2008



Synthese durch Strukturabformung, Charakterisierung und Anwendung

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades

"Doktor der Naturwissenschaften" – Dr. rer. nat. –

des Fachbereichs Biologie und Chemie

der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von

Jan Roggenbuck aus Lich

Gießen, Februar 2008

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2004 bis Februar 2008 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen unter Betreuung von Dr. Michael Tiemann in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Fröba.

Gutachter: Prof. Dr. Michael Fröba Prof. Dr. Siegfried Schindler

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit eigenständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen durchgeführt zu haben. Die Arbeit ist zuvor keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt worden.

Gießen, den 11. Februar 2008

Jan Roggenbuck

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Mesoporöse Silica-Phasen	5
1.2. Mesoporöse Kohlenstoff-Phasen	6
1.3. Geordnet mesoporöse Metalloxide durch Strukturreplikation	7
1.3.1. Silica als Strukturmatrix	7
1.3.2. Kohlenstoff als Strukturmatrix	9
1.3.3. Einflussfaktoren auf das Nanocasting-Verfahren	10
1.4. Anwendungen	12
1.5. Gassensorik	13
1.6. Katalyse	16
2. Motivation	18
3. Synthesen	20
3.1. Synthesen der Strukturmatrices	20
3.1.1. Mesoporöses SBA-15 Silica	20
3.1.2. Mesoporöses KIT-6 Silica	21
3.1.3. Mesoporöser CMK-3 Kohlenstoff	21
3.2. Untersuchungen zur Imprägnierung der Strukturmatrices	22
3.2.1. Vorbehandlung unterschiedlicher Strukturmatrices	22
3.2.1.1. Kohlenstoffe	22
3.2.1.2. Silica	22
3.2.2. Einfluss der Lösungsmittelpolarität	23
3.2.3. Vergleich der Imprägnierungsmethoden	23
3.3. Synthesen der mesoporösen Metalloxide	24
3.3.1. Magnesiumoxid (MgO)	24
3.3.2. Cer(IV)-oxid (CeO ₂)	24
3.3.3. Cobalt(II,III)-oxid (Co ₃ O ₄)	25

4. Analytische Methoden zur Charakterisierung	26
4.1. Röntgenpulverdiffraktometrie	26
4.2. Stickstoff-Physisorption	27
4.3. Elektronenmikroskopische Untersuchung	31
4.4. Infrarot-Spektroskopie	32
4.5. Thermische Analyse	32
4.6. Katalyse	32
4.7. Gassensorik	33
5. Ergebnisse und Diskussion	34
5.1. Charakterisierung der Strukturmatrices	34
5.1.1. SBA-15 Silica	34
5.1.2. KIT-6 Silica	38
5.1.3. CMK-3 Kohlenstoff	40
5.2. Untersuchungen zur Imprägnierung der Strukturmatrices mit Metallnitraten	43
5.2.1. Vorbehandlung unterschiedlicher Strukturmatrices	43
5.2.1.1. Vorbehandlung von CMK-3 Kohlenstoff	43
5.2.1.2. Vorbehandlung von SBA-15 Silica	48
5.2.2. Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die Imprägnierung	51
5.2.2.1. Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf CMK-3 Kohlenstoff	51
5.2.2.2. Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf SBA-15 Silica	53
5.2.3. Vergleich der Imprägnierungsmethoden	53
5.2.3.1. Vergleich der Imprägnierungsmethoden für CMK-3 Kohlenstoff	53
5.2.3.2. Vergleich der Imprägnierungsmethoden für SBA-15 Silica	54
5.3. Mesoporöse Metalloxide	56
5.3.1. Magnesiumoxid (MgO)	56
5.3.2. Cer(IV)-oxid (CeO ₂)	62
5.3.2.1. Synthese von Cer(IV)-oxid mit SBA-15 Silica als Strukturmatrix	62
5.3.2.2. Synthese von Cer(IV)-oxid mit CMK-3 Kohlenstoff als Strukturmatrix	69
5.3.2.3. Katalytische Aktivität von Cer(IV)-oxid	74
5.3.2.4. Verwendung von Cer(IV)-oxid in der Gassensorik	78
5.3.3. Cobalt(II,III)-oxid (Co ₃ O ₄)	81
5.3.3.1. Synthese von Cobalt(II,III)-oxid mit SBA-15 Silica als Strukturmatrix	81

5.3.3.2. Synthese von Cobalt(II,III)-oxid mit KIT-6 Silica als Strukturmatrix	86
5.3.3.3. Verwendung von Cobalt(II,III)-oxid in der Gassensorik	91
5.4. Verbrennen des Kohlenstoff-Gerüsts	94
6. Zusammenfassung	97
7. Summary	101
8. Ausblick	105
9. Literaturverzeichnis	107

1. Einleitung

Poröse Materialien existieren schon lange in vielfältigen Formen in der belebten und unbelebten Natur. So entstehen beispielsweise durch Biomineralisation von Meeres-Mikroorganismen wie Diatomeen (Kieselalgen) oder Radiolarien (Strahlentierchen) filigrane, poröse Gerüste aus Siliziumdioxid (Abbildung 1). Die makroskopischen Materialeigenschaften, wie zum Beispiel die mechanische Stabilität, stehen in direktem Zusammenhang mit der mikroskopischen Anordnung der jeweiligen Baueinheiten. Daneben kommt der Oberfläche (durch ein großes Oberfläche/Volumen-Verhältnis) eine besondere Bedeutung zu, da hier Wechselwirkungen zwischen Material und Umgebung stattfinden.



Abbildung 1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Diatomeen-Gerüsten.^[1]

Solche Vorbilder und Bauprinzipien aus der Natur mit ihren spezifischen Eigenschaften und Funktionen sind immer öfter Ausgangspunkt für Synthese und Anwendung neuer Materialien, was zu vollkommen neuen Forschungsgebieten wie zum Beispiel der Bionik bzw. Biomimetik geführt hat.

Porösen Materialien werden in Abhängigkeit ihrer Porengröße gemäß IUPAC-Nomenklatur in drei Klassen eingeteilt.^[2,3] Als mesoporöse Materialien werden Substanzen definiert, deren Porenweiten zwischen 2 und 50 nm liegen. Daneben existieren noch die Klassen der mikroporösen Substanzen (Porenweite < 2 nm) sowie der makroporösen Substanzen (Porenweite > 50 nm). Zu den bekanntesten Vertretern der mikroporösen Substanzen zählen die Zeolithe,^[4] die aufgrund ihres kristallinen Alumosilicat-Gerüsts, einheitlichen Porengrößenverteilungen und Brönsted-/Lewis-Acidität exzellente katalytische Eigenschaften aufweisen. Daneben existieren Alumophosphate (AlPO₄)^[5] und amorphe mikroporöse Metalloxide (AMM)^[6], die ähnlich wie Zeolithe wohl definierte Porengrößen haben. Verstrebte Schichtsilicate (*pillared clays*)^[7] sowie poröse Gele und Gläser^[8] sind Materialien mit Poren unterschiedlicher Größe, die allerdings sehr breite Porengrößenverteilung aufweisen. (siehe Abbildung 2).



Abbildung 2: Übersicht von porösen Materialien.

Da die Anwendungsmöglichkeiten der Zeolithe durch Porengröße (< 2 nm) und Porenarchitektur limitiert sind, besteht Bedarf an alternativen Substanzen, die größen- und formselektive Eigenschaften aufweisen. Mit der Entwicklung der sogenannten M41S-Phasen durch die *Mobil Oil Company* (jetzt *Exxon Mobil*) im Jahr 1992 kommt eine neue Verbindungsklasse hinzu: Periodisch geordnete mesoporöse Materialien, deren Charakteristika eine große spezifische Oberfläche sowie ein periodisch geordnetes Porensystem mit einheitlich großen Poren sind.^[9,10] Sie sind angesichts ihrer Porengrößen von 2 bis 12 nm für größen- und formselektive Anwendungen interessant, für die mikroporöse Zeolithe aufgrund zu kleiner Poren nicht geeignet sind.

Für die Synthese der geordnet mesoporösen Materialien lassen sich zwei Grundprinzipien unterscheiden. Bei der klassischen Methode werden molekulare oder supramolekulare Strukturdirigenten (strukturdirigierende Agenzien, SDAs) in den entstehenden Festkörper eingeschlossen und ergeben nach ihrer Entfernung das Porensystem (Abbildung 3). Bei den verwendeten Agenzien kommen sowohl ionische (zum Beispiel langkettige Alkyltrimethylammoniumhalogenide) als auch nichtionische Amphiphile (langkettige Alkylamine, Block-Copolymere) zum Einsatz. In diesem Zusammenhang werden die strukturdirigierenden Agenzien oft als "Endotemplate" (abgeleitet von dem in der Biologie verwendeten Terminus des Endoskeletts) oder "weiche Template" bezeichnet.



Abbildung 3: Schematische Darstellung der Bildung mesoporöser Materialien unter Verwendung supramolekularer Aggregate amphiphiler Moleküle als Strukturdirigenten ("Endotemplatverfahren") (modifiziert aus Referenz [10]); (a) echter Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (*true liquid crystal templating*, TLCT), (b) kooperativer Flüssigkristall-Templat-Mechanismus. LC steht für Flüssigkristall (*liquid crystal*). Nach Strukturausbildung durch Selbstorganisation der Amphiphilmoleküle und Kondensation der anorganischen Silicatspezies (hier: Tetraethylorthosilicat, TEOS) entsteht ein mesostrukturiertes Kompositmaterial. Durch Entfernen der Strukturdirigenten (Extraktion oder Calcination) erhält man das mesoporöse Material.

Das Konzept des "Endotemplatverfahrens" (auch als *soft matter templating* bezeichnet) unter Verwendung supramolekularer Aggregate als strukturdirigierende Agenzien lässt sich zwar für einige nichtsilicatische Materialien (wie zum Beispiel TiO₂, Al₂O₃, SnO₂)^[11] erweitern, aber es ist nicht universell anwendbar, da es bei vielen Materialien während der Synthese zu einem Zusammenbruch der Struktur kommt.^[12] Die Gründe dafür sind vielfältig. Viele Systeme neigen zur Ausbildung dichter, kristalliner Phasen, sodass es während der

Synthese zur Phasentrennung zwischen Amphiphilen und anorganischen Komponenten kommt. Ebenso führt unzureichende Kondensation zwischen den anorganischen Baueinheiten, die durch relative niedrige Synthesetemperaturen bedingt ist, zu einem Verlust der periodischen Ordnung, wenn das strukturgebende Gerüst entfernt wird. Einige Systeme sind bei den Temperaturen, bei denen die Entfernung des Gerüsts stattfindet, nicht redoxstabil. Daneben sind die erhaltenen mesoporösen Metalloxide teilweise nicht temperaturstabil und besitzen aufgrund niedriger Synthesetemperaturen amorphe Porenwände, was die potentiellen Anwendungsmöglichkeiten limitiert.

Eine vielversprechende Alternative, solche geordnet porösen Materialien zu synthetisieren, stellt das zweite Prinzip, das sogenannte Nanocasting-Verfahren, dar. Die Idee des Nanocastings basiert auf bekannten Abdruckverfahren (Casting) zur Replikation von Originalen mit makroskopischen Größenordnungen, wie zum Beispiel im Bereich der Kriminalistik (Spurensicherung) und der Medizin (Herstellung von Zahnersatz). Vor allem aber wird dieses makroskopische *Casting*-Verfahren in unterschiedlichen Gießverfahren als industrielle Fertigungstechnik genutzt. Auch in der Natur sind solche Abdruckverfahren zu finden, wie beispielsweise bei der Entstehung von Fossilien. Die Übertragung dieser Methodik auf Größen im Bereich von einigen Nanometern wird als Nanocasting bezeichnet. Abbildung 4 zeigt schematisch das Konzept, wobei ein starres Baugerüst mit Hohlräumen (Strukturmatrix) als Form dient. Nach Auffüllen der Hohlräume mit dem gewünschtem Endmaterial oder einer entsprechenden Vorläuferverbindung (Präcursor) und anschließender Entfernung des Gerüsts erhält man den Abdruck der eingesetzten Form (Replica). Entsprechend der erwähnten biologischen Analogie wird diese Vorgehensweise auch als Exotemplatverfahren bezeichnet. Die Strukturmatrices werden daneben auch als "harte Template" bezeichnet, weshalb die Methode auch mit dem Begriff "hard matter templating" beschrieben werden kann.



Abbildung 4: Schematische Darstellung des *Nanocasting*-Verfahrens. Im ersten Schritt erfolgt das Befüllen der Poren mit anschließender Bildung des gewünschten Produkts in den Poren (Kompositmaterial). Durch Entfernen des formgebenden Gerüsts erhält man eine negative Replica der eingesetzten Strukturmatrix.

Als starre Strukturmatrices können sowohl Zeolithe^[13], poröse Aluminiumoxid-Membranen^[14], kolloidale Kristalle (monodisperse sphärische Silica- oder Latex-Partikel)^[15] als auch mesoporöse Silica- und Kohlenstoff-Phasen eingesetzt werden. Die Verwendung mesoporöser Silica- und Kohlenstoff-Phasen als Strukturmatrices bringt allerdings viele Vorteile mit sich: Die Dimensionen der Poren, die als Reaktionsraum dienen, liegen gewöhnlich zwischen 2 und 10 nm, so dass die Abmessungen der erhaltenen Replicas auch in der gleichen Größenordnung liegen. Damit schließen sie die Lücke zwischen den mikroporösen Zeolithen (< 2 nm) und den anodischen Aluminiumoxid-Membranen (10 – 250 nm). Des Weiteren sind die mesoporösen Silica- und Kohlenstoff-Phasen sehr variabel in Bezug auf Morphologie und Topologie des Porensystems, was zu unterschiedlichen Eigenschaften der replizierten Materialien führt. Aufgrund ihrer periodisch angeordneten Poren sind sie ideal als Strukturmatrices geeignet, um Substanzen mit ähnlich hoher Ordnung herzustellen. Darüber hinaus verfügen sie über eine relativ hohe chemische Stabilität.

1.1. Mesoporöse Silica-Phasen

Inzwischen existiert eine Vielzahl bekannter Silica-Phasen, die sich in Form, Größe und Ordnung des Porensystems voneinander unterscheiden.^[16] Zu den bekanntesten Vertretern zählen neben den 1992 entdeckten Silica-Phasen MCM-48^[9] (<u>Mobil Composition of Matter</u>) mit kubischer *Ia3d* Symmetrie und MCM-41^[9] mit hexagonaler *p6mm* Symmetrie die beiden Silica-Phasen SBA-15^[17] (University of California, <u>Santa Ba</u>rbara) und KIT-6^[18] (<u>Korea Advanced Institute of Science and Technology</u>). Es besteht eine strukturelle Analogie zwischen SBA-15 (hexagonales Porensystem) bzw. KIT-6 (kubisches Porensystem) und MCM-41 bzw. MCM-48. Die Materialien unterscheiden sich aber von den jeweiligen MCM-Phasen darin, dass sie größere Mesoporen aufweisen, welche zusätzlich durch Mikroporen miteinander verbunden sind (siehe Abschnitt 5.1.1).

1.2. Mesoporöse Kohlenstoff-Phasen

Geordnet mesoporöse Kohlenstoffe wurden erstmals 1999 zeitgleich von zwei Gruppen unabhängig voneinander dargestellt.^[19,20] Die Synthese erfolgt unter Verwendung einer geordneten mesoporösen Silica-Phase (wie zum Beispiel SBA-15 Silica) als starre Strukturmatrix und stellt damit den Prototyp des Nanocasting-Verfahrens dar. Dazu wird das Porensystem der porösen Silica-Phase mit einem Kohlenstoff-Präcursor (beispielsweise Saccharose oder Furfurylalkohol) imprägniert. Durch Carbonisieren bei hohen Temperaturen in inerter Atmosphäre entsteht ein Kohlenstoff/Silica-Kompositmaterial, bei dem die Poren der Silica-Phase mit reinem Kohlenstoff gefüllt sind. Anschließend wird die Silica-Matrix durch Auflösen in Natronlauge oder Flusssäure entfernt und man erhält einen geordnet mesoporösen Kohlenstoff. Aufgrund der Vielzahl bekannter Silica-Phasen existiert mittlerweile ebenso eine Reihe unterschiedlicher Kohlenstoff-Phasen, zu deren bekanntesten Vertretern die CMK-Kohlenstoff-Phasen (CMK steht für Carbon Mesostructured by Korea Advanced Institute of Science and Technology) zählen.^[18,21] Eine ausführliche Übersicht über poröse Kohlenstoff-Phasen gibt der Artikel von LEE et al.^[22] Im Jahr 2002 wurden erstmals mesoporöse Kohlenstoffe selbst als Strukturmatrices für das *Nanocasting* verwendet.^[23,24] Es konnte gezeigt werden, dass es durch Verwendung mesoporösen Kohlenstoffs als strukturgebendes Material möglich ist, ein mesoporöses Silica darzustellen. Durch dieses zweistufige Replizieren erhält man eine "Positiv-Replica" der ursprünglichen Silica-Phase, welche als Strukturdirektor für den entsprechenden Kohlenstoff diente (Abbildung 5).



Abbildung 5: Schematische Darstellung des wiederholten *Nanocasting*-Verfahrens (vergleiche Abbildung 4), bei dem das gewünschte Produkt als "Positivabdruck" der ursprünglich verwendeten Strukturmatrix (Original) erhalten wird.

1.3. Geordnet mesoporöse Metalloxide durch Strukturreplikation

Die Wahl zwischen Silica und Kohlenstoff als Strukturmatrix richtet sich zum einen nach der gewünschten Porenarchitektur und zum anderen nach der chemischen Stabilität des zu synthetisierenden Metalloxids.

Wie in Abbildung 5 dargestellt, erhält man im Fall eines einmaligen *Nanocastings* (Silica \rightarrow Metalloxid) einen "Negativabdruck" der Strukturmatrix für das poröse Metalloxid in Form von miteinander verbundenen Metalloxid-Stäben. Verwendet man dagegen mesoporösen Kohlenstoff als Strukturmatrix, welcher wiederum durch Strukturreplikation aus Silica hergestellt worden ist, so kann der gesamte Vorgang als zweistufiges *Nanocasting*, ausgehend von Silica, betrachtet werden (Silica \rightarrow Kohlenstoff; Kohlenstoff \rightarrow Metalloxid). Das resultierende poröse Metalloxid besitzt damit als "Negativabdruck" des Kohlenstoffs die gleiche Porenarchitektur wie das ursprünglich verwendete poröse Silica ("Positivabdruck").

Für einige Metalloxide ist mesoporöses Silica als Strukturmatrix allerdings ungeeignet, da die Entfernung des Silica-Gerüsts mit Flusssäure oder Natronlauge unter chemisch "harten" Bedingungen erfolgt. Amphotere Oxide, wie zum Beispiel Zinkoxid, sind weder gegen Flusssäure noch gegen Natronlauge stabil. In solchen Fällen bietet die Verwendung von mesoporösem Kohlenstoff als Strukturmatrix eine Alternative, da er sich durch thermische Zersetzung quantitativ entfernen lässt.

1.3.1. Silica als Strukturmatrix

Die erste Synthese eines geordnet mesoporösen Metalloxids, das durch *Nanocasting* aus einer mesoporösen Silica-Phase hergestellt wurde, erfolgte 2003 mit Chrom(III)-oxid (Strukturmatrix: SBA-15 Silica).^[25] In der Folgezeit wurden viele weitere mesoporöse Metalloxide aus unterschiedlichen Silica-Phasen dargestellt. Als Strukturmatrices dienten dabei hauptsächlich SBA-15 und KIT-6 Silica mit hexagonaler bzw. kubischer Anordnung der tubulären Poren. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der existierenden mesoporösen Metalloxide, bei denen SBA-15 oder KIT-6 Silica als Strukturmatrix diente. Außerdem sind auch mesoporöse Silica-Phasen als Strukturmatrices verwendet worden, die keine tubulären Poren sondern käfigartige sphärische Poren (Größe: 10 - 12 nm) besitzen, welche durch kleinere Poren (4 - 9 nm) miteinander verbunden sind.^[26,27] SMÅTT *et al.* konnten zudem zeigen, dass es möglich ist, monolithisches mesoporöses Silica mit multimodaler Porosität als

Strukturmatrix zu verwenden.^[28,29] Des Weiteren konnten mittels *Nanocasting* unter Verwendung von SBA-15 Silica neben den erwähnten oxidischen Materialien auch andere mesoporöse Substanzen hergestellt werden, wie zum Beispiel diverse Metallsulfide (CdS, ZnS, In₂S₃, WS₂, MoS₂),^[30–32] Siliziumcarbid^[33,34] oder ein magnetisches Polymer, bei dem in das Polyvinylbenzol-Gerüst Eisenoxid-Nanopartikel eingebracht worden sind, die zu einem superparamagnetischen Verhalten das Kompositmaterials führen.^[35] Daneben kann durch *Nanocasting* mit Silicagel als Strukturmatrix eine Vielzahl poröser Metalloxide erhalten werden, deren Porensystem aber keine Ordnung aufweist.^[36–38] Innerhalb weniger Jahre entstand eine Reihe von Übersichtsartikeln zum Thema "*Nanocasting*", was die rasante Entwicklung dieses Forschungsgebiets verdeutlicht.^[39–43]

Mesoporöses Material	Strukturmatrix	Referenz
CaO	SBA-15	[44, 45, 47, 52]
	KIT-6	[44 – 46, 52, 57]
	SBA-15	[47 – 52]
CO_3O_4	KIT-6	[48 – 50, 52, 53, 57]
	SBA-15	[47, 49, 52]
$C_{12}O_{3}$	KIT-6	[49, 52, 54, 57]
Fo O	SBA-15	[47, 55, 56]
1.6203	KIT-6	[57, 58]
In O	SBA-15	[47]
III ₂ O ₃	KIT-6	[57]
LiCoO ₂	SBA-15	[50]
	KIT-6	[50]
Mn O	SBA-15	[47, 59 – 61]
WIII _x O _y	KIT-6	[57, 62]
NiO	SBA-15	[47, 52]
NIO	KIT-6	[52, 57]
RuO ₂	KIT-6	[63]
WO.	SBA-15	[44, 64, 65]
w O ₃	KIT-6	[44, 57]

Tabelle 1: Übersicht mesoporöser Metalloxide mit geordnetem Porensystem, die unter Verwendung von SBA-15 (hexagonal) bzw. KIT-6 Silica (kubisch) durch *Nanocasting* hergestellt wurden.

1.3.2. Kohlenstoff als Strukturmatrix

Nachdem die strukturdirigierenden Eigenschaften von mesoporösem Kohlenstoff für das Nanocasting silicatischer Phasen gezeigt worden war,^[23,24] folgte 2003 ein vergleichbares Resultat für nichtsilicatische Metalloxide (TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃).^[66] Dabei wurde mesoporöser Kohlenstoff - allerdings mit ungeordneter Porenstruktur - in Form monodisperser sphärischer Partikel (800 – 900 nm) als Strukturdirektor verwendet. Poröse kristalline Metalloxide wie auch amorphe Phosphate konnten unter Erhaltung der Morphologie synthetisiert werden. 2004 haben KANG et al. erstmals geordnet mesoporösen CMK-3 Kohlenstoff als strukturdirigierendes Material verwendet, um viele verschiedene nichtsilicatische Metalloxide (Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, V₂O₅, MoO₃, WO₃, Fe₂O₃, MnO₂) herzustellen.^[67] Die erhaltenen Materialien waren kristallin und wiesen große spezifische Oberflächen (BET-Methode) zwischen 70 und 360 m² g⁻¹ und Porengrößen im Bereich von 2 bis 12 nm auf. Allerdings waren die Poren eher uneinheitlich groß (breite Porengrößenverteilungen) und zudem nahezu ungeordnet (keine Reflexe im Kleinwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms), so dass nicht von einem erfolgreichen Nanocasting gesprochen werden kann. Ähnliche Ergebnisse lassen sich auch durch Strukturreplikation unter Einsatz von porösen Kohlenstoff-Aerogelen erzielen. Die spezifischen Oberflächen (BET-Methode) der erhaltenen porösen Metalloxide (Al₂O₃^[68], MgO^[69], MgAl₂O₄^[70] oder Zeolith ZSM-5^[71]) liegen zwischen 150 und 400 m² g⁻¹. Auch hier ist die Porosität, bedingt durch die Strukturmatrix, völlig ungeordnet, wenngleich die Porengrößenverteilung sehr schmal sein kann. Das erste nichtsilicatische Metalloxid, das neben einheitlich großen Poren auch eine regelmäßig Ordnung der Poren aufweist, wurde 2005 erstmals publiziert (Strukturmatrix: CMK-3 Kohlenstoff).^[72] Daraufhin folgten weitere geordnet mesoporöse Materialien, die durch Strukturreplikation geordnet mesoporöser Kohlenstoffe hergestellte wurden. Eine Übersicht dazu liefert Tabelle 2.

Mesoporöses Material	Strukturmatrix	Oberfläche / $m^2 g^{-1}$	Porenweite / nm	Referenz
Al_2O_3	CMK-3	400	4,6	[73]
CeO ₂	CMK-3	150	5,0	[74, 75]
CuO	CMK-3	150	5,5	[76]
MgO	CMK-3	300	5,6	[72]
	CMK-3	280	7,0	[77]
	CMK-3	190	6,8	[78]
ZnO	CMK-3	200	3,8	[78]
	CMK-3	60	5,7	[79, 80]
BN	CMK-3	540	3 – 4	[81, 82]
SiO ₂	CMK-3	560	4,9	[23]
	CMK-3	690	6,5	[24]
	CMK-3	270 - 1150	4 - 10	[83, 84]
	CMK-1	470	4,2	[85]
	CMK-1	540 - 570	3 - 6	[86]
Alumosilicate	CMK-1	550	3 – 5	[87]
	CMK-3	600	4 - 6	[87]
SiOC	CMK-3	250 - 420	5 - 8	[88]
SiCN	CMK-3	200 - 300	5 - 10	[88]

Tabelle 2: Übersicht mesoporöser Materialien mit geordnetem Porensystem, die unter Verwendung von CMK-3 (hexagonal) bzw. CMK-1 Kohlenstoff (kubisch) durch *Nanocasting* hergestellt wurden.

1.3.3. Einflussfaktoren auf das Nanocasting-Verfahren

So vielversprechend und einfach das Konzept des *Nanocastings* auch erscheint, müssen einige wesentliche Aspekte für die Synthese von geordnet mesoporösen Metalloxiden berücksichtigt werden.

Einer der wichtigsten Faktoren dabei ist die Effizienz der Porenfüllung (Beladungsrate) des strukturgebenden porösen Materials mit dem gewünschten Metalloxid bzw. der entsprechenden Vorläuferverbindung (Präcursor). Für eine erfolgreiche Replikation der porösen Ausgangsverbindung sollte das Material in dem Porensystem der rigiden Strukturmatrix möglichst vollständig vernetzt sein. Gewöhnlich werden die Poren der Strukturmatrix mit einer Lösung des entsprechenden Präcursors imprägniert, gefolgt von Trocknen bei milden Bedingungen (T = 60 - 80 °C) und anschließender Umwandlung des Präcursors in das gewünschte Metalloxid bei höheren Temperaturen (200 - 300 °C). Die optimalen Bedingungen für eine erfolgreiche Imprägnierung hängen hauptsächlich von der

Oberflächenpolarität der Strukturmatrix, der Lösungsmittelpolarität und der Löslichkeit bzw. der Konzentration des Präcursors in dem Lösungsmittel ab. Diese drei Parameter müssen sorgfältig gewählt und den unterschiedlichen Strukturmatrices angepasst werden. Weist die Oberfläche der Strukturmatrix viele polare funktionelle Gruppen auf (wie im Fall der mesoporösen Silica-Phasen mit freien Silanolgruppen), ist ein polares Lösungsmittel am besten geeignet, um eine hohe Benetzung der Porenoberfläche zu erhalten. Die Verwendung eines polaren Lösungsmittels ist zudem vorteilhaft, wenn Metallsalze als Präcursoren verwendet werden, da diese dann eine entsprechend hohe Löslichkeit aufweisen; hier ist häufig Wasser das Lösungsmittel der Wahl. Ist die Porenoberfläche allerdings eher unpolar, wie im Fall der mesoporösen CMK-Kohlenstoff-Phasen, muss unter Umständen ein weniger polares Lösungsmittel gewählt werden, was dann eine geringere Löslichkeit des Metallsalz-Präcursors zur Folge hat. Für die Wahl des Lösungsmittels muss demnach ein Kompromiss zwischen Benetzbarkeit der Porenwand (niedrige Lösungsmittelpolarität) und Löslichkeit des Metallsalzes (hohe Lösungsmittelpolarität) gefunden werden. Als Alternative dazu kann die Porenoberfläche der Strukturmatrix so verändert werden, dass es zu einer Änderung der Oberflächenpolarität kommt. Dadurch ergibt sich ein größerer Handlungsspielraum bei der Wahl des Lösungsmittels, was unerlässlich sein kann, wenn die Zahl geeigneter Präcursoren begrenzt ist.

Die Anzahl freier Silanolgruppen auf der Porenoberfläche in mesoporösem SBA-15 Silica kann durch verschiedene Methoden der Entfernung des strukturdirigierenden Triblock-Copolymers Pluronic[®] P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) postsynthetisch beeinflusst werden. Durch Lösungsmittelextraktion werden mehr freie Silanolgruppen erhalten als durch Calcination, da in letzterem Fall eine nachträgliche Kondensation von benachbarten Silanolgruppen ermöglicht wird. Ebenso führt die Behandlung mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxid unter Mikrowellenbestrahlung^[89] sowie die Verwendung von Schwefelsäure^[90] zur Entfernung des Triblock-Copolymers dazu, dass die erhaltenen mesoporösen Materialien viele Silanolgruppen auf den Oberflächen der Porenwände aufweisen und somit die Oberflächenpolarität möglichst groß wird. Die Veränderung der Oberflächenpolarität durch die Erzeugung polarer Funktionalitäten ist insbesondere für mesoporöse Kohlenstoffe von entscheidender Bedeutung. Diese Materialien besitzen gewöhnlich unpolare Oberflächen, obwohl eine bestimmte Anzahl polarer funktioneller Gruppen (Carbonyl-, Carboxyl- oder Phenol-Gruppen) vorhanden sein kann.^[91] Eine einfache Methode, die Quantität dieser Gruppen zu erhöhen, bietet die Behandlung des porösen Kohlenstoffs mit Salpetersäure.^[92]

Hinsichtlich des dritten wichtigen Parameters während der Imprägnierung des Porensystems – der Konzentration der Präcursor-Lösung – können zwei allgemeine Imprägnierungsmethoden unterschieden werden, die *"wet impregnation"-* und die *"incipient wetness"-*Methode. Im ersten Fall wird das Material, das als Strukturmatrix dient, als Pulver in einer verdünnten Lösung des Präcursors dispergiert. Gelöste Präcursor-Spezies diffundieren in das Porensystem, wo sie an den Porenwänden adsorbiert werden. Überschüssige Präcursor-Lösung wird durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt. Im Fall der *"incipient wetness"-*Methode wird eine gesättigte Lösung des Präcursors verwendet, deren eingesetzte Menge dem totalen Porenvolumen der verwendeten Strukturmatrix entsprechen sollte. Ziel dieser Vorgehensweise ist, dass die Lösung aufgrund von Kapillarkräften vollständig in die Poren gesogen wird und somit kein Präcursor auf der äußeren Oberfläche der Strukturmatrix verbleibt.

Als Präcursoren für die Metalloxide werden gewöhnlich Metallnitrate aufgrund ihrer hohen Löslichkeit in Wasser und der niedrigen Zersetzungstemperatur (< 300 °C) verwendet. Die bei der Zersetzung entstehenden Nebenprodukte sind zudem alle gasförmig und lassen sich so leicht entfernen.

1.4. Anwendungen

Geordnet mesoporöse Materialien sind aufgrund ihrer besonderen Attribute für viele Anwendungsbereiche sehr interessant. Neben hohen spezifischen Oberflächen und geordneten, einheitlichen Porensystemen sind die variable Steuerung der Struktur- und Textureigenschaften und die hohe Stabilität dieser Materialien verantwortlich für die vielseitige Verwendbarkeit. Das vielversprechendste Einsatzgebiet dabei ist die heterogene Katalyse.^[93] Abgesehen davon zeigen sie vielversprechende Eigenschaften in Bezug auf Gassensorik^[94] und optische Anwendungen^[95]. So konnte etwa gezeigt werden, dass mesoporöses Zinn(IV)-oxid eine hohe Sensitivität auf Kohlenstoffmonoxid und daneben eine sehr geringe Querempfindlichkeit auf Wasserdampf im Vergleich zu einem kommerziellen Gassensor (SnO₂-basiert) aufweist.^[96] Außerdem werden geordnet mesoporöse Stoffe als Komponenten in elektrochemischen Energiespeichern diskutiert, beispielsweise für den Fall der Brennstoffzelle^[97] oder der Lithium-Ionen-Batterie, bei der sie sowohl als Anodenmaterial $(Kohlenstoff)^{[50]}$ wie auch als Kathodenmaterial $(LiCoO_2)^{[98]}$ untersucht worden sind. Im medizinischen Bereich sind sie unter anderem interessant als Trägersysteme für pharmazeutische Wirkstoffe (*drug delivery*) oder zur Knochenregeneration.^[99] In eine ähnliche Richtung gehen die Untersuchungen hinsichtlich Adsorption und Katalyse biologischer Moleküle (Vitamine, Enzyme, Aminosäuren, usw.) sowie die Erzeugung biomimetischer Systeme.^[100,101] Die geordneten einheitlichen Poren können zudem als Reaktionsraum bzw. Wirtsystem mit nanoskaligen Dimensionen ("Nanoreaktoren") verwendet werden. Somit können beispielsweise Form und Größe eingebrachter Quantenstrukturen beeinflusst werden, die dann aufgrund der Größenlimitierung andere physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen als kontinuierliche Phasen (Bulkphasen) der entsprechenden Substanzen ("*quantum size effect*").^[102] Diese und weitere Anwendungsfelder mesoporöser Materialien werden in einer Reihe weiterer Übersichtsartikel beschrieben.^[12,103–109]

1.5. Gassensorik

Ein Gassensor soll Informationen über die Zusammensetzung der umgebenden Atmosphäre bzw. deren Änderung liefern. Wechselwirkungen an der Phasengrenze zwischen Feststoff und Gasphase, wie zum Beispiel Adsorption oder eine chemische Reaktion, bedingen Veränderungen der physikochemischen Eigenschaften des Gassensor-Materials, die dann in elektrische Signale umgewandelt werden können (Abbildung 6). Dabei werden drei Arten von Gassensoren unterschieden: (i) elektrochemische (Änderung des Widerstands eines Halbleiters), (ii) massensensitive (Massenänderung durch Adsorption) und (iii) thermische (Temperaturänderung durch chemische Reaktion). Im Folgenden werden nur die elektrochemischen Sensoren ("Chemiresistoren") behandelt, da sie die größte und am ausführlichsten untersuchte Klasse darstellen. Bei den verwendeten halbleitenden Materialen handelt es sich überwiegend um Metalloxide. Für die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit sind bei n-Halbleitern Sauerstoff-Fehlstellen, die als Elektronendonoren fungieren, verantwortlich. Bei p-Halbleitern andererseits fungieren überschüssige Sauerstoffatome als Elektronenakzeptoren. Für den Mechanismus der Gasdetektion werden gegenwärtig zwei unterschiedliche Modelle diskutiert:^[110] (i) das Ionosorptionsmodell sowie (ii) das SauerstoffFehlstellen-Modell. Das Ionosorptionsmodell nach KARL HAUFFE liefert eine mechanistische Beschreibung der Gaserkennung mit adsorbierten Sauerstoffionen.^[111] Atmosphärischer Sauerstoff wird molekular oder atomar als Ion in Form von O_2^- , O^- oder O^{2-} auf der Metalloxidoberfläche absorbiert, wodurch Elektronen aus dem Leitungsband (LB) abgezogen werden.

z.B.
$$O_{2(ads.)} + e^{-}(LB) \leftrightarrows O_{2(ads.)}^{-}$$
 (1.1)

$$O_{2(ads.)}^{-} + e^{-}(LB) \leftrightarrows O_{2(ads.)}^{2-} \leftrightarrows 2O_{(ads.)}^{-}$$

$$(1.2)$$

Reduzierende Gase (wie zum Beispiel Kohlenstoffmonoxid) reagieren mit den adsorbierten Sauerstoffspezies, und die entstehenden Elektronen werden wieder in das Leitungsband aufgenommen.

z.B.
$$CO_{(Gas)} + O_{(ads)}^{-} \leftrightarrows CO_{2(Gas)} + e^{-}(LB)$$
 (1.3)

Bei allen Reaktionen kommt es zu Änderungen der Elektronendichte im Leitungsband, die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit bewirken.

Das zweite Modell erklärt den Mechanismus der Gasdetektion mittels Sauerstoff-Fehlstellen.^[112] Durch atmosphärischen Sauerstoff werden dem Leitungsband Elektronen entzogen und die Sauerstoff-Fehlstelle wird gefüllt, was zu einer geringeren Leitfähigkeit führt. Reduzierende Gase entfernen Sauerstoff von der Oberfläche und eine neue Sauerstoff-Fehlstelle wird gebildet, die anschließend durch Ionisation Elektronen an das Leitungsband abgibt, was eine Erhöhung der Leitfähigkeit bedeutet.

$$2V_0^{\bullet} + O_{2(Gas)} + 2e^{-}(LB) \leftrightarrows 2O_0^{x}$$

$$(1.4)$$

$$CO_{(Gas)} + O_O^x \leftrightarrows CO_{2(Gas)} + V_O^x$$

$$(1.5)$$

$$V_o^x \leftrightarrows V_o^{\bullet} + e^{-}(LB) \leftrightarrows V_o^{\bullet\bullet} + 2e^{-}(LB) \tag{1.6}$$

Beide Modelle haben ihre Vor- und Nachteile und sind Gegenstand andauernder Diskussionen. Sie können aber keine vollständige Erklärung der komplexen Prozesse liefern, die bei der Gasdetektion ablaufen und bislang noch nicht vollständig verstanden sind. Diese Problematik ist unter anderen Gegenstand vieler Übersichtsartikel, die sich mit Synthese, Eigenschaften und Anwendungen von Gas-Sensoren beschäftigen.^[110,113–122]



Abbildung 6: Schematische Darstellung der Wirkungsweise eines Metalloxid-Gassensors (modifiziert aus Referenz [123]). Änderungen der Gaskonzentration (oben) führen zu Änderungen der Leitfähigkeit bzw. des Widerstands (unten).

Die Sensitivität eines Sensors (S) ist das Vermögen, eine bestimmte Konzentration c eines zu detektierenden Stoffes in Form eines auslesbaren Signals y (Änderung der Leitfähigkeit) wiederzugeben.

$$S = \frac{dy}{dc} \tag{1.7}$$

Die Selektivität eines Sensors beschreibt die Fähigkeit, spezifisch ein Gas aus einem Gemisch mehrerer Gase zu detektieren. Als Ansprechzeit eines Sensors ist die Zeit definiert, die der Sensor benötigt, um 90 % der maximalen Signaländerung zu erreichen. Weitere wichtige Faktoren sind daneben die Betriebstemperatur sowie die Langzeitstabilität des Sensormaterials. Der ideale Gassensor zeigt demnach spezifisch für das zu detektierende Gas eine schnelle und deutlich erkennbare Änderung der Leitfähigkeit, reagiert also auf keine anderen Gase, wird bei möglichst geringer Temperatur betrieben und liefert dauerhaft reproduzierbare Ergebnisse.

Für die Präparation der "Sensoreinheit" wird das sensitive Material gewöhnlich als Schicht auf ein Substrat aufgebracht, wobei unterschiedliche Schichtdicken je nach Beschichtungs-Verfahren (Suspensionsschichtung, Siebdruck, Aufdampfen) erhalten werden können. Das Substrat besteht aus einem isolierendem Material (Al₂O₃), einer integrierten Widerstandsheizung, sowie einer Elektrodenstruktur zur Messung der Leitfähigkeit (Abbildung 7). Die typische Betriebstemperatur für oxidische Halbleiter-Gassensoren liegt zwischen 200 und 700 °C.



Abbildung 7: Schematische Aufbau der verwendeten Sensor-Substrate.

Gewöhnlich erfolgt die Synthese der porösen Metalloxid-Gassensoren unter Verwendung von Sol-Gel-Prozessen^[124]. Dabei wird ein Netzwerk aus sphärischen amorphen oder auch kristallinen Partikeln, die miteinander verbundenen sind, erhalten. Die Partikelgröße beträgt einige Nanometer und kann durch Wahl der entsprechenden Syntheseparameter (wie zum Beispiel der Temperatur) variiert werden. Die durchschnittliche Größe und Konnektivität sowohl der Partikel als auch der Poren hat ebenso wie die spezifische Oberfläche einen erheblichen Einfluss auf die Sensitivität des Materials. Da diese Eigenschaften korrelieren, ist es folglich schwierig, sie während der Sol-Gel-Synthese oder durch nachträgliches Behandeln zu steuern. Die Synthese von geordnet mesoporösen Materialien unter Verwendung supramolekularer Strukturdirigenten oder starrer poröser Strukturmatrices als Porogene könnte hier Abhilfe schaffen.

1.6. Katalyse

Besonders für größen- und formselektive Anwendungen in der heterogenen Katalyse sind geordnet mesoporöse Materialien mit großen spezifischen Oberflächen und einheitlichen Porengrößen von großem Interesse. Die meisten geordnet mesoporösen Materialien (Silica, Alumosilicate, Aluminiumphosphate) weisen, wie die mikroporösen Zeolithe, Oberflächen mit sauren oder neutralen Funktionalitäten auf. Für die Verwendung in der basischen Katalyse werden poröse Wirtsmaterialien zumeist nachträglich mit basischen Gastspezies funktionalisiert (beispielsweise Alkalimetalloxide oder Magnesiumoxid in Zeolithen bzw. Silica-Phasen).^[125-129] mesoporösen Poröse Materialien mit intrinsisch basischen Eigenschaften gibt es dagegen nur wenige. Sie können sowohl selbst als Katalysator oder auch als Trägermaterial für andere Materialien verwendet werden. So wird beispielsweise Palladium in mesoporösem Ceroxid bzw. Zirconiumoxid bei der Hydrierung von Phenol verwendet.^[130]

Eine vieluntersuchte Reaktion im Bereich der heterogenen Katalyse ist die Zersetzung von Methanol zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff. Dieser endotherme Prozess, bei dem Wasserstoff entsteht, ist von Interesse in der Brennstoffzellentechnik, bei dem Langstrecken-Transport von Wasserstoff sowie bei der Rückgewinnung von industrieller Abwärme.^[131,132]

2. Motivation

Zu Beginn dieser Dissertation existierten neben den schon länger bekannten periodisch geordneten Silica- und Kohlenstoff-Phasen nur sehr wenige vergleichbare Metalloxid-Phasen, die zusätzlich zu großen spezifischen Oberflächen auch periodisch geordnete Porensysteme mit einheitlichen Porengrößen aufweisen. Dabei dienten ausschließlich mesoporöse Silica-Phasen als Strukturdirektoren. Analoge mesoporöse Metalloxide, bei denen mesoporöser Kohlenstoff die Funktion der Strukturmatrix übernimmt, waren in der Literatur noch nicht bekannt. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es deshalb, neue geordnet mesoporöse Metalloxide mit den erwähnten Eigenschaften darzustellen.

Hierfür wurde das beschriebene *Nanocasting* als vielversprechendes Verfahren zur Strukturreplikation ("Übertragung" der nanoskopischen Struktur der Matrix auf das Produkt) verwendet. Aufbauend auf vorherigen Untersuchungen^[133] bestand der Schwerpunkt dieser Dissertation in der ausführlichen Untersuchung der Synthese verschiedener mesoporöser Metalloxid-Systeme unter Verwendung existierender mesoporöser Silica- und Kohlenstoff-Phasen als Strukturmatrices sowie eine vollständige Charakterisierung der erhaltenen Materialien.

Um ein besseres Verständnis des Nanocasting-Prinzips und somit eine Optimierung des Verfahrens zu erhalten, wurden sowohl der Imprägnierungsvorgang (Entstehung des Metalloxid/Matrix-Kompositmaterials) als auch die Entfernung des strukturgebenden Gerüsts (Ausbildung der Porosität im Produkt) ausführlich untersucht. Dabei wurden besonders (i) verglichen, unterschiedliche Strukturmatrices miteinander (ii) der Einfluss der Lösungsmittelpolarität untersucht und (iii) verschiedene Imprägnierungstechniken gegenübergestellt. Als Metalloxid-Vorläuferverbindungen (Präcursoren) wurden in allen Fällen die jeweiligen Metallnitrate verwendet, da sie sehr gut wasserlöslich sind und sich einfach in die entsprechenden Oxide überführen lassen.

Neben diesen Strategien, verbesserte Syntheseparameter für die einzelnen Stufen der Strukturreplikation zu erhalten, war es von Interesse, unterschiedliche Faktoren auf Seiten der strukturdirigierenden Materialien zu untersuchen. Dabei wurden (i) die Symmetrie des Porensystems (hexagonal und kubisch), (ii) die Topologie des Porensystems ("kleine" und "große" Porenweite) und (iii) die chemische Zusammensetzung (Silica und Kohlenstoff) variiert. Wie in den vorherigen Abschnitten erwähnt, ist die Bandbreite potentieller Anwendungen von geordnet mesoporösen Materialien, insbesondere der Metalloxide, sehr groß. In Anbetracht dessen bestand ein weiteres Ziel dieser Arbeit – nach erfolgreicher Synthese und Charakterisierung der mesoporösen Metalloxide – darin, diese hinsichtlich katalytischer und gassensorischer Eigenschaften zu untersuchen und außerdem zu zeigen, wie sich das Verhalten im Vergleich zu entsprechenden unporösen Substanzen ändert.

Die Wahl der gewünschten geordnet mesoporösen Metalloxid-Systeme erfolgte mit Hinblick auf ihre mögliche Anwendung. Nichtporöses Magnesiumoxid (Bulkphase) wird in vielen basisch heterogen-katalysierten Prozessen verwendet.^[134] Die Eigenschaften von Cer(IV)-oxid sind vielfältig. Neben dem Einsatz in der basischen heterogenen Katalyse,^[135,136] findet es zudem Verwendung als Sauerstoffsensor^[137] – beispielsweise in der automobilen Abgasreinigung – und als ionenleitendes Material^[138] in Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC, <u>solid oxide fuel cell</u>). Cobalt(II,III)-oxid wurde als Material gewählt, da es interessante Eigenschaften im Bereich der Gassensorik als p-Halbleiter aufweist.^[139,140]

3. Synthesen

3.1. Synthesen der Strukturmatrices

3.1.1. Mesoporöses SBA-15 Silica

In einer repräsentativen Synthese (Abwandlung der Synthese aus Referenz [17]) wurden 12,0 g des Triblock-Copolymers Pluronic[®] P123 in 360 g entmineralisiertem Wasser und Salzsäure (32 %) bei 35 °C gelöst. Nach Zugabe von 24,0 g 42,9 g konz. Tetraethylorthosilicat (TEOS) wurde für 24 Stunden bei 35 °C gerührt. Das entstandene Gel wurde anschließend in einen mit Teflon ausgekleideten Autoklaven überführt und für weitere 24 Stunden bei 80 °C (für einen Mesoporenweite von ca. 7 nm und einer Wandstärke von ca. 4 nm) bzw. bei 140 °C (für einen Mesoporenweite von ca. 11 nm und einer Wandstärke von ca. 1 nm) hydrothermal im Umluftofen behandelt. Das erhaltene Produkt wurde abfiltriert, mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und für zwölf Stunden bei 60 °C getrocknet (as-synthesized-Material). Für die Entfernung des Triblock-Copolymers wurde das as-synthesized-Material für zwölf Stunden im Ofen bei 120 °C getempert und anschließend für sechs Stunden bei 550 °C (Heizrate: 2 °C min⁻¹) im Luftstrom calciniert. Alternativ dazu wurde eine Soxhlet-Extraktion bzw. eine Mikrowellen-Extraktion durchgeführt. Im Fall der Soxhlet-Extraktion wurde das Pluronic[®] P123 mit einer Lösung aus 97,0 mL Ethanol und 3,00 mL konz. Salzsäure (32 %) 24 Stunden bei 78 °C extrahiert und anschließend für zwölf Stunden bei 60 °C getrocknet. Für die Mikrowellen-Extraktion wurde ein Mikrowellensystem MARS 5 der Firma CEM benutzt. 1,00 g getrocknetes SBA-15 Silica (as-synthesized) wurden mit einer Mischung aus 7,50 mL konz. Salpetersäure (65 %) und 5,00 mL Wasserstoffperoxid (30 %) zusammen in einen Teflonautoklaven gegeben. Die Mikrowellen-Extraktion (MWD, microwave digestion) erfolgte mit einer Leistung von 300 W; die Probe wurde innerhalb von fünf Minuten unter Rühren auf 200 °C geheizt und dann drei Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde das Silica abfiltriert, mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und für zwölf Stunden bei 60 °C getrocknet.

3.1.2. Mesoporöses KIT-6 Silica

In einer repräsentativen Synthese (Abwandlung der Synthese aus Referenz [18]) wurden 12,0 g des Triblock-Copolymers Pluronic[®] P123 in 360 g entmineralisiertem Wasser und 42,9 g konz. Salzsäure (32 %) bei 35 °C gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren bei 35 °C 12,0 g 1-Butanol gegeben. Nach einer Stunde Rühren wurden 24,0 g Tetraethylorthosilicat (TEOS) hinzugefügt und für 24 Stunden bei 35 °C gerührt. Anschließend wurde die Mischung in einen mit Teflon ausgekleideten Autoklaven überführt und für weitere 24 Stunden bei 80 °C bzw. 140 °C hydrothermal im Umluftofen behandelt. Das erhaltene Produkt wurde abfiltriert, mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und für zwölf Stunden bei 60 °C getrocknet. Dann wurde das getrocknete Produkt für zwölf Stunden im Ofen bei 120 °C getempert und anschließend für sechs Stunden bei 550 °C mit einer Heizrate von 2 °C min⁻¹ im Luftstrom calciniert.

3.1.3. Mesoporöser CMK-3 Kohlenstoff

In einer repräsentativen Synthese (Abwandlung der Synthese nach Referenz [141]) wurden 2,00 g SBA-15 Silica mit einer Lösung aus 2,50 g Saccharose und 12,0 mL Schwefelsäure (3 %) vermischt und für 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Mischung für sechs Stunden im Trockenschrank bei 100 °C und für weitere sechs Stunden bei 160 °C getrocknet. Man erhält einen braun-schwarzen Feststoff. Zu dem abgekühlten und grob gemörserten Ansatz wurde eine Lösung aus 1,50 g Saccharose und 12,0 mL Schwefelsäure (3 %) gegeben und für 30 Minuten gerührt. Die Trocknung erfolgte wieder für sechs Stunden bei 100 °C und anschließend sechs Stunden bei 160 °C. Die vollständige Carbonisierung des grob gemörserten Ansatzes erfolgte durch Pyrolyse im Vakuum bei 900 °C für fünf Stunden mit folgendem Temperaturprogramm:

Temperatur	Heizrate
bis 300 °C	10 °C/min
300–360 °C	1 °C/min
360–900 °C	5 °C/min

Der abgekühlte Ansatz wurde fein gemörsert und mit 25,0 mL Flusssäure (5 %) für vier Stunden gerührt, um die Silica-Matrix zu entfernen. Anschließend wurde die Flusssäure abfiltriert und der Ansatz mit viel Ethanol flusssäurefrei gewaschen und getrocknet.

Funktionalisierung von CMK-3 Kohlenstoff

0,20 g CMK-3 Kohlenstoff wurden mit 10,0 mL Salpetersäure (32 %) in einem Teflonautoklaven versetzt. Die Mischung wurde mithilfe von Mikrowellenstrahlung (MARS 5) innerhalb von drei Minuten unter Rühren auf 110 °C erhitzt und für 15 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde der Kohlenstoff abfiltriert, mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und für zwölf Stunden bei 60 °C getrocknet. Das erhaltene Material wird im Folgenden als *"hydrophiler" CMK-3 Kohlenstoff* bezeichnet. Alternativ wurde die Mischung sowohl bei Raumtemperatur als auch unter Rückfluss bei 110 °C eine Stunde gerührt.

3.2. Untersuchungen zur Imprägnierung der Strukturmatrices

3.2.1. Vorbehandlung unterschiedlicher Strukturmatrices

3.2.1.1. Kohlenstoffe

Es wurden je 0,40 g unbehandelter CMK-3 Kohlenstoff sowie "hydrophiler" CMK-3 Kohlenstoff in jeweils 20,0 mL einer wässrigen Metallnitratlösung (0,5 mol L⁻¹) suspendiert und für 24 Stunden gerührt. Nach Abfiltrieren der überschüssigen Lösung und Trocknen wurden die Proben unter Luftatmosphäre zwei Stunden bei 200 °C thermisch behandelt (Heizrate: 2,5 °C min⁻¹), um das Nitrat in das entsprechende Oxid zu überführen. Diese Prozedur wurde einmal wiederholt.

3.2.1.2. Silica

Es wurden je 0,50 g SBA-15 Silica (calciniert) sowie SBA-15 Silica (MWD) in jeweils 20,0 mL einer wässrigen Metallnitratlösung $(1,0 \text{ mol } L^{-1})$ suspendiert und für 24 Stunden

gerührt, um die Poren zu imprägnieren. Nach Abfiltrieren der überschüssigen Lösung und Trocknen wurden die Proben unter Luftatmosphäre zwei Stunden bei 300 °C thermisch behandelt (Heizrate: 2,5 °C min⁻¹), um das Nitrat in das entsprechende Oxid zu überführen. Diese Prozedur wurde einmal wiederholt.

3.2.2. Einfluss der Lösungsmittelpolarität

0,50 g CMK-3 Kohlenstoff wurden in 20,0 mL einer Metallnitratlösung (1,0 mol L⁻¹) suspendiert und für 24 Stunden gerührt. Entmineralisiertes Wasser und Tetrahydrofuran wurden als "polares" bzw. "unpolares" Lösungsmittel verwendet.

3.2.3. Vergleich der Imprägnierungsmethoden

Im Fall der "w*et impregnation*" wurden 0,50 g des zu imprägnierenden porösen Materials in 20,0 mL einer verdünnten wässrigen Metallnitratlösung (1,0 mol L⁻¹) suspendiert und für 24 Stunden gerührt. Anschließend wurde überschüssige Lösung durch Abfiltrieren entfernt.

Für die *"incipient wetness"*-Methode wurden 0,50 g des zu imprägnierenden porösen Materials mit einer gesättigten wässrigen Metallnitratlösung versetzt, entsprechend dem Porenvolumen der porösen Strukturmatrix. Die erhaltene hochviskose Suspension wurde fünf Minuten mithilfe eines Pistills durchmischt.

3.3. Synthesen der mesoporösen Metalloxide

3.3.1. Magnesiumoxid (MgO)

0,50 g mesoporöser CMK-3 Kohlenstoff wurden in 20,0 mL einer wässrigen Lösung von Magnesiumnitrat $(1,0 \text{ mol } L^{-1})$ suspendiert und für 24 Stunden gerührt, um die Poren zu imprägnieren (*"wet impregnation"*-Methode). Nach Abfiltrieren der überschüssigen Lösung und Trocknen wurde die Probe unter Luft auf 300 °C mit einer Heizrate von 2,5 °C min⁻¹ geheizt und zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten, um das Magnesiumoxid in den Poren des CMK-3 Kohlenstoffs zu erhalten. Diese Vorgehensweise wurde einmal wiederholt. Ein Teil des Kompositmaterials aus Magnesiumoxid und CMK-3 Kohlenstoff wurde vor der Kohlenstoffverbrennung sechs Stunden bei 550 °C mit einer Heizrate von 2 °C min⁻¹ thermisch behandelt (Tempern). Die Entfernung des Kohlenstoff-Gerüsts erfolgte bei beiden Kompositmaterialien (getempert und ungetempert) durch Verbrennen des Kohlenstoffs im Luftstrom für zwei Stunden bei 750 °C (Heizrate: 2 °C min⁻¹).

3.3.2. Cer(IV)-oxid (CeO₂)

Mesoporöse Cer(IV)-oxide (CeO₂) wurden mittels "*incipient wetness*"-Methode aus CMK-3 Kohlenstoff sowie aus unterschiedlichen SBA-15 Silica-Phasen erhalten.

Zu 1,00 g CMK-3 Kohlenstoff wurden 2 mL einer gesättigten wässrigen Cer(III)-nitrat-Lösung gegeben. Die erhaltene hochviskose Suspension wurde fünf Minuten mithilfe eines Pistills durchmischt. Um Cernitrat in Ceroxid umzuwandeln, wurde die Probe unter Luft auf 300 °C mit einer Heizrate von 2,5 °C min⁻¹ geheizt und zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Das erhaltene Ceroxid/Kohlenstoff-Kompositmaterial wies eine sehr hell-graue Farbe auf, sodass davon auszugehen war, dass das Kohlenstoff-Gerüst bereits zu großen Teilen verbrannt worden war. Die vollständige Entfernung des Kohlenstoff-Gerüsts erfolgte bei 400 °C für zwei Stunden im Luftstrom (Heizrate: 2 °C min⁻¹).

Analog dazu erfolgte die Imprägnierung der SBA-15 Silica-Phasen mit jeweils 1,00 g des entsprechenden SBA-15 Silicas und 2 mL gesättigter wässriger Cer(III)-nitrat-Lösung. Die Oxidbildung erfolge für zwei Stunden bei 300 °C im Luftstrom (Heizrate: 2,5 °C min⁻¹). Diese Vorgehensweise aus Imprägnierung und Oxidbildung wurde noch dreimal wiederholt. Zur Entfernung des Silica-Gerüst wurde das Ceroxid/Silica-Kompositmaterial dreimal mit je 40,0 mL Natronlauge (2,0 mol L^{-1}) für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend zentrifugiert, mit Ethanol gewaschen und bei 60 °C für zwölf Stunden getrocknet.

Für das Einbringen von Eisenoxid-Nanopartikel als Gastspezies in Ceroxid wurden 200 mg des Metalloxids mit einer Lösung von Eisen(III)-acetylacetonat in Chloroform (0,028 mol L⁻¹) imprägniert. Anschließend erfolgte die Oxidbildung bei 500 °C; die erhaltene Probe wird im Folgenden *Fe/CeO*₂(*meso*) bezeichnet. Zum Vergleich wurden SiO₂ (Cab-O-Sil[®], 200 m² g⁻¹) und CeO₂ (Fluka, 6 m² g⁻¹) als Bulkphasen sowie mesoporöses SBA-15 Silica verwendet. Die entsprechenden Probenbezeichnungen sind *Fe/SiO*₂(*bulk*), *Fe/CeO*₂(*bulk*) sowie *Fe/SBA-15*. Alle mit Eisen modifizierten Proben weisen einen rechnerischen Eisengehalt von 6 Gew.-% auf.

3.3.3. Cobalt(II,III)-oxid (Co₃O₄)

Mesoporöse Cobalt(II,III)-oxide (Co₃O₄) wurde mittels *"incipient wetness"*-Methode aus unterschiedlichen SBA-15 und KIT-6 Silica-Phasen erhalten. Dazu wurden 1,00 g der entsprechenden Silica-Phase mit 1,50 mL einer gesättigten wässrigen Cobalt(II)-nitrat-Lösung versetzt und anschließend fünf Minuten mithilfe eines Pistills durchmischt. Die Oxidbildung erfolge für zwei Stunden bei 300 °C im Luftstrom (Heizrate: 2,5 °C min⁻¹). Es folgten drei weitere Zyklen aus Imprägnierung und anschließender Oxidbildung. Das Cobaltoxid/Silica-Kompositmaterial wurde zweimal mit je 40,0 mL Natronlauge (2,0 mol L⁻¹) für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend zentrifugiert, mit Ethanol gewaschen und bei 60 °C für zwölf Stunden getrocknet.

4. Analytische Methoden zur Charakterisierung

4.1. Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an einem Bruker AXS D8 Advance mit gefilterter Cu_{Kα}-Strahlung in Theta-Theta Geometrie (Reflektion) aufgenommen. Das Diffraktometer ist mit automatischen Divergenzschlitzen und einem Sekundärmonochromator (Spannung: 40 kV, Stromstärke: 40 mA) ausgestattet. Die Diffraktogramme bis $2\theta = 10^{\circ}$ wurden mit einer Schrittweite von 0,01 ° und einer Zählzeit von zwei Sekunden pro Schritt aufgenommen. Für die Diffraktogramme im Weitwinkelbereich ($2\theta > 10^{\circ}$) wurde eine Schrittweite von 0,02 ° bei einer Zählrate von zwei Sekunden pro Schritt verwendet.

Des Weiteren wurden Röntgenpulverdiffraktogramme an einem PANalytical X Pert Pro unter Verwendung von Cu_{Kα}-Strahlung in Theta-Theta Geometrie (Reflektion) aufgenommen. Als Detektor wurde ein ortsempfindlicher Hochgeschwindigkeitsdetektor (X'Celerator) verwendet. Der Generator wurde mit einer Spannung von 40 kV und einer Stromstärke von 40 mA betrieben. Die Diffraktogramme im Kleinwinkelbereich ($2\theta < 10^{\circ}$) wurden mit folgenden Einstellungen aufgenommen: Zählzeit: 25 Sekunden pro Schritt; Schrittweite: 0,0167 °; aktive Länge des Detektors 0,518 °; feste Primärblende mit einem Öffnungswinkel von 1/32 °; Soller-Schlitz: 0,04 °. Für die Diffraktogramme im Weitwinkelbereich ($2\theta > 10^{\circ}$) wurden folgende Einstellung verwendet: Zählzeit: 20 Sekunden pro Schritt; Schrittweite: 0,0167 °; aktive Länge des Detektors: 2,122 °; variable Primärblende (feste bestrahlte Länge: 10 mm); Soller-Schlitz: 0,04 °.

Zur Probenpräparation wurde das Pulver jeweils direkt in den Probenträger eingefüllt und die Probenoberfläche mit einem Objektträger geglättet.

4.2. Stickstoff-Physisorption

Die Stickstoff-Physisorptionsmessungen wurden bei 77 K an einer Autosorb 6 bzw. Autosorb 1 der Firma Quantachrome durchgeführt. Adsorptiv (Stickstoff) und *Backfill*-Gas (Helium) wurden mit einer Reinheit von 99,999 % verwendet. Vor den Stickstoff-Physisorptionsmessungen wurden die Proben 24 Stunden im Vakuum bei 120 °C an einer Degasser-Station der Firma Quantachrome ausgeheizt. Der Messbereich umfasste sowohl für die Adsorption als auch für die Desorption 41 Punkte zwischen einem Relativdruck von $p/p_0 = 0,025$ und $p/p_0 = 0,995$. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit dem Programm Autosorb Version 1.51 der Firma Quantachrome.

Die IUPAC-Klassifizierung unterscheidet folgende Sorptionsisothermentypen (Abbildung 8, links).^[2] Mikroporöse Substanzen weisen Isothermen vom Typ I auf. Unporöse sowie makroporöse Materialien bedingen Typ-II-Isothermen. Isothermen vom Typ IV, bei denen das Auftreten von Hystereseeffekten für Poren größer *ca*. 4 nm charakteristisch ist, erhält man bei mesoporösen Substanzen. Die Isothermentypen III und V sind Sonderfälle der Typen II bzw. IV und treten auf, wenn zwischen Adsorbat und Adsorbens nur schwache Wechselwirkungen bestehen. Die stufenweise Mehrschichtadsorption auf einer unporösen Oberfläche wird durch Typ-VI-Isothermen charakterisiert.

Aus dem Verlauf der Hystereseschleifen, die bei Isothermen vom Typ IV und V auftreten, können Rückschlüsse auf Porengeometrie und -struktur erhalten werden. Die IUPAC klassifiziert vier verschiedene Hysteresetypen (Abbildung 8, rechts):^[2]

Гур Н1	zylinderförmige Poren mit enger Porengrößenverteilung
Гур Н2	uneinheitliche Porenform und Porengrößen
Гур НЗ	Schlitzporen und Agglomerate plättchenförmiger Teilchen
Гур Н4	schlitzförmige Mikroporen



Abbildung 8: Klassifizierung der Sorptionsisothermentypen (links) und Hystereseformen (rechts) der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC).^[2]

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgt durch Mehrpunkt-BET-Auswertung der Adsorptionsdaten im Relativdruckbereich p/p_0 zwischen 0,05 und 0,30 nach der von S. BRUNAUER, P. EMMET und E. TELLER eingeführten BET-Methode, beruhend auf folgender Gleichung:^[142]

$$\frac{p / p_0}{V \cdot (1 - p / p_0)} = \frac{1}{C \cdot V_{Mono}} + \frac{C - 1}{C \cdot V_{Mono}} p / p_0$$
(4.1)

mit

p = Dampfdruck des Adsorptivs bei der Adsorption

 $p_0 =$ Sättigungsdampfdruck des reinen flüssigen Adsorptivs

V = adsorbiertes Gasvolumen

 V_{Mono} = adsorbiertes Gasvolumen, das einer Monolage entspricht

C = Stoff-Konstante

Durch Auftragung des linken Terms gegen den Relativdruck p/p_0 ergibt sich aus der entsprechenden Regressionsgeraden die Stoffkonstante *C* sowie das adsorbierte Gasvolumen
V_{Mono} , das einer Monolage entspricht. Die Oberfläche A kann daraufhin mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$A = \frac{N_A \cdot V_{Mono}}{V_{mol}} \cdot a_m \tag{4.2}$$

mit

 $N_{A} = \text{Avogadro Konstante (6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})}$ $a_{m} = \text{Platzbedarf eines Adsorptivmoleküls (für N_{2}: 1,62 \cdot 10^{-11} \text{ m}^{2})}$ $V_{mol} = \text{molares Volumen des kondensierten Gases (für N_{2}: 34,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{3} \text{ mol}^{-1})}$

Verläuft die Adsorptionsisotherme nahe dem Sättigungsdampfdruck parallel zur Abszisse, kann das spezifische Porenvolumen bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0,99$ bestimmt werden.

Die Berechung der Porengrößenverteilung erfolgt gewöhnlich mithilfe der BJH-Methode nach BARRETT, JOYNER und HALENDA aus den Daten der Desorption.^[143] Als Grundlage dient die Kelvingleichung, die bei bekannter Porenform einen Zusammenhang herstellt zwischen Porenradius und dem Relativdruck, bei dem Porenkondensation auftritt:

$$\ln(p/p_0) = -\frac{2\gamma \cdot V_{mol}}{RT} \cdot \frac{1}{r_K}$$
(4.3)

mit

$\gamma =$	Oberflächenspannung des flüssigen Adsorptivs am Siedepunkt (für N_2 : 8,85 \cdot 10 ⁻³ J m ⁻²)
<i>p</i> =	Dampfdruck des Adsorptivs bei der Adsorption
$p_0 =$	Sättigungsdampfdruck des reinen flüssigen Adsorptivs
R =	Gaskonstante (8,31441 J K ⁻¹ mol ⁻¹)
T =	Temperatur
$r_K =$	Kelvin-Radius der Pore
$V_{mol} =$	molares Volumen des kondensierten Gases (für N ₂ : $34,7\cdot10^{-6}$ m ³ mol ⁻¹)

Aufgrund der an der Porenwand adsorbierten Schicht mit der Schichtdicke t ist der effektive Porenradius r_K allerdings kleiner als der tatsächliche Porenradius r_P :

$$r_K = r_P - t \tag{4.4}$$

Bei der graphischen Darstellung der Porengrößenverteilung handelt es sich um die erste Ableitung des kumulativen Porenvolumens V nach der Porengröße D (Abszisse: dV/dD, Ordinate: D). Durch die Darstellung der logarithmischen Differenzierung des kumulativen Porenvolumens in Abhängigkeit der Porengröße mit linearer Skalierung (Abszisse: $dV/d \log D$, Ordinate: *D*) ergeben sich Probleme für bimodale Porensysteme, da hier große Poren im Vergleich zu kleinen Poren aufgrund des folgenden Zusammenhangs überinterpretiert werden:^[144]

$$\frac{dV}{dD} = \frac{dV}{d\log D} \cdot \frac{d\log D}{dD}$$
(4.5)

$$\frac{dV}{d\log D} = \frac{dV}{dD} \cdot \ln(10) \cdot D \tag{4.6}$$

Die BJH-Methode liefert jedoch für oxidische Materialien bis zu 20 % zu kleine Porengrößen,^[145-147] da unter anderem der veränderte Platzbedarf der Stickstoffmoleküle auf einer hydroxylierten Oberfläche nicht berücksichtigt wird. Das Quadrupolmoment des Stickstoffs führt hier zu spezifischen Wechselwirkungen zwischen flüssiger Phase und Porenwand. Eine adäquatere Methode zur exakten Berechnung der Porengrößenverteilung beruht auf der Verwendung von Datensätzen, welche durch Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) erhalten wurden.^[148] Die Daten der gemessenen Isothermen werden mit simulierten Daten verglichen, aus deren Analyse die Porengrößenverteilung resultiert.

$$N(p / p_0) = \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} N(p / p_0, D) f(D) dD$$
(4.7)

mit $N(p/p_0) =$ experimentelle Sorptionsdaten $N(p/p_0, D) =$ berechnete Sorptionsisotherme für eine Pore mit der Porengröße Df(D) =Porengrößenverteilung

Für DFT-Auswertungen standen folgende Kernels zur Auswahl:

- N₂ at 77 K on carbon (slit pore, NLDFT equilibrium model)
- N₂ at 77 K on carbon (cylindrical pore, NLDFT equilibrium model)
- N₂ at 77 K on carbon (slit/ cylindrical pore, NLDFT equilibrium model)
- N₂ at 77 K on silica (cylindrical pore, NLDFT equilibrium model)
- *N*₂ at 77 *K* on silica (cylindrical pore, NLDFT adsorption branch)

Der Kernel N₂ at 77 K on silica (NLDFT equilibrium model) wurde für alle Silica-Phasen sowie für Magnesiumoxid und Ceroxid verwendet. Eine DFT-Auswertung der Stickstoff-Physisorptionsdaten unter Verwendung der Silica-Kernels ist auch für andere oxidische Materialien gerechtfertigt, wenn sowohl der Kernel N₂ at 77 K on silica (cylindrical pore, NLDFT equilibrium model) als auch der Kernel N₂ at 77 K on silica (cylindrical pore, NLDFT adsorption branch) nahezu das gleiche Ergebnis liefern.^[*] Die DFT-Berechnung der Kohlenstoff-Phasen erfolgte unter Verwendung des Kernel N₂ at 77 K on carbon (slit pore, NLDFT equilibrium model).

Das Mikroporenvolumen bzw. die Mikroporosität wurde mit der Methode von DE BOER^[149] aus den Adsorptionsdaten im Relativdruckbereich p/p_0 zwischen 0,20 und 0,50 bestimmt (*t*-plot Methode):

$$t (nm) = \left(\frac{0,1399}{\log(p_0/p) + 0,034}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(4.8)

4.3. Elektronenmikroskopische Untersuchung

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem CM30-ST der Firma Philips mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV durchgeführt. Ein EDX-Detektor, der in die Probenkammer hineinragt, misst die von der Probe emittierte Röntgenstrahlung, wandelt sie in elektrische Signale um und leitet sie an ein energiedispersives Röntgenspektrometer PV 9900 der Firma EDAX weiter.

Für die Probenpräparation wurde die zu untersuchende Probe in einem Mörser vorsichtig zerstoßen (nicht zerrieben) und mit wenigen Millilitern Aceton versetzt. Ein Tropfen dieser Suspension wurde anschließend auf ein Kupferdrahtnetz gegeben. Nachdem das Aceton verdampft war, wurde das Kupferdrahtnetz in den Probenhalter eingesetzt und dieser dann in das Elektronenmikroskop eingeschleust.

^[*] M. Thommes, persönliche Mitteilung

4.4. Infrarot-Spektroskopie

Bei dem verwendeten Gerät handelte es sich um ein IFS25 (Messbereich: $7000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, max. Auflösung: 2 cm^{-1}) der Firma Bruker Optics. Die Spektren wurden im Transmissionsmodus (Kaliumbromid-Matrix) gemessen.

4.5. Thermische Analyse

Die Messungen wurden von Dr. JAN HANSS (Universität Augsburg) an einer Netzsch STA409PC Thermowaage, gekoppelt mit einem Balzers QMG421 Quadrupol-Massenspektrometer und einem Bruker Equinox 55 FT-IR-Spektrometer (Messbereich: $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, max. Auflösung: 0,5 cm⁻¹), durchgeführt. 15 – 20 mg der Probe wurden in einem Al₂O₃-Tiegel in einem Gemisch (80:20) aus Argon und Sauerstoff (Flussrate: 50 cm³ min⁻¹) mit einer Heizrate von 10 °C min⁻¹ auf 800 °C geheizt.

Die TPR/TG-Untersuchungen, die von Prof. Dr. CHRISTO MINCHEV und Dr. TANYA HRISTOVA (Bulgarian Academy of Sciences in Sofia) durchgeführt wurden, erfolgte mit einer Setaram TG92 Thermowaage. 40 mg der Probe wurden in einen Al₂O₃-Tiegel in einem 1:1-Gemisch aus Wasserstoff und Argon (Flussrate: $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) mit einer Heizrate von 5 °C min⁻¹ auf 800 °C geheizt und dort für ein Stunde gehalten. Vor der Messung wurden die Proben *in situ* bei 500 °C (Heizrate: 10 °C min^{-1}) für eine Stunde vorbehandelt.

4.6. Katalyse

Die Untersuchungen zur katalytischen Aktivität wurden von Prof. Dr. CHRISTO MINCHEV und Dr. TANYA HRISTOVA (Bulgarian Academy of Sciences in Sofia) in einem Festbettreaktor (0,055 g Katalysator), der bei einem Methanol-Partialdruck von 1,57 kPa mit Argon als Trägergas betrieben wurde, durchgeführt. Die Messungen fanden im Temperaturbereich 80 - 500 °C mit einer Heizrate von 1 °C min⁻¹ statt. Als kohlenstoffhaltige Produkte wurden mittels Gas-Chromatographie nur Methan und Kohlenstoffmonoxid detektiert. Die Selektivität auf Methan (*S*) wird definiert als:

$$S = \frac{X_{CH_4}}{X_{CO} + X_{CH_4}}$$
(4.9)

 X_{CO} = Menge an Kohlenstoffmonoxid X_{CH_d} = Menge an Methan

Vor den katalytischen Untersuchungen wurde die Probe 90 Minuten bei 500 °C vorbehandelt.

4.7. Gassensorik

Die Prüfung der Gassensor-Eigenschaften erfolgte in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. CLAUS-DIETER KOHL im Institut für Angewandte Physik (Universität Gießen). Für die Präparation der Sensoren wurde eine Suspension aus *ca.* 50 mg des Metalloxids und 1 mL entmineralisiertem Wasser hergestellt. Nach kurzer Behandlung im Ultraschallbad (1 – 2 min) wurde die nun fein verteilte Suspension auf Substrate mit integrierter Heizung und einer Interdigitalmatrix aus Platinelektroden der Firma Umweltsensortechnik (UST) durch *dropcoating* aufgebracht, bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend 60 Stunden bei 350 °C getempert. Für die Messung der Gassensoreigenschaften wurde ein Gasmischer, der einen definierten Gasfluss erzeugte, sowie ein Computer zur Steuerung des Messaufbaus und zur Datenaufzeichnung verwendet.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Charakterisierung der Strukturmatrices

5.1.1. SBA-15 Silica

Die 2D-hexagonale Anordnung des Porensystems mit *p6mm* Symmetrie kann man anhand der Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 9, links) erkennen, das zwei repräsentative SBA-15 Proben zeigt. Je nach Synthesetemperatur erhält man SBA-15 Silica-Phasen mit unterschiedlichen Netzebenenabständen (Tabelle 3). Bei niedriger Synthesetemperatur (80 °C) ist der Netzebenenabstand d_{100} ca. 1 nm kleiner als bei hoher Synthesetemperatur (140 °C). Die Intensität der Reflexe zeigt in beiden Fällen, dass sich die hohe Ordnung der Mesoporen über einen weiten Bereich erstreckt. Die langreichweitige Periodizität des hexagonalen Porensystems ist auch auf einer repräsentativen transmissionselektronischen Aufnahme von SBA-15 Silica zu erkennen (Abbildung 9, rechts).



Abbildung 9: Röntgenpulverdiffraktogramme (PANalytical X'Pert) von SBA-15 Silica-Phasen, die bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden (links). Die Reflexe entsprechen der hexagonalen (p6mm) Anordnung der Poren. Transmissionselektronenmikrokopische Aufnahme von SBA-15 Silica (rechts).

Stickstoff-Physisorptionsmessungen ergeben für beide SBA-15 Silica-Materialien eine Typ-IV-Isotherme mit stark ausgeprägter H1-Hysterese (Abbildung 10, links). Die Kapillarkondensation erfolgt bei SBA-15 Silica (Synthesetemperatur: 80 °C) bei einem Relativdruck p/p_0 von *ca.* 0,6 und ist für SBA-15 Silica (Synthesetemperatur: 140 °C) zu höherem Relativdruck (*ca.* 0,8) verschoben. Dementsprechend zeigen beide Porengrößenverteilungen, die mittels DFT-Auswertung der Desorptionsdaten erhalten wurde, den erwarteten Verlauf (Abbildung 10, rechts). Beide Materialien weisen eine relativ schmale Porengrößenverteilung auf mit einem Maximum bei 7,0 nm (Synthesetemperatur: 80 °C) bzw. 10,1 nm (Synthesetemperatur: 140 °C). Die Dicke der Porenwand (Wandstärke) h_{hex} kann aus der Differenz der Gitterkonstanten *a* und der Porenweite *D* errechnet werden:

$$h_{hex} = a - D \tag{5.1}$$

Die Gitterkonstante *a* für hexagonale Strukturen wiederum lässt sich mit folgender Gleichung berechnen:

$$a = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}} \tag{5.2}$$

Für SBA-15 Silica (Synthesetemperatur: 80 °C) ergibt sich damit eine Wandstärke von 3,0 nm, die deutlich dicker ist im Vergleich zu 1,5 nm für SBA-15 Silica (Synthesetemperatur: 140 °C). Die spezifischen Oberflächen, die mittels BET-Methode berechnet wurden, betragen $1030 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Synthesetemperatur: 80 °C) und 560 m² g⁻¹ (Synthesetemperatur: 140 °C).



Abbildung 10: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (links) und Porengrößenverteilung (DFT-Auswertung der Desorption; rechts) von SBA-15 Silica-Phasen, die bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden.

Beide Materialien unterscheiden sich außerdem noch in der Interkonnektivität der Mesoporen, die durch unregelmäßige Mikro- und kleine Mesoporen verursacht wird, indem sie die größeren Mesoporen miteinander verbinden. Diese Verbindungen der großen Mesoporen bzw. die Mikroporosität in den Porenwänden sind abhängig von der Synthesetemperatur.^[150–152] Mit steigender Temperatur werden die Mesoporen größer, die Wandstärke sowie die Mikroporosität in den Porenwänden ("Ultramikroporen", Porenweite <1 nm) nehmen ab und zwischen den großen Mesoporen entstehen mehr Verbindungen, deren Größen zwischen 1,5 und 5 nm liegen. Die Unterschiede der Porengrößen und Interkonnektivitäten der Porensystemen sind in Abbildung 11 für die Synthesetemperaturen 80 °C und 140 °C schematisch dargestellt: Im ersten Fall weist das SBA-15 Silica dicke Porenwände (Wandstärke: ca. 4 nm) mit einem hohen Anteil an Mikroporosität und kleinen Mesoporen (Porenweite: ca. 7 nm), die nur wenig untereinander verbunden sind, auf. Für eine Synthesetemperatur von 140 °C erhält man SBA-15 Silica mit deutlich größeren Mesoporen (Porenweite: ca. 10 nm) und dünnen Porenwänden (Wandstärke: ca. 1 nm). Der Anteil der Mikroporosität verringert sich zugunsten von zusätzlichen Mikro- und kleinen Mesoporen, die die großen Mesoporen miteinander verbinden und somit zu einer größeren Interkonnektivität führen. In Abbildung 12 sind für die beiden Silica-Phasen die sogennanten t-Plots dargestellt, bei denen das adsorbierte Volumen gegen die Schichtdicke t des Adsorbats aufgetragen wird. Je größer der Ordinatenabschnitt der extrapolierten Gerade ist desto mehr Mikroporen sind vorhanden. Erwartungsgemäß ist der Ordinatenabschnitt für eine Synthesetemperatur von 80 °C größer (viele Mikroporen) als für 140 °C (wenig Mikroporen). Dieser Unterschied ist auch ansatzweise in der Porengrößenverteilung zu erkennen, die für 80 °C neben dem Peak der Mesoporen (Porenweite: ca. 7 nm) zusätzlich die Existenz von Poren mit einer Größe im Bereich von ca. 2 nm zeigt.

Probe	<i>d</i> ₁₀₀ / nm	Porenweite ^[a] / nm	Wandstärke ^[b] / nm	Oberfläche ^[c] / m ² g ⁻¹	Porenvolumen ^[a] / cm ³ g ⁻¹
SBA-15 Silica (T = 80 °C)	8,65	7,0	3,0	1030	1,05
SBA-15 Silica $(T = 140 \ ^{\circ}C)$	10,03	10,1	1,5	560	1,36

Tabe	elle 3	3: V	/ergi	leic	h dei	stru	kturel	len l	Kenngr	ößen	unterse	chied	lliche	r SBA	-15	Silica-	Phasen
------	--------	------	-------	------	-------	------	--------	-------	--------	------	---------	-------	--------	-------	-----	---------	--------

^[a] bestimmt mittels DFT-Auswertung der Stickstoff-Physisorptionssdaten (Desorption) ^[b] berechnet aus der Differenz der Gitterkonstanten und der Porenweite (Gleichung 5.1)

^[c] BET-Methode



Abbildung 11: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Porengrößen und Porenverknüpfungen für SBA-15 Silica, das bei (a) 80 °C und (b) 140 °C hergestellt wurde (modifiziert aus Referenz [151]). Mit steigender Temperatur sinkt der Anteil der Mikroporen zugunsten einer höheren Interkonnektivität des Porensystems.



statistische Dicke eines adsorbierten Films / nm

Abbildung 12: Vergleich der Mikroporositäten (*t*-Plot) von SBA-15 Silica-Phasen, die bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden.

5.1.2. KIT-6 Silica

Abbildung 13 (links) zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme von zwei repräsentativen KIT-6 Silica Proben, die bei 80 °C bzw. 140 °C hergestellt wurden. Die Reflexe lassen sich der kubischen *Ia3d* Struktur zuordnen. Wie schon bei SBA-15 Silica vergrößert sich auch hier mit zunehmender Synthesetemperatur der Netzebenenabstand d_{hkl} (Tabelle 4). Die hohe und weitreichende Ordnung des Porensystems ist wiederum an der Intensität der Reflexe zu erkennen. Ebenso zeigt die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (Abbildung 13, rechts), dass die Periodizität über weite Bereiche der Probe besteht.



Abbildung 13: Röntgenpulverdiffraktogramme (Bruker AXS D8) von KIT-6 Silica-Phasen, die bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden (links). Die Reflexe entsprechen der kubischen (*Ia3d*) Anordnung der Poren. Transmissionselektronenmikrokopische Aufnahme von KIT-6 Silica (rechts).

Die Isothermenform der Stickstoff-Physisorption entspricht in beiden Fällen einer Typ-IV-Isotherme (Abbildung 14, links). Die Hysterese ist wie bereits bei SBA-15 Silica stark ausgeprägt und lässt sich dem Typ H1 zuordnen. Die Kapillarkondensation erfolgt bei einem Relativdruck von *ca.* 0,6 (Synthesetemperatur: 80 °C) bzw. von *ca.* 0,8 (Synthesetemperatur: 140 °C), was vergleichbar mit dem Ergebnis der SBA-15 Silica Proben ist. Die Porengrößenverteilungen (DFT-Auswertung), die in Abbildung 14 (rechts) dargestellt sind, zeigen schmale Verteilungen mit Maxima bei 6,3 nm (Synthesetemperatur: 80 °C) bzw. bei 10,1 nm (Synthesetemperatur: 140 °C).



Abbildung 14: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (links) und Porengrößenverteilungen (DFT-Auswertung der Desorption; rechts) von KIT-6 Silica-Phasen, die bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden.

Für die kubische *Ia3d* Struktur des KIT-6 Silicas erfolgt die Berechnung der Wandstärke h_{kub} nach RAVIKOVITCH und NEIMARK:^[153]

$$h_{kub} = \frac{a}{3.092} - \frac{D}{2}$$
(5.3)
mit
$$a =$$
Gitterkonstante
$$D =$$
Porenweite

Die Gitterkonstante a für kubisches Silica kann mit folgender Formel berechnet werden:

$$a = d_{211} \cdot \sqrt{6} \tag{5.4}$$

Damit erhält man für KIT-6 Silica (Synthesetemperatur: 80 °C) eine Wandstärke von 3,2 nm und für KIT-6 Silica (Synthesetemperatur: 140 °C) ein etwas geringere Wandstärke von 2,2 nm. Die spezifischen Oberflächen (BET-Methode) betragen 690 m² g⁻¹ (Synthesetemperatur: 80 °C) und 580 m² g⁻¹ (Synthesetemperatur: 140 °C). Tabelle 4 enthält eine Übersicht über alle erhaltenen strukturellen Daten. Für KIT-6 Silica als kubisches Analogon des hexagonalen SBA-15 Silicas zeigt sich die gleiche Temperaturabhängigkeit in Bezug auf Porengröße und Interkonnektivität des Porensystems. Wie in Abbildung 15 (*t*-Plot) zu sehen ist, ist der Anteil der Mikroporen für eine Synthesetemperatur von 80 °C wiederum größer als für 140 °C entsprechend des Sachverhalts bei SBA-15 Silica. Die Unterschiede

bezüglich der Mikroporosität zwischen den beiden Synthesetemperaturen sind aber für KIT-6 Silica kleiner als für SBA-15 Silica.



statistische Dicke eines adsorbierten Films / nm

Abbildung 15: Vergleich der Mikroporositäten (*t*-Plot) von KIT-6 Silica-Phasen, die bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden.

Tabelle 4: Vergleich der strukturellen Kenngrößen unterschiedlicher KIT-6 Silica-Phasen

Probe	<i>d</i> ₂₁₁ / nm	Porenweite ^[a] / nm	Wandstärke ^[b] / nm	Oberfläche ^[c] / m ² g ⁻¹	Porenvolumen ^[a] / cm ³ g ⁻¹
KIT-6 Silica (T = 80 °C)	7,95	6,3	3,2	690	0,70
KIT-6 Silica (T = 140 °C)	9,19	10,1	2,2	580	1,45

^[a] bestimmt mittels DFT-Auswertung der Stickstoff-Physisorptionssdaten (Desorption) ^[b] berechnet aus der Differenz der Gitterkonstanten und der Porenweite (Gleichung 5.3)

^[c] BET-Methode

5.1.3. CMK-3 Kohlenstoff

Abbildung 16 (links) zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme eines repräsentativen CMK-3 Kohlenstoffs und des verwendeten Strukturdirektors SBA-15 Silica im Vergleich. Der intensive (100)-Reflex sowie die beiden weniger intensiven (110)- und (200)-Reflexe der hexagonalen *p6mm* Struktur sind wie für SBA-15 Silica ebenso deutlich für CMK-3 Kohlenstoff zu erkennen. Demnach besitzt auch der CMK-3 Kohlenstoff als Negativabdruck von SBA-15 Silica eine vergleichbar hohe Periodizität mit langer Reichweite, welche auch auf der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahme eines repräsentativen CMK-3 Kohlenstoffs zu erkennen ist (Abbildung 16, rechts). Die Reflexlagen des CMK-3 Kohlenstoffs sind etwas zu größeren Winkeln hin verschoben, welches auf eine Verminderung des Netzebenenabstands hindeutet und häufig bei dieser Art von Kohlenstoffsynthese beobachtet wird.^[141]



Abbildung 16: Röntgenpulverdiffraktogramme (Bruker AXS D8) von CMK-3 Kohlenstoff und der verwendeten Strukturmatrix SBA-15 Silica (links). Die indizierten Reflexe entsprechen der hexagonalen Anordnung der Poren. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von CMK-3 Kohlenstoff (rechts).

Die Stickstoff-Physisorptionsmessung des CMK-3 Kohlenstoffs (Abbildung 17, links) zeigt eine Typ-IV-Isotherme mit ausgeprägter Hysterese, deren Form sich zwar noch dem Typ H1 zuordnen lässt, aber auch zeigt, dass neben überwiegend zylindrischen Poren auch Anteile von Schlitzporen vorhanden sind. Die spezifische Oberfläche ergibt sich nach der BET-Methode zu 1410 m² g⁻¹. Die Porengrößenverteilung (DFT-Auswertung) zeigt ein schmales Maximum bei 4,2 nm (Abbildung 17, rechts). Ein Vergleich der strukturellen Daten (Tabelle 5) ergibt, dass zum einen die Poren des SBA-15 Silicas mit 9,4 nm deutlich größer sind als die daraus resultierenden Kohlenstoff-Stäbe (5,9 nm) und andererseits die Wandstärke des SBA-15 Silicas mit 1,4 nm wesentlich kleiner ist als die daraus resultierenden Poren des CMK-3 Kohlenstoffs. Zudem ist der d_{100} -Wert für CMK-3 Kohlenstoff *ca.* 0,7 nm kleiner geworden (Verschiebung des (100)-Reflexes zu größeren Beugungswinkeln). Alle diese Unterschiede lassen sich einerseits durch Schrumpfen der Struktur während des

Carbonisierens des Kohlenstoffs erklären. Andererseits ist das Vorhandensein von Hohlräumen zwischen Silicawand und Kohlenstoffgerüst im Silica/Kohlenstoff-Kompositmaterials eine weitere Erklärung dieser Differenzen, da die Poren während des Abdruckverfahrens nie vollständig gefüllt sein werden. Der gravimetrisch bestimmte Restgehalt an SiO₂ beträgt weniger als 0,5 %.



Abbildung 17: Stickstoff-Physisorptionsisotherme (links) und Porengrößenverteilung (DFT-Auswertung der Desorption; rechts) von CMK-3 Kohlenstoff.

Tabelle 5: Vergleich der strukturellen Kenngrößen von CMK-3 Kohlenstoff und der verwendeten

 Strukturmatrix SBA-15 Silica.

Probe	<i>d</i> ₁₀₀ / nm	Porenweite ^[a] / nm	Wandstärke ^[b] / nm	Oberfläche ^[c] / m ² g ⁻¹	$\begin{bmatrix} Porenvolumen^{[a]} \\ / cm^3 g^{-1} \end{bmatrix}$
CMK-3 Kohlenstoff	8,74	4,2	5,9	1410	1,43
SBA-15 Silica	9,39	9,4	1,4	500	1,08

^[a] bestimmt mittels DFT-Auswertung der Stickstoff-Physisorptionssdaten (Desorption)

^[b] berechnet aus der Differenz der Gitterkonstanten und der Porenweite (Gleichung 5.1)

^[c] BET-Methode

5.2. Untersuchungen zur Imprägnierung der Strukturmatrices mit Metallnitraten

5.2.1. Vorbehandlung unterschiedlicher Strukturmatrices

5.2.1.1. Vorbehandlung von CMK-3 Kohlenstoff

Um auf der unpolaren Oberfläche des CMK-3 Kohlenstoffs polare funktionelle Gruppen zu erzeugen, wurde Salpetersäure verwendet. Durch eine partielle Oxidation der Probe erhält man Sauerstofffunktionalitäten, wie z.B. Carbonyl-, Carboxyl- oder Phenolgruppen, die dazu führen, dass die Oberfläche polarer wird.^[92] Als Folge wird die Imprägnierung des porösen Kohlenstoffs mit einem Metallnitrat durch die höhere Benetzbarkeit mit einem polaren Lösungsmittel sowie durch stärke Wechselwirkungen zwischen Metallion und Porenwand (Wasserstoffbrückenbindungen, koordinative Bindungen, Coulomb Wechselwirkungen und van-der-Waals Kräfte) erleichtert.^[41]



Wellenzahl / cm ⁻¹	Schwingung
1735	v (C=O)
1590	δ (HO-H)
1230	v (C-C) v (C-O)

Abbildung 18: FT-IR-Spektren von (a) unbehandeltem CMK-3 Kohlenstoff und CMK-3, der mit Salpetersäure (b) bei 25 °C (60 min), (c) bei 110 °C (60 min, unter Rückfluss) und (d) bei 110 °C (3 min, Mikrowellenstrahlung) behandelt wurde (links). Übersicht der beobachteten Banden und deren Zuordnungen (rechts). Das Auftreten der C=O-Valenzschwingung beweist eine partielle Oxidation des Kohlenstoffs.

Abbildung 18 zeigt die IR-Spektren des CMK-3 Kohlenstoffs vor und nach der Behandlung mit Salpetersäure bei unterschiedlichen Temperaturen mit oder ohne Mikrowellenstrahlung. Alle Proben zeigen Banden bei *ca.* 1600 cm⁻¹ und 1200 cm⁻¹, die der Biegeschwingung von adsorbiertem Wasser sowie der C-C Streckschwingung zuzuordnen sind. Die Behandlung mit Salpetersäure zeigt nur bei erhöhter Temperatur einen Effekt. Das Auftreten einer zusätzlichen Bande bei 1735 cm⁻¹ (C=O Valenzschwingung von Carboxylund Carbonylgruppen)^[154] belegt für diese Proben, dass die Oberfläche der Porenwand zumindest partiell oxidiert worden ist. Bei der Probe, die bei Raumtemperatur mit Salpetersäure versetzt worden ist, tritt diese Bande nicht auf. Zusätzlich zeigen beide Proben, die bei 110 °C mit Salpetersäure behandelt wurden, eine deutlich intensivere Bande bei *ca.* 1200 cm⁻¹. Dies kann hinzukommenden C-O-Streckschwingungen einfach gebundener Oxogruppen (C–O–R) zugeordnet werden. Die Verwendung von Mikrowellenstrahlung zeigt keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zu dem konventionellen Heizen. Jedoch ist es dadurch möglich, den gleichen Grad an Funktionalisierung in deutlich kürzerer Zeit zu erhalten (15 Minuten anstatt einer Stunde). Weiterhin hat die Konzentration der Salpetersäure entscheidenden Einfluss auf den Erfolg der Funktionalisierung.



Abbildung 19: Röntgenpulverdiffraktogramme (Bruker AXS D8) von "stabilem" CMK-3 Kohlenstoff (links, Strukturmatrix: SBA-15 Silica mit großen Mesoporen) und "instabilem" CMK-3 Kohlenstoff (rechts, Strukturmatrix: SBA-15 Silica mit kleinen Mesoporen): (a) unbehandelt, (b) behandelt mit 32 % HNO₃, (c) behandelt mit 65 % HNO₃. Die hexagonale (*p6mm*) Anordnung der Mesoporen bleibt nur im Fall des "stabilen" CMK-3 Kohlenstoff nach Behandlung mit 32 % HNO₃ erhalten.

Bei der Oxidation der Kohlenstoffoberfläche muss man berücksichtigen, dass Salpetersäure in hoher Konzentration sukzessiv die strukturelle Ordnung der Mesoporen verschlechtert, was letztendlich zum kompletten Verlust der Mesoporosität führen kann. Dies ist anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme (Abbildung 19) und auch anhand der entsprechenden Stickstoff-Physisorptionsdaten (Abbildung 20 & Abbildung 21) von zwei verschiedenen CMK-3 Kohlenstoff Proben, beide vor und nach der Behandlung mit 32 %iger bzw. 65 % iger Salpetersäure, zu erkennen. Die beiden Proben wurden unter Verwendung von zwei unterschiedlichen SBA-15 Silica als Strukturmatrix hergestellt: (i) SBA-15 Silica mit großen Mesoporen (Porenweite: ca. 11 nm), dünnen Porenwänden (Wandstärke: ca. 1 nm) und hoher Interkonnektivität des Porensystems, sowie (ii) SBA-15 Silica mit dickeren Porenwänden (Wandstärke: ca. 4 nm) und kleineren Mesoporen (Porenweite: ca. 7 nm), die nur wenig untereinander verbunden sind. Der resultierende CMK-3 Kohlenstoff besitzt im ersten Fall kleine Mesoporen (Porenweite: 3,6 nm) und dickere Kohlenstoffstäbe ("Porenwand", Wandstärke: 5,8 nm), die durch viele kleine "Spacer" miteinander verbunden sind (im Folgenden als "stabiler" CMK-3 Kohlenstoff bezeichnet). Im letzteren Fall erhält man einen CMK-3 Kohlenstoff mit etwas größeren Mesoporen (Porenweite: 4,2 nm). Die Kohlenstoffstäbe ("Porenwand") sind hier nur in geringem Ausmaß - entsprechend der geringeren Vernetzung des Porensystems von SBA-15 Silica – durch "Spacer" miteinander vernetzt, was zu einer geringeren spezifischen Oberfläche führt (siehe Tabelle 6). Dieses Material wird nachfolgend als "instabiler" CMK-3 Kohlenstoff bezeichnet.



Abbildung 20: Stickstoff-Physisorptionsisothermen von "stabilem" CMK-3 Kohlenstoff (links, Strukturmatrix: SBA-15 Silica mit großen Mesoporen) und "instabilem" CMK-3 Kohlenstoff (rechts, Strukturmatrix: SBA-15 Silica mit kleinen Mesoporen): (a) unbehandelt, (b) behandelt mit 32 % HNO₃, (c) behandelt mit 65 % HNO₃. Nur "stabiler" CMK-3 Kohlenstoff nach Behandlung mit 32 % HNO₃ zeigt eine Isothermenform, die der von unbehandeltem CMK-3 Kohlenstoff entspricht.



Abbildung 21: Porengrößenverteilungen (BJH-Auswertung der Desorption) von "stabilem" CMK-3 Kohlenstoff (links, Strukturmatrix: SBA-15 Silica mit großen Mesoporen) und "instabilem" CMK-3 Kohlenstoff (rechts, Strukturmatrix: SBA-15 Silica mit kleinen Mesoporen): (a) unbehandelt, (b) behandelt mit 32 % HNO₃, (c) behandelt mit 65 % HNO₃. Nur im Fall des "stabilen" CMK-3 Kohlenstoff nach Behandlung mit 32 % HNO₃ bleiben die Mesoporen nahezu unverändert.

Probe	Behandlung	<i>d</i> ₁₀₀ / nm	Porenweite ^[c] / nm	Wandstärke ^[d] / nm	Oberfläche ^[e] / m ² g ⁻¹	Porenvolumen / $cm^3 g^{-1}$
	unbehandelt	8,10	3,6	5,8	1400	1,17 ^[c]
"stabiler" CMK-3 ^[a]	32 % HNO ₃	8,10	(3,6) ^[f]	(5,8) ^[f]	1250	1,00 ^[g]
	65 % HNO ₃	-	-	-	400	0,25 ^[g]
"instabiler" CMK-3 ^[b]	unbehandelt	8,65	4,2	5,8	1140	1,22 ^[c]
	32 % HNO ₃	-	(3,9) ^[f]	-	870	0,63 ^[g]
	65 % HNO ₃	-	-	-	400	0,24 ^[g]

Tabelle 6: Vergleich der strukturellen Kenngrößen der CMK-3 Kohlenstoffe vor und nach der Behandlung mit Salpetersäure.

^[a] hergestellt unter Verwendung von SBA-15 Silica mit großen Mesoporen (Synthesetemperatur: 140 °C) ^[b] hergestellt unter Verwendung von SBA-15 Silica mit kleinen Mesoporen (Synthesetemperatur: 80 °C)

^[c] bestimmt mittels DFT-Auswertung der Stickstoff-Physisorptionssdaten (Desorption)

^[d] berechnet aus der Differenz der Gitterkonstanten und der Porenweite (Gleichung 5.1)

^[e] BET-Methode

^[f] Das Ergebnis der DFT-Auswertung ist hier nicht exakt, da die Änderung der Oberflächefunktionalität der Porenwand durch die Oxidation bei der Auswertung nicht berücksichtigt wird.

^[g] bestimmt bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.975$

Anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme (Abbildung 19), der Stickstoff-Physisorptionsuntersuchungen (Abbildung 20 & Abbildung 21) sowie der resultierenden strukturellen Daten (Tabelle 6) ist ersichtlich, dass CMK-3 Kohlenstoff mit großen Mesoporen und schwach vernetzten Kohlenstoffstäben während der Salpetersäurebehandlung mehr Schaden nimmt als der stabilere CMK-3 Kohlenstoff mit den kleineren Mesoporen und der höheren Konnektivität der Kohlenstoffstäbe. Bei letzterem bleiben die strukturelle Ordnung und die Porosität nach Behandeln mit 32 %iger Salpetersäure nahezu erhalten, wohingegen sie im ersten Fall unter denselben Bedingungen fast vollständig verloren gehen. Beide CMK-3 Kohlenstoffe können einer Behandlung mit 65 %iger Salpetersäure nicht standhalten. Vergleichbare Ergebnisse wurden von SCHÜTH *et al.* sowohl für CMK-3 Kohlenstoff als auch für eine andere mesoporöse Kohlenstoffphase (CMK-5) gefunden.^[155,156] Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen, dass für die Funktionalisierung der Porenoberfläche die mesoporöse Kohlenstoff-Phase eine hohe Stabilität aufweisen muss und die Konzentration der Salpetersäure nicht zu hoch gewählt werden darf.



Abbildung 22: Durchschnittliche relative Oberflächen (oben) und Porenvolumina (unten) für mesoporösen CMK-3 Kohlenstoff vor und nach der schrittweisen Imprägnierung mit unterschiedlichen Metallnitraten (wässrige Lösung, 0,5 mol L⁻¹) und anschließender Bildung des jeweiligen Oxids. Die Werte wurden nach Verwendung elf verschiedener Metallnitrate gemittelt. (\odot) unbehandelter CMK-3; (\Box) CMK-3 mit Salpetersäure behandelt. Die größere Abnahme der Oberfläche bzw. des Porenvolumens für den HNO₃ behandelten CMK-3 Kohlenstoff zeigt, dass polare Gruppen auf der Porenwand die Imprägnierung erheblich verbessern.

Der Effekt der Oberflächenfunktionalisierung von CMK-3 Kohlenstoff auf die Imprägnierungseffizienz mit unterschiedlichen Metallnitraten (mittels der "*wet impregnation*"-Methode) ist in Abbildung 22 gezeigt. Jeder Imprägnierungszyklus mit anschließender Bildung des entsprechenden Oxids führt erwartungsgemäß zu einer Abnahme der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens. Nach dem ersten Zyklus ist die Abnahme der spezifischen Oberfläche für die funktionalisierte Probe mit 50 % deutlich größer als 30 % Minderung für die nicht funktionalisierte Probe. Die Imprägnierung wird durch die Anwesenheit von polaren Sauerstofffunktionalitäten also signifikant verbessert. Auf den zweiten Imprägnierungszyklus haben sie allerdings keinen Einfluss. Die spezifische Oberfläche sowie das Porenvolumen nehmen für die funktionalisierte wie auch für die unbehandelte Probe erwartungsgemäß in nahezu gleicher Weise ab. Da nach dem ersten Imprägnierungszyklus die Porenoberfläche überwiegend mit Metalloxid bedeckt ist, hat die darunterliegende Oberfläche des Kohlenstoffs kein Einfluss mehr auf die Imprägnierung. Diese Ergebnisse zeigen, dass eine vorausgegangene Behandlung des porösen Kohlenstoffs mit Salpetersäure die Effizienz der Imprägnierung in der Weise verbessert, dass die Porenfüllung der behandelten Probe nach dem ersten Zyklus ungefähr die gleiche ist wie die der unbehandelten Probe nach zwei Zyklen.

5.2.1.2. Vorbehandlung von SBA-15 Silica

Mesoporöses SBA-15 Silica besitzt standardmäßig eine hydrophile Porenoberfläche. Allerdings kann die Dichte der freien Silanolgruppen (Si-OH) auf der Porenwand stark variieren, was einen Einfluss auf die Imprägnierungseffizienz hat, der jedoch deutlich weniger ausgeprägt sein sollte als im Falle des CMK-3 Kohlenstoffs mit verschiedenen Oberflächenfunktionalitäten bzw. gegenteiligen Polaritäten. Die Silanolgruppen ermöglichen eine starke Anbindung des Metallions an die Porenwand durch Wasserstoffbrückenbindungen bzw. koordinative Bindungen. Die Anzahl der freien Silanolgruppe auf der Porenwand des SBA-15 Silica ist abhängig von den Bedingungen, unter denen das Triblock-Copolymer (P123) während der Synthese entfernt wird. Abbildung 23 zeigt die IR-Spektren von SBA-15 Silica vor und nach Entfernung. Dabei sind (i) das übliche Calcinieren der Probe, (ii) eine Soxhlet-Extraktion mit einem Ethanol-Salzsäure-Gemisch sowie (iii) eine Mikrowellen-Extraktion (Digerieren) mit einem Gemisch aus Salpetersäure und Wasserstoffperoxid als Entfernungsmethoden untersucht worden.



Wellenzahl / cm^{-1}	Schwingung
1460	δ (C-H)
1375	δ (C-H)
1300 - 1000	v (Si-O-Si)
960	δ (Si-OH)
800	δ (Si-O-Si)

Abbildung 23: FT-IR-Spektren von SBA-15 Silica: (a) *as-synthesised*, (b) calciniert, (c) Soxhlet-Extraktion (Ethanol / Salzsäure) und (d) Mikrowellen-Extraktion (Salpetersäure / Wasserstoffperoxid) (links). Übersicht der beobachteten Banden und deren Zuordnungen (rechts). Die Intensität der Bande bei 960 cm⁻¹ korreliert mit der Zahl der Silanolgruppen.

Vorhandene Silanolgruppen erzeugen eine Bande bei *ca.* 960 cm⁻¹ aufgrund der Si-OH Biegeschwingung. Die Intensität ist für die beiden extrahierten Proben nahezu identisch und entspricht ungefähr der Intensität der unbehandelten (as-synthesised) Probe, was das Vorhandensein vieler Silanolgruppen anzeigt. Das IR-Spektrum der calcinierten Probe weist jedoch nur eine sehr schwache Bande an dieser Stelle auf, entsprechend einer geringen Anzahl Silanolgruppen. Die anderen Banden (800 cm^{-1} und $1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$) werden durch Schwingungen des Silica-Gerüsts hervorgerufen und zeigen demnach für alle Proben die gleiche Intensität.^[157] Das Ergebnis dieser Untersuchung zeigt, dass durch Extraktion (Soxhlet oder Mikrowelle) im Produkt grundsätzlich mehr Silanolgruppen erhalten bleiben als durch Calcination. Ahnliche Ergebnisse lassen sich durch Calcination von SBA-15 unter "milderen" Bedingungen bei 200 °C nach einer vorherigen Behandlung mit Schwefelsäure erzielen.^[90] Die Verwendung von Mikrowellenstrahlung ist auch hier wieder mit einem erheblichen Zeitgewinn verbunden (acht Minuten Mikrowellen-Extraktion im Vergleich zu 24 Stunden Soxhlet-Extraktion). Im Gegensatz zu CMK-3 Kohlenstoff bleibt die mesoskopische Ordnung des SBA-15 Silicas bei allen angewandten Methoden erhalten, was sich anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme (Abbildung 24, links), der Stickstoff-Physisorptionsmessungen (Abbildung 24, rechts) sowie der resultierenden strukturellen Daten (Tabelle 7) erkennen lässt.



Abbildung 24: Röntgenpulverdiffraktogramme (Bruker AXS D8; links) und Stickstoff-Physisorptionsisothermen (rechts) von SBA-15 Silica-Phasen, bei denen das Triblock-Copolymer unter verschiedenen Bedingung entfernt wurde. Alle drei Methoden liefern identische Ergebnisse bezüglich struktureller Ordnung und Porosität.

Tabelle 7: Vergleich der strukturellen Kenngrößen von SBA-15 Silica für die verschiedenen Methoden der Entfernung des Triblock-Copolymers.

Behandlung	d_{100} / nm	Porenweite ^[a] / nm	Wandstärke ^[b] / nm	Oberfläche ^[c] / m ² g ⁻¹	Porenvolumen ^[a] / cm ³ g ⁻¹
Calcination	9,81	10,1	1,2	480	1,21
Soxhlet-Extraktion	10,03	10,1	1,5	420	1,19
Mikrowellen-Extraktion	10,03	10,5	1,1	460	1,28

^[a] bestimmt mittels DFT-Auswertung der Stickstoff-Physisorptionssdaten (Desorption)

^[b] berechnet aus der Differenz der Gitterkonstanten und der Porenweite (Gleichung 5.1)

^[c] BET-Methode

Abbildung 25 zeigt das Imprägnierungsverhalten von calciniertem und mikrowellenextrahiertem SBA-15 Silica mit Cobalt(II)-nitrat (*"wet impregnation"-*Methode) im Vergleich. Cobalt(II)-nitrat wurde als repräsentatives Metallnitrat gewählt, da die Synthese von mesoporösem Co₃O₄ unter Verwendung von SBA-15 als Strukturmatrix mittlerweile von mehreren Gruppen intensiv untersucht worden ist (siehe auch Tabelle 1).^[47-53,57] Die Abnahme der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens sind nach jeder Imprägnierung und anschließender Oxidbildung bestimmt worden. Die Unterschiede zwischen beiden Proben sind nur gering, so dass die Mikrowellenbehandlung von SBA-15 Silica die Effizienz der Imprägnierung nur unwesentlich verbessert. Für das Imprägnierungsverhalten von SBA-15 Silica sind die Bedingung der Entfernung des Triblock-Copolymers im Wesentlichen nicht entscheidend, obgleich sich für die eigentliche Silica-Synthese durch die Anwendung einer Mikrowellen-Extraktion ein Zeitvorteil ergibt.



Abbildung 25: Relative Oberflächen (oben) und Porenvolumina (unten) für mesoporöses SBA-15 Silica vor und nach der schrittweisen Imprägnierung mit $Co(NO_3)_2$ (wässrige Lösung, 0,5 mol L⁻¹) und anschließender Bildung von Co_3O_4 . (\circ) mikrowellen-extrahiertes SBA-15 Silica; (\Box) calciniertes SBA-15 Silica. Die größere Zahl an Silanolgruppen hat nur einen geringen Einfluss auf die Imprägnierungseffizienz.

5.2.2. Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die Imprägnierung

5.2.2.1. Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf CMK-3 Kohlenstoff

Eine weitere Möglichkeit, die Imprägnierungseffizienz von CMK-3 Kohlenstoff zu verbessern, besteht darin, andere Lösungsmittel als Wasser für das Metallnitrat zu verwenden. Ein weniger polares Lösungsmittel wird die Benetzbarkeit der unpolaren Porenoberfläche des Kohlenstoffs wesentlich erhöhen. Wie bereits erwähnt, ist der Nachteil hierbei, dass sich die Löslichkeit von Metallnitraten in weniger polaren Lösungsmitteln verringert. Folglich muss ein Kompromiss zwischen Löslichkeit und Polarität des Lösungsmittels gefunden werden. Als Lösungsmittel der Wahl diente Tetrahydrofuran (THF), das wesentlich unpolarer ist als

Wasser (relative Dielektrizitätskonstante:^[*] 7,5; Wasser: 80,1).^[158] Trotzdem ist die Löslichkeit der Metallnitrate hier ausreichend hoch; sie beträgt zum Beispiel für Magnesiumnitrat 1,0 mol L⁻¹ im Vergleich zu 3,8 mol L⁻¹ in Wasser. In Abbildung 26 ist der Einfluss des Lösungsmittels auf die Imprägnierung von CMK-3 Kohlenstoff mit Magnesiumnitrat (*"wet impregnation"*-Methode) dargestellt. Die Magnesiumnitrat-Konzentration betrug für beide Lösungsmittel 1,0 mol L⁻¹



Abbildung 26: Relative Oberflächen (oben) und Porenvolumina (unten) für mesoporösen CMK-3 Kohlenstoff vor und nach der schrittweisen Imprägnierung mit $Mg(NO_3)_2$ (1 mol L⁻¹) und anschließender Bildung von MgO. (\Box) wässrige Lösung; (\circ) Lösung in THF. Im ersten Zyklus ist die Imprägnierung mit einer THF-Lösung effizienter, im zweiten Zyklus die Imprägnierung mit einer wässrigen Lösung.

Die Abnahme der spezifischen Oberfläche nach dem ersten Imprägnierungszyklus und anschließender Oxidbildung ist für THF als Lösungsmittel deutlich größer (*ca.* 60 %) als für die wässrige Lösung (*ca.* 25 %); die Abnahmen der Porenvolumina sind hierzu kongruent. Für den zweiten Zyklus aus Imprägnierung und Oxidbildung beobachtet man ein genau umgekehrtes Verhalten. Die Abnahme der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens ist nun für Wasser als Lösungsmittel weitaus größer als für THF, sodass nach zwei Zyklen die Beladung der Poren letztendlich nahezu identisch ist. Eine verbesserte Benetzbarkeit durch

^[*] Die Lösungsmittelpolarität kann nur bedingt mittels einer individuellen physikalischen Größe wie der relativen Dielektrizitätskonstante quantifiziert werden, da sie als makroskopische Messgröße keine exakte Beschreibung der molekularen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff liefert.

Verwendung eines wenig polaren Lösungsmittels ist nur für die erste Imprägnierung von Bedeutung, da hier die zu benetzende Oberfläche noch hydrophob ist. Nach dem ersten Zyklus ist die Porenwand überwiegend mit einer Schicht Metalloxid (hier: Magnesiumoxid) bedeckt, dessen Oberfläche nun hydrophil ist. Durch diese Veränderung der Polarität der Oberflächenfunktionen (hydrophob \rightarrow hydrophil) erklärt sich das inverse Verhalten bezüglich der Benetzbarkeit mit der Folge, dass für den zweiten Imprägnierungszyklus mit Wasser als Lösungsmittel eine höhere Effizienz erreicht wird.

5.2.2.2. Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf SBA-15 Silica

Da die oxidische Oberfläche von SBA-15 Silica durch die vorhandenen Silanolgruppen *per se* bereits sehr polar ist, ist dementsprechend Wasser das Lösungsmittel der Wahl. Ein weniger polares Lösungsmittel würde keine Vorteile mit sich bringen, welche die damit verbundene schlechtere Metallnitrat-Löslichkeit kompensieren würden.

5.2.3. Vergleich der Imprägnierungsmethoden

Die Effizienz der "*wet impregnation*"- und der "*incipient wetness*"-Methode wurde sowohl für CMK-3 Kohlenstoff als auch für SBA-15 Silica als Strukturmatrix miteinander verglichen. Wie bereits erwähnt unterscheiden sich die beiden Methoden in der Konzentration des Metallnitrats und dem Volumen der Imprägnierungslösung.

5.2.3.1. Vergleich der Imprägnierungsmethoden für CMK-3 Kohlenstoff

Abbildung 27 zeigt den Vergleich der Imprägnierungsmethoden für CMK-3 Kohlenstoff mit Magnesiumnitrat. Durch die *"incipient wetness"*-Technik erhält man nach der ersten Imprägnierung und Oxidbildung eine wesentlich höhere Porenbefüllung. Die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen sind um 60 % reduziert worden; für die *"wet* *impregnation*"-Methode beträgt die Abnahme dagegen nur 20%. Erneut hat sich der Unterschied nach dem zweiten Zyklus ausgeglichen, sodass schließlich in beiden Fälle die Porenfüllung nahezu vollständig ist. Die geringe Porenfüllung für die "*wet impregnation*"-Methode im ersten Zyklus ist wiederum mit der Hydrophobizität der Kohlenstoffoberfläche zu erklären, die zu einer entsprechend geringen Benetzbarkeit mit Wasser führt. Wie bereits erwähnt gibt es zudem wenige Wechselwirkungen zwischen Porenwänden und Metallionen. Die Magnesiumoxidschicht, die die Porenwand nach dem ersten Zyklus bedeckt, führt dazu, dass der Unterschied in der Polarität nicht mehr gegeben ist und so die zweite Imprägnierung deutlich effizienter ist. Die hohe Porenfüllung für die *"incipient wetness*"-Methode ist auf der einen Seite durch die auftretenden Kapillarkräfte in Kombination mit dem kleinen Lösungsmittelvolumen und zum anderen insbesondere durch die höhere Konzentration der Präcursor-Lösung zu erklären.



Abbildung 27: Relative Oberflächen (oben) und Porenvolumina (unten) für mesoporösen CMK-3 Kohlenstoff vor und nach der schrittweisen Imprägnierung mit Mg(NO₃)₂ und anschließender Bildung von MgO. (\Box) *"wet impregnation"*-Methode; (\circ) *"incipient wetness"*-Methode.

5.2.3.2. Vergleich der Imprägnierungsmethoden für SBA-15 Silica

Bei der Imprägnierung von SBA-15 Silica mit Cobalt(II)-nitrat unterscheiden sich die beiden Methoden nur wenig (Abbildung 28). Ein unterschiedliches Verhalten bezüglich der

Abnahme der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens ist nur für den ersten Imprägnierungszyklus zu beobachten; während der zweiten Imprägnierung zeigen beide Methoden äquivalentes Verhalten. Dabei ist festzuhalten, dass die Imprägnierungseffizienz für beide Methoden deutlich niedriger ist als im Fall von CMK-3 Kohlenstoff. Nach zwei Imprägnierungszyklen sind die Poren des SBA-15 Silicas erst zu *ca*. 50 % gefüllt, wohingegen sie bei CMK-3 nahezu vollständig gefüllt sind. Dieser Effekt hat seine Ursache in der Topologie der beiden unterschiedlichen Porensysteme. Für CMK-3 Kohlenstoff als Negativabdruck von SBA-15 Silica ist die Porenkonnektivität viel größer und die Poren sind insgesamt leichter zugänglich, unabhängig für welche Imprägnierungsmethode man sich entscheidet.



Abbildung 28: Relative Oberflächen (oben) und Porenvolumina (unten) für mesoporöses SBA-15 Silica vor und nach der schrittweisen Imprägnierung mit $Co(NO_3)_2$ und anschließender Bildung von Co_3O_4 . (\Box) "wet impregnation"-Methode; (\circ) "incipient wetness"-Methode.

5.3. Mesoporöse Metalloxide

5.3.1. Magnesiumoxid (MgO)

Abbildung 29 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm von mesoporösem Magnesiumoxid im Vergleich zu CMK-3 Kohlenstoff bzw. SBA-15 Silica, welche nacheinander als Strukturmatrices verwendet worden sind. Die Kleinwinkel-Reflexe, die durch die zweidimensional hexagonale (p6mm) Periodizität des Porensystems zustande kommen, sind für alle drei Materialien zu sehen, wobei für Magnesiumoxid der (100)-Reflex deutlich breiter als für SBA-15 Silica bzw. CMK-3 Kohlenstoff ist und für Magnesiumoxid wie auch für CMK-3 Kohlenstoff keine weiteren Kleinwinkel-Reflexe (110 und 200) zu erkennen sind, was für einen gewissen Verlust an struktureller Ordnung spricht. Der erste Replikationsschritt (SBA-15 Silica zu CMK-3 Kohlenstoff) hat außerdem eine geringfügige Schrumpfung des periodischen Abstands - wie auch schon in Abschnitt 5.1.3 beschrieben - zur Folge, was durch die Verschiebung des (100)-Reflexes zu größeren Beugungswinkeln zu erkennen ist (Tabelle 8). Für den zweiten Replikationsschritt (CMK-3 Kohlenstoff zu Magnesiumoxid) ist dagegen keine signifikante Veränderung der Reflexlagen zu beobachten. Das Röntgenpulverdiffraktogramm von Magnesiumoxid zeigt im Weitwinkelbereich (Abbildung 29, Einfügung) Reflexe, die der kubischen Steinsalz-Struktur des kristallinen Magnesiumoxids entsprechen. Um dieses Ergebnis zu verifizieren, wurden transmissionselektronische Untersuchungen mit ortsaufgelöster Elektronenbeugung (SAED) an dem mesoporösem Magnesiumoxid durchgeführt. Abbildung 30 zeigt eine repräsentative transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Probe mit dem entsprechenden Elektronenbeugungsmuster (Einfügung) der gezeigten Stelle. Die Probe weist eine hohe Ordnung des hexagonalen Porensystems über weite Bereiche auf. Das Elektronenbeugungsmuster besteht aus konzentrischen diffusen Beugungsringen mit einzelnen, schlecht aufgelösten Beugungspunkten, was darauf hinweist, dass in dem polykristallinen Material größere einkristalline Domänen existieren, wie in Abbildung 31 (rechts) schematisch dargestellt.



Abbildung 29: Röntgenpulverdiffraktogramme (Bruker AXS D8) von mesoporösem Magnesiumoxid, CMK-3 Kohlenstoff und SBA-15 Silica. Die Kleinwinkel-Reflexe entsprechen einer hexagonalen Anordnung der Poren. Die Weitwinkel-Reflexe (Einfügung) können kristallinem MgO zugeordnet werden.



Abbildung 30: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme und ortsaufgelöste Elektronenbeugung (SAED, Einfügung) von mesoporösem Magnesiumoxid, die die weitreichende Periodizität bzw. die Kristallinität der Porenwände zeigen.

Die durchschnittliche Domänengröße ergibt sich durch Anwenden der Scherrer-Gleichung^[159] (Gleichung 5.5) auf den 200-Reflex im Weitwinkelbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms zu 6,5 - 7,5 nm (je nach Wahl des Faktors *k*), die somit etwas größer sind als die berechnete Wandstärke des mesoporösen Magnesiumoxids (Tabelle 8).

$$Kristallitgrö\beta e = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos\theta}$$
(5.5)

mit	
k =	dimensionsloser Geometriefaktor, der zwischen 0,89 und 1,39 liegen kann
۶ =	Wellenlänge der benutzen Röntgenstrahlung
FWHM =	Halbwertsbreite (full width half maximum) des Beugungsreflexes
9 =	Lage des Beugungsreflexes



Abbildung 31: Schematische Darstellung der Porenwandstruktur. (a) amorph, (b) polykristallin und (c) polykristallin mit größeren einkristallinen Domänen, wie im Fall des mesoporösen kristallinen Magnesiumoxids.

Stickstoff-Physisorptionsmessungen des mesoporösen Magnesiumoxids zeigen eine Typ-IV-Isotherme mit H1 Hysterese, wie man es für geordnete zylindrische Poren erwartet (Abbildung 32). Die spezifische Oberfläche ist mit 280 m² g⁻¹ im Vergleich zu CMK-3 Kohlenstoff (840 m² g⁻¹) bzw. SBA-15 Silica (540 m² g⁻¹) deutlich kleiner, was allerdings durch die unterschiedlichen Dichten der Materialen zu erklären ist. Magnesiumoxid besitzt als Bulkphase eine Dichte von 3,6 cm³ g⁻¹, die deutlich größer ist als die entsprechenden Dichten von amorphem SiO₂ bzw. amorphem Kohlenstoff, die 2,2 cm³ g⁻¹ bzw. 1,8 – 2,1 cm³ g⁻¹ betragen.^[158] Unter der Voraussetzung der Übertragbarkeit dieser Unterschiede hinsichtlich der spezifischen Oberflächen. Trotzdem ist die auf die Dichte normalisierte spezifische Oberfläche des Magnesiumoxids dennoch geringer, was einerseits mit dem bereits erwähnten Verlust der strukturellen Ordnung während der zwei Replikationsschritte zu erklären ist und andererseits auf eine geringere Oberflächenrauhigkeit der Poren des kristallinen Magnesiumoxids gegenüber den der amorphen Silica- und Kohlenstoff-Phasen hindeuten könnte. Die durchschnittliche Probenzusammensetzung mittels EDX-Analyse ergibt *ca.* 95 %

Magnesiumoxid und *ca*. 5 % Silica, das synthesebedingt in geringen Mengen (< 1 %) in CMK-3 Kohlenstoff vorhanden sein kann.



Abbildung 32: Stickstoff-Physisorptionsisotherme (links) und Porengrößenverteilung (DFT-Auswertung der Desorption; rechts) von mesoporösem Magnesiumoxid, das unter Verwendung von CMK-3 Kohlenstoff als Strukturmatrix hergestellt wurde.

Tabelle 8: Vergleich der strukturellen Kenngrößen von mesoporösem Magnesiumoxid, CMK-3 Kohlenstoff und SBA-15 Silica.

Probe	d_{100} / nm	Porenweite ^[a] / nm	Wandstärke ^[b] / nm	Oberfläche ^[c] / m ² g ⁻¹	Porenvolumen ^[a] / cm ³ g ⁻¹
MgO	8,7	7,0	3,1	280	0,52
CMK-3 Kohlenstoff	8,8	4,0	6,2	840	0,79
SBA-15 Silica	9,7	10,2	1,2	520	1,26

^[a] bestimmt mittels DFT-Auswertung der Stickstoff-Physisorptionssdaten (Desorption)

^[b] berechnet aus der Differenz der Gitterkonstanten und der Porenweite (Gleichung 5.1)

^[c] BET-Methode

Tempern von porösem Magnesiumoxid:

Zusätzlich wurde der Einfluss von Tempern des Magnesiumoxid/Kohlenstoff-Kompositmaterials auf die Kristallinität des Magnesiumoxids untersucht. Dazu wurde die Probe vor der Kohlenstoffverbrennung sechs Stunden im Vakuum bei 550 °C (Heizrate: 2 °C min⁻¹) getempert. Die Idee war, durch dieses thermische Behandeln ein stabileres Gerüst mit höherer Kristallinität zu erlangen bzw. die einkristallinen Domänen des mesoporösen kristallinen Magnesiumoxids, wie in Abbildung 31 dargestellt, zu vergrößern. Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt im Weitwinkelbereich der getemperten Probe deutlich schmalere Reflexe als die ungetemperte Probe (Abbildung 33, links), was für eine Vergrößerung der Kristallinität spricht. Durch Anwenden der Scherrer-Gleichung (Formel 5.5) auf den 200-Reflex im Weitwinkelbereich ergibt sich eine Kristallitgröße zwischen 10 und 11 nm im Vergleich zu 6,5 – 7,5 nm für die ungetemperte Probe.



Abbildung 33: Röntgenpulverdiffraktogramme (Bruker AXS D8) von mesoporösen Magnesiumoxiden ohne und mit Tempern bei 550 °C. Weitwinkel-Bereich (links) und Kleinwinkel-Bereich (rechts). Die getemperte Probe zeigt schmalere Weitwinkel-Reflexe (höhere Kristallinität) als die ungetemperte Probe. Der Kleinwinkel-Reflexe ist zu kleineren Winkeln hin verschoben, was den Verlust der mesoskopischen Ordnung deutlich macht.

Die Stickstoff-Physisorptionsmessung zeigt aber, dass das Tempern einen erheblichen Verlust an Porosität bedingt. Die spezifische Oberfläche ist von 280 auf 85 m² g⁻¹ gesunken. Der Isothermenverlauf hat sich von einer Typ-IV-Isotherme mit H1-Hysterese für die ungetemperte Probe zu einer Isotherme, deren Form einer Mischung aus Typ-II- und Typ-IV-Isotherme entspricht und eine Hysterese vom Typ H3 aufweist, geändert (Abbildung 34, links). Dementsprechend zeigt auch die Porengrößenverteilung (BJH-Auswertung), dass sich zwei Bereiche gegenüber der ungetemperten Probe verändert haben (Abbildung 34, rechts). Zum einen ist der Peak, der durch die geordneten Mesoporen zustande kommt (Porengröße < 10 nm), breiter und deutlich flacher geworden; außerdem ist das Maximum (7,4 nm) zu etwas größeren Porenweiten verschoben. Des Weiteren ist im Bereich von 10 - 40 nm ein sehr breiter Peak neu hinzugekommen, der Beleg für eine signifikante

interpartikuläre Porosität ist. (Aufgrund der undefinierten Porengeometrie ist eine DFT-Analyse in diesem Fall ungeeignet). Das Röntgenpulverdiffraktogramm bestätigt diese Beobachtung dadurch, dass im Kleinwinkelbereich der Reflex, der durch die geordneten Mesoporen verursacht worden ist, deutlich zu kleineren Winkeln, entsprechend einem vergrößertem Abstands der Wiederholungseinheiten, verschoben ist (Abbildung 33, rechts).



Abbildung 34: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (links) und Porengrößenverteilungen (BJH-Auswertung der Desorption; rechts) von mesoporösen Magnesiumoxiden ohne und mit Tempern bei 550 °C. Die Porengrößenverteilung der getemperten Probe zeigt einen erheblich kleineren Anteil an geordneten Poren im Vergleich zu der ungetemperten Probe.



Abbildung 35: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen und ortsaufgelöste Elektronenbeugungen (SAED, Einfügungen) von mesoporösem Magnesiumoxid, das bei 550 °C getempert wurde. Die Probe besteht aus großen Partikeln, die keine geordneten Mesoporen aufweisen.

Auch die transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung der getemperten Probe (Abbildung 35) zeigt das Vorhandensein von vielen Partikeln mit ungeordneten und uneinheitlich großen Poren (interpartikuläre Porosität), deren durchschnittliche Größe dem Ergebnis, das durch Anwenden der Scherrer-Gleichung erhalten wurde, entspricht. Die Probenzusammensetzung beträgt wie schon bei dem ungetemperten Material *ca.* 95 % Magnesiumoxid und *ca.* 5 % Silica.

Zusammenfassend kann man sagen, dass durch eine thermische Behandlung des Magnesiumoxid/Kohlenstoff-Kompositmaterials die Kristallinität des Magnesiumoxids zwar verbessert werden kann, aber dass damit offensichtlich auch eine teilweise Zerstörung des Kohlenstoffgerüsts verbunden ist, welche zu Agglomeraten von Magnesiumoxid-Partikeln ohne geordnete Mesoporen führt. Die spezifische Oberfläche ist trotz der kleinen Partikelgröße des Magnesiumoxids verhältnismäßig groß. Ähnliche Ergebnisse wurden kürzlich für die Verwendung von Kohlenstoff-Aerogelen als Strukturmatrices erhalten.^[69]

5.3.2. Cer(IV)-oxid (CeO₂)

5.3.2.1. Synthese von Cer(IV)-oxid mit SBA-15 Silica als Strukturmatrix

Als Strukturmatrices wurden zwei verschiedene mesoporöse SBA-15 Silica-Phasen verwendet. Sie unterscheiden sich in Porengröße (links: 7 nm, rechts: 11 nm) und Wandstärke (links: 4 nm, rechts: 1 nm), resultierend aus unterschiedlichen Synthesetemperaturen (siehe Abschnitt 5.1.1). Die Röntgenpulverdiffraktogramme (Abbildung 36) der jeweiligen Ceroxid/Silica-Kompositmaterialien zeigen den erwarteten Verlauf. Die Intensitäten der Reflexe. die den hexagonalen Porensystemen zuzuordnen sind. nehmen im Kleinwinkelbereich für beide Materialien mit jedem Imprägnierungszyklus sukzessive ab entsprechend der voranschreitenden Porenfüllung mit Ceroxid. Im Weitwinkelbereich (Abbildung 36, Einfügungen) sind bereits nach dem ersten Zyklus aus Imprägnierung und Oxidbildung Reflexe zu erkennen, die kristallinem CeO₂ (kubische Fluorit-Struktur) zugeordnet werden können.



Abbildung 36: Röntgenpulverdiffraktogramme (Bruker AXS D8) von den jeweiligen CeO₂/SBA-15-Kompositmaterialien nach den einzelnen Imprägnierungszyklen (links: SBA-15 Silica mit kleinen Mesoporen; rechts: SBA-15 Silica mit großen Mesoporen).

Abbildung 37 zeigt die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der mesoporösen Strukturmatrices sowie der entsprechenden Ceroxid/Silica-Kompositmaterialien nach jedem Imprägnierungszyklus mit anschließender Oxidbildung. Alle Isothermen sind vom Typ IV und zeigen eine ausgeprägte Hysterese. In Abhängigkeit der Imprägnierungszyklen nimmt die Gesamtmenge an adsorbierten Stickstoff ab. Bei beiden Strukturmatrices erfolgt eine Veränderung des Hysteresetpys von H1 nach H2, der bei SBA-15 Silica mit 7 nm Poren bereits nach der ersten Imprägnierung auftritt. Für SBA-15 Silica mit 11 nm Poren ist diese Änderung nur teilweise nach der dritten Imprägnierung zu sehen. H2-Hysterese wird durch eine unregelmäßige Porengeometrie verursacht. Das Füllen der Mesoporen mit dem Ceroxid ist offensichtlich nicht homogen, sodass die Poren über die gesamte Länge nicht mehr gleichmäßig zylindrisch sind. Durch das gebildete Ceroxid in den Poren kommt es zu Einschnürungen bzw. Porenverengungen (Flaschenhalsporen), die bei der Desorption von Stickstoff dazu führen, dass die Verdampfung der flüssigen Phase aus dem Inneren der Flaschenhalsporen gehindert wird und folglich erst bei kleineren Relativdrücken erfolgen kann. Bei entsprechend niedrigem Druck kommt es zu einer schlagartigen Verdampfung des Stickstoffs, was sich durch eine steile Stufe in dem Desorptionsast der Isotherme äußert. Dieses Phänomen wird als tensile strength effect bezeichnet und tritt im Relativdruckbereich $p/p_0 = 0,4 - 0,5$ auf.^[160] Eine Aussage zur Porengrößenverteilung aus den Desorptionsdaten kann folglich nicht oder nur bedingt erhalten werden.



Abbildung 37: Stickstoff-Physisorptionsisothermen von mesoporösem SBA-15 Silica und den jeweiligen CeO₂/SBA-15-Kompositmaterialien nach den einzelnen Imprägnierungszyklen (links: SBA-15 Silica mit kleinen Mesoporen; rechts: SBA-15 Silica mit großen Mesoporen).



Abbildung 38: Porengrößenverteilungen (BJH-Auswertung der Desorption) von mesoporösem SBA-15 Silica und den jeweiligen CeO₂/SBA-15-Kompositmaterialien nach den einzelnen Imprägnierungszyklen (links: SBA-15 Silica mit kleinen Mesoporen; rechts: SBA-15 Silica mit großen Mesoporen).

In Abbildung 38 sind die Porengrößenverteilungen der beiden SBA-15 Silica-Phasen sowie der entsprechenden Kompositmaterialien (CeO₂/Silica) gezeigt. Die beiden Peaks, die durch die Mesoporen der Größen 7 bzw. 11 nm hervorgerufen werden, nehmen mit zunehmender Beladung der Poren ab und sind nach dem 4. Imprägnierungszyklus für beide Materialien
vollständig verschwunden. Die Peaks bei *ca.* 4 nm werden durch den erwähnten *tensile strength effect* verursacht und treten – entsprechend dem beobachteten Übergang des Hysteresetyps – zum ersten Mal nach dem ersten (SBA-15 mit 7 nm Poren) bzw. dritten Imprägnierungszyklus (SBA-15 mit 11 nm Poren) auf. Der *tensile strength effect* ist bei den 7 nm großen Poren deutlich stärker ausgeprägt als im Fall größerer Mesoporen (11 nm), da mit zunehmender Porengröße der Effekt durch Porenverengungen immer unbedeutender wird. Durch sukzessives Füllen der Poren mit Ceroxid werden sowohl die spezifische Oberfläche als auch das Porenvolumen mit jedem Zyklus aus Imprägnierung und anschließender Oxidbildung verringert, was in Tabelle 9 dargestellt ist.

Tabelle 9: Oberflächen und Porenvolumina für SBA-15 Silica vor und nach der schrittweisen Imprägnierung mit Ce(NO₃)₂ (gesättigte wässrige Lösung) und anschließender Bildung von CeO₂.

SBA-15 Si	lica (T = 80 °C)	SBA-15 Silica (T = 140 °C)	
$\begin{bmatrix} Oberfläche^{[a]} \\ / m^2 g^{-1} \end{bmatrix}$	Porenvolumen / $cm^3 g^{-1}$	Oberfläche ^[a] / $m^2 g^{-1}$	Porenvolumen / $cm^3 g^{-1}$
470	0,65 ^[b]	510	1,24 ^[b]
270	0,28 ^[c]	180	0,38 ^[c]
150	0,14 ^[c]	110	0,21 ^[c]
90	0,10 ^[c]	90	0,15 ^[c]
40	0,08 ^[c]	40	0,07 ^[c]
	SBA-15 Si Oberfläche ^[a] 470 270 150 90 40	SBA-15 Silica (T = 80 °C) Oberfläche ^[a] Porenvolumen Λ^{2} g ⁻¹ $/ \text{cm}^{3}$ g ⁻¹ 470 $0,65^{[b]}$ 270 $0,28^{[c]}$ 150 $0,14^{[c]}$ 90 $0,10^{[c]}$ 40 $0,08^{[c]}$	SBA-15 Silica (T = 80 °C) SBA-15 Silica (D = 80 °C) Oberfläche ^[a] Porenvolumen Oberfläche ^[a] M^2 g ⁻¹ $/ m^2 g^{-1}$ Oberfläche ^[a] 470 $0,65^{[b]}$ 510 270 $0,28^{[c]}$ 180 150 $0,14^{[c]}$ 110 90 $0,10^{[c]}$ 90 40 $0,08^{[c]}$ 40

^[a] BET-Methode

^[b] bestimmt mittels DFT-Auswertung der Stickstoff-Physisorptionssdaten (Desorption) ^[c] bestimmt bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.975$

Abbildung 39 zeigt ein Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der erhaltenen mesoporösen Cer(IV)-oxide mit denen der jeweils verwendeten Strukturmatrix (SBA-15 Silica). Im Fall des Ceroxids (rechts), das aus SBA-15 Silica mit großen Mesoporen (11 nm) hergestellt wurde, bleibt die hexagonale Symmetrie (*p6mm*) erhalten, da alle drei Kleinwinkelreflexe (100, 110 und 200) gut zu erkennen sind. Im Gegensatz dazu zeigt sich für SBA-15 mit kleinen Mesoporen (7 nm) als Strukturmatrix, dass hier während des *Nanocastings* offensichtlich ein großer Teil der periodischen Ordnung verlorengegangen ist, da die Kleinwinkelreflexe des erhaltenen Ceroxids erheblich verbreitert und teilweise nur schlecht zu erkennen sind. Der Weitwinkelbereich der Röntgenpulverdiffraktogramme (Abbildung 39, Einfügung) zeigt, dass beide Ceroxide kristallin sind. Die Reflexe entsprechen der kubischen Fluorit-Struktur von CeO₂. In beiden Fällen ergibt sich eine durchschnittliche



Kristalldomänengröße von 9,1 bis 14,2 nm (Anwenden der Scherrer-Gleichung auf den 220-Reflex).

Abbildung 39: Röntgenpulverdiffraktogramme (PANalytical X Pert) von mesoporösen Cer(IV)-oxiden und der jeweils verwendeten Strukturmatrix SBA-15 Silica (links: SBA-15 Silica mit kleinen Mesoporen; rechts: SBA-15 Silica mit großen Mesoporen). Die Kleinwinkel-Reflexe entsprechen der hexagonalen (p6mm) Anordnung der Poren. Die Weitwinkelreflexe (Einfügungen) können kristallinem CeO₂ zugeordnet werden.



Abbildung 40: Stickstoff-Physisorptionsisothermen und Porengrößenverteilung (DFT-Auswertung der Desorption; Einfügungen) von mesoporösen Cer(IV)-oxiden, die unter Verwendung von SBA-15 mit großen Mesoporen (rechts) und SBA-15 Silica mit kleinen Mesoporen (links) als Strukturmatrices hergestellt wurden.

Auch die Stickstoff-Physisorptionsmessungen zeigen für die beiden Ceroxide unterschiedliche Ergebnisse (Abbildung 40). Die Isothermenform des Ceroxids, das unter

Verwendung von SBA-15 Silica mit großen Mesoporen hergestellt wurde, ist dem Typ IV sehr ähnlich, während das andere Ceroxid (Strukturmatrix: SBA-15 Silica mit kleinen Mesoporen) eher eine Typ-II-Isotherme aufweist. Die entsprechende Porengrößenverteilung verdeutlicht, dass es durch den Verlust von struktureller Ordnung zu mehr interpartikulärer Porosität kommt (breite Verteilung zwischen 10 und 40 nm). Für beide Ceroxide zeigt sich eine relative schmale Porengrößenverteilung bei *ca.* 5 nm, die durch die einheitlich großen Mesoporen zustande kommt. Die spezifischen Oberflächen und Porenvolumina der beiden Ceroxide sind vergleichbar miteinander (Tabelle 10). Offensichtlich ist SBA-15 Silica mit großen Mesoporen besser als Strukturmatrix für das *Nanocasting*-Verfahren geeignet als das entsprechend kleinporige Material. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den bereits für CMK-3 Kohlenstoff erhaltenen Ergebnissen bezüglich der Vernetzung der Mesoporen durch Mikroporen von SBA-15 Silica (Abschnitt 5.1.1). Durch die bessere Interkonnektivität des Porensystems resultiert ein Ceroxid-Gerüst mit besserer Ordnung.

Tabelle 10: Vergleich der strukturellen Kenngrößen der mesoporösen Cer(IV)-oxide und den jeweils verwendeten Strukturmatrices SBA-15 Silica.

Probe	<i>d</i> ₁₀₀ / nm	Porenweite ^[a] / nm	Wandstärke ^[b] / nm	Oberfläche ^[c] / m ² g ⁻¹	Porenvolumen ^[a] / cm ³ g ⁻¹
CeO ₂	8,3	4,9	4,6	70	0,16
SBA-15 Silica (T = 80 °C)	9,0	6,8	3,6	470	0,65
CeO ₂	10,0	4,9	6,7	70	0,14
SBA-15 Silica $(T - 140 \degree C)$	10,0	10,9	0,7	510	1,24

^[a] bestimmt mittels DFT-Auswertung der Stickstoff-Physisorptionssdaten (Desorption)

^[b] berechnet aus der Differenz der Gitterkonstanten und der Porenweite (Gleichung 5.1)

^[c] BET-Methode

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der beiden Proben sind in Abbildung 41 und Abbildung 42 dargestellt. Abbildung 41 ist repräsentativ für Ceroxid aus SBA-15 Silica (große Mesoporen) und zeigt die langreichweitige hexagonale Ordnung des porösen Materials. Ceroxid aus SBA-15 Silica (kleine Mesoporen) zeigt solche geordneten Bereiche zwar auch, sie sind aber wesentlich seltener. Stattdessen findet man hier häufig Bereiche (Abbildung 42), in denen das Ceroxid in Bündeln aus drahtartigen Gebilden ohne periodische Ordnung vorliegt. Das Auftreten von faserartigen Strukturen bestätigt die bereits erwähnte geringe Interkonnektivität des Ceroxid-Gerüsts im Fall von SBA-15 Silica mit kleinen Mesoporen als Strukturmatrix. Die ortsaufgelösten Elektronenbeugungsmuster (Einfügungen) zeigen für alle dargestellten Probenbereiche diffuse Beugungsringe, die zudem einzelne Beugungspunkte enthalten. Daraus lässt sich schließen, dass die kristallinen Bereiche in den Porenwänden klein sind, wie es schon bei mesoporösem Magnesiumoxid der Fall war. Die EDX-Analysen der mesoporösen Ceroxide zeigen, dass beide trotz mehrmaligen Rührens der Kompositmaterialien (CeO₂/Silica) mit Natronlauge noch 10 - 15 % Silica enthalten. Diese Problematik kann umgangen werden, wenn mesoporöser Kohlenstoff als Strukurmatrix verwendet wird. (siehe unten)



Abbildung 41: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen und ortsaufgelöste Elektronenbeugungen (SAED, Einfügungen) von mesoporösem Cer(IV)-oxid, das unter Verwendung von SBA-15 Silica mit großen Mesoporen hergestellt wurde. Die Aufnahmen zeigen die Periodizität der Mesoporen bzw. die Kristallinität der Porenwände.



Abbildung 42: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen und ortsaufgelöste Elektronenbeugungen (SAED, Einfügungen) von mesoporösem Cer(IV)-oxid, das unter Verwendung von SBA-15 Silica mit kleinen Mesoporen hergestellt wurde. Die Aufnahmen zeigen Bereiche, in denen das Cer(IV)-oxid faserartig und ungeordnet vorliegt.

5.3.2.2. Synthese von Cer(IV)-oxid mit CMK-3 Kohlenstoff als Strukturmatrix

Das Röntgenpulverdiffraktogramm des mesoporösen Cer(IV)-oxids ist in Abbildung 43 (links) im Vergleich zu CMK-3 Kohlenstoff und SBA-15 Silica, die in einem zweistufigen Nanocasting-Prozess jeweils als strukturdirigierende Matrix benutzt wurden, dargestellt. Die Kleinwinkelreflexe (100, 110 und 200) der zweidimensional hexagonalen Symmetrie (p6mm) des Porensystems sind wiederum für alle drei Materialien zu erkennen. Die Reflexlagen sind für alle drei nahezu gleich, was verdeutlicht, dass während der zweimaligen Replikation die Symmetrie erhalten bleibt. Wie schon bei mesoporösem Magnesiumoxid (Abschnitt 5.3.1) ist auch hier eine Verbreiterung der Reflexe zu beobachten, was durch einen teilweisen Verlust struktureller Ordnung zu erklären ist. Dieser hat außerdem zur Folge, dass der (200)-Reflex im Röntgenpulverdiffraktogramm des mesoporösen Ceroxids nicht mehr zu indizieren ist. Während der beiden Replikationsschritte kommt es zu einer geringfügigen Schrumpfung des (Tabelle 11). Der Weitwinkelbereich periodischen Abstandes des Röntgenpulverdiffraktogramms (Abbildung 43, rechts) zeigt Reflexe, die der kubischen Fluorit-Struktur von kristallinem Cer(IV)-oxid zugeordnet werden können. Die durchschnittliche Größe der kristallinen Domänen in den Porenwänden beträgt 7,3 – 11,4 nm (Anwenden der Scherrer-Gleichung auf den 220-Reflex) und ist damit etwas kleiner als für die Ceroxide, die unter Verwendung mesoporöser SBA-15 Silica-Phasen hergestellt wurden (Abschnitt 5.3.2.1).



Abbildung 43: Röntgenpulverdiffraktogramme (Kleinwinkel-Bereich; Bruker AXS D8) von mesoporösem Cer(IV)-oxid, CMK-3 Kohlenstoff und SBA-15 Silica (links); Röntgenpulverdiffraktogramm (Weitwinkelbereich, PANalytical X'Pert) des mesoporösen Cer(IV)-oxids (rechts). Die Kleinwinkel-Reflexe entsprechen der hexagonalen (*p6mm*) Anordnung der Poren. Die Weitwinkelreflexe (Einfügungen) können kristallinem CeO₂ zugeordnet werden.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen (TEM, SAED) bestätigen die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie. Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen repräsentativer Probenbereiche in Abbildung 44 zeigen, dass in den meisten Bereichen die des Reichweite der periodischen Ordnung Porensystem nur kurz ist (< 20 Wiederholungseinheiten). Zudem gibt es einige Bereiche mit zwar einheitlich großen aber ungeordneten Poren. Diese beobachtete kurz reichende Periodizität der Mesoporen steht folglich im Einklang mit breiten Kleinwinkel-Reflexen im Röntgenpulverdiffraktogramm des mesoporösen Ceroxids. Die ortsaufgelösten Elektronenbeugungsmuster (Abbildung 44, Einfügungen) bestehen aus einzelnen Beugungspunkten, die von diffusen Beugungsringen überlagert sind. Daraus lässt sich schließen, dass die kristallinen Bereiche in den Porenwänden klein sind, was mit den Werten der Scherrer-Gleichung gut übereinstimmt. Mittels EDX-Analyse erhält man eine Probenzusammensetzung von 99 % Ceroxid und 1 % Silica, das synthesebedingt in mesoporösem CMK-3 Kohlenstoff in geringen Mengen (< 1 %) vorhanden sein kann.



Abbildung 44: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen und ortsaufgelöste Elektronenbeugungen (SAED, Einfügungen) von mesoporösem Cer(IV)-oxid, das unter Verwendung von CMK-3 Kohlenstoff hergestellt wurde.

Die Stickstoff-Physisorptionsisotherme des mesoporösen Ceroxids (Abbildung 45, links) zeigt einen Verlauf, der einer Mischung aus Typ-II- und Typ-IV-Isotherme entspricht. Die Kapillarkondensation, die durch ein einheitliches Porensystem verursacht wird, ist hier nur schwach ausgeprägt und erfolgt bei einem Relativdruck von *ca.* 0,6. Das weitere Ansteigen der Isotherme für höhere Relativdrücke ($p/p_0 = 0,6 - 0,9$) lässt signifikante interpartikuläre

Porosität erkennen. Die Existenz interpartikulärer Porosität neben einheitlichen regelmäßigen Mesoporen zeigt sich auch in der Porengrößenverteilung (Abbildung 45, rechts) und bestätigt somit die vorherigen Ergebnisse (Röntgenbeugung & Elektronenmikroskopie). Neben einer relativ schmalen Verteilung, die durch das Mesoporensystem verursacht wird, mit einem Maximum bei 6,3 nm ist im Bereich von 10 bis 40 nm eine sehr breite Verteilung zu sehen, die durch interpartikuläre Hohlräume hervorgerufen wird. Die spezifische Oberfläche (BET-Methode) beträgt 150 m² g⁻¹ und ist damit mehr als doppelt so groß wie für die Ceroxide, die unter Verwendung mesoporöser SBA-15 Silica-Phasen hergestellt wurden. Ein aussagekräftiger Vergleich der spezifischen Oberfläche zwischen mesoporösem Ceroxid und den verwendeten Strukturmatrices CMK-3 Kohlenstoff bzw. SBA-15 Silica, dessen positive Replica das mesoporöse Ceroxid darstellt, kann - wie auch schon im Fall des mesoporösen Magnesiumoxids (Abschnitt 5.3.1) – nur unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Dichten erfolgen. Kristallines Cer(IV)-oxid besitzt in der Bulkphase eine Dichte von 7,2 g cm⁻³.^[158] Mit der Annahme, dass in den Porenwänden der mesoporösen Materialien ähnliche Dichtedifferenzen vorliegen, ergeben sich für die spezifische Oberfläche wie auch für das Porenvolumen des mesoporösen Ceroxids Werte, die gut mit denen des SBA-15 Silicas übereinstimmen. Im Vergleich zu den beiden mesoporösen Ceroxiden (spezifische Oberfläche: 70 m² g⁻¹), bei denen SBA-15 Silica als Strukturmatrix verwendet wurde, ist die spezifische Oberfläche mit 150 m² g⁻¹ mehr als doppelt so groß. Dieser Unterschied kann teilweise durch die beträchtlich Menge an noch vorhandenem Silica in den Poren des Ceroxids erklärt werden (10-15 % für SBA-15 als Strukturmatrix im Vergleich zu 1 % für CMK-3 als Strukturmatrix).

Probe	<i>d</i> ₁₀₀ / nm	Porenweite ^[a] / nm	Wandstärke ^[b] / nm	Oberfläche ^[c] / $m^2 g^{-1}$	
CeO ₂	8,4	6,3	3,4	150	0,42
CMK-3 Kohlenstoff	8,6	4,0	5,9	1400	1,47
SBA-15 Silica	9,3	9,4	1,3	530	1,10

Tabelle 11: Vergleich der strukturellen Kenngrößen von mesoporösem Cer(IV)-oxid, CMK-3 Kohlenstoff und SBA-15 Silica.

^[a] bestimmt mittels DFT-Auswertung der Stickstoff-Physisorptionssdaten (Desorption)

^[b] berechnet aus der Differenz der Gitterkonstanten und der Porenweite (Gleichung 5.1) ^[c] BET-Methode



Abbildung 45: Stickstoff-Physisorptionsisotherme (links) und Porengrößenverteilung (DFT-Auswertung der Desorption; rechts) von mesoporösem Cer(IV)-oxid, das unter Verwendung von CMK-3 Kohlenstoff als Strukturmatrix hergestellt wurde.

Bei der Umwandlung des Cer(III)-nitrats zu Ce(IV)-oxid in den Poren des mesoporösen CMK-3 Kohlenstoffs bei 300 °C wurde offensichtlich – wie bereits in Abschnitt 3.3.2 erwähnt - auch schon ein Teil der Kohlenstoffmatrix oxidiert. Deshalb wurden sowohl die Oxidbildung als auch die Entfernung der Kohlenstoffmatrix mittels Thermischer Analyse genauer untersucht. Als Atmosphäre wurde ein Gemisch aus Sauerstoff und Argon (Volumenverhältnis: 20/80) verwendet, um das Massenfragment m/z = 28 eindeutig Kohlenstoffmonoxid zuordnen zu können. Abbildung 46 zeigt das Thermogramm der mit Cer(III)nitrat imprägnierten Probe (oben) in Kombination mit den Daten, die aus der gekoppelten Massenspektrometrie (unten) erhalten wurden. Der hauptsächliche Masseverlust erfolgt in zwei Schritten. Der erste erfolgt zwischen 50 °C und 210 °C und entspricht hauptsächlich der Umwandlung des Cer(III)-nitrats in Cer(VI)-oxid, was durch die Detektion der entsprechenden Stickoxid-Ionen NO⁺ (m/z = 30) und NO₂⁺ (m/z = 46) belegt werden kann. Daneben trägt in diesem Temperaturbereich auch die Abgabe von Wasser (m/z = 18, H_2O^+), das vermutlich in geringen Mengen auf der Oberfläche physisorbiert worden ist, zu dem Masseverlust bei. Bei Temperaturen oberhalb 210 °C erfolgt die zweite Stufe des Masseverlusts, bei der es sich um die Verbrennung der Kohlenstoffmatrix handelt, was durch Detektion von Kohlenstoffmonoxid- (CO⁺, m/z = 28) und Kohlenstoffdioxid-Ionen (CO₂⁺, m/z = 44) gezeigt werden kann. Das sehr schwache Signal des Massenfragments m/z = 46 in diesem Temperaturbereich ist wohl eher Kohlenstoffdioxid der Isotopenzusammensetzung ${}^{12}C^{16}O^{18}O$ als NO₂⁺ zuzuordnen. Die ersten Mengen CO⁺ und CO₂⁺ können bereits schon bei 190 °C detektiert werden, bei denen aber die Umwandlung des Cer(III)-nitrats in Cer(IV)oxid noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Offensichtlich überlappen diesen beiden Prozesse in einem kleinen Temperaturbereich, was bedeutet, dass schon während der Oxidbildung das Kohlenstoffgerüst, das als stabilisierende Matrix dienen sollte, partiell zerstört wird, und somit eine Erklärung für den Verlust struktureller Ordnung während dieses *Nanocasting*-Prozesses liefert. Als weiteres Ergebnis bleibt festzuhalten, dass durch die Anwesenheit des Ceroxids die Verbrennung des Kohlenstoffs außerordentlich katalysiert wird. Die Verbrennungstemperatur ist um mehrere hundert Grad verringert gegenüber der des reinen mesoporösen CMK-3 Kohlenstoffs (Abbildung 46, rechts). Ähnliche Ergebnisse wurden von SCHWICKARDI *et al.* für diverse Metalloxide in Aktivkohlen gezeigt.^[161]



Abbildung 46: Thermische Analyse des mit Cer(III)-nitrat imprägnierten CMK-3 Kohlenstoffs (links) im Vergleich zu reinem mesoporösem CMK-3 Kohlenstoff (rechts). Oben: Thermogramm (TG-Kurve) der Probe; unten: gekoppelte massenspektrometrische Detektion der Ionen H_2O^+ (m/z = 18), NO⁺ (m/z = 30), NO₂⁺ (m/z = 46), CO⁺ (m/z = 28) und CO₂⁺ (m/z = 44). Im Temperaturbereich bis 210 °C erfolgt nach Desorption von Wasser die Zersetzung des Nitrats. Oberhalb von 210 °C beginnt die Verbrennung von Kohlenstoff.

5.3.2.3. Katalytische Aktivität von Cer(IV)-oxid

Als Testreaktion zur Bestimmung der katalytischen Aktivität wurde die Methanolzersetzung gewählt. Abbildung 47 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Umwandlungsrate sowie die Verteilung der Umwandlungsprodukte in Form der Methanselektivität für mesoporöses Cer(IV)-oxid (Strukturmatrix: CMK-3 Kohlenstoff) im Vergleich zu einer nichtporösen Probe (spezifische Oberfläche: 6 m² g⁻¹). Für die mesoporöse Probe ist die Umwandlungsrate über den gesamten untersuchten Temperaturbereich etwa um den Faktor zehn größer als für die unporöse Probe. Für 440 °C sind 96 % des Methanols umgewandelt worden im Vergleich zu 13 % für das unporöse Cer(IV)-oxid. Bezüglich der Produktverteilung zeigt das mesoporöse Cer(IV)-oxid im Temperaturbereich bis 390 °C eine deutlich erhöhte Methanselektivität (bis 60 %). Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Methanselektivität der mesoporösen Probe kontinuierlich mit der Temperatur wieder ab und zeigt damit ein gegenteiliges Verhalten zu der unporösen Probe in diesem Temperaturbereich.



Abbildung 47: Katalytische Aktivität von (\circ) mesoporösem und (\Box) unporösem Ceroxid für die Zersetzung von Methanol. links: Umwandlungsraten; rechts: Methanselektivitäten.

Des Weiteren wurde die katalytische Aktivität von Eisenoxid-Nanopartikeln, die als Gastspezies in mesoporöses Cer(IV)-oxid (Fe/CeO_2) eingebracht wurden, untersucht. Als Vergleich diente ein System aus Eisenoxid und mesoporösem Silica (Fe/SiO_2), da die reduktiven und katalytischen Eigenschaften von Eisenoxid-Nanopartikeln in unterschiedlichen mesoporösen Silica-Phasen bereits ausführlich untersucht worden

sind.^[162–165] Die Röntgenpulverdiffraktogramme des reinen und des eisenmodifizierten mesoporösen Ceroxids (Abbildung 48, links) zeigen für beide Proben im Kleinwinkelbereich einen Reflex, der durch die hexagonale Ordnung des Porensystems hervorgerufen wird. Die Reflexe im Weitwinkelbereich können kristallinem Cer(IV)-oxid zugeordnet werden. Die eisenmodifizierte Probe zeigt außer den CeO₂-Reflexen keine weiteren Reflexe von vorhandenen Eisenspezies, so dass von einer hohen Dispersion der Eisenoxid-Nanopartikel ausgegangen werden kann.



Abbildung 48: Röntgenpulverdiffraktogramme (Bruker AXS D8; links) und Porengrößenverteilung (BJH-Auswertung der Desorption; rechts) von (a) reinem und (b) eisenmodifiziertem mesoporösem Ceroxid. Die Kleinwinkel-Reflexe zeigen eine periodische Anordnung der Poren. Alle Weitwinkel-Reflexe können kristallinem CeO₂ zugeordnet werden. Das Fehlen von Weitwinkel-Reflexen, die vorhandenen Eisenspezies zuzuschreiben wären, bestätigt deren feine Verteilung. Die Porengrößenverteilung zeigt, dass die Poren teilweise gefüllt worden sind.

Die Proben wurden bezüglich ihres Reduktionsverhaltens mittels temperaturprogrammierter Reduktion (TPR) untersucht (Abbildung 49). Die TPR-Profile der eisenmodifizierten Silica-Proben ($Fe/SiO_2/bulk$), die als Referenz verwendet wurden, zeigen, dass die Reduktion über einen großen Temperaturbereich (250 °C – 700 °C) stattfindet, was auf das Vorhandensein unterschiedlicher Eisenspezies zurückzuführen ist. Der Bereich bei niedrigeren Temperaturen (< 500 °C) kann Reduktionen von Fe(III) zu Fe(II) in Hämatitpartikel unterschiedlicher Verteilung zugeordnet werden. Bei Temperaturen über 500 °C erfolgt Reduktion isolierter Fe(III)-Spezies, die in starken Wechselwirkungen mit den Silanolgruppen des SiO₂-Trägermaterials stehen.

Das reine Ceroxid (*CeO*₂) in der Bulkphase zeigt einen klar abgegrenzten Bereich einer partiellen Reduktion (hauptsächlich an der Oberfläche) mit einem Maximum bei 480 °C.^[166]

Im Vergleich dazu beginnt die Reduktion des mesoporösen Ceroxids aufgrund der deutlich größeren spezifischen Oberfläche schon bei weitaus niedrigeren Temperaturen (*ca.* 320 °C). Die TPR-Profile der eisenmodifizierten Ceroxide (*Fe/CeO*₂) müssen als Überlagerungen zweier reduktiver Effekte – zum einen des Trägermaterials (CeO₂) und zum anderen der Gastspezies (Fe₂O₃) – betrachtet werden. Die Lage und Intensität der TPR-Effekte der eisenmodifizierten Proben im Vergleich zu denen der unbehandelten Ceroxide zeigen deutlich, dass durch die Gegenwart der Eisenspezies die Reduktion des CeO₂-Trägermaterials signifikant begünstigt wird und umgekehrt. Solche kooperativen Effekte wurden auch schon von anderen Autoren für Systeme, die auf Ceroxid basieren, beschrieben.^[167–173] Als Erklärung wird die Ausbildung von leicht reduzierbaren Sauerstoffatomen vorgeschlagen, die durch Wechselwirkungen des eingebrachten Metalloxids (*M*) mit dem Trägermaterial (*T*) entstehen und in gemeinsam genutzter Form (*M*–*O*–*T*) vorliegen.



Abbildung 49: TPR-Profile von eisenmodifiziertem CeO₂ (*Fe/CeO*₂, schwarz) und SiO₂ (*Fe/SiO*₂, blau) sowie von reinem CeO₂ (*CeO*₂, orange); durchgezogenen Linie: mesoporöses Material; gestrichelte Linie: Bulkphase. *Fe/CeO*₂ zeigt simultane partielle Reduktionen von CeO₂ und Fe₂O₃, die sich gegenseitig begünstigen.

Um die chemischen Eigenschaften aller Eisenspezies genauer zu untersuchen, wurden Mößbauerspektren der Proben aufgenommen,^[75] die im Rahmen dieser Arbeit aber nicht diskutiert werden.



Abbildung 50: Methanolzersetzungen (links) und Methanselektivitäten (rechts) von mesoporösem (orange) und unporösem Ceroxid (schwarz), sowie von SBA-15 Silica (blau) als Referenzmaterial; (□) unbehandelt; (○) eisenmodifiziert. Durch Modifizieren der Ceroxide mit Eisenspezies werden die katalytischen Aktivitäten signifikant verändert.

Abbildung 50 zeigt die katalytische Aktivität sowie die Produktverteilung (in Form der Methanselektivität) für die Methanolzersetzung der eisenmodifizierten Materialen. Das katalytische Verhalten der Silica-Proben (*SBA-15*, *Fe/SBA-15*) dient als Vergleich. Wie schon erwähnt zeigt das unmodifizierte mesoporöse Ceroxid (*CeO₂/meso*) eine deutlich höhere katalytische Aktivität im Vergleich zu dem unporösen Material (*CeO₂/bulk*). Das Einbringen von Eisenspezies bewirkt eine noch höhere katalytische Aktivität und ist für das mesoporöse Ceroxid (*Fe/CeO₂/meso*) ausgeprägter als für das unporöse (*Fe/CeO₂/bulk*). Dieser Effekt wurde auch schon für andere Reaktionen gezeigt.^[174,175] Bezüglich der Produktverteilung zeigen beide eisenmodifizierten Ceroxide (*Fe/CeO₂/meso*, *Fe/CeO₂/bulk*) ein deutlich verändertes Verhalten im Vergleich zu den unmodifizierten Materialien (*CeO₂/meso*, *CeO₂/bulk*). Die Methanselektivität ist in beiden Fällen leicht erhöht und zeigt mit steigenden Temperaturen eine tendenzielle Abnahme. Im Gegensatz dazu ist durch das Einbringen von Fe₂O₃ in mesoporöses Silica (*Fe/SBA-15*) die Produktverteilung erheblich zu geringeren Anteilen Methan hin verschoben.

Der Zustand der Eisenspezies kann durch die Wahl des porösen Trägermaterials beeinflusst werden. Die Effekte der Porosität des Trägermaterials sind sehr unterschiedlich und stark mit der chemischen Beschaffenheit des porösen Materials verbunden. Vorhandene Silanolgruppen verstärken die Wechselwirkungen zwischen Silica-Oberfläche und Eisenpräcursor (Eisenacetylacetonat) derart,^[176] dass die entstandenen Hämatit-Nanopartikel inhomogen verteilt sind. Durch starke Wechselwirkung mit dem Trägermaterial sind außerdem die Fe(III)-Spezies schwieriger zu reduzieren und zeigen deshalb auch eine geringere katalytische Aktivität bezüglich der Methanolzersetzung.

Der Effekt der Porosität zeigt sich besonders bei Ceroxid als porösem Trägermaterial in Form einer gesteigerten katalytischen Aktivität. Zusätzliche Wechselwirkungen an der Berührungsgrenze zwischen Ceroxid und Hämatit-Nanopartikeln, durch die neue katalytische Zentren gebildet werden (Fe₂O₃-CeO₂ Redoxpaar), werden als Grund des beobachteten katalytischen Verhaltens angenommen. Des Weiteren kann es bei Verwendung von Ceroxid als Trägermaterial zur Bildung von Oberflächen-Methoxygruppen (durch simultane Dehydrierung und Dehydroxylierung des Methanols) kommen, die die katalytischen Reaktionen zusätzlich fördern.^[177,178]

5.3.2.4. Verwendung von Cer(IV)-oxid in der Gassensorik

Für die Detektion von Methan werden gewöhnlich Gassensoren verwendet, die auf Zinn(IV)oxid basieren und mit Palladium und Platin dotiert sind,^[179] um eine höhere Selektivität zu erreichen.^[*] Durch diese Dotierungen wird die Querempfindlichkeit von Zinn(IV)-oxid auf andere Gase (wie Kohlenstoffmonoxid) verringert. Abbildung 51 zeigt die Sensitivitäten auf Methan und Kohlenstoffmonoxid für undotiertes Zinn(IV)-oxid und für Mischungen aus Zinn(IV)-oxid und Cer(IV)-oxid. Durch die Dotierung mit Cer(IV)-oxid wird einerseits die Methansensitivität deutlich erhöht; die Sensitivität auf Kohlenstoffmonoxid wird andererseits um das gleiche Maß verringert, so dass die SnO₂/CeO₂-Mischungen eine höhere Selektivität bezüglich des Methans aufweisen. Des Weiteren kann man erkennen, dass mesoporöses Cer(IV)-oxid als Dotierung von Zinn(IV)-oxid sich nur geringfügig von unporösem Cer(IV)oxid unterscheidet. Allerdings birgt die Verwendung von Metalloxid-Mischungen auch die

^[*] Reine Metalloxide sind selten in der Lage, alle Anforderungen eines perfekten Gassensors (siehe Abschnitt 1.5) zu erfüllen. Durch Einbringen von Edelmetallen (wie Platin, Palladium und Gold) wird versucht, die Sensitivität zu steigern und gleichzeitig Querempfindlichkeiten auf andere Gase zu verringern also die Selektivität des Sensors zu erhöhen.^[119] Die Rolle der Edelmetall ist nicht genau geklärt und Gegenstand aktueller Diskussionen.^[180,181] Anstelle von Edelmetallen kann die Dotierung auch mit anderen Metalloxiden erfolgen.



Gefahr, dass durch das Einbringen zusätzlicher Komponenten neue Querempfindlichkeiten generiert werden.

Abbildung 51: Vergleich der Sensitivität (oben) von reinem Zinn(IV)-oxid (Bulkphase) mit der von Mischungen (Verhältnis 1:1) aus Zinn(IV)-oxid (Bulkphase) und Cer(IV)-oxid (Bulkphase) bzw. mesoporösem Cer(IV)-oxid bei 350 °C und einer Relativfeuchte von 10 % auf Methan (links) und Kohlenstoffmonoxid (rechts), die in unterschiedlichen Konzentrationen angeboten wurden (unten).

Da Cer(IV)-oxid sowohl Methansensitivität als auch Selektivität positiv beeinflusst, wurde im nächsten Schritt undotiertes Cer(IV)-oxid zur Detektion von Methan untersucht. Die Methansensitivität des mesoporösen Cer(IV)-oxids ist mit der des unporösen Zinn(IV)-oxids vergleichbar (Abbildung 52). Unter Verwendung des unporösen Cer(IV)-oxids ist es allerdings nicht möglich gewesen, einen funktionsfähigen Sensor zu erhalten, um ihn mit der gegebenen Messapparatur zu untersuchen. Die Erklärung dafür ist wohl materialbedingt und kein Effekt der nicht vorhandenen Porosität, da im weiteren Verlauf der Untersuchungen sich dasselbe Problem auch für das mesoporöse Material zeigte, sodass darüber hinaus auch keine Messungen bezüglich der Kohlenstoffmonoxidsensitivität erfolgen konnten.



Abbildung 52: Vergleich der Sensitivität (oben) von reinem Zinn(IV)-oxid (Bulkphase) mit der von mesoporösem Cer(IV)-oxid bei 350 °C und einer Relativfeuchte von 10 % auf Methan, das in unterschiedlichen Konzentrationen angeboten wurden (unten).

5.3.3. Cobalt(II,III)-oxid (Co₃O₄)

Als Strukturdirektoren wurden sowohl mesoporöse SBA-15 Silica-Phasen mit hexagonaler Porengeometrie als auch mesoporöse KIT-6 Silica-Phasen (kubische Symmetrie) mit unterschiedlichen Porengrößen bzw. Wandstärken (resultierend aus unterschiedlichen Synthesetemperaturen, siehe Abschnitt 5.1) verwendet.

5.3.3.1. Synthese von Cobalt(II,III)-oxid mit SBA-15 Silica als Strukturmatrix

Tabelle 12 zeigt das schrittweise Füllen des jeweiligen Porensystems (SBA-15 Silica) anhand der damit verbundenen Abnahme der Oberfläche bzw. der des Porenvolumens. Die dazugehörigen Stickstoff-Physisorptionsisothermen der mesoporösen Strukturmatrices sowie der entsprechenden Kompositmaterialien (Co₃O₄/Silica) nach jedem Imprägnierungszyklus mit anschließender Oxidbildung sind in Abbildung 53 dargestellt.

Tabelle 12: Oberflächen und Porenvolumina für SBA-15 Silica vor und nach der schrittweisen Imprägnierung mit $Co(NO_3)_2$ (gesättigte wässrige Lösung) und anschließender Bildung von Co_3O_4 .

	SBA-15 Sil	ica (T = 80 °C)	SBA-15 Silica (T = 140 °C)	
Imprägnierungs- zyklen	Oberfläche ^[a] / m ² g ⁻¹	Porenvolumen $/ \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$	Oberfläche ^[a] / $m^2 g^{-1}$	Porenvolumen / $cm^3 g^{-1}$
0	1030	1,05 ^[b]	560	1,36 ^[b]
1	480	0,52 ^[c]	330	0,78 ^[c]
2	340	0,36 ^[c]	220	0,51 ^[c]
3	250	0,28 ^[c]	170	0,41 ^[c]
4	200	0,22 ^[c]	140	0,34 ^[c]
		[a] DET Mathada		

^[a] BET-Methode

^[b] bestimmt mittels DFT-Auswertung der Stickstoff-Physisorptionssdaten (Desorption) ^[c] bestimmt bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.975$

Alle Isothermen sind vom Typ IV und zeigen eine ausgeprägte Hysterese. Entsprechend der steigenden Beladung der Poren nimmt die Gesamtmenge an adsorbierten Stickstoff mit der Zahl der Imprägnierungszyklen ab. Wie schon bei der Imprägnierung von SBA-15 Silica mit Cer(III)-nitrat bzw. Cer(IV)-oxid (Abschnitt 5.3.2.1) zeigt sich eine Änderung der Hysterese. Diese ist allerdings nicht sehr ausgeprägt und betrifft nur SBA-15 Silica mit 7 nm Poren (nach dem ersten Imprägnierungszyklus). Bei SBA-15 Silica mit 10 nm Poren tritt diese Veränderung nicht auf.



Abbildung 53: Stickstoff-Physisorptionsisothermen von mesoporösem SBA-15 Silica und den jeweiligen Co₃O₄/SBA-15-Kompositmaterialien nach den einzelnen Imprägnierungszyklen (links: SBA-15 Silica mit kleinen Mesoporen; rechts: SBA-15 Silica mit großen Mesoporen).



Abbildung 54: Porengrößenverteilungen (BJH-Auswertung der Desorption) von mesoporösem SBA-15 Silica und den jeweiligen Co₃O₄/SBA-15-Kompositmaterialien nach den einzelnen Imprägnierungszyklen (links: SBA-15 Silica mit kleinen Mesoporen; rechts: SBA-15 Silica mit großen Mesoporen).

Die Porengrößenverteilungen der beiden Proben sind in Abbildung 54 für die jeweiligen Imprägnierungszyklen dargestellt. Erwartungsgemäß zeigt sich für SBA-15 Silica mit kleinen Mesoporen nach dem ersten Imprägnierungszyklus ein zusätzlicher Peak bei *ca.* 4 nm, der dem erwähnten *tensile strength effect* zuzuordnen ist, aber sehr viel kleiner ist im Vergleich zu der Imprägnierung von SBA-15 Silica mit Cer(III)-nitrat bzw. Cer(IV)-oxid. Ein weiterer Unterschied des Imprägnierungsverhaltens von Cobalt(II)-nitrat bzw. Cobalt(II,III)-oxid ist,

dass die Porensysteme beider Material nach vier Imprägnierungszyklen immer noch relativ viel freies Volumen aufweisen (Tabelle 9), wohingegen bei Cer(III)-nitrat bzw. Cer(IV)-oxid die Porensysteme nahezu vollständig gefüllt waren. Trotzdem erhält man nach Entfernung des Silica-Gerüsts mesoporöse Cobaltoxide mit hoch geordneten Porensystemen.



Abbildung 55: Röntgenpulverdiffraktogramme (PANalytical X'Pert) von mesoporösen Cobaltoxiden und der jeweils verwendeten Strukturmatrix SBA-15 Silica (links: SBA-15 Silica mit kleinen Mesoporen; rechts: SBA-15 Silica mit großen Mesoporen). Die Kleinwinkel-Reflexe entsprechen einer hexagonalen Anordnung der Poren. Die Weitwinkelreflexe (Einfügungen) können kristallinem Co_3O_4 zugeordnet werden.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der erhaltenen Cobaltoxide zeigen wie auch die der verwendeten Strukturmatrices Kleinwinkelreflexe, die einer hexagonalen Symmetrie (p6mm) zugeordnet werden können (Abbildung 55). Die Reflexe der Cobaltoxide sind im Vergleich breiter und schlechter aufgelöst als die der Silica-Phasen und für Cobaltoxid (Strukturmatrix: SBA-15 Silica mit großen Mesoporen) ist die Lage der Reflexe zu größeren Winkeln hin verschoben, was beides wiederum durch den Verlust an struktureller Ordnung während des Nanocastings erklärt werden kann. Die Weitwinkelbereiche der Röntgenpulverdiffraktogramme (Abbildung 55, Einfügungen) zeigen Reflexe, die der kubischen Spinellkristallinem Struktur von Cobalt(II,III)-oxid zugeordnet werden können. Die durchschnittliche Domänengröße ergibt sich durch Anwenden der Scherrer-Gleichung auf den 311-Reflex zu 18,8 – 29,4 nm bzw. 13,1 – 20,5 nm für SBA-15 Silica mit kleinen bzw. großen Mesoporen, was deutlich größer ist als für die Magnesium- und Ceroxide. Die ortsaufgelösten Elektronenbeugung (Abbildung 56) ergibt deshalb auch für beide CobaltoxidProben ein reines Punktmuster ohne jegliche Beugungsringe. Zudem zeigen die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 56) die langreichweitige Ordnung des Porensystems. Die beiden mesoporösen Cobaltoxide sind bezüglich der elektronenmikroskopischen Untersuchung nahezu identisch. Im Gegensatz zu den mesoporösen Ceroxiden gibt es hier keine Bereiche, in denen faserartige Strukturen ohne periodische Ordnung vorhanden sind. Die EDX-Analysen liefern für beide Proben einen Cobaltoxidgehalt von mehr als 99 %.



Abbildung 56: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen und ortsaufgelöste Elektronenbeugung (SAED, rechts unten) von mesoporösem Cobaltoxid, das unter Verwendung von SBA-15 Silica mit kleinen Mesoporen hergestellt wurde, zeigen die lange Reichweite des hexagonal geordneten Porensystems sowie die Kristallinität in den Porenwänden (kubisch).

Die Stickstoff-Physisorptionsmessungen (Abbildung 57, links) zeigen für beide mesoporösen Cobaltoxide Isothermen vom Typ IV mit schwach ausgeprägter Hysterese. Die Porengrößenverteilungen (BJH-Auswertung),^[*] die in Abbildung 57 rechts dargestellt sind, zeigen für die Mesoporen ausschließlich relativ schmale Verteilungen, deren Maxima für beiden Proben bei 3,3 nm liegen. Interpartikuläre Porosität wie im Fall des mesoporösen Cer(IV)-oxids ist nicht zu erkennen. Die spezifischen Oberflächen (Tabelle 13) von 80 m² g⁻¹ bzw. 110 m² g⁻¹ sind trotz Berücksichtigung der unterschiedlichen Bulkphasendichten von Co₃O₄ (6,1 g cm⁻³)^[158] und SiO₂ (2,2 g cm⁻³)^[158] signifikant kleiner als die der verwendeten Strukturmatrices, was dadurch erklärt werden kann, dass die Porensysteme vor Entfernung der Strukturmatrices noch nicht vollständig gefüllt waren. Eine weitere mögliche Erklärung dafür ist, dass amorphes Silica und kristallines Cobaltoxid unterschiedliche Oberflächenrauhigkeiten der Poren aufweisen.



Abbildung 57: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (links) und Porengrößenverteilungen (BJH-Auswertung der Desorption; rechts) von mesoporösen Cobaltoxiden, die unter Verwendung von SBA-15 Silica als Strukturmatrix hergestellt wurden.

^[*] Eine DFT-Auswertung der Stickstoff-Physisorptionsdaten war für die Cobaltoxide nicht möglich, da die beiden vorhandenen Silica-*Kernels* zu unterschiedlichen Ergebnissen führten (siehe Abschnitt 4.2). Die verwendete BJH-Auswertung liefert dagegen Werte für die Porengrößen, die *ca.* 20 % kleiner sind als die tatsächlichen Porengrößen.

Probe	<i>d</i> ₁₀₀ / nm	Porenweite / nm	Wandstärke ^[c] / nm	Oberfläche ^[e] / m ² g ⁻¹	Porenvolumen / $cm^3 g^{-1}$
Co ₃ O ₄	8,7	3,3 ^[b]	$(6,7)^{[d]}$	80	0,11 ^[e]
SBA-15 Silica (T = 80 °C)	8,7	7,0 ^[a]	3,0	1030	1,05 ^[f]
Co_3O_4	8,4	3,3 ^[b]	(6,4) ^[d]	110	0,15 ^[e]
SBA-15 Silica $(T = 140 \ ^{\circ}C)$	10,0	10,1 ^[a]	1,5	560	1,36 ^[f]

Tabelle 13: Vergleich der strukturellen Kenngrößen der mesoporösen Cobaltoxide und der verwendeten hexagonalen Strukturmatrices SBA-15 Silica.

^[a] bestimmt mittels DFT-Auswertung der Stickstoff-Physisorptionssdaten (Desorption)

^[b] bestimmt mittels BJH-Auswertung der Stickstoff-Physisorptionssdaten (Desorption)

^[c] berechnet aus der Differenz der Gitterkonstanten und der Porenweite (Gleichung 5.1)

^[d] die tatsächliche Wandstärke ist kleiner, da die BJH-Auswertung zu kleine Werte für die Porengröße liefert ^[e] BET-Methode

^[f] bestimmt bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.975$

5.3.3.2. Synthese von Cobalt(II,III)-oxid mit KIT-6 Silica als Strukturmatrix

Die verwendete Strukturmatrix zeigt das gleiche Imprägnierungsverhalten wie SBA-15 Silica mit großen Mesoporen. Spezifische Oberfläche und Porenvolumen nehmen sukzessive mit jedem Zyklus aus Imprägnierung und anschließender Bildung des Oxids ab (Tabelle 14). Die Physisorptionsisothermen der strukturgebenden KIT-6 Silica-Phase und der jeweils erhaltenen Cobaltoxid/Silica-Kompositmaterialien sind in Abbildung 58 links dargestellt. Jede Isotherme ist vom Typ IV mit deutlich ausgeprägter H1 Hysterese. Mit jedem Imprägnierungszyklus sinkt die Menge absolut adsorbierten Stickstoffs erwartungsgemäß. Wie schon für SBA-15 Silica beobachtet sind auch hier die Poren nach vier Zyklen noch nicht vollständig gefüllt, was man auch in den Porengrößenverteilungen sehen kann (Abbildung 58, rechts). Diese zeigen außerdem, dass erneut aufgrund der guten Porenkonnektivität kein *tensile strength effect* auftritt, der Peaks bei *ca.* 4 nm verursachen würde.

Tabelle 14: Oberflächen und Porenvolumina für KIT-6 Silica vor und nach der schrittweisen Imprägnierung mit $Co(NO_3)_2$ (gesättigte wässrige Lösung) und anschließender Bildung von Co_3O_4 .

Imprägnierungs- zyklen	Oberfläche ^[a] / m ² g ⁻¹	Porenvolumen $/ \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
0	510	1,39 ^[b]
1	330	0,84 ^[c]
2	220	0,56 ^[c]
3	170	0,44 ^[c]
4	150	0,40 ^[c]

^[a] BET-Methode

^[b] bestimmt mittels DFT-Auswertung der Stickstoff-Physisorptionssdaten (Desorption) ^[c] bestimmt bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.975$



Abbildung 58: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (links) und Porengrößenverteilungen (BJH-Auswertung der Desorption, rechts) von mesoporösem KIT-6 Silica und den jeweiligen Co₃O₄/KIT-6-Kompositmaterialien nach den einzelnen Imprägnierungszyklen.

Die kubische Ia3d Symmetrie des verwendeten strukturgebenden KIT-6 Silicas bleibt während der Replikation zu dem mesoporösen Cobaltoxid erhalten. Im Kleinwinkelbereich der Röntgenpulverdiffraktogramme (Abbildung 59) lassen sich jeweils drei Reflexe als (211), (220) und (332) indizieren, die der kubischen Ia3d Struktur des Porensystems entsprechen. Ein Auftreten eines neuen (110)-Reflexes für das Cobaltoxid wird nicht beobachtet. Dieser wäre durch eventuellen Verlust struktureller Ordnung und einer damit verbundenen Änderung der Symmetrie von Ia3d (kubisch) zu einer tetragonalen $I4_1/a$ (oder einer niedrigeren) Symmetrie^[182] – beispielsweise bei Strukturreplikation mesoporöser Kohlenstoffen aus KIT-6 Silica beschrieben^[183] – zu erwarten. Die hohe Interkonnektivität des gyroidalen Porensystems führt dazu, dass ein stabiles Netzwerk erhalten wird. Vergleichbare Ergebnisse wurden 2007 von RUMPLECKER *et al.* für dasselbe Metalloxid-Strukturmatrix-System beschrieben: Bei zu geringer Vernetzung des Porensystems erfolgt hier ein Zusammenbruch der Struktur mit Übergang zu einer niedrigeren symmetrischen Ordnung.^[48]



Abbildung 59: Röntgenpulverdiffraktogramme (PANalytical X'Pert) des mesoporösen Cobaltoxids und der verwendeten Strukturmatrix KIT-6 Silica mit großen Mesoporen. Die Kleinwinkel-Reflexe kubischen Anordnung der entsprechen einer Poren. Die (Einfügung) Weitwinkelreflexe können kristallinem Co_3O_4 zugeordnet werden.

Die Weitwinkelreflexe (Abbildung 59, Einfügung) lassen sich erneut der kubischen Spinell-Struktur des kristallinen Cobalt(II,III)-oxids zuordnen. Die mittlere Domänengröße von 15,1 – 23,5 nm – erhalten mittels Scherrer-Gleichung (311-Reflex) – ist vergleichbar mit den Werten, die für die Cobaltoxide mit SBA-15 Silica als Strukturmatrix erhalten worden sind. Die kubische Symmetrie des Porensystems wie auch die Kristallinität der Porenwände konnte zusätzlich mittels elektronenmikroskopischer Untersuchungen bestätigt werden. Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 60 zeigen die weitreichende Periodizität des Materials sowie die kubische Anordnung der Mesoporen. Die ortsaufgelösten Elektronenbeugungsmuster (Einfügungen) zeigen erwartungsgemäß nur Punkte und keine Ringe. Der Cobaltoxidgehalt (EDX-Analyse) beträgt mehr als 99 %.

Tabelle 15: Vergleich der strukturellen Kenngrößen des mesoporösen Cobaltoxids und der verwendeten kubischen Strukturmatrix KIT-6 Silica.

Probe	<i>d</i> ₂₁₁ / nm	Porenweite / nm	Wandstärke ^[c] / nm	Oberfläche ^[e] / m ² g ⁻¹	Porenvolumen / $cm^3 g^{-1}$
Co_3O_4	9,29	3,7 ^[b]	$(5,5)^{[d]}$	70	$0,11^{[f]}$
KIT-6 Silica	9,19	10,1 ^[a]	2,2	510	1,39 ^[a]

^[a] bestimmt mittels DFT-Auswertung der Stickstoff-Physisorptionssdaten (Desorption)

^[b] bestimmt mittels BJH-Auswertung der Stickstoff-Physisorptionssdaten (Desorption)

^[c] berechnet aus der Differenz der Gitterkonstanten und der Porenweite (Gleichung 5.3)

^[d] Die tatsächliche Wandstärke ist kleiner, da die BJH-Auswertung zu kleine Werte für die Porengröße liefert. ^[e] BET-Methode

^[f] bestimmt bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.975$



Abbildung 60: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen und ortsaufgelöste Elektronenbeugung (SAED, Einfügungen) des mesoporösen Cobaltoxids. Die Aufnahmen zeigen die kubische Anordnung der Mesoporen bzw. die kubische Symmetrie der kristallinen Porenwände.

Die spezifische Oberfläche des mesoporösen Cobaltoxids mit kubischer Symmetrie des Porensystems beträgt 70 m² g⁻¹ und ist damit etwas kleiner als für die Cobaltoxide, die mit SBA-15 Silica als Strukturmatrix erhalten wurden. Verglichen mit dem verwendeten strukturgebenden KIT-6 Silica – unter Beachtung der Dichteunterschiede zwischen Silica und Cobaltoxid in der Bulkphase – ist die spezifische Oberfläche des mesoporösen Cobaltoxids wiederum deutlich kleiner, was durch eine unvollständige Füllung des silicatischen Porensystems mit Cobaltoxid im Kompositmaterial bzw. durch unterschiedliche Oberflächenrauhigkeiten der Poren zu erklären ist. Die Stickstoff-Physisorptionsmessung des mesoporösen Cobaltoxids (Abbildung 61, links) zeigt eine Typ-IV-Isotherme mit erkennbarer Hysterese, deren Form dem Typ H2 (uneinheitliche Porenform und Porengrößen) zuzuordnen ist. Die in Abbildung 61 rechts dargestellte Porengrößenverteilung weist dementsprechend eine relativ breite Verteilung (2 - 6 nm) auf, deren Maximum bei 3,7 nm liegt. Das Auftreten interpartikulärer Porosität wird wie schon für mesoporöses Cobaltoxid, das aus SBA-15 Silica hergestellt wurde, nicht beobachtet.



Abbildung 61: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (links) und Porengrößenverteilung (BJH-Auswertung der Desorption; rechts) des mesoporösen Cobaltoxids, das unter Verwendung von KIT-6 Silica als Strukturmatrix hergestellt wurde.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts lassen sich wie folgt zusammenfassen. Durch Wahl der entsprechenden Strukturmatrices lassen sich mesoporöse Cobaltoxide mit hexagonaler oder kubischer Symmetrie des Porensystems herstellen. Dabei zeigen sich einige Unterschiede zu den analogen Systemen aus Silica und Cer(IV)-oxid (Abschnitt 5.3.2.1). Der tensile strength effect tritt bei den Imprägnierungen der Silica-Phasen mit Cobaltnitrat bzw. -oxid fast gar nicht auf, was wahrscheinlich auf schwächere Wechselwirkungen mit der Silicawand zurückzuführen ist. Dies führt dazu, dass unter Verwendung unterschiedlicher Strukturmatrices - mit großen Mesoporen ebenso wie mit kleinen Mesoporen - in beiden Fällen ein dreidimensionales Netzwerk erhalten wird und keine drahtartigen Strukturen mit hohem Anteil interpartikulärer Porosität entstehen. Schwächere Wechselwirkungen zwischen Cobaltoxid und Silica sind wohl auch der Grund dafür, dass sich das Silica-Gerüst im Fall Co₃O₄/SiO₂ erheblich leichter mit Natronlauge entfernen lässt als bei dem Kompositmaterial CeO₂/SiO₂.

5.3.3.3. Verwendung von Cobalt(II,III)-oxid in der Gassensorik

Das Gassensor-Verhalten des mesoporösen Cobaltoxids (Strukturmatrix: SBA-15 Silica mit mit Kohlenstoffmonoxid in großen Mesoporen) wurde technischen relevanten Konzentrationen von 1-5 ppm (Arbeitsplatzgrenzwert: 30 ppm) bei einer relativen Feuchtigkeit von 50 % untersucht. Als Vergleichssubstanz diente unporöses Cobaltoxid (Bulkphase; spezifische BET-Oberfläche von 10 m² g⁻¹). Die Untersuchungen erfolgten bei unterschiedlichen Temperaturen, um die optimale Betriebstemperatur des Sensors zu bestimmen. Das unporöse Material erreicht seine höchste Sensitivität bei 300 °C und ist bei dieser Temperatur sensitiver als das mesoporöse Material (Abbildung 62, rechts). Die optimale Betriebstemperatur des mesoporösen Cobaltoxids liegt bei 220 °C. Bei dieser erheblich niedrigeren und somit günstigeren Temperatur (geringerer Energiebedarf) ist die Sensitivität sogar noch deutlich größer als die maximale Sensitivität des unporösen Materials (bei 300 °C). Abbildung 62 (links) zeigt die Sensitivität bei 220 °C. Der mesoporöse Cobaltoxid-Sensor zeigt eine prompte Antwort auf Änderungen der Kohlenstoffmonoxid-Konzentration, obwohl kein konstanter Wert in den jeweiligen Intervallen (ca. 30 Minuten) erreicht worden ist. Die Signaländerung bzw. Sensitivität des unporösen Cobaltoxid-Sensors ist bei dieser Temperatur nur sehr gering.

Im nächsten Versuch wurde der Einfluss der verwendeten Strukturmatrix auf das sensorische Verhalten der erhaltenen Cobaltoxide untersucht. Abbildung 63 (links) zeigt einen Vergleich der Sensitivitäten auf Kohlenstoffmonoxid für eine Betriebstemperatur von 220 °C (relative Feuchtigkeit: 50 %). Die Reaktion auf Konzentrationsänderungen des angebotenen Kohlenstoffmonoxids ist bei allen drei mesoporösen Cobaltoxiden schneller und deutlich stärker als für das unporöse Material, wobei die mesoporösen Materialien untereinander ein identisches Verhalten zeigen. In einem weiteren Versuch wurde die Betriebstemperatur von 220 °C auf 170 °C verringert. Der unporöse Cobaltoxid-Sensor zeigt bei dieser Temperatur keine Reaktion mehr auf Kohlenstoffmonoxid (Abbildung 63, rechts). Die mesoporösen Cobaltoxide reagieren vor allem bei Erhöhung der Kohlenstoffmonoxidkonzentration (Gasangebot) immer noch relativ schnell und erkennbar. Nach Abschalten des Kohlenstoffmonoxid-Angebots ist die Abnahme der Sensitivität für alle drei Proben deutlich langsamer als bei 220 °C. Der Vergleich des Sensorverhaltens der drei mesoporösen Sensoren untereinander zeigt, dass sie sich weniger einheitlich verhalten als bei höherer Temperatur (220 °C). Ein Zusammenhang zwischen verwendeter Strukturmatrix und Sensitivität kann daraus aber nicht abgeleitet werden.



Abbildung 62: links: Vergleich der Sensitivitäten (oben) von mesoporösem Co_3O_4 (hergestellt aus SBA-15 Silica mit großen Mesoporen) und unporösem Co_3O_4 (Bulkphase / spezifische Oberfläche: 10 m² g⁻¹) bei 220 °C und einer Relativfeuchte von 50 % auf Kohlenstoffmonoxid, das in unterschiedlichen Konzentrationen angeboten wurde (unten). Rechts: Vergleich der Sensitivitäten bei unterschiedlichen Temperaturen



Abbildung 63: Vergleich der Sensitivitäten (oben) verschiedener mesoporöser Cobaltoxide bei 220 °C (links) bzw. 170 °C (rechts) und einer Relativfeuchte von 50 % auf Kohlenstoffmonoxid, das in unterschiedlichen Konzentrationen angeboten wurde (unten). Als Vergleich diente unporöses Co_3O_4 (Bulkphase / spezifische Oberfläche: 10 m² g⁻¹).

Als zusammenfassendes Ergebnis der Gassensorik-Untersuchungen kann festgehalten werden, dass (i) mesoporöses Cobaltoxid als Sensormaterial grundsätzlich eine höhere Sensitivität auf Kohlenstoffmonoxid zeigt und (ii) bei günstigeren Bedingungen (niedrige Temperatur) betrieben werden kann im Vergleich zu unporösem Cobaltoxid. (iii) Die Symmetrie des Porensystems (kubisch oder hexagonal) hat keinen erkennbaren Einfluss auf das Sensorverhalten des mesoporösen Cobaltoxids.

5.4. Verbrennen des Kohlenstoff-Gerüsts

Aufbauend auf den bereits erhaltenen Ergebnissen der thermischen Analyse des Kompositmaterials aus mesoporösem Kohlenstoff und Ceroxid wurden im Folgenden weitere analoge kompositäre Systeme aus Kohlenstoff und Metalloxid untersucht. Die einmalige Imprägnierung des mesoporösen CMK-3 Kohlenstoff erfolgte in allen Fällen mittels incipient wetness Methode. Die thermische Analyse erfolgte in einer Atmosphäre aus Sauerstoff und Argon (Volumenverhältnis: 20/80). Abbildung 64 zeigt links die Thermogramme (DTG-Kurve, 1. Ableitung des Masseverlustes) des strukturgebenden mesoporösen CMK-3 **Kohlenstoffs** im Vergleich zehn unterschiedlichen Metalloxid/Kohlenstoffzu Kompositmaterialien. Des Weiteren sind in Abbildung 64 die Ionenströme der Massenfragmente für Stickstoffmonoxid NO⁺ (m/z = 30) und Kohlenstoffdioxid CO₂⁺ (m/z = 44) dargestellt (rechts), die mittels gekoppelter Massenspektrometrie während der thermischen Analyse erhalten wurden.

Das Thermogramm des mesoporösen CMK-3 Kohlenstoffs zeigt über den gesamten Temperaturbereich nur einen Peak, der der Verbrennung des Kohlenstoffs zuzuordnen ist. Die Oxidation zu Kohlenstoffdioxid beginnt bei ca. 400 °C und ist bei ca. 600 °C abgeschlossen, was durch den Verlauf der massenspektrometrischen Detektion des CO_2^+ -Ions gezeigt werden kann. Alle Kompositmaterialien zeigen in den Thermogrammen mehrere Peaks stufenweiser Masseverluste. Beginnend bei 50 °C erfolgt zunächst die Desorption geringer Mengen Wasser, die auf der Oberfläche physisorbiert sind. Anschließend folgen die Zersetzungen der Metallnitrate in die entsprechenden Oxide, die für alle untersuchten Metalle im Temperaturbereich zwischen 100 °C und 300 °C stattfinden. Für die Zersetzung der Kohlenstoffmatrix stellt sich dagegen der Sachverhalt differenzierter dar. Der Masseverlustpeak (Oxidation des Kohlenstoffs) verschiebt sich in den Thermogrammen der unterschiedlichen Systeme ausgehend von ca. 600 °C (Zirconiumoxid) um mehrere hundert Grad zu tieferen Temperaturen bis ca. 200 °C (Cobaltoxid). Für den Verlauf der massenspektrometrischen Signale des Massenfragments m/z = 44 (CO₂⁺) zeigt sich die kongruente Situation. Für alle Metalloxid/Kohlenstoff-Kompositmaterialien wird eine Überschneidung der Bereiche "Oxidbildung" und "Kohlenstoffzersetzung" beobachtet, die allerdings in den meistens Fällen nur gering ist. Eine mögliche Erklärung für diese Gegebenheit ist, dass zuerst das jeweilige Metalloxid in ausreichendem Maße gebildet werden muss, welches dann im nächsten Schritt die Oxidation des Kohlenstoffs katalysiert. Folglich stellt die Zersetzungstemperatur des Nitrats (in das entsprechende Oxid) die untere Grenze der maximal möglichen Absenkung dar. Den größten katalytischen Effekt zeigt Cobaltoxid. Hier beginnt die Oxidation des Kohlenstoffs bereits bei *ca*. 200 °C und ist bei *ca*. 450 °C vollständig abgeschlossen. Zirconiumoxid und Aluminiumoxid begünstigen beide die Kohlenstoffzersetzung kaum. Lediglich die Starttemperatur wird etwas herabgesetzt. Auf der anderen Seite zeigen beide sogar eine nachteilige Beeinflussung der Oxidation, da durch Anwesenheit von Zirconiumoxid oder Aluminiumoxid die oxidative Zersetzung des Kohlenstoffs erst bei *ca*. 700 °C abgeschlossen ist.



Abbildung 64: Thermische Analyse (Thermogravimetrie mit gekoppelter Massenspektrometrie) von mesoporösem CMK-3 Kohlenstoff und mit verschiedenen Metallnitraten imprägnierten CMK-3 Kohlenstoff-Phasen. Links: 1. Ableitung des Masseverlusts (DTG-Kurven); rechts: gekoppelte massenspektrometrische Detektion der Ionen NO⁺ (m/z = 30, hellgraue Linie) und CO₂⁺ (m/z = 44, schwarze Linie). Die Verbrennung des Kohlenstoffs wird durch vorhandene Metalloxidspezies unterschiedlich stark katalysiert.

Einen Zusammenhang zwischen katalytischer Aktivität des Metalloxids auf die Kohlenstoffverbrennung einerseits und struktureller Ordnung des replizierten Materials auf der anderen Seite kann allerdings nicht hergestellt werden. Die in dieser Arbeit aus CMK-3 Kohlenstoff hergestellten Metalloxide (MgO und CeO₂) sowie die von anderen Autoren

analog hergestellten Metalloxide (Al₂O₃, CuO, ZnO, siehe Abschnitt 1.3.2) decken das ganze Spektrum zwischen stark begünstigenden Effekten bis hin zu nachteiligen Effekten ab. Trotzdem ist durch möglichst weit auseinander liegende Maxima der Bereiche "Oxidbildung" und "Kohlenstoffzersetzung" ein positiver Effekt auf Struktur bzw. Ordnung des replizierten Metalloxids dabei denkbar, indem die Ausbildung des Metalloxidnetzwerks vollständig abgeschlossen ist und erst dann die stabilisierende Kohlenstoffmatrix entfernt wird. Hier sind weitere Untersuchungen anzuschließen, bei denen die Oxidbildung in Inertgasatmosphäre oder im Vakuum durchzuführen ist.

6. Zusammenfassung

Poröse Metalloxide mit hohen spezifischen Oberflächen und einheitlichen Porensystemen im Größenbereich von zwei bis zehn Nanometern sind für viele Anwendungen von großem Interesse (Katalyse, Sensorik, Gasspeicherung, Nanoreaktoren).

Die konventionelle Syntheseroute ("Endotemplatverfahren" oder auch soft matter templating genannt) solcher periodisch geordneten mesoporösen Substanzen beruht auf der Verwendung von selbstanordnenden supramolekularen Aggregaten als Strukturdirigenten und Porogene. Sie ist allerdings weitestgehend auf silicatische Materialien beschränkt. Die so erhaltenen mesoporösen Silica-Phasen mit ihren rigiden Gerüsten können jedoch wiederum selbst die Funktion als Strukturmatrices in einem alternativen Syntheseverfahren übernehmen. Das Prinzip dieser Methode beruht auf Strukturreplikation durch ein "Abdruckverfahren" im Größenbereich wodurch der Begriff weniger Nanometer, des Nanocastings ("Exotemplatverfahren" / hard matter templating) entstanden ist und das bereits äußerst erfolgreich bei der Synthese periodisch geordneter mesoporöser Kohlenstoffe verwendet wird. Eine zweite Anwendung dieses Verfahrens unter Verwendung der erhaltenen mesoporösen Kohlenstoffe als Strukturdirektoren ergibt wiederum eine mesoporöse Replica. Durch dieses zweistufige Nanocasting erhält man so einen "Positiv-Abdruck" der ursprünglichen verwendeten mesoporösen Silica-Phase.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine erfolgreiche Übertragung des *Nanocasting*-Konzepts auf die Synthese von nichtsilicatischen Metalloxiden gezeigt werden. Dabei wurden mit Magnesiumoxid, Cer(IV)-oxid und Cobalt(II,III)-oxid drei verschieden Metalloxid-Systeme in mesoporöser Form mit periodisch geordneten und einheitlich großen Poren dargestellt. Als Strukturmatrices dienten dabei zum einen die Kohlenstoff-Phase CMK-3 mit hexagonaler Symmetrie des Porensystems und zum anderen die beiden Silica-Phasen SBA-15 (hexagonale Symmetrie) und KIT-6 (kubische Symmetrie).

Alle in dieser Arbeit dargestellten mesoporösen Metalloxide (Tabelle 16) weisen hohe spezifische Oberflächen, periodisch geordnete Porensysteme mit einheitlich großen Poren und kristalline Porenwände (MgO: Steinsalz-Struktur; CeO₂: Fluorit-Struktur; Co₃O₄: Spinell-Struktur) auf. Zwar bedingt jeder Replikationsschritt einen Verlust struktureller Ordnung, dessen Ausmaß jedoch so gering ist, dass sich in jedem Fall die Struktur der verwendeten Matrix eindeutig in dem jeweiligen Metalloxid widerspiegelt.

mesoporöses Metalloxid	Strukturmatrix	Symmetrie des Porensystems	Porenweite / nm	Oberfläche / $m^2 g^{-1}$
Magnesiumoxid	CMK-3 Kohlenstoff	hexagonal	7,0	280
Cer(IV)-oxid	SBA-15 Silica	hexagonal	4,9	70
	CMK-3 Kohlenstoff	hexagonal	6,3	150
Cobalt(II,III)-oxid	SBA-15 Silica	hexagonal	3,3	110
	KIT-6 Silica	kubisch	3,7	70

Tabelle 16: Übersicht der dargestellten mesoporösen Metalloxid-Phasen und ihrer strukturellen Kenngrößen

Neben Synthese und Charakterisierung mesoporöser Metalloxide beschäftigt sich ein weiterer Teil dieser Arbeit mit Strategien, ein genaueres Verständnis des *Nanocasting*-Prozesses zu erhalten, um die Syntheseparameter besser anzupassen. Zu diesem Zweck werden unterschiedliche Konzepte zur Optimierung der Imprägnierung von mesoporösem CMK-3 Kohlenstoff und SBA-15 Silica mit Metallnitraten untersucht. Diese Untersuchungen beschäftigen sich mit (i) Modifizierungen der Porenoberfläche der unterschiedlichen Strukturmatrices, (ii) mit der Wahl des Lösungsmittels geeigneter Polarität und (iii) mit dem Einfluss der Konzentration der Metallnitratlösung durch Anwenden verschiedener Imprägnierungstechniken. Der Fokus dieser Untersuchungen liegt auf CMK-3 Kohlenstoff als Strukturmatrix, weshalb in weiteren Untersuchungen zum einen der Einfluss einer zusätzlichen thermischen Behandlung des Metalloxid/Kohlenstoff-Kompositmaterials und zum anderen die Entfernung des strukturgebenden Kohlenstoff-Gerüsts näher betrachtet wird.

Die Erzeugung polarer funktioneller Gruppen auf der Porenoberfläche des CMK-3 Kohlenstoffs durch eine vorausgegangene Behandlung mit Salpetersäure (Oxidation der Kohlenstoffoberfläche) verbessert die Imprägnierungseffizienz erheblich (50 % im Vergleich zu 30 % für die nichtmodifizierte Probe). Dabei muss die mesoporöse Kohlenstoff-Phase allerdings eine hohe Stabilität aufweisen und die Konzentration der Salpetersäure darf nicht zu hoch gewählt werden. Im Fall des SBA-15 Silicas korreliert die Polarität der Porenwand mit der Anzahl freier Silanolgruppen. Wird das Triblock-Copolymer während der Synthese mittels Extraktion (Soxhlet oder Mikrowelle) anstelle von Calcination entfernt, bleiben im Produkt zwar grundsätzlich mehr Silanolgruppen erhalten, was aber keinen signifikanten Effekt auf das Imprägnierungsverhalten hat.

Die Verwendung von Tetrahydrofuran anstelle von Wasser als Lösungsmittel für die Metallnitrate verbessert die Benetzbarkeit des CMK-3 Kohlenstoff und erhöht so die Imprägnierungseffizienz (60 % für THF im Gegensatz zu 25 % für Wasser).

Auf Seiten der Imprägnierungstechniken birgt die sogenannte "*incipient wetness*"-Methode klare Vorteile gegenüber der "*wet impregnation*"-Methode; dies gilt speziell für die Imprägnierung von CMK-3 Kohlenstoff (60 % Imprägnierungseffizienz im Vergleich zu 20 %).

Bemerkenswert bei allen hier untersuchten Strategien ist, dass sich die beobachteten Unterschiede in den meistens Fällen nahezu wieder ausgleichen, wenn ein zweiter Imprägnierungszyklus zum Einsatz kommt. Allerdings können einige der Strategien die Imprägnierungseffizienz auch so stark begünstigen, dass gar kein zweiter Zyklus notwendig ist.

Eine thermische Behandlung des Metalloxid/Kohlenstoff-Kompositmaterials – wie im Fall des Magnesiumoxids – hat zwar einen positiven Einfluss auf die Kristallinität des Metalloxids, allerdings ist damit auch ein destruktiver Effekt auf die strukturelle Ordnung des Kompositmaterials und letztendlich auf die des mesoporösen Metalloxids verbunden.

Die Analyse des letzten Syntheseschritts, der Entfernung des strukturgebenden Gerüsts, zeigt im Fall des CMK-3 Kohlenstoffs, dass verschiedene Metalloxide die Oxidation des Kohlenstoffgerüsts unterschiedlich stark katalysieren und die Verbrennungstemperatur im Extremfall (Cobaltoxid) um mehrere hundert Grad abgesenkt werden kann. Im Fall silicatischer Strukturmatrices fällt ebenfalls ein unterschiedliches Verhalten in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung des Kompositmaterials auf. Das Silicagerüst lässt sich durch Natronlauge erheblich besser aus dem Kompositmaterial mit Cobalt(II,III)-oxid herauslösen als aus dem entsprechenden mit Cer(IV)-oxid.

SBA-15 Silica mit großen Mesoporen und dünnen Porenwänden ist aufgrund einer besseren dreidimensionalen Vernetzung des Porensystems grundsätzlich eher als Strukturmatrix für das *Nanocasting*-Verfahren geeignet als die entsprechende SBA-15 Silica-Phase mit kleinen Mesoporen und dicken Porenwänden. Hier kann die schlechtere Interkonnektivität des hexagonalen Porensystems dazu führen, dass die erhaltene Replikation anstelle eines Netzwerks teilweise drahtartige Gebilde enthält, die nicht miteinander verbunden sind. Ein signifikanter Unterschied zwischen hexagonalem SBA-15 Silica und kubischem KIT-6 Silica als Strukturmatrix wird nicht beobachtet. CMK-3 Kohlenstoff zeichnet sich aufgrund seiner Netzwerkarchitektur (Kohlenstoffstäbe, die durch *"Spacer"* miteinander verbunden sind) durch ein besonders leicht zugängliches Porensystem aus. Der dritte Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Untersuchung anwendungsrelevanter Eigenschaften der dargestellten mesoporösen Metalloxide. Erste Versuche bezüglich ihrer katalytischen und gassensorischen Eigenschaften bestätigen ein deutlich anderes Verhalten als die entsprechenden unporösen Metalloxide (Bulkphasen).

Katalytische Untersuchungen (Testreaktion: Zersetzung von Methanol) zeigen für das hergestellte mesoporöse Cer(IV)-oxid eine wesentlich höhere Aktivität als für das unporöse Material. Für das mesoporöse Material ist die Umsetzungsrate im gesamten Temperaturbereich etwa um den Faktor zehn größer. Zudem unterscheiden sich die Produktselektivitäten der beiden Materialien deutlich. Durch Modifizierung des mesoporösen Cer(IV)-oxids mit Eisenspezies wird die katalytische Aktivität noch weiter gesteigert; der Einfluss auf die Produktverteilung (Selektivität) ist dagegen nur gering.

Im Bereich der Gassensorik zeigt das hergestellte mesoporöse Cobalt(II,III)-oxid interessante Eigenschaften bei der Detektion geringster Mengen Kohlenstoffmonoxid im ppm-Bereich. Im Vergleich zu unporösem Cobalt(II,III)-oxid ist das mesoporöse Material generell sensitiver auf Kohlenstoffmonoxid und kann zudem bei niedrigeren Temperaturen verwendet werden. Eine Divergenz der gassensorischen Eigenschaften für mesoporöse Cobalt(II,III)-oxide, die sich bezüglich der Symmetrie ihrer Porensysteme (hexagonal und kubisch) unterscheiden, ist nicht zu beobachten.
7. Summary

Porous metal oxides with high specific surface areas and uniform pore systems in the range of 2 - 10 nm are interesting in a wide range of applications, such as catalysis, sensor systems, gas storage, or nanoreactors.

The conventional synthesis method (often referred to as "endotemplating" or "soft matter templating") for such periodically ordered mesoporous materials is based on the utilisation of self-assembled supramolecular aggregates as structure-directing species. However, this approach is mostly limited to siliceous materials. The obtained mesoporous silica phases in turn can serve as rigid structure matrices in an alternative process. The concept of this approach is based on structure replication by a casting process on the nanometric length scale, for which the term "nanocasting" has been developed (also known as "exotemplating" or "hard matter templating"). It has already been applied successfully to the synthesis of periodically ordered mesoporous carbons. An additional nanocasting process by using the mesoporous carbons as structure matrices results in yet another mesoporous replica. By this two-step nanocasting process a positive replica of the original silica matrix is yielded.

In this work the successful application of the nanocasting concept to the synthesis of nonsiliceous metal oxides is reported. With magnesium oxide, cerium(IV) oxide and cobalt(II,III) oxide three different mesoporous metal oxides with periodically ordered uniform pores have been synthesised. For this purpose CMK-3 carbon (hexagonal pore geometry) on the one hand and SBA-15 silica (hexagonal) and KIT-6 silica (cubic) on the other hand were used as structure matrices.

All mesoporous metal oxides represented in this work (Table 17) exhibit high specific surface areas, periodically ordered pore systems with uniform pore sizes and crystalline pore walls (MgO: rock salt structure; CeO₂: fluorite-type structure; Co₃O₄: spinel structure). Each replication step causes a certain loss of structural order, the extent of which is so small however in each case the structure of the used matrix is clearly maintained in the respective metal oxide.

mesoporous metal oxide	structure matrix	symmety of pore system	pore size / nm	surface area / $m^2 g^{-1}$
magnesium oxide	CMK-3 carbon	hexagonal	7,0	280
cerium(IV) oxide	SBA-15 silica	hexagonal	4,9	70
	CMK-3 carbon	hexagonal	6,3	150
cobalt(II,III) oxide	SBA-15 silica	hexagonal	3,3	110
	KIT-6 silica	cubic	3,7	70

Table 17: Overview of synthesised mesoporous metal oxides and their structural parameters

In addition to the synthesis and characterisation of mesoporous metal oxides a further part of this work deals with strategies to obtain more detailed information on the nanocasting process in order to adjust the synthesis parameters. For this purpose various measures to optimise the impregnation of mesoporous CMK-3 carbon and SBA-15 silica matrices with metal nitrates are investigated. The effects of surface modification of the matrix pores, the choice of a solvent with suitable polarity, and the concentration of the metal nitrate solution (two different impregnation techniques) are studied in detail. The focus of these investigations lies on CMK-3 carbon as the structure matrix, which is why on the one hand the influence of an additional thermal treatment of the composite materials (metal oxide/carbon) and on the other hand the removal of the structuring carbonaceous framework are analysed.

The creation of polar functions at the pore surface of CMK-3 carbon by a preceding treatment with nitric acid (partial oxidation of the carbon surface) improves the impregnation efficiency substantially (50 % as compared to 30 % for an unmodified sample). In order to withstand this treatment the mesoporous carbon needs to exhibit a high stability and the concentration of nitric acid must be carefully controlled. In case of SBA-15 silica the polarity of the pore surface correlates with the quantity of free silanol groups at the pore walls. Removal of the triblock copolymer during the synthesis by means of an extraction (soxhlet or microwave oven) instead of calcination process results in a higher amount of free silanol groups, which, however, has no significant effect on the impregnation behaviour.

Utilisation of tetrahydrofuran instead of water as a solvent for the metal nitrate also enhances the wettability and impregnation efficiency, respectively, of CMK-3 carbon (60 % impregnation efficiency for THF vs. 25 % for water).

The "incipient wetness" technique is more efficient than the "wet impregnation" method, especially for CMK-3 carbon (60 % impregnation efficiency vs. 20 %).

Most importantly, all observed differences become almost redundant when a second cycle of impregnation is employed; on the other hand, some of the successful measures to increase the impregnation efficiency may be sufficient to make a second cycle avoidable in some cases.

A thermal treatment of the composite material (metal oxide/carbon) prior to removal of the carbon matrix – as in the case of magnesium oxide – improves the crystallinity but diminishes the structural order of the pore system.

Analysis of the last synthesis step (removal of the structuring framework) shows (in case of CMK-3 carbon) that various metal oxides seem to catalyse the oxidation of the carbon scaffold to a very different extent. In an extreme case (cobalt oxide) the combustion temperature can be decreased by several hundred degrees. In case of siliceous structure matrices a different behaviour is observed depending on the chemical composition of the composite material. The silica framework can be leached out of the composite material (Co_3O_4 /silica) with sodium hydroxide solution much better than in case of the analogous siliceous material containing cerium(IV) oxide.

SBA-15 silica with large pores and thin pore walls is basically more suitable as structure matrix in the nanocasting process than the corresponding SBA-15 silica with small pores and thick pore walls due to a better three-dimensional connectivity of the pore system. A low degree of interconnectivity of the hexagonal pore system may cause structures of loosely bundled wire-like units to some extent instead of an interconnected network for the received replica. Significant differences between hexagonal SBA-15 silica and cubic KIT-6 silica as structure matrices are not observed. CMK-3 carbon is characterised by an extremely readily accessible pore system due to its framework construction (carbon rods connected with "spacers").

The third main focus of this work deals with properties of the synthesised mesoporous metal oxides relevant to potential applications. Preliminary studies concerning their catalytic and gas sensing characteristics confirm a considerably different behaviour compared to the respective non-porous metal oxides (bulk phases).

Catalytic tests reveal that the activity of mesoporous ceria in methanol decomposition is substantially higher than for a non-porous sample. For the mesoporous material, the total conversion is generally by approximately one order of magnitude higher than that for the nonporous sample within the whole studied temperature region. Differences in product selectivity are also observed. By modification of mesoporous cerium(IV) oxide with iron species the catalytic activity is also increased; however, the product distribution (selectivity) is affected only to a limited extend.

In the field of gas sensing the synthesised mesoporous cobalt(II,III) oxides exhibit interesting properties in the detection of smallest quantities carbon monoxide within the ppm range. Compared to non-porous cobalt(II,III) oxide the mesoporous material is generally more sensitive and suitable for lower operation temperatures. No significant difference in the gas sensing properties are observed for mesoporous cobalt(II,III) oxides, which differ in the symmetry of their pore systems (hexagonal and cubic).

8. Ausblick

Periodisch geordnete mesoporöse Metalloxide lassen sich durch das beschriebene Nanocasting-Verfahren darstellen. Als Alternative zu silicatischen Strukturmatrices erweitert die Verwendung von mesoporösen Kohlenstoffen mit ihren Vorteilen (leicht zugängliches Porensystem und vollständige Entfernung des Kohlenstoffgerüsts) das Spektrum für neue Metalloxid-Systeme. Neben den in dieser Arbeit erstmals dargestellten mesoporösen Metalloxiden (Magnesiumoxid und Cer(IV)-oxid aus CMK-3 Kohlenstoff) sind mittlerweile mit Zinkoxid, Aluminiumoxid und Kupfer(II)-oxid weitere mesoporöse Metalloxide durch die gleiche Vorgehensweise erhalten worden. Die Darstellung zusätzlicher neuer mesoporöser Metalloxide wird wahrscheinlich nur eine Frage der Zeit sein. In diesem Zusammenhang wäre es interessant, auch andere mesoporöse Kohlenstoff-Phasen als Strukturmatrices zu verwenden. Besonders geeignet scheint dabei mesoporöser CMK-8 Kohlenstoff mit einer kubischen Ordnung des Porensystems. Des Weiteren sollte in Betracht gezogen werden, Kohlenstoffphasen für den Nanocasting-Prozess zu verwenden, bei deren Synthese andere Kohlenstoffpräcursoren als Saccharose genutzt wurden. Dies erscheint aufgrund der unterschiedlichen Funktionalitäten des Kohlenstoffgerüsts vielversprechend für die Synthese von mesoporösen Metalloxiden.

Auf Seiten des *Nanocasting*-Prozesses bietet der Schritt der Gerüstentfernung Ansatz für weitergehende thermische Analysen. Es wird vermutet, dass niedrige Temperaturen bei der Kohlenstoffentfernung von Vorteil für die mesoporöse Ordnung des Metalloxids sind. Denkbar wäre dabei die endotherme Reaktion des Kohlenstoffs mit Kohlenstoffdioxid zur Entfernung der Matrix.

Im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich, eindeutig zu beweisen, dass die beobachteten Ergebnisse in Bezug auf Gassensorik und Katalyse nicht nur aufgrund der hohen spezifischen Oberflächen auftreten. Für weitere Untersuchungen bietet sich in beiden Bereichen ein diffusionskontrollierter Messaufbau an, der für die gassensorischen Untersuchungen bereits in Planung ist. Neben der durchgeführten Dotierung mit Eisenspezies sollten auch Dotierungen der mesoporösen Metalloxide mit Edelmetallen oder anderen Metalloxiden angedacht werden, um die katalytischen oder gassensorischen Eigenschaften zu verbessern. Eine zusätzliche Anwendung des dargestellten mesoporösen Cer(IV)-oxids könnte im Bereich der ionenleitenden Materialien liegen. Interessant in diesem Zusammenhang wäre der Einfluss eines geordneten Porensystems auf die ionenleitende Eigenschaft.

9. Literaturverzeichnis

- [1] J. Bradbury, "Nature's Nanotechnologists: Unveiling the Secrets of Diatoms" *PLoS Biology* **2004**, *2*, e306.
- K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, "Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", *Pure & Appl. Chem.* 1985, 57, 603 – 619.
- [3] D. H. Everett, "Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units: Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry - Part I" Pure Appl. Chem. 1972, 31, 579 – 638.
- [4] *Introduction to Zeolite Molecular Sieves* (Hrsg.: J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth), Amsterdam: Elsevier, **2007**.
- [5] H. O. Pastore, S. Coluccia, L. Marchese, "Porous Aluminophosphates: From Molecular Sieves to Designed Acid Catalysts", *Annu. Rev. Mater. Res.* 2005, 35, 351 – 395.
- [6] W. E. Maier, I.-C. Tilgner, M. Wiedorn, H.-C. Ko, "Preparation and Characterization of Microporous Metal Oxides", *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 726 – 730.
- P. Cool, E. F. Vansant, "Pillard Clays: Preparation, Characterization and Applications" in *Molecular Sieves Science and Technology, Vol. 1* (Hrsg.: H. G. Karge, J. Weitkamp), Berlin: Springer, 1998, 265 288.
- [8] F. Janowski, D. Enke, "Porous Glasses" in *Handbook of Porous Solids* (Hrsg.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Weinheim: Wiley-VCH, 2002, 1432 1542.
- [9] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism" *Nature* 1992, 359, 710 – 712.
- [10] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates", *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834 10843.
- [11] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, "Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework", *Chem. Mater.* 1999, 11, 2813 – 2826.
- [12] F. Schüth, "Non-siliceous Mesostructured and Mesoporous Materials", *Chem. Mater.* 2001, 13, 3184 3195.
- [13] T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, "Formation of New Type of Porous Carbon by Carbonization in Zeolite Nanochannels" *Chem. Mater.* 1997, 9, 609 – 615.
- [14] C. R. Martin, "Membrane-Based Synthesis of Nanomaterials", *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1739 1746.

- [15] A. Stein, "Sphere templating methods for periodic porous solids", *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 44-45, 227 239.
- [16] Y. Wan, D. Zhao, "On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates", *Chem. Rev.* 2007, 107, 2821 2860.
- [17] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores", *Science* 1998, 279, 548 – 552.
- [18] F. Kleitz, S. H. Choi, R. Ryoo, "Cubic *Ia3d* large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes", *Chem. Commun.* **2003**, 2136 2137.
- [19] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, "Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation" J. Phys. Chem. B 1999, 103, 7743 – 7746.
- [20] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, K. B. Kim, "Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors" *Chem. Commun.* 1999, 2177 – 2178.
- [21] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, T. Tsubakiyama, O. Terasaki, "Ordered mesoporous carbon molecular sieves by templated synthesis: the structural varieties", *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2001, *135*, 150 – 157.
- [22] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, "Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials" *Adv. Mater.* 2006, 18, 2073 2094.
- [23] A.-H. Lu, W. Schmidt, A. Taguchi, B. Spliethoff, B. Tesche, F. Schüth, "Taking Nanocasting One Step Further: Replicating CMK-3 as a Silica Material" *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, *41*, 3489 – 3492.
- [24] M. Kang, S. H. Yi, H. I. Lee, J. E. Yie, J. M. Kim, "Reversible replication between ordered mesoporous silica and mesoporous carbon", *Chem. Commun.* 2002, 1944 – 1945.
- [25] K. Zhu, B. Yue, W. Zhou, H. He, "Preparation of three-dimensional chromium oxide porous single crystals templated by SBA-15" *Chem. Commun.* 2003, 98 – 99.
- [26] W. Yue, A. H. Hill, A. Harrison, W. Zhou, "Mesoporous single-crystal Co₃O₄ templated by cagecontaining mesoporous silica" *Chem. Commun.* 2007, 2518 – 2520.
- [27] W. Yue, W. Zhou, "Porous crystals of cubic metal oxides templated by cage-containing mesoporous silica" J. Mater. Chem. 2007, 17, 4947 – 4952.
- [28] J.-H. Smått, B. Spliethoff, J. B. Rosenholm, M. Lindén, "Hierachically porous nanocrystalline cobalt oxide monoliths through nanocasting" *Chem. Commun.* 2004, 2188 – 2189.
- [29] J.-H. Smått, C. Weidenthaler, J. B. Rosenholm, M. Lindén, "Hierarchically Porous Metal Oxide Monoliths Prepared by the Nanocasting Route" *Chem. Mater.* 2006, 18, 1443 – 1450.
- [30] X. Liu, B. Tian, C. Yu, B. Tu, Z. Liu, O. Terasaki, D. Zhao, "Ordered Nanowire Arrays of Metal Sulfides Templated by Mesoporous Silica SBA-15 via a Simple Impregnation Reaction" *Chem. Lett.* 2003, *32*, 824 – 825.

- [31] F. Gao, Q. Lu, D. Zhao, "Synthesis of Crystalline Mesoporous CdS Semiconductor Nanoarrays Through a Mesoporous SBA-15 Silica Template Technique", *Adv. Mater.* 2003, 15, 739 – 742.
- [32] Y. Shi, Y. Wan, R. Liu, B. Tu, D. Zhao, "Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Crystalline WS₂ and MoS₂ via a High-Temperature Reductive Sulfuration Route" J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 9522 – 9531.
- [33] Yang, Z.; Xia, Y.; Mokaya, R.: "High Surface Area Silicon Carbide Whiskers and Nanotubes Nanocast Using Mesoporous Silica" *Chem. Mater.* 2004, 16, 3877 – 3884.
- [34] Y. Shi, Y. Meng, D. Chen, S. Cheng, P. Chen, H. Yang, Y. Wan, D. Zhao, "Highly Ordered Mesoporous Silicon Carbide Ceramics with Large Surface Areas and High Stability", *Adv. Funct. Mater.* 2006, *16*, 561 – 567.
- [35] A. B. Fuertes, M. Sevilla, S. Álvarez, T. Valdés-Solís, P. Tartaj, "Templated Synthesis of Mesoporous Superparamagnetic Polymers", *Adv. Funct. Mater.* 2007, *17*, 2321 – 2327.
- [36] T. Valdés-Solís, G. Marbán, A. B. Fuertes, "Preparation of Nanosized Perovskites and Spinels through a Silica Xerogel Template Route" *Chem. Mater.* 2005, 17, 1919 – 1922.
- [37] A. B. Fuertes, "A general and low-cost synthetic route to high-surface area metal oxides through a silica xerogel template" *J. Phys. Chem. Sol.* **2005**, *66*, 741 747.
- [38] T. Valdés-Solís, P. Tartaj, G. Marbán, A. B. Fuertes, "Facile synthetic route to nanosized ferrites by using mesoporous silica as a hard template" *Nanotechnology* 2007, 18, 145603.
- [39] F. Schüth, "Endo- and Exotemplating to Create High-Surface-Area Inorganic Materials" Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 3604 – 3622.
- [40] R. A. Caruso, "Nanocasting and Nanocoating", Top. Curr. Chem. 2003, 226, 91 118.
- [41] H. Yang, D. Zhao, "Synthesis of replica mesostructures by the nanocasting strategy" J. Mater. Chem. 2005, 15, 1217 1231.
- [42] A.-H. Lu, F. Schüth, "Nanocasting: AVersatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials" Adv. Mater. 2006, 18, 1793 – 1805.
- [43] T. Valdés-Solís, A. B. Fuertes, "High-surface area inorganic compounds prepared by nanocasting techniques" *Mater. Res. Bull.* 2006, 41, 2187 – 2197.
- [44] E. Rossinyol, J. Arbiol, F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, B. Tian, T. Bo, D. Zhao, "Nanostructured metal oxides synthesized by hard template method for gas sensing applications" Sens. Actuators B 2005, 109, 57 – 63.
- [45] S. C. Laha, R. Ryoo, "Synthesis of thermally stable mesoporous cerium oxide with nanocrystalline frameworks using mesoporous silica templates" *Chem. Commun.* **2003**, 2138 2139.
- [46] W. Shen, X. Dong, Y. Zhu, H. Chen, J. Shi, "Mesoporous CeO₂ and CuO-loaded mesoporous CeO₂: Synthesis, characterization, and CO catalytic oxidation property" *Microporous Mesoporous Mater.* 2005, 85, 157 – 162.

- [47] B. Tian, X. Liu, H. Yang, S. Xie, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, "General Synthesis of Ordered Crystallized Metal Oxide Nanoarrays Replicated by Microwave-Digested Mesoporous Silica" Adv. Mater. 2003, 15, 1370 – 1374.
- [48] A. Rumplecker, F. Kleitz, E. L. Salabas, F. Schüth, "Hard Templating Pathways for the Synthesis of Nanostructured Porous Co₃O₄" *Chem. Mater.* 2007, *19*, 485 – 496.
- [49] C. Dickinson, W. Zhou, R. P. Hodgkins, Y. Shi, D. Zhao, H. He, "Formation Mechanism of Porous Single-Crystal Cr₂O₃ and Co₃O₄ Templated by Mesoporous Silica" *Chem. Mater.* 2006, *18*, 3088 – 3095.
- [50] F. Jiao, K. M. Shaju, P. G. Bruce, "Synthesis of Nanowire and Mesoporous Low-Temperature LiCoO₂ by a Post-Templating Reaction" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6550 – 6553.
- [51] T. Wagner, J. Roggenbuck, C.-D. Kohl, M. Fröba, M. Tiemann, "Gas-Sensing Properties of Ordered Mesoporous Co₃O₄ Synthesized by Replication of SBA-15 Silica" *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2007, 165, 347 – 350.
- [52] W. Yue, W. Zhou, "Synthesis of Porous Single Crystals of Metal Oxides via a Solid-Liquid Route" *Chem. Mater.* 2007, 19, 2359 2363.
- [53] Y. Q. Wang, C. M. Yang, W. Schmidt, B. Spliethoff, E. Bill, F. Schüth, "Weakly Ferromagnetic Ordered Mesoporous Co₃O₄ Synthesized by Nanocasting from Vinyl-Functionalized Cubic Ia3d Mesoporous Silica" Adv. Mater. 2005, 17, 53 – 56.
- [54] K. Jiao, B. Zhang, B. Yue, Y. Ren, S. Liu, S. Yan, C. Dickinson, W. Zhou, H. He, "Growth of porous single-crystal Cr₂O₃ in a 3-D mesopore system" *Chem. Commun.* 2005, 5618 – 5620.
- [55] E. Delahaye, V. Escax, N. El Hassan, A. Davidson, R. Aquino, V. Dupuis, R. Perzynski, Y. L. Raikher, "Nanocasting: Using SBA-15 Silicas as Hard Templates to Obtain Ultrasmall Monodispersed γ-Fe₂O₃ Nanoparticles" J. Phys. Chem. B 2006, 110, 26001 – 26011.
- [56] F. Jiao, B. Yue, K. Zhu, D. Zhao, H. He, "α-Fe₂O₃ Nanowires. Confined Synthesis and Catalytic Hydroxylation of Phenol" *Chem. Lett.* 2003, *32*, 770 – 771.
- [57] B. Tian, X. Liu, L. A. Solovyov, Z. Liu, H. Yang, Z. Zhang, S. Xie, F. Zhang, B. Tu, C. Yu, O. Terasaki,
 D. Zhao, "Facile Synthesis and Characterization of Novel Mesoporous and Mesorelief Oxides with Gyroidal Structures" J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 865 875.
- [58] F. Jiao, A. Harrison, J.-C. Jumas, A. V. Chadwick, W. Kockelmann, P. G. Bruce, "Ordered Mesoporous Fe₂O₃ with Crystalline Walls" *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128*, 5468 – 5474.
- [59] S. Zhu, Z. Zhou, D. Zhang, H. Wang, "Synthesis of mesoporous amorphous MnO₂ from SBA-15 via surface modification and ultrasonic waves" *Microporous Mesoporous Mater.* 2006, 95, 257 – 264.
- [60] M. Impéror-Clerc, D. Bazin, M.-D. Appay, P. Beaunier, A. Davidson, "Crystallization of β-MnO₂ Nanowires in the Pores of SBA-15 Silicas: In Situ Investigation Using Synchrotron Radiation" *Chem. Mater.* 2004, 16, 1813 – 1821.

- [61] V. Escax, M. Impéror-Clerc, D. Bazin, A. Davidson, "Nanocasting, templated syntheses and structural studies of manganese oxide nanoparticles nucleated in the pores of ordered mesoporous silicas (SBA-15)"
 C. R. Chimie 2005, 8, 663 677.
- [62] J.-Y. Luo, J.-J. Zhang, Y.-Y. Xia, "Highly Electrochemical Reaction of Lithium in the Ordered Mesoporosus β-MnO₂" *Chem. Mater.* 2006, 18, 5618 – 5623.
- [63] W. Shen, J. Shi, H. Chen, J. Gu, Y. Zhu, X. Dong, "Synthesis and CO Oxidation Catalytic Character of High Surface Area Ruthenium Dioxide Replicated by Cubic Mesoporous Silica" *Chem. Lett.* 2005, 34, 390 – 391.
- [64] K. Zhu, H. He, S. Xie, X. Zhang, W. Zhou, S. Jin, B. Yue, "Crystalline WO₃ nanowires synthesized by templating method" *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *377*, 317 321.
- [65] B. Yue, H. Tang, Z. Kong, K. Zhu, C. Dickinson, W. Zhou, H. He, "Preparation and characterization of three-dimensional mesoporous crystals of tungsten oxide" *Chem. Phys. Lett.* 2005, 407, 83 – 86.
- [66] A. Dong, N. Ren, Y. Tang, Y. Wang, Y. Zhang, W. Hua, Z. Gao, "General Synthesis of Mesoporous Spheres of Metal Oxides and Phosphates" J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 4976 – 4977.
- [67] M. Kang, D. Kim, S. H. Yi, J. U. Han, J. E. Yie, J. M. Kim, "Preparation of stable mesoporous inorganic oxides via nano-replication technique" *Catalysis Today* 2004, 93-95, 695 – 699.
- [68] W.-C. Li, A.-H. Lu, W. Schmidt, F. Schüth, "High Surface Area, Mesoporous, Glassy Alumina with a Controllable Pore Size by Nanocasting from Carbon Aerogels" *Chem. Eur. J.* 2005, *11*, 1658 – 1664.
- [69] W. Li, A.-H. Lu, C. Weidenthaler, F. Schüth, "Hard-Templating Pathway To Create Mesoporous Magnesium Oxide" *Chem. Mater.* 2004, 16, 5676 – 5681.
- [70] W.-C. Li, M. Comotti, A.-H. Lu, F. Schüth, "Nanocast mesoporous MgAl₂O₄ spinel monoliths as support for highly active gold CO oxidation catalyst" *Chem. Commun.* 2006, 1772 – 1774.
- [71] Y. Tao, H. Kanoh, K. Kaneko, "ZSM-5 Monolith of Uniform Mesoporous Channels", J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 6044 6045.
- [72] J. Roggenbuck, M. Tiemann, "Ordered Mesoporous Magnesium Oxide with High Thermal Stability Synthesized by Exotemplating Using CMK-3 Carbon" J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 1096 – 1097.
- [73] Q. Liu, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, "Ordered Crystalline Alumina Molecular Sieves Synthesized via a Nanocasting Route" *Chem. Mater.* 2006, 18, 5153 – 5155.
- [74] J. Roggenbuck, H. Schäfer, T. Tsoncheva, C. Minchev, J. Hanss, M. Tiemann, "Mesoporous CeO₂: Synthesis by Nanocasting, Characterisation and Catalytic Properties" *Microporous Mesoporous Mater*. 2007, 101, 335 – 341.
- [75] T. Tsoncheva, J. Roggenbuck, M. Tiemann, L. Ivanova, D. Paneva, I. Mitov, C. Minchev, "Iron Oxide Nanoparticles Supported on Mesoporous MgO and CeO₂: A Comparative Physicochemical and Catalytic Study" *Microporous Mesoporous Mater.* 2008, 110, 339 – 346.

- [76] X. Lai, X. Li, W. Geng, J. Tu, J. Li, S. Qiu, "Ordered Mesoporous Copper Oxide with Crystalline Walls" Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 738 – 741.
- [77] J. Roggenbuck, G. Koch, M. Tiemann, "Synthesis of Mesoporous Magnesium Oxide by CMK-3 Carbon Structure Replication" *Chem. Mater.* 2006, 18, 4151 – 4156.
- [78] S. Polarz, A. V. Orlov, F. Schüth, A.-H. Lu, "Preparation of High-Surface-Area Zinc Oxide with Ordered Porosity, Different Pore Sizes, and Nanocrystalline Walls" *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 592 – 597.
- [79] T. Waitz, M. Tiemann, P. J. Klar, J. Sann, J. Stehr, B. K. Meyer, "Crystalline ZnO with an enhanced surface area obtained by nanocasting" *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 123108.
- [80] T. Wagner, T. Waitz, J. Roggenbuck, M. Fröba, C.-D. Kohl, M. Tiemann, "Ordered mesoporous ZnO for gas sensing" *Thin Solid Films* 2007, 515, 8360 – 8363.
- [81] P. Dibandjo, L. Bois, F. Chassagneux, D. Cornu, J.-M. Letoffe, B. Toury, F. Babonneau, P. Miele, "Synthesis of Boron Nitride with Ordered Mesostructure" *Adv. Mater.* 2005, *17*, 571 – 574.
- [82] P. Dibandjo, F. Chassagneux, L. Bois, C. Sigala, P. Miele, "Comparison between SBA-15 silica and CMK-3 carbon nanocasting for mesoporous boron nitride synthesis" J. Mater. Chem. 2005, 15, 1917 – 1923.
- [83] A.-H. Lu, W. Schmidt, B. Spliethoff, F. Schüth, "Synthesis and Characterization of Nanocast Silica NCS-1 with CMK-3 as a Template" *Chem. Eur. J.* 2004, *10*, 6085 – 6092.
- [84] Wang, L.; Lin, K.; Di, Y.; Zhang, D.; Li, C.; Yang, Q.; Yin, C.; Sun, Z.; Jiang, D.; Xiao, F.-S.: "High-temperature synthesis of stable ordered mesoporous silica materials using mesoporous carbon as a hard template" *Microporous Mesoporous Mater.* 2005, 86, 81 88.
- [85] J. Y. Kim, S. B. Yoon, J.-S. Yu, "Template Synthesis of a New Mesostructured Silica from Highly Ordered Mesoporous Carbon Molecular Sieves" *Chem. Mater.* 2003, 15, 1932 – 1934.
- [86] S. B. Yoon, J. Y. Kim, J.-S. Yu, K. P. Gierszal, M. Jaroniec, "Fabrication and Characterization of Mesostructured Silica, HUM-1, and Its Ordered Mesoporous Carbon Replica", *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 4316 – 4322.
- [87] A. Sakthivel, S.-J. Huang, W.-H. Chen, Z.-H. Lan, K.-H. Chen, T.-W. Kim, R. Ryoo, A. S. T. Chiang, S.-B. Liu, "Replication of Mesoporous Aluminosilicate Molecular Sieves (RMMs) with Zeolite Framework from Mesoporous Carbons (CMKs)" *Chem. Mater.* 2004, *16*, 3168 3175.
- [88] Y. Shi, Y. Wan, Y. Zhai, R. Liu, Y. Meng, B. Tu, D. Zhao, "Ordered Mesoporous SiOC and SiCN Ceramics from Atmosphere-Assisted in Situ Transformation" *Chem. Mater.* 2007, 19, 1761 – 1771.
- [89] B. Tian, X. Liu, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu, D. Zhao, "Microwave assisted template removal of siliceous porous materials" *Chem. Commun.* 2002, 1186 – 1187.
- [90] C.-M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth, "Stepwise Removal of the Copolymer Template from Mesopores and Micropores in SBA-15" *Chem. Mater.* 2004, 16, 2918 – 2925.

- [91] R. Schlögl, "Surface Composition and Structure of Active Carbons" in: *Handbook of Porous Solids, Vol.* 3 (Hrsg.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Weinheim: Wiley-VCH, 2002, 1863 1900.
- [92] S. Jun, M. Choi, S. Ryu, H.-Y. Lee, R. Ryoo, "Ordered mesoporous carbon molecular sieves with functionalized surfaces" *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2003**, *146*, 37 40.
- [93] A. Taguchi, F. Schüth, "Ordered mesoporous materials in catalysis" *Microporous Mesoporous Mater*.
 2005, 77, 1 45.
- [94] M. Tiemann, "Porous Metal Oxides as Gas Sensors", Chem. Eur. J. 2007, 13, 8376 8388.
- [95] B. J. Scott, G. Wirnsberger, G. D. Stucky, "Mesoporous and Mesostructured Materials for Optical Applications" *Chem. Mater.* 2001, 13, 3140 – 3150.
- [96] T. Wagner, C.-D. Kohl, M. Fröba, M. Tiemann, "Gas Sensing Properties of Ordered Mesoporous SnO₂" Sensors 2006, 6, 318 – 323.
- [97] H. Chang, S. H. Joo, C. Pak, "Synthesis and characterization of mesoporous carbon for fuel cell applications" J. Mater. Chem. 2007, 17, 3078 – 3088.
- [98] H. Zhou, S. Zhu, M. Hibino, I. Honma, M. Ichihara, "Lithium Storage in Ordered Mesoporous Carbon (CMK-3) with High Reversible Specific Energy Capacity and Good Cycling Performance", *Adv. Mater.* 2003, 15, 2107 – 2111.
- [99]M. Vallet-Regí, "Ordered Mesoporous Materials in the Context of Drug Delivery Systems and Bone Tissue Engineering" Chem. Eur. J. 2006, 12, 5934 – 5943.
- [100] M. Hartmann, "Ordered Mesoporous Materials for Bioadsorption and Biocatalysis" Chem. Mater. 2005, 17, 4577 – 4593.
- [101] A. B. Descalzo, R. Martínez-Mánez, F. Sancenón, K. Hoffmann, K. Rurack, "The Supramolecular Chemistry of Organic–Inorganic Hybrid Materials", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 5924 – 5948.
- [102] F. J. Brieler, P. Grundmann, M. Fröba, L. Chen, P. J. Klar, W. Heimbrodt, H.-A. Krug von Nidda, T. Kurz, A. Loidl, "Comparison of the Magnetic and Optical Properties of Wide-Gap (II,Mn)VI Nanostructures Confined in Mesoporous Silica" *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, 3597 3611.
- [103] A. Corma, "From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis" *Chem. Rev.* 1997, 97, 2373 – 2419.
- [104] J. Y. Ying, C. Mehnert, M. S. Wong, "Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials" Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 56 – 77.
- [105] G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, "Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures" *Chem. Rev.* 2002, 102, 4093 – 4138.
- [106] F. Schüth, W. Schmidt, "Microporous and Mesoporous Materials" Adv. Mater. 2002, 14, 629 638.

- [107] A. Stein, "Advances in Microporous and Mesoporous Solids Highlights of Recent Progress" *Adv. Mater.* 2003, 15, 763 775.
- [108] X. He, D. Antonelli, "Recent Advances in Synthesis and Applications of Transition Metal Containing Mesoporous Molecular Sieves" Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 214 – 229.
- [109] D. T. On, D. Desplantier-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, "Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials" *Appl. Catal. A* 2001, 222, 299 – 357.
- [110] A. Gurlo, R. Riedel, "In Situ and Operando Spectroscopy for Assessing Mechanisms of Gas Sensing" Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 3826 – 3848.
- [111] K. Hauffe, "Anwendung der Halbleiter-Theorie auf Probleme der heterogenen Katalyse" Angew. Chem.
 1955, 67, 189 207.
- [112] J. N. Zemel, "Theoretical description of gas-film interaction on SnO_x" *Thin Solid Films* 1988, *163*, 189 202.
- [113] A. Gurlo, "Interplay between O₂ and SnO₂: Oxygen Ionosorption and Spectroscopic Evidence for Adsorbed Oxygen" *ChemPhysChem* 2006, 7, 2041 – 2052.
- [114] J. R. Stetter, W. R. Penrose, S. Yao, "Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS" J. Electrochem. Soc. 2003, 150, S11 – S16.
- [115] N. Yamazoe, "Toward innovations of gas sensor technology" Sens. Actuators B 2005, 108, 2-14.
- [116] D. Kohl, "Function and applications of gas sensors" J. Phys. D 2001, 34, R125 R149.
- [117] N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel, "Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO₂ gas sensors: a status report" *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999, 365, 287 – 304.
- [118] N. Barsan, U. Weimar, "Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity" *J. Phys. Condens. Matter* 2003, 15, R813 – R839.
- [119] N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimanoe, "Oxide Semiconductor Gas Sensors" *Catal. Surv. Asia* 2003, 7, 63 75.
- [120] G. Eranna, B. C. Joshi, D. P. Runthala, R. P. Gupta, "Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors - A Comprehensive Review" *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2004, 29, 111 – 188.
- [121] G. Korotcenkov, "Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches" *Sens. Actuators B* **2005**, *107*, 209 232.
- [122] M. E. Franke, T. J. Koplin, U. Simon, "Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistors: Does the Nanoscale Matter?" Small 2006, 2, 36 – 50.
- [123] A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar in *Metal Oxides: Chemistry and Applications* (Hrsg.: J. L. G. Fierro), Boca Raton: CRC Press 2006, 683 – 738.

- [124] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing, San Diego: Academic Press, 1990.
- [125] P. E. Hathaway, M. E. Davis, "Base Catalysis by Alkali-Modified Zeolites", J. Catal. 1989, 116, 263 284.
- [126] H. Tsuji, F. Yagi, H. Hattori, "Basic Sites on Alkali Ion-added Zeolite", Chem. Lett. 1991, 1881 1884.
- [127] Y. Wang, J. H. Zhu, J. M. Cao, Y. Chun, Q. H. Xu, "Basic catalytic behavior of MgO directly dispersed on zeolites by microwave irradiation", *Microporous Mesoporous Mater.* 1998, 26, 175 – 184.
- [128] J.-I. Yu, S. Y. Shiau, A.-N. Ko, "Al-MCM-41 supported magnesium oxide as catalyst for synthesis of α-pentylcinnamaldehyde", *Catal. Lett.* 2001, 77, 165 – 169.
- [129] Y. L. Wei, Y. M. Wang, J. H. Zhu, Z. Y. Wu, "In-Situ Coating of SBA-15 with MgO: Direct Synthesis of Mesoporous Solid Bases from Strong Acidic Systems", *Adv. Mater.* 2003, 15, 1943 – 1945.
- [130] S. Velu, M. P. Kapoor, S. Inagaki, K. Suzuki, "Vapor phase hydrogenation of phenol over palladium supported on mesoporous CeO₂ and ZrO₂" *Appl. Catal. A* 2003, 248, 317 – 331.
- [131] M. P. Kapoor, Y. Ichihashi, K. Kuraoka, W.-J. Shen, Y. Matsumura, "Catalytic methanol decomposition over palladium deposited on mesoporous cerium oxide" *Catal. Lett.* 2003, 88, 83 – 87.
- [132] S. Imamura, T. Higashihara, Y. Saito, H. Aritani, H. Kanai, Y. Matsumura, N. Tsuda, "Decomposition of methanol on Pt-loaded ceria" *Catal. Today* 1999, 50, 369 – 380.
- [133] J. Roggenbuck, "Synthese und Charakterisierung geordneter mesoporöser Metalloxide durch Verwendung mesoporöser Kohlenstoffe als Exotemplate" *Diplomarbeit*, Universität Gießen, 2004.
- [134] H. Hattori, "Heterogeneous Basic Catalysis", Chem. Rev. 1995, 95, 537 558.
- [135] J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, "Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis" *Catal. Today* 1999, 50, 285 298.
- [136] A. Trovarelli, "Catalytic Properties of Ceria and Ce02-Containing Materials" *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1996, 38, 439 – 520.
- [137] P. Jasinski, Z. Suzuki, H.U. Anderson, "Nanocrystalline undoped ceria oxygen sensor" Sens. Actuators B 2003, 95, 73 77.
- [138] A. Tschöpe, "Interface Defect Chemistry and Effective Conductivity in Polycrystalline Cerium Oxide", J. Electroceram. 2005, 14, 5 – 23.
- [139] S.-D. Choi, B.-K. Min, "Co₃O₄-based isobutane sensor operating at low templeratures" *Sens. Actuators B* 2001, 77, 330 334.
- [140] J. Wöllenstein, M. Burgmair, G. Plescher, T. Sulima, J. Hildenbrand, H. Böttner, I. Eisele, "Cobalt oxide based gas sensors on silicon substrate for operation at low temperatures" Sens. Actuators B 2003, 93, 442 – 448.

- [141] Jun, S.; Joo, S. H.; Ryoo, R.; Kruk, M.; Jaroniec, M.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O.: "Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure" J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 10712 – 10713.
- [142] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 309 – 319.
- [143] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances", J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 373 – 380.
- [144] K. Meyer, P. Klobes, "Comparison between different presentations of pore size distribution in porous materials" *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999, 363, 174 – 178.
- [145] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, "Characterization of Micro- and Mesoporosity in SBA-15 Materials from Adsorption Data by the NLDFT Method", J. Phys. Chem. B 2001, 105, 6817 – 6823.
- [146] A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, "Capillary condensation in MMS and pore structure characterization", *Microporous Mesoporous Mater.* 2001, 44-45, 697 – 707.
- [147] M. Thommes in Nanoporous Materials: Science and Engineering, Volume 4 (Hrsg.: G. Q. Lu, X. S. Zhao), London: Imperial College Press 2004, 317 364.
- [148] P. I. Ravikovitch, S. C. O. Domhnaill, A. V. Neimark, F. Schüth, and K. K. Unger, "Capillary Hysteresis in Nanopores: Theoretical and Experimental Studies of Nitrogen Adsorption on MCM-41", *Langmuir* 1995, 11, 4765 – 4772.
- [149] B. C. Lippens, J. H. de Boer, "Studies on pore systems in catalysts V. The *t* method" *J. Catal.* **1965**, *4*, 319 323.
- [150] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, "True Microporosity and Surface Area of Mesoporous SBA-15 Silicas as a Function of Synthesis Temperature" *Langmuir* 2001, 17, 8328 – 8335.
- [151] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choib, F. Fajula, "Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis" *New J. Chem.* 2003, 27, 73 – 79.
- [152] L. Vradman, L. Titelman, M. Herskowitz, "Size effect on SBA-15 microporosity" *Microporous Mesoporous Mater.* 2006, 93, 313 317.
- [153] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, "Relations between Structural Parameters and Adsorption Characterization of Templated Nanoporous Materials with Cubic Symmetry" *Langmuir* 2000, 16, 2419 – 2423.
- [154] T. G. Ros, A. J. van Dillen, J. W. Geus, D. C. Koningsberger, "Surface-Oxidation of Carbon Nanofibers" *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 1151 – 1162.
- [155] A.-H. Lu, W.-C. Li, N. Muratova, B. Spliethoff, F. Schüth, "Evidence for C–C bond cleavage by H₂O₂ in a mesoporous CMK-5 type carbon at room temperature" *Chem. Commun.* 2005, 5184 – 5186.

- [156] P. A. Bazula, A.-H. Lu, J. Nitz, F. Schüth, "Surface and pore structure modification of ordered mesoporous carbons via a chemical oxidation approach" *Microporous Mesoporous Mater.* 2008, 108, 266 – 275.
- [157] J. R. Martínez, F. Ruiz, Y. V. Vorobiev, F. Pérez-Robles, J. González-Hernández, "Infrared Spectroscopy Analysis of the Local Atomic Structure in Silica Prepared by Sol-Gel" J. Chem. Phys. 1998, 109, 7511 – 7514.
- [158] Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition (Hrsg.: D. R. Lide), Boca Raton: CRC Press, 2006.
- [159] P. Scherrer, "Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen", Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1918, 98 – 100.
- [160] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. Pérez-Ramírez, "Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis" *Microporous Mesoporous Mater.* 2003, 60, 1 – 17.
- [161] M. Schwickardi, T. Johann, W. Schmidt, F. Schüth, "High-Surface-Area Oxides Obtained by an Activated Carbon Route" *Chem. Mater.* 2002, 14, 3913 – 3919.
- [162] R. Köhn, D. Paneva, M. Dimitrov, T. Tsoncheva, I. Mitov, C. Minchev, M. Fröba, "Studies on the state of iron oxide nanoparticles in MCM-41 and MCM-48 silica materials" *Microporous Mesoporous Mater*. 2003, 63, 125 137.
- [163] T. Tsoncheva, J. Rosenholm, C. V. Teixeira, M. Dimitrov, M. Linden, C. Minchev, "Preparation, characterization and catalytic behavior in methanol decomposition of nanosized iron oxide particles within large pore ordered mesoporous silicas" *Microporous Mesoporous Mater.* 2006, 89, 209 – 218.
- [164] T. Tsoncheva, J. Rosenholm, M. Linden, L. Ivanova, C. Minchev, "Iron and copper oxide modified SBA-15 materials as catalysts in methanol decomposition: Effect of copolymer template removal" *Appl. Catal. A: General* 2007, *318*, 234 – 243.
- [165] T. Tsoncheva, J. Rosenholm, M. Lindén, F. Kleitz, M. Tiemann, L. Ivanova, M. Dimitrov, D. Paneva, I. Mitov, C. Minchev, "Critical Evaluation of the State of Iron Oxide Nanoparticles on Different Mesoporous Silicas Prepared by an Impregnation Method" *Microporous Mesoporous Mater.*, *in press.*
- [166] M. C. Cabus-Llaurado, Y. Cesteros, F. Medina, P. Salagre, J. E. Sueiras, "Microporous high-surface area layered CeO₂" *Microporous Mesoporous Mater.* 2006, 100, 167 – 172.
- [167] M.-F. Luo, Y.-J. Zhong, X.-X. Yuan, X.-M. Zhen, "TPR and TPD studies of CuO/CeO₂ catalysts for low temperature CO oxidation" *Appl. Catal. A: General* 1997, *162*, 121 – 131.
- [168] D. Terribile, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, C. Dolcetti, J. Llorca, "Unusual Oxygen Storage/Redox Behavior of High-Surface-Area Ceria Prepared by a Surfactant-Assisted Route" *Chem. Mater.* 1997, 9, 2676 – 2678.
- [169] X. Tang, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, Q. Xin, W. Shen, "CuO/CeO₂ catalysts: Redox features and catalytic behaviors" *Appl. Catal. A: General* 2005, 288, 116 – 125.

- [170] G. Deo, I. E. Wachs, "Reactivity of Supported Vanadium Oxide Catalysts: The Partial Oxidation of Methanol" J. Catal. 1994, 146, 323 – 334.
- [171] M. S. Brogan, T. J. Dines, J. A. Cairns, "Raman spectroscopic study of the Pt–CeO₂ interaction in the Pt/Al₂O₃–CeO₂ catalyst" *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 1461 – 1466.
- [172] W.-P. Dow, Y.-P. Wang, T.-J. Huang, "Yttria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalyst: I. Effect of Oxygen Vacancy of Support on Copper Oxide Reduction" J. Catal. 1996, 160, 155 – 170.
- [173] G. G. Jernigan, G. A. Somorjai, "Carbon Monoxide Oxidation over Three Different Oxidation States of Copper: Metallic Copper, Copper (I) Oxide, and Copper (II) Oxide – A Surface Science and Kinetic Study" J. Catal. 1994, 147, 567 – 577.
- [174] Y. Kamimura, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, T. Akashi, "Synthesis of 3-pentanone from 1-propanol over CeO₂-Fe₂O₃ catalysts" *Appl. Catal. A: General* **2003**, 252, 399 – 410.
- [175] C.-H. Wang, S.-S. Lin, P.-C. Sung, H.-S. Weng, "Catalytic reduction of SO₂ over supported transitionmetal oxide catalysts with C₂H₄ as a reducing agent" *Appl. Catal. B: Environmental* **2003**, *40*, 331 – 345.
- [176] P. van der Voort, M. B. Mitchell, E. F. Vansant, M. G. White, "The Uses of Polynuclear Metal Complexes to Develop Designed Dispersions of Supported Metal Oxides: Part I. Synthesis and Characterization" *Interface Sci.* 1997, 5, 169 – 198.
- [177] C. Li, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, "Spectroscopic identification of adsorbed species derived from adsorption and decomposition of formic acid, methanol, and formaldehyde on cerium oxide" *J. Catal.* 1990, 125, 445 – 455.
- [178] D. R. Mullins, M. D. Robbins, J. Zhou, "Adsorption and reaction of methanol on thin-film cerium oxide" Surf. Sci. 2006, 600, 1547 – 1558.
- [179] G. Tournier, C. Pijolat, R. Lalauze, B. Patissier, "Selective detection of CO and CH₄ with gas sensors using SnO₂ doped with palladium" Sens. Actuators B 1995, 26, 24 – 28.
- [180] S. Matsushima, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe, "Electronic Interaction between Metal Additives and Tin Dioxide in Tin Dioxide-Based Gas Sensors" Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 1988, 27, 1798 – 1802.
- [181] G. Korotcenkov, V. Brinzari, Y. Boris, M. Ivanov, J. Schwank, J. Morante, "Influence of surface Pd doping on gas sensing characteristics of SnO2 thin films deposited by spray pirolysis" *Thin Solid Films* 2003, 436, 119 – 126.
- [182] L. A. Solovyov, V. I. Zaikovskii, A. N. Shmakov, O. V. Belousov, R. Ryoo, "Framework Characterization of Mesostructured Carbon CMK-1 by X-ray Powder Diffraction and Electron Microscopy" J. Phys. Chem. B 2002, 106, 12198 – 12202.
- [183] T.-W. Kim, L. A. Solovyov, "Synthesis and characterization of large-pore ordered mesoporous carbons using gyroidal silica template" J. Mater. Chem. 2006, 16, 1445 – 1455.

10. Anhang

Abkürzungsverzeichnis

AMM:	amorphe mikroporöse Metalloxide
ATR:	attenuated total reflectance
BET:	Brunauer, Emmet, Teller; Methode zur Bestimmung der spezifischen
	Oberfläche
BJH:	Barrett, Joyner, Halenda; Methode zur Bestimmung der Porengrößenverteilung
CMK:	<u>C</u> arbon <u>M</u> esostructured by <u>K</u> orea Advanced Institute of Science and
	Technology
DFT:	Dichtefunktionaltheorie
DTA:	Differential-Thermoanalyse
EDX:	energy dispersive X-ray spectroscopy
EO:	Ethylenoxid
FT:	Fourier Transformation
FWHM:	full width half maximum
IUPAC:	International Union of Pure and Applied Chemistry
IR:	Infrarot
KIT:	Korea Advance Institute of Science and Technology
LB:	Leitungsband
LC:	liquid crystal
MCM:	Mobil Composition of Matter
MS:	Massenspektrometrie
MWD:	microwave digestion
NLDFT	non local density functional theory
P123 [®] :	Pluronic 123 [®] , Triblock-Copolymer auf Polyethylenoxid- und
	Polypropylenoxidbasis
PO:	Propylenoxid
SBA:	University of California Santa Barbara
SDA:	structure directing agent
SOFC:	solid oxide fuel cell
TEM:	Transmissionselektronenmikroskopie

TEOS:	Tetraethylorthosilicat
TG:	Thermogravimetrie
THF:	Tetrahydrofuran
TLCT:	true liquid crystal templating
TPR:	Temperaturprogrammierte Reduktion
XRD:	X-ray diffraction
ZSM:	Zeolite Socony Mobil

Chemikalienverzeichnis

Substanz	Gefahren- symbol ^[a]	R-Sätze ^[b]	S-Sätze ^[c]
1-Butanol (p. a.)	Xn	10-22-37/38-41-67	7/9-13-26-37/39- 46
Aluminiumnitrat-Nonahydrat (reinst)	O, Xi	8-36/38	-
Calciumnitrat-Tetrahydrat (p. a.)	O, Xi	8-36	-
Cer(III)-nitrat-Hexahydrat (reinst)	O, Xi	8-41	17-26-39
Chloroform (zur Synthese)	Xn	22-38-40-48/20/22	36/37
Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat (p. a.)	O, Xi	8-36/38	26
Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat (p. a.)	Xn	22-40-43	36/37
Eisen(III)-acetylacetonat (zur Synthese)	Xn	22-36	22-25
Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat (p. a.)	O, Xi	8-36/38	26
Ethanol, 96 % (reinst)	F	11	7-16
Flusssäure, 40 % (p. a.)	T+, C	26/27/28-35	7/9-26-28.1- 36/37/39-45
Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat (p. a.)	Xn, N	22-36/38-50/53	61
Magnesiumnitrat-Hexahydrat (p. a.)	Ο	8	24/25
Mangan(II)-nitrat-Tetrahydrat (p. a.)	Ο	8	-
Nickel(II)-nitrat-Hexahydrat (p. a.)	O, Xn, N	8-22-43-50/53	24-37-61
Poly-(ethylenglykol)- <i>block</i> -poly- (propylenglykol)- <i>block</i> -poly- (ethylenglykol), P123	-	-	23-24/25
Saccharose (für biochemische Zwecke)	-	-	-
Salpetersäure, 65% (p. a.)	С	35	23-26-36/37/39-45
Salzsäure, 32 % (p. a.)	С	34-37	26-36/37/39-45
Schwefelsäure, 96 % (Suprapur)	С	35	26-30-45

Substanz	Gefahren- symbol ^[a]	R-Sätze ^[b]	S-Sätze ^[c]
Tetraethylorthosilicat (zur Synthese)	Xn	10-20-36/37	-
Tetrahydrofuran (p. a.)	F, Xi	11-19-36/37	16-29-33
Wasserstoffperoxid, 30% (stabilisiert, zur Synthese)	Xn	22-41	26-39
Zinknitrat-Hexahydrat (p. a.)	O, Xn, N	8-22-36/37/38- 50/53	26-61

^[a] Xn: gesundheitsschädlich; O: brandfördend; Xi: reizend; F: leichtentzündlich; T+: sehr giftig; C: ätzend; N: umweltgefährlich.

- ^[b] R8: Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen; R10: Entzündlich; R11: Leichtentzündlich; R19: Kann explosionsfähige Peroxide bilden; R20: Gesundheitsschädlich beim Einatmen; R22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken; R26: Sehr giftig beim Einatmen; R27: Sehr giftig bei Berührung mit der Haut; R28: Sehr giftig beim Verschlucken; R34: Verursacht Verätzungen; R35: Verursacht schwere Verätzungen; R36: Reizt die Augen; R37: Reizt die Atmungsorgane; R38: Reizt die Haut; R40: Verdacht auf krebserzeugende Wirkung; R41: Gefahr ernster Augenschäden; R43: Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich; R48: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition; R50: Sehr giftig für Wasserorganismen; R53: Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben; R67: Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
- ^[c] S7: Behälter dicht geschlossen halten; S9: Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren; S13: Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten; S16: Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen; S17: Von brennbaren Stoffen fernhalten; S22: Staub nicht einatmen; S23: Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen; S24: Berührung mit der Haut vermeiden; S25: Berührung mit den Augen vermeiden; S26: Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; S28.1: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser; S29: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen; S30: Niemals Wasser hinzugießen; S33: Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen; S36: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen; S37: Geeignete Schutzhandschuhe tragen; S39: Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen; S45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen); S46: Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen; S61: Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

Publikationsliste

ARTIKEL

J. ROGGENBUCK, M. TIEMANN Ordered Mesoporous Magnesium Oxide with High Thermal Stability Synthesized by Exotemplating Using CMK-3 Carbon J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 1096 – 1097

J. ROGGENBUCK, G. KOCH, M. TIEMANN Synthesis of Mesoporous Magnesium Oxide by CMK-3 Carbon Structure Replication *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4151 – 4156

J. ROGGENBUCK, H. SCHÄFER, T. TSONCHEVA, C. MINCHEV, J. HANSS, M. TIEMANN Mesoporous CeO₂: Synthesis by Nanocasting, Characterisation and Catalytic Properties *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *101*, 335 – 341

T. WAGNER, T. WAITZ, J. ROGGENBUCK, M. FRÖBA, C.-D. KOHL, M. TIEMANN Ordered Mesoporous ZnO for Gas Sensing *Thin Solids Films* **2007**, *515*, 8360 – 8363

T. TSONCHEVA, J. ROGGENBUCK, M. TIEMANN, L. IVANOVA, D. PANEVA, I. MITOV, C. MINCHEV Iron Oxide Nanoparticles Supported on Mesoporous MgO and CeO₂: A Comparative Physicochemical and Catalytic Study *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *110*, 339–346

J. ROGGENBUCK, T. WAITZ, M. TIEMANN Synthesis of Mesoporous Metal Oxides by Structure Replication: Strategies of Impregnating Porous Matrices with Metal Salts *Microporous Mesoporous Mater.* 2008, *in press*

TAGUNGSBERICHTE

T. WAGNER, J. ROGGENBUCK, C.-D. KOHL, M. FRÖBA, M. TIEMANN Gas-Sensing Properties of Ordered Mesoporous Co₃O₄ Synthesized by Replication of SBA-15 Silica *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *165*, 347 – 350

J. ROGGENBUCK, M. TIEMANN Mesoporous Ceria by Structure Replication from various Porous Matrices NANOPOROUS MATERIALS-V 2008, in press

BERICHTE UND KURZFASSUNGEN

J. ROGGENBUCK, T: WAITZ, T. WAGNER, A. LOTZ, M. FRÖBA, M. TIEMANN Ce LIII-XANES Investigation of Nanoporous CeO₂ *HASYLAB-Jahresbericht 2006*, HASYLAB/DESY, Hamburg **2007**, 461 – 462

M. TIEMANN, J. ROGGENBUCK, T. WAGNER, T. WAITZ Geordnete poröse Metalloxide durch Replikation rigider Strukturmatrizes *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2079

J. ROGGENBUCK, M. TIEMANN Mesoporous Magnesium Oxide by Carbon Exotemplating *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1757

VORTRÄGE

J. ROGGENBUCK, H. SCHÄFER, M. TIEMANN Mesoporous CeO₂: Synthesis by Structure Replication and Characterisation 19. Deutsche Zeolith Tagung, Leipzig (Deutschland), 7. – 9. März 2007

POSTERPRÄSENTATIONEN

J. ROGGENBUCK, M. TIEMANN

New Mesoporous Metal Oxides by Carbon Exotemplating 16. Deutsche Zeolith Tagung, Dresden (Deutschland), 3. – 5. März 2004

J. ROGGENBUCK, M. TIEMANN

New Mesoporous Metal Oxides by Carbon Exotemplating 4th International Mesostructured Materials Symposium, Kapstadt (Südafrika), 1. – 4. Mai 2004

J. ROGGENBUCK, M. TIEMANN Mesoporous Magnesium Oxide by Carbon Exotemplating Mesoporous Crystals and Related nano-structured Materials Symposium, Stockholm (Schweden), 1. – 5. Juni 2004

J. ROGGENBUCK, M. TIEMANN Mesoporous Magnesium Oxide by Carbon Exotemplating 12. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Marburg (Deutschland), 13. – 15. September 2004

J. ROGGENBUCK, M. TIEMANN

Ordered Mesoporous Metal Oxides by Exotemplating Using CMK-3 Carbon 17. Deutsche Zeolith Tagung, Gießen (Deutschland), 2. – 4. März 2005

J. ROGGENBUCK, T. WAITZ, T. WAGNER, M. TIEMANN Nanoporöse "Gussformen": Schablonen für neue Materialien *Science Day Universität Gießen*, Gießen (Deutschland), 3. Februar 2006

J. ROGGENBUCK, T. WAITZ, M. TIEMANN Synthesis Details of Ordered Mesoporous Metal Oxides by the Nanocasting Strategy 18. Deutsche Zeolith Tagung, Hannover (Deutschland), 1. – 3. März 2006 J. ROGGENBUCK, T. WAITZ, T. WAGNER, M. TIEMANN

Ordered Mesoporous Metal Oxides by the Nanocasting Strategy

2. Materialforschungstag Mittelhessen, Rauischholzhausen (Deutschland), 30. Juni 2006

WORKSHOPS

Mesoporous Crystals and Related nano-structured Materials Workshop by / for / of young scientists, Stockholm (Schweden), 3. – 5. Juni 2004

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bedanken bei:

- Dr. Michael Tiemann für die Möglichkeit, dieses Thema mit allen nur denkbaren Freiheiten bearbeiten zu dürfen sowie für die immerwährende Hilfe in allen Belangen
- Prof. Dr. Michael Fröba für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis und die vielfältige Unterstützung dieser Arbeit
- allen jetzigen und ehemaligen Arbeitskreismitgliedern in Gießen: Peter Betz, Dr. Felix Brieler, Dr. Maximilian Cornelius, Carina Gath, Petra Grundmann, Stefanie Haffer, Dr. Wolfgang Herrendorf, Dr. Frank Hoffmann, Dr. Holger Huwe, Dana Jäger, Michaela Jakubowski, Günter Koch, Sven Kroker, Andreas Lotz, Jürgen Morell, Dr. Vivian Rebbin, Hanno Schäfer, Dr. Michael Serafin, Tamara Stumpf, Katharina Sukkau, Thorsten Wagner, Thomas Waitz, Christoph Weidmann, Stephanie Wenzel, Hubert Wörner, Marie-Luise Wolff
- Prof. Dr. Christo Minchev und Dr. Tanja Tsoncheva (Bulgarian Academy of Sciences) für die Zusammenarbeit im Bereich der Katalyse
- Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl und seinen Mitarbeitern (Institut f
 ür Angewandte Physik, Justus-Liebig-Universit
 ät Gie
 ßen) f
 ür die Zusammenarbeit im Bereich der Gassensorik
- Dr. Jan Hanss (Universität Augsburg) für die Thermoanaylsen
- den Studenten David Bassan, Matthias Böhm, Nico Erdmann, Christian Kanzler, Faiza Khalil, Alexandra Laping, Kristin Tropp und Daniela Zell für ihre tatkräftige Unterstützung im Labor.

Mein besonderer Dank gilt:

- Günter Koch für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen
- Thomas Waitz f
 ür die gemeinsame Zeit im Schreibzimmer und Labor, f
 ür seine immer treffenden Situationsbeschreibungen ("Olai, voll der Abnerv!") sowie f
 ür jede Menge Spa
 ß
- Thorsten Wagner für zahlreiche Diskussionen und Anregungen aus dem Bereich der Physik
- dem gesamten Badminton-Team für die (feucht-) fröhlichen Abende immer mittwochs ab 18.30 Uhr
- Sandra Maracke und Uta Sazama f
 ür die nette Aufnahme in Hamburg und f
 ür die Unterst
 ützung beim Zurechtfinden im Gro
 ßstadtdschungel ("Heute gehen wir nicht in die Mensa, sondern Sturmflut gucken.")
- meinen Eltern und Großeltern für die Unterstützung über all die Jahre, ohne die ich niemals bis an diese Stelle gekommen wäre.
- Steffi für Motivation und moralische Unterstützung während des Zusammenschreibens dieser Arbeit, für das Korrekturlesen und vieles mehr...

JAN ROGGENBUCK LEMBEKSTRASSE 3A • 22529 HAMBURG • TELEFON 040-72963615

CURRICULUM VITAE

Persönlig	CHE INFORMATIONEN	N
	Geburtsdatum:	17.12.1977
	Geburtsort:	Lich
	Familienstand:	ledig
	Nationalität:	deutsch
SCHULBILI	DUNG	
	1984 – 1988	Grundschule Käthe-Kollwitz-Schule, Gießen
	1988 – 1990	Förderstufe der Friedrich-Ebert-Schule, Gießen
	1990 – 1994	Gymnasialzweig der Friedrich-Ebert-Schule, Gießen
	1994 – 1997	gymnasiale Oberstufe der Liebig-Schule, Gießen
SCHULABS	CHLUSS	
	1997	Allgemeine Hochschulreife
Ersatzdii	ENST	
	08/1997 - 09/1998	Zivildienst an der Justus-Liebig-Universität, Gießen
STUDIUM		
	10/1998 - 05/2003	Studium der Chemie an der Justus-Liebig-Universität, Gießen
	05/2003	Diplom-Prüfung
	07/2003 - 04/2004	Diplomarbeit im Arbeitskreis Fröba, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Gießen: "Synthese und Charakterisierung geordneter mesoporöser Metalloxide durch Verwendung mesoporöser Kohlenstoffe als Exotemplate"
	05/2004 - 03/2008	Promotion im Arbeitskreis Fröba, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Gießen: "Geordnet nanoporöse Metalloxide: Synthese durch Struktur- abformung, Charakterisierung und Anwendung"
Beruflici	he Tätigkeiten	
	04/2002 - 04/2004	student. Hilfskraft an der Justus-Liebig-Universität, Gießen
	05/2004 - 03/2006	wiss. Hilfskraft an der Justus-Liebig-Universität, Gießen
	04/2006 - 03/2008	wiss. Mitarbeiter an der Justus-Liebig-Universität, Gießen