich funktionalisiert (1,4  $\mu\text{m}$ -APTMS) und der dritte diverse Tests in der Durchflusskatalyse (s.o.) durchlaufen hat (S2-1,4  $\mu\text{m}$ -APTMS) (A) Stickstoff-Physisorptions-Isothermen sowie (B) aus dem Adsorptionsast der Isothermen berechnete Porengrößenverteilung unter Verwendung des NLDFT-Ansatzes für zylindrische Poren. (C) Kumulative Porenvolumina – Berechnung analog zur Porengrößenverteilung.

erfolgreiche Funktionalisierung und zum anderen für eine Ablagerung oder ein Auswaschen in den Mesoporen nach der Durchflusskatalyse sprechen würde. Es ist lediglich zu beobachten, dass das Porenvolumen durch die Funktionalisierung leicht abnimmt, sich dann aber während der Durchflusskatalyse nicht mehr verändert.

Da mittels Physisorption kein Hinweis auf die während des Langzeittests beobachtete Abnahme des Umsatzes gefunden werden konnte, wurde das monolithische Material aus dieser Säule (S2-1,4  $\mu\text{m}$ -APTMS) mittels DTA-MS vermessen und mit den oben gezeigten Daten verglichen (siehe Abbildung 5.34). Es zeigt sich sowohl in der DTA als auch in der gezeigten MS, dass das bei ca. 300 °C liegende Signale, welches der Funktionalisierung mit APTMS zugeschrieben wurde, in der Probe nach der Langzeitmessung weniger stark ausgeprägt ist. Dies spricht dafür, dass der Katalysator umgesetzt oder ausgewaschen wurde. Gleichzeitig fällt auf, dass bei etwa der gleichen Temperatur ein zusätzliches MS-Signal auftaucht welches für Phenyl-Derivate charakteristisch ist ( $m/z = 77$ ) und vermutlich auf Reste des als Edukt eingesetzten Benzaldehyd zurückzuführen ist.

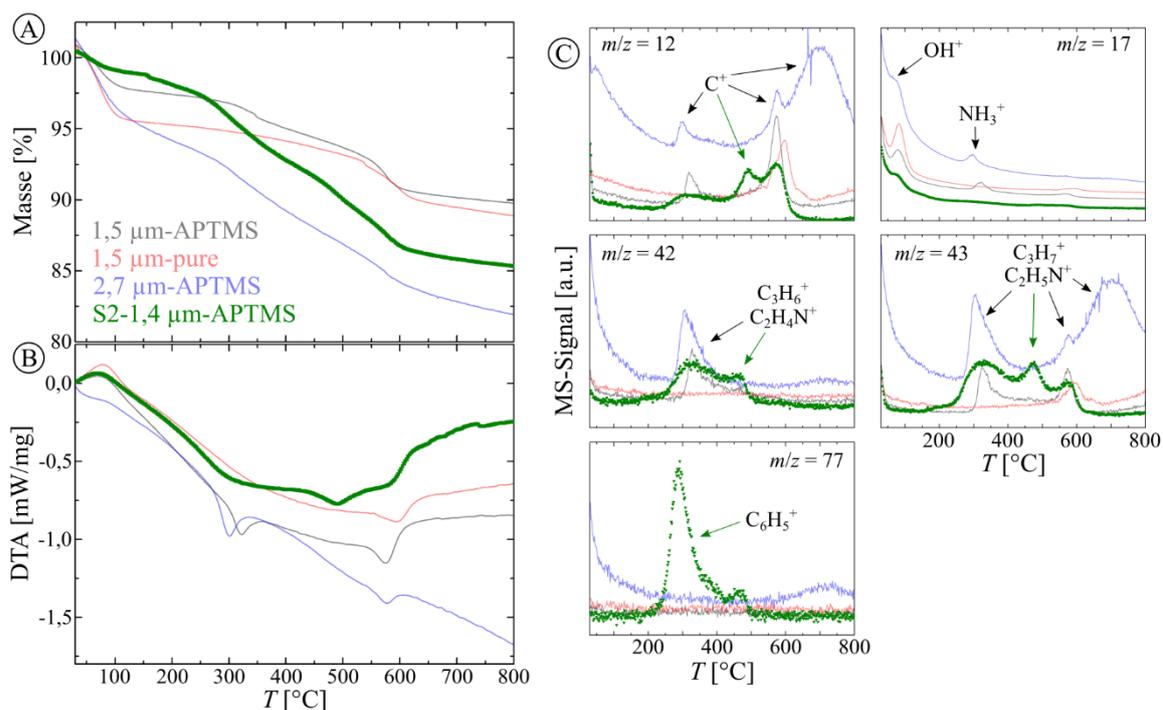


Abbildung 5.34: (A) Thermogravimetrie und (B) DTA-Messungen des monolithischen Materials aus Säule S2-1,4 μm-APTMS sowie die bereits in Abbildung 5.28 gezeigten Daten. (C) MS-Signale ausgewählter m/z-Verhältnisse für die beschriebenen Proben.

Ein weiterer Unterschied zu den Proben, die nicht in der Durchflusskatalyse getestet wurden, liegt bei einer Temperatur von ca. 500 °C. Hier sind Signale in der DTA sowie in einigen MS-Kanälen zu finden, die für eine zusätzliche Spezies sprechen. Um was es sich dabei handelt, kann anhand der vorliegenden Daten jedoch nicht geklärt werden. In Zusammenhang mit den Messungen mittels Physisorption sieht es jedoch danach aus, dass es hier weder zu einem Auswaschen noch zu einer Ablagerung kommt (keine Änderung im Mesoporenvolumen), sondern der Katalysator langsam abreagiert.

Für die Aufklärung des sinkenden Umsatzes wäre ein längerer Test hilfreich, um den Unterschied zur Vergleichsprobe zu vergrößern und so eventuell vorhandene Unterschiede in der Physisorption sichtbar zu machen. Außerdem könnte mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie geklärt werden, um was es sich bei der zusätzlich auftretenden Spezies im MS handelt.

Abgesehen davon sollte einer der nächsten Schritte dieser Studie eine Variation der Mesoporengröße beinhalten. Hierbei kommt es auf das Verhältnis zwischen der Mesoporengröße und der Größe der eingesetzten Edukte an, um das Optimum der beiden Effekte der Diffusion und der Reaktivität einstellen zu können. Zum einen erhöht sich die Diffusion mit der Mesoporengröße, zum anderen ist für eine hohe Reaktivität eine große Oberfläche notwendig, die mit kleineren Poren einhergeht. Unter Berücksichtigung dieser

beiden Effekte zeigt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit für Poren am höchsten ist, die etwa 5 – 7mal größer sind als das Edukt.<sup>24</sup> Daher sollte es möglich sein, den Umsatz auch bei hohen Flussraten noch zu verbessern.

Zusammenfassend lässt sich an dieser Stelle sagen, dass sowohl die Ummantelung als auch die Funktionalisierung erfolgreich durchgeführt und nachgewiesen werden konnten. Die Ummantelung weist dabei eine sehr zufriedenstellende Druckstabilität auf, die sich in den ca. 40 bar widerspiegeln, mit denen die Säulen bisher maximal betrieben wurden. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Größe der Makroporen in der Durchflusskatalyse keinen entscheidenden Einfluss auf den Umsatz hat, sich jedoch sehr positiv auf den notwendigen Rückdruck auswirken kann. Schließlich war es durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur möglich, den Umsatz deutlich zu steigern, sowie eine leichte Abnahme des Umsatzes im Langzeittest nachzuweisen, deren Ursprung jedoch noch nicht aufgeklärt werden konnte.

#### 5.4. Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften von monolithischem SiO<sub>2</sub> spielen für den Einsatz in Durchflussanwendungen eine wichtige Rolle. Durch eine hohe mechanische Stabilität ist das Material einfach zu handhaben und kann hohem Druck standhalten. Bei der direkten Synthese in Kapillaren kann jedoch eine gewisse Flexibilität aufgrund des einsetzenden Schrumpfens und den sich so bildenden Verspannungen von Vorteil sein, da so Rissbildung vermieden werden kann. Neben der in Kapitel 5.2 beschriebenen Verkleinerung des Kapillarinneendurchmessers sollte sich daher auch das Einbringen von organischen Resten in das SiO<sub>2</sub>-Gerüst dazu eignen, die Reproduzierbarkeit in der Herstellung von Kapillarsäulen zu erhöhen. In der Literatur wurden bei Verwendung von MTMS und TMOS als Vorläuferverbindungen bereits erste Hinweise darauf publiziert.<sup>42,50</sup> Jedoch ist ein direkter Vergleich in der Reproduzierbarkeit von Kapillarsäulen zwischen reinem SiO<sub>2</sub> und einem Hybrid-Material kaum möglich, da sich neben der chemischen Zusammensetzung des Produkts auch viele weitere Parameter in der Synthese selbst ändern (Gelierungstemperatur, Polymerkonzentration, Harnstoffkonzentration, hydrothermale Behandlung), deren individueller Einfluss auf das Ergebnis nicht zu untersuchen ist.

Als alternativen Ansatzpunkt können die mechanischen Eigenschaften quantifiziert und zwischen reinem SiO<sub>2</sub> und einem Hybrid-Material verglichen werden. Diese Untersuchung ist bei monolithischem SiO<sub>2</sub> aufgrund der bimodalen Porosität jedoch nicht trivial. Die

beiden strukturellen Ebenen – der makroporöse Monolith und das an sich mesoporöse Skelett– tragen unterschiedliche Beiträge zur mechanischen Stabilität bei und beeinflussen daher das Verhalten des Monolithen in der Kapillare auf verschiedene Weise.<sup>125–127</sup> Eine Betrachtung der einzelnen Beiträge trägt damit zum Verständnis bei und wird in diesem Kapitel angestrebt.

Neben der chemischen Zusammensetzung der Probe spielt auch der strukturelle Aufbau des Porensystems eine Rolle für die mechanische Stabilität.<sup>128</sup> Daher wurde zusätzlich zur Funktionalisierung auch die morphologische Struktur variiert, um über beide Einflussfaktoren eine Aussage treffen zu können.

Zur Messung der mechanischen Stabilität der hergestellten Proben auf den beiden Längenskalen (Makro und Meso) bieten sich nur wenige Methoden an. Zum einen kann das mesoporöse Skelett indirekt über die adsorptionsinduzierte Deformation verformt werden. Dieses Phänomen, das insbesondere bei porösen Festkörpern (aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche) auftritt, wurde bereits Anfang des 20. Jahrhunderts beobachtet.<sup>129,130</sup> Dabei kommt es durch die adsorbierten Moleküle zu einer Änderung der Grenzflächenenergie, die für Verspannungen im Festkörper sorgt und so in einer Deformation resultiert. Die so hervorgerufene Volumen- bzw. Längenänderung, die meist in einer Größenordnung von nur 0,1 % liegt, kann dann mit unterschiedlichen Methoden, wie der optischen Extensometrie,<sup>130</sup> der Dilatometrie,<sup>131</sup> optischen<sup>132</sup> und Elektronenmikroskopie,<sup>133</sup> der Ellipsometrie<sup>134</sup> und Streuexperimenten<sup>135,136</sup> gemessen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde hierzu die Stickstoff-Physisorption mit *in-situ* Dilatometrie verwendet. Die Messungen wurden am Zentrum für Angewandte Energieforschung Bayern in der Forschungsgruppe von Dr. Gudrun Reichenauer durchgeführt.

Zum anderen bietet sich die Quecksilberporosimetrie an, um die Verformung des mesoporösen Skeletts bei mechanischer Beanspruchung zu untersuchen. Das zugrunde liegende Prinzip wird deutlich, wenn man sich den Verlauf einer Standardmessung mit dieser Technik vor Augen führt: Die evakuierte Probe ist zunächst von Quecksilber umgeben, woraufhin der äußere Druck allmählich erhöht wird. Bei relativ geringen Drücken wird Quecksilber in die Makroporen gepresst, deren Größe und Volumen über die Washburn-Gleichung aus dem angelegten Druck bzw. dem intrudierten Volumen berechnet werden kann. Daraufhin wird der Druck weiter erhöht, reicht jedoch noch nicht aus, damit das Quecksilber in Mesoporen eindringen kann. In diesem Bereich, zwischen der Füllung von Makro- und Mesoporen, in dem die Druckänderung ca. 2000 bar beträgt ohne dass Poren

gefüllt werden, wird das mesoporöse Skelett durch den äußeren Druck komprimiert. Was also letztlich in diesem Messbereich aufgezeichnet wird, ist die Volumenänderung der Probe in Abhängigkeit des äußeren Drucks. Das ermöglicht Rückschlüsse auf die mechanischen Eigenschaften des mesoporösen Skeletts.

Die Voraussetzung, dass in diesem Druckbereich keine weiteren Poren gefüllt werden ist essentiell, da ansonsten die gemessene Volumenänderung nicht nur aus der Volumenänderung der Probe resultiert, sondern zusätzlich einen Beitrag von sich füllenden Poren beinhalten würde. In der verwendeten Auftragung zur Ermittlung des Kompressionsmoduls aus den Messungen mittels Quecksilberporosimetrie (siehe Kapitel 5.4.2) würden weitere Poren jedoch auffallen und können daher nahezu ausgeschlossen werden.

Diese Technik kann grundsätzlich auch auf die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der makroporösen Struktur angewendet werden, d.h. auf den Druckbereich der Messung, in dem die Makroporen noch nicht gefüllt sind. Da dieser Druckbereich jedoch deutlich kleiner ist (nur einige wenige bar) als der eben beschriebene, ist diese Auswertung stärker fehlerbehaftet.

Als alternative Methode bieten sich hierfür Ultraschallmessungen an, welche die Schallgeschwindigkeit im Monolithen bestimmen, mit der bei Kenntnis von Querkontraktionszahl  $\mu$  (Poissonkonstante) und Dichte  $\rho$  das Elastizitätsmodul  $E$  berechnet werden kann und daraus das Kompressionsmodul  $K$ , welches zum Vergleich zwischen den Methoden herangezogen wird.<sup>137</sup>

#### 5.4.1. Morphologie

Wie bereits angesprochen, wurde neben der Variation der chemischen Zusammensetzung der Monolithen durch Einbringen einer Phenyl-Funktionalisierung mit unterschiedlicher Konzentration, auch der strukturelle Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Hintergrund hiervon ist die steigende Stabilität unter basischen Bedingungen bei Erhöhung des organischen Anteils der Monolithen, die dazu führt, dass kleinere Mesoporen bei identischer hydrothormaler Behandlung beobachtet werden.<sup>34</sup> In der hier hergestellten Messreihe mit steigendem organischen Anteil wird daher genau dieses Verhalten vermutet, was dazu führt, dass zwei Parameter gleichzeitig variiert werden – die chemische Zusammensetzung und die Größe der Mesoporen. So überlagern sich deren Effekte auf die mechanische Stabilität und sind nicht sauber voneinander zu trennen. Aus diesem Grund wurde neben einer Messreihe mit Variation der chemischen Zusammen-

setzung (0 – 10 vol% PTMS als Vorläuferverbindung) eine zusätzliche Probe hergestellt, die sich von der reinen SiO<sub>2</sub>-Probe nur in der Größe der Mesoporen unterscheidet. Dabei wurde darauf geachtet, dass der Unterschied in den Mesoporen zwischen diesen beiden Proben die gleiche Größenordnung hat wie der maximale Unterschied in erstgenannter Messreihe. Dies ermöglicht zunächst eine gezielte Betrachtung des Einflusses der Mesoporengröße auf die mechanischen Eigenschaften und daher auch eine Einschätzung der sich überlagernden Effekte von chemischer Zusammensetzung und Mesoporosität in der übrigen Messreihe.

Die makroporöse Morphologie wurde durch Anpassung der Menge an PEG (10 k) bzw. der Gelierungstemperatur zwischen allen untersuchten Proben abgestimmt. Die Größe der Mesoporen wurde dagegen durch Veränderung des Temperaturprogramms während der hydrothermalen Behandlung angepasst (Temperatur ( $T_{HT}$ ) und Zeit ( $t_{HT}$ )). Die genauen Parameter der in Kapitel 4.1 (reine SiO<sub>2</sub>-Monolithe) und 4.5 (TMOS-PTMS-Hybrid) beschriebenen Synthesen sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst.

Tabelle 5.7: Für die Präparation verwendete Syntheseparameter zur Untersuchung des Einflusses der chemischen Zusammensetzung und von strukturellen Parametern auf die mechanischen Eigenschaften.

Rein TMOS-basiert		PEG (10 k) [g]	$T_{Gel}$ [°C]	$T_{HT}$ [°C]	$t_{HT}$ [h]
TMOS-80		1,210	23,7	80 <sup>I</sup>	20 <sup>I</sup>
TMOS-95		1,220	23,5	95 <sup>II</sup>	27 <sup>II</sup>
TMOS-PTMS-Hybrid	$V_{TMOS}/V_{PTMS}$	PEG (10 k) [g]	$T_{Gel}$ [°C]	$T_{HT}$ [°C]	$t_{HT}$ [h]
TP(3,3)	96,6/3,3	1,460	20,0	95 <sup>II</sup>	27 <sup>II</sup>
TP(6,6)	93,3/6,6	1,650			
TP(10)	90,0/10,0	1,890			

<sup>I</sup> 10 h Heizrampe von Raumtemperatur auf 80 °C mit anschließender Haltezeit von 10 h bei 80 °C.

<sup>II</sup> 12 h Heizrampe von Raumtemperatur auf 95 °C mit anschließender Haltezeit von 15 h bei 95 °C.

Die aus der Quecksilberporosimetrie bestimmten Porengrößenverteilungen sind in Abbildung 5.35 für alle untersuchten Proben dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Größe der Makroporen zwischen allen untersuchten Proben gut übereinstimmt (TMOS-80: 1,3 µm; TMOS-95: 1,2 µm; TP(3,3): 1,4 µm; TP(6,6): 1,4 µm; TP(10): 1,3 µm), sodass ein möglicher Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften minimiert wurde.

Zusätzlich ist in Abbildung 5.35 A der Unterschied in der Mesoporengröße zwischen den beiden reinen SiO<sub>2</sub>-Proben (TMOS-80: 7 nm; TMOS-95: 14 nm) zu sehen, der es

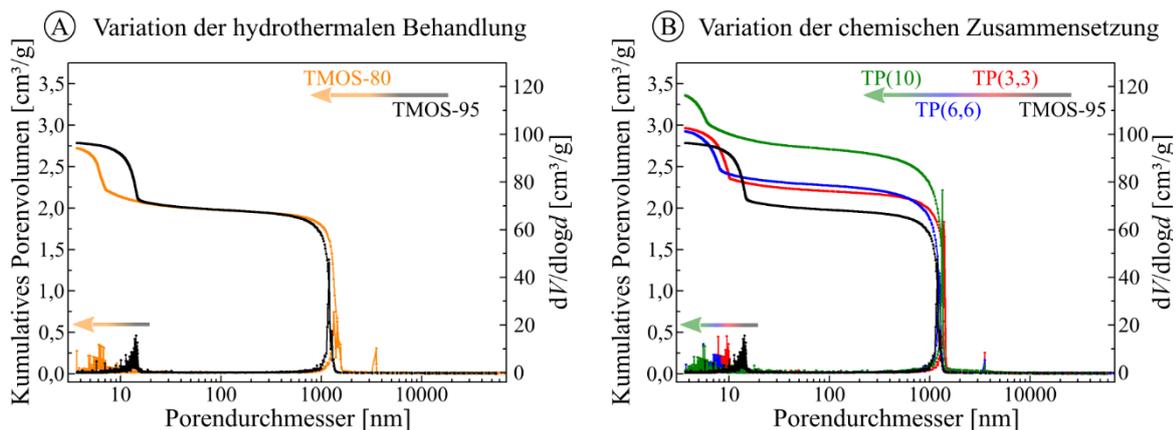


Abbildung 5.35: Mittels Quecksilberporosimetrie und der Washburn-Gleichung ermittelte Porengrößenverteilungen und kumulative Porenvolumina der beiden Messreihen. (A) Variation der hydrothermalen Behandlung. (B) Variation der chemischen Zusammensetzung beginnend mit reinem  $\text{SiO}_2$  bis hin zu einem 10%igen Austausch von TMOS durch PTMS in der Synthese. Die eingezeichneten Pfeile stellen die Abnahme der Mesoporengröße bei mildereren hydrothermalen Bedingungen (in (A)) bzw. bei Erhöhung des organischen Anteils (in (B)) dar.

ermöglicht, den Effekt der Mesoporengröße auf die mechanischen Eigenschaften individuell zu betrachten, da diese Proben ansonsten sehr ähnlich sind. Abbildung 5.35 B lässt die deutliche Tendenz erkennen, dass die Mesoporen mit steigendem Anteil von PTMS kleiner werden (TMOS-95: 14 nm; TP(3,3): 10 nm; TP(6,6): 8 nm; TP(10): 6 nm). Wie bereits erwähnt ist dieser Effekt in dieser Messreihe auf die steigende Stabilität des  $\text{SiO}_2$ -Gerüsts bei Zunahme des organischen Anteils unter basischen Bedingungen zurückzuführen, was bei identischer hydrothormaler Behandlung in kleineren Mesoporen resultiert.

In Abbildung 5.36 sind REM-Aufnahmen von allen in diesem Kapitel untersuchten Proben zu sehen. Diese Aufnahmen bestätigen die Messungen der Quecksilberporosimetrie in Hinblick auf eine sehr ähnliche Größe der Makroporen in allen Proben. Außerdem kann mit Hilfe der REM-Aufnahmen auch eine Aussage über die Rauigkeit der makroporösen Struktur getroffen werden. Hier zeigt sich besonders bei Probe TP(10) eine rauere Oberfläche mit deutlich kleineren Strukturelementen als in den übrigen Proben. Ein ähnliches Phänomen wurde bereits in Kapitel 5.1.2 beobachtet, wo die Selbstähnlichkeit der Struktur mit kleiner werdenden Makroporen nachlässt und zu einer raueren Oberfläche und geringeren Homogenität führt. Der dahintersteckende Mechanismus ist jedoch nicht bekannt und lässt daher auch in diesem Fall nur Mutmaßungen zu.<sup>25,34,43,99</sup> So könnte ein geringer Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Vorläuferverbindungen vorliegen, sodass die langsamer kondensierende Komponente sich auf das Skelett der schneller kondensierenden absetzt und sich so eine rauere Struktur bildet. Dies würde

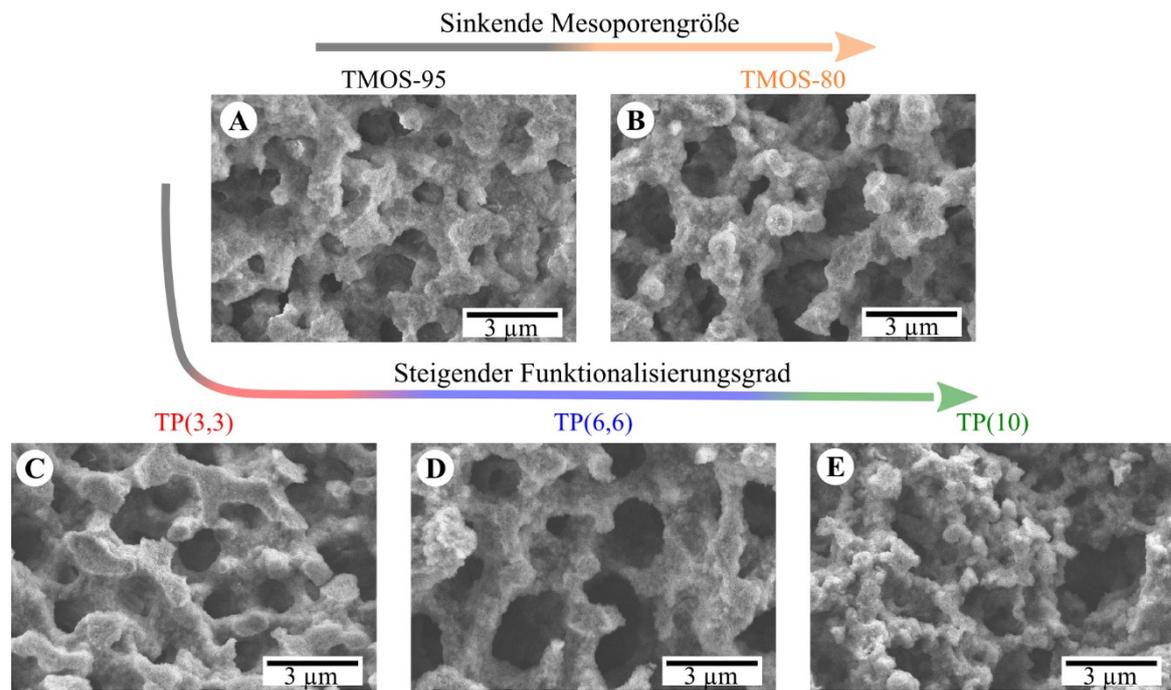


Abbildung 5.36: REM-Aufnahmen der beiden Messreihen. Zu sehen ist eine sehr ähnliche Größe der Makroporen für alle Proben, die die Ergebnisse aus der Quecksilberporosimetrie aus Abbildung 5.35 widerspiegelt. Weiterhin fällt die erhöhte Rauigkeit der Struktur bei Probe TP(10) auf.

jedoch auch bedeuten, dass keine homogene Verteilung der funktionellen Gruppen im Material zu erwarten ist.

Unabhängig vom Grund der raueren Struktur bei höherem Anteil von PTMS in der Reaktionslösung ist auch ein Einfluss dieser Strukturänderung auf die mechanischen Eigenschaften auf Ebene des makroporösen Monolithen möglich und sollte sich in den entsprechenden Messungen der Quecksilberporosimetrie bzw. mittels Ultraschall widerspiegeln.

Zur Charakterisierung der mesoporösen Struktur sind in Abbildung 5.37 A und B die aufgenommenen Isothermen aus der Stickstoff-Physisorption zu sehen. Die Verschiebung der Porengrößenverteilung (differentielle und kumulative Auftragung) in Abbildung 5.37 C und E belegt die kleineren Mesoporen in Probe TMOS-80 (mittlere Mesoporengröße: 8,8 nm) im Vergleich zu Probe TMOS-95 (13,7 nm), welche bereits in der Quecksilberporosimetrie beobachtet wurden. Ähnlich verhält sich die Tendenz in Abbildung 5.37 D und F, wobei die Mesoporengröße hier mit steigendem Anteil von PTMS zu kleineren Werten verschoben ist (TMOS-95: 13,7 nm; TP(3,3): 10,4 nm; TP(6,6): 9,3 nm; TP(10): 8,7 nm), was ebenfalls mit den Ergebnisse aus der Quecksilberporosimetrie übereinstimmt und an der steigenden Stabilität des SiO<sub>2</sub>-Gerüsts unter basischen Bedingungen liegt.

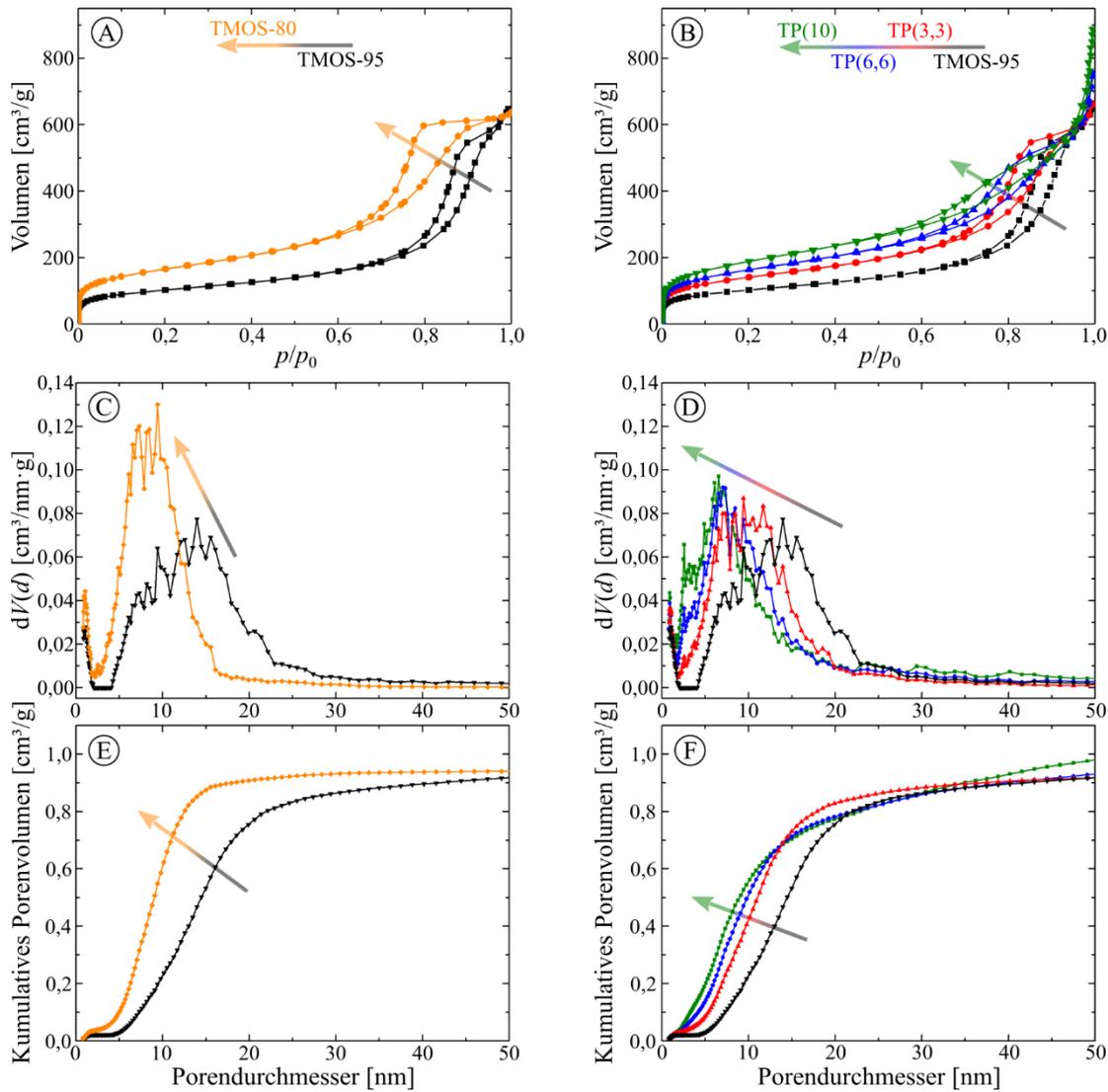


Abbildung 5.37: (A) und (B): Stickstoff-Physisorption-Isothermen der beiden Messreihen. (C) und (D): Aus den Adsorptionsästen berechnete Porengrößenverteilungen unter Verwendung des NLDFT-Ansatzes für zylindrische Poren. (E) und (F): Kumulative Porenvolumina – Berechnung analog zur Porengrößenverteilung.

#### 5.4.2. Mechanische Eigenschaften des makroporösen Monolithen

Zur Bestimmung des Kompressionsmoduls  $K$  auf der strukturellen Ebene des makroporösen Monolithen wurde dieses zunächst aus Messungen der Quecksilberporosimetrie berechnet. Dazu ist in Gleichung (5.2) die Definition des Kompressionsmoduls zu sehen.<sup>138</sup>

$$K = -V \frac{dp}{dV} \quad (5.2)$$

Nach Umstellung und Integration ergibt sich daraus

$$p = K \cdot \left(-\ln \frac{V}{V_0}\right) \quad (5.3)$$

Dabei beschreibt  $V$  das Volumen der Probe während der Messung, das aus der Differenz des Probenvolumens zu Beginn der Messung  $V_0$  und dem in die Messzelle intrudierten

Quecksilber bestimmt wird. Dies gilt für den betrachteten Messbereich, in dem die Quecksilberintrusion nur auf die Kompression der Probe, aber nicht durch das Füllen von Poren bedingt ist. Wird in diesem Bereich eine Auftragung des Drucks  $p$  gegen  $-\ln(V/V_0)$  gewählt, so ergibt sich eine Gerade, deren Steigung dem Kompressionsmodul  $K_{\text{makro,Hg}}$  entspricht.<sup>138–140</sup>

Diese Auftragung ist für die untersuchten Proben in Abbildung 5.38 gezeigt. Das Ausgangsvolumen  $V_0$  wurde mittels Quecksilberporosimetrie bestimmt. Die Untergrenze des verwendeten Druckbereichs wurde auf etwa 0,4 MPa gesetzt, da hier der Wechsel zwischen den beiden für die Messung verwendeten Porosimetern stattfindet und es daher zu Messartefakten bei der Kombination der beiden Messungen kommt, die sich teilweise in Abbildung 5.38 am unteren Rand abzeichnen und daher das Ergebnis verfälschen würden. Als obere Grenze für die lineare Regression dient jeweils der Druck, bei dem die Befüllung der Makroporen beginnt, welcher durch eine starke Änderung des intrudierten Volumens gekennzeichnet ist.

Aus den ermittelten Kompressionsmodulen können zwei Tendenzen herausgelesen werden. Zum einen ergibt sich bei größeren Mesoporen (Vergleich der Proben TMOS-80 und TMOS-95) ein höheres Kompressionsmodul. Zum anderen sinkt das Kompressions-

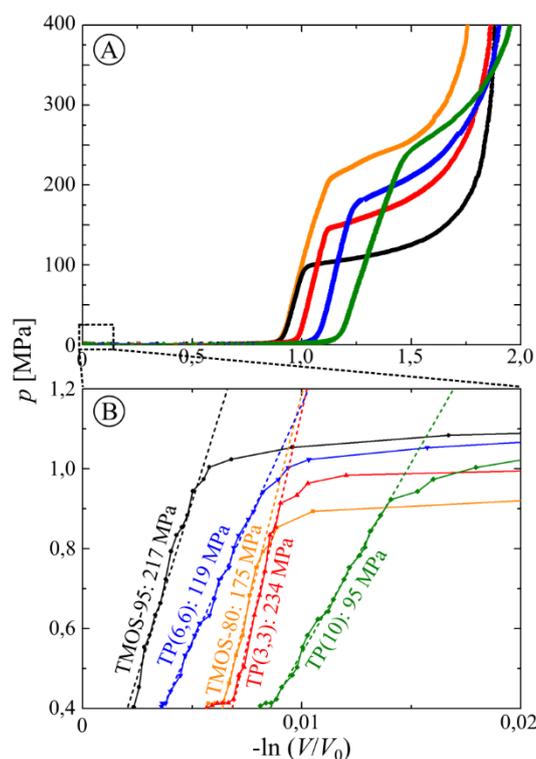


Abbildung 5.38: Auftragung von  $p$  gegen  $-\ln(V/V_0)$  der Quecksilberintrusionsmessung zur Bestimmung des Kompressionsmoduls  $K_{\text{makro,Hg}}$  auf Ebene des makroporösen Monolithen. (A) Aufgezeichnete Daten. (B) Relevanter Messbereich vor Befüllung der Makroporen.

modul mit steigendem Anteil an PTMS. Bevor diese Werte jedoch diskutiert werden, soll zunächst die Validität durch die Bestimmung des Kompressionsmoduls mittels Messungen der Schallgeschwindigkeit überprüft werden.

Dazu wurde eine Ultraschallmessung zur Bestimmung der longitudinalen Schallgeschwindigkeit  $v_L$  in den einzelnen Proben eingesetzt. Bei zusätzlicher Kenntnis der Dichte  $\rho$  des makroporösen Monolithen<sup>f</sup> und der Querkontraktionszahl  $\mu$  ( $= 0,20^g$ )<sup>141,142</sup> lässt sich das Kompressionsmodul  $K_{\text{makro},v}$  der Proben auf dieser strukturellen Ebene berechnen:<sup>137</sup>

$$K_{\text{makro},v} = v_L^2 \cdot \rho \cdot \frac{(1 + \mu)}{3 \cdot (1 - \mu)} \quad (5.4)$$

Die so gemessenen und berechneten Werte sind zusätzlich zu den Daten aus der Quecksilberporosimetrie in Tabelle 5.8 zusammengefasst. Die Tendenz des sinkenden Kompressionsmoduls mit steigendem Anteil an PTMS kann durch die Bestimmung über die Schallgeschwindigkeit bestätigt werden. Eine Aussage über eine dominierende Abhängigkeit des Kompressionsmoduls von der Mesoporengröße lässt sich zumindest in dieser strukturellen Ebene nicht machen, da sich die Ergebnisse der beiden Methoden neben den absoluten Werten auch in ihren Tendenzen widersprechen.

Tabelle 5.8: Gemessene Schallgeschwindigkeit  $v_L$  und Dichte  $\rho$  des makroporösen Monolithen und daraus berechnete Kompressionsmodule  $K_{\text{makro},v}$ , sowie mittels Quecksilberporosimetrie bestimmte Kompressionsmodule  $K_{\text{makro},\text{Hg}}$ .

Probe	$v_L$ [m/s]	$\rho$ [cm <sup>3</sup> /g]	$K_{\text{makro},v}$ [MPa]	$K_{\text{makro},\text{Hg}}$ [MPa]
TMOS-80	1115	0,3042	189	175
TMOS-95	802	0,3048	98	217
TP(3,3)	887	0,2852	112	234
TP(6,6)	772	0,2909	87	119
TP(10)	662	0,2556	56	95

Für die Differenz der ermittelten Werte mit den beiden Methoden gibt es mehrere Gründe. Zunächst sind beide Methoden fehlerbehaftet. Insbesondere die Bestimmung aus der Quecksilberporosimetrie umfasst nur einen geringen Druckbereich und wird daher von

<sup>f</sup> Hierbei handelt es sich um die Rohdichte der Monolithen, die aus der Messung mittels Quecksilberporosimetrie bestimmt wurde (Verhältnis von eingewogener Masse zu bestimmtem Volumen vor der Intrusion).

<sup>g</sup> Der Wert liegt für poröses SiO<sub>2</sub> bei etwa 0,20 und schwankt in Abhängigkeit von Struktur und Porosität leicht.<sup>141,142</sup>

einzelnen Zwischenräumen in der Probe beeinflusst, die in diesem Druckbereich gefüllt werden. Dabei handelt es sich nicht zwangsläufig um Poren, die bei der Synthese des Materials entstanden sind, sondern ebenso sind Risse im Monolithen oder Hohlräume zwischen einzelnen Monolithen denkbar (da für die Messung jeweils 2-3 Bruchstücke der Monolithen verwendet wurden). Außerdem wurde bei der Berechnung des Kompressionsmoduls aus der Schallgeschwindigkeit ein Literaturwert für die Querkontraktionszahl von allen Proben herangezogen, der jedoch in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung und porösen Struktur schwanken kann.

Darüber hinaus spielen neben den betrachteten (Anteil an PTMS, einheitliche Makroporengröße, Unterschied in Mesoporengröße) auch weitere Parameter eine wichtige Rolle (Porosität, Mikroporen, Homogenität, Rauigkeit der Struktur), die aufgrund der komplexen Abhängigkeiten in der Synthese nicht alle konstant gehalten werden können. Beispielsweise wurde in Kapitel 5.4.1 in REM-Aufnahmen (Abbildung 5.36) gezeigt, dass eine unterschiedliche Rauigkeit der makroporösen Struktur vorliegt. Deren Einfluss auf das Kompressionsmodul ist in Abbildung 5.39 beispielhaft veranschaulicht. Eine geringe Rauigkeit trägt demnach zu einem höheren Kompressionsmodul bei und kann für die einzelnen Proben nicht ohne weiteres quantifiziert und damit berücksichtigt werden.

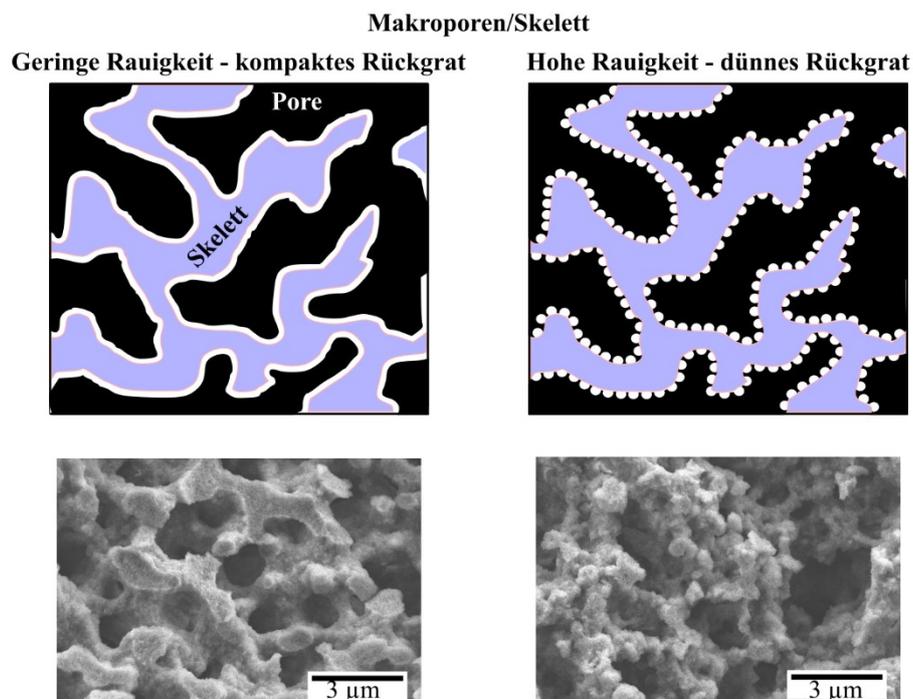


Abbildung 5.39: Veranschaulichung des Einflusses makroporöser Rauigkeit auf die mechanischen Eigenschaften. Eine hohe Rauigkeit hat ein dünneres Rückgrat und daher ein geringeres Kompressionsmodul zur Folge.

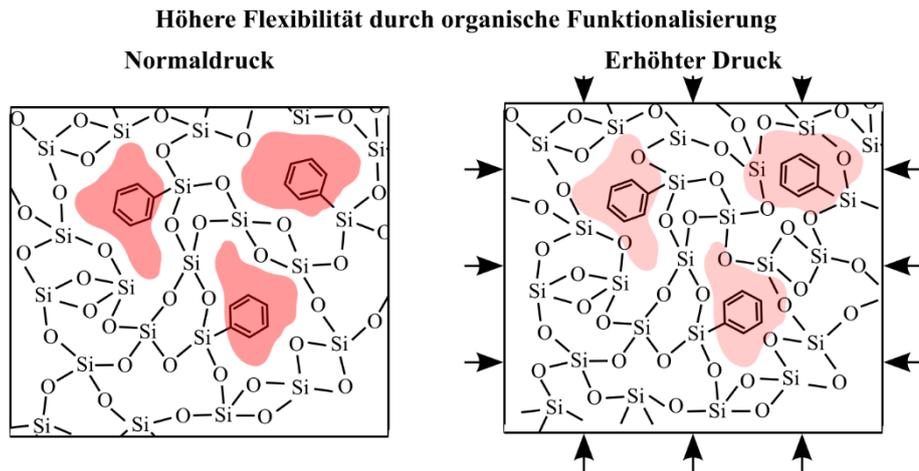


Abbildung 5.40: Schema zur Veranschaulichung des Einflusses einer organischen Funktionalisierung (Phenylgruppe) auf die mechanischen Eigenschaften. Der Monolith kann aufgrund des geringeren Vernetzungsgrades des SiO<sub>2</sub>-Gerüsts leichter komprimiert werden.

Bei Variation des organischen Anteils in den Monolithen scheint jedoch ein Effekt vorzuliegen, der die strukturellen Unterschiede dominiert, da hier jeweils das Kompressionsmodul mit steigendem Anteil an PTMS absinkt. In Abbildung 5.40 ist der Grund hierfür schematisch dargestellt, der in der steigenden Flexibilität des Gerüsts liegt. Aufgrund der endständigen Phenylgruppen ist der Vernetzungsgrad geringer und lässt dem Gerüst mehr Freiheiten, um sich anzuordnen.

Es kann daher festgehalten werden, dass das Kompressionsmodul auf makroporöser Ebene durch das Einbringen einer organischen Funktionalisierung abgesenkt werden kann. Zusätzlich zeigt die Variation der Mesoporengröße keinen eindeutigen Einfluss auf die mechanische Stabilität der Monolithen.

#### 5.4.3. Mechanische Eigenschaften des mesoporösen Skeletts

Zur Betrachtung der mechanischen Eigenschaften auf der Ebene des mesoporösen Skeletts wird zunächst wieder das Kompressionsmodul  $K$  aus Messungen der Quecksilberporosimetrie bestimmt. Nach Gleichung (5.3) wird wiederum  $p$  gegen  $-\ln(V/V_0)$  aufgetragen, wobei nun der Druckbereich zwischen der Befüllung von Makro- und Mesoporen entscheidend ist. Diese Auftragung ist in Abbildung 5.41 zu sehen. Es zeigt sich auch hier eine Tendenz zu einem kleineren Kompressionsmodul bei steigendem Anteil an PTMS sowie ein höheres Kompressionsmodul bei größeren Mesoporen (Vergleich zwischen TMOS-80 und TMOS-95). Vor einer Diskussion dieser Werte soll auch hier eine alternative Methode zur Bestimmung des Kompressionsmoduls herangezogen werden.

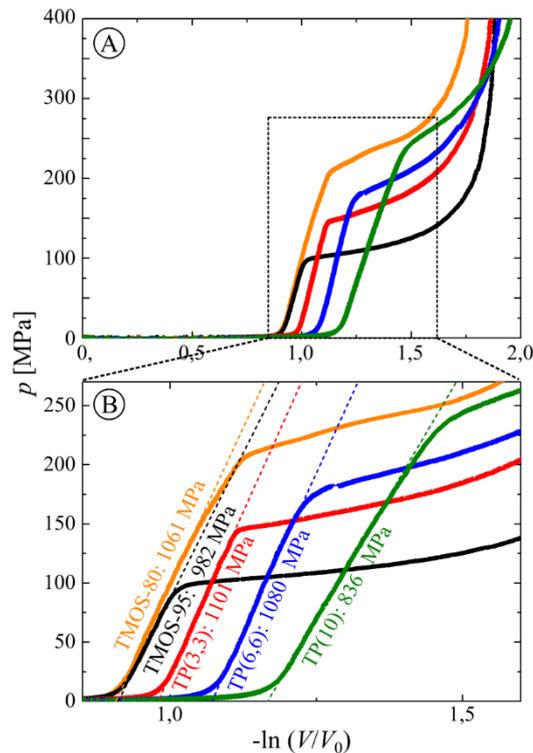


Abbildung 5.41: Auftragung von  $p$  gegen  $-\ln(V/V_0)$  der Quecksilberintrusionsmessung zur Bestimmung des Kompressionsmoduls  $K_{meso,Hg}$  auf Ebene des mesoporösen Monolithen. (A) Aufgezeichnete Daten. (B) Relevanter Messbereich zwischen Befüllung der Makro- und Mesoporen.

Dabei handelt es sich um die Stickstoff-Physisorption mit *in-situ* Dilatometrie, deren Messungen in Abbildung 5.42 zu sehen sind. Der zugrunde liegende Effekt, der bei Adsorption von Molekülen auf der Oberfläche einer porösen Probe zu einer Deformation führt, ist, wie bereits erwähnt, in der Änderung der Grenzflächenenergie begründet, die für Verspannungen im Festkörper sorgt. Auf eine theoretische Betrachtung wird an dieser Stelle verzichtet, da der Effekt seit knapp 100 Jahren bekannt<sup>129,130</sup> und darüber hinaus in der Literatur ausführlich beschrieben ist.<sup>75,125,126,138,143–145</sup> Vielmehr werden im Folgenden zunächst die Unterschiede in den beiden Probenreihen herausgestellt und deren Ursachen kurz diskutiert.

Bei Betrachtung von Abbildung 5.42 E und G zeigt sich, dass zunächst eine Kontraktion bei sehr kleinen Relativdrücken stattfinden, welche auf die vorhandene Mikroporosität in allen Proben zurückzuführen ist. Die Größe der Mikroporen in den Proben TMOS-80 und TMOS-95 scheint sehr ähnlich zu sein. Der Grund für diese Annahme sind die Verläufe der logarithmischen Auftragung der Physisorptions- und Deformationsisothermen in Abbildung 5.42 E und G, deren Kontraktion bei sehr kleinen Relativdrücken für beide Proben sehr ähnlich verläuft. Eine solche Kontraktion tritt auf, wenn der Druck der adsorbierten Phase in einer Mikropore, der sogenannte Solvatisierungsdruck (*engl.*

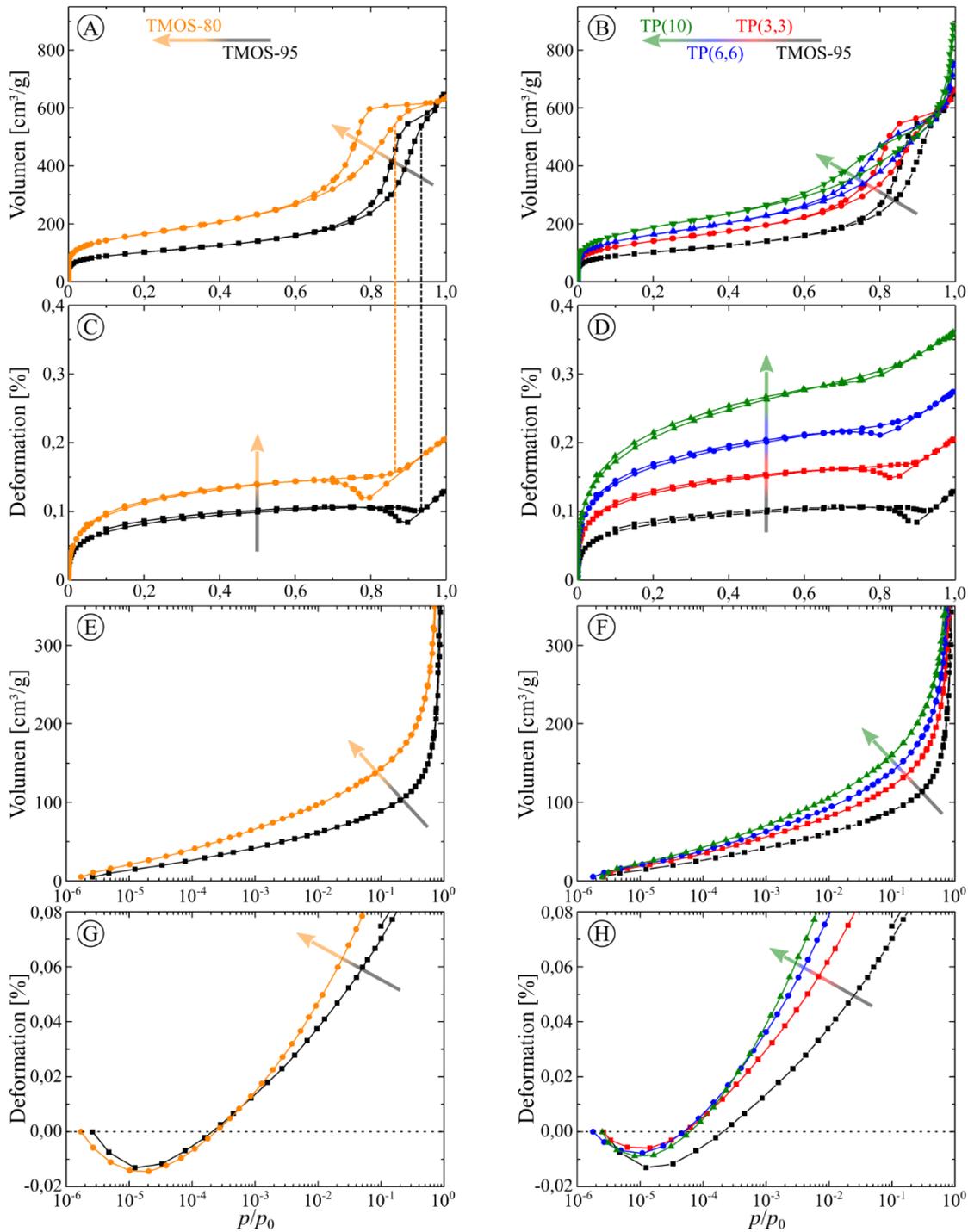


Abbildung 5.42: Stickstoff-Physisorptions-Isothermen der beiden Messreihen ((A) und (B)) und die *in-situ* aufgenommene Dilatometrie ((C) und (D)). In (A) und (C) ist der Relativdruck markiert (gestrichelte Linie), ab dem sich die Steigung der Deformationsisothermen während der Adsorption aufgrund der fast vollständig abgelaufenen Kapillarkondensation ändert. In (E) und (F) ist die logarithmische Auftragung des Relativdrucks zur Darstellung kleiner Drücke für die Isothermen und in (G) und (H) die der Dilatometrie dargestellt.

*solvation pressure*) negative Werte annimmt, was von der Größe der Mikroporen und der adsorbierten Spezies abhängt, die untersucht werden. Da sowohl die chemische Natur des Adsorbens als auch die des Adsorbats hier identisch sind, kann geschlussfolgert werden,

dass die sehr ähnlich verlaufende Kontraktion der beiden Proben auf eine nahezu identische Größe der Mikroporen schließen lässt.

Die logarithmische Darstellung in Abbildung 5.42 F und H zeigt, dass auch zwischen den drei TP-Proben kaum Unterschiede im Bereich der Kontraktion zu verzeichnen sind. Jedoch ist auch zu erkennen, dass die reine SiO<sub>2</sub>-Probe eine stärker ausgeprägte Kontraktion aufweist. An dieser Stelle ist ohne weitere Untersuchungen nicht festzustellen, was die Gründe für diesen Unterschied sind. Denkbar sind Einflüsse der chemischen Zusammensetzung des Adsorbens als auch eine leicht unterschiedliche Größe der Mikroporen. Letztere entstehen bei der Sol-Gel-Synthese und können sich aufgrund der Zugabe einer zweiten Vorläuferverbindung unterscheiden, da diese die gesamte Reaktion beeinflusst.

Die folgende Expansion der Proben bei Erhöhung des Relativdrucks bis kurz vor dem Einsetzen der Kapillarkondensation fällt für die untersuchten Proben unterschiedlich stark aus (Abbildung 5.42 C und D). Hierbei ist jedoch eine Systematik zu erkennen, die einen Zusammenhang zur Größe der Mesoporen vermuten lässt. So wird beim Vergleich der Proben TMOS-95 und TMOS-80 ersichtlich, dass mit sinkender Mesoporengröße die Expansion größer ausfällt. Im betrachteten Bereich des Relativdrucks kommt es zur Adsorption einer ersten Monolage auf der Oberfläche der Mesoporen, die zu einer Änderung der Grenzflächenenergie führt und so für Verspannungen sorgt. Die Änderung der Grenzflächenenergie ist dabei umso stärker je kleiner die Mesoporen sind, was zu einer stärkeren Expansion der Proben führt.<sup>125,144</sup>

Diese Tendenz gilt auch für die Messreihe mit steigendem Anteil von PTMS. Hier steigt die Stabilität des SiO<sub>2</sub>-Gerüsts unter basischen Bedingungen bei Einbringung einer Phenyl-Gruppe (bzw. Erhöhung der Konzentration), was wiederum dazu führt, dass die bei der Hydrothermalbehandlung entstehenden Mesoporen kleiner ausfallen und die Probe daher bei der einsetzenden Adsorption stärker expandiert.

Betrachtet man den weiteren Verlauf der Deformation in Abbildung 5.42 C und D, so fällt auf, dass zu Beginn der Kapillarkondensation keine nennenswerte Änderung in der Steigung der Deformationsisothermen zu beobachten ist (beispielhaft veranschaulicht durch die gestrichelten Linien in Abbildung 5.42 A und C). Erst nachdem die Kapillarkondensation beinahe abgeschlossen ist und die Mesoporen mit der flüssigen Phase gefüllt sind, ändert sich diese Steigung. Dies stellt den besonders hervorzuhebenden Bereich dar, denn aus dieser Deformation kann auf das Kompressionsmodul des mesoporösen Skeletts geschlossen werden.

Bevor diese Auswertung veranschaulicht wird, seien der Vollständigkeit halber noch zwei Punkte zum Verlauf der Isothermen gesagt. Erstens ist die maximal gemessene Deformation von ca. 0,35 % relativ gering und kann daher bei der Bestimmung von Porositätsparametern wie Porenvolumen und mittlerer Porengröße aus der Physisorption für die untersuchte Materialklasse vernachlässigt werden.

Zweitens läuft bei der Desorption der beschriebene Prozess, mit einer Ausnahme, wieder rückwärts ab. Diese Ausnahme bezieht sich auf den Bereich der Hysterese. Hier sind die Mesoporen auch bei geringerem Relativdruck als während der Adsorption noch mit der flüssigen Phase gefüllt. Dies führt zu einer stärkeren Änderung des Kapillardrucks und folglich zu einer stärkeren Deformation, die sich nach dem Entleeren der Mesoporen wieder auf das Niveau während der Adsorption entspannt.

Zur Ermittlung des Kompressionsmoduls aus den dargestellten Messungen muss zunächst der Kapillardruck  $p_c$  des Adsorbats bestimmt werden, der sich im Gleichgewicht zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase einstellt. Dieser ergibt sich aus der Kelvin-Gleichung und kann geschrieben werden als:<sup>143</sup>

$$p_c = \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \cdot \frac{RT}{V_m} \quad (5.5)$$

Mit der allgemeinen Gaskonstanten  $R$ , der Temperatur  $T$  von flüssigem Stickstoff (77,4 K) und dem molaren Volumen  $V_m$  von Stickstoff bei 77,4 K (34 cm<sup>3</sup>/mol). Wenn das poröse Material nun mit einer flüssigen Phase befüllt wird, so ergibt sich eine vom Kapillardruck abhängige Verspannung  $\sigma$ , die das Rückgrat deformiert:<sup>143</sup>

$$\sigma = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_s}\right) \cdot p_c \quad (5.6)$$

mit der Reindichte  $\rho$  des Monolithen und der Dichte des Skeletts  $\rho_s$ . Erstere wurde jeweils mittels Helium-Pyknometrie bestimmt. Die Dichte des Skeletts ergibt sich dagegen aus der Rohdichte, die mittels Quecksilberporosimetrie bestimmt wurde (Verhältnis aus eingewogener Masse zu gemessenem Volumen vor der Intrusion) und dem spezifischen Makroporenvolumen, das ebenfalls aus den Messungen der Quecksilberporosimetrie stammt. Eine Zusammenfassung der verwendeten Dichten und spezifischen Volumina ist in Anhang Tabelle 8.2 zu finden. Die gemessenen Reindichten liegen im Bereich von 2,1 – 2,2 g/cm<sup>3</sup> und stimmen daher mit Literaturdaten für SiO<sub>2</sub>-Festkörper aus der Sol-Gel-Synthese überein.<sup>146</sup> Die sinkende Reindichte mit steigendem PTMS-Anteil ist auf die organische Modifizierung zurückzuführen, die in das SiO<sub>2</sub>-Gerüst eingebaut wurde.<sup>145</sup>

Lediglich Probe TMOS-80 fällt mit einer Reindichte von ca. 2,06 g/cm<sup>3</sup> nicht in den erwarteten Bereich. Dies deutet darauf hin, dass nicht zugängliche (Mikro-) Poren im Monolithen vorliegen, was bei Beachtung der relativ milden Hydrothermalbehandlung dieser Probe konsistent erscheint.

Schließlich führt die auftretende Verspannung zu einer Deformation des porösen Materials, die sich wie folgt ausdrücken lässt:<sup>143</sup>

$$\frac{V}{V_0} = \exp\left(\frac{\sigma}{K}\right) \quad (5.7)$$

mit dem spezifischen Volumen  $V$  der deformierten Probe, dem spezifischen Ausgangsvolumen  $V_0$  der entspannten Probe und dem Kompressionsmodul  $K$ . Durch Zusammenfassung von Gleichungen (5.6) und (5.7) ergibt sich:

$$p_c = \left[ \frac{1}{1 - \frac{\rho}{\rho_s}} \cdot \ln\left(\left(\frac{L + \Delta L}{L}\right)^3\right) \right] \cdot K \quad (5.8)$$

wobei die volumetrische Deformation aus Gleichung (5.7), hier unter Annahme von isotroper Dehnung, in die lineare Deformation umgerechnet wurde, um die Darstellung aus den Daten der Dilatometrie zu ermöglichen. Dabei ist  $L$  die Ausgangslänge der entspannten Probe und  $\Delta L$  die Längenänderung während der Physisorption. Eine Auftragung von  $p_c$  gegen den Ausdruck in eckigen Klammern aus Gleichung (5.8) liefert daher eine Gerade, deren Steigung dem Kompressionsmodul  $K$  entspricht. Diese Auftragung ist in Abbildung 5.43 zu sehen, wobei hier die Daten im Bereich hoher Relativdrücke relevant sind ( $>$  ca. 0,8 – 0,85; gefüllte Mesoporen), um das Kompressionsmodul des mesoporösen Skeletts zu ermitteln. Gleichzeitig wird angenommen, dass sich der makroporöse Monolith genauso deformiert, wie das mit Adsorbat gefüllte mesoporöse Skelett, d.h. die Makroporen unterliegen keiner eigenen Spannung, sondern verändern ihr Volumen aufgrund der Deformation des mesoporösen Skeletts.

In Tabelle 5.9 sind die mit Quecksilberporosimetrie ( $K_{\text{meso,Hg}}$ ) und Stickstoff-Physisorption mit *in-situ* Dilatometrie ( $K_{\text{meso,Dil}}$ ) ermittelten Kompressionsmodule des mesoporösen Skeletts zusammengefasst. Die absoluten Werte zwischen den beiden Methoden unterscheiden sich nur gering und auch die Tendenzen in den Probenreihen sind ähnlich. So kann zum einen ein sinkendes Kompressionsmodul mit steigendem Anteil an PTMS beobachtet werden. Ferner fällt auf, dass das Kompressionsmodul mit einem geringen Anteil an organischer Modifizierung höher ist als für reines SiO<sub>2</sub>. Dies stellt ein

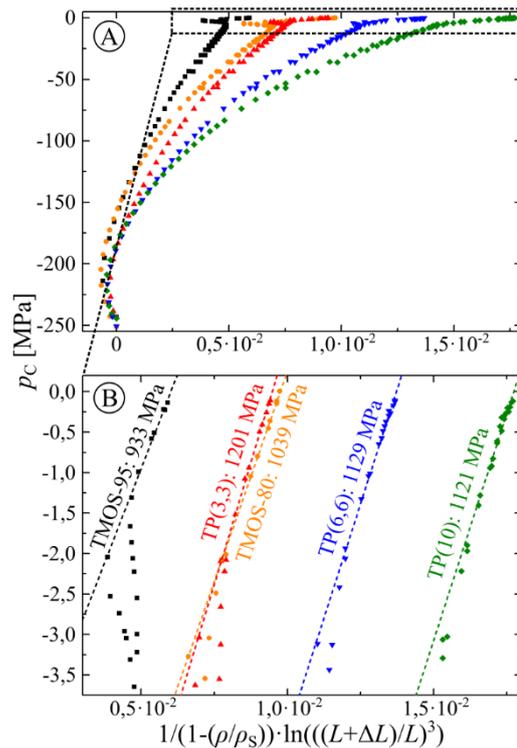


Abbildung 5.43: Auftragung der Daten aus der Dilatometrie (siehe Gleichung (5.8)) zur Bestimmung des Kompressionsmoduls  $K_{\text{meso,Dil}}$  des mesoporösen Skeletts. (A) Übersicht der aufgenommenen Daten und (B) relevanter Datenbereich zur Bestimmung des Kompressionsmoduls des mesoporösen Skeletts.

verwunderliches Ergebnis dar und es kann über den Grund an dieser Stelle nur gemutmaßt werden. Am wahrscheinlichsten scheint hier ein Unterschied in der Mikroporosität der Auslöser zu sein. Wie in Abbildung 5.42 G und H gezeigt, fällt die Kompression bei sehr kleinem Relativdruck für die reinen SiO<sub>2</sub>-Proben stärker aus als für die Hybrid-Monolithen, was für eine stärker ausgeprägte Mikroporosität in ersteren spricht. Diese schwächt das Gerüst und sorgt so für das geringere Kompressionsmodul der reinen SiO<sub>2</sub>-Proben im Vergleich zu den Proben mit geringem Anteil an PTMS (TP(3,3) und TP(6,6)).

Tabelle 5.9: Zusammenfassung der bestimmten Kompressionsmodule des mesoporösen Skeletts mittels Quecksilberporosimetrie ( $K_{\text{meso,Hg}}$ ) und Stickstoff-Physisorption mit *in-situ* Dilatometrie ( $K_{\text{meso,Dil}}$ ).

Probe	$K_{\text{meso,Hg}}$ [MPa]	$K_{\text{meso,Dil}}$ [MPa]
TMOS-80	1061	1039
TMOS-95	982	933
TP(3,3)	1101	1201
TP(6,6)	1080	1129
TP(10)	836	1121

Eine andere mögliche Erklärung ist die Änderung der Sol-Gel-Chemie durch Einbringen der zweiten Vorläuferverbindung. Hierdurch könnte es trotz der endständigen Phenylgruppen zunächst dennoch zu einem gesteigerten Vernetzungsgrad im restlichen Gerüst kommen, der sich in dem höheren Kompressionsmodul widerspiegelt.

Eine weitere Beobachtung ist der signifikante Unterschied zwischen den beiden reinen SiO<sub>2</sub>-Proben (TMOS-80 und TMOS-95), die sich nur in ihrer mesoporösen Struktur unterscheiden. Für die Probe mit größeren Mesoporen wird hier ein geringeres Kompressionsmodul beobachtet. Letztlich kann jedoch nicht darauf geschlossen werden, dass die Größe der Mesoporen hier der entscheidende Parameter ist. Ebenso ist eine unterschiedliche Rauigkeit auf mesoporöser Ebene denkbar, die sich analog zu der bereits diskutierten Rauigkeit auf makroporöser Skala auswirkt (vgl. Kapitel 5.4.2, Abbildung 5.39). Diese ist jedoch auf der mesoporösen Ebene nur schwierig zu quantifizieren und lässt daher keine Differenzierung zwischen den Proben zu. Weiterhin ist auch ein Einfluss der in Probe TMOS-80 vermutlich vorliegenden nicht zugänglichen Porosität (siehe Unterschiede in der Reindichte) wahrscheinlich.

Dennoch bietet sich an dieser Stelle ein Vergleich der Skelettdicken auf mesoporöser Ebene (Skelettdicke zwischen zwei Mesoporen) an, um einen Zusammenhang mit dem Kompressionsmodul zu überprüfen. Diese Skelettdicke lässt sich mit Hilfe der Theorie der Kleinwinkelstreuung aus dem Zusammenhang der Porod-Länge  $l_p$  mit der mittleren Segmentlänge  $l_i$  der einzelnen Phasen bestimmen, die ein Maß für die mittlere Porengröße bzw. mittlere Skelettdicke ist:<sup>147-149</sup>

$$\frac{1}{l_p} = \frac{1}{l_1} + \frac{1}{l_2} = \frac{1}{\phi_1 l_2} + \frac{1}{\phi_2 l_1} \quad (5.9)$$

wobei  $\phi_i$  hier dem Volumenbruch der untersuchten Probe und im vorliegenden Spezialfall der Porosität entspricht. Damit lassen sich die mittleren Segmentlängen der beiden Phasen (Mesoporen und Skelett) mit Hilfe der Porod-Länge ausdrücken:

$$l_{\text{Mesopore}} = \frac{l_p}{1 - \phi} \quad (5.10)$$

$$l_{\text{Skelett}} = \frac{l_p}{\phi} \quad (5.11)$$

Durch Auflösen nach  $l_p$  und Gleichsetzung ergibt sich:

$$l_{\text{Skelett}} = \frac{l_{\text{Mesopore}} \cdot (1 - \phi)}{\phi} \quad (5.12)$$

Die mittlere Dicke des Skeletts kann daher durch Einsetzen der mittleren Mesoporengröße ( $l_{\text{Mesopore}}$ , aus Physisorption) und der Porosität des mesoporösen Skeletts berechnet werden, wobei sich letztere aus dem spezifischen Mesoporenvolumen  $V_{\text{Mesopore}}$  und dem spezifischen Skelettvolumen ergibt  $V_{\text{Skelett}}$ :

$$\phi = \frac{V_{\text{Mesopore}}}{V_{\text{Mesopore}} + V_{\text{Skelett}}} \quad (5.13)$$

Das spezifische Mesoporenvolumen kann dabei den Messungen der Physisorption entnommen werden und das spezifische Skelettvolumen aus der Rohdichte der Monolithen  $\rho_{\text{roh}}$ , dem spezifischen Makroporenvolumen  $V_{\text{Makropore}}$  (beides aus Quecksilberporosimetrie) und dem spezifischen Mesoporenvolumen berechnet werden:

$$V_{\text{Skelett}} = \frac{1}{\rho_{\text{roh}}} - V_{\text{Makropore}} - V_{\text{Mesopore}} \quad (5.14)$$

Die so bestimmten Werte sind in Tabelle 5.10 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass sich die beiden reinen SiO<sub>2</sub>-Proben mit Ausnahme der Mesoporengröße und der Dicke des mesoporösen Skeletts sehr ähnlich sind. Insbesondere liegt die Porosität des mesoporösen Skeletts dieser beiden Proben sehr nah beieinander. Ein Vergleich mit Tendenzen in der Literatur zeigt, dass dort eine höhere Stabilität, d.h. ein größeres Kompressionsmodul für Proben mit höheren Skelettdicken und größeren Porendurchmessern beobachtet wird.<sup>150,151</sup> Dies wird damit begründet, dass die Oberfläche der Poren und damit die Anzahl der an der Oberfläche liegenden Bindungen, die nicht zur Stabilität des Materials beitragen können, im Falle von kleinen Poren höher ausfällt.

Tabelle 5.10: Vergleich der Porosität des mesoporösen Skeletts und der Skelettdicke, sowie die für die Berechnung notwendigen Größen aus Physisorption und Quecksilberporosimetrie.

	TMOS-80	TMOS-95	TP(3,3)	TP(6,6)	TP(10)
$\rho_{\text{roh}} [\text{g}/\text{cm}^3]$	0,3042	0,3048	0,2852	0,2909	0,2556
$V_{\text{Makropore}} [\text{cm}^3/\text{g}]$	1,963	1,966	2,191	2,256	2,689
$V_{\text{Mesopore}} [\text{cm}^3/\text{g}]$	0,940	0,916	0,917	0,928	0,976
$V_{\text{Skelett}} [\text{cm}^3/\text{g}]$	0,384	0,399	0,398	0,254	0,247
$\phi$	0,710	0,697	0,697	0,785	0,798
$l_{\text{Mesopore}} [\text{nm}]$	8,8	13,7	10,4	9,3	8,7
$l_{\text{Skelett}} [\text{nm}]$	3,6	6,0	4,5	2,5	2,2

In der vorliegenden Arbeit weisen die Ergebnisse jedoch in die entgegengesetzte Richtung, sodass eine Erklärung mit der Größe der Mesoporen bzw. der Skelettdicke alleine nicht möglich ist. Neben den bereits genannten Effekten der nicht quantifizierbaren Rauigkeit auf mesoporöser Ebene und der nicht zugänglichen (Mikro-) Porosität gibt es jedoch noch einen weiteren Ansatz, der die Ergebnisse erklären könnte.

Hierbei wird die Breite der Porengrößenverteilung auf mesoporöser Ebene betrachtet. Eine breite Verteilung der Mesoporengröße spricht dabei auch für eine breite Verteilung der Skelettdicke und somit für eine geringere Homogenität. Dies führt jedoch dazu, dass lokale Regionen im Monolithen existieren, deren Parameter stark von den Mittelwerten der Porengröße und der Skelettdicke abweichen und so das Kompressionsmodul negativ beeinflussen. Demnach wird das gesamte Material aufgrund seiner Inhomogenität geschwächt. Diese Tendenz stimmt mit den hier untersuchten Proben überein. So weist Probe TMOS-95 eine breitere Mesoporengrößenverteilung auf als Probe TMOS-80 (vgl. Abbildung 5.37 C), was dazu beitragen kann, das Kompressionsmodul von erstgenannter Probe zu schwächen.

Schließlich scheint der Einfluss des steigenden Anteils an organischer Modifikation auf das Kompressionsmodul des mesoporösen Skeletts (Tabelle 5.9) eindeutig zu sein und kann analog zur Betrachtung der mechanischen Eigenschaften des makroporösen Monolithen in Kapitel 5.4.2 diskutiert werden. Wie in Abbildung 5.40 schematisch dargestellt, kommt es aufgrund der endständigen Phenylgruppen zu einem geringeren Vernetzungsgrad, welcher dem Gerüst mehr Freiheiten lässt, um sich anzuordnen und dadurch die Flexibilität erhöht. Abschließend kann daher ähnlich wie auf makroporöser Skala festgehalten werden, dass durch das Einbringen einer organischen Funktionalisierung bzw. die Erhöhung des organischen Anteils in SiO<sub>2</sub>-Monolithen, deren Kompressionsmodul auf mesoporöser Ebene abgesenkt werden kann. Hier scheint jedoch, im Gegensatz zur Betrachtung des makroporösen Monolithen, ein stärkerer struktureller Einfluss der Porosität vorzuliegen. Da jedoch die Variation einzelner Porositätsparameter nicht ohne weiteres möglich ist, ist eine kausale Zuordnung zwischen diesen und den mechanischen Eigenschaften an dieser Stelle nur bedingt möglich.

Weiterhin ist festzuhalten, dass die eingesetzten Methoden zur Bestimmung der Kompressionsmodule auf den unterschiedlichen strukturellen Ebenen vergleichbare absolute Werte und eindeutige Tendenzen geliefert haben und daher unter den genannten Voraussetzungen als geeignet zu bezeichnen sind.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Sensitivität der Sol-Gel-Reaktion zur Herstellung von monolithischem SiO<sub>2</sub> mit bimodaler Porenstruktur am Beispiel der Gelierungstemperatur untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass bereits eine Abweichung von 1,5 °C die Makroporengröße um den Faktor zwei verändert. Dies konnte für das in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete TMOS-System innerhalb von zwei Temperaturintervallen belegt werden (22,0 – 28,0 °C und 33,5 – 36,5 °C). Zur Erbringung des Nachweises, dass es sich hierbei um ein grundsätzliches Phänomen im Bildungsmechanismus von SiO<sub>2</sub>-Monolithen über eine Sol-Gel-Umwandlung mit parallel ablaufender spinodaler Entmischung handelt, wurde zusätzlich eine Synthesevorschrift aus der Literatur verwendet.<sup>35</sup> Diese unterscheidet sich neben der Vorläuferverbindung auch im Molekulargewicht des eingesetzten Polymers, der Art des Katalysators, sowie dem Wegfall von Harnstoff aus der Reaktionslösung. Ebenso wurden, im Vergleich zu den oben genannten, andere Temperaturintervalle untersucht (40,0 – 44,5 °C und 55,5 – 60,0 °C). Das Ergebnis in Bezug auf die Sensitivität der Makroporengröße konnte jedoch auch unter diesen Bedingungen reproduziert werden, was beweist, dass es sich hierbei um ein grundsätzliches Phänomen handelt.

Diese überraschend starke Abhängigkeit wurde in der Literatur allem Anschein nach unterschätzt, da häufig keine, keine ausreichende, oder eine bezüglich der präzisen Temperatureinstellung zweifelhafte Temperaturkontrolle berichtet wird. Die Ergebnisse legen jedoch nahe, die Gelierungstemperatur sehr präzise einzustellen, da bereits Abweichungen um 0,1 °C die Größe der Makroporen um knapp 10% beeinflussen.

Neben der starken Änderung der Makroporengröße konnte gleichzeitig auch eine systematische Änderung in der Mesoporensität beobachtet werden. Hierzu wird postuliert, dass die Mesoporengröße, bei ansonsten identischer Behandlung der Proben direkt von der Größe der Makroporen und der Skelettdicke abhängt. Der vorgeschlagene Mechanismus besagt, dass Mesoporen in der Nähe der externen Oberfläche, d.h. am Rand des Skeletts, stärker durch die hydrothermale Behandlung beeinflusst werden als Mesoporen im Zentrum des Skeletts. Das resultiert in einem kleineren Verhältnis aus großen Mesoporen (am Rand) zu kleinen Mesoporen (im Zentrum) bei vergleichsweise großen Makroporen und Skelettdicken. Dies sollte zu einer erneuten Betrachtung der Trenneigenschaften in Hinblick auf einen veränderten Massetransport führen, der aufgrund der graduellen Mesoporenverteilung im Skelett vorliegt.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Gelierungstemperatur ebenfalls signifikante Auswirkungen auf die Mikroporosität direkt nach der Gelierung hat, die jedoch nach der hydrothermalen Behandlung nicht mehr nachzuweisen sind.

Als Anwendungsbeispiel wurden Kapillarsäulen miteinander verglichen, die einerseits bei sehr präzisen und andererseits bei leicht inhomogenen Gelierungstemperaturen hergestellt wurden. Hier zeigt sich eine deutlich verbesserte Reproduzierbarkeit von Kapillare zu Kapillare bei Verwendung der präzisen Temperatur.

Es lässt sich daher sagen, dass eine ebenso umfassende Untersuchung weiterer Syntheseparameter notwendig erscheint, um in der Lage zu sein, maßgeschneiderte Monolithen mit bis ins Detail designer Porosität herstellen zu können.

Im zweiten Teil der Arbeit konnte die longitudinale Homogenität in Kapillarsäulen durch Absenkung des Innendurchmessers gesteigert werden. Der Grund hierfür ist das gesteigerte Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, das in einer stärkeren Anbindung des Monolithen an die Innenwand der Kapillare resultiert, sodass die Vermeidung des Wandeffekts beim auftretenden Schrumpfen des Monolithen wahrscheinlicher wird. Gleichzeitig konnte für das radiale Porositätsprofil bei Verwendung von reinem TMOS als Vorläuferverbindung (im Vergleich zu Hybrid-Materialien) ein Bereich der SiO<sub>2</sub>-Anreicherung im Anschluss an die Innenwand der Kapillare nachgewiesen werden. Es wird angenommen, dass dieser Bereich den häufig auftretenden Wandeffekt überlagern kann und damit die Ausbildung einer Region mit erhöhter Porosität, durch die die mobile Phase vorbeifließen kann, bis hin zum Abreißen des Monolithen von der Innenwand der Kapillare vermieden wird.

Schließlich konnten die mittels CLD-Auswertung gewonnenen Daten bezüglich der Größe der makroporösen Struktur und deren Homogenität mit Literaturdaten verglichen werden, wobei gezeigt werden konnte, dass die hier hergestellten Kapillarsäulen bei vergleichsweise geringer Strukturgröße die höchste Homogenität aufweisen. Diese Ergebnisse zeigen in die gewünschte Richtung, reichen jedoch noch nicht an die Homogenität von analytischen Säulen heran, die aufgrund ihrer nachträglichen Ummantelung einen Vorteil haben, sodass bei der Herstellung von monolithischen Kapillarsäulen noch Verbesserungsbedarf besteht.

Im dritten Teil wurde eine nachträgliche Ummantelung von SiO<sub>2</sub>-Monolithen mit PEEK gewählt, die nun reproduzierbar durchgeführt werden kann. Diese Ummantelung ist notwendig, da die Herstellung von Kapillarsäule nur bis zu einem maximalen Durchmesser von 500 µm funktioniert und für die Verwendung in der präparativen HPLC oder in der

Durchflusskatalyse größere Querschnittsflächen angestrebt werden. Die Ummantelung basiert auf der Verwendung von einem PEEK-Schlauch, der den Monolithen umgibt und mittels eines PTFE-Schrumpfschlauchs während einer Temperaturbehandlung an diesen gepresst wird.<sup>47</sup> Es konnte gezeigt werden, dass ein präzises Einstellen der Temperaturbehandlung entscheidend ist, um verwertbare Ergebnisse zu erhalten.

Im Anschluss wurden die so hergestellten Säulen mit einer Amino-Gruppe funktionalisiert mit denen in einer Testreaktion (Knoevenagel-Reaktion) im Durchfluss Umsätze von bis zu 100% erreicht werden konnten. Gleichzeitig konnte bereits belegt werden, dass die Größe der Makroporen keinen wesentlichen Einfluss auf den Umsatz, sehr wohl jedoch auf den notwendigen Rückdruck hat, der notwendig ist, um die Edukte durch die Säule zu pumpen.

Eine weitere wichtige Untersuchung ist daher in der Variation der Mesoporengröße zu sehen, da an deren Oberfläche ein Großteil der Reaktion abläuft. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass für jede Reaktion, d.h. für die Größe der jeweiligen Edukte die optimale Mesoporengröße gefunden werden muss.<sup>24</sup>

Schließlich konnte in einem Langzeittest (27 h) eine leichte Abnahme des Umsatzes beobachtet werden (von 92 % auf 85 %). Mittels DTA-MS konnte eine zusätzliche Spezies nachgewiesen werden, deren Herkunft jedoch noch nicht geklärt ist, sodass an dieser Stelle noch weitere Untersuchungen ausstehen.

Im letzten Teil der Arbeit wurden Hybrid-Monolithen durch die Co-Kondensation von TMOS und PTMS hergestellt. Die zugrunde liegende Motivation ist die Erhöhung der Flexibilität, um die bei der Herstellung von Kapillarsäulen auftretenden Verspannungen als Folge des Schrumpfens besser abfedern zu können und so Rissbildung und das Auftreten des Wandeffekts zu minimieren. Durch jeweils zwei verschiedene Methoden wurde das Kompressionsmodul der Monolithen auf Ebene des makroporösen Monolithen (Quecksilberporosimetrie und Ultraschallmessungen) und des mesoporösen Skeletts (Quecksilberporosimetrie und Physisorption mit *in-situ* Dilatometrie) bestimmt. Der Vergleich zeigt zum einen, dass die genannten Methoden vergleichbare Werte liefern und zum anderen, dass die Flexibilität mit steigendem Anteil an PTMS erhöht werden kann. Gleichzeitig wirken sich jedoch auch Porositätsparameter auf das Kompressionsmodul aus, die in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht separat betrachtet werden konnten.

Dies liegt daran, dass kleine Änderungen der Synthese häufig zur Variation mehrerer struktureller Parameter führen. Daher sollte an dieser Stelle der Versuch unternommen

werden, einzelne Porositätsparameter zu variieren, um deren Einfluss auch einzeln untersuchen zu können. Außerdem ist auch die Verwendung des angesprochenen Hybrid-Materials in der Herstellung von Kapillarsäulen interessant, um den Einfluss der erhöhten Flexibilität auf eventuelle Rissbildung zu untersuchen.

## 7. Literaturverzeichnis

- 1 K. Nakanishi and N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**, 2518–2530.
- 2 K. Nakanishi, H. Minakuchi, N. Soga and N. Tanaka, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1997, **8**, 547–552.
- 3 K. Nakanishi, H. Minakuchi, N. Soga and N. Tanaka, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1998, **13**, 163–169.
- 4 N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, N. Soga and N. Tanaka, *J. Chromatogr. A*, 1998, **797**, 133–137.
- 5 K. Nakanishi, R. Takahashi, T. Nagakane, K. Kitayama, N. Koheiya, H. Shikata and N. Soga, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2000, **17**, 191–210.
- 6 M. Motokawa, H. Kobayashi, N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, H. Jinnai, K. Hosoya, T. Ikegami and N. Tanaka, *J. Chromatogr. A*, 2002, **961**, 53–63.
- 7 A.-M. Siouffi, *J. Chromatogr. A*, 2003, **1000**, 801–818.
- 8 T. Hara, H. Kobayashi, T. Ikegami, K. Nakanishi and N. Tanaka, *Anal. Chem.*, 2006, **78**, 7632–7642.
- 9 G. Puy, R. Roux, C. Demesmay, J.-L. Rocca, J. Iapichella, A. Galarneau and D. Brunel, *J. Chromatogr. A*, 2007, **1160**, 150–159.
- 10 S. Altmaier and K. Cabrera, *J. Sep. Sci.*, 2008, **31**, 2551–2559.
- 11 R. Roux, M. Abi Jaoudé and C. Demesmay, *J. Chromatogr. A*, 2009, **1216**, 3857–3863.
- 12 T. Hara, S. Mascotto, C. Weidmann and B. M. Smarsly, *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218**, 3624–3635.
- 13 T. Hara, G. Desmet, G. V. Baron, H. Minakuchi and S. Eeltink, *J. Chromatogr. A*, 2016, **1442**, 42–52.
- 14 K. Cabrera, *J. Sep. Sci.*, 2004, **27**, 843–852.
- 15 K. Nakanishi and N. Tanaka, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 863–873.

- 16 S. Hartmann, D. Brandhuber and N. Hüsing, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 885–894.
- 17 G. Guiochon, *J. Chromatogr. A*, 2007, **1168**, 101–168.
- 18 K. K. Unger, R. Skudas and M. M. Schulte, *J. Chromatogr. A*, 2008, **1184**, 393–415.
- 19 J. Le Bideau, M. Y. Miah, A. Vioux, F. Fajula and A. Galarneau, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 964–971.
- 20 A. Taguchi, J.-H. Smått and M. Lindén, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1209–1211.
- 21 A. El Kadib, R. Chimenton, A. Sachse, F. Fajula, A. Galarneau and B. Coq, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 4969–4972.
- 22 A. Sachse, A. Galarneau, F. Fajula, F. Di Renzo, P. Creux and B. Coq, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, **140**, 58–68.
- 23 A. Koreniuk, K. Maresz, K. Odrozek, A. B. Jarzębski and J. Mrowiec-Białoń, *Appl. Catal. A Gen.*, 2015, **489**, 203–208.
- 24 A. Galarneau, A. Sachse, B. Said, C. Pelisson, P. Boscaro, N. Brun, L. Courtheoux, N. Olivi-Tran, B. Coasne and F. Fajula, *Comptes Rendus Chim.*, 2016, **19**, 231–247.
- 25 D. Enke, R. Gläser and U. Tallarek, *Chem. Ing. Tech.*, 2016, **88**, 1561–1585.
- 26 P. Forte, A. Sachse, M. Maes, A. Galarneau and D. De Vos, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 1045–1054.
- 27 A. Sachse, A. Merceille, Y. Barré, A. Grandjean, F. Fajula and A. Galarneau, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **164**, 251–258.
- 28 C. M. Doherty, R. A. Caruso, B. M. Smarsly, P. Adelhelm and C. J. Drummond, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 5300–5306.
- 29 L. Z. Fan, Y. S. Hu, J. Maier, P. Adelhelm, B. Smarsly and M. Antonietti, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 3083–3087.
- 30 Y. S. Hu, P. Adelhelm, B. M. Smarsly, S. Hore, M. Antonietti and J. Maier, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 1873–1878.
- 31 H. Minakuchi, K. Nakanishi, N. Soga, N. Ishizuka and N. Tanaka, *J. Chromatogr. A*, 1998, **797**, 121–131.
- 32 H. Minakuchi, K. Nakanishi, N. Soga, N. Ishizuka and N. Tanaka, *J. Chromatogr. A*, 1997, **762**, 135–146.
- 33 B. Hammouda and D. L. Ho, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 2007, **45**, 2196–2200.

- 34 R. Meinus, K. Hormann, R. Hakim, U. Tallarek and B. M. Smarsly, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 20283–20294.
- 35 K. Nakanishi and N. Soga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1997, **70**, 587–592.
- 36 K. Cabrera, D. Lubda, H.-M. Eggenweiler, H. Minakuchi and K. Nakanishi, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 2000, **23**, 93–99.
- 37 K. Cabrera, A. Kraus, W. Neuroth and D. Lubda, *US Pat. 6,863,820*, 2005.
- 38 D. Lubda and K. Cabrera, *US Pat. 7,238,310*, 2007.
- 39 K. Cabrera, G. Wieland, D. Lubda, K. Nakanishi, N. Soga, H. Minakuchi and K. K. Unger, *Trends Anal. Chem.*, 1998, **17**, 50–53.
- 40 N. Tanaka, H. Nagayama, H. Kobayashi, T. Ikegami, K. Hosoya, N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, K. Cabrera and D. Lubda, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 2000, **23**, 111–116.
- 41 K. Nakanishi, *J. Porous Mater.*, 1997, **4**, 67–112.
- 42 S. Bruns, T. Hara, B. M. Smarsly and U. Tallarek, *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218**, 5187–5194.
- 43 K. Hormann, T. Müllner, S. Bruns, A. Höltsel and U. Tallarek, *J. Chromatogr. A*, 2012, **1222**, 46–58.
- 44 H. Minakuchi, K. Nakanishi, N. Soga, N. Ishizuka and N. Tanaka, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 3498–3501.
- 45 C. Liang, S. Dai and G. Guiochon, *Chem. Commun.*, 2002, 2680–2681.
- 46 K. Morisato, S. Miyazaki, M. Ohira, M. Furuno, M. Nyudo, H. Terashima and K. Nakanishi, *J. Chromatogr. A*, 2009, **1216**, 7384–7387.
- 47 J. Chamieh, Y. Zimmermann, A. Boos and A. Hagège, *J. Chromatogr. A*, 2010, **1217**, 7172–7176.
- 48 A. Sachse, A. Galarneau, B. Coq and F. Fajula, *New J. Chem.*, 2011, **35**, 259–264.
- 49 K. Nakanishi and K. Kanamori, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3776–3786.
- 50 T. Hara, S. Makino, Y. Watanabe, T. Ikegami, K. Cabrera, B. Smarsly and N. Tanaka, *J. Chromatogr. A*, 2010, **1217**, 89–98.
- 51 R. Meinus, R. Ellinghaus, K. Hormann, U. Tallarek and B. M. Smarsly, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 14821–14834.
- 52 K. Nakanishi and N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **139**, 1–13.

- 53 K. Nakanishi and N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **139**, 14–24.
- 54 A. Galarneau, J. Iapichella, D. Brunel, F. Fajula, Z. Bayram-Hahn, K. Unger, G. Puy, C. Demesmay and J.-L. Rocca, *J. Sep. Sci.*, 2006, **29**, 844–855.
- 55 K. Nakanishi, N. Soga and H. Minakuchi, *US Pat. 6,207,098*, 2001.
- 56 K. Nakanishi and N. Soga, *US Pat. 5,624,875*, 1997.
- 57 J. D. Wright and N. A. J. M. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*, CRC Press, 2000.
- 58 R. K. Iler, *The Chemistry of Silica, Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties*, Wiley, 1979.
- 59 P. J. Flory and W. R. Krigbaum, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1951, **2**, 383–402.
- 60 M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 1712–1719.
- 61 M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.*, 1942, **46**, 151–158.
- 62 K. K. Unger, N. Tanaka and E. Machtejevas, *Monolithic Silica in Separation Science*, Wiley, 2011.
- 63 K. Nakanishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2006, **79**, 673–691.
- 64 T. Hashimoto, M. Itakura and H. Hasegawa, *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**, 6118–6128.
- 65 A. J. Vega and G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 1989, **111**, 153–166.
- 66 R. Takahashi, K. Nakanishi and N. Soga, *Faraday Discuss.*, 1995, **101**, 249–263.
- 67 R. Finsy, *Langmuir*, 2004, **20**, 2975–2976.
- 68 K. Kanamori and K. Nakanishi, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 754–770.
- 69 M. Wu, R. Wu, Z. Zhang and H. Zou, *Electrophoresis*, 2011, **32**, 105–115.
- 70 J. Ou, H. Lin, Z. Zhang, G. Huang, J. Dong and H. Zou, *Electrophoresis*, 2013, **34**, 126–140.
- 71 K. Kanamori, H. Yonezawa, K. Nakanishi, K. Hirao and H. Jinnai, *J. Sep. Sci.*, 2004, **27**, 874–886.
- 72 M. Motokawa, M. Ohira, H. Minakuchi, K. Nakanishi and N. Tanaka, *J. Sep. Sci.*, 2006, **29**, 2471–2477.
- 73 J. C. Groen, L. A. A. Peffer and J. Pérez-Ramírez, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier B.V., 2002.

- 74 H. Giesche, *Part. Part. Syst. Charact.*, 2006, **23**, 9–19.
- 75 G. W. Scherer, D. M. Smith and D. Stein, *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, **186**, 309–315.
- 76 R. Skudas, B. A. Grimes, M. Thommes and K. K. Unger, *J. Chromatogr. A*, 2009, **1216**, 2625–2636.
- 77 M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1051–1069.
- 78 M. Thommes, R. Skudas, K. K. Unger and D. Lubda, *J. Chromatogr. A*, 2008, **1191**, 57–66.
- 79 M. Thommes, *Chem. Ing. Tech.*, 2010, **82**, 1059–1073.
- 80 J. Cases and R. P. W. Scott, *Chromatography Theory*, Marcel Dekker, 2002.
- 81 U. D. Neue, *HPLC Columns*, Wiley-VCH, 1997.
- 82 F. Gritti and G. Guiochon, *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218**, 4452–4461.
- 83 F. Gritti and G. Guiochon, *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218**, 5216–5227.
- 84 N. Dyson, *Chromatographic Integration Methods*, The Royal Society of Chemistry, 1998.
- 85 J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg and A. Klinkenberg, *Chem. Eng. Sci.*, 1956, **5**, 271–289.
- 86 J. C. Giddings, *Dynamics of Chromatography*, Marcel Dekker, 1965.
- 87 E. Grushka, L. R. Snyder and J. H. Knox, *J. Chromatogr. Sci.*, 1975, **13**, 25–37.
- 88 S. Fanali, P. R. Haddad, C. F. Poole, P. Schoenmakers and D. Lloyd, *Liquid Chromatography: Fundamentals and Instrumentation*, Elsevier, 2013.
- 89 E. Heftmann, *Chromatography*, Elsevier B.V., 1992.
- 90 M. von der Lehr, K. Hormann, A. Hölzel, L. S. White, A. E. Reising, M. F. Bertino, B. M. Smarsly and U. Tallarek, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2017, **243**, 247–253.
- 91 K. Hormann and U. Tallarek, *J. Chromatogr. A*, 2013, **1312**, 26–36.
- 92 C. Horvath and H.-J. Lin, *J. Chromatogr. A*, 1976, **126**, 401–420.
- 93 S. Bruns, T. Müllner, M. Kollmann, J. Schachtner, A. Hölzel and U. Tallarek, *Anal. Chem.*, 2010, **82**, 6569–6575.

- 94 J. Courtois, M. Szumski, F. Georgsson and K. Irgum, *Anal. Chem.*, 2007, **79**, 335–344.
- 95 S. Bochkhanov and V. Bystritsky, *ALGLIB*, [www.alglib.net](http://www.alglib.net).
- 96 T. Aste and T. Di Matteo, *Phys. Rev. E*, 2008, **77**, 021309–1 – 021309–8.
- 97 E. Knoevenagel, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, 1898, **31**, 2596–2619.
- 98 L. T. Zhuravlev and V. V. Potapov, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2006, **80**, 1119–1128.
- 99 D. Stoeckel, C. Kübel, M. O. Loeh, B. M. Smarsly and U. Tallarek, *Langmuir*, 2015, **31**, 7391–7400.
- 100 B. Mandelbrot, *Science*, 1967, **156**, 636–638.
- 101 C. M. Tung and P. J. Dynes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, **27**, 569–574.
- 102 C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press Limited, 1990.
- 103 A. Oyancuren, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, **47**, 1361–1371.
- 104 A. Ponton, S. Warlus and P. Griesmar, *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, **249**, 209–216.
- 105 C. B. Hurd, *Chem. Rev.*, 1938, **22**, 403–422.
- 106 T. Shikata, M. Okuzono and N. Sugimoto, *Macromolecules*, 2013, **46**, 1956–1961.
- 107 K. J. Liu and J. L. Parsons, *Macromolecules*, 1969, **2**, 529–533.
- 108 D. Stoeckel, C. Kübel, K. Hormann, A. Hölzel, B. M. Smarsly and U. Tallarek, *Langmuir*, 2014, **30**, 9022–9027.
- 109 D. Hlushkou, S. Bruns, A. Hölzel and U. Tallarek, *Anal. Chem.*, 2010, **82**, 7150–7159.
- 110 H. Dong, R. F. Reidy and J. D. Brennan, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 6012–6017.
- 111 K. Kanamori, K. Nakanishi and T. Hanada, *J. Sep. Sci.*, 2006, **29**, 2463–2470.
- 112 K. Kanamori, K. Nakanishi, K. Hirao and H. Jinnai, *Langmuir*, 2003, **19**, 5581–5585.
- 113 K. Kanamori, N. Ishizuka, K. Nakanishi, K. Hirao and H. Jinnai, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2003, **26**, 157–160.
- 114 J. Planeta, D. Moravcová, M. Roth, P. Karásek and V. Kahle, *J. Chromatogr. A*, 2010, **1217**, 5737–5740.

- 115 K. Binder, *J. Non-Equilibrium Thermodyn.*, 1998, **23**, 1–44.
- 116 K. Kanamori, K. Nakanishi, K. Hirao and H. Jinnai, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2004, **241**, 215–224.
- 117 C. R. Wilke and P. Chang, *AIChE J.*, 1955, **1**, 264–270.
- 118 B. E. Poling, J. M. Prausnitz and J. P. O’Connell, *The properties of gases & liquids*, McGRAW-HILL, 2001.
- 119 P. A. Bristow and J. H. Knox, *Chromatographia*, 1977, **10**, 279–289.
- 120 S. Bruns and U. Tallarek, *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218**, 1849–1860.
- 121 S. Bruns, D. Stoeckel, B. M. Smarsly and U. Tallarek, *J. Chromatogr. A*, 2012, **1268**, 53–63.
- 122 H. Minakuchi, N. Ishizuka, K. Nakanishi, N. Soga and N. Tanaka, *J. Chromatogr. A*, 1998, **828**, 83–90.
- 123 H. Zhong, G. Zhu, P. Wang, J. Liu, J. Yang and Q. Yang, *J. Chromatogr. A*, 2008, **1190**, 232–240.
- 124 P. Patel, T. R. Hull, R. W. McCabe, D. Flath, J. Grasmeder and M. Percy, *Polym. Degrad. Stab.*, 2010, **95**, 709–718.
- 125 C. Balzer, T. Wildhage, S. Braxmeier, G. Reichenauer and J. P. Olivier, *Langmuir*, 2011, **27**, 2553–2560.
- 126 R. Morak, S. Braxmeier, L. Ludescher, F. Putz, S. Busch, N. Hüsing, G. Reichenauer and O. Paris, *J. Appl. Crystallogr.*, 2017, **50**, 1404–1410.
- 127 G. Y. Gor, P. Huber and N. Bernstein, *Appl. Phys. Rev.*, 2017, **4**, 011303–1 – 011303–24.
- 128 K. Cassiers, T. Linsen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. Van Der Voort, P. Cool and E. F. Vansant, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 2317–2324.
- 129 F. J. W. Whipple, *Proc. Phys. Soc. London*, 1921, **34**, 1i–1v.
- 130 F. T. Meehan, *Proc. R. Soc. A*, 1927, **115**, 199–207.
- 131 R. S. Haines and R. McIntosh, *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 28–38.
- 132 M. L. Lakhanpal and E. A. Flood, *Can. J. Chem.*, 1957, **35**, 887–899.
- 133 M. P. Rossi, Y. Gogotsi and K. G. Kornev, *Langmuir*, 2009, **25**, 2804–2810.

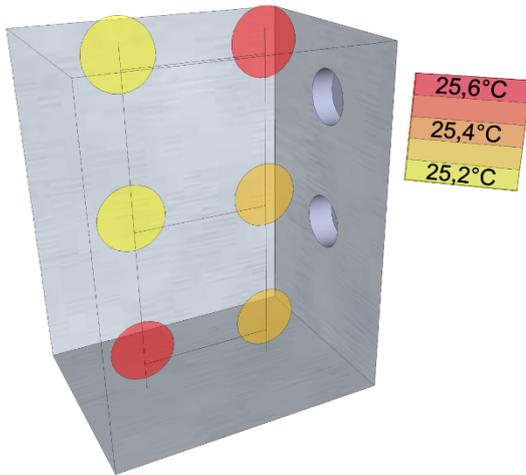
- 134 K. P. Mogilnikov and M. R. Baklanov, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, **5**, F29–F31.
- 135 B. F. Mentzen and P. Gelin, *Mater. Res. Bull.*, 1995, **30**, 373–380.
- 136 P.-A. Albouy and A. Ayral, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 3391–3397.
- 137 J. Gross, G. Reichenauer and J. Fricke, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 1988, **21**, 1447–1451.
- 138 G. W. Scherer, D. M. Smith, X. Qiu and J. M. Anderson, *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, **186**, 316–320.
- 139 L. Duffours, T. Woignier and J. Phalippou, *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, **186**, 321–327.
- 140 A. Kovalenko, M. Fauquignon, T. Brunet and O. Mondain-Monval, *Soft Matter*, 2017, **13**, 4526–4532.
- 141 D. Ashkin, R. A. Haber and J. B. Wachtman, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73**, 3376–3381.
- 142 K. K. Phani and D. Sanyal, *J. Mater. Sci.*, 2005, **40**, 5685–5690.
- 143 G. Reichenauer and G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **277**, 162–172.
- 144 C. Balzer, S. Braxmeier, A. V. Neimark and G. Reichenauer, *Langmuir*, 2015, **31**, 12512–12519.
- 145 C. Balzer, R. Morak, M. Erko, C. Triantafillidis, N. Hüsing, G. Reichenauer and O. Paris, *Zeitschrift für Phys. Chemie*, 2015, **229**, 1189–1209.
- 146 S. Jähnert, D. Müter, J. Prass, G. A. Zickler, O. Paris and G. H. Findenegg, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 15201–15210.
- 147 G. Porod, *Kolloid-Zeitschrift*, 1951, **124**, 83–114.
- 148 G. Porod, *Kolloid-Zeitschrift*, 1952, **125**, 108–122.
- 149 G. Porod, *Kolloid-Zeitschrift*, 1952, **125**, 51–57.
- 150 M. Hartmann and A. Vinu, *Langmuir*, 2002, **18**, 8010–8016.
- 151 I. Sumirat and S. Shimamura, *J. Porous Mater.*, 2012, **19**, 1009–1014.

## 8. Anhang

### 8.1. Abbildungen und Tabellen

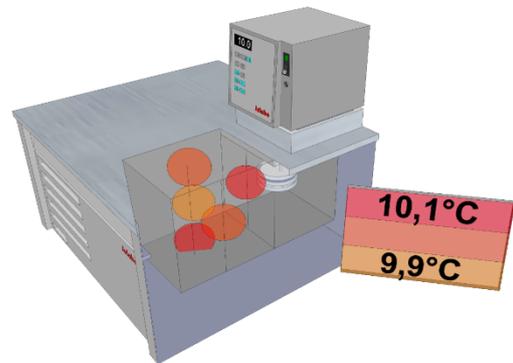
**RK1**

Umgebung: 24,0°C



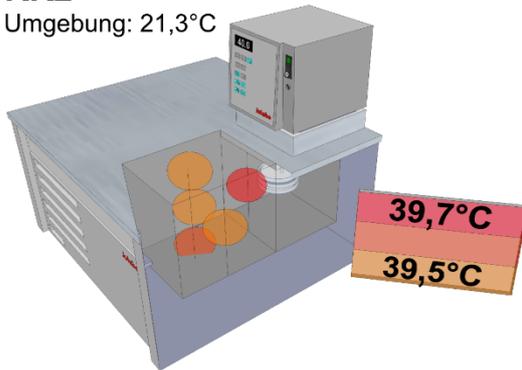
**RK2**

Umgebung: 21,1°C



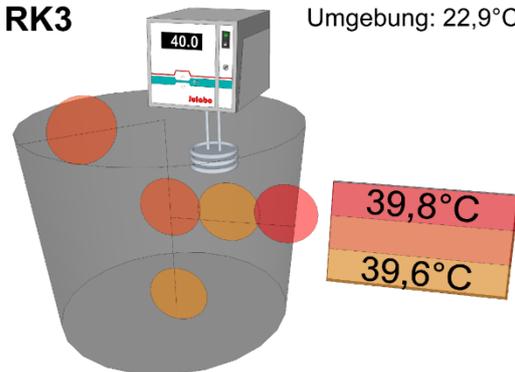
**RK2**

Umgebung: 21,3°C

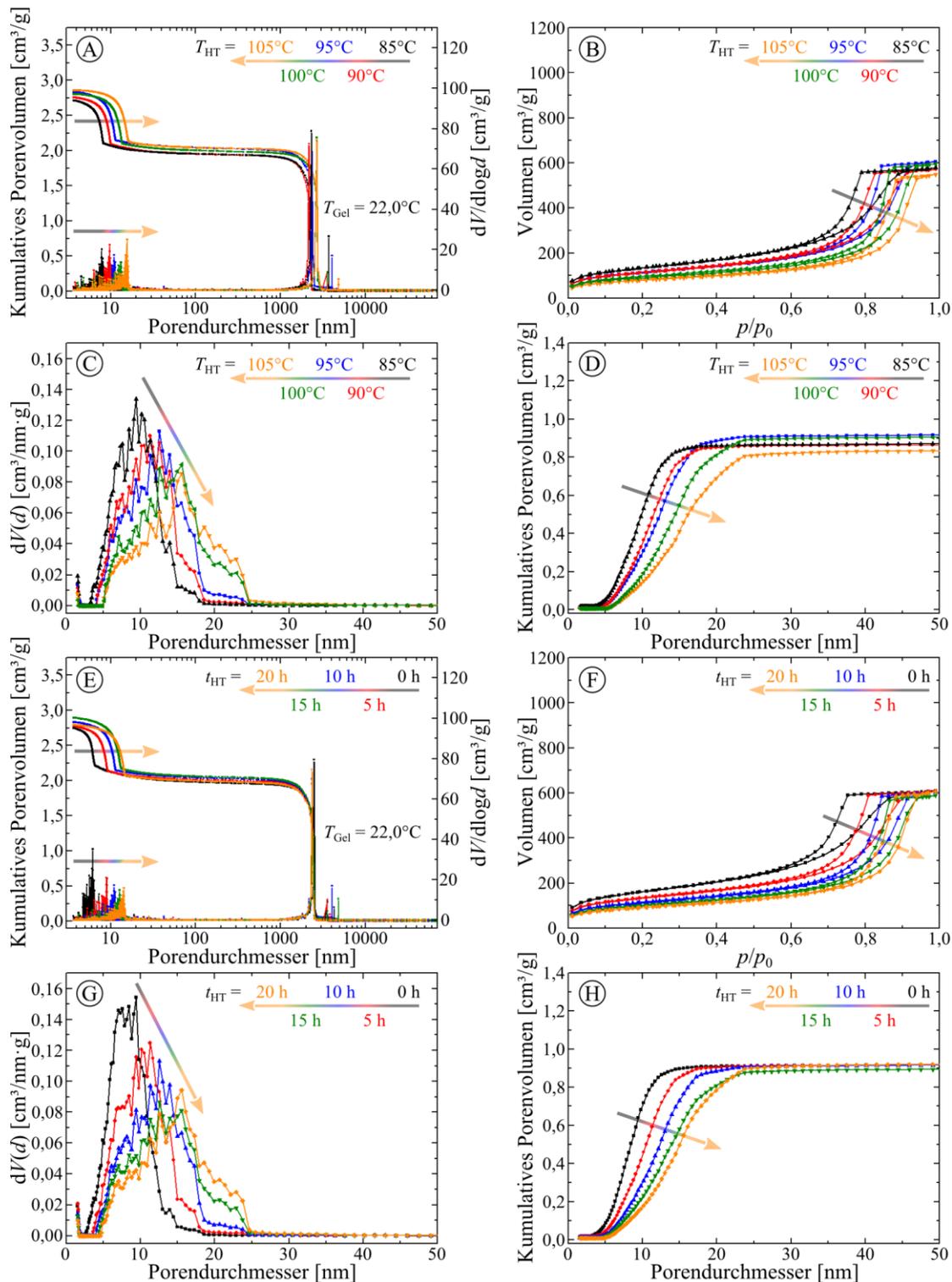


**RK3**

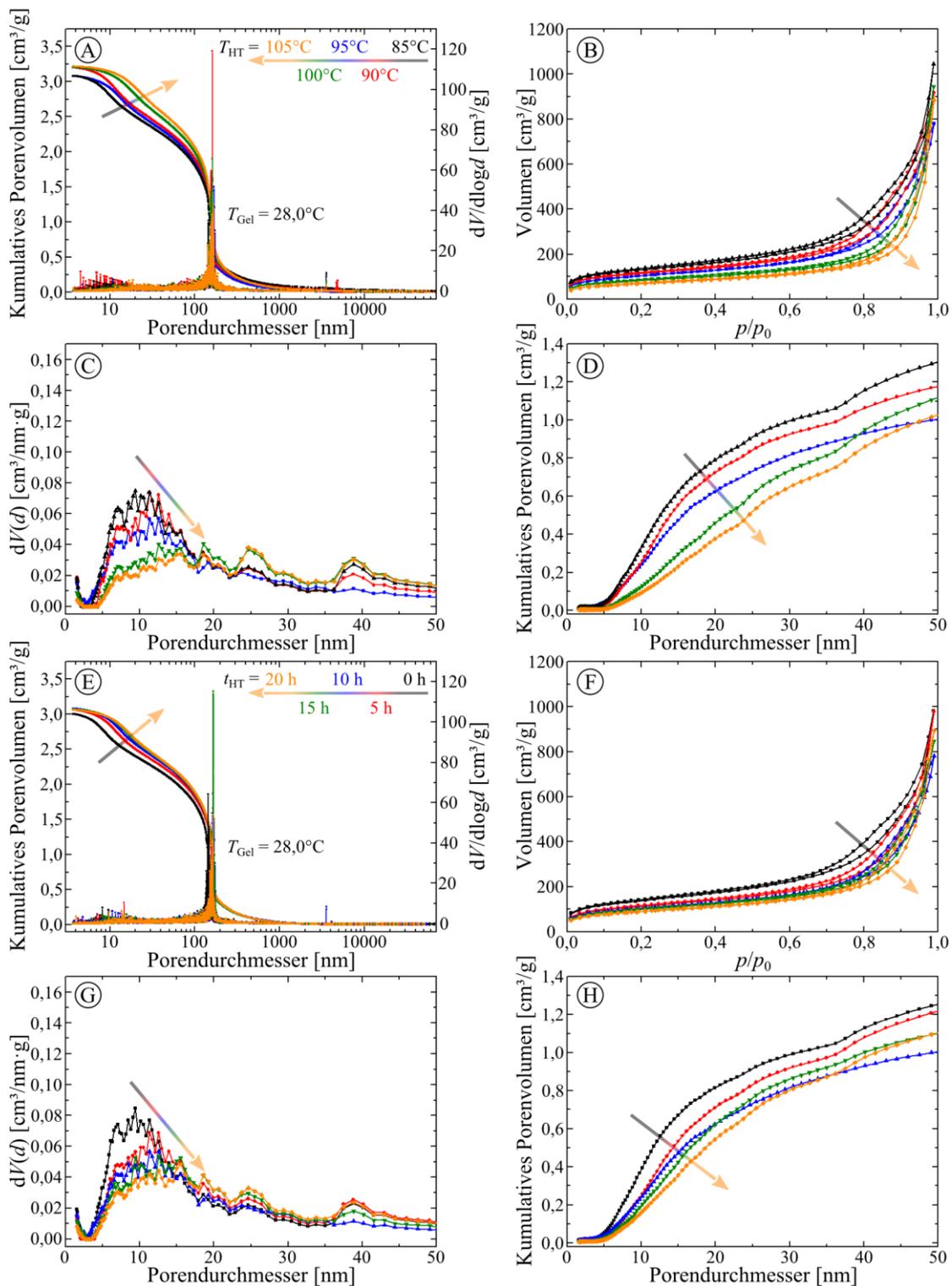
Umgebung: 22,9°C



Anhang Abbildung 8.1: Grafische Darstellung der Temperaturverteilung in den getesteten Reaktionskammern. Diese Abbildung komplettiert die Darstellung in Abbildung 5.1.



Anhang Abbildung 8.2: Einfluss von Temperatur (A – D) und Dauer (E – H) der hydrothermalen Behandlung auf die Mesoporosität bei einer Gelierungstemperatur von 22,0 °C. Eine Zusammenfassung der Daten mit Vergleich zu weiteren Variationen in hydrothormaler Behandlung und Gelierungstemperatur ist in Abbildung 5.14 zu sehen. (A) und (E) – Durch Quecksilberporosimetrie bestimmte Porengrößenverteilung und kumulative Porenvolumina. (B) und (F) – Stickstoff-Physisorption-Isothermen (C) und (G) – Aus den Adsorptionsästen der Isothermen berechnete Porengrößenverteilungen unter Verwendung des NLDFT-Ansatzes. (D) und (H) – Kumulative Porenvolumina – Berechnung analog zu Porengrößenverteilungen.



Anhang Abbildung 8.3: Einfluss von Temperatur (A – D) und Dauer (E – H) der hydrothermalen Behandlung auf die Mesoporosität bei einer Gelierungstemperatur von 28,0 °C. Eine Zusammenfassung der Daten mit Vergleich zu weiteren Variationen in hydrothormaler Behandlung und Gelierungstemperatur ist in Abbildung 5.14 zu sehen. (A) und (E) – Durch Quecksilberporosimetrie bestimmte Porengrößenverteilung und kumulative Porenvolumina. (B) und (F) – Stickstoff-Physisorptions-Isothermen (C) und (G) – Aus den Adsorptionsästen der Isothermen berechnete Porengrößenverteilungen unter Verwendung des NLDFT-Ansatzes. (D) und (H) – Kumulative Porenvolumina – Berechnung analog zu Porengrößenverteilungen.

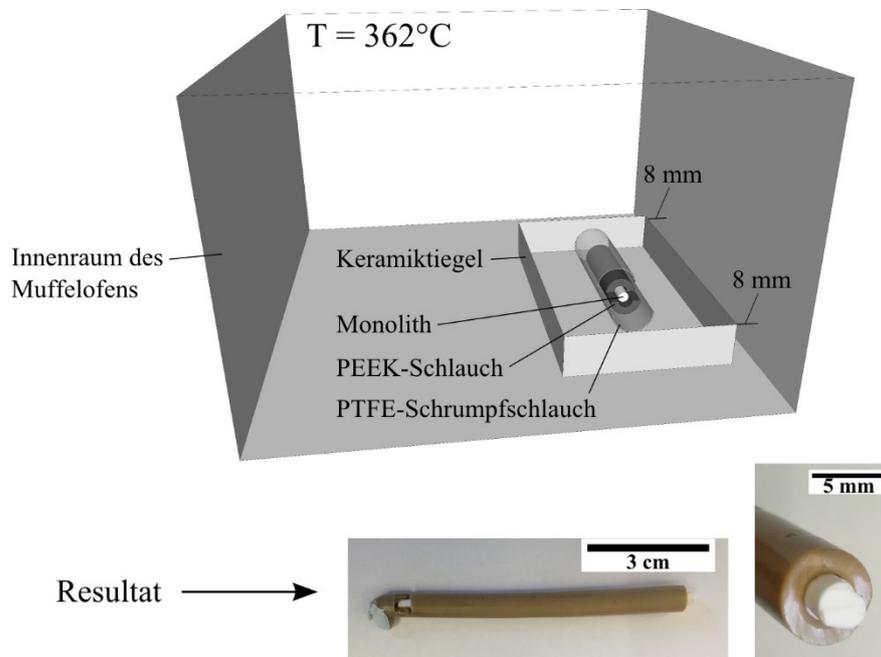
Anhang Tabelle 8.1: Syntheseparameter der in Kapitel 5.3 eingesetzten Monolithen für die Ummantelung, Funktionalisierung und Durchflusskatalyse. Die Synthesevorschrift ist in Kapitel 4.1 bzw. 4.3 zu finden.

Probe	TMOS [mL]	PEG (10k) [g]	Harnstoff [g]	0,01 M AcOH [mL]	$T_{\text{Gel}}$ [°C]
TMOS-1,21-23,5 <sup>I</sup>	5,6	1,210	0,900	10	23,5
2,7 $\mu\text{m}$ -APTMS <sup>II</sup>					22,0
1,5 $\mu\text{m}$ -APTMS <sup>II</sup>					23,5
1,5 $\mu\text{m}$ -pure <sup>II</sup>					23,5
S1-1,5 $\mu\text{m}$ -APTMS <sup>III</sup>					23,5
S2-1,4 $\mu\text{m}$ -APTMS <sup>III</sup>					23,7
S3-5,5 $\mu\text{m}$ -APTMS <sup>III</sup>					20,5
S4-5,5 $\mu\text{m}$ -APTMS <sup>III</sup>					20,5
S5-5,6 $\mu\text{m}$ -pure <sup>III</sup>					20,5
1,4 $\mu\text{m}$ -APTMS <sup>III</sup>					23,7
1,4 $\mu\text{m}$ -pure <sup>III</sup>					23,7

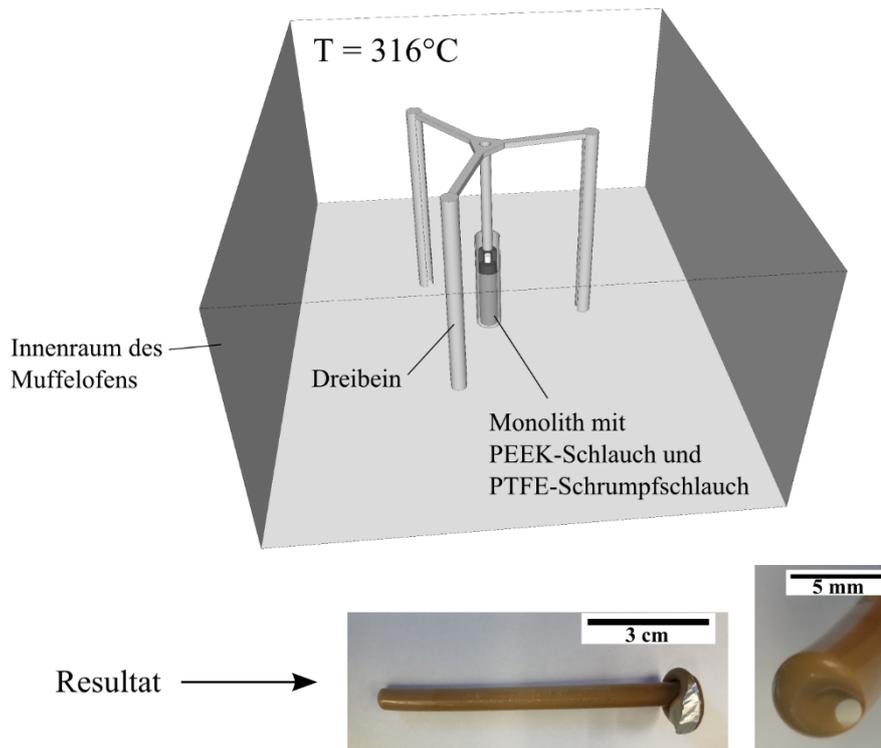
<sup>I</sup> Mehrfach synthetisiert für Optimierung der Ummantelung (siehe Kapitel 5.3.1)

<sup>II</sup> Verwendet für Funktionalisierung in Kapitel 5.3.2

<sup>III</sup> Verwendet für Durchflusskatalyse in Kapitel 5.3.3



Anhang Abbildung 8.4: Negativbeispiel bei nicht optimierter Anordnung von Keramiktiegel und Monolith mit PEEK-Schlauch und PTFE-Schrumpfschlauch im Innenraum desselben Muffelofens wie in Abbildung 5.25 sowie die daraus resultierende inhomogene Ummantelung aus zwei Perspektiven. Eine Seite der Ummantelung verformt sich dabei zu stark (links) und die andere nicht stark genug (rechts). Geringe Abweichungen gegenüber dem optimierten Prozess (vgl. Abbildung 5.25) im Abstand von Tiegel und Innenwänden des Ofens führen zu einer inhomogenen oder gar keiner Ummantelung. Die Ergebnisse sind reproduzierbar und belegen, dass hier bereits kleine Änderungen einen großen Einfluss haben.



Anhang Abbildung 8.5: Zum Test des Einflusses einer stehenden Anordnung von Monolith, PEEK-Schlauch und PTFE-Schrumpfschlauch konnte der in Kapitel 5.3.1 beschriebene Muffelofen aufgrund seiner zu geringen Größe nicht verwendet werden. Daher wurde hier auf einen Kammerofen (N7/H, Nabertherm, Lilienthal/Bremen, Deutschland) zurückgegriffen. Hier reicht bereits eine eingestellte Temperatur von 316 °C aus, um das PEEK so viskos werden zu lassen, dass es nach unten ausfließt (siehe rechter Rand der linken Aufnahme) und eine zu starke Verformung der Ummantelung zurücklässt. Im Vergleich zu den optimierten 362 °C (vgl. Abbildung 5.25) bedeutet dies einen Unterschied von 46 °C! und dass es dennoch bei den eingestellten 316 °C im Kammerofen heißer wird als bei den eingestellten 362 °C im Muffelofen! Darüber hinaus ist in der frontalen Aufnahme (rechtes Bild) zu erkennen, dass der Monolith nicht mehr im Zentrum der Ummantelung liegt, was das Aufbringen eines Gewindes verhindert.

Anhang Tabelle 8.2: Die mittels He-Pyknometrie und Quecksilberporosimetrie bestimmten Dichten und spezifischen Volumina der in Kapitel 5.4 untersuchten Proben zur Bestimmung der Kompressionsmodule.

Probe	Reindichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Rohdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Spezifisches Volumen aus/von [cm <sup>3</sup> /g]			
			Reindichte	Rohdichte	Makroporen	Skelett
TMOS-80	2,0635	0,3042	0,48461	3,287	1,963	1,324
TMOS-95	2,2010	0,3048	0,45433	3,280	1,966	1,314
TP(3,3)	2,1851	0,2852	0,45764	3,506	2,190	1,315
TP(6,6)	2,1171	0,2909	0,47234	3,437	2,255	1,181
TP(10)	2,0971	0,2556	0,47684	3,912	2,688	1,223

## 8.2. Chemikalien und Materialien

Neben den in Anhang Tabelle 8.3 aufgeführten Chemikalien wurde ein Milli-Q Gradient System (Millipore, Bedford, Massachusetts, USA) für die Aufreinigung von Wasser

verwendet, welches zum Verdünnen der Säuren für die Synthesen, sowie zur Herstellung der mobilen Phase in der HPLC genutzt wurde.

Anhang Tabelle 8.3: Liste der verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Reinheit	CAS-Nr.	Hersteller
1 M Essigsäure	-	64-19-7	Fluka
1 M Natronlauge	-	1310-73-2	Abfüllung Universität
1 M Salpetersäure	-	7697-37-2	Abfüllung Universität
1 M Salzsäure	-	7647-01-0	Abfüllung Universität
Aceton	HPLC-Qualität	67-64-1	Sigma-Aldrich
Aminopropyltrimethoxysilan	97%	13822-56-5	Aldrich
Benzaldehyd	99,5%	100-52-7	Aldrich
Bodipy 493/503	-	121207-31-6	Life Technologies
Ethanol	99%	64-17-5	Fisher Chemical
Ethylcyanoacetat	98%	105-56-6	Aldrich
Harnstoff	99,5%	57-13-6	Sigma-Aldrich
Methanol	-	67-56-1	Abfüllung Universität
Methanol (HPLC)	HPLC-Qualität	67-56-1	VWR Chemicals
Octadecyltrimethoxysilan	90%	3069-42-9	Sigma-Aldrich
Phenyltrimethoxysilan	97%	2996-92-1	Aldrich
Polyethylenglykol (M <sub>w</sub> = 10.000 g/mol)	-	25322-68-3	Fluka
Polyethylenglykol (M <sub>w</sub> = 100.000 g/mol)	-	25322-68-3	Alfa Aesar
Tetraethoxysilan	98%	78-10-4	Aldrich
Tetramethoxysilan	-	681-84-5	Merck
Thioharnstoff	99%	62-56-6	Sigma-Aldrich
Toluol	HPLC-Qualität	108-88-3	Sigma-Aldrich

Anhang Tabelle 8.4: Liste der verwendeten Materialien für die Präparation der Kapillaren bzw. der Ummantelung von makroskopischen Monolithen.

Material	Bezeichnung	Hersteller
25 µm Kapillare	TSP 025375	Polymicro Technologies
50 µm Kapillare	TSP 050375	Polymicro Technologies
75 µm Kapillare	TSP 075375	Polymicro Technologies
100 µm Kapillare	TSP 100375	Polymicro Technologies
Edelstahlrohr für Monolithsynthese mit 3,8 mm Innendurchmesser	Rohre geschweißt ungeglüht DIN EN 10217-7/EN ISO 1127	EHM Edelstahl
PEEK-Schlauch für Ummantelung	PEEK tubing (natural) – 1/4" OD x 3.17 mm ID	BGB Analytik
Schrumpfschlauch	TOPCROSS PTFE-4-19,05 natur Schrumpfrate 4:1	AUTEC GmbH

### 8.3. Abkürzungsverzeichnis

Anhang Tabelle 8.5: Verzeichnis der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Abkürzungen.

APTMS	Aminopropyltrimethoxysilan
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CLD	<i>Chord length distribution</i> ; Segmentlängenverteilung
DTA	Differenz-Thermoanalyse
FIB-SEM	<i>Focused Ion Beam – Scanning Electron Micoscopy</i> , Fokussierter Ionenstrahl mit Rasterelektronenmikroskopie
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> ; Halbwertsbreite
GC	Gaschromatographie
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i> , Hochdruckflüssigkeitschromatographie
ISEC	<i>Inverse Size Exclusion Chromatography</i> , inverse Größenausschlusschromatographie
KLSM	Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie
MS	Massenspektrometer
NLDFT	<i>Non-local Density Function Theory</i> ; nicht lineare Dichtefunktionaltheorie
ODTMS	Octadecyltrimethoxysilan
PEEK	Polyetheretherketon

PEG	Polyethylenglykol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PTMS	Phenyltrimethoxysilan
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RK	Reaktionskammer
STA	Simultane Thermische Analyse
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i> , Rastertransmissions-elektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethoxysilan
TG	Thermogravimetrie
TMOS	Tetramethoxysilan
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> , Röntgendiffraktion

#### 8.4. Publikationen und Tagungsbeiträge

##### Publikationen

“Synthesis and morphological characterization of phenyl-modified macroporous-mesoporous hybrid silica monoliths”, **R. Meinus**, K. Hormann, R. Hakim, U. Tallarek and B. M. Smarsly, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 20283–20294.

“On the underestimated impact of the gelation temperature on macro- and mesoporosity in monolithic silica”, **R. Meinus**, R. Ellinghaus, K. Hormann, U. Tallarek and B. M. Smarsly, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 14821–14834.

„Bombyx mori silk/titania/gold hybrid materials for photocatalytic water splitting: combining renewable raw materials with clean fuels”, S. Krüger, M. Schwarze, O. Baumann, C. Günter, M. Bruns, C. Kübel, D. V. Szabó, **R. Meinus**, V. de Zea Bermudez, A. Taubert, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2018, **9**, 187-204.

**R. Meinus**, K. Hormann, U. Tallarek and B. M. Smarsly, *in Bearbeitung*.

C. Balzer, **R. Meinus**, B. M. Smarsly and G. Reichenauer, *in Bearbeitung*.

## Tagungsbeiträge

“Phenyl-modified silica monoliths with simultaneously improved selectivity and morphology”, **R. Meinus**, K. Hormann, R. Hakim, U. Tallarek and B. M. Smarsly, 26. *Deutsche Zeolith Tagung*, Paderborn, Deutschland, 26. bis 28. Februar 2014, Posterbeitrag.

“Phenyl-modified silica monoliths with simultaneously improved selectivity and morphology”, **R. Meinus**, K. Hormann, R. Hakim, U. Tallarek and B. M. Smarsly, 6th *International FEZA Conference*, Leipzig, Deutschland, 08. bis 11. September 2014, Posterbeitrag.

“Analysis of longitudinal and radial homogeneity of monolithic silica in capillary columns by variation of capillary inner diameter”, **R. Meinus**, K. Hormann, U. Tallarek and B. M. Smarsly, *HPLC 2015 — The 42nd International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques*, Genf, Schweiz, 21. bis 25. Juni 2015, **Vortrag**.

“Analysis of longitudinal and radial homogeneity of monolithic silica in capillary columns by variation of capillary inner diameter”, **R. Meinus**, K. Hormann, U. Tallarek and B. M. Smarsly, 28. *Deutsche Zeolith Tagung*, Gießen, Deutschland, 02. bis 04. März 2016, Posterbeitrag.

“Analysis of longitudinal and radial homogeneity of monolithic silica in capillary columns by variation of capillary inner diameter”, **R. Meinus**, K. Hormann, U. Tallarek and B. M. Smarsly, *The 40<sup>th</sup> International Symposium on Capillary Chromatography (ISCC)*, Riva del Garda, Italien, 29. Mai bis 03. Juni 2016, Posterbeitrag.

“On the Underestimated Impact of Gelation Temperature on Macro- and Mesoporosity in the Preparation of Monolithic Silica”, **R. Meinus**, K. Hormann, U. Tallarek and B. M. Smarsly, 29. *Deutsche Zeolith Tagung*, Frankfurt am Main, Deutschland, 01. bis 03. März 2017, Posterbeitrag, ausgezeichnet mit dem **George Kokotailo Award**.

„On the Underestimated Impact of Gelation Temperature on Macro- and Mesoporosity in the Preparation of Monolithic Silica”, **R. Meinus**, K. Hormann, U. Tallarek and B. M. Smarsly, *5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials*, Lissabon, Portugal, 06. bis 10. März 2017, Posterbeitrag.