

Entwicklung von Absorberwerkstoffen für die Lösungsmittelabsorption aus der Gasphase

Dissertation

vorgelegt durch

Dipl.-Chem. Uwe Dreier

August 2006

Erster Gutachter: Prof. Dr. H. Schmidt
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. R.-H. Hempelmann

Tag des Kolloquiums: 17. August 2007

meiner Familie

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Helmut Schmidt für die interessante Themenstellung, für die hilfreichen Anregungen und für die Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Dr. Volker Gerhard danke ich für seine stete Diskussionsbereitschaft als auch für seine nützlichen praktischen Ratschläge.

Den Angestellten des Instituts für Neue Materialien danke ich für die kollegiale Unterstützung sowie für das angenehme Betriebsklima während der Durchführung dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Im letzten Jahrzehnt war zu beobachten, dass das Umweltbewusstsein deutlich zugenommen hat. Dadurch gewinnt auch die Reinigung von mit organischen Lösemitteln kontaminierter Abluft immer mehr an Bedeutung. Ziel dieser Arbeit war es, Alternativmaterialien über die Sol-Gel-Technologie zu entwickeln, die in der Lage sind, durch große spezifische Oberflächen und hohen Porenvolumina organische Lösemittel aus der Abluft aufzunehmen und bei der Regeneration wieder abzugeben. Neben der Vorstellung der in der Industrie genutzten Adsorptionsmaterialien und ihrer Eigenschaften werden die Technologien und die theoretischen Hintergründe skizziert. Danach erfolgt die Darstellung der im Laufe dieser Arbeit entwickelten Materialien, der Meßmethoden und Charakterisierungen sowie der Ergebnisse. Neben den Materialien, die in Form von Granulaten synthetisiert vorlagen, wurden auch Beschichtungssysteme entwickelt, die ebenfalls in der Lage waren, Lösemittel aus der Abluft zu absorbieren. Abschließend folgen eine Zusammenfassung der Resultate und eine vergleichende Wertung zu industriellen Adsorptionsmitteln sowie ein Ausblick über mögliche Folgeschritte.

Abstract

During the last decade the environmental consciousness became more and more important. In the same way cleaning of wasted air containing organic solvents gained in importance. It was goal of this study to develop materials by sol-gel-technology which are able to adsorb organic solvents from contaminated air and to release them during regeneration. After a short presentation of adsorbing materials and their main characteristics used today in industry follows a briefing of adsorbing technology and a theoretical background. After that the materials developed during that study and methods of characterization are introduced as well as the results. Against the materials synthesized as granulates coating materials are generated to absorb organic solvents from gas phase. Their characteristics and results are shown as well. Concluding a summary of all results and a comparing valuation to common absorbing materials follows just as a perspective of possible steps in future.

1. Einleitung	9
2. Kenntnisstand	9
2.1. Adsorption	9
2.1.1. Grundlagen der Gasadsorption.....	10
2.1.2. Adsorptionsgleichgewicht.....	11
2.1.3. Adsorptionsisothermen	11
2.1.4 Stickstoffisotherme.....	16
2.2 Die BET-Theorie	17
2.3. Absorption	19
2.4. Adsorbentien	22
2.4.1. Aktivkohle.....	23
2.4.2. Aluminiumoxid.....	27
2.4.3. Kieselgel	28
2.4.4. Zeolithe	30
2.5. Anwendungsverfahren	32
2.5.1 Festbettverfahren.....	32
2.5.2 Bewegtbettverfahren.....	34
2.5.3 Rotoradsorber	35
2.6. Der Sol-Gel-Prozeß.....	36
2.7. Anorganisch-organische Komposite in der Adsorptionstechnik.....	38
3. Zielsetzung.....	39
4. Experimenteller Teil	40
4.1. Synthesen	40
4.1.1. Synthesen der Feststoffe.....	40
4.1.1.1. Synthese der Feststoffe mittels Sol-Gel-Technik.....	40
4.1.1.2. Synthese unter Verwendung von Tensiden als Templates	40
4.1.2. Synthese der Beschichtungen	40
4.2. Auftragung der Schichten.....	41
4.3. Charakterisierung	41
4.3.1. Charakterisierung der Feststoffe.....	41
4.3.1.1. BET-Messung.....	41
4.3.1.2. DTA/TG-Messung.....	41
4.3.1.3. Festkörper-NMR-Spektroskopie	42
4.3.1.4. Rasterelektronenmikroskopie	42
4.3.2. Charakterisierung der Beschichtungen	42
4.3.2.1. Bestimmung der Schichtdicke	42

4.3.2.2. IR-Transmissionsspektroskopie.....	43
4.3.2.3. Bestimmung der Ritzhärte.....	43
4.3.2.4. Bestimmung der Haftung durch Gitterschnitt.....	43
4.3.2.5. Bestimmung der spezifischen Oberfläche.....	44
4.4. Bestimmung der Aufnahmekapazitäten.....	45
4.4.1. Messung der Aufnahmekapazitäten der Feststoffe.....	45
4.4.2. Messung der Aufnahmekapazitäten der Schichtsysteme.....	48
4.4.3. Messung der Kapazität der Granulate.....	49
4.4.4. Desorption der Feststoffe.....	49
4.4.5. Zyklische Absorptionsversuche an Schichtsystemen.....	49
5. Ergebnisse und Diskussion.....	50
5.1. Feststoffe.....	50
5.1.1. Feststoff 82 MTES (TMOS/MTES 80:20).....	50
5.1.2. Feststoff 64 MTES (TMOS/MTES 60:40).....	57
5.1.3. Feststoff 91 MTES (TMOS/MTES 90:10).....	63
5.1.4. Feststoff 82 ME2 (TMOS/Me ₂ Si(OEt) ₂ 80:20).....	68
5.1.5. Feststoff 82 Ethyl (TMOS/EthylSi(OEt) ₃ 80:20).....	77
5.1.6. Feststoff 82 MPTS (TMOS/MPTS 80:20).....	82
5.1.7. Feststoff 91 MPTS (TMOS/MPTS 90:10).....	87
5.1.8. Feststoff 82 TEMPTS (TEOS/MPTS 80:20).....	92
5.1.9. Feststoff 82 Vin (TMOS/VinylSi(OEt) ₃ 80:20).....	98
5.1.10. Synthese von porösen Materialien durch Verwendung von Templates.....	103
5.1.10.1. Grundlagen der Template-Forschung.....	103
5.1.10.2. Verschiedene Synthesemöglichkeiten für die Herstellung mesoporöser Feststoffe unter Verwendung von Templates.....	105
5.1.10.2.1. Synthese unter Verwendung von Tensiden.....	105
5.1.10.2.2. Tensidfreie Synthese.....	105
5.1.11. Feststoff Template.....	106
5.1.12. Aktivkohle.....	114
5.1.13. Desorptionsversuche.....	117
5.1.14. Zusammenfassende Diskussion der Feststoffe.....	119
5.2. Ergebnisse der Beschichtungen.....	123
5.2.1. Beschichtungssystem PH.....	123
5.2.2. Beschichtungssystem Vinmet.....	128
5.2.3. Beschichtungssystem MTES.....	131
5.2.4. Beschichtungssystem MTMe ₂	135

5.2.5. Beschichtungssystem Prop.....	138
5.2.6. Beschichtungssystem PP.....	142
5.2.7. Beschichtungssystem PMV_3	145
5.2.8. Beschichtungssystem AMEO	149
5.2.9. Beschichtungssystem FS40.....	152
5.2.10. Beschichtungssystem FS80.....	155
5.2.11. Zusammenfassende Diskussion der Beschichtungen.....	158
6. Zusammenfassung und Ausblick	161
7. Literaturverzeichnis	163

1. Einleitung

Die steigende Umweltbelastung mit Schadstoffen aller Art und die immer deutlicher werdenden Folgen für die Umwelt veranlassen den Gesetzgeber zu immer strengeren Regelungen bezüglich der Emissionsgrenzwerte. Nach dem Straßenverkehr stellt die Lösemittelverarbeitung die bedeutendste Emissionsquelle der flüchtigen organischen Verbindungen in Deutschland dar. Diese beiden Quellgruppen entlassen knapp 90 % der gesamten VOC-Emissionen (VOC=volatile organic compound) [1]. Abgase aus Industrie und Gewerbe müssen immer einer Reinigung unterzogen werden. Für diese Reinigung werden hauptsächlich adsorptive Materialien verwendet, in erster Linie Aktivkohle. Die bislang verwendeten Adsorbentien werden dabei jedoch in ihrer Anwendung durch ihre Eigenschaften klar eingegrenzt. Auch lässt der wirtschaftliche Aspekt der Regenerierbarkeit gerade bei der Verwendung von Aktivkohle noch viele Fragen offen.

Ziel dieser Arbeit ist es, aufbauend auf der vorangegangenen Diplomarbeit, anorganisch-organische Kompositmaterialien herzustellen, die in der Lage sind, organische Lösungsmittel aus der Gasphase zu ad- bzw. absorbieren und sie nach der Desorption wieder der Rückgewinnung zuzuführen. Für diese Aufgabe wurden die Komposite als Bulkmaterialien, die eine hohe spezifische Oberfläche und ein großes Porenvolumen aufweisen und zur Füllung von Absorbersäulen verwendet werden, als auch als Schichtsysteme entwickelt. Diese Werkstoffe sollten mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses synthetisiert werden, der die Herstellung anorganischer Werkstoffe durch den Aufbau eines anorganisch Grundgerüsts bei relativ niedrigen Temperaturen ermöglicht.

2. Kenntnisstand

2.1. Adsorption

Poröse Materialien gewinnen als Adsorbentien und Katalysatoren sowohl für wissenschaftliche Untersuchungen als auch für technische Anwendungen zunehmend an Bedeutung. Durch gezielte Synthesen können Adsorbentien mit definierter Hohlraumstruktur hergestellt werden. Zusätzlich können durch chemische Reaktionen funktionelle Gruppen an der Oberfläche fixiert werden. Auf diese Weise ist es möglich, selektive Adsorbentien herzustellen. Die große innere Oberfläche bedingt die

hervorragenden Adsorptionseigenschaften von porösen Adsorbentien gegenüber Gasen, Dämpfen und gelösten Stoffen. Sie wird bestimmt von der Anzahl und Größe vorhandener Poren. Man unterscheidet zwischen Mikroporen (< 2 nm), Mesoporen (2-50 nm) und Makroporen (> 50 nm). An den Porenwandflächen finden die Ad- und Desorptionsvorgänge statt. Im Allgemeinen variieren die Oberflächengrößen zwischen 200 und 1500 m²/g. Die Fähigkeit, Stoffe an der Oberfläche zu adsorbieren, ist somit Grundlage für die Anwendung der porösen Adsorbentien auf zahlreichen Gebieten, beispielsweise als Gerüstsubstanz zur Trennung von Stoffgemischen in analytischen, präparativen und technischen Maßstab, als Katalysatoren oder Träger von Katalysatoren bei chemischen Reaktionen, oder für Anwendungen im medizinischen Bereich [2].

2.1.1. Grundlagen der Gasadsorption

Unter Sorption versteht man die Anreicherung eines Stoffes an der Grenzfläche einer benachbarten Phase. Bei der Adsorption findet diese Anreicherung ausschließlich an der Oberfläche des Adsorptionsmittels statt. Bekannte Adsorptionsmittel, auch Adsorbens genannt, sind z. B. Aktivkohle oder Kieselgele. An Festkörper zu adsorbierende Stoffe können flüssig oder gasförmig sein und heißen im noch nicht adsorbierten Zustand Adsorptiv, während sie im adsorbierten Zustand als Adsorpt bezeichnet werden. Das Gesamtsystem, Adsorbens und Adsorpt, heißt Adsorbat. Unter Desorption versteht man die Umkehrung von Adsorptionsvorgängen.

Die Bindung des Adsorpts an das Adsorptionsmittels kann unterschiedlicher Natur sein. Beruht die Bindung ausschließlich auf zwischenmolekularen Wechselwirkungen, insbesondere den Van-der-Waals-Kräften, so spricht man von Physisorption. Im Gegensatz zu Chemisorption bleibt die adsorbierte Verbindung dabei chemisch unverändert und es können sich mehrere Adsorptionsschichten ausbilden. Bei der Chemisorption geht das Adsorptiv eine chemische Bindung mit dem Adsorbens ein, wobei eine Monoschicht entsteht. Die Chemisorption ist somit spezifischer als die physikalische Adsorption. Die Physisorption ist im Gegensatz zur Chemisorption reversibel. Adsorptionsvorgänge sind stark temperaturabhängig. Zur Beurteilung von der Aufnahmefähigkeit eines Adsorbens für ein bestimmtes Adsorptiv werden Adsorptionsisothermen aufgenommen.

2.1.2. Adsorptionsgleichgewicht

Die Beladung des Adsorbens ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Zum ersten von der inneren Oberfläche des Adsorbens. Je größer die gewichtsspezifische Oberfläche des adsorbierenden Materials ist, desto größer ist die Menge, die das Material adsorbieren kann. Ein weiteres entscheidendes Merkmal ist die kapillare Struktur des Adsorbens. Handelt es sich um einen Stoff, der viele kleine Poren im Mikrobereich (bis 2 nm) aufweist, werden Stoffe besser von diesem Material aufgenommen. Eine vermehrte Aufnahme des Adsorptivs wird auch von dessen benetzenden Eigenschaften sowie der des Adsorbens beeinflusst, d.h., je besser der Kontakt zwischen den reagierenden Materialien stattfindet, desto besser werden die Stoffe aufgenommen. Die Molekülgröße und der Siedepunkt des Adsorptivs bestimmen ebenfalls die aufnehmbare Menge. Große Moleküle lagern sich leichter an den Porenwandflächen an, da sie nicht so beweglich sind wie kleine Teilchen. Zudem können sterische Gründe eine Adsorption begünstigen. Ferner sind höher siedende Stoffe bei der Aufnahme begünstigt gegenüber leicht flüchtigen Substanzen, die bei höheren Temperaturen schneller wieder desorbiert werden. Die Temperatur selbst spielt deshalb ebenfalls eine große Rolle. Bei hohen Temperaturen sind dementsprechend die aufgenommenen Mengen bedeutend kleiner, da das Gleichgewicht sich dadurch in Richtung Desorption verschiebt. Ähnlich wirkt sich der Druck aus, bei dem der Adsorptionsvorgang stattfindet. Ein erhöhter Druck begünstigt dabei eine Aufnahme, da bei niederen Drücken der Siedepunkt verringert wird. Letztendlich wirkt sich die Konzentration des Adsorptivs auf die Aufnahme aus. Je höher die Konzentration, um so höher ist auch die adsorbierte Menge.

Bei der Aufnahme des Adsorptivs durch das Adsorbens stellt sich ein Gleichgewichtszustand (Adsorptionsgleichgewicht) ein. Bis zum Erreichen dieses Gleichgewichts schreitet die Beladung voran. Dann ist das Adsorbens an Adsorptiv gesättigt. Das Adsorptionsgleichgewicht wird gekennzeichnet durch die Adsorptivkonzentration in der Gasphase und die dazugehörige Adsorptbeladung in der Festphase. Bei Änderung der oben genannten Faktoren wird das Gleichgewicht im Allgemeinen reversibel verschoben.

2.1.3. Adsorptionsisothermen

So wie bei jedem anderen Vorgang stellt sich auch bei der Adsorption nach einer bestimmten Zeit ein Gleichgewichtszustand ein, der durch die Temperatur, den Druck, die Konzentration und durch die adsorbierte Menge charakterisiert wird. Die Abhängigkeit der

adsorbierten Menge vom Partialdruck der der Adsorption unterliegenden Komponente in der Gasphase oder von ihrer Konzentration in der flüssigen Phase bei konstanter Temperatur wird Adsorptionsisotherme genannt.

Die Abhängigkeit der adsorbierten Menge n_a vom Gasdruck p wird dabei oft durch die empirische Beziehung $n_a = kp^n$ ausgedrückt, in der k und n individuelle Konstanten für das gegebene Gas und das gegebene Adsorbens sind, wobei n Werte zwischen 0 und 1 annimmt. Diese Beziehung wird als Freundlichsche Adsorptionsisotherme bezeichnet. Sie beschreibt in befriedigender Weise den Anfangsverlauf der Adsorptionsisotherme und lässt sich graphisch durch eine Gerade in logarithmischen Koordinaten ausdrücken [3].

Langmuir leitete für die Adsorptionsisotherme eine theoretische Beziehung unter der Voraussetzung ab, dass das adsorbierte Gas auf der Oberfläche der festen Phase lediglich eine monomolekulare Schicht bildet und teilt die gesamte Oberfläche des Adsorbens in Elementarflächen auf, von denen jede einzelne nur ein einziges Gasmolekül binden kann. Diese Flächen sind dabei energetisch absolut gleichwertig. Ebenso finden zwischen den adsorbierten Gasmolekülen keine Wechselwirkungen statt. Diese Elementarflächen werden bei Vergrößerung des Gasdrucks in zunehmendem Maße besetzt, bis eine Sättigung der Oberfläche erreicht wird und eine weitere Druckerhöhung keine Auswirkungen mehr auf die Zahl der adsorbierten Moleküle hat, da die Elementarflächen voll besetzt sind. Langmuir schrieb den Flächen eine bestimmte Adsorptionskraft zu, die die auftreffenden Moleküle eine Zeitlang festhalten. Bei konstanter Temperatur und gegebenem Druck stellt sich dann ein Gleichgewicht ein, in dem die Zahl der in der Zeiteinheit adsorbierten Moleküle genau so groß ist wie die Zahl der in der gleichen Zeit desorbierten Moleküle [11]. Die bei diesem Gleichgewicht besetzte Fläche wird Bedeckungsgrad genannt und mit θ bezeichnet. Die freie Fläche beträgt somit $1-\theta$. Die Zahl N_a der in der Zeiteinheit durch die Adsorption festgehaltenen Moleküle ist dabei proportional dem Gasdruck p und der freien Oberfläche und wird durch folgende Beziehung (1) ausgedrückt:

$$N_a = kp(1-\theta) \quad (1)$$

Die Zahl N_d der in der Zeiteinheit aus dem adsorbierten Zustand losgelösten Moleküle ist der Zahl der adsorbierten Moleküle und dem besetzten Teil der Oberfläche proportional (2):

$$N_d = k'\theta \quad (2)$$

Da N_a und N_d im Gleichgewicht stehen folgt $\theta = kp/(kp + k')$, und da die Stoffmenge n_a des adsorbierten Gases dem bedeckten Teil der Oberfläche proportional ist, gilt gleichzeitig (3):

$$n_a = \frac{k_1 p}{1 + k_2 p} \quad (3)$$

Hierbei sind k_1 und k_2 aus den Konstanten k und k' abgeleitete neue Konstanten. Diese Beziehung stellt die Gleichung einer durch den Koordinatenursprung gehenden Hyperbel dar, deren Ast zur Druckachse parallel ist und beschreibt die Adsorptionsisotherme nach Langmuir [3].

Ist das Adsorbens ein poröses Material und enthält Poren, deren Radius zwischen 2 und 30 nm liegt, so können sich die an gegenüberliegenden Wänden adsorbierten Gasschichten an den engsten Stellen der Poren vereinigen und einen Meniskus bilden. Benetzt das Sorbat im flüssigen Zustand die Oberfläche, so ist der so entstandene Meniskus konkav, und das Gas kondensiert in den Hohlräumen der Poren schon bei Drücken, die niedriger sind als sein Sättigungsdampfdruck über einer ebenen Oberfläche. Diese Erscheinung wird Kapillarkondensation genannt. Der relative Druck, bei dem die Kondensation in den Poren stattfindet, hängt vom Krümmungsradius r des Meniskus ab und gehorcht bei vollständiger Benetzung der Oberfläche der Kelvinschen Gleichung (4):

$$\ln \frac{p}{p^0} = -\frac{2V_m \gamma}{rRT} \quad (4)$$

Dabei ist V_m das molare Volumen des Kondensats, γ die Oberflächenspannung, p^0 der Dampfdruck über der ebenen und p der Dampfdruck über der gekrümmten Oberfläche.

Infolge der Kapillarkondensation weicht der Verlauf der Adsorptionsisotherme für poröse Sorbentien von dem für glatte, porenfreie Oberflächen ab. In folgendem Bild [1] sind diese Isothermen zum Vergleich in den Koordinaten p/p^0 zu VV_m^{-1} dargestellt [3].

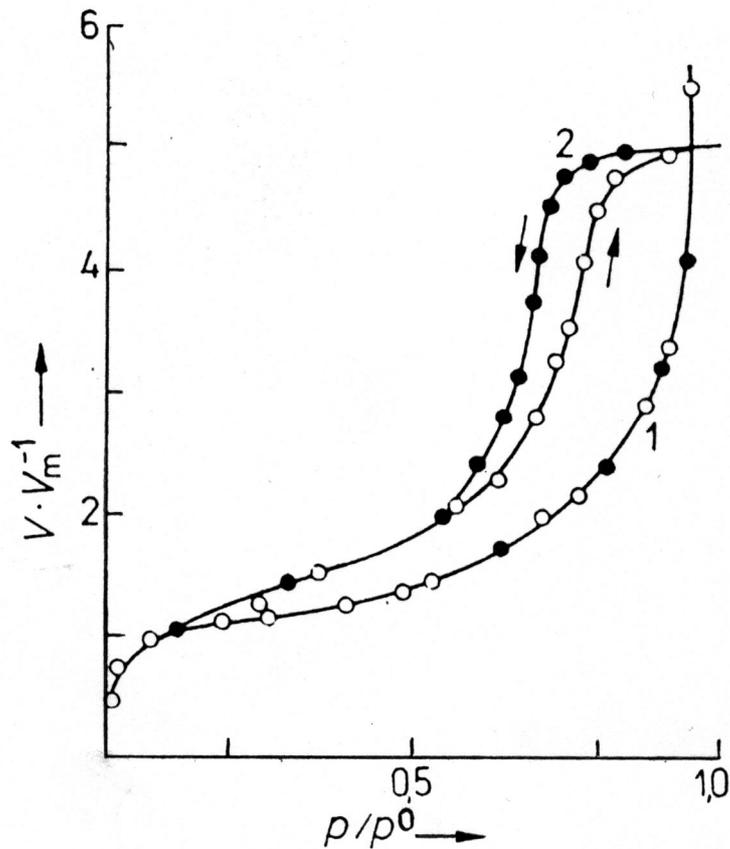


Bild 1: Adsorptionsisothermen für einen porenfreien (1) und einen porösen Feststoff (2)

Beide Isothermen haben anfangs bei niedrigen relativen Drücken einen gemeinsamen Verlauf. Dann beginnt jedoch der Wert von V/V_m beim porösen Material eher anzusteigen als beim unporösen, was mit der allmählichen Füllung der Poren zusammenhängt. In dem Druckgebiet, in dem die Kapillarkondensation zur Geltung kommt, hat die Isotherme an der porösen Oberfläche gewöhnlich zwei verschiedene Verläufe, je nachdem, ob man die Messung bei steigendem oder abnehmendem Druck durchführt. Im ersten Fall spricht man vom Adsorptionszweig, im zweiten vom Desorptionszweig. Der Desorptionszweig ist meist gegenüber der Lage des Adsorptionszweiges zu niedrigeren relativen Drücken hin verschoben. Diese Erscheinung wird Sorptionshysterese genannt. Ihre Ursache liegt in der Verschiedenheit der Krümmung des Meniskus zu Beginn der Kondensation in den Poren und nach ihrer Füllung. Voraussetzung für das Auftreten einer Hysterese bei der Adsorptionsisotherme ist eine besondere Porengestalt [3].

Bei der Aufnahme von Adsorptionsisothermen wird die Gleichgewichtsbeladung des Adsorbens mit gasförmigem Adsorptiv in Abhängigkeit vom Partialdruck p des Adsorptivs bei konstanter Temperatur ermittelt. Gleichgewichtsbeladung bedeutet, daß die Zahl der

adsorbierten gleich der Zahl der desorbierten Moleküle pro Zeiteinheit ist, womit sich die Adsorbatmasse nicht mehr ändert. Aufgrund ihrer Form unterscheidet man nach Gregg/Sing sechs verschiedene Typen von Adsorptionsisothermen, die im nachfolgenden Bild 2 dargestellt sind [4].

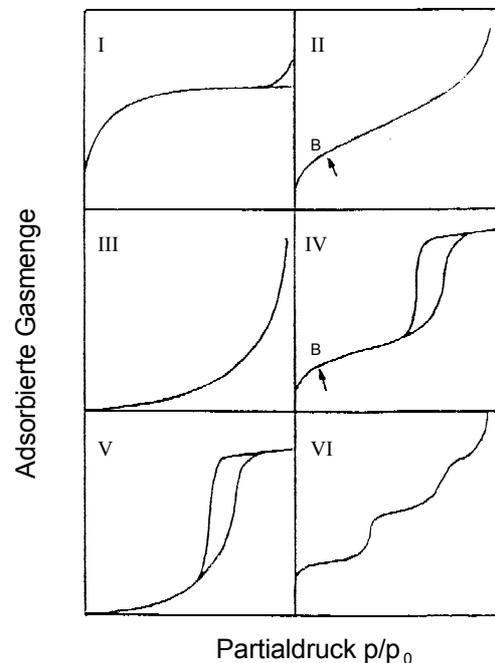


Bild 2: Die verschiedenen Adsorptionsisothermentypen nach Gregg/Sing

Die Isotherme vom Typ I beschreibt den Verlauf der Gasadsorption eines mikroporösen Festkörpers. Bereits bei sehr kleinen Partialdrücken werden große Gasmengen aufgenommen. Bei der Adsorptionsisotherme des Typs II liegt eine Mehrschichtensorption vor, erkennbar an einem weiterem Anstieg gegen der Kurve nach einer Abnahme der Steigung. Der Punkt B zeigt dabei das Erreichen einer Monolage auf dem Substrat an. Die Isotherme des Typs III zeigt die Gasaufnahme eines Materials, das nur sehr schwache Wechselwirkung mit dem aufzunehmenden Stoff zeigt. Erst bei einem hohen Partialdruck steigt die Kurve steil an. Bei Typ IV liegt eine Mehrschichtensorption bei gleichzeitiger Kapillarkondensation vor, wobei bei Punkt B wieder eine Monoschicht erreicht wird. Ähnlich ist der Verlauf bei der Isotherme des Typs V, wobei hier auch wieder schwache Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und adsorbiertes Gas zu erkennen sind. Die Isotherme des Typs VI zeigt den Verlauf einer Gasaufnahme einer energetisch heterogenen Oberfläche, bei der die Steigung der Kurve ansteigt und immer wieder kleiner wird [5].

Es werden sowohl Adsorptions- als auch Desorptionsisothermen aufgenommen, die aufgrund unterschiedlich stark ausgeprägter Hysterese verschiedene Formen aufweisen

können. Die Form der Isotherme hängt jeweils von der Adsorbens-Adsorptiv-Kombination ab. Bei niedrigen Partialdrücken füllen sich zunächst die Mikroporen, danach die Meso- und Makroporen. Je nach Fragestellung werden verschiedene Adsorptive eingesetzt. Stickstoff wird aufgrund seines geringen Moleküldurchmessers von 0,354 nm als Standardadsorptiv zur Bestimmung von spezifischen Oberflächen und Porenvolumina eingesetzt.

2.1.4 Stickstoffisotherme

Eine Isotherme des Typ I, wie sie durch Stickstoffadsorption an mikroporöse Adsorbentien erhalten wird, lässt sich für Relativdrücke bis maximal 0,3 durch den Ansatz von Langmuir beschreiben. Langmuir geht von der Monoschichtbelegung einer homogenen Adsorbensoberfläche mit dem Adsorpt aus, d.h. er setzt die Äquivalenz aller Adsorptionsstellen voraus. Er nimmt weiter an, dass die Adsorptionswahrscheinlichkeit an einer Stelle nicht davon abhängt, ob die Nachbarplätze frei oder besetzt sind und dass es keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorbateilchen gibt und gelangt zu folgendem Ausdruck (Gleichung 5):

$$V = V_{mono} \frac{k(p / p_0)}{1 + k(p / p_0)} \quad (5)$$

Darin entspricht V dem adsorbierten Gasvolumen bei einem bestimmten Relativdruck p/p_0 . Der Relativdruck bildet sich aus dem Quotienten des Partialdruckes p und des Sättigungsdampfdruckes p_0 des Adsorptivs in Luft bei der Adsorptionstemperatur. V_{mono} ist das Gasvolumen, das zur Bedeckung der Adsorbensoberfläche mit einer Monolage Adsorpt benötigt wird. Die Konstante k enthält die Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption und die Desorption der Gasmoleküle. Für große Partialdrücke wird V gleich V_{mono} , womit die Anwendbarkeit der Gleichung erschöpft ist. Aufgrund der Voraussetzungen beschränkt sich die Anwendung der Gleichung auf die Beschreibung der Chemisorption und Gasadsorption an mikroporöse Sorbentien für den Fall, dass aus Platzgründen nur eine Monoschicht möglich ist.

Brunauer, Emmet und Teller erweiterten die Langmuir-Beziehung dahingehend, dass die Anlagerung weiterer Adsorptionsschichten auf die Monoschicht berücksichtigt wird und entwickelten die folgende BET-Gleichung (Gleichung 6) [12]:

$$\frac{1}{V(p_0 / p - 1)} = \frac{1}{V_{mono} * C} + \frac{C - 1}{V_{mono} * C} \frac{p}{p_0} \quad (6)$$

Hierin ist C eine Konstante, die die Adsorptionsgeschwindigkeiten enthält. Zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche eines Adsorbens wird zumeist die Auswertung einer Stickstoffisotherme der BET-Methode herangezogen. Es werden mindestens vier Punkte der Adsorptionsisotherme zwischen Relativdrücken von 0,05 und 0,3 einer Temperatur von 77 K aufgenommen. Bei dieser Temperatur kann man mit guter Näherung davon ausgehen, dass sich die Stoffdaten von dem gasförmigen Adsorptiv und dem Adsorbat kaum unterscheiden, so dass man bei den weiteren Berechnungen die leicht zugänglichen Daten des freien Gases verwenden kann. Brunauer, Emmet und Teller gehen von der schichtweisen Bedeckung der Adsorbensoberfläche aus, wobei die Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption und Desorption der ersten Schicht von denen der übrigen Schichten abweichen. Die Konstante C enthält diese Geschwindigkeitskonstanten und gibt einen Hinweis auf die Form der Isotherme. Mit steigenden C-Werten weisen die Isothermen höhere Beladungen bereits bei niedrigen Partialdrücken auf. Bei hohen C-Werten ergibt sich eine Typ-I-Isotherme, womit der C-Wert einen Hinweis auf Mikroporen gibt.

2.2 Die BET-Theorie

Zur Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften von Adsorptionsmaterialien benötigt man vornehmlich die Porenstruktur und die BET-Oberfläche. Im allgemeinen wird die Oberfläche über die Adsorption von Gasen untersucht. Häufigste Anwendung findet hier die isotherme Gasadsorption von Stickstoff. Dabei wird eine Pulver- oder Festkörperprobe durch Eintauchen in ein Bad aus flüssigem Stickstoff auf konstante Temperatur gebracht. Bei der Aufnahme von gasförmigen Stickstoff auf die Probe wird eine bestimmte Gasmenge an der Porenoberfläche adsorbiert. Bei diesen Vorgängen handelt es sich um reversible Prozesse an der Oberfläche. Die Bindungsenergien die hier auftreten sind sehr gering, bei den auftretenden Wechselwirkungen handelt es sich um van-der-Waals'sche Kräfte. Die Erfassung der adsorbierten Gasmenge als Funktion des Drucks bei konstanter Temperatur liefert eine für das Material typische Adsorptions-Isotherme. Wird der Druck schrittweise zurückgenommen erhält man eine Desorptionsisotherme, die oft im Vergleich zur Adsorption eine gewisse Hysterese zeigt.

Die aussagekräftigste Größe zur Charakterisierung eines Adsorbens ist die spezifische Oberfläche. Sie wird berechnet nach der Theorie von Brunauer, Emmet und Teller. Sie entwickelten eine Gleichung, die die Gasmenge, die nötig ist um die Probe mit einer monomolekularen Schicht zu belegen, mit der adsorbierten Gasmenge bei einem bestimmten Partialdruck in Beziehung setzt (Gl. 7) [60]:

$$\frac{p / p_0}{V_{ads}(1 - p / p_0)} = \frac{1}{V_M * C} + \frac{C - 1}{C * V_M} * \frac{p}{p_0} \quad (7)$$

V_{ads} =adsorbierte Gasmenge

V_M =Gasmenge der monomolekularen Schicht

p/p_0 =Partialdruck

C = dimensionslose Zahl (Wechselwirkung Gas-Festkörper)

Diese Gleichung kann man in der linearen Form $y = ax + b$ schreiben und erhält

$$\frac{C - 1}{C * V_M} = a$$

als Steigung und

$$\frac{1}{V_M * C} = b$$

als y-Achsenabschnitt.

Misst man nun die adsorbierte Gasmenge als Funktion des Partialdrucks, lässt sich anhand dieser Gleichung über die für eine monomolekulare Schicht benötigte Gasmenge die spezifische Oberfläche berechnen.

Eine weitere wichtige Größe, die mittels Gasadsorption ermittelt werden kann, ist die Porenradienverteilung. Die physikalische Grundlage hierfür ist das Konzept der Kapillarkondensation. Mathematisch wird dies durch die Kelvin-Gleichung beschrieben, die einen Zusammenhang zwischen dem Partialdruck, sowie dem Krümmungsradius bei bekannter Oberflächenspannung des Kondensats herstellt. Ein häufig angewendetes Modell wurde 1951 von Barret, Joiner und Halenda entwickelt. Das Gesamtporenvolumen erhält man durch Umrechnung der adsorbierten Gasmenge im Sättigungsbereich in den Flüssigzustand.

Mit Hilfe von BET-Messungen wurden die Feststoffe, die im Laufe dieser Arbeit synthetisiert wurden, vermessen und die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen sowie der durchschnittliche Porendurchmesser bestimmt und somit Abhängigkeiten von der Zusammensetzung der Feststoffe mit den Oberflächeneigenschaften ermittelt.

2.3. Absorption

Die Absorption ist die Aufnahme eines Gases durch ein Lösungsmittel und wird durch das Gleichgewicht der Löslichkeit des Gases bestimmt und beschreibt die Verteilung des absorbierten Materials zwischen Gas und Lösungsmittel. Dabei spielt im Gegensatz zur Adsorption die Oberfläche des Absorptionmittels keine Rolle. Die Wechselwirkungen des absorbierten Materials mit dem Lösungsmittel sind physikalisch oder chemisch (van der Waals-Kräfte, Dissoziation, Neutralisation oder Oxidation). Bei physikalischer Absorption werden die Gasmoleküle polarisiert, bleiben aber sonst unverändert. Bei chemischer Absorption werden die Moleküle dagegen umgeformt, was eine größere Änderung der Enthalpie bedeutet, wogegen bei physikalischer Absorption die Änderung der Enthalpie im Größenbereich der Enthalpie der Kondensation liegt [6]. Die Grundlage zur Bestimmung der Löslichkeit von Gasen wurde schon 1803 von William Henry entwickelt. Er fand auf empirischer Grundlage eine einfache allgemeingültige Gesetzmäßigkeit, wonach die Menge eines bei gegebener Temperatur im Einheitsvolumen einer Flüssigkeit gelösten Gases dem Gasdruck direkt proportional ist [7]. Die folgende Gleichung 8 beschreibt das Henrysche Gesetz:

$$P_G = k_G X_G \text{ oder } X_G = P_G / k_G \quad (8)$$

P_G ist der Partialdampfdruck des Gases und X_G die Löslichkeit. k_G ist die Henry-Konstante und hängt vom Charakter des Gases ab und hat für verschiedene Gase unterschiedliche Werte [7]. Obwohl das Henrysche Gesetz ein Grenzgesetz für niedrige Drücke und geringe Konzentrationen ist und nur für ideale Lösungen gilt, wird es von inerten Gasen, wie den Edelgasen, bis zu Drücken von 50 bar befolgt [8].

Bei physikalischer Absorption steigt die Konzentration des gelösten Gases im Lösungsmittel proportional mit dem Partialdruck des Gases und folgt dem Henryschen Gesetz. Die Henry-Konstante hat die gleichen Dimensionen wie der Dampfdruck und ist in idealen Lösungen auch numerisch gleich. In realen Lösungen hängt der numerische Wert der Henry-Konstante vom Lösungsmittel ab [6].

Eine weitere Gesetzmäßigkeit, die bei der Absorption von Materialien beachtet werden muss, ist der Nernstsche Verteilungssatz, der die unterschiedliche Verteilung eines Stoffes oder Stoffgemisches zwischen zwei Phasen beschreibt. Wenn ein Stoff B bei konstanter Temperatur und konstantem Druck in zwei Phasen α und β gelöst ist und diese Phasen im Gleichgewicht miteinander stehen und es sich um eine ideal verdünnte Lösung handelt, ist das Verhältnis der beiden Molbrüche des Stoffes B in den beiden Phasen konstant (9):

$$\frac{X_B^\alpha}{X_B^\beta} = k = \text{konstant} \quad (9)$$

Die für dieses Gleichgewicht charakteristische Konstante k , die von den beiden Phasen α und β , von der gelösten Substanz und der Temperatur abhängt, bezeichnet man als den Verteilungskoeffizienten. Dieses 1891 von Nernst aufgestellte Verteilungsgesetz gilt natürlich auch dann, wenn keine Gasphase zugegen ist oder der Dampfdruck der Substanz unmessbar klein ist [9,13].

Ein weiterer wichtiger Punkt ist der Massentransfer während des Absorptionsprozesses. Während des Ungleichgewichts findet man einen Konzentrationsgradienten an der Grenzfläche zwischen unbeladenem und bereits beladenen Absorber sowie einen Massentransfer, der versucht, das System in ein Gleichgewicht zu überführen. Während des Absorptionsprozesses oder der Desorption ist für die absorbierte Komponente nicht möglich, sich spontan über die ganze Phase zu verbreiten. Während der Absorption in der Gasphase wird der Massentransfer durch die nicht absorbierten gasförmigen Komponenten behindert. Während der Desorption wirkt sich das desorbierende Gas oder Dampf störend auf den Massentransfer aus. In der flüssigen Phase stört das Lösungsmittel. Der Massentransfer der absorbierten Komponente in der Nähe der Übergangszone geschieht hauptsächlich durch Diffusion. Im Gleichgewichtszustand ist der Massentransfer über die Übergangszone gleich in beiden Richtungen, d. h. es wird kein Konzentrationsgefälle in Nähe der Phasengrenzfläche gebildet. Der Massentransferkoeffizient beschreibt den Massentransfer quantitativ an der Übergangsstelle der Absorption. Man geht dabei von der Annahmen aus, dass die Gasphase und die flüssige Phase an der Phasengrenzfläche im Gleichgewicht sind. Signifikante Abweichungen vom Gleichgewichtszustand an der Übergangsfläche geschehen nur, wenn der Massentransfer extrem schnell ist. Weiterhin ist der Massentransfer proportional zur Differenz der Konzentrationen in der festen Phase und der Konzentration der Übergangsfläche [6]. Bei der Absorption von Gasen in Flüssigkeiten kann der Bunsensche Absorptionskoeffizient herangezogen werden. Er gibt an, wieviel Gas bei einer Temperatur von 0 °C und einem Druck von 1013 mbar von einem Liter Flüssigkeit aufgenommen werden, wobei bei fallender Temperatur und steigendem Druck die Absorptionsleistung ansteigen [10].

Bei der Reinigung von Gasen sind eine gasförmige und eine flüssige Phase beteiligt, und sie hat daher Ähnlichkeiten mit der Destillation und Rektifikation. Sie erfolgt in Absorptions- oder Waschkolonnen, in der das Rohgas mit der Waschflüssigkeit im Gegenstrom geführt wird. Das beladene Waschmittel wird in einem Desorber bei höheren Temperaturen regeneriert und in die Wäsche zurückgeführt. Ist der Anteil an physikalischer Löslichkeit

hoch genug, lassen sich für den Desorptionsprozess auch oder zusätzlich die Druckerniedrigung und das Strippen mit einem Inertgas oder mit Wasserdampf anwenden. Die desorbierten schädlichen Gase werden innerhalb oder außerhalb des Desorbers in nutzbare oder deponiefähige unschädliche Stoffe übergeführt. Durch Zusammenschaltung von Absorber und Desorber und Hinzufügung weiterer Apparate wird eine regenerative Gaswaschanlage erstellt [14]. Bild 3 zeigt den Aufbau einer Absorptionsanlage zur Gasreinigung [15].

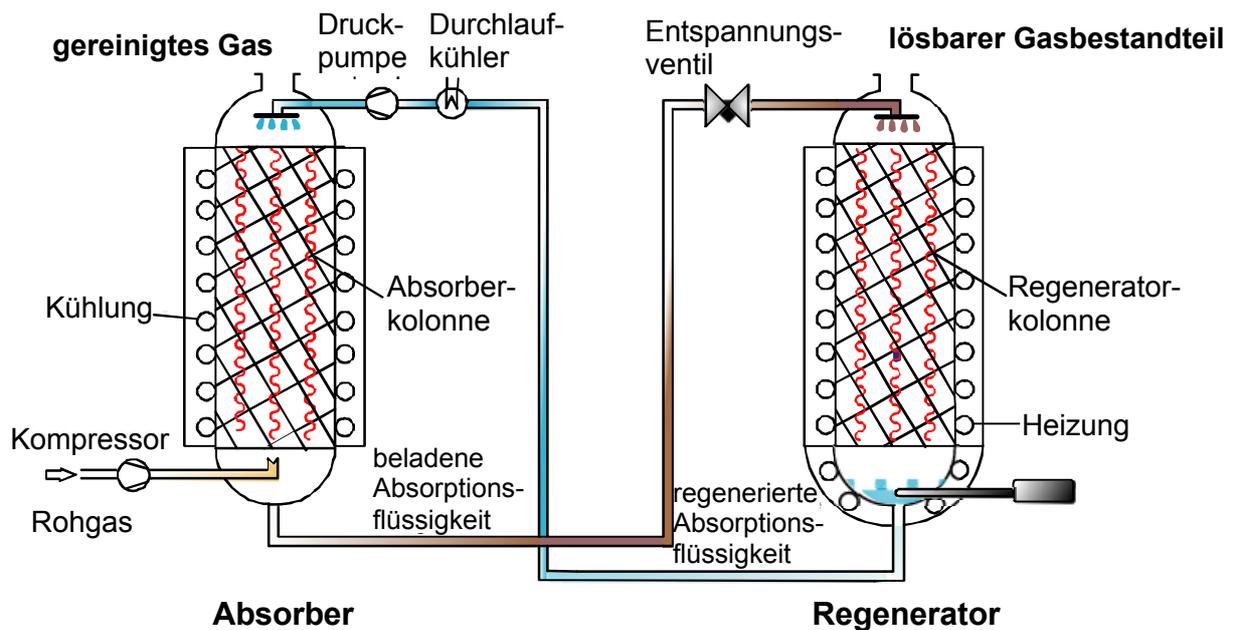


Bild 3: Schematischer Aufbau einer Absorptionsanlage zur Gasreinigung

Man sieht in Bild3, dass das zu reinigende Gas in die Absorberkolonne einströmt und dort die gasförmigen Verunreinigungen durch einen kontinuierlich durchrieselnden Flüssigkeitsstrom absorbiert werden. Die beladene Absorptionsflüssigkeit wird dann in einer separaten Regenerationskolonne thermisch desorbiert und wieder in den Kreislauf rückgeführt. Folgende Tabelle 1 zeigt, beispielhaft, einige Verunreinigungen, die in Gasen auftreten und mit welchem Absorptionsmittel diese entfernt werden können [10].

Tabelle 1: Verunreinigungen in Gasen und deren Absorptionsmittel

Gas	Verunreinigungen	Absorptionsmittel
Wasserstoff	Arsenwasserstoff	Kaliumpermanganatlösung
	Säuredämpfe	Natriumhydroxidlösung
Sauerstoff	Staub	Wasser
Stickstoff	Sauerstoff	Alkal. Pyrogallollösung
	Säuredämpfe	Natriumhydroxidlösung
Kohlenstoffmonoxid	Kohlenstoffdioxid	Natriumhydroxidlösung
Chlor	Chlorwasserstoff	Kaliumpermanganatlösung
Schwefelwasserstoff	Säuredämpfe	Wasser
Schwefeldioxid		Wasser
Kohlenstoffdioxid		Natriumhydrogencarbonat- lösung

2.4. Adsorbentien

Die gebräuchlichsten Adsorbentien in der Industrie sind Aktivkohle, Aluminiumoxid, Kieselgele, Ruße und Zeolithe. Im Folgenden werden diese Adsorptionsmaterialien mit ihren Anwendungsgebieten und wichtigen physikalischen Daten vorgestellt (Tabelle 2) [16].

Tabelle 2: Gebräuchliche Adsorber und ihre wichtigsten physikalischen Daten

Adsorber	Mikroporvolumen [cm ³ /g]	Makroporvolumen [cm ³ /g]	Spez. Oberfläche [m ² /g]	Spez. Wärmekap. [J/kgK]
Engporiges Silicagel	0,35-0,45	<0,10	600-850	0,92
Weitporiges Silicagel	0,30-0,45	0,10-0,25	250-350	0,92
Molekularsieb Zeolithe	0,25-0,30	0,30-0,40	500-1000	0,92
Aktiviertes Aluminium- oxid	0,40	0,10	100-400	0,88
Engporige Aktivkohle	0,25-0,40	0,20-0,40	1000-1800	0,76-0,84
Weitporige Aktivkohle	0,20-0,30	0,30-0,50	1000-1500	0,76-0,84

2.4.1. Aktivkohle

Aktivkohle ist der Oberbegriff einer Gruppe poröser Kohlenstoffe, die entweder durch die Behandlung von kohlenstoffhaltigen Materialien mit Gasen oder durch Verkohlung der Materialien mit gleichzeitiger chemischer Aktivierung hergestellt werden. Allen gemeinsam ist eine poröse Struktur mit kleinen Mengen von chemisch gebundenen Sauerstoff- und Wasserstoffatomen. Die Eigenschaften der Aktivkohlen hängt dabei von den Ausgangsmaterialien ab, die Silizium und Verbindungen von Alkali- und Erdalkalimetallen beinhalten kann. Die große Anzahl sehr feiner Poren verschafft der Aktivkohle eine sehr große innere Oberfläche, die die Grundlage für deren bemerkenswerten Adsorptionseigenschaften darstellt. Wie man aus altertümlichen ägyptischen Papyrusrollen entnehmen konnte, wurde die medizinische Anwendung von Holzkohlen schon 1550 v. Chr. Beschrieben. Im frühen 19. Jahrhundert wurde Knochenkohle zur Entfärbung von

Zuckerlösungen verwendet. Später wurde eine aus Kokosnussschalen hergestellte Holzkohle von der amerikanischen Armee während des 1. Weltkrieges für die Herstellung von Gasmasken verwendet. Heutzutage gibt es über 1500 Anwendungspatente weltweit für die Nutzung von Aktivkohle. Dies verdeutlicht den Nutzen und die Wichtigkeit dieses Materials in der Adsorptionstechnik [17].

Wie oben bereits erwähnt, besteht Aktivkohle nicht nur aus Kohlenstoff, sondern auch aus chemisch gebundenem Sauerstoff und Wasserstoff, die in Form von funktionellen Gruppen wie Carbonyl-, Carboxyl-, Phenol-, Laktone-, Chinon- und Ether-Gruppen an den Oberflächen anhaften. Diese Oberflächenoxide werden manchmal aus den Ausgangsstoffen gebildet oder auch während des Aktivierungsprozesses durch die Behandlung mit Luft oder Wasserdampf erzeugt. Sie geben der Aktivkohle im Allgemeinen einen sauren Charakter, selten einen basischen, so dass sie auch als feste Säure oder Base auftritt.

Ihre mechanischen Eigenschaften müssen so ausgelegt sein, dass sie bei Anwendung in hohen Adsorptionskolonnen als bruchfeste Granulate oder Pellets eingesetzt wird. Ebenso muss sie thermisch und chemisch so resistent sein, dass sie Temperaturschwankungen und aggressiven Einflüssen wie oxidierenden Atmosphären widerstehen kann.

Die Adsorptionseigenschaften der Aktivkohle hängen grundsätzlich von ihrer großen inneren Oberfläche ab, die bei handelsüblichen Produkten zwischen 500 und 1500 m²/g liegen kann. Diese wird durch die Wände der zahlreichen Poren gebildet. Deshalb ist die Zugänglichkeit zu dieser Oberfläche zur Nutzung als Adsorberfläche sehr wichtig. Hierfür sind die Porengröße und die Porengrößenverteilung die wichtigsten Parameter zur Charakterisierung der Aktivkohle.

Zur Herstellung von Aktivkohle eignen sich alle kohlenstoffhaltigen Materialien, wie Holz, Nussschalen und Obstkerne, Braunkohle, Torf, Bitumenkohle und Mineralölprodukte. Diese Materialien unterscheiden sich dabei deutlich in der Art, in der sie aktiviert werden können. Kalzinierter Petroleumkoks oder Hochtemperaturkoks sind schwer zu aktivierende Materialien wogegen Holzkohle leicht zu aktivieren ist. Ebenso ist die Qualität der Aktivkohle und deren Porengrößenverteilung ebenso abhängig von den Ausgangsstoffen.

Zur Aktivierung werden entweder Chemikalien oder Gase verwendet. Die chemische Aktivierung nutzt die dehydratisierende Wirkung von Phosphorsäure oder Zinkchlorid. Die Ausgangsmaterialien sind dabei meist Sägemehl oder Torf. Dieses Verfahren wird bei Temperaturen zwischen 400 und 1000 °C durchgeführt. Nach der Aktivierung werden die Chemikalien durch Extraktion entfernt und die aktivierte, poröse Struktur der Ausgangsmaterialien bleibt zurück [17].

Die Gasaktivierung erfolgt durch die Nutzung sauerstoffhaltiger Gase wie Wasserdampf mit Kombination von Kohlendioxid. Bei Temperaturen von 800 bis 1000 °C zersetzen sich viele kohlenstoffhaltige Ausgangsmaterialien und produzieren dabei sehr viele feine Poren und Risse. Die innere Oberfläche der Aktivkohle bestimmt dabei den Aktivierungsgrad. Die Ausbeute ist demnach abhängig von dem Aktivierungsgrad und bedeutet, dass ein hoher Aktivierungsgrad eine geringe Ausbeute nach sich zieht. Sie liegt in der Regel zwischen 20 und 60 %.

Nach der Aktivierung wird die Aktivkohle mit Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure gewaschen, um Verunreinigungen wie Asche zu entfernen. Die weitere Verwendung der Aktivkohle bestimmt dabei die Art des Waschprozesses. Aktivkohle mit feinen Poren, die durch Dampfaktivierung bei 800 °C hergestellt wurde, kann nochmals durch Luft bei 500 bis 600 °C in Anwesenheit von Alkali aktiviert werden und verleiht der Aktivkohle verbesserte Eigenschaften beim Entfärben. Das wichtigste Resultat der Nachoxidation der Aktivkohle durch nitrose Gase ist die Bildung zusätzlicher Oberflächenoxide. Der gegenteilige Effekt, die Entfernung von chemisch gebundenem Sauerstoff an der Oberfläche wird durch Einsatz von Wasserstoff bei Temperaturen von 200 bis 500 °C erreicht. Der Schwefelgehalt kann durch Einwirkung von Dampf und Wasserstoff reduziert werden.

Um die Aktivkohle selektiver zu gestalten, wird die Aktivkohle mit verschiedenen Chemikalien imprägniert. Zum Schutz gegen giftige Gase wird die Aktivkohle mit Kupfer- und Chromsalzen versetzt. Zinksalze werden zur Entfernung von Ammoniak verwendet. Aktivkohle, die mit Iodzusätzen imprägniert wurde, kann Schwefelwasserstoff aus sauerstoffhaltigen Gasen entfernen und auch Quecksilberdämpfe von Ablüften herausfiltern. Durch die Oberflächenveränderung mit Mangandioxid ist Aktivkohle in der Lage, bei höheren Temperaturen Formaldehyd nicht nur zur Ameisensäure, sondern direkt zu Kohlendioxid zu oxidieren. Mit diesen Methoden ist es möglich, die Aktivkohlenoberfläche selektiver zu gestalten. Jedoch kann sich dabei der Preis bis um das zehnfache erhöhen [17].

Für die Anwendung in Flüssigkeiten und zur Gasreinigung ist es vorteilhaft, wenn die Aktivkohle nicht in Pulverform, sondern als Granulat oder in Form von Körnern vorliegt. In diesem Fall liegt meist das Ausgangsmaterial zur Herstellung schon in solchen Formen vor wie Holzkohle oder Kokosnussschalen. Alternativ dazu können auch Pulverkohlen durch Verwendung von Bindern in die gewünschte Form gebracht werden. Als Binder werden Kohlenteer, Holzteeer oder Mischungen aus Phenolen und Aldehyden verwendet.

Aufgrund der sehr großen Oberfläche und der unspezifischen Adsorption wird Aktivkohle in sehr vielen Bereichen angewendet. In der Medizin werden schädliche Bakterien mittels

Aktivkohle aus dem Verdauungstrakt entfernt. Bei Nieren- und Lebererkrankungen dient Aktivkohle bei der Blutwäsche als Entgiftungsmittel [17].

In privaten Haushalten verwendet man Geruchsentferner auf Aktivkohlebasis in Kühlschränken oder Friteusen. Man findet diese auch in Verpackungen von stark riechenden pharmazeutischen Präparaten. Zigarettenfilter enthalten Aktivkohle, um den Nikotin- und Teergehalt im Rauch zu verringern [17].

Ein anderes Anwendungsgebiet für Aktivkohle ist die Gewinnung von Gold mittels Goldextraktion. Dabei wird eine Goldsuspension mit Cyanid behandelt. Der so gebildete Cyanokomplex wird in einem Aktivkohlebrei adsorbiert und somit abgetrennt. Bei genügender Anreicherung wird der Cyanokomplex mittels leichter Druckverringern desorbiert und weiterverarbeitet [17]. Weitere Einsatzgebiete von Aktivkohlen in der flüssigen Phase sind die Reinigung von Speiseölen, Entfärbung von chemischen Produkten, von Zucker und anderen Naturstoffen, die Behandlung von Getränken wie Wein, Fruchtsäften oder Branntweinen und natürlich die Wasser- und Abwasserbehandlung. In der Gasphase kann Aktivkohle auch eingesetzt werden für die Luftreinigung in Gebäuden, in Gasmaskenfiltern, für die Entfernung von Schwefelverbindungen aus Ab- und Restgasen oder zur Gastrennung, z. B. von Stickstoff und Sauerstoff. Der Anteil der verwendeten Aktivkohle zur Lösemittelrückgewinnung ist jedoch gering. So wurden 1981 in den USA nur 2 % der verbrauchten Aktivkohle zur Lösemittelrückgewinnung genutzt [18].

Engporige Aktivkohle hat ein Mikroporenvolumen von 0,5-0,8 cm³/ml und ein Makroporenvolumen von 0,4-0,8 cm³/ml. Die spezifische Oberfläche variiert zwischen 1000-1800 m²/g. Die spezifische Wärmekapazität beträgt 0,76-0,84 J/kgK. Sie ist von Bedeutung, wenn sich das Bett, in dem das Adsorptionsmaterial eingebracht ist, während des Beladungsvorgangs durch die Adsorptionswärme erhitzt wird oder wenn die Regeneration thermisch erfolgt [16].

Weitporige Aktivkohle weist ein Mikroporenvolumen von 0,44-0,66 cm³/ml und ein Makroporenvolumen von 0,66-1,1 cm³/ml auf. Aufgrund des geringeren Mikroporenvolumen erreicht sie deshalb auch nur spezifische Oberflächen von 1000-1500 m²/g. Die spezifische Wärmekapazität ist gleich der für engporige Aktivkohle. Allgemein ist sie sehr resistent gegen Säuren, Gase oder Hitze [16].

Die adsorbierten Stoffen werden in der Regel so fest an die Aktivkohle gebunden, daß die Regenerationszeit bei 150 °C relativ lang ist im Vergleich zu anderen Adsorbentien. Die übliche Desorption erfolgt daher in der Regel bei 800 °C mit Wasserdampf- und CO₂-haltigen Gasen, wobei adsorbierte organische Stoffe vergast werden und die Aktivkohle ihre ursprüngliche Aktivität zurückerlangt. Dieser Vorgang ist jedoch mit einem

Aktivkohleverlust von 5-10 % verbunden. Die Selektivität der Aktivkohle ist so gering, dass nicht nur die erwünschten Stoffe gebunden werden, sondern auch die neben dem zu absorbierenden Stoff enthaltenen Verbindungen. Ein großer Anteil der Kapazität der Aktivkohle wird im wässrigen Medium allein von Wasser belegt. Das führt zu hohen Betriebskosten und ist ein wesentlicher Nachteil der Aktivkohle.

2.4.2. Aluminiumoxid

Aktiviertes Aluminiumoxid repräsentiert eine andere Gruppe technisch wichtiger Adsorptionsmaterialien. Es wird im Allgemeinen als Trocknungsmittel, Katalysator und als Katalysatorträger verwendet und liegt als $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vor. Es ist ein weißes, in Wasser unlösliches, in starken Säuren und Laugen aber lösliches Pulver. Das gute Absorptionsvermögen von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird durch die vielen im Gitter befindlichen Leerstellen bestimmt. Ebenso besitzen alle unter 1000 °C dehydratisierten Aluminiumoxide kleine Mengen von OH^- Gruppen, deren Menge mit steigender Dehydratisierungstemperatur abnimmt [19].

Als Ausgangsmaterial wird hauptsächlich Aluminiumhydroxid von Bayer zur Herstellung von verschiedenen Produkten des aktiven Aluminiumoxids verwendet. Im Pulverform erhält man es durch direktes Erhitzen des Hydroxids in Öfen oder rotierenden Kalzinationsanlagen bei Temperaturen von 575 bis 1825 K. Die spezifische Oberfläche beträgt danach 200 bis 350 m^2/g , wobei der Gewichtsverlust durch die Erhitzung 3 bis 12 Gew.-% beträgt. Aktiviertes Aluminiumoxid in Pulverform wird verwendet zur Entfärbung von organischen Chemikalien, in der Chromatographie oder in katalytischen Anwendungen in der organischen Chemie.

Granuliertes aktives Aluminiumoxid erhält man durch Verpressen von gemahlenem Aluminiumhydroxid, das danach wieder gebrochen wird und durch Sieben in Fraktionen gleicher Größe getrennt wird. Die Aktivierung erfolgt in einer rotierenden Kalzinationsanlage bei Temperaturen von 675 bis 875 K. Das Granulat ist staubfrei und sehr hart.

Kugelförmiges aktives Aluminiumoxid wird durch schnelle Trocknung von Bayer Aluminiumhydroxid, entweder durch Vakuumtechnik oder durch den Kontakt von sehr heißem Gas (1050 bis 1300 K) für einige Sekunden, erhalten. Dieser Prozess resultiert in der Bildung von fast amorphen $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$. Mit Wasser als Binder werden kugelförmige Agglomerate gebildet. Die Rehydrierung von $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Wasser führt zur Kristallisation von Bayerit und führt zur Härtung der Agglomerate. Die Reaktivierung der harten Kügelchen mit einem Durchmesser von 5 bis 20 mm erfolgt bei 675 bis 775 K. Die spezifische Oberfläche beträgt dann 320 bis 380 m^2/g .

Eine weitere Verwendung von Aluminiumoxid als Adsorptionsmaterial ist die Herstellung von Substraten mit einer porösen α - Al_2O_3 -Schichten. Dazu werden hydrolysierbare Aluminiumverbindungen, wie zum Beispiel Trimethylaluminium, mit β -Diketonen wie Acetylaceton unter Verwendung von Lösemitteln, Alkohole, Ketone oder Ester, und eine stöchiometrische Menge an Wasser für die Hydrolyse. Zur Katalyse können noch Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure zugegeben werden. Mit dem entstandenen Sol werden dann die Substrate beschichtet, bei 100 bis 200 °C getrocknet und dann auf 900 °C erhitzt. Die organischen Komponenten werden thermisch zersetzt. Ab 900 °C beginnt die Kristallisation von α - Al_2O_3 . Bei Temperaturen von 1100 °C ist die stabile α -Phase dann vollständig ausgebildet [56, 57].

Aktives Aluminiumoxid findet Anwendung als Adsorptionsmittel bei der Gas- und Flüssigkeitstrocknung und bei der selektiven Adsorption in der Ölindustrie. Ein weiter aufstrebender Anwendungsbereich von Aluminiumoxid liegt in der Wasseraufbereitung. Verschiedene Verunreinigungen wurden erfolgreich und ökonomisch aus dem Wasser sowohl in Pilotanlagen sowie auch in großen Wasseraufbereitungsanlagen entfernt. Dies beinhaltet die Verringerung der Fluoridkonzentration in Trinkwasser und industriellen Abwässern sowie die Entfärbung und Entfernung von Gerüchen in Abwässern von Färbereien und Papierfabriken [20].

2.4.3. Kieselgel

Silicagel hat die chemische Formel $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und ist eine feste, amorphe Form von wässrigem Siliziumdioxid mit Mikroporosität und einer OH^- -haltigen Oberfläche. Die Struktur ist eine willkürliche Anordnung von verbundenen vollständig polymerisierten Silikat-Partikeln, genannt Micellen, die einen Durchmesser von 2 bis 10 nm und Oberflächen von 300 bis 1000 m^2/g SiO_2 aufweisen. Die Eigenschaften von Silicagel werden von diesen Silikat-Micellen, der Art ihrer Anordnung und der Chemie ihrer Oberflächen, bestimmt. Die Entwicklung von Silicagel und deren Technologie begann 1861 durch Graham. Die Herstellung erfolgt durch Neutralisation von wässrigen alkalihaltigen Silikaten mit Säuren. Eine andere Methode der Herstellung ist die säure- oder basekatalysierte Hydrolyse von Siliziumalkoxiden mit Wasser. Die Neutralisation von Natriumsilikaten startet eine Polymerisation von Siliziumtetraedern, bei der letztendlich kleine kugelförmige Micellen gebildet werden. Die Gelbildung erfolgt durch Wechselwirkung der einzelnen Micellen durch Wasserstoffbrückenbindung und anschließende Kondensation. Der Grad der Gelbildung hängt dabei von der SiO_2 -Konzentration, dem pH-Wert und der Temperatur ab. Die Micellen bestehen im Inneren aus SiO_2 und an der Oberfläche aus Si-OH-Gruppen. Diese

Oberfläche hat weder sauren noch basischen Charakter und hat hydrophile Eigenschaften. Deshalb wird Wasser sehr leicht aufgenommen und kann bei 100 bis 200 °C thermisch wieder entfernt werden. Dabei befinden sich ca. 5,5 OH/nm² an der Oberfläche, die bei thermischer Behandlung zwischen 600 und 800 °C auf 1 OH/nm² verringert werden können. Anschließend zeigt die Oberfläche hydrophobe Eigenschaften [21].

Die industrielle Produktion begann 1919, wobei Natriumsilikat bei 35 bis 80 °C mit 10%iger Salzsäure in ein Hydrosol überführt wurde und sich nach 3 bis 5 Stunden ein Hydrogel bildete. Anschließend wurden die restlichen Salze herausgewaschen und das Produkt zuerst bei 75 bis 120 °C, dann bei 300 bis 400 °C getrocknet. Erfolgt der Waschprozess unter basischen Bedingungen, erhält man ein höheres Porenvolumen sowie größere Porendurchmesser.

Die früheste bekannte Anwendung für Silicagel ist die Verwendung als Trocknungsmittel. So enthalten Kabelschächte, pharmazeutische Transportbehälter und Verpackungen für Konsumgüter wie elektrische Artikel Beigaben von Silicagel, um diese trocken zu halten. Neben Wasser zeigt Silicagel eine Affinität für polare Materialien und wird verstärkt in der Lebensmittelindustrie verwendet. In Bier werden Hydrogele eingebracht, um verunreinigende Proteine zu entfernen. Silicagele waren auch Bestandteil in Zahnpasta. Man findet Kieselgele als Reinigungs-, Entfärbungs-, Filter-, Klär-, Träger- und Speicherstoffe. Da sie in der Lage sind bis zu 100 % ihres Gewichts an Wasser aufzunehmen, werden sie zur Trocknung von organischen Flüssigkeiten sowie zur Trocknung und Reinigung von Industriegasen verwendet. In Laboratorien finden Kieselgele ihr Haupteinsatzgebiet als Adsorbentien in der Chromatographie, wo sie mit Aluminiumoxiden konkurrieren [22].

Man unterscheidet bei Silicagel wie bei der Aktivkohle zwischen eng- und weitporigem Material. Das Mikroporenvolumen von engporigem Kieselgel liegt bei 0,77-0,99 cm³/ml, das Makroporenvolumen unter 0,22 cm³/ml. Die spezifische Oberfläche variiert zwischen 600 und 850 m²/g. Die spezifische Wärmekapazität beträgt 0,92 J/kg K. Weitporiges Kieselgel hat ein Mikroporenvolumen von 0,66-0,99 cm³/ml und ein Makroporenvolumen von 0,55 cm³/ml. Die spezifische Oberfläche ist mit 250 bis 350 m²/g relativ niedrig. Die spezifische Wärmekapazität ist gleich der des engporigen Silicagels. Die thermische Stabilität der Oberflächenstruktur der Kieselgele endet wie bei aktivem Aluminiumoxid bei 300 °C. Es ist resistent gegen Säuren, ausgenommen Fluorwasserstoff, wird aber von Alkalien angegriffen [16].

2.4.4. Zeolithe

Zeolithe sind strukturierte, kristalline, hydratisierte Alumosilikate. Ihr dreidimensionales polyanionisches Netzwerk setzt sich aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern zusammen, die über Sauerstoffatome verbunden sind. Sie enthalten vernetzte Leerstellen, deren Durchmesser im Mikroporenbereich liegen, je nach Art der Struktur der Zeolithe. Sie werden in der Regel synthetisch hergestellt, man findet sie aber auch in natürlicher Form in Mineralien. Der Name Zeolithe kommt aus dem griechischen und setzt sich zusammen aus zeo- kochen und lithos- Stein. Ab 1950 erlangten sie industrielle Bedeutung, da es von da an möglich war, Zeolithe in großem Maße synthetisch herzustellen. Der Bedarf stieg kontinuierlich an und betrug im Jahre 1993 10^6 t. Die Hauptanwendungsgebiete sind Ionenaustauscher, Adsorbentien, Katalysatoren und Waschmittelzusatz. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Zeolithe sowie deren Anwendungsgebiete werden in erster Linie durch den Aluminiumgehalt bestimmt und wird durch das Verhältnis von Si/Al in der Literatur angegeben. Synthetische Zeolithe enthalten Alkali- und Erdalkalitionen und sind normalerweise farblose kristalline Pulver. Farblich erscheinen sie nur, wenn Übergangsmetalle als Verunreinigung bereits vorhanden sind oder durch Ionenaustausch in die Zeolithe eingebracht werden. Synthetische Zeolithe haben eine Teilchengröße von 0,1 bis 15 μm . Beim Erhitzen geben Zeolithe Wasser ab. Viele Zeolithe können bei Kalzinierung bei 400 bis 500 °C fast vollständig von adsorbiertem Wasser befreit werden, ohne dass größere Veränderungen in der Kristallstruktur entstehen. Zurück bleiben Feststoffe mit sehr großen freien Porenvolumina und inneren Oberflächen deren Ausdehnungen von der Netzwerkdicke des Strukturtyps des Zeoliths und der Anzahl und Art der Kationen abhängen. Diese Hohlräume sind dann für die Adsorption von anderen Molekülen verfügbar. Die Selektivität der Oberfläche wird vom $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis bestimmt. Aluminiumreiche Zeolithe adsorbieren bevorzugt polare Moleküle und werden deshalb in der Regel zur Trocknung verwendet. Wird der Siliziumanteil erhöht, steigt gleichzeitig der hydrophobe Charakter. Der Übergang von hydrophilem zum hydrophoben Charakter erfolgt bei $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von ca. 20 [23].

Ungeachtet ihrer offenen Struktur zeigen Zeolithe eine bemerkenswerte thermische Stabilität, die sich mit dem Strukturtyp sowie dem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis und der Art der Kationen ändert. Aluminiumreiche Zeolithe verlieren ihre Struktur schon zwischen 600 und 700 °C wogegen dealuminierte Zeolithe ihre Struktur bei einer Temperatur von >1000 °C behalten. Kalziumhaltige Zeolithe zeigen ebenfalls eine erhöhte thermische Stabilität im Vergleich zu natriumhaltigen Materialien.

Zeolithe mit geringem Siliziumanteil werden von starken Säuren angegriffen, indem die Aluminiumatome aus dem Netzwerk herausgelöst werden. Dies führt zum Zusammenbruch des Netzwerkes. Mit steigendem Siliziumanteil erhöht sich auch die Stabilität gegen den Angriff von Säuren, Zeolithe mit sehr hohem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis sind sogar in starken Mineralsäuren stabil, lösen sich aber in starken Alkalilaugen.

Siliziumreiche Zeolithe werden bei Temperaturen über $100\text{ }^\circ\text{C}$ und hohem Druck hergestellt, Zeolithe mit hohem Aluminiumanteil kristallisieren zwischen 70 und $100\text{ }^\circ\text{C}$. Für die Herstellung aus Gelen dienen als Ausgangsstoffe Natriumsilikat-Lösungen. Siliziumhaltige Abfälle aus Industrieprozessen haben den Nachteil, dass sie oft mit Schwermetallen belastet sind, die sich später in den Zeolithen wiederfinden. Als Aluminiumquelle dient Natriumaluminat. Natriumhydroxid wird als Lieferant von OH^- -Ionen in den Produktionsprozess eingebracht. Die Porengröße kann nach der Herstellung durch Ionenaustausch verändert werden. Werden 30% der Natriumionen in einem Zeolith durch Ca^{2+} ersetzt, kann man eine Porenvergrößerung von $0,38\text{ nm}$ auf $0,43\text{ nm}$ beobachten. Ein Austausch von 25% der Natriumionen durch Kalium verringert den Porendurchmesser auf $0,30\text{ nm}$. Damit können Zeolithe nachträglich besser an die zu adsorbierende Substanz angepasst werden [23].

Das Hauptanwendungsgebiet der Zeolithe liegt heute in der Verwendung als Waschmittelzusatz. Als Adsorptionsmaterial werden sie dort bevorzugt eingesetzt, wo eine große Selektivität notwendig ist. Sie sind in der Lage, Substanzen zu trennen oder zu reinigen und werden sowohl in Flüssigkeiten als auch bei Gasen eingesetzt. Da der Porendurchmesser durch Synthese oder Aufbereitung verändert und an eine gewünschte Größe angepasst werden kann, sind sie in der Lage, Moleküle mit einem bestimmten Durchmesser aufzunehmen. Moleküle mit einem abweichenden Durchmesser werden durch die Zeolithe nicht aufgenommen, da sie entweder zu groß sind und in den Hohlraum nicht passen oder zu klein sind und damit keine Haftung an den Porenwandflächen finden. Ein Beispiel dafür sind die Molekularsiebe, die in organischen Lösemitteln eingebracht werden, um vorhandenes Wasser zu entfernen. Diese große Selektivität birgt jedoch den Nachteil, dass die Moleküle, die so hervorragend in die Poren passen, nicht einfach während der Regeneration wieder zu entfernen sind [18].

Die Entfernung von Lösemitteln, Dioxinen und Quecksilberdämpfen aus Ablüften wird mit hydrophoben, siliziumreichen dealuminierten Zeolithen durchgeführt, die gegenüber anderen Adsorbentien den Vorteil aufweisen, dass sie eine hohe thermische Stabilität besitzen, unbrennbar sind, geringe katalytische Aktivität zeigen und sehr hydrophobe Eigenschaften besitzen. Somit ist eine Regeneration auch dann möglich, wenn die adsorbierten Stoffe sehr hohe Siedepunkte aufweisen oder sogar polymerisieren.

Adsorberbettes gelangt und der „Durchbruch“ erfolgt. Der Adsorber ist nun vollständig beladen und muss entweder ausgetauscht oder regeneriert werden. Aus diesem Grund besteht eine Festbettanlage aus zwei oder mehr Adsorberbetten, wobei sich mindestens eines in der Adsorptionsphase und eines in der Desorptionsphase befindet [16,10]. Bild 5 zeigt den Aufbau eines Festbettsystems [16].

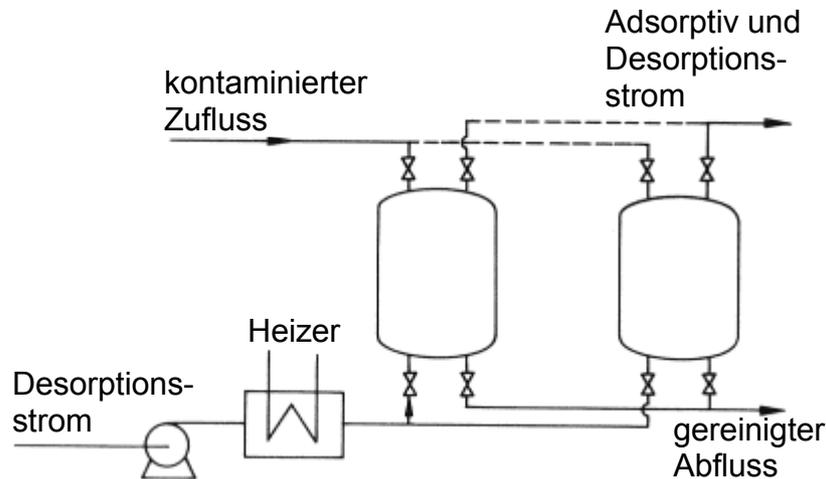


Bild 5: Schematischer Aufbau einer Adsorptionsanlage mit zwei Festbetten für Adsorption und Desorption

Die Desorption erfolgt thermisch durch ein Heizgas, in der Regel heiße Luft, die im Vergleich zur Abluft deutlich aufkonzentriert ist. Ist eine Wiederverwendung des Lösungsmittel gewünscht, so muss dieses aus dem Desorptionsstrom entfernt werden. Dies geschieht normalerweise durch Auskondensieren. Wenn eine Rückgewinnung nicht notwendig ist, kann das Lösungsmittel katalytisch verbrannt werden, wobei die entstehende Verbrennungswärme genutzt werden kann.

Ein Nachteil der Verwendung körniger Aktivkohle ist die mit steigender Korngröße verminderte Adsorptionsgeschwindigkeit. Daher ergeben sich bei langsam diffundierenden Substanzen, besonders in der Flüssigphase, große Verweilzeiten und entsprechend große Adsorbervolumina. In der Gasphase ist die Adsorptionsgeschwindigkeit um ein Vielfaches größer als in Flüssigkeiten, so dass dieser Gesichtspunkt in der Gastechnik eine untergeordnete Rolle spielt. Gastechnische Adsorber betreibt man daher mit kürzeren Kontaktzeiten bzw. mit größeren Strömungsgeschwindigkeiten und benutzt für diesen Zweck meist Formkohlen, die einen relativ niedrigen Strömungswiderstand besitzen.

2.5.2 Bewegtbettverfahren

Ein vollkontinuierlicher Betrieb mit Gegenstromführung der beiden Phasen wird bei den Bewegtbettverfahren erreicht, bei denen frisches Adsorbens am Adsorber oben aufgegeben und beladenes Adsorbens unten abgezogen wird. Bild 6 zeigt den Aufbau eines einstufigen Bewegtbettes zur Gasreinigung, das nach dem Gegenstromprinzip arbeitet [16].

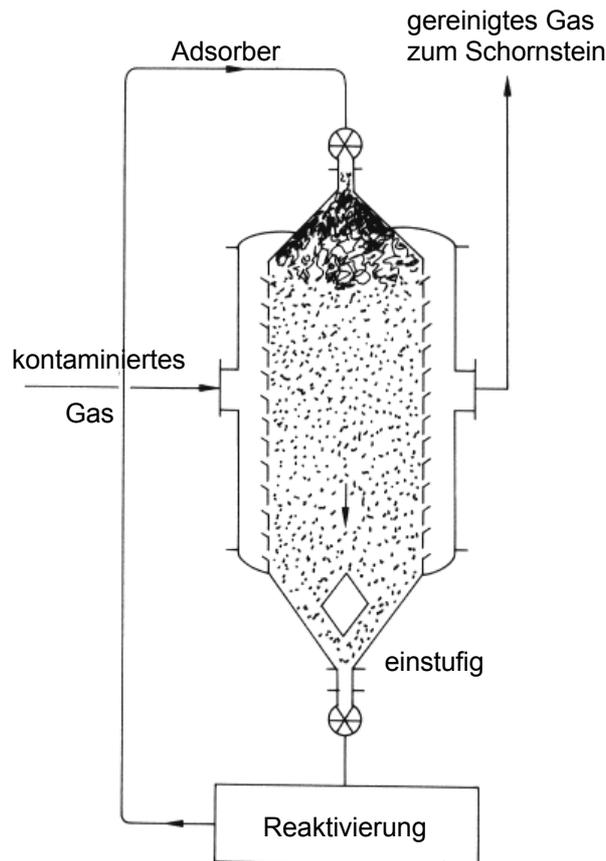


Bild 6: Einstufiges, im Gegenstrom arbeitendes Bewegtbett zur Gasreinigung

Während die Massentransferzone im Festbettverfahren sich mit dem Strom durch das Festbett bewegt, bleibt sie in einem kontinuierlich arbeitenden Bewegtbettverfahren stationär. Da die Höhe des Bewegtbettes an die Massentransferzone angepasst wird, ist die benötigte Masse an Adsorber deutlich kleiner als im Festbettverfahren. Jedoch wird dieser Vorteil durch die erhöhten Kosten, die durch das Bewegen des Feststoffes und dessen gleichzeitigem Abrieb entstehen, aufgezehrt. Das Bewegtbettverfahren kann mit dem Strom oder im Gegenstromprinzip betrieben werden [16].

2.5.3 Rotoradsorber

Eine verhältnismäßig neue Entwicklung auf dem Gebiet der Abluftreinigung stellen rotierende Adsorbersysteme dar. Die Funktionsweise eines solchen Rotoradsorbers ist schematisch in Bild 7 dargestellt [24].

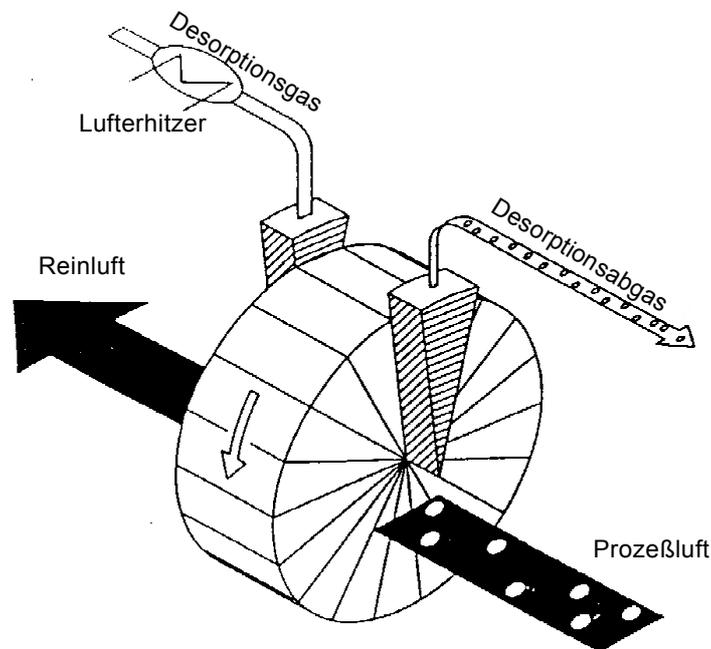


Bild 7: Aufbau eines Rotoradsorbers

Der Rotor, der das Adsorbens enthält, wird radial oder axial durchströmt. Über den größten Teil des Umfangs strömt Prozessluft durch das rotierende Bett und wird abgereinigt. Ein bestimmter Bereich des Rotors ist ausgespart und wird ständig im Gegenstrom mit Heißgas beaufschlagt. Durch kontinuierliches oder segmentweises Drehen des Rotors wird erreicht, dass jeder Teil des Adsorbers im Laufe einer Umdrehung in diese Desorptionszone kommt und somit regeneriert wird.

Zur Vermeidung von Gasaustausch in Umfangsrichtung muss im Rotor eine geeignete Abtrennung vorgesehen werden. Dies kann bei Füllung mit Adsorbensschüttungen durch Segmentierung des Rotors mit Trennblechen geschehen. Reguläre Adsorbensstrukturen mit geraden, parallelen Kanälen in Monolithform oder in Form von Wickelkörpern aus abwechselnden glatten und gewellten Lagen verhindern bereits durch ihren Aufbau eine Umfangsströmung und zeichnen sich darüber hinaus durch einen besonders günstigen Durchströmungsdruckverlust aus. Sie werden deshalb bei Rotoradsorbern zunehmend eingesetzt.

Rotoradsorber für Zwecke der Abluftreinigung zeichnen sich gegenüber Festbetтанlagen insbesondere durch kleine Bauvolumina aus. Ein weiterer Vorteil liegt im kontinuierlichen Anfall des Desorbatstroms, wodurch dessen Aufarbeitung leichter wird. Auch ist es möglich,

durch geeignete Wahl der Strömungsführung einen im Vergleich zu konventionellen Apparaten energie günstigen Betrieb zu gewährleisten.

2.6. Der Sol-Gel-Prozeß

Die Sol-Gel-Chemie ermöglicht den Aufbau eines anorganischen Netzwerkes bei niedrigen Temperaturen. Durch den Einbau von organischen Gruppen ist man in der Lage, auf diesen Weg organisch-anorganische Kompositmaterialien herzustellen [25,26]. Der Sol-Gel-Prozeß beginnt in einer wässrigen oder nicht-wässrigen Lösung, läuft über einen kolloiddispersen Solzustand und endet in der Regel in einem festen Gel [27].

Die verwendeten Precursor müssen in der Lage sein, polymere anorganische Strukturen aufzubauen und im Reaktionsmedium löslich sein. Die Wahl der Ausgangssubstanzen hängt von den gewünschten Materialeigenschaften und den einzuhaltenden Reaktionsbedingungen ab. Sehr häufige Verwendung finden Alkoxide und Chloride des Siliziums, da sie in organischen Lösungsmitteln, insbesondere Alkoholen, meist gut löslich sind. Die Alkoxide und Chloride von anderen Metallen, wie Zirkon und Titan, sind viel hydrolyseempfindlicher als die des Siliziums und bilden in Lösung Kolloide. Da Siliziumalkoxide nicht sehr reaktiv sind, können die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen durch Zugabe von Säure- oder Base-Katalysatoren oder durch nukleophile Aktivierung beschleunigt werden [28,29].

Die ablaufenden Reaktionen unterteilen sich in eine Hydrolyse und einer darauffolgenden Kondensation (Gleichungen (10)-(12)) [30,31]:



M = Metall oder Si; X = reaktiver Ligand wie Halogen, -OR, -NR₂ oder Acrylat

Da dieser Prozess bei niedrigen Temperaturen abläuft, ist es möglich, organische Gruppen in das Netzwerk einzubauen [32]. Diese Gruppen können dabei als Netzwerkwandler oder -bildner fungieren. Erstere sind kovalent an Silizium gebunden und bilden Trennstellen im dreidimensionalen Gerüst. Netzworkebildner sind organische Gruppen, die in der Lage sind zu polymerisieren. Die Kombination anorganischer Komponenten mit organischen

Polymeren ermöglicht die Herstellung von Kompositmaterialien mit völlig neuen, anwendungsbezogenen Eigenschaftsprofilen. Die Verteilung der Phasen und die Art der Verknüpfung zwischen den organischen und anorganischen Anteilen bestimmt die Struktur des jeweiligen Kompositmaterials. Als Verknüpfungs- bzw. Bindungsarten sind kovalente Bindungen, koordinative Bindungen, isolierte Moleküle oder Cluster oder Quervernetzung durch organische Copolymerisate möglich.

Die Reaktionsabläufe innerhalb des Sol-Gel-Prozesses sind sehr komplex und werden von einer Vielzahl von Parametern beeinflusst. Als Ausgangsverbindungen können Salze, Oxide, Komplexe oder Kolloide eingesetzt werden. Die Reaktionsbedingungen beeinflussen den Reaktionsablauf ebenfalls sehr stark, z. B. die Art des Lösungsmittels, die Temperatur, Verwendung eines Katalysators oder die Einstellung eines bestimmten pH-Wertes. Schließlich ist die Form der Produkte für die spätere Anwendung maßgeblich. Pulver, Granulate, Monolithe, Filme oder Fasern sind herstellbar. Somit eröffnet sich eine weitgefächerte Palette mit einer Vielzahl anwendungsspezifischer Variationsmöglichkeiten. Es wurden Untersuchungen durchgeführt, poröse Feststoffe über die Sol-Gel-Technik zu entwickeln. Es wurde dabei festgestellt, dass man eine hydrophile oder hydrophobe Oberflächenmodifizierung durch Wahl der verwendeten Precursor einstellen konnte. Durch Einbringung von organischen Komponenten in das anorganische SiO₂-Netzwerk ändern sich aber auch mechanische Eigenschaften des Materials. Ersetzt man im Netzwerk ein Sauerstoffatom durch eine Methylgruppe, sinkt die Dichte des Materials von 2,2 (Silikatglas) auf 1,3 g/cm³ und der thermische Ausdehnungskoeffizient erhöht sich um das 200fache. Der Einbau organischer Gruppen ändert somit die Netzwerkbindungen und beeinflusst die Porosität und die Größe der Oberfläche. Dieser Effekt ist auch durch Korrosion nicht beeinflussbar, denn nach Entfernung der obersten Schicht des Festkörpers zeigt die nachfolgende Oberfläche die gleiche Struktur und die gleichen Eigenschaften wie die entfernte Schicht [33].

Die Wahl des Katalysators zeigte, dass bei Verwendung von Säure die Hydrolyserate mit vermehrtem Einsatz organischer Liganden ansteigt, wogegen basische Katalyse die Kondensationsreaktion beschleunigt. Durch säurekatalysierte Synthesen und unter Verwendung methylsubstituierter Silane konnten Feststoffe mit spezifischen Oberflächen von mehr als 1000 m²/g hergestellt werden [33].

2.7. Anorganisch-organische Komposite in der Adsorptionstechnik

Anorganisch-organische Komposite wurden zur Eignung als Adsorptionsmaterial untersucht. Die Synthese erfolgte über den oben beschriebenen Sol-Gel-Prozess. Als Adsorptionsmittelträger dienten Glasfasermatten [34].

Bei der Adsorption von Lösungsmitteln ist neben der chemischen Zusammensetzung die Morphologie des Adsorbens von Bedeutung. Sie lässt sich durch Variation der Reaktionsbedingungen bei konstanter Zusammensetzung beeinflussen. Durch Steuerung der Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit mit Hilfe des pH-Wertes lässt sich die BET-Oberfläche verändern. Je größer die spezifische Oberfläche ist, desto besser wird die regenerative Adsorptionskapazität und umso kleiner werden Material- und Betriebskosten.

Bisher durchgeführte Arbeiten im Bereich Adsorption von Lösungsmitteln mittels Ormoceren basierten hauptsächlich auf der Verwendung von Tetraalkoxysilanen und phenylsubstituierten Silanen. Bei Verwendung von Dimethyl- bzw. Methylvinylsilanen erhöhen sich der hydrophobe Charakter und die Flexibilität des Adsorbens.

Mit den durch Hydrolyse und Kondensation gewonnenen Solen lassen sich Bauteile beschichten oder, nach Entfernung des Lösungsmittels, Pulver oder Granulate herstellen. Die Aushärtung erfolgt thermisch.

Die bisherige Verwendung von Kompositen als Adsorptionsmaterial beschränkte sich auf die Adsorption aus der Gasphase. Hierzu wurden die oben erwähnten Glasfasermatten und in einen Gasstrom eingebracht, um Lösungsmittel wie Butanol, Xylol und Phenol zu entfernen. Gleiche Versuche mit Aktivkohle zeigten, dass diese ebenfalls sehr gute Adsorptionsleistungen erreichte, jedoch betrug die Desorptionszeit bei 150°C ein Vielfaches im Vergleich zu den beschichteten Glasfasermatten.

Die verwendeten Ormocere hatten ein Porenvolumen von ca. 0,30 cm³/g. Dabei wurden spezifische Oberflächen von maximal 1100 m²/g erreicht. Die thermische Beständigkeit ist abhängig von der Art und der Menge der organischen Gruppen, die in das Netzwerk eingebunden sind. Im Allgemeinen sind Komposite bis ca. 200 °C stabil. Infolge der Si-O-Si-Bindungen werden Ormocere von Alkali angegriffen.

Bild 8 zeigt den deutlichen Unterschied bei der Regeneration von Aktivkohle und der eines Komposits. Während die Aktivkohle selbst nach 200 Stunden noch nicht völlig regeneriert ist, ist die Desorption des Komposits schon nach ungefähr 25 Stunden beendet.

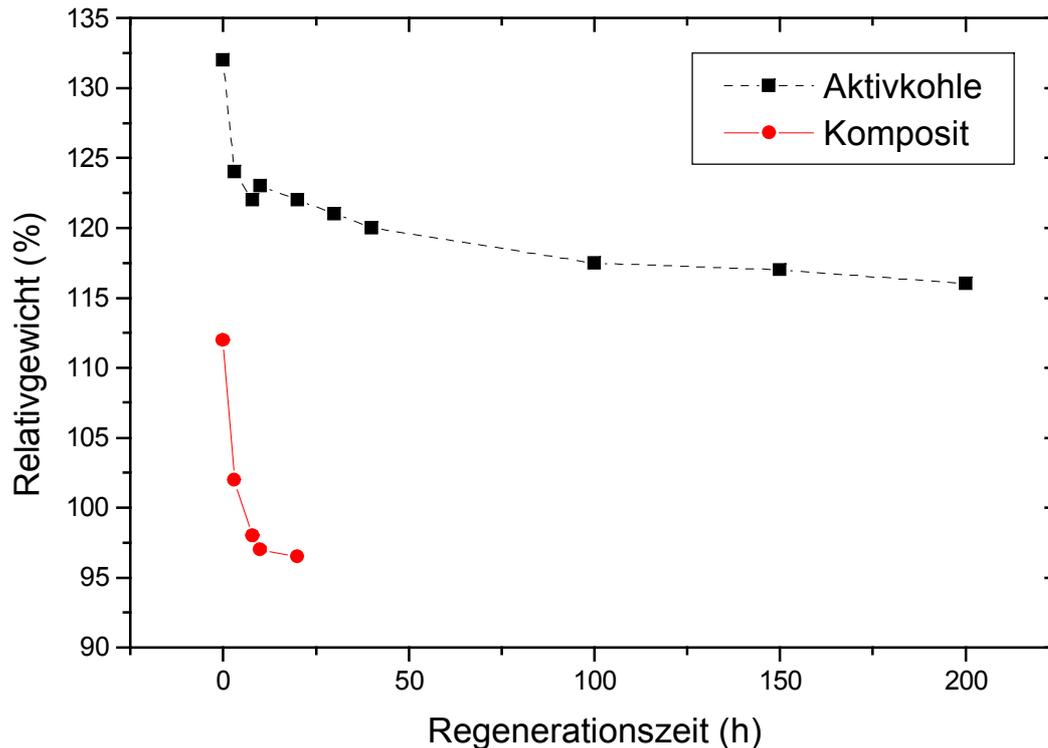


Bild 8: Desorptionsverhalten von Xylol an Aktivkohle und einem Komposit, durchgeführt bei 150 °C [35]

Über die Sol-Gel-Chemie wurden auch Bulkmaterialien in Form von Granulaten hergestellt. Dazu wurde Tetramethoxysilan mit Chlorsilanen versetzt und unter Zugabe von Säure und Wasser hydrolysiert. Das so entstandene Gel wurde bei Temperaturen von 120 °C getrocknet und man erhielt ein Granulat mit spezifischen Oberflächen bis zu 500 m²/g [57, 58].

3. Zielsetzung

Das Ziel der Arbeit bestand darin, Materialien zu entwickeln, die nicht nur in der Lage sind, Lösungsmittel durch Adsorption und Absorption aus Ablüften zu binden und diese durch einfache Desorptionsprozessen rückzugewinnen. Die Selektivität der entwickelten Materialien sollte dabei an bestimmte Lösungsmittel angepasst werden, um auch eventuell eine Abtrennung eines Lösungsmittels aus einem Gemisch zu ermöglichen. Die Entwicklung der Werkstoffe soll durch die Verwendung der Sol-Gel-Technologie erfolgen, wobei nicht nur Bulk-Materialien, sondern auch beschichtungsfähige Sole zur Beschichtung großflächiger Bauteile hergestellt werden sollten.

4. Experimenteller Teil

4.1. Synthesen

4.1.1. Synthesen der Feststoffe

4.1.1.1. Synthese der Feststoffe mittels Sol-Gel-Technik

121,8 g (0,8 mol) Tetramethoxysilan sowie 35,7 g (0,2 mol) Methyltriethoxysilan werden in einem 500 ml Zweihalskolben vorgelegt. Dann wird der Katalysator unter Rühren zugegeben, wobei die zugesetzte Menge an Säure (6n HCl) der zur vollständigen stöchiometrischen Hydrolyse aller Alkoxygruppen erforderlichen Menge an Wasser entspricht (68,4 g). Nach vollständiger Zugabe wird so lange weitergerührt, bis das Reaktionsgemisch zu einem Gel erstarrt. Dieses wird dann in einem Trockenschrank bei 130 °C 24 Stunden getrocknet und liegt dann als Granulat vor.

Bei Veränderung der Anteile an Gerüstbildner (TMOS, TEOS) und organisch modifizierter Silane muss die verwendete Menge an Salzsäure, die zur stöchiometrischen Hydrolyse aller Alkoxygruppen notwendig ist, entsprechend angepasst werden.

4.1.1.2. Synthese unter Verwendung von Tensiden als Templates

Eine weitere Möglichkeit der Herstellung von porösen Feststoffen ist die Verwendung von Tensiden als Templates. Das Reaktionsgemisch setzt sich aus deionisiertem Wasser, Salzsäure, Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und TEOS in folgendem Molverhältnis zusammen: 6,2 mol Wasser, 0,074 mol 1n HCl, 0,13 mol CTAB und 1 mol TEOS. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt und dann im Trockenschrank bei 130 °C 24 Stunden getrocknet. Das entstehende Granulat wird dann bei 600 °C für drei Stunden kalziniert und ist dann ohne weitere Nachbehandlung für die Lösungsmittelaufnahme geeignet.

4.1.2. Synthese der Beschichtungen

In einem Zweihalskolben werden 193,4 g (0,8 Mol) Phenyltriethoxysilan vorgelegt. Für die stöchiometrische Hydrolyse aller Alkoxygruppen werden bei Raumtemperatur dann 43,44 g

(2,4 mol) 0,1 n Salzsäure unter ständigem Rühren zugetropft. Man bemerkt eine starke Wärmeentwicklung während der Hydrolysereaktion, sowie eine Ausbildung von zwei Phasen. Nach ungefähr drei Stunden wird das Reaktionsgemisch einphasig und kann nach Abkühlen auf Raumtemperatur für Beschichtungen verwendet werden.

Bei Verwendung anderer Silane wird die zur stöchiometrischen Hydrolyse aller vorhandenen Alkoxygruppen notwendige 0,1 n Salzsäure entsprechend angepasst.

4.2. Auftragung der Schichten

Als Schichtträger wurde eine Aluminiumfolie von 60 µm Dicke verwendet, die vor dem Auftragen der Schicht mit Aceton gereinigt wurde um Haftungsprobleme auszuschließen. Die Schichten wurden mittels Tauchbeschichtung aufgetragen. Die anschließende Aushärtung der Schichten erfolgte bei 130 °C in einem Trockenschrank und dauerte ca. 24 Stunden. Die gemessenen Schichtdicken lagen bei allen Systemen zwischen 3 und 4 µm.

4.3. Charakterisierung

4.3.1. Charakterisierung der Feststoffe

4.3.1.1. BET-Messung

Zur Messung der Oberflächeneigenschaften wie spezifische Oberfläche, Porenvolumen, Porenverteilung sowie des durchschnittlichen Porendurchmessers der Feststoffe wurde das Gerät ASAP2400 der Firma Micromeritics verwendet. Die Proben wurden zwölf Stunden bei 130 °C unter Vakuum getrocknet bevor sie mit flüssigem Stickstoff auf die Messtemperatur heruntergekühlt und vermessen wurden. Die Messung dauerte je nach zu vermessender Oberfläche bis zu zwölf Stunden. Die Ergebnisse wurden mit programmeigener Software ausgewertet.

4.3.1.2. DTA/TG-Messung

Die thermoanalytischen Untersuchungen wurden durchgeführt, um Aussagen über die Zusammensetzung der Feststoffe sowie deren thermische Stabilität machen zu können. Dazu wurde ein Simultan-Thermoanalysator vom Typ Thermowaage L81 der Firma Linseis genutzt, die es ermöglicht, gleichzeitige quantitative Messung der Temperaturänderung bei endo- und exothermen Reaktionen sowie die Messung der Massenänderung simultan an

einer Probe vorzunehmen. Da dieses Gerät im Laufe dieser Arbeit zeitweise defekt war, wurde daneben ein Gerät von Seiko Instruments mit der Bezeichnung SSC/5200 benutzt. Man erkennt dies daran, dass hier ein anderer Detektor benutzt wird, der Peaks von unten nach oben darstellt.

Die Feststoffe wurden zu feinen Pulvern zermörsert und bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min in Normalatmosphäre analysiert. Als Referenz diente Aluminiumoxid. Die Messung wurde bis zu einer Endtemperatur von 800 °C durchgeführt.

4.3.1.3. Festkörper-NMR-Spektroskopie

Neben der IR-Spektroskopie stellt die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie eine aussagefähige Methode zur Klärung des Silicatanionenaufbaus von festen Silicaten dar. Die Messung erfolgte im Pulsverfahren (QUADCYCL) in Kombination mit schneller Probenrotation um den magischen Winkel (MAS) mit einem Gerät der Firma Bruker MSL200. Die Rotationsfrequenz betrug 3 kHz. Als externer Standard diente Q_8M_8 .

4.3.1.4. Rasterelektronenmikroskopie

Um Aussagen zur Topographie der Feststoffe und Beschichtungen zu gewinnen, wurden elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Durch die Nutzung des hochauflösenden Rasterelektronenmikroskopes vom Typ JSM der Firma JEOL ist es möglich, feste Materialien zu untersuchen. Diese werden dazu auf Messingträger geklebt und mit einer Goldschicht besputtert. Die Proben werden dann mittels Sekundärelektronenmikroskopie (SEM) untersucht. Mit dieser Methode wird das Auflösungsvermögen erhöht. Die Untersuchungen erfolgten mit einer Primärelektronenspannung von 10 kV, der Arbeitsabstand zwischen Probe und Objektiv wurde variiert und ist auf den Aufnahmen rechts unten in mm angegeben.

4.3.2. Charakterisierung der Beschichtungen

4.3.2.1. Bestimmung der Schichtdicke

Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte mit dem Gerät Permaskop der Firma Fischer. Die Messung erfolgt im Wirbelstromprinzip. Dazu wird eine Sonde auf die zu untersuchende Schicht gedrückt, wonach das Messgerät die Schichtdicke mittels eines elektrischen Impulses die Schichtdicke bestimmt. Zur korrekten Bestimmung ist es erforderlich, das Gerät vor der Messung mit den dazugehörigen Standardproben zu eichen.

4.3.2.2. IR-Transmissionsspektroskopie

Die Transmissionsmessungen im mittleren Infrarotbereich mit einem FTIR-Spektrometer der Firma Bruker (IFS25) durchgeführt. Hierbei handelt es sich um ein Einstrahlmessgerät. Die Schichtproben wurden auf ein Diamantpad gerieben und anschließend mit 100 Scans pro Messung im Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} und 100 cm^{-1} nach der DRIFT-Methode durchgeführt. Die Transmissionsmessung erfolgte mit 50 Scans pro Messung.

4.3.2.3. Bestimmung der Ritzhärte

Zur Bestimmung der Ritzhärte wird auf den beschichteten Aluminiumträger ein Gewicht aus einer definierten Höhe fallen gelassen und über die Beschichtung gezogen. Mit Hilfe eines Mikroskops wird dann festgestellt, ob die Oberfläche der Beschichtung eine Beschädigung aufweist. Diese Messung wird so lange mit zunehmenden Gewichten wiederholt, bis eine Schädigung der Oberfläche optisch zu erkennen ist.

4.3.2.4. Bestimmung der Haftung durch Gitterschnitt

Die Gitterschnittprüfung nach DIN 53 151 B ist eine einfache empirische Prüfung zur Beurteilung des Haftens von ein- und mehrschichtigen Anstrichen oder Anstrichsystemen auf ihrem Untergrund. Verwendet wird ein Mehrschneidengerät mit 6 Schneiden von 1 mm Schneidenabstand. Zur Durchführung des Tests wird das zu untersuchende Substrat auf eine feste Ebene gelegt und mit dem Schneidgerät ein bis auf den Untergrund durchgehendes Schnittband mit 6 Schnitten und im rechten Winkel dazu ein weiteres Schnittband mit 6 Schnitten gezogen, so dass ein Gitter mit 25 Quadraten entsteht. Nach dem Herstellen des Gitterschnittes wird mit einer Handbürste über die Gitterschnittfelder in beiden diagonalen Richtungen mit leichten Druck je fünfmal hin und her gebürstet. Danach wird ein Klebestreifen auf den Gitterschnitt geklebt, fest angedrückt und dann ruckartig abgezogen. Durch Betrachten mit einer Lupe wird der Gitterschnitt-Kennwert G_t der Beschichtung ermittelt, der in unten stehender Tabelle 3 erläutert ist [36].

Tabelle 3: Gitterschnitt-Kennwerte nach DIN 53 151 B

Gitterschnitt-Kennwert	Beschreibung
Gt 0	Die Schnittländer sind vollkommen glatt, kein Teilstück der Beschichtung ist abgeplatzt.
Gt 1	An den Schnittpunkten der Gitterlinien sind kleine Splitter der Beschichtung abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche etwa 5 % der Teilstücke
Gt 2	Die Beschichtung ist längs der Schnittländer und/oder an den Schnittpunkten der Gitterlinien abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche etwa 15 % der Teilstücke.
Gt 3	Die Beschichtung ist längs der Schnittländer teilweise oder ganz in breiten Streifen abgeplatzt und/oder die Beschichtung ist von einzelnen Teilstücken ganz oder teilweise abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche etwa 35 % der Teilstücke.
Gt 4	Die Beschichtung ist längs der Schnittländer in breiten Streifen und/oder von einzelnen Teilstücken ganz oder teilweise abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche etwa 65 % der Teilstücke.
Gt 5	Abgeplatzte Fläche mehr als 65 % der Teilstücke.

4.3.2.5. Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde im Arbeitskreis der Werkstoffwissenschaften von Herrn Dr. Thiele durchgeführt, da in diesem Arbeitskreis ein Messgerät als Eigenbau vorhanden war. Die beschichtete Aluminiumfolie wurde dazu in Streifen geschnitten und in den Messbehälter eingebracht und vermessen. Mit dem Gerät der Firma Micromeritics, ASAP 2400, das zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften der Feststoffe verwendet wurde, war diese Messung nicht durchzuführen, da die Geometrie der Probenbehälter die Vermessung von beschichteter Aluminiumfolien nicht zulässt.

4.4. Bestimmung der Aufnahmekapazitäten

4.4.1. Messung der Aufnahmekapazitäten der Feststoffe

Zur Messung der Sorptionsleistung der Feststoffe wurden diese in eine Säule eingebracht, durch die ein konstanter mit Lösungsmitteldämpfen angereicherter Luftstrom geleitet wird. Bild 9 zeigt den schematischen Aufbau der Messvorrichtung.

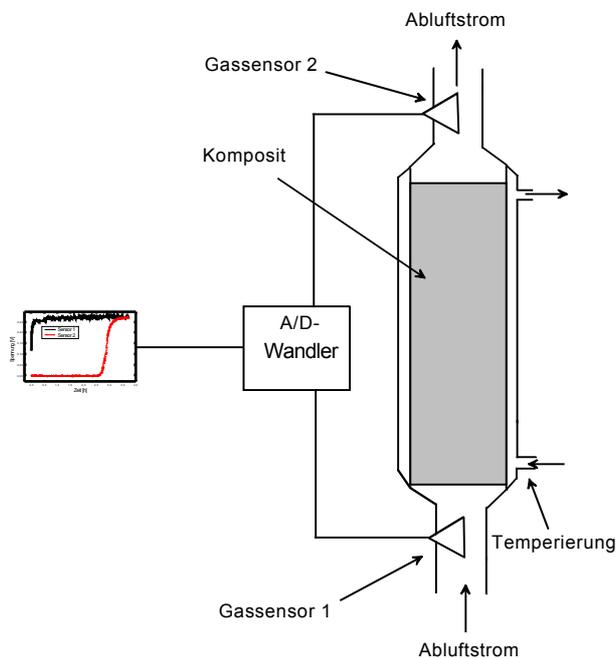


Bild 9: Schematischer Aufbau des Absorptionsmessstandes für Feststoffe

Zur Überwachung der Lösungsmittelkonzentration im Abluftstrom werden Sensoren (Pellistoren) verwendet, die am Säuleneingang sowie am Säulenausgang angeordnet sind.

Säulendaten:

Länge:	300 mm
Durchmesser:	20 mm
Volumen:	94,2 cm ³
Durchflussrate:	2 l/min
Leerrohrgeschwindigkeit:	10,6 cm/s

Säulenfüllung

Kompositvolumen ~45 cm³ (gemittelter Wert)
effekt. Gasgeschw.: 20,4 cm/s

Zur Bestimmung des Kompositvolumens wurde zuerst die Schüttdichte des Feststoffes bestimmt. Hierzu wurde ein bestimmtes Volumen mit dem Granulat des Feststoffes befüllt und dann die Masse des benötigten Schüttgutes bestimmt. Die Schüttdichte kann dann nach folgender Gleichung (13) rechnerisch bestimmt werden:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (13)$$

ρ [g/cm³]: rechnerisch bestimmte Schüttdichte

m [g] : eingesetzte Masse an Granulat

V [cm³] : befülltes Volumen

Mit der abgewogenen Masse, die benötigt wird um die Säule zu füllen, kann dann das Schüttvolumen des Feststoffes errechnet werden.

Als Detektor wurde ein Pellistor 4P-50 von Citipel verwendet. Dabei wurden die Lösungsmittel katalytisch oxydiert, die Reaktionswärme bedingt eine Temperaturerhöhung, die ein Maß für den Lösemittelgehalt des aus der Säule aus der Säule austretenden Trägergases ist. Mit dieser Anordnung wurde der Durchbruch, d.h. der Moment, an dem zum ersten mal noch mit Lösungsmittel kontaminierte Luft die Säule verlässt, sowie die Einstellung des Gleichgewichtszustandes zeitlich exakt festgestellt. Die Leerrohrgeschwindigkeit gibt dabei an, mit welcher Geschwindigkeit die Luft durch die ungefüllte Säule bei der gewählten Durchflussrate hindurchströmt. Bei der effektiven Gasgeschwindigkeit wurde zusätzlich das Volumen der Absorbermasse in der Säule berücksichtigt, welche das Säulenvolumen verkleinert und damit zu einer erhöhten Gasgeschwindigkeit führt. Bild 10 zeigt einen zeitlichen Verlauf der Spannungsänderung bei der Absorption von Lösungsmittel in einer 30 cm langen Säule (Durchmesser 2 cm).

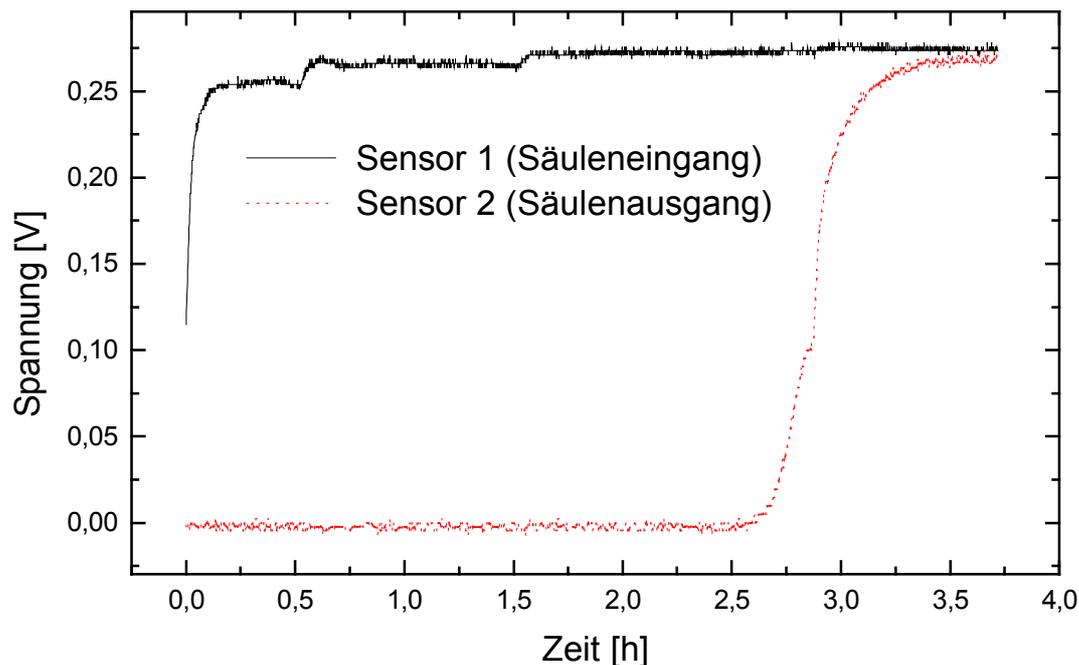


Bild 10: Beispiel für die Signalverläufe des Pellistor 4P-50 von Citipel am Säulenein- und Säulenausgang, Volumenstrom : 2 l/min

Die Durchflussrate betrug bei den Messungen 2 l/min, die Lösungsmitteltemperatur 0 °C. Die nachfolgende Desorption erfolgte durch ein Heizband in der Säule bei einer Temperatur von 120 °C. Die Messung der Aufnahmekapazitäten der Feststoffe erfolgte in der Regel bei einer Lösungsmitteltemperatur von 0 °C, nur bei Benzol, das einen Festpunkt von 5,5 °C hat, wurde die Temperatur knapp oberhalb des Festpunktes gewählt. Die Messdauer lag zwischen 4 und 16 Stunden je nach Lösungsmittel und Feststoff. Die verwendeten Lösungsmittel und deren für die Messung maßgebliche Daten sind in der folgenden Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Verwendete Lösungsmittel und ihre maßgeblichen Daten

Lösungsmittel	Siedepunkt [°C]	Dampfdruck bei 20 °C [mbar]
Butylacetat	124-128	11,1
Benzol	79,8-80,8	101
Toluol	110-111	29
Xylol	137-142	9
Isopropanol	82,4	42
1-Methoxy-2-propyl-acetat (MPA)	143-150	5,3
1-Methoxy-2-propanol (MP)	119-122	11,2
Wasser	100	23

Es wurde angestrebt, Feststoffe zu entwickeln, die in ihren Oberflächeneigenschaften der Aktivkohle ähnlich sind und deren Sorptionsvermögen zu erreichen oder besser noch zu übertreffen. Vorangegangene Arbeiten haben gezeigt, dass zur Erhöhung der Netzwerksteifigkeit das $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder über Tetramethylorthosilikat als Ausgangskomponente besonders geeignet ist, da es außerdem zu einer raschen Hydrolyse- und Kondensationsreaktion neigt und somit schnell ein anorganisches Netzwerk aufbauen kann. Zur Hydrolyse der Feststoffe wurde konzentrierte Salzsäure verwendet, da die BET-Oberfläche von kieselensäurehaltigen Komponenten sehr stark vom pH-Wert der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion abhängt und ein sehr hoher oder ein sehr niedriger pH-Wert Voraussetzung für eine große Oberfläche ist. Von der Verwendung von Ammoniak zur Hydrolyse wurde abgesehen, da dies zu sehr feinpulverigen Feststoffen führte, die für die Füllung einer Säule eher ungeeignet waren. Dagegen liegen sauer hydrolysierte Feststoffe nach dem Härten als Granulat vor.

4.4.2. Messung der Aufnahmekapazitäten der Schichtsysteme

Die Sorptionsmessungen an Schichten wurden an einer Analysenwaage durchgeführt. Dazu wurde an der Waage eine Halterung zur Aufnahme der Schichtträger angebracht, die für den Zeitraum der Messung durch ein Gehäuse von der Umgebung isoliert wurde. Durch dieses Gehäuse wurde dann ein mit Lösungsmitteln kontaminierter Luftstrom geleitet und die zeitliche Änderung des Gewichtes über die Schnittstelle der Waage rechnerisch ausgewertet. Es wurden jeweils fünf beschichtete Aluminiumsubstrate des gleichen Schichtsystems mit einer beschichteten Oberfläche von 100 cm^2 vermessen. Die Messung dauerte jeweils 30 Minuten, die Durchflussrate betrug $2,8 \text{ l/min}$ bei einer Lösungsmitteltemperatur von $18 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Desorption betrug fünf Minuten. Bild 11 zeigt den schematischen Aufbau des Messstandes.

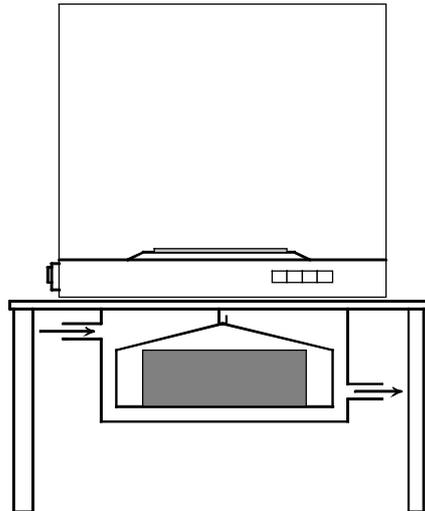


Bild 11: Schematischer Aufbau des Sorptionsmessstandes für Schichtsysteme

4.4.3. Messung der Kapazität der Granulate

Die Aufnahmekapazität der Granulate wurde durch die Einwaage vor Einbringung in die Säule und durch das erneute Wiegen des Granulates nach Erreichen der Sättigung bestimmt. Anhand der Gewichtsänderung wurde die Kapazität rechnerisch ermittelt.

4.4.4. Desorption der Feststoffe

Die Desorption der Feststoffe erfolgte in der Säule, in die die Feststoffe eingebracht und mit Lösemittel beladen wurden. Ein Heizband wurde um die Säule gewickelt und elektrisch auf eine Temperatur von 130 °C erhitzt. Während des Desorptionsprozesses wurde Druckluft mit dem gleichen Volumenstrom wie beider Lösemittelaufnahme (2 l/min) durch die Säule geleitet, um die desorbierten Lösemittel abzuleiten.

4.4.5. Zyklische Absorptionsversuche an Schichtsystemen

Um festzustellen, ob sich die Kapazität der Schichtsysteme nach mehrmaliger Beladung und Desorption verringert, wurden zyklische Versuche durchgeführt. Dazu wurden die Schichten viermal nach der in Abschnitt 4.4.2. beschriebenen Methode beladen, und dann bei 130 °C drei Minuten lang desorbiert, um sie dann erneut zu beladen.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Feststoffe

Vorhergehende Untersuchungen bei Anfertigung der Diplomarbeit, die 1994 im Institut für Neue Materialien angefertigt wurde [37], haben gezeigt, dass Feststoffe, die zu 80 Mol-% aus Netzwerkbildner, wie Tetraethylorthosilikat (TEOS) oder Tetramethylorthosilikat (TMOS), und zu 20 Mol-% aus organische Gruppen tragende Silane die für eine Sorption von Lösungsmitteln in der Gasphase günstigsten Oberflächeneigenschaften, d.h. eine große spezifische Oberfläche mit einem hohen Porenvolumen, liefern.

5.1.1. Feststoff 82 MTES (TMOS/MTES 80:20)

Ausgegangen wurde von einem System, bestehend aus 80 Mol-% TMOS und 20 Mol-% Methyltrimethoxysilan (MTES), stöchiometrisch hydrolysiert mit konzentrierter Salzsäure, dass in Vorversuchen im Rahmen der vorhergehenden Diplomarbeit [37] eine große Aufnahmekapazität bei der Sorption von Butylacetat gezeigt hat und mit 800 m²/g eine relativ große BET-Oberfläche aufweist und deshalb zu weiteren Untersuchungen mit anderen Lösungsmitteln und Methoden als Ausgangsfeststoff verwendet wurde. Die BET-Oberfläche von hoch kieselsäurehaltigen Komponenten ist sehr stark vom pH-Wert während der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion abhängig [38]. Die Verringerung der spezifischen Oberfläche bei steigendem Anteil an organisch modifizierten Alkoxiden wurde von Fahrenholtz und Smith besonders bei alkalischer Hydrolyse festgestellt. Sie benutzten Reaktionsgemische aus Tetraethoxysilan und organisch modifizierte Alkoxide und konnten Verringerungen der spezifischen Oberfläche von 800 m²/g auf weniger als 1 m²/g bei basisch katalysierten Systemen beobachten [39]. Ein weiterer Nachteil basischer Katalyse ist die geringe Hydrolyserate. Die Gelbildung wird hauptsächlich durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen der Si(OR)₄-Komponente verursacht. Die unhydrolysierten organisch modifizierten Komponenten können dann bei nachfolgender Trocknung ungenutzt abdampfen [33]. Es hat sich ebenfalls während der Anfertigung oben genannter Diplomarbeit [37] gezeigt, dass bei alkalischer Katalyse die resultierenden Feststoffe als sehr feinkörniges Pulver vorlagen, wogegen sauer katalysierte Feststoffe nach Trocknung

als grobkörniges Granulat einen in einer Säule leichter zu untersuchenden Feststoff lieferten.

Um die Eigenschaften der synthetisierten Feststoffe zu diskutieren, werden zunächst die Zusammensetzung sowie die Oberflächeneigenschaften des Materials aufgezeigt. Anschließend werden die Ergebnisse bei der Lösungsmittelaufnahme beschrieben und Vergleiche mit anderen hergestellten Feststoffen dargestellt.

Zur Strukturaufklärung wurde am Feststoffsystem eine Festkörper-NMR-Messung durchgeführt, mit deren Hilfe auch der Kondensationsgrad bestimmt werden kann. Das folgende Bild 12 zeigt das Festkörper-NMR-Spektrum des Systems 82 MTES.

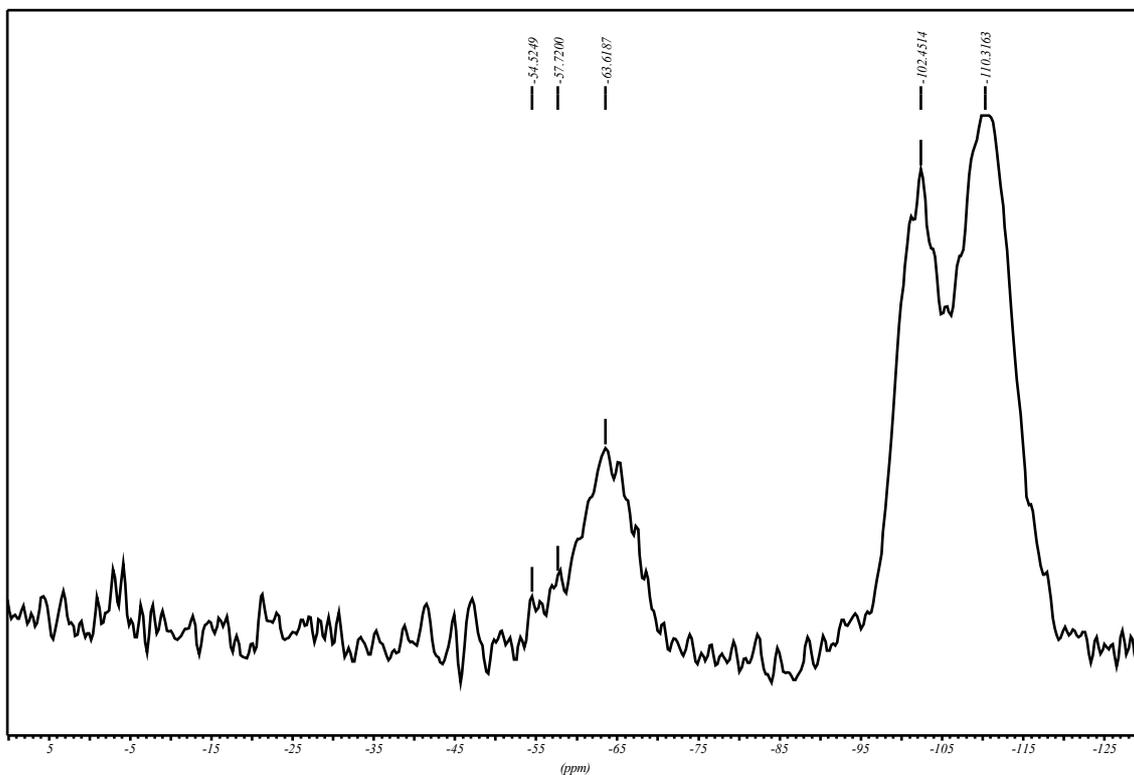


Bild 12: Festkörper-NMR-Spektrum des Systems 82 MTES

Im Spektrum erkennt man die unterschiedlich gebundenen Si-Atome. Im ersten Peak erscheinen die T-Baugruppen der MTES-Komponente, im zweiten Peak die Q-Baugruppen der TMOS-Komponente, die in Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 und Q^4 Teilbereiche unterteilt sind, wobei die hochgestellten Zahlen die Anzahl der Si-O-Si-Brücken, die von dem betrachteten Si-Atom ausgehen, angeben. Q^0 -Baugruppen sind in monomeren, Q^1 - und Q^2 -Einheiten in Endgruppen, Ketten oder cyclischen Verbindungen enthalten. Hochkondensierte dreidimensional vernetzte Silicatanionen sind aus Q^3 - (verzweigten) und Q^4 - (vernetzten)

Baugruppen aufgebaut. Die T-Baugruppen unterteilen sich nur in den maximalen T³-Bereich, da eine Bindung des Siliziums in diesem Fall durch eine Methylgruppe blockiert ist.

An Hand des Spektrums wurde ein Q/T-Verhältnis, das heißt im Netzwerk vierfach bzw. dreifach gebundenes Silizium, der Siliziumatome von 76/24 ermittelt und entspricht annähernd dem theoretisch zu erwartendem Q/T-Verhältnis von 80/20. Dieses Verhältnis wird ermittelt, indem die Peaks des Spektrum mittels Deconvolution integriert werden. Die Intensität der tertiären Bindungen im Netzwerk, die im Spektrum in dem ersten kleineren Peak erscheinen, ergeben nach Integration einen Wert von 18,77. Die Werte des größeren Peaks, der die quartären Bindungen im Netzwerk anzeigt, ergeben nach Integration eine Summe von 81,23. Nach Rundung ergibt dies den oben angegebenen Wert von 19:81. Methylgruppen tragende Siliziumatome können im Netzwerk nur maximal drei Bindungen eingehen, wogen die Siliziumatome von TMOS vierfach gebunden werden können. Demnach ist das gefundene Q/T-Verhältnis eine Bestätigung für den Strukturaufbau des anorganisch-organischen Netzwerkes.

Der Kondensationsgrad errechnet sich für die T-Baugruppen nach folgender Gleichung (14):

$$KG = \frac{\frac{1}{3} T_1 + \frac{2}{3} T_2 + \frac{3}{3} T_3}{\sum T_0 + T_1 + T_2 + T_3} \quad (14)$$

Durch einsetzen der Werte für die T-Baugruppen, die durch Integration erhalten werden, ergibt sich ein Kondensationsgrad für die T-Baugruppen von 87 %. Der ermittelte Kondensationsgrad für die Q-Baugruppen, der analog zu obiger Gleichung 7 errechnet wird, beträgt für dieses System 91 %. Je mehr organisch modifizierte Silane durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen sich im anorganischen SiO₂-Netzwerk anlagern, desto größer wird die spezifische Oberfläche [33]. Da bei dem Feststoff 82 MTES nur 87 % der eingesetzten methylsubstituierten Silane nachgewiesen werden konnten, ist es demnach wahrscheinlich, dass bei vollständiger Umsetzung die Oberfläche und auch das Porenvolumen etwas größer und auch die Aufnahmekapazitäten für die Lösemittelaufnahme höher liegen würden.

Um Aussagen über die thermischen Eigenschaften der Feststoffe zu erhalten, wurden an den Materialien DTA/TG-Messungen durchgeführt. Mit Hilfe der dadurch erhaltenen Daten ist es möglich, die Desorptionstemperatur so zu wählen, dass keine thermische Dissoziation des Feststoffes eintritt. Bild 13 zeigt die DTA/TG-Kurve des Systems 82 MTES.

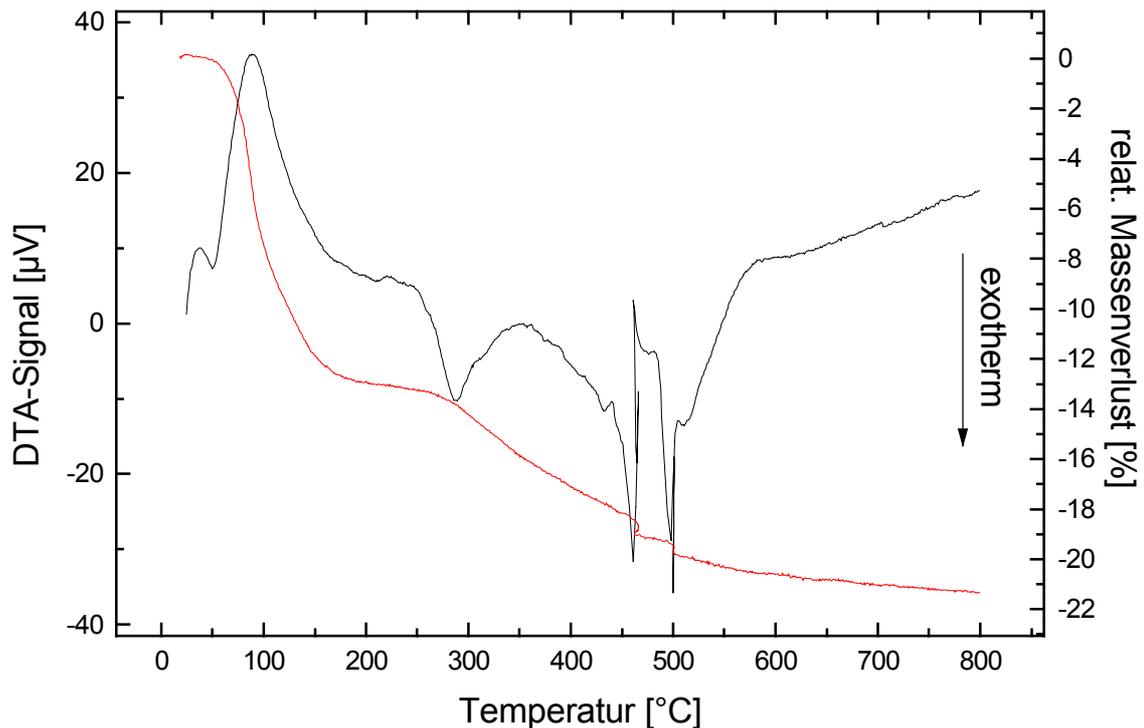


Bild 13: DTA/TG-Kurve des Systems 82 MTES (Einwaage ca. 100 mg, Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min unter Normalatmosphäre, Referenz Al_2O_3 ; - = DTA, - = TG)

Die linke Y-Achse zeigt das DTA-Signal, die rechte den relativen Massenverlust in [%]. Man sieht, dass bei einer Temperatur um 100 °C Wasser und Restlösemittel das System verlassen. Bei einer Temperatur von 300 °C erscheint ein weiterer Peak, bei dem es sich um die Zersetzung von nicht hydrolysierten Methoxygruppen handelt [40], wonach bei 450 bis 500 °C die thermische Oxidation der Methyl-Gruppen erfolgt. Zur Ermittlung der Zusammensetzung durch den Massenverlust wird der theoretische Massenanteil an Methylgruppen errechnet. Dazu wird der Anteil der Methylgruppen am Gesamtgewicht des Feststoffes bestimmt. TMOS kondensiert zu Siliziumdioxid. Bei Einsatz von 0,8 Mol TMOS entstehen demnach 0,8 Mol SiO_2 mit einem Gewicht von 48 Gramm. MTES mit der Molmasse von 178,3 Gramm kondensiert zu einem Oxid der Formel $(\text{CH}_3\text{Si})_2\text{O}_3$ mit einer Molmasse von 134 Gramm. Bei Einsatz von 0,2 Mol MTES entstehen demnach 0,1 Mol des Oxids mit einer Masse von 13,4 Gramm. Die Gesamtmasse des entstehenden Feststoffes beträgt damit 61,4 Gramm, wobei der Anteil der vorhandenen Methylgruppen 3 Gramm oder 4,9 % beträgt. Bei der oxidativen thermischen Zersetzung der Methylgruppe wird die Verbindung im Netzwerk Si-CH_3 durch die Verbindung Si-O- ersetzt. Die Methylgruppe mit einer Masse von 15 g/mol wird durch ein Sauerstoffatom ausgetauscht, welches jedoch im Netzwerk gewichtsmäßig nur mit der halben Masse berechnet wird, also 8 Gramm. Der

tatsächliche Massenverlust im Feststoff beträgt demnach 7 Gramm pro Methylgruppe. Bei einem Anteil von 0,2 Mol an Methylgruppen im Feststoff sollten demnach 1,4 Gramm durch die thermische Zersetzung dieser Gruppen aus dem Feststoff freigesetzt werden oder 2,3 % der Gesamtmasse. Betrachtet man nun den relativen Massenverlust in Bild 10, erkennt man, dass im Temperaturbereich von 420-520 °C, Methylgruppen werden zwischen 400 und 500 °C thermisch oxidiert [40], ein Massenverlust in der theoretisch berechneten Größenordnung stattfindet.

Zur weiteren Untersuchungen des Feststoffes 82 MTES wurde eine BET-Messung durchgeführt, mit deren Hilfe die Oberflächeneigenschaften wie spezifische Oberfläche, Porenvolumen und Porendurchmesser bestimmt werden kann. Im Laufe dieser Messung wird eine Stickstoffisotherme aufgenommen, die für dieses Feststoffsystem in nächsten Bild 14 dargestellt ist.

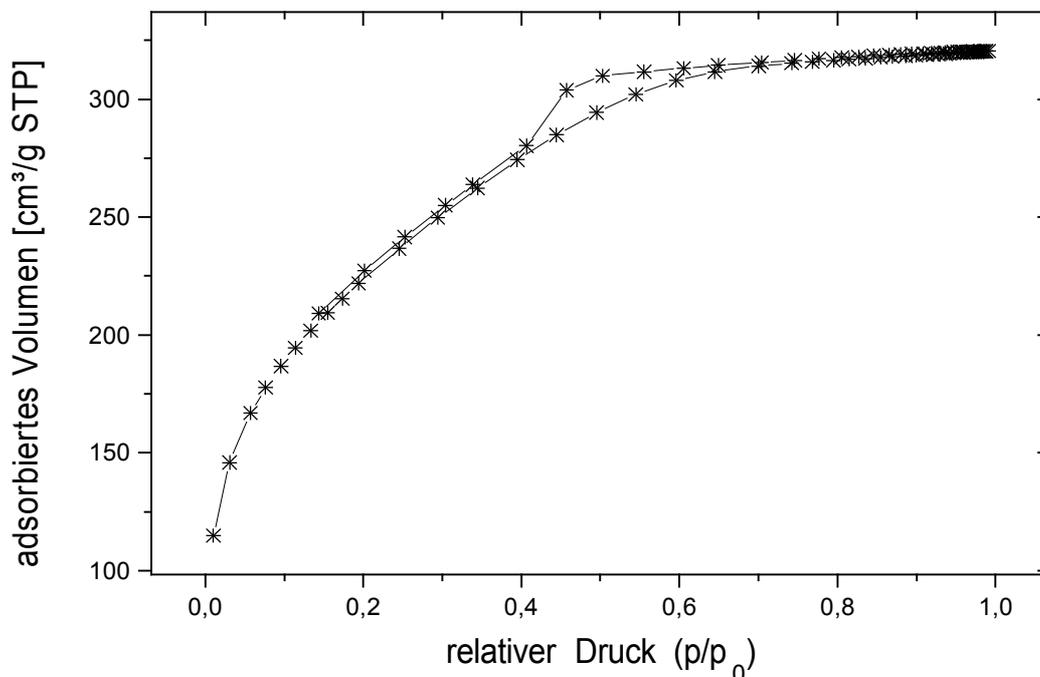


Bild 14: N₂-Isotherme des Systems 82 MTES

Man erkennt eine Isotherme des Typs I, wie sie für mikroporöse Feststoffe üblich ist. Man erkennt zwei unterschiedliche Kurven, eine für zunehmenden Druck und eine bei abnehmenden Druck. Die Hysterese wird bei abnehmenden Druck durch die verzögerte Desorption des Stickstoffs aus den Mikroporen gebildet. Schon bei geringen Drücken werden große Gasmengen auf der Oberfläche adsorbiert. Die Kurve steigt bei niedrigen Drücken steil an, bei höheren Drücken wird kaum noch zusätzlich Gas adsorbiert, da die Probe zu diesem Zeitpunkt schon fast vollständig beladen ist.

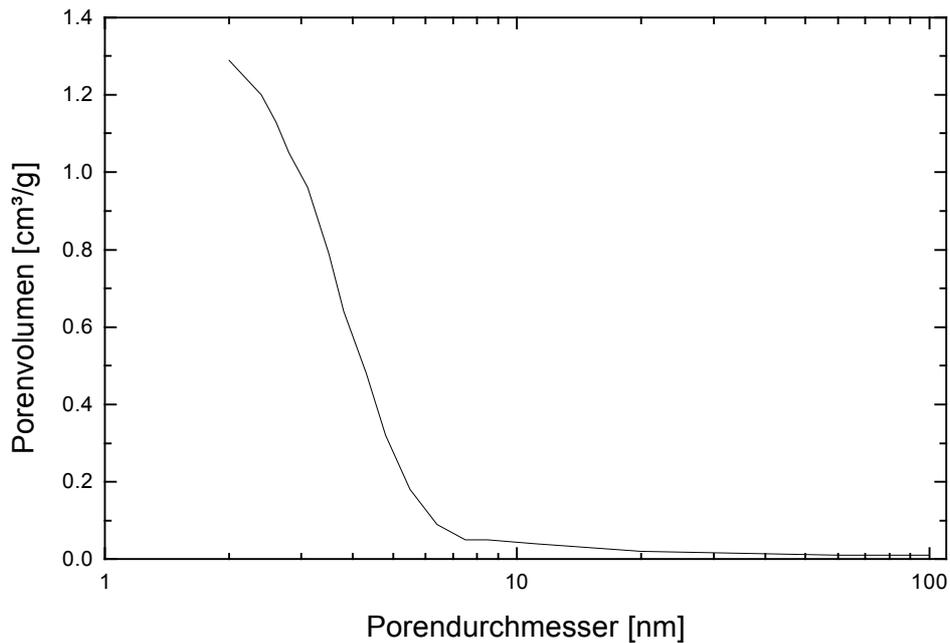


Bild 15: Porenverteilung des Systems 82 MTES

Man kann in Bild 15 erkennen, dass das Porenvolumen hauptsächlich durch Mikroporen und Poren mit einem Durchmesser bis 8 nm gebildet werden.

Die Untersuchungen der Oberflächeneigenschaften ergab folgende Werte, die bei der Messung der BET-Oberfläche mit Hilfe des Gerätes ASAP 2400 von Micromeritics ebenfalls ermittelt wurden. Dazu wurden die Proben zuerst 12 Stunden bei 130 °C im Vakuum getrocknet, um jegliche Verunreinigung wie Restlösemittel und Wasser zu entfernen, bevor die eigentliche Messung durchgeführt wurde.

BET-Oberfläche	818 m ² /g
Mikroporenvolumen	0,48 cm ³ /g
Mikroporenfläche	810 m ² /g
Totalporenvolumen	0,49 cm ³ /g
durschnittl. Porendurchmesser	2,4 nm

Die BET-Oberfläche wird hauptsächlich durch die Mikroporen und deren Oberflächen bestimmt. Das ein mikroporöser Feststoff vorliegt kann man an dem Totalporenvolumen ersehen, dass fast ausschließlich durch die Mikroporen gebildet wird. Die Isotherme gehört zum Typ I, die für mikroporöse Feststoffe charakteristisch ist.

Um festzustellen, wie die Oberfläche optisch aufgebaut ist und man mit Hilfe dieser Aufnahmen Aussagen über die Lösungsmittelaufnahme machen kann, wurde eine H-REM-Aufnahme des Feststoffes angefertigt, die in folgendem Bild 16 zu sehen ist.

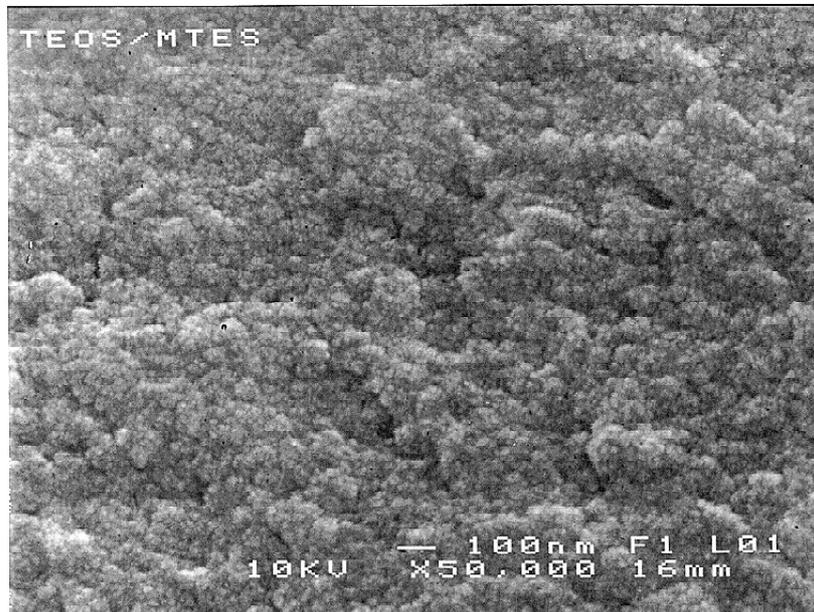


Bild 16: H-REM-Aufnahme des Feststoffes 82 MTES

Man erkennt in der H-REM-Aufnahme eine raue, poröse, blumenkohlartige Oberflächenstruktur. Einzelne Poren lassen sich nicht feststellen, da diese im Bereich von wenigen Nanometern liegen und die Vergrößerung es nicht ermöglichte, in diese Größenbereiche vorzudringen und gleichzeitig aussagefertige Aufnahmen zu liefern.

Nach der Untersuchung der Struktur, der Zusammensetzung und der Oberflächeneigenschaften des Feststoffes wurde dann untersucht, ob der Feststoff in der Lage ist, organische Lösungsmittel aus der Gasphase aufzunehmen. Die Bestimmung der Aufnahmekapazität wurde wie im Kapitel 4.4.3. beschriebenem Prinzip vorgenommen. Die Temperatur, bei der die Messungen durchgeführt wurden, lag bei 0 °C, um eventuelle Kondensationen in den Zuleitungen zu vermeiden. Bei Lösemitteln, deren Festpunkt in diesem Bereich liegt, wie zum Beispiel Wasser, wurden Temperaturen dicht oberhalb des Festpunktes gewählt. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Lösungsmittelaufnahmekapazität des Feststoffes 82 MTES bei 0 °C

Lösungsmittel	Aufnahme [%]	Lösungsmittel	Aufnahme [%]
Butylacetat	29,94	Isopropanol	17,77
Benzol	25,93	MPA	29,93
Toluol	35,46	MP	29,37
Xylol	26,73	Wasser	13,48

Der Feststoff zeigt sehr hohe Aufnahmekapazitäten bei den Aromaten und Aliphaten, wobei von den aromatischen Lösungsmitteln Toluol mit mehr als 35 % deutlich besser aufgenommen wird als Benzol und Xylol. Butylacetat, MPA und MP werden mit fast 30 % in fast identische Mengen vom Feststoff 82 MTES sorbiert. Nur Isopropanol und Wasser werden weniger gut aufgenommen. Die geringe Wasseraufnahme liegt dabei wahrscheinlich an den Poren, die durch die Methylgruppen hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Wahrscheinlich richten sich die Methylgruppen während der Kondensationsreaktion in Richtung Porenwand aus und bewirken damit diesen Effekt [33]. Erst nach der Diskussion weiterer Feststoffe kann man Aussagen treffen, ob die Aufnahmekapazitäten des Feststoffes 82 MTES als gut oder weniger gut anzusehen sind.

5.1.2. Feststoff 64 MTES (TMOS/MTES 60:40)

Bei dem nächsten Feststoffsystem, das synthetisiert wurde, wurde ein größerer Anteil von organische Gruppen tragender Silane verwendet um festzustellen, wie sich ein erhöhter Anteil an organischen Substituenten im Feststoff auf die Oberflächeneigenschaften und die Lösungsmittelaufnahme auswirkt. Das System besteht aus 60 Mol-% TMOS und 40 Mol-% MTES, das ebenfalls mit konzentrierter Salzsäure stöchiometrisch hydrolysiert wurde.

Zur Strukturaufklärung wurde wieder zuerst ein Festkörper-NMR-Spektrum aufgenommen, dass im folgenden Bild 17 dargestellt ist.

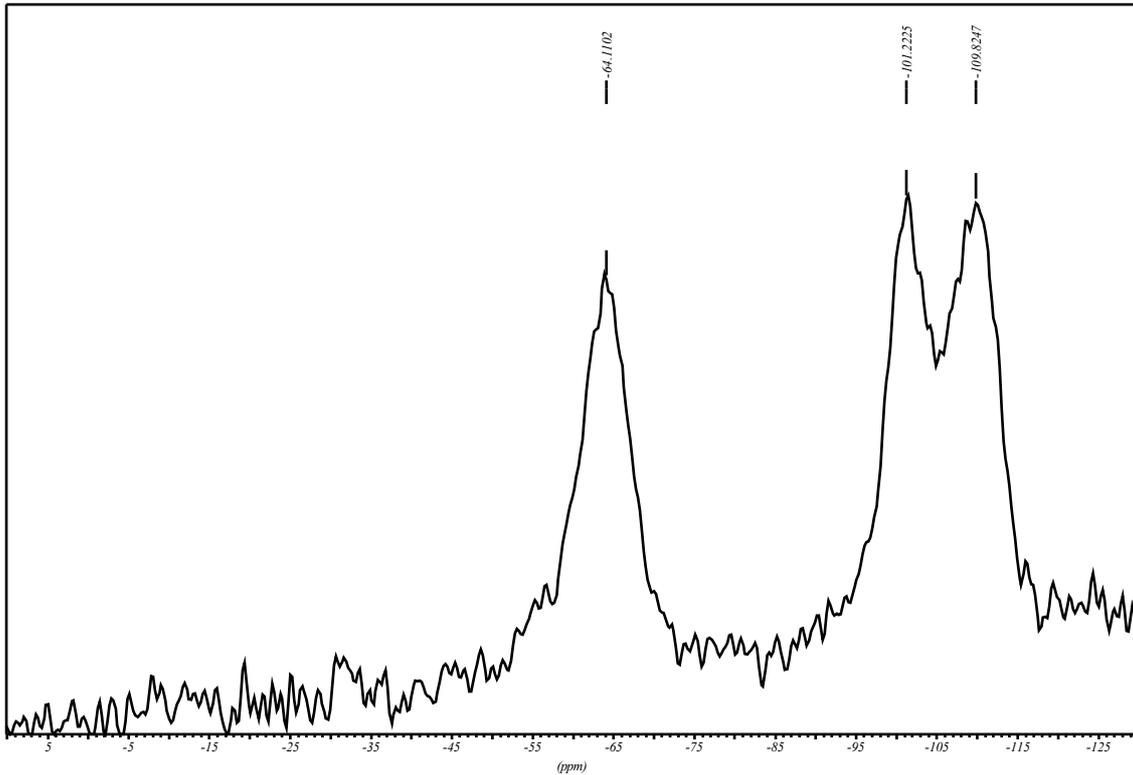


Bild 17: Festkörper-NMR-Spektrum des Systems 64 MTES

Das Spektrum führt zu einem T/Q-Verhältnis von 34:66, was annähernd dem zu erwartendem Verhältnis von 40:60 entspricht. Der Unterschied von theoretischem zu tatsächlichem Verhältnis ist auf Eduktreste zurückzuführen, die nach Aushärtung noch im Feststoffsystem verblieben sind. Der Kondensationsgrad der Methylkomponente liegt bei diesem System bei 98 %, TMOS liegt hier zu 89 % kondensiert vor.

Zur weiteren Charakterisierung des Feststoffes wurde zur Ermittlung des thermischen Verhaltens eine DTA/TG-Messung durchgeführt. Bild 18 zeigt die DTA/TG-Kurve dieses Systems.

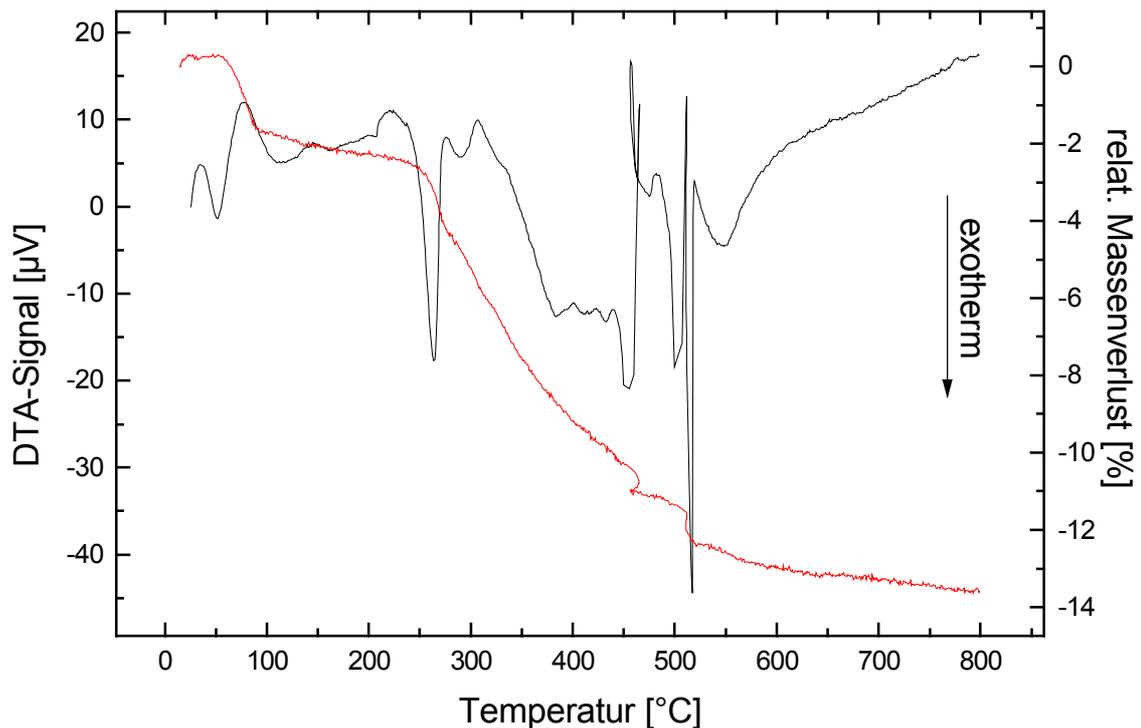


Bild 18: DTA/TG-Kurve des Systems 64 MTES (Einwaage ca. 100 mg, Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min unter Normalatmosphäre, Referenz Al_2O_3 ; - = DTA, - = TG)

Nach der Entfernung von Wasser und Restlösemittel um 100 °C erkennt man bei 250 °C einen exothermen Peak, bei dem es sich wie bei dem vorhergehendem System 82 MTES um die thermische Oxidation nicht hydrolysierter Alkoxygruppen handelt [40]. Die Methylgruppen werden ab einer Temperatur von 380 °C bis 520 °C thermisch oxidiert. Der beobachtete Massenverlust in der TG-Kurve stimmt dabei mit 4,5 % mit dem rechnerisch ermittelten Wert von 4,45 % überein. Vergleicht man Bild 18 mit der DTA/TG-Kurve des Systems 82 MTES in Bild 13, erkennt man, wie erwartet, einen ähnlichen Verlauf des DTA-Signals. Jedoch erscheinen hier die Peaks ungefähr 20 °C früher. Die oxidative Zersetzung der Methylgruppen liefert bei dem System 64 MTES ebenfalls einen Doppelpeak wie im vorhergehenden System. Diesen Umstand kann man damit erklären, dass bei der Zersetzung der Methylgruppe sowohl ganze Methylfragmente abgespalten werden, als auch eine Oxidation zu CO_2 stattfindet [40]. Vergleicht man die TG-Kurven der beiden Systeme, sieht man, dass der Massenverlust, der durch die oxidative Zersetzung der Methylgruppen entsteht, annähernd doppelt so hoch ist, wie der im Systems 82 MTES, begründet in der doppelt so hohen Konzentration an Methylgruppen im Feststoff. Bei 450 °C zeigt die DTA-Kurve einen Verlauf, der auf ein Artefakt zurückzuführen ist.

Die Durchführung der BET-Messung führte zu folgender Stickstoffisotherme, die im folgenden Bild 19 dargestellt ist.

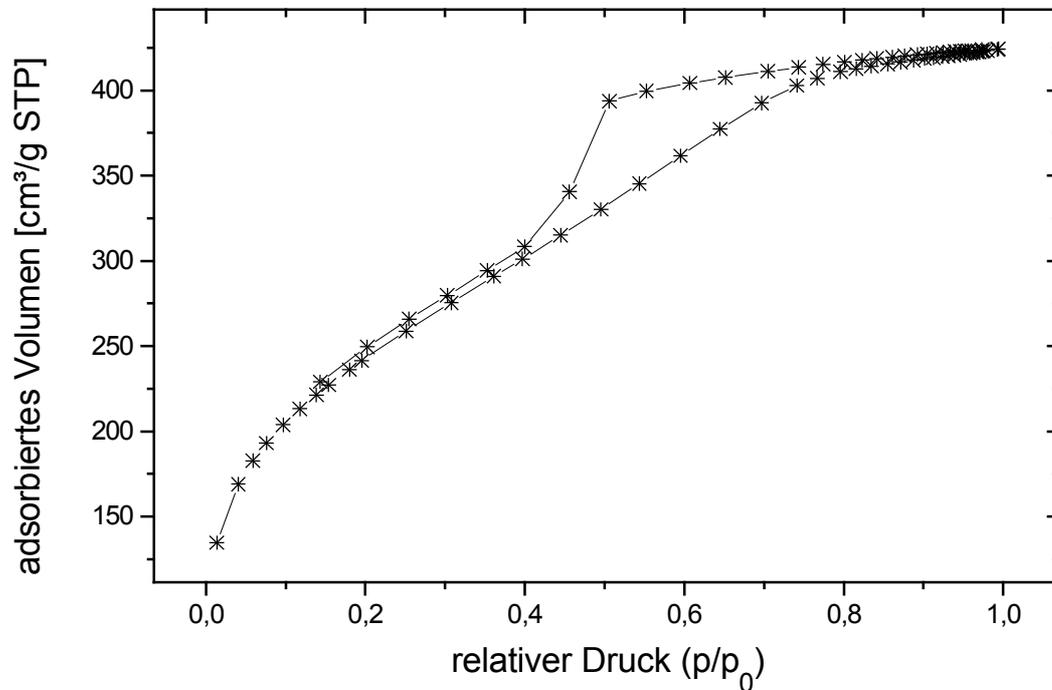


Bild 19: N_2 -Adsorptionsisotherme des Feststoffes 64 MTES

Wie bei dem oben diskutierten Feststoff 82MTES liegt auch hier eine Isotherme des Typs I vor. Auch hier wird bei Druckverminderung eine Hysterese gebildet, die durch die Mikroporen verursacht wird. Der vergleichsweise hohe Wert an adsorbierten Volumen bei geringen Drücken ist bedingt durch die große spezifische Oberfläche und das sehr hohe Porenvolumen.

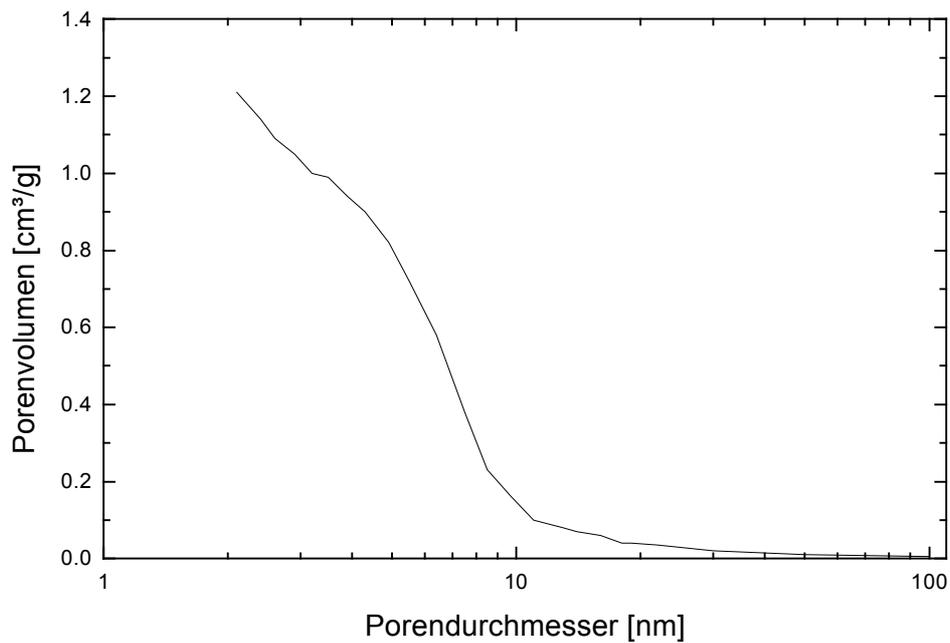


Bild 20: Porenverteilung des Systems 64 MTES

Die Porenverteilung in Bild 20 zeigt, dass das Porenvolumen des Feststoffes 64 MTES hauptsächlich durch Poren mit einem Durchmesser von bis zu 10 nm gebildet wird. Das erklärt den im Vergleich zum System 82 MTES höheren durchschnittlichen Porendurchmesser, da dort das Porenvolumen von Poren mit bis zu 8 nm Durchmesser gebildet wird.

Nach zwölfstündiger Trocknung im Vakuum bei 130 °C führte die Bestimmung der Oberflächeneigenschaften durch BET-Messung zu folgenden Ergebnissen:

BET-Oberfläche	849 m ² /g
Mikroporenvolumen	0,62 cm ³ /g
Mikroporenfläche	848 m ² /g
Totalporenvolumen	0,67 cm ³ /g
durchschnittl. Porendurchmesser	3,2 nm

Die BET-Oberfläche ist verglichen zu dem vorhergehenden Feststoff etwas größer, was sich auch in den hohen Porenvolumina zeigt. Das System 82 MTES, das eine ähnlich große spezifische Oberfläche aufweist, besitzt aber ein sehr viel kleineres Poren- und Mikroporenvolumen, das ca. 0,2 cm³/g geringer ist. Demnach muss das System 64 MTES eine deutlich größere Porosität aufweisen, die nicht nur im Mikrobereich sondern auch mit

Mesobereich zu finden sein muss, da der durchschnittliche Porendurchmesser mit 3,2 nm größer ist, als bei dem vorher diskutiertem System. Man erkennt bei der Porenverteilung in Bild 20, dass die Steigung der Kurve im Bereich zwischen 4 und 10 nm eine geringere Steigung aufweist wie im vorhergehenden System 82 MTES, das bedeutet, dass in diesem Größenbereich mehr Poren auftreten. Eine Ursache dafür könnten sterische Gründe sein, da bei diesem System doppelt so viele Methylgruppen vorhanden sind, wie im vorhergehenden System 82 MTES.

Um die Oberfläche dieses Feststoffes auch optisch zu beurteilen, wurde eine H-REM-Aufnahme angefertigt, die in folgendem Bild 21 dargestellt ist.

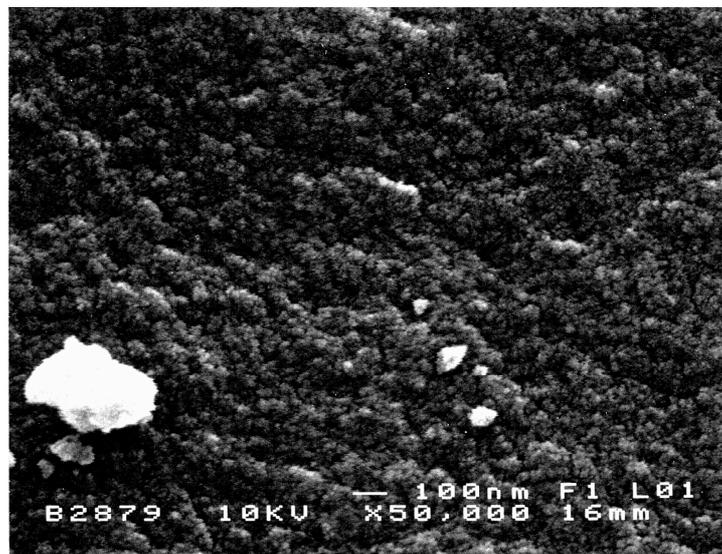


Bild 21: H-REM-Aufnahme des Feststoffes 64 MTES

Man erkennt eine raue, unebene Oberfläche, die jedoch einen weniger zerklüfteten Eindruck macht wie die Oberfläche des Systems 82 MTES. Die größere Oberfläche des Systems 64 MTES wird demnach hauptsächlich durch die größere Porosität bestimmt, die außerhalb des Auflösungsvermögens der H-REM-Aufnahme liegt.

Der letzte Punkt der Untersuchung des Feststoffes 64 MTES ist die Ermittlung der Aufnahmekapazitäten für die zu testenden organischen Lösungsmittel. Die Bestimmung der Aufnahmekapazitäten führte zu Werten, die in folgender Tabelle 6 dargestellt sind.

Tabelle 6: Lösungsmittelaufnahmekapazität des Feststoffes 64 MTES bei 0 °C

Lösungsmittel	Aufnahme [%]	Lösungsmittel	Aufnahme [%]
Butylacetat	45,7	Isopropanol	25,7
Benzol	36,6	MPA	56,1
Toluol	45,1	MP	53,1
Xylol	52,0	Wasser	13,9

Der Feststoff 64 MTES erreichte bei der Bestimmung der Aufnahmekapazitäten verglichen mit dem vorhergehendem Feststoff sehr hohe Werte bei der Aufnahme von aliphatischen sowie auch bei den aromatischen Lösungsmitteln. Bei einigen Lösungsmitteln, wie MPA, MP und Xylol werden sogar die Aufnahmekapazitäten von Aktivkohle übertroffen. Die Aufnahme an Wasser ist verglichen mit den anderen erreichten Werten relativ gering, wenn man bedenkt, dass Aktivkohle, die im Verlauf dieser Arbeit ebenfalls untersucht wurde und später auch diskutiert wird, mit einer Aufnahmekapazität an Lösungsmitteln von ca. 50 % eine Aufnahme an Wasser von 36 % zeigt. Vergleicht man die Wasseraufnahme dieses Feststoffes mit dem System 82 MTES stellt man fest, dass die Werte in etwa identisch sind, obwohl hier doppelt so viele Methylgruppen im Feststoff vorhanden sind. Das System 82 MTES, das eine ähnlich große BET-Oberfläche aufweist, zeigt bei der Lösungsmittelaufnahme deutlich geringere Werte, als das System 64 MTES. Das höhere Porenvolumen kann dafür nicht der einzige Grund sein, da fast doppelt so hohe Aufnahmemengen erreicht werden, wogegen das Porenvolumen nur um ca. ein Drittel höher liegt.

5.1.3. Feststoff 91 MTES (TMOS/MTES 90:10)

Im Gegensatz zum vorhergehendem System sollte bei diesem Feststoff die Auswirkung des vermehrten Einsatzes von Gerüstbildner, in diesem Fall TMOS, bei gleichzeitiger Reduzierung des organischen Anteils, auf die Oberflächencharakteristik und die Lösungsmittelaufnahme untersucht und mit den beiden vorher untersuchten Systemen verglichen werden.

Der erste Punkt, der untersucht wurde, ist der Aufbau des Netzwerks und der Kondensationsgrad, der mit Hilfe eines Festkörper-NMR-Spektrums ermittelt wurde, das im folgenden Bild 22 dargestellt ist.

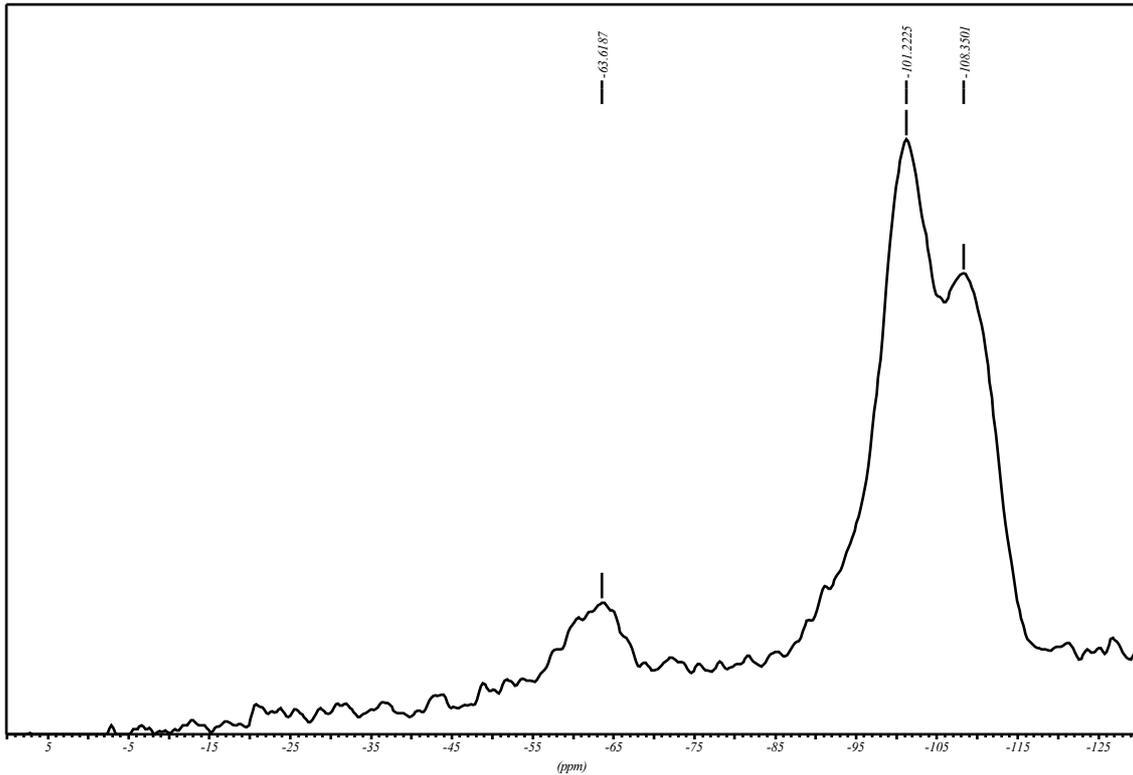


Bild 22: Festkörper-NMR-Spektrum des Feststoffes 91 MTES

Das T/Q-Verhältnis, das aus dem Spektrum ermittelt werden konnte, beträgt 8:92 bei einem Kondensationsgrad von 85 %, der vergleichsweise niedrig ist. Unter Berücksichtigung, dass noch nicht hydrolysiertes Edukt im Feststoff vorhanden ist, kommt der tatsächliche Wert dem theoretisch zu erwartenden Wert recht nahe.

Zur weiteren Untersuchung der thermischen Stabilität diente eine DTA/TG-Messung, deren Spektrum im folgenden Bild 23 dargestellt ist.

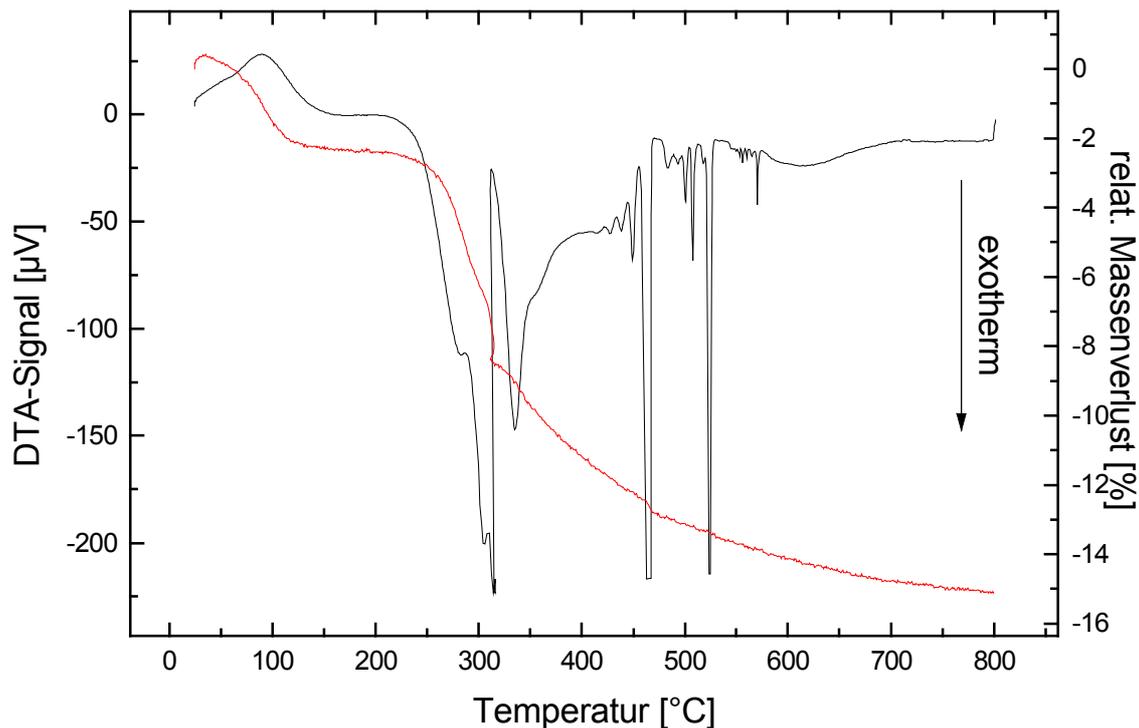


Bild 23: DTA/TG-Spektrum des Feststoffes 91 MTES (Einwaage ca. 100 mg, Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min unter Normalatmosphäre, Referenz Al_2O_3 ; - = DTA, - = TG)

Wie bei den beiden vorhergehenden Systemen wird zuerst Wasser und Restlösemittel bei einer Temperatur um 100 °C entfernt, wonach bei 320 °C ebenfalls wieder nicht hydrolysierte Methylgruppen oxidiert werden und eine weiterführende Kondensation im System stattfinden. Ab einer Temperatur von 460 °C bis 530 °C werden die Methylgruppen oxidativ zersetzt. Man kann ebenfalls einen Doppelpack bei diesem Prozess beobachten, der, wie im vorhergehenden System erläutert, von Methylfragmenten und CO_2 verursacht wird. Der Massenverlust, der aus der TG-Kurve für dieses Temperaturintervall ersichtlich ist, beträgt ca. 1,2 % und deckt sich ungefähr mit dem rechnerisch ermittelten Wert von 1,15 %. Vergleicht man die Verläufe des DTA-Signals der drei bisher untersuchten Systeme, erkennt man, dass mit abnehmendem Methylgruppengehalt im Feststoff die Temperatur, die zum Erreichen der oxidativen Zersetzung nötig ist, ansteigt. Die Ursache könnte in der Konzentration der Methylgruppen zu finden sein, da bei einer erhöhten Konzentration sich die eine oder andere Methylgruppe vielleicht schon eher bei einer niedrigeren Temperatur abspalten lässt. Bei einer geringeren Konzentration ist diese Wahrscheinlichkeit nicht mehr gegeben.

Die Durchführung der BET-Messung zur Ermittlung der Oberflächeneigenschaften führte zu der Stickstoffisotherme, die im nächsten Bild 24 dargestellt ist.

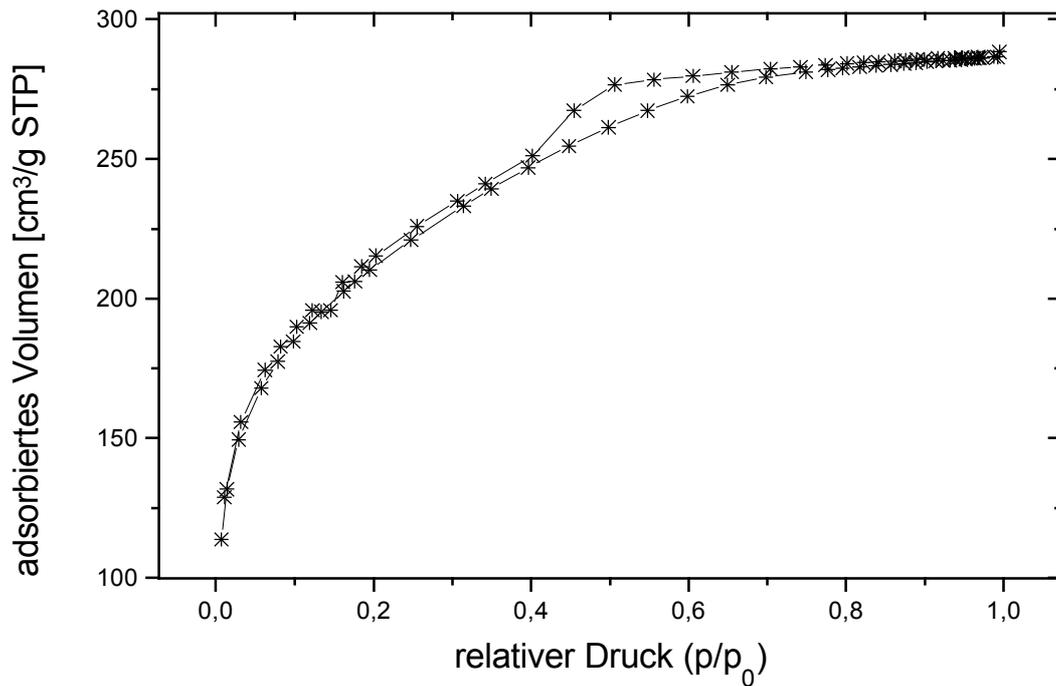


Bild 24: N₂-Adsorptionsisotherme des Feststoffes 91 MTES

Der Verlauf der Isotherme entspricht dem Typ I, der für mikroporöse Materialien zu erwarten ist. Bei kleinen Partialdrücken werden schon große Mengen an Stickstoff aufgenommen, wobei schnell eine vollständige Belegung der Oberfläche mit Stickstoffmolekülen erreicht ist.

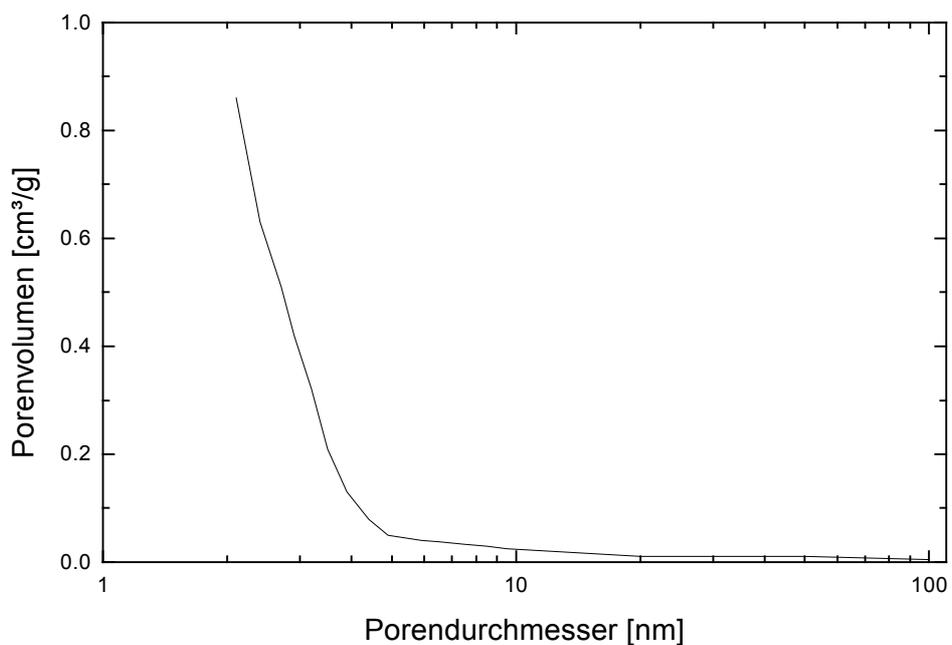


Bild 25: Porenverteilung des Systems 91 MTES

Die Porenverteilung in Bild 25 zeigt, dass das Porenvolumen des Feststoffes 91 MTES durch Poren bis zu einem Durchmesser von 4 nm gebildet wird und liegt daher überwiegend im Mikroporenbereich.

Die Bestimmung der Oberflächeneigenschaften führte zu folgenden Ergebnissen (12 h Trocknung bei 130 °C im Vakuum):

BET-Oberfläche	705 m ² /g
Mikroporenvolumen	0,43 cm ³ /g
Mikroporenfläche	697 m ² /g
Totalporenvolumen	0,44 cm ³ /g
durschnittl. Porendurchmesser	1,6 nm

Die Oberflächengrößen sind in der MTES-Feststoffreihe die geringsten. Sowohl die Oberfläche als auch die Porenvolumina sind kleiner als die der beiden vorhergehenden Feststoffe. Der sehr kleine Porendurchmesser deutet auf einen Feststoff hin, dessen Poren hauptsächlich aus Mikroporen bestehen, was eine Lösungsmittelaufnahme begünstigen sollte.

Zur optischen Beurteilung des Feststoffes wurde eine H-REM-Aufnahme angefertigt, die in folgendem Bild 26 dargestellt ist.



Bild 26: H-REM-Aufnahme des Feststoffes 91 MTES

Die Oberflächenstruktur ähnelt den beiden vorhergehenden MTES-Feststoffen. Jedoch scheint die Oberfläche etwas ebener zu sein.

Letztendlich wurde die Aufnahme der organischen Lösungsmittel untersucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Lösungsmittelaufnahmekapazität des Feststoffes 91MTES bei 0 °C

Lösungsmittel	Aufnahme [%]	Lösungsmittel	Aufnahme [%]
Butylacetat	21,9	Isopropanol	21,0
Benzol	22,3	MPA	26,0
Toluol	21,7	MP	35,7
Xylol	19,8	Wasser	34,3

Man erkennt eine Affinität des Feststoffes zu Wasser und 1-Methoxy-2-propanol, wogegen die aromatischen Lösungsmittel, verglichen mit den beiden anderen Feststoffe der MTES-Reihe, weniger gut aufgenommen werden. Der geringe Anteil an organischen Gruppen wirkt sich demnach positiv auf die Aufnahme von polaren Lösungsmitteln wie Wasser auf, wogegen die unpolare hydrophobe Lösungsmittel wie die Aromaten vergleichsweise schlecht aufgenommen werden. Entscheidend für die Aufnahme von Lösungsmittel sind demnach nicht allein die Oberflächeneigenschaften wie spezifische Oberfläche und Porenvolumen, sondern auch die Zusammensetzung und der organische Anteil des Feststoffes, da die beiden vorher untersuchten Systeme eine höhere Methylgruppenkonzentration und damit einen hydrophoberen Charakter aufwiesen, was sich in der geringeren Wasseraufnahme zeigte.

5.1.4. Feststoff 82 ME2 (TMOS/Me₂Si(OEt)₂ 80:20)

Das nächste System, das untersucht wurde, ist eine Verbindung bestehend aus 80 Mol-% TMOS und 20 Mol-% Dimethyldiethoxysilan, das ebenfalls mit konzentrierter Salzsäure stöchiometrisch hydrolysiert wurde. Im Gegensatz zu den vorhergehenden MTES-Feststoffen sind hier zwei feste Methylgruppen im Netzwerk vorhanden, was die Struktur im anorganisch-organischen Netzwerk beeinflusst. Sehr interessant ist auch der direkte Vergleich mit dem oben diskutierten System 64 MTES, da in diesen beiden Feststoffen der Gehalt an Methylgruppen identisch ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse- und

Kondensationsreaktion ist bei diesem System so hoch, dass das Reaktionsgemisch für das Zutropfen der Salzsäure gekühlt werden muss, um eine vorzeitige Gelierung des Gemisches zu verhindern.

Da von den IR-Messungen für die Zielsetzung dieser Arbeit keine besonderen Aussagen zu erwarten waren, wurde an diesem System stellvertretend für alle Feststoffe eine ausführliche IR-spektroskopische Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, und die erhaltenen Spektren mit den aus der DTA/TG erhaltenen Daten verglichen. Bild 24 zeigt das IR-Spektrum des Feststoffes 82 ME2, das zur Verdeutlichung der strukturellen Vorgänge später untergliedert wird. Der Feststoff 82 ME2 wurde dafür thermisch bei verschiedenen Temperaturen behandelt, und zwar bei 130 °C, 300 °C und 600 °C. Die Aufheizdauer betrug zwei Stunden, danach wurde die Temperatur eine Stunde gehalten.

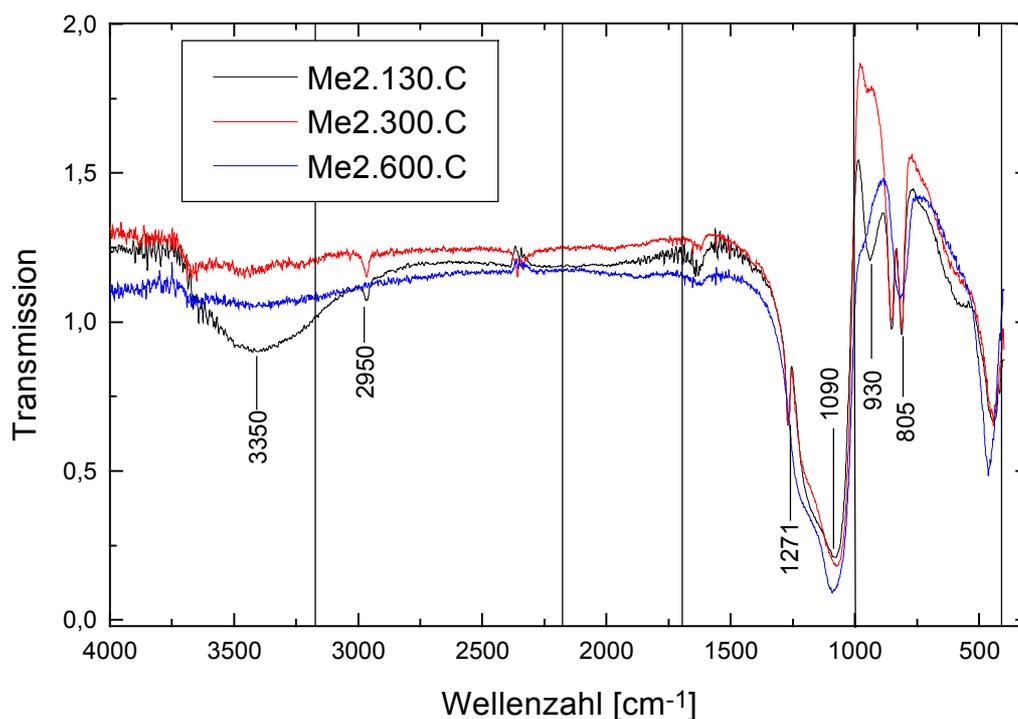


Bild 27: IR-Spektrum des Systems 82 ME2, thermisch behandelt bei 130 °C, 300 °C und 600 °C

Die Bandenzuordnung ist in folgender Tabelle 8 aufgeführt [41].

Tabelle 8: Bandenzuordnung des Systems 82ME2

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung	Strukturelement
---------------------------------	------------	-----------------

3350 breit	ν (OH)	Hydroxylgruppen
2950	ν_{sym} (CH ₃)	aliphatische Methylgruppe
1275	δ_{sym} (CH ₃)	Methylgruppe (charakteristisch für Si-CH ₃)
1080	ν_{as} (Si-O-Si)	Siloxanbindung
950	ν_{as} (Si-OH)	Silanol
855	ν_{as} (Si-C)	Valenzschwingung von organischen Resten
805	ν_{as} (Si-O-Si)	Schwingungen des Netzwerkes
455	δ_{as} (Si-O-Si-O)	Deformationsschwingung

Um die Deutlichkeit der Veränderungen des Systems bei Veränderung der Temperatur hervorzuheben, wird das oben gezeigte Spektrum in mehrere Bereiche aufgeteilt. Bild 28 zeigt das Spektrum im Wellenzahlenbereich von 400-1000 cm⁻¹.

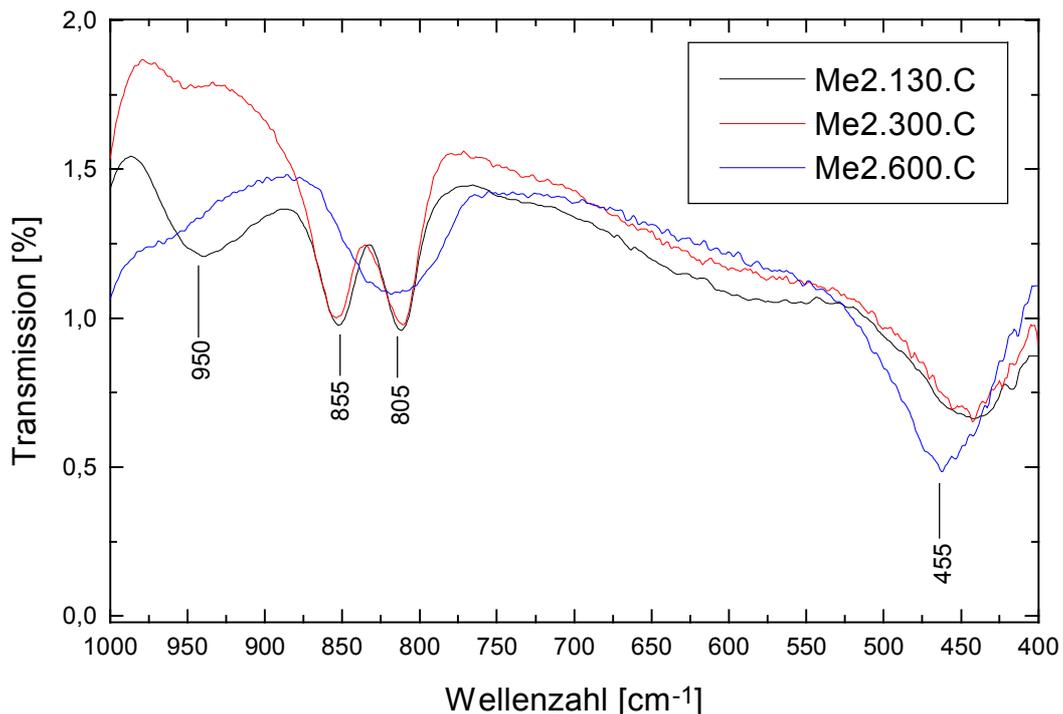


Bild 28: IR-Spektrum des Systems 82 ME2 im Wellenzahlenbereich von 400-1000 cm⁻¹, thermisch behandelt bei 130 °C, 300 °C und 600 °C

Der Peak bei der Wellenzahl 455 cm⁻¹ ist bei allen Temperaturbereichen vorhanden, ist bei der Erwärmung auf 600 °C jedoch am ausgeprägtestem, was durch einen höheren Kondensationsgrad erklärt werden kann, da dann der Anteil an anorganischem Netzwerk

das Maximum erreicht. Ähnlich verhält es sich im Bereich von 800 cm^{-1} , wo der Peak bei 130 und 300 °C gleich groß ist und bei 600 °C sehr viel breiter im Spektrum erscheint. Bei 855 cm^{-1} sieht man einen Peak, der durch die Valenzschwingung von Si-C gebildet wird, und der bei 600 °C nicht mehr erscheint, Die Bande bei 950 cm^{-1} , die durch die Valenzschwingung von Si-OH gebildet wird, ist bei einer Temperatur von 130 °C sehr deutlich ausgeprägt, bei 300 °C gerade noch als kleiner Peak erkennbar und bei 600 °C nur noch als eine kleine Schulter im Spektrum vorhanden. Daran kann die fortschreitende Kondensation des Systems bei Erhöhung der Temperatur sehr deutlich festgestellt werden. Das nächste Bild 29 zeigt das Spektrum im nächsten Wellenzahlenintervall von $1000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$.

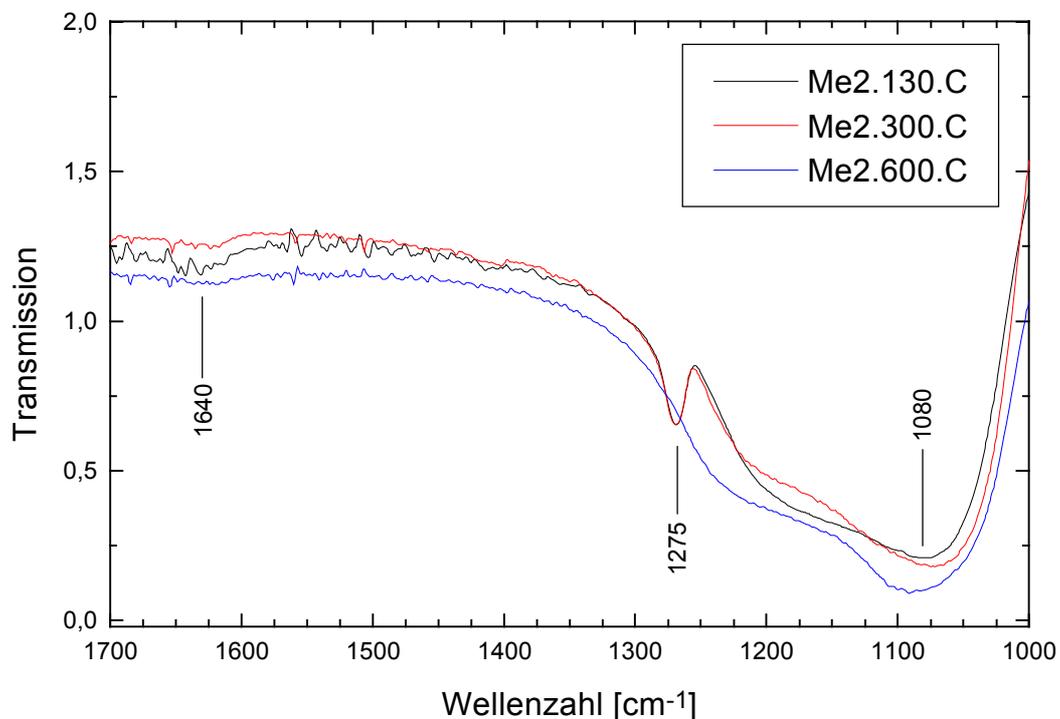


Bild 29: IR-Spektrum des Systems 82 ME2 im Wellenzahlenbereich von $1000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, thermisch behandelt bei 130 °C , 300 °C und 600 °C

An der Valenzschwingung von Si-O bei der Wellenzahl 1080 cm^{-1} kann man ebenfalls den voranschreitenden Kondensationsgrad erkennen, der bei der Temperatur von 600 °C am ausgeprägtesten im Spektrum erkennbar ist. Der Peak bei der Wellenzahl von 1275 ist charakteristisch für die Deformationsschwingung einer Methylgruppe, die an einem Siliziumatom gebunden ist. Dieser Peak ist bei den Temperaturen 130 und 300 °C vorhanden und gleich groß, wogegen bei einer Temperatur von 600 °C der Peak nicht mehr zu sehen ist, was durch die thermische Zersetzung der Methylgruppen im System zu erklären ist. Die Schwingungen im Bereich von 1640 stammen von Wasser, das während

der Messung im Probenbereich vorhanden war. Der nächste Abschnitt des Spektrums, der hervorgehoben wird, liegt im Bereich der Wellenzahlen $2200\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ und wird in Bild 30 dargestellt.

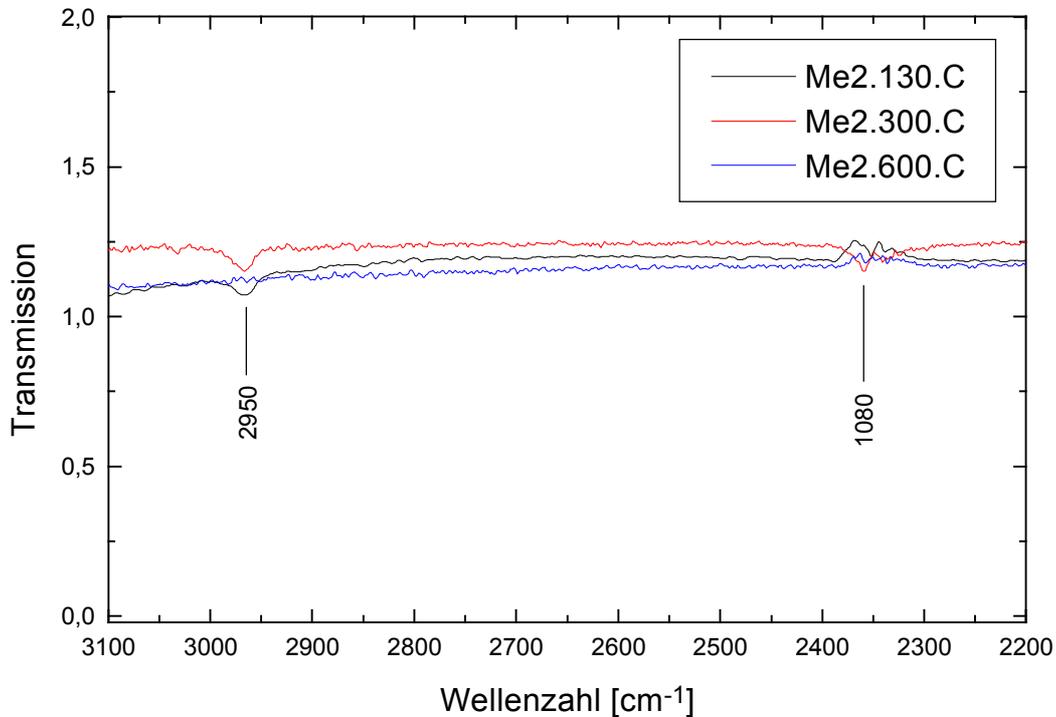


Bild 30: IR-Spektrum des Systems 82 ME2 im Wellenzahlenbereich von $2200\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, thermisch behandelt bei 130 °C , 300 °C und 600 °C

Der Peak bei der Wellenzahl von 1080 cm^{-1} wird von Kohlendioxid gebildet, das während der Messung im Probenraum vorhanden war, wobei die Richtung des Peaks davon abhängig ist, ob während der Referenzmessung eine größere oder kleinere Menge an Kohlendioxid vorhanden war. Der Peak bei der Wellenzahl von 2950 cm^{-1} wird durch die symmetrische Valenzschwingung der Methylgruppen gebildet, die bei den Temperaturen 130 °C und 300 °C noch sichtbar ist, bei einer Erhöhung der Temperatur auf 600 °C aber nicht mehr vorhanden ist, da bei dieser Temperatur die Methylgruppen thermisch zersetzt werden. Die Bande, die bei der Wellenzahl von 3350 cm^{-1} erscheint und sehr breit ist, wird durch Hydroxygruppen gebildet und ist bei einer Temperatur von 130 °C stark ausgeprägt, verflacht bei Temperaturerhöhung jedoch, was ebenfalls durch fortschreitende Kondensation erklärt werden kann.

Zur weiteren Strukturbestimmung wurde ein Festkörper-NMR-Spektrum angefertigt, das im folgenden Bild 31 dargestellt ist.

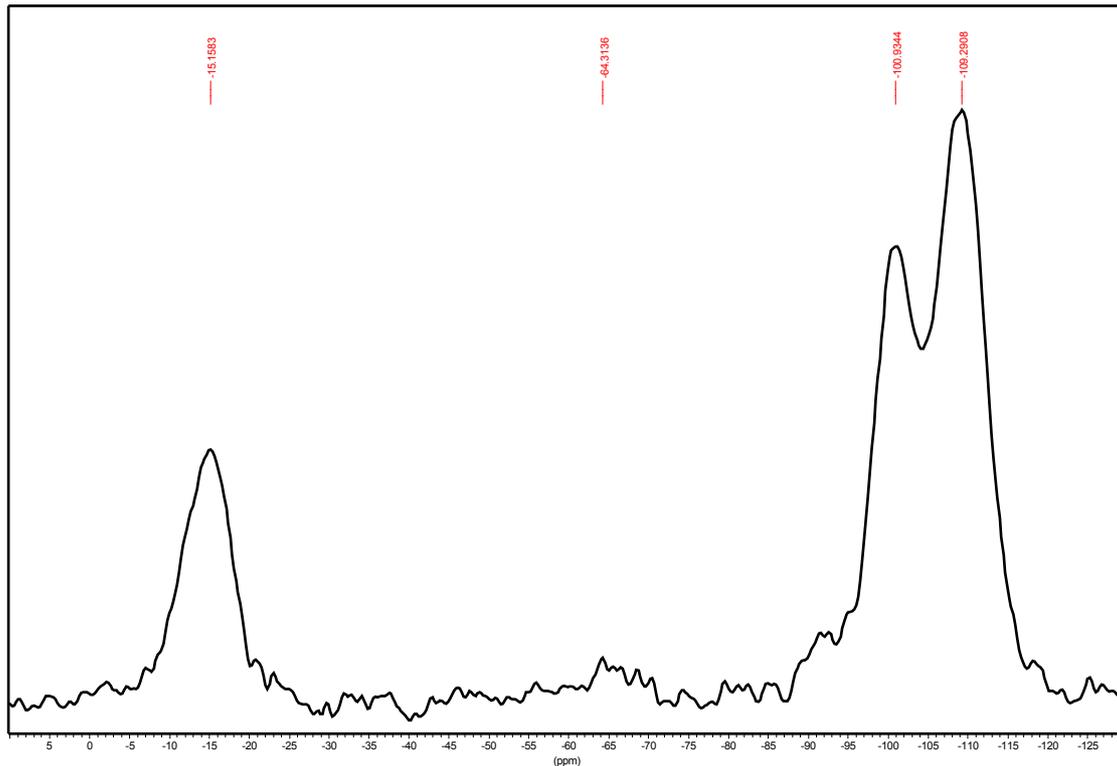


Bild 31: Festkörper-NMR-Spektrum des Systems 82 ME2

Aus dem Spektrum konnte ein Kondensationsgrad für TMOS von 87 % ermittelt werden. Der Kondensationsgrad von Dimethyldiethoxysilan beträgt dagegen nur 50 %. Diese geringe Kondensation ist wahrscheinlich auf die sehr rasche Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen, die bei der Reaktion der beiden Komponenten bei der Zugabe von Salzsäure zu beobachten ist. Obwohl diese Reaktion unter Verwendung einer Eis-Kochsalz-Mischung durchgeführt wird, erfolgt die Hydrolyse-Kondensations-Reaktion so rasch, dass die Gelbildung schon einsetzt, bevor die Kondensation der Komponenten weit genug vorangeschritten ist und das Reaktionsgemisch vorzeitig erstarrt.

Zur weiteren Charakterisierung der thermischen Stabilität des Feststoffes wurde eine DTA/TG-Messung durchgeführt und die erhaltenen Daten mit den oben diskutierten IR-Spektren verglichen. Bild 32 zeigt die DTA/TG-Kurve dieses Systems.

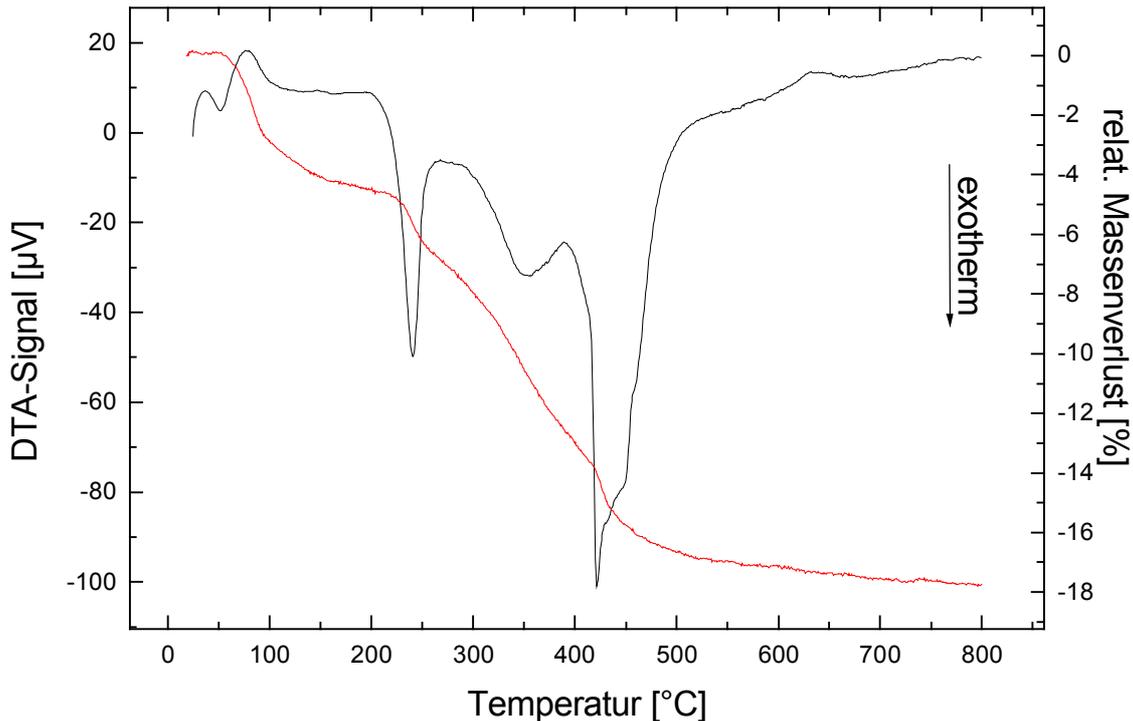


Bild 32: DTA/TG-Kurve des Systems 82 ME2 (Einwaage ca. 100 mg, Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min unter Normalatmosphäre, Referenz Al_2O_3 ; - = DTA, - = TG)

Bei 100 °C findet eine Trocknung des Systems statt und Wasser und Restlösemittel verlassen den Feststoff. Bei dem nächsten Peak bei 240 °C handelt es sich um nicht hydrolysierte Alkoxygruppen, wie sie auch bei den vorhergehenden Feststoffen in diesem Temperaturbereich beobachtet wurden. Die Oxidation der Methylgruppen erfolgt bei einer Temperatur von 420 bis 480 °C und wird durch einen scharfen Peak gekennzeichnet. Der Massenverlust in diesem Bereich beträgt laut TG-Kurve 2,5 % und liegt damit etwas höher als der berechnete Wert von 2,2 %.

Nach der Diskussion wurde zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften eine BET-Messung durchgeführt, die neben den Oberflächendaten, die weiter unten aufgeführt werden, folgende Stickstoff-Adsorptionsisotherme lieferte, die im folgendem Bild 33 dargestellt ist.

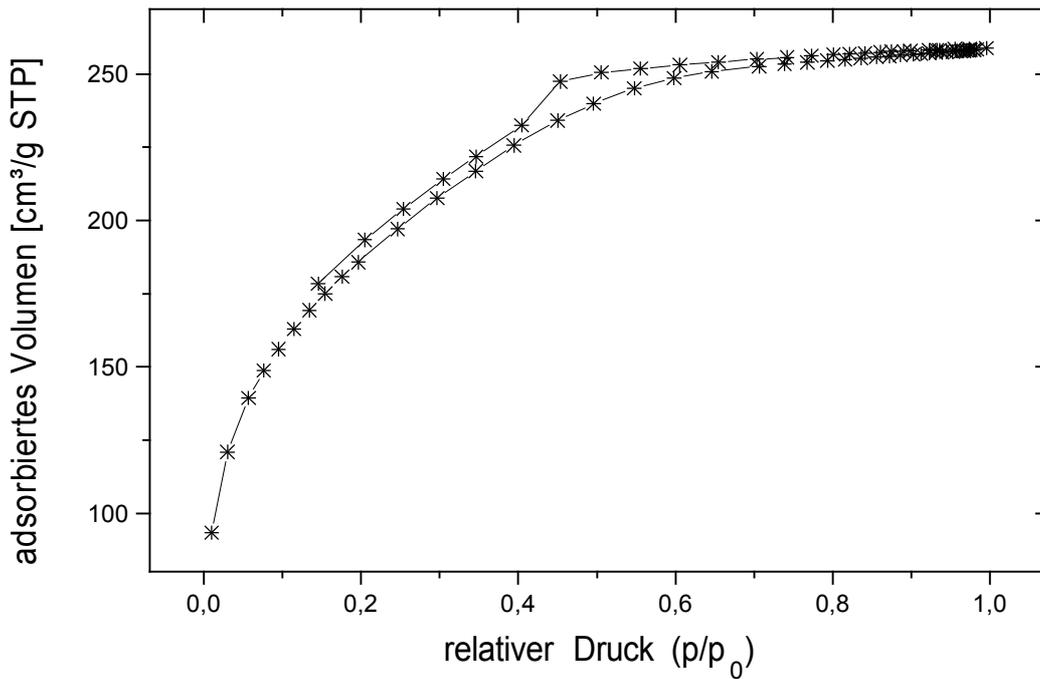


Bild 33: N₂-Adsorptionsisotherme des Systems 82 ME2

Auch bei diesem System handelt es sich um eine Isotherme vom Typ I. Es werden auch bei geringen Drücken große Mengen an Stickstoff adsorbiert, jedoch ist der Anfangswert etwas geringer, als der des Systems 64 MTES.

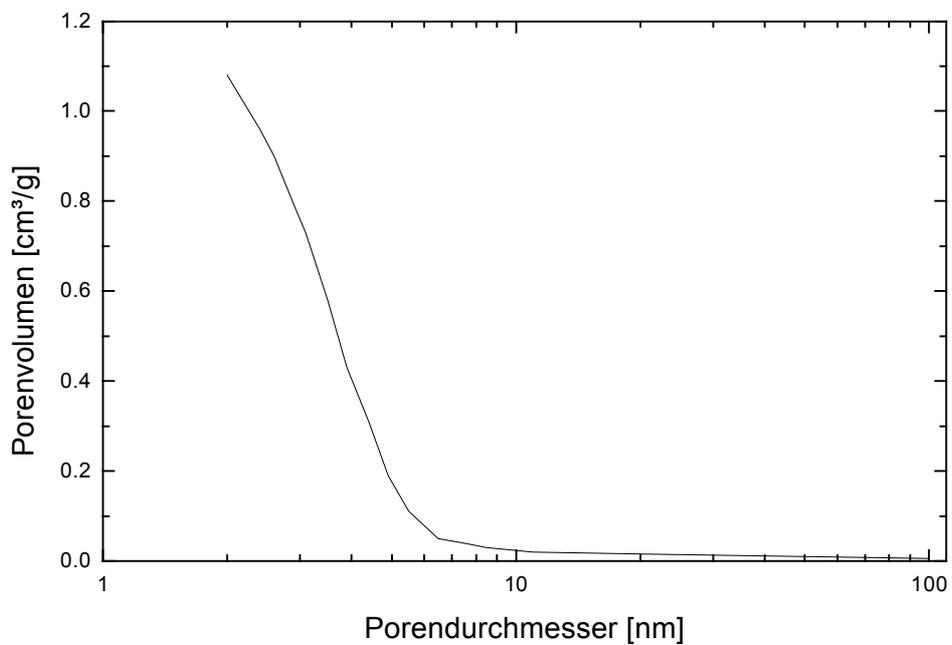


Bild 34: Porenverteilung des Systems 82 ME2

Die Porenverteilung in Bild 34 zeigt, dass das Porenvolumen überwiegend durch Poren bis einen Durchmesser von 5 nm gebildet wird. Der durchschnittliche Porendurchmesser dürfte demnach etwas höher als der der vorhergehenden Feststoffen liegen.

Die spezifische Oberfläche ist kleiner als die des Feststoffes 64 MTES, was man aus folgender Tabelle entnehmen kann (12 h Trocknung bei 130 °C im Vakuum).

BET-Oberfläche	654 m ² /g
Mikroporenvolumen	0,39 cm ³ /g
Mikroporenfläche	647 m ² /g
Totalporenvolumen	0,41 cm ³ /g
durschnittl. Porendurchmesser	2,5 nm

Die BET-Oberfläche ist ca. 200 m²/g geringer als die des vergleichbaren Systems. Das Totalporenvolumen und das Mikroporenvolumen sind ebenfalls geringer, was auch zu der geringeren spezifischen Oberfläche führt, da die spezifische Oberfläche hauptsächlich durch die Mikroporen gebildet wird.

Auch von diesem Feststoff wurde eine H-REM-Aufnahme angefertigt, um optische Vergleiche mit anderen Feststoffen zu ermöglichen. Bild 35 zeigt nun die Aufnahme des Feststoffes 82 ME2.

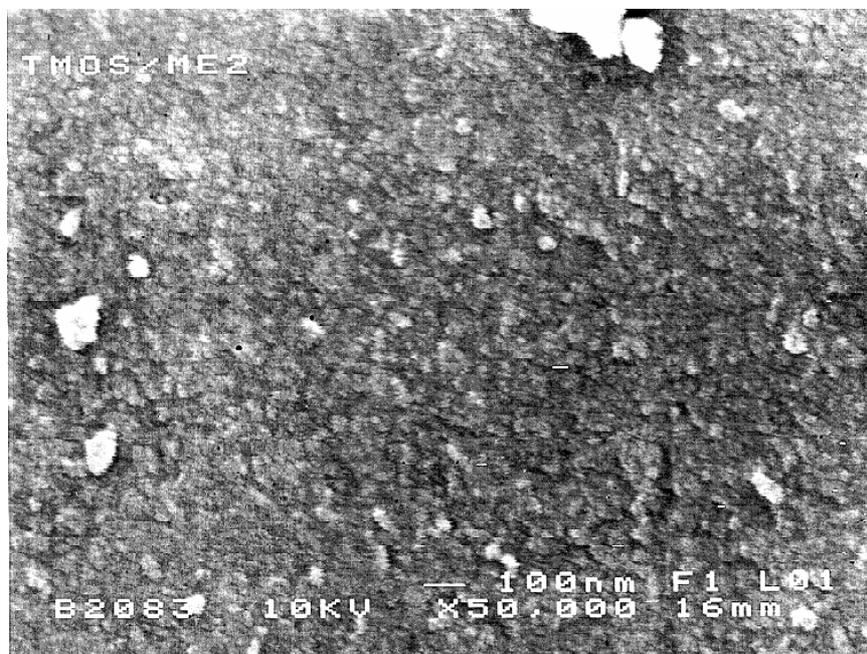


Bild 35: H-REM-Aufnahme des Feststoffes 82 ME2

Man erkennt, dass die Oberfläche zwar ebenfalls rau ist, die Oberflächenstruktur ist jedoch nicht so stark zerklüftet wie bei anderen Feststoffen der MTES-Reihe. Der Unterschied in den BET-Oberflächen der Feststoffe könnte in dieser unterschiedlichen Oberflächenstruktur liegen, da die Porenvolumina der Feststoffe 82 ME2 und 82 MTES in etwa gleich groß sind, die Oberfläche des MTES-Feststoffes jedoch viel unebener und zerklüfteter ist.

Die letzte Untersuchung war die Bestimmung der Lösungsmittelaufnahmekapazität. Die resultierenden Ergebnisse sind in folgender Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 9: Lösungsmittelaufnahmekapazität des Feststoffes 82 ME2 bei 0 °C

Lösungsmittel	Aufnahme [%]	Lösungsmittel	Aufnahme [%]
Butylacetat	23,83	Isopropanol	19,92
Benzol	31,56	MPA	14,19
Toluol	38,38	MP	20,15
Xylol	38,06	Wasser	11,65

Dieses System zeichnet sich durch eine sehr hohe Aufnahme an aromatischen Lösungsmitteln aus. Die aliphatischen Lösungsmittel werden mit Ausnahme von Isopropanol nicht so gut aufgenommen. Auch die Wasseraufnahme ist um ungefähr 2 % geringer als bei dem vorhergehenden Systemen, ausgenommen das System 91 MTES mit einer Wasseraufnahme von über 30 %.

Die zu den vorhergehenden Systemen abweichende Struktur, die durch den Einbau von zwei Methylgruppen an einem Siliziumatom resultiert, führt zu einer geänderten Koordination im Netzwerk durch die beiden blockierten Koordinationsstellen. Diese Umstände scheinen dem Netzwerk einen hydrophoberen Charakter zu geben, der dieses System für eine Aufnahme an aromatischen Lösungsmitteln sehr empfänglich macht, wogegen die aliphatischen Lösungsmittel die vorhergehende Netzwerkstruktur vorziehen. Das macht diesen Feststoff sehr selektiv für Aromaten. Ebenso zeigt sich eine etwas geringere Aufnahme an Wasser, was ebenfalls auf einen unpolaren Charakter hindeutet.

5.1.5. Feststoff 82 Ethyl (TMOS/EthylSi(OEt)₃ 80:20)

Mit dem nächsten System wurde untersucht, wie sich die Eigenschaften verändern, wenn statt einer Methylgruppe eine Ethylgruppe in das Netzwerk eingebaut wird. Dazu wurde ein System synthetisiert, dass zu 80 Mol-% aus TMOS und zu 20 Mol-% aus Ethyltriethoxysilan besteht. Auch hier wurde das Reaktionsgemisch stöchiometrisch mit konzentrierter Salzsäure hydrolysiert.

Zur Bestimmung des Kondensationsgrades und der Struktur des anorganisch-organischen Netzwerkes wurde ein Festkörper-NMR-Spektrum aufgenommen, das in folgendem Bild 36 dargestellt ist.

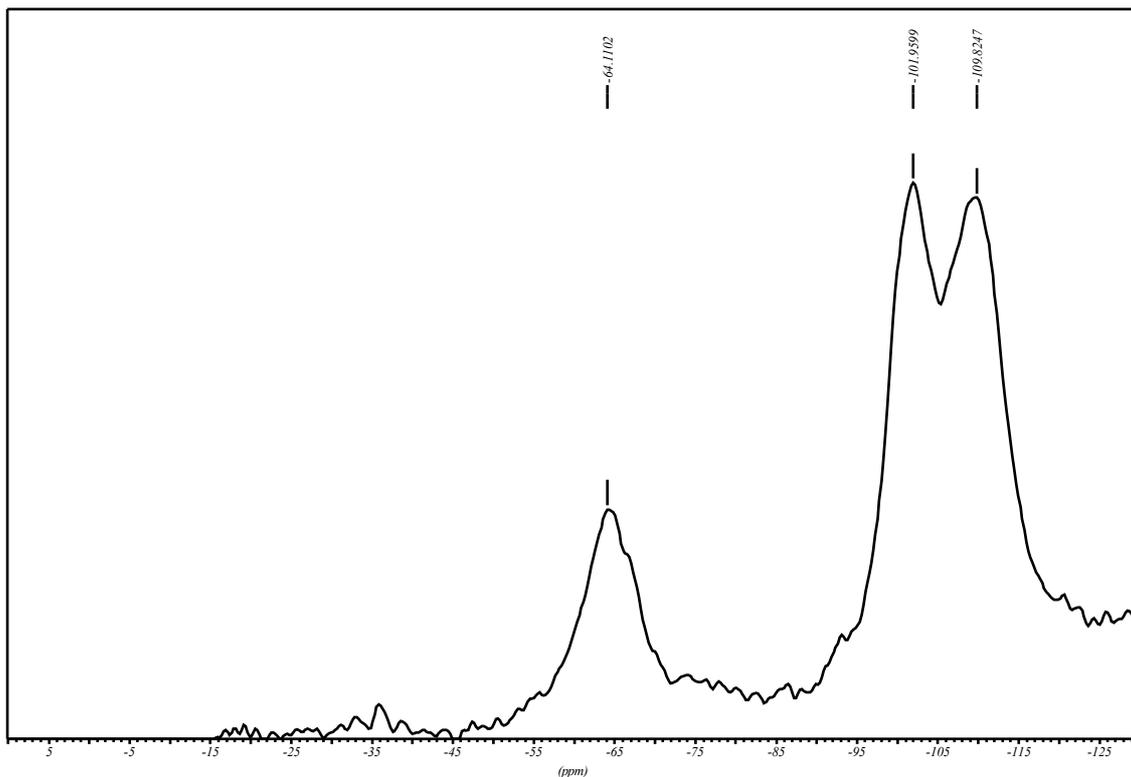


Bild 36: Festkörper-NMR-Spektrum des Systems 82 Ethyl

Mit Hilfe des Spektrums konnte ein Q/T-Verhältnis von 83/17 ermittelt werden, was dem zu erwartenden Verhältnis von 80/20 recht nahe kommt. Der errechnete Kondensationsgrad der Ethylkomponente liegt bei 94 %, der des TMOS bei 89 %.

Zur weiteren Charakterisierung des Feststoffes wurde eine DTA/TG-Messung durchgeführt. Bild 37 zeigt die DTA/TG-Kurve dieses Systems.

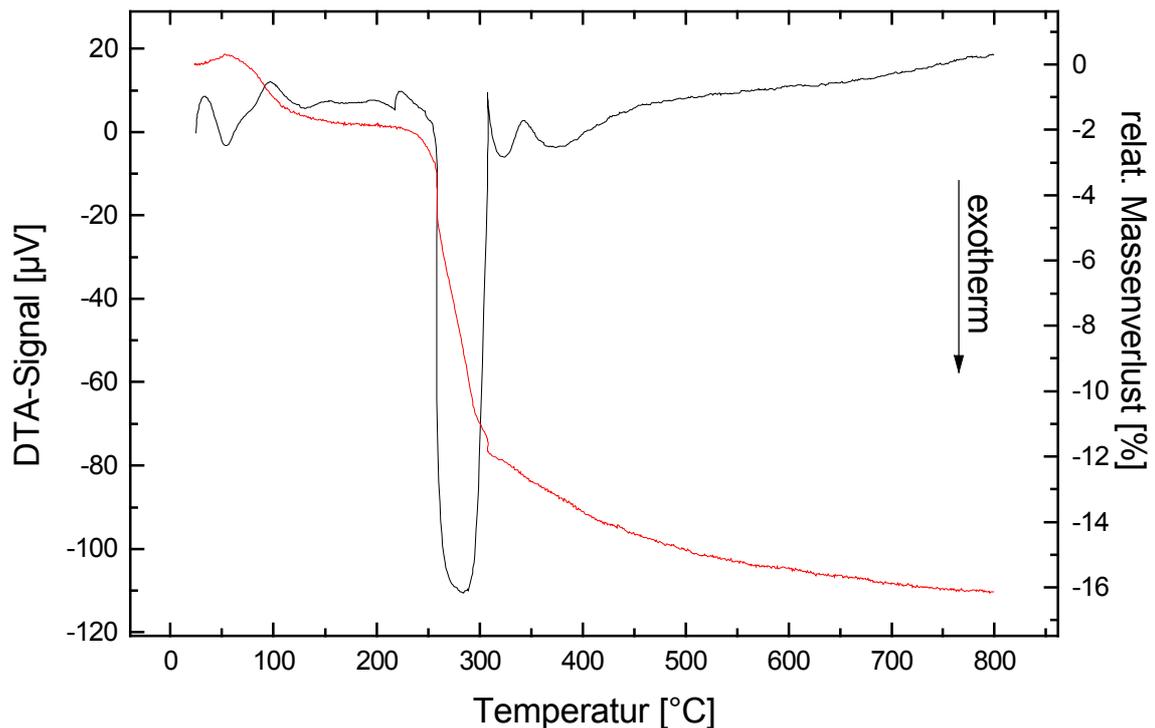


Bild 37: DTA/TG-Kurve des Systems 82 Ethyl (Einwaage ca. 100 mg, Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min unter Normalatmosphäre, Referenz Al_2O_3 ; - = DTA, - = TG)

Man kann den Kurven entnehmen, dass um 100 °C Wasser und Restlösemittel den Feststoff verlassen. Die thermische Oxidation der Ethylgruppen erfolgt im Temperaturbereich von 250 bis 310 °C. Aus der TG-Kurve ist erkennbar, dass in diesem Bereich ein Massenverlust von 7,5 % erfolgt. Der berechnete Wert beträgt 6,5 % für die thermische Oxidation der Ethylgruppen. Der erhöhte gemessene Wert ist auf eventuell vorhandene nichthydrolysierte Alkoxygruppen zurückzuführen, die bei den vorhergehenden Systemen ebenfalls in diesem Temperaturbereich thermisch zersetzt wurden.

Die zur Bestimmung der Oberflächencharakteristik durchgeführte BET-Messung führte zu folgender Stickstoffisotherme, die in folgendem Bild 38 dargestellt ist.

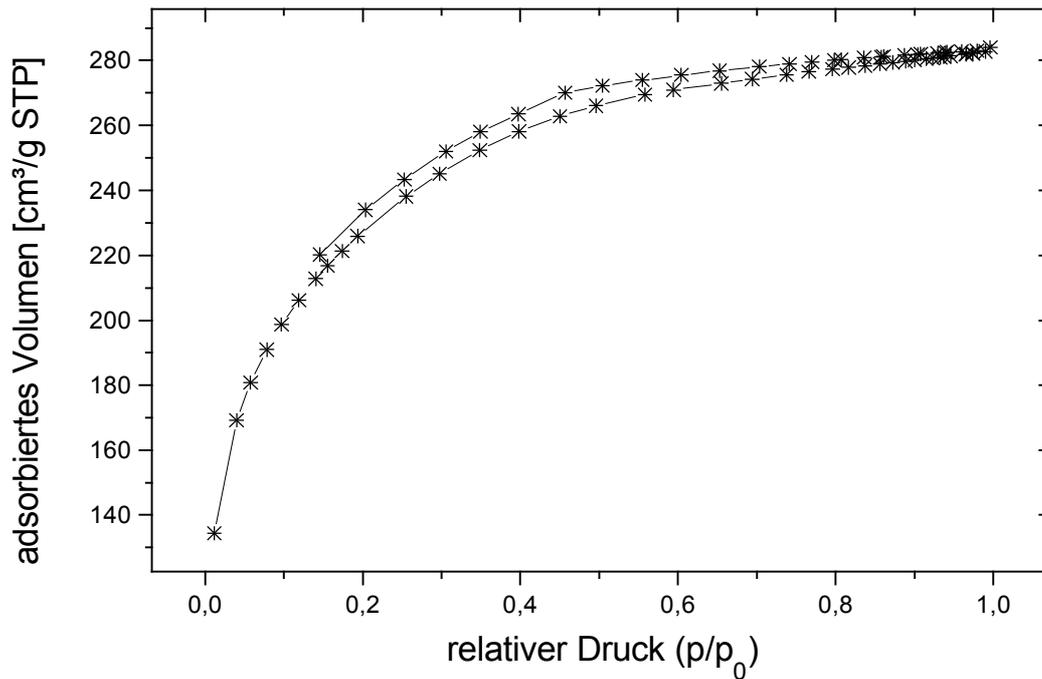


Bild 38: N₂-Isotherme des Systems 82 Ethyl

Auch bei diesem System findet man eine Isotherme vom Typ I, wie sie für einen porösen Feststoff typisch ist. Das vergleichsweise hohe adsorbierte Volumen bei sehr kleinen Drücken deutet auf eine hohe spezifische Oberfläche hin.

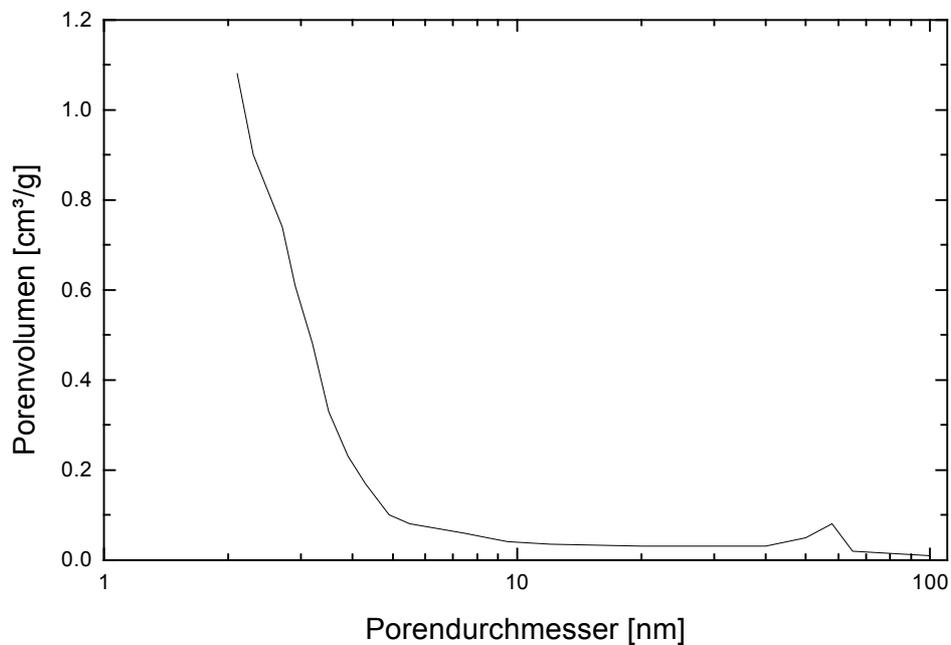


Bild 39: Porenverteilung des Systems 82 Ethyl

Die Porenverteilung in Bild 39 zeigt, dass das Porenvolumen des Feststoffes 82 Ethyl hauptsächlich durch Poren mit einem Durchmesser bis zu 4,5 nm gebildet wird.

Die Bestimmung der Oberflächeneigenschaften führte zu folgenden Werten (12 h Trocknung bei 130 °C im Vakuum):

BET-Oberfläche	763 m ² /g
Mikroporenvolumen	0,43 cm ³ /g
Mikroporenfläche	752 m ² /g
Totalporenvolumen	0,45 cm ³ /g
durschnittl. Porendurchmesser	1,5 nm

Die spezifische Oberfläche liegt in der gleichen Größenordnung, wie in dem methylgruppentragenden Systemen. Das Mikroporenvolumen und damit die Mikroporenfläche ist jedoch etwas höher wie die des Systems 82 ME2, was sich auch in der höheren spezifischen Oberfläche widerspiegelt. Das Totalporenvolumen bestätigt diese Aussagen, da es ebenfalls höher ist wie das Porenvolumen von 82 ME2 und etwas kleiner wie bei 82 MTES, denn auch hier wird das Totalporenvolumen fast ausschließlich durch die Mikroporen gebildet.

Zur optischen Beurteilung des Feststoffes wurde eine H-REM-Aufnahme angefertigt, die in folgendem Bild 40 aufgeführt ist.

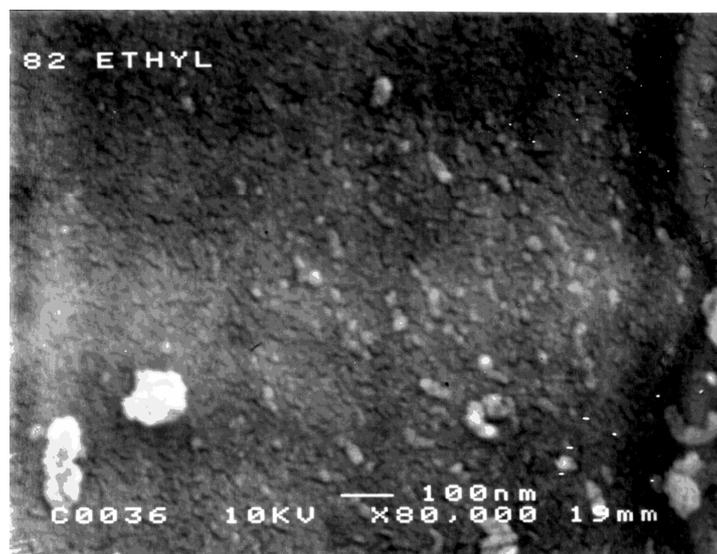


Bild 40: H-REM-Aufnahme des Systems 82 Ethyl

Man sieht, dass selbst bei einer 80 000fachen Vergrößerung die Oberfläche ziemlich eben und weniger rau ist, als es bei den oben diskutierten Systemen der Fall ist. Die spezifische

Oberfläche von 763 m²/g hat auf die optische Beschaffenheit demnach eine geringe Auswirkung.

Als letzte Untersuchung des Feststoffes 82 Ethyl wurde die Aufnahme an organischen Lösungsmitteln bestimmt. Die folgende Tabelle 10 zeigt die Aufnahmekapazitäten des Systems 82 Ethyl an den getesteten Lösungsmitteln.

Tabelle 10: Lösungsmittelaufnahmekapazität des Feststoffes 82 Ethyl bei 0 °C

Lösungsmittel	Aufnahme [%]	Lösungsmittel	Aufnahme [%]
Butylacetat	19,36	Isopropanol	19,13
Benzol	19,85	MPA	7,75
Toluol	25,6	MP	18,55
Xylol	18,53	Wasser	22,88

Bei den Aufnahmekapazitäten zeigen sich verglichen mit dem System 82 MTES deutliche Diskrepanzen. Mit Ausnahme von Isopropanol und Wasser werden von dem System 82 Ethyl sehr viel weniger Lösungsmittel aufgenommen, ungeachtet ob sie aromatischer oder aliphatischer Natur sind. Das zeigt, dass vorhandene Mikroporen nicht gleichzeitig hohe Aufnahmekapazitäten bewirken. Die restlichen Oberflächeneigenschaften sind fast gleichwertig anzusehen, wirken sich auf die Aufnahme an Lösungsmitteln jedoch kaum aus. Die Wasseraufnahme von fast 23 % ist ebenfalls sehr hoch. Demnach scheint die Ethylgruppe dem Feststoff weit weniger hydrophobe Eigenschaften zu verleihen wie die vorher eingesetzten Methylgruppen.

5.1.6. Feststoff 82 MPTS (TMOS/MPTS 80:20)

Bei dem nächsten System, das untersucht wurde, wurde an Stelle von einer einfachen organischen Gruppe, wie Methyl- oder Ethylgruppen, ein strukturell komplexerer organischer Rest gewählt. Es war ebenfalls interessant zu untersuchen, ob sich die Porosität durch Einbau größerer Liganden verändert. Das System besteht aus 80 Mol-% TMOS und 20 Mol-% MPTS (Methacryloxypropyltrimethoxysilan) und wurde ebenfalls stöchiometrisch mit konzentrierter Salzsäure hydrolysiert und 24 h bei 130 °C getrocknet.

Zur strukturellen Untersuchung wurde eine Festkörper-NMR-Messung durchgeführt, deren Spektrum in folgendem Bild 41 dargestellt ist.

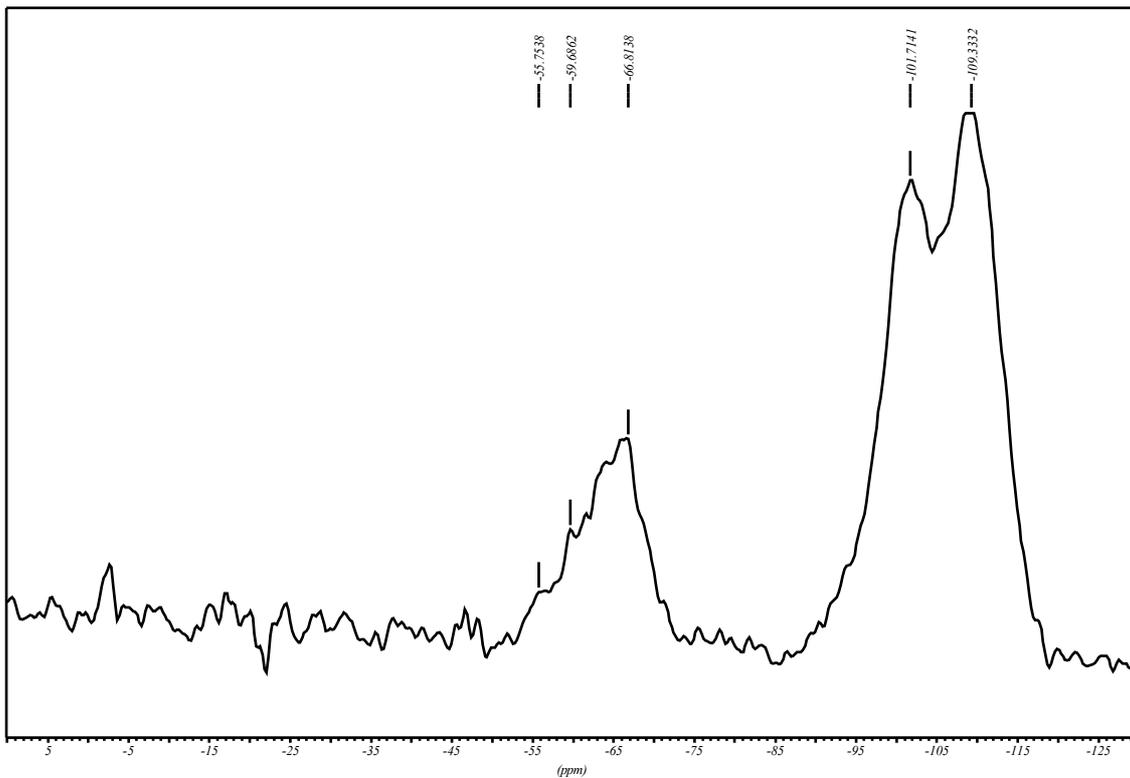


Bild 41: Festkörper-NMR-Spektrum des Systems 82 MPTS

Das aus dem Spektrum ermittelte Q/T-Verhältnis beträgt 19/81 und entspricht fast dem theoretischen Wert. Der Kondensationsgrad der MPTS-Komponente beträgt 89 %, TMOS liegt in dem Feststoff zu 87 % kondensiert vor.

Zur weiteren Charakterisierung wurde eine DTA/TG-Messung durchgeführt, um Aussagen über die Zusammensetzung des Feststoffes machen zu können. Die resultierende Grafik ist im folgenden Bild 42 aufgeführt.

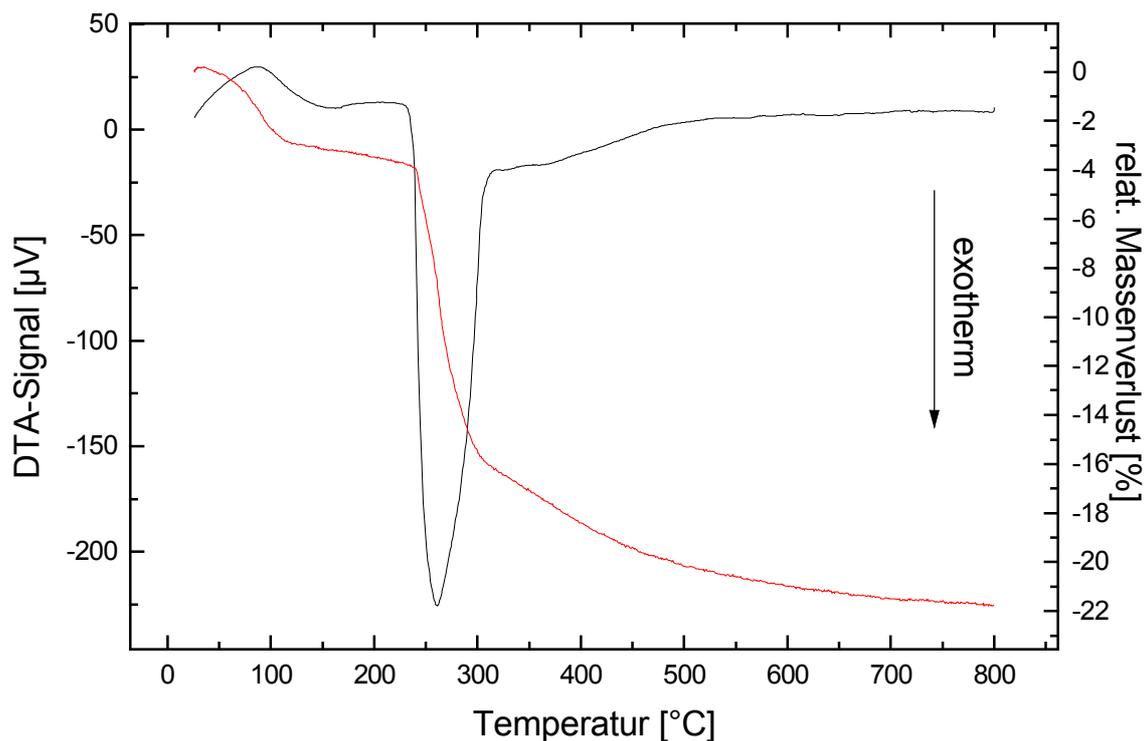


Bild 42: DTA/TG-Kurve des Systems 82 MPTS (Einwaage ca. 100 mg, Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min unter Normalatmosphäre, Referenz Al_2O_3 ; - = DTA, - = TG)

Man kann der Grafik entnehmen, dass bei einer Temperatur von 260 °C die organischen Bestandteile des Feststoffes thermisch zersetzt werden, wobei die Masse des organischen Fragments 125 Gramm pro Mol beträgt. Der Massenverlust von 18 % stimmt mit dem theoretisch zu erwartenden Wert von 19,4 % annähernd und unter der Berücksichtigung des Kondensationsgrades überein.

Zur weiteren Charakterisierung des Feststoffes 82 MPTS wurde eine BET-Messung zur Untersuchung der Oberflächeneigenschaften durchgeführt. Die aus dieser Messung resultierende N_2 -Adsorptionsisotherme ist in folgendem Bild 43 dargestellt.

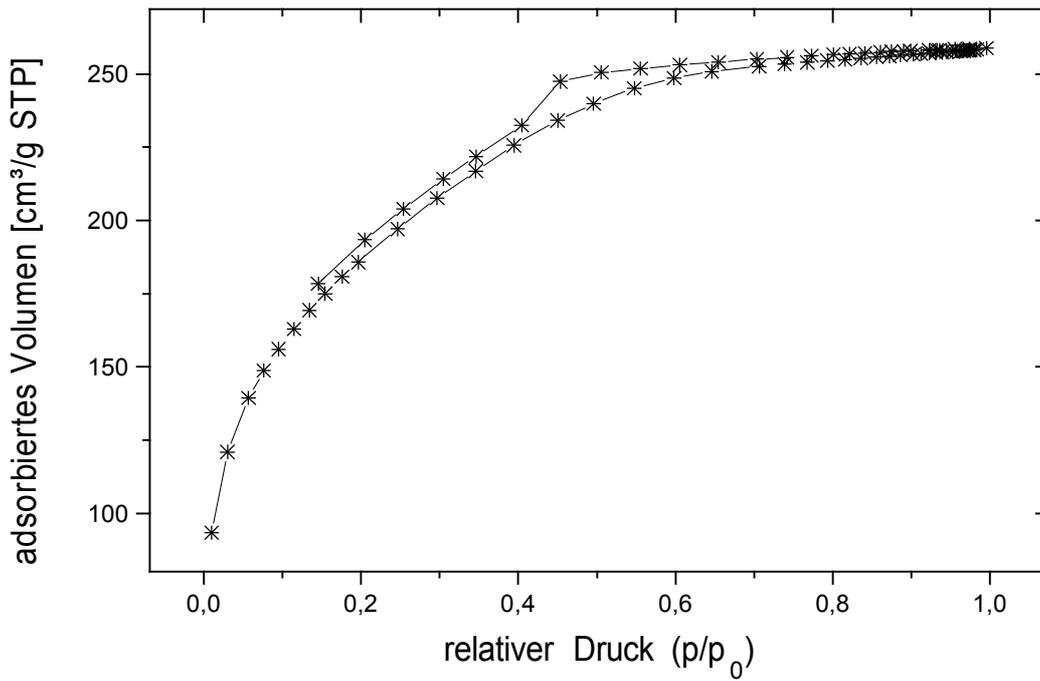


Bild 43: N₂-Adsorptionsisotherme des Systems 82 MPTS

Der Verlauf der Isotherme und das aufgenommene Volumen an Stickstoff ähneln in der Größenordnung der des Systems 82 ME2.

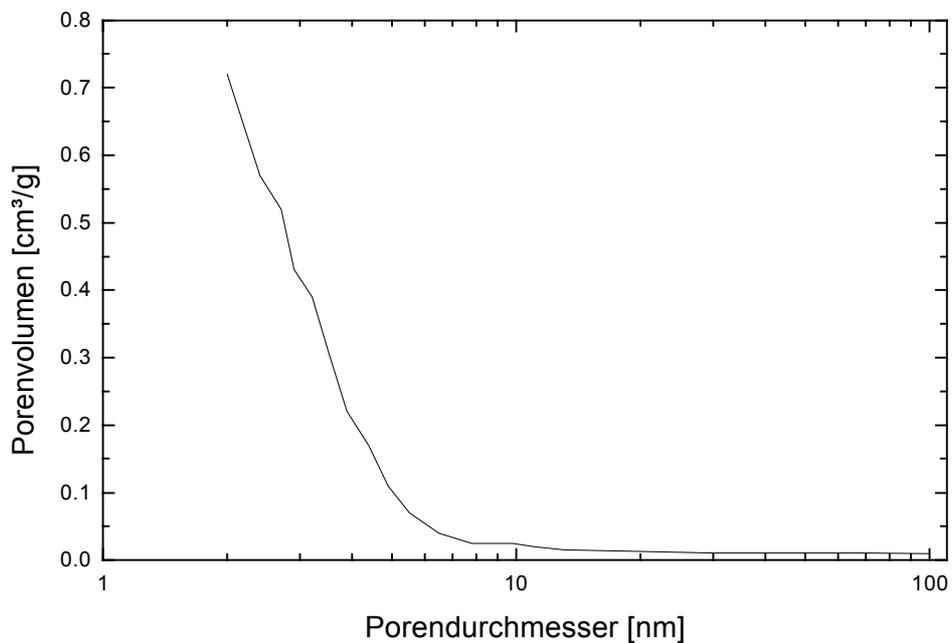


Bild 44: Porenverteilung des Systems 82 MPTS

Die Porenverteilung in Bild 44 zeigt, dass das Porenvolumen des Feststoffes 82 MPTS durch Poren mit einem Durchmesser bis zu 6 nm gebildet wird.

Die ermittelten Oberflächeneigenschaften sind in der folgenden Tabelle aufgetragen (12 h Trocknung bei 130 °C im Vakuum):

BET-Oberfläche	567 m ² /g
Mikroporenvolumen	0,32 cm ³ /g
Mikroporenfläche	564 m ² /g
Totalporenvolumen	0,33 cm ³ /g
durchschnittl. Porendurchmesser	1,4 nm

Die spezifische Oberfläche ist mit 567 m²/g für einen porösen Feststoff etwas zu niedrig, um große Mengen an Lösungsmitteln aufzunehmen. Das Porenvolumen wird dabei fast ausschließlich durch Mikroporen bestimmt, erkennbar an den fast gleich großen Mikroporen- und Totalporenvolumina. Der sehr geringe durchschnittliche Porendurchmesser von 1,45 nm deutet auch auf eine große Anzahl an Mikroporen hin.

Zum optischen Vergleich mit den anderen Feststoffen wurde auch in diesem Fall eine H-REM-Aufnahme angefertigt, die in folgendem Bild 45 dargestellt ist.

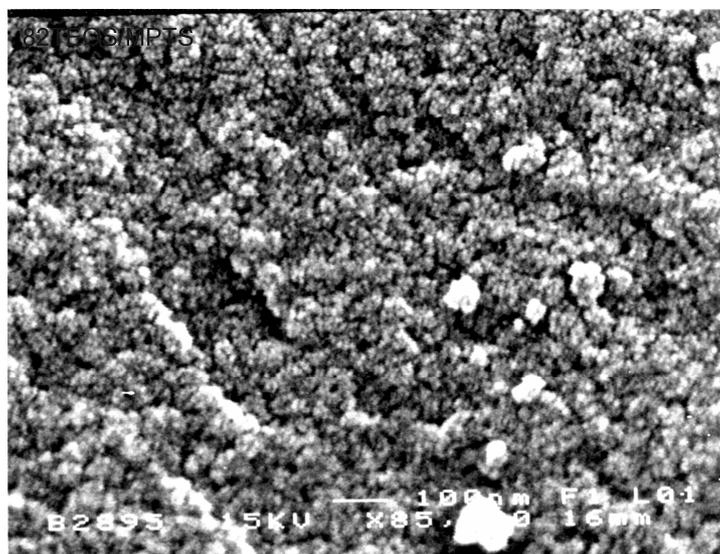


Bild 45: H-REM-Aufnahme des Systems 82 MPTS

Die 80000fache Vergrößerung des Feststoffes 82 MPTS zeigt eine raue poröse Oberfläche. Verglichen mit dem vorhergehenden Feststoff 82 Ethyl, dessen Oberfläche sehr eben und vergleichsweise glatt war, ist es nicht zu erklären, warum dieser Feststoff hier eine geringere spezifische Oberfläche aufweist, obwohl die äußere Erscheinung des Feststoffes

eigentlich auf eine größere Oberfläche hindeutet. Als Charakterisierung der Feststoffe sollten die H-REM-Aufnahmen demnach nur eine unterstützende Funktion zukommen.

Die letzte Untersuchung des Feststoffes 82 MPTS ist die Bestimmung der Aufnahmekapazitäten für die organischen Lösungsmittel. Die Ergebnisse, die dabei erzielt wurden, sind in folgender Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Lösungsmittelaufnahmekapazität des Feststoffes 82 MPTS bei 0 °C

Lösungsmittel	Aufnahme [%]	Lösungsmittel	Aufnahme [%]
Butylacetat	21,3	Isopropanol	21,6
Benzol	22,4	MPA	21,6
Toluol	21,3	MP	27,7
Xylol	18,1	Wasser	27,2

Die Aufnahmekapazitäten des Feststoffes 82 MPTS sind durchgehend geringer als bei den bisher diskutierten Feststoffen. Polare und unpolare Lösungsmittel werden in gleichem Maße aufgenommen. Die einzigen Ausnahmen sind Wasser und 1-Methoxy-2-propanol, was auf einen leichten hydrophilen Charakter des Feststoffes hindeutet. Ob sich die Daten ändern, wenn der Anteil an organischen Gruppen reduziert wird, zeigt sich bei der Untersuchung des nächsten Feststoffes.

5.1.7. Feststoff 91 MPTS (TMOS/MPTS 90:10)

Wie oben bereits erwähnt, sollte mit diesem Feststoff untersucht werden, wie sich ein geringerer Anteil an organischen Gruppen auf die Charakteristik des Feststoffes auswirkt. Dazu wurde der Anteil an MPTS auf 10 Mol-% reduziert. Zur Untersuchung des anorganisch-organischen Netzwerkes wurde ein Festkörper-NMR-Spektrum angefertigt, das im nächsten Bild 46 dargestellt ist.

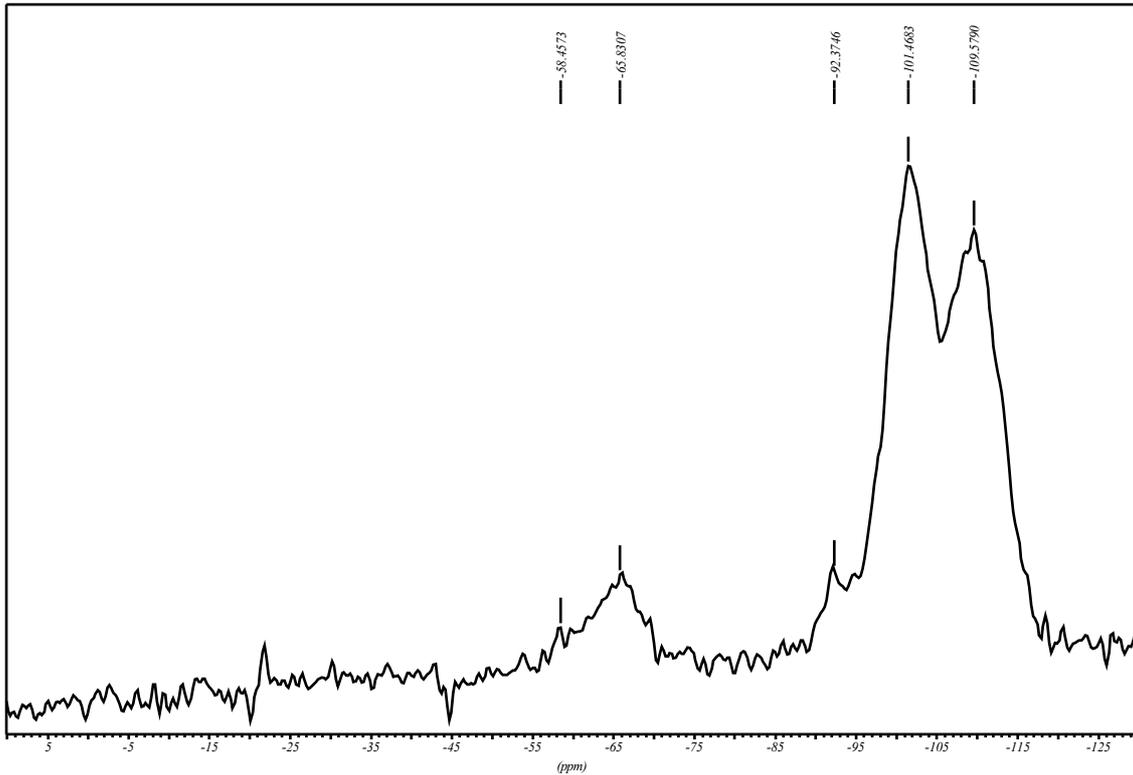


Bild 46: Festkörper-NMR-Spektrum des Systems 91 MPTS

Das aus dem Spektrum ermittelte T/Q-Verhältnis, das heißt das Verhältnis der tertiär zu quartären verknüpften Siliziumatome, beträgt 10:90 und stimmt damit mit dem theoretischen Wert überein. Der Kondensationsgrad konnte für die MPTS-Komponente auf einen Wert von 94 % bestimmt werden, wogegen TMOS nur zu 86 % kondensiert im Feststoff vorliegt.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Zusammensetzung mittels einer DTA/TG-Messung untersucht. Bild 47 zeigt das DTA-Signal des Feststoffes 91MPTS.

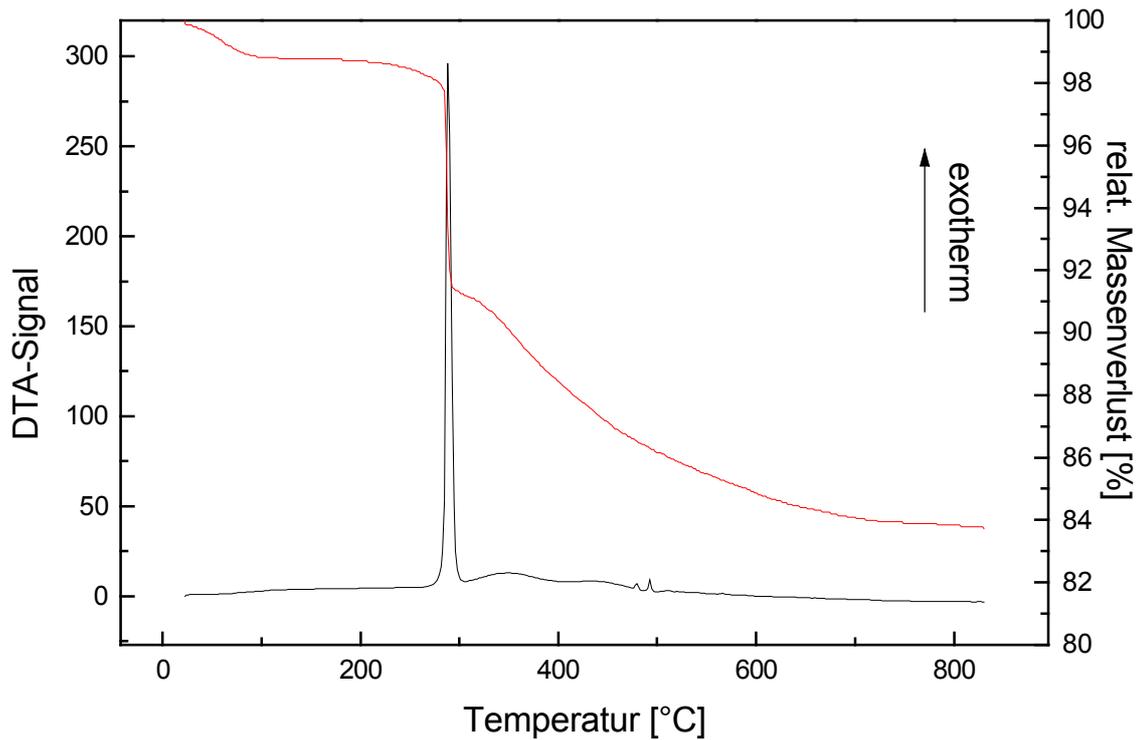


Bild 47: DTA/TG-Signal des Feststoffes 91 MPTS (Einwaage ca. 100 mg, Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min unter Normalatmosphäre, Referenz Al_2O_3 ; - = DTA, - = TG)

Man erkennt bei 300 °C einen deutlichen Peak, der die thermische Zersetzung der organischen Gruppe des MPTS anzeigt. Der Massenverlust von ca. 16 % entspricht dabei der Systemzusammensetzung unter Berücksichtigung des Kondensationsgrades.

Zur weiteren Untersuchung des Feststoffes wurde eine BET-Messung durchgeführt, um die oberflächenspezifischen Daten des Systems 91 MPTS zu erhalten. Bild 48 zeigt die Stickstoffadsorptionsisotherme, die aus dieser Messung resultierte.

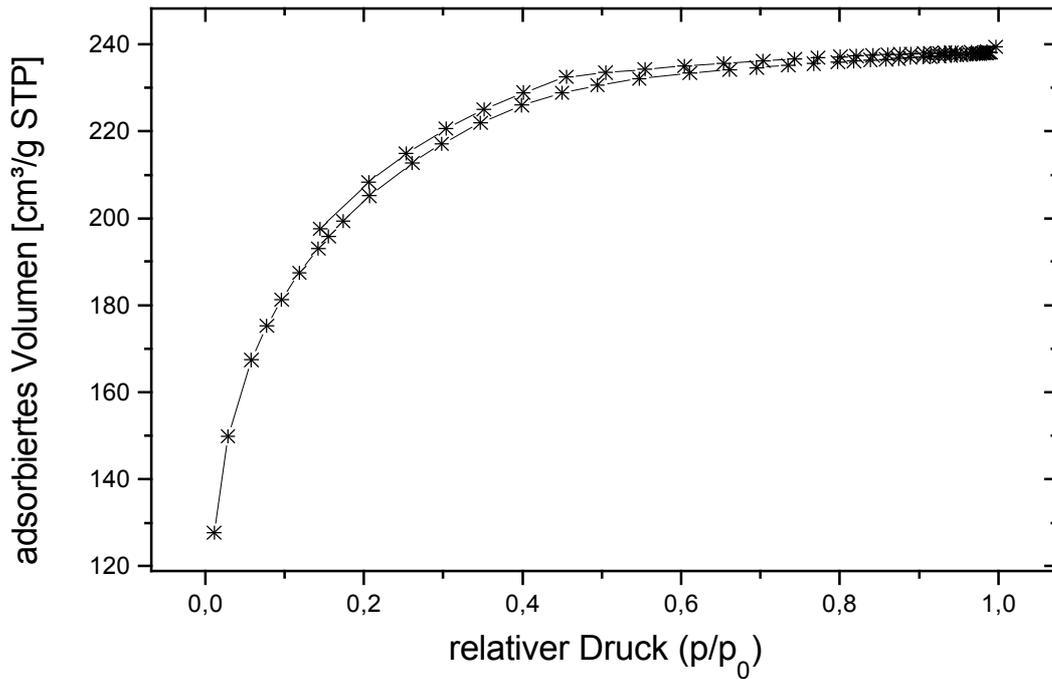


Bild 48: N₂-Adsorptionsisotherme des Feststoffes 91 MPTS

Auch bei diesem System liegt eine Adsorptionsisotherme vom Typ I vor, was auf einen porösen Charakter des Feststoffes hindeutet. Es werden ebenfalls schon bei geringen Partialdrücken große Mengen an Stickstoff an der Oberfläche des Feststoffes adsorbiert.

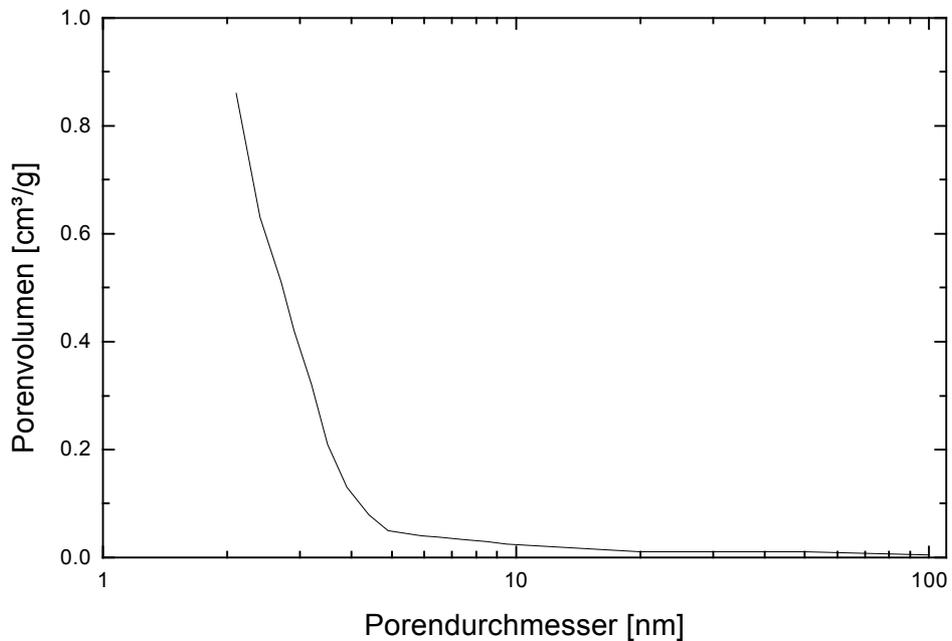


Bild 49: Porenverteilung des Systems 91 MPTS

Die in Bild 49 erkennbare Porenverteilung des Feststoffes 91 MPTS zeigt, dass das Porenvolumen wie bei allen anderen untersuchten Feststoffen durch Poren mit einem Durchmesser bis zu 5 nm gebildet wird.

Die Bestimmung der Oberflächencharakteristik führte zu folgenden Ergebnissen (12 h Trocknung bei 130 °C im Vakuum):

BET-Oberfläche	552 m ² /g
Mikroporenvolumen	0,30 cm ³ /g
Mikroporenfläche	547 m ² /g
Totalporenvolumen	0,31 cm ³ /g
durchschnittl. Porendurchmesser	1,4 nm

Die BET-Oberfläche ist, verglichen mit den vorher diskutierten Feststoffen, ungefähr 200 bis 300 m²/g geringer. Der direkte Vergleich mit dem oben untersuchten Feststoff 82 MPTS, der einen doppelt so hohen Anteil an MPTS aufweist, zeigt, dass die Reduzierung der organischen Liganden eigentlich keinen Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften zeigt, da die erhaltenen Daten fast identisch sind. Um festzustellen, ob sich die Feststoffe optisch voneinander unterscheiden, wurde auch bei diesem Feststoff eine H-REM-Aufnahme angefertigt, die im nächsten Bild 50 dargestellt ist.

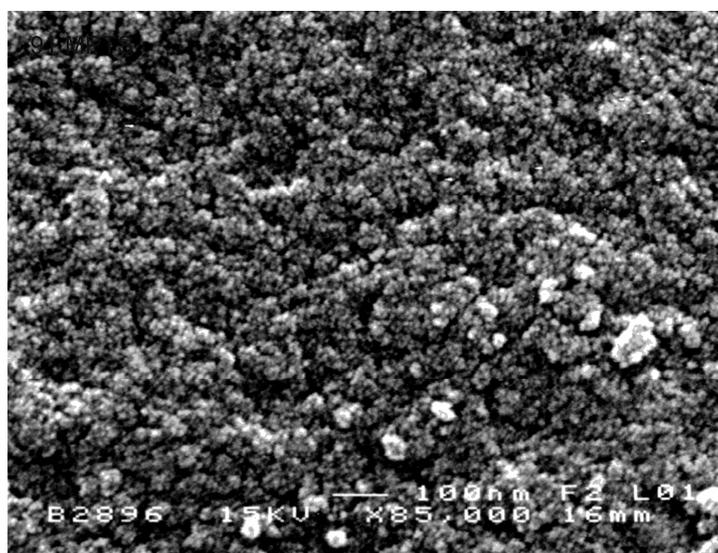


Bild 50: H-REM-Aufnahme des Feststoffes 91 MPTS

Die Aufnahme zeigt, dass auch optisch kein wesentlicher Unterschied zu dem Feststoff 82 MPTS vorliegt. Auch hier ist die Oberfläche sehr rau und uneben.

Die letzte Untersuchung ist die Bestimmung der Aufnahmekapazitäten des Feststoffes und führte zu Ergebnissen, die in folgender Tabelle 12 dargestellt sind.

Tabelle 12: Lösungsmittelaufnahmekapazität des Feststoffes 91MPTS bei 0 °C

Lösungsmittel	Aufnahme [%]	Lösungsmittel	Aufnahme [%]
Butylacetat	16,6	Isopropanol	16,3
Benzol	11,6	MPA	16,1
Toluol	11,2	MP	13,4
Xylol	10,4	Wasser	11,1

Die Tabelle zeigt, dass der Feststoff 91 MPTS, verglichen mit den anderen untersuchten Feststoffen, sehr geringe Mengen an organischen Lösungsmittel aufnimmt. Besonders deutlich ist die Diskrepanz zu dem Feststoff 82 MPTS, der eigentlich die gleiche Oberflächencharakteristik aufweist, der aber deutlich mehr Lösungsmittel aufnehmen kann. Daraus wird deutlich, dass für die Lösungsmittelaufnahme die Oberflächendaten allein nicht aussagekräftig sind, sondern auch die Zusammensetzung des Feststoffes eine große Rolle spielt.

5.1.8. Feststoff 82 TEMPTS (TEOS/MPTS 80:20)

Um zu untersuchen, welchen Einfluss der Gerüstbildner auf die Charakteristik des Feststoffes hat, wurde bei diesem System an Stelle von TMOS nun TEOS als Gerüstbildner verwendet. Als organische Liganden tragende Komponente wurde auch hier wieder MPTS verwendet. Ein besonderes Augenmerk gilt dabei natürlich der direkte Vergleich mit dem System 82 MPTS, da sich die beiden Feststoffe nur bei der Wahl des Gerüstbildners unterscheiden. Als erster Punkt zur Charakterisierung wurde auch hier wieder ein Festkörper-NMR-Spektrum aufgenommen, das in folgendem Bild 51 dargestellt ist.

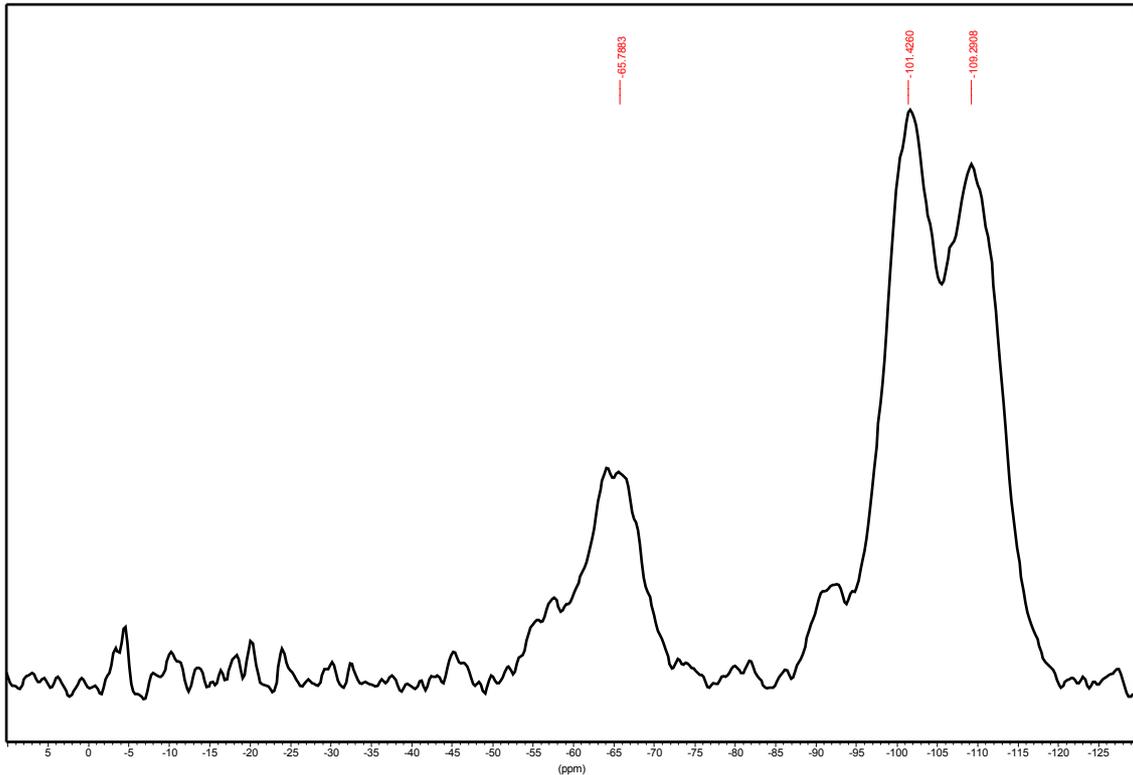


Bild 51: Festkörper-NMR-Spektrum des Systems 82 TEMPTS

Über das Spektrum wurde der Kondensationsgrad für MPTS auf 94 % bestimmt, der von TEOS liegt bei 85 %. Das T/Q-Verhältnis liegt bei 19:81 und entspricht damit annähernd dem theoretisch zu erwartenden Verhältnis. Vergleicht man die Werte mit dem System 82 MPTS, bei dem statt TEOS zur Gerüstbildung TMOS eingesetzt wurde, dass schnellere Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen zeigt, erkennt man, dass in hier in dem System der Kondensationsgrad von MPTS 5 % höher liegt. Da die Reaktionsgeschwindigkeit des Systems 82 TEMPTS geringer ist, hat die Komponente MPTS wahrscheinlich etwas länger Zeit mit der zutropfenden Säure zu reagieren, bevor das Reaktionsgemisch zu einem Gel erstarrt.

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität wurde eine DTA/TG-Messung durchgeführt, dessen Diagramm im nächsten Bild 52 dargestellt ist.

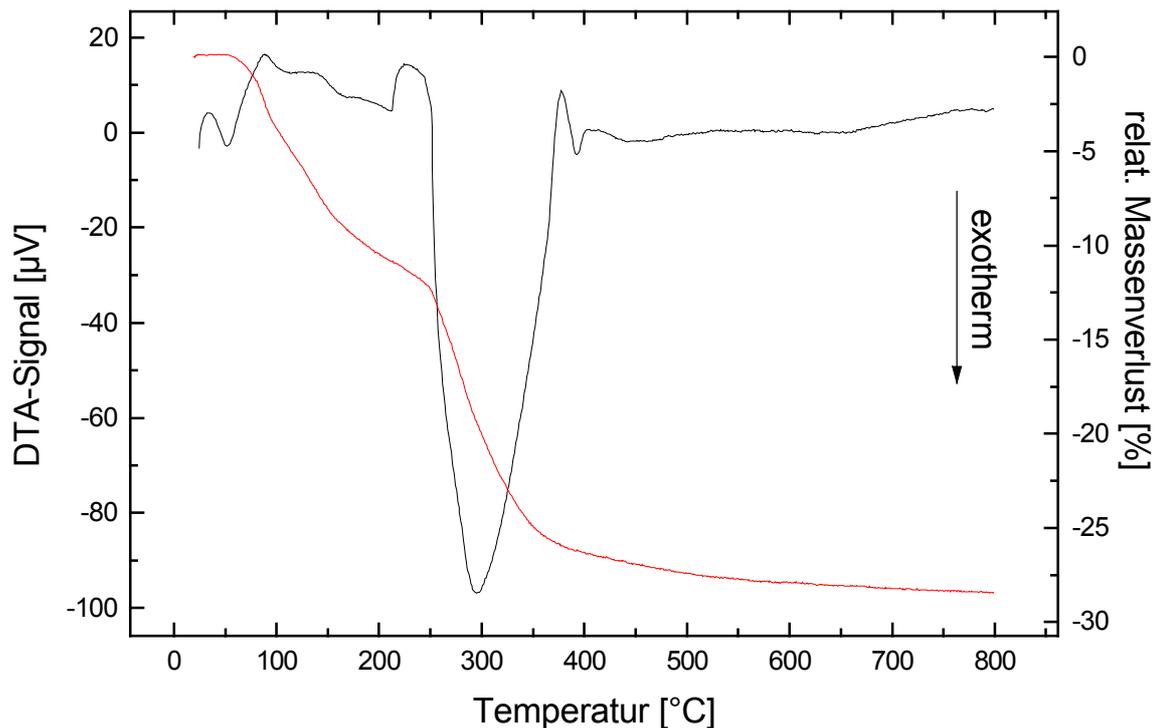


Bild 52: DTA/TG-Kurve des Systems 82 TEMPTS (Einwaage ca. 100 mg, Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min unter Normalatmosphäre, Referenz Al_2O_3 ; - = DTA, - = TG)

Auch bei diesem System erfolgt bei 100 °C eine Trocknung. Bei 300 °C erkennt man einen deutlichen Peak, der die thermische Zersetzung des organischen Restes anzeigt. Der Massenverlust von 18 % stimmt mit der Zusammensetzung des Systems unter Berücksichtigung des ermittelten Kondensationsgrades annähernd im Temperaturbereich von 220 bis 650 °C überein.

Zur weiteren Charakterisierung des Systems 82 TEMPTS wurde eine BET-Messung durchgeführt, die neben den oberflächenspezifischen Daten folgende N_2 -Adsorptionsisotherme lieferte, die in Bild 53 dargestellt ist.

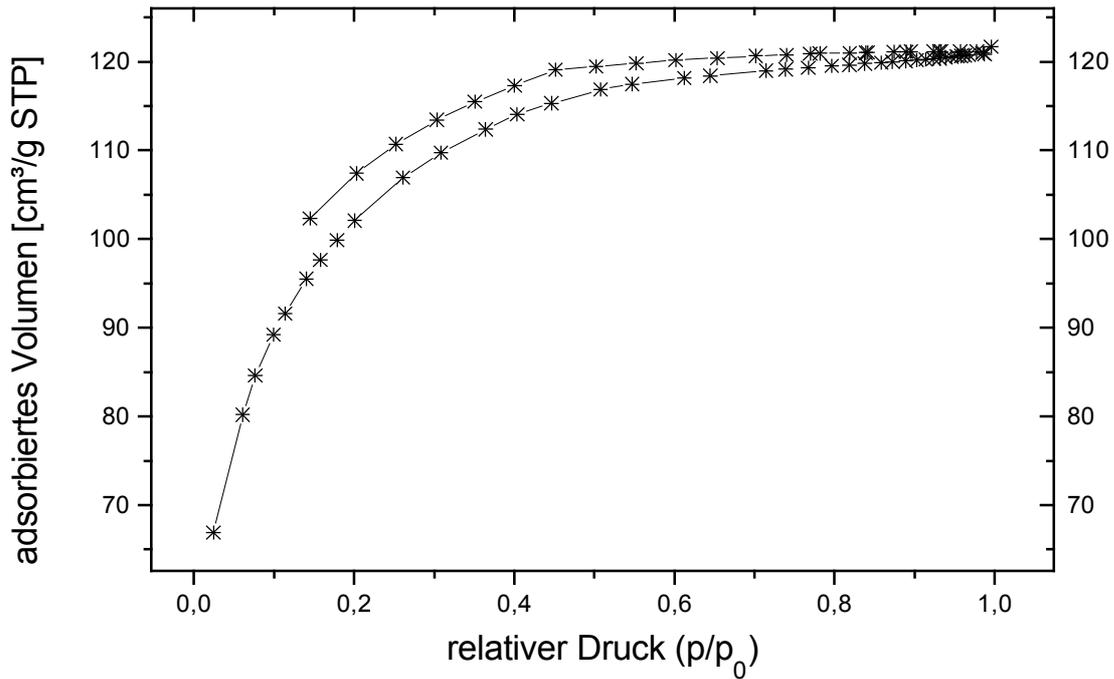


Bild 53: N₂-Isotherme des Systems 82 TEMPTS

Wie bei den vorhergehenden Feststoffen liegt auch hier eine Isotherme vom Typ I vor. Jedoch sind die adsorbierten Volumina bei niedrigen Drücken sehr viel kleiner als bei den oben aufgezeigten Materialien, was auf eine geringere BET-Oberfläche und ein geringeres Porenvolumen hinweist.

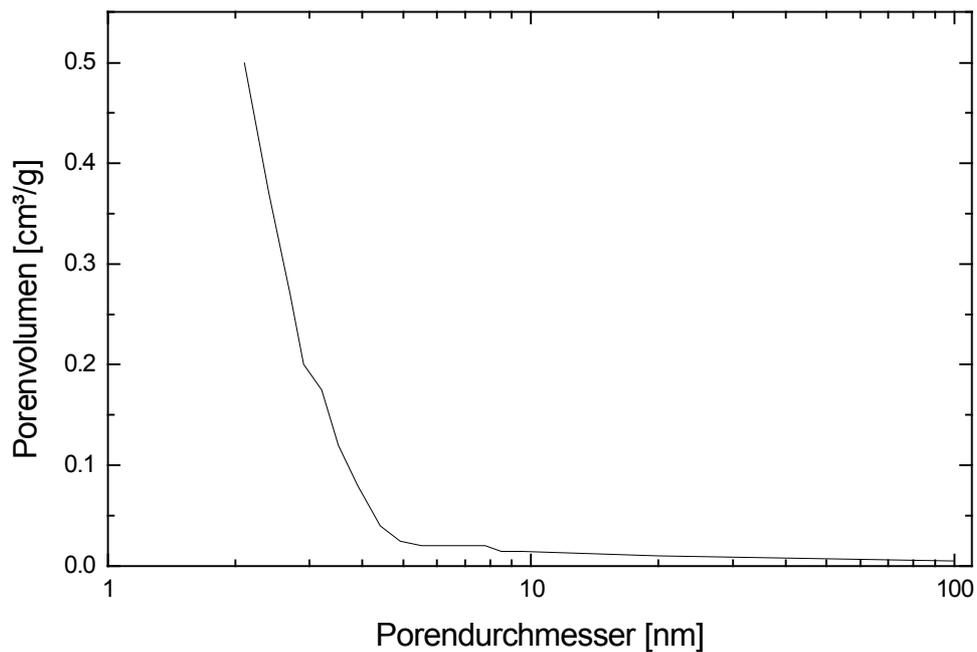


Bild 54: Porenverteilung des Systems 82 TEMPTS

Die Porenverteilung aus Bild 54 lässt erkennen, dass auch hier das Porenvolumen von Poren mit einem Durchmesser bis zu 4 nm herrührt.

Die Bestimmung der Oberflächeneigenschaften führte zu folgenden Werten (12 h Trocknung bei 130 °C im Vakuum).

BET-Oberfläche	367 m ² /g
Mikroporenvolumen	0,18 cm ³ /g
Mikroporenfläche	364 m ² /g
Totalporenvolumen	0,19 cm ³ /g
durchschnittl. Porendurchmesser	2,0 nm

Die BET-Oberfläche dieses Systems ist verglichen mit den bisher untersuchten Systemen sehr gering, worauf die Stickstoffadsorptionsisotherme schon hindeutete. Auch die restlichen Oberflächeneigenschaften bewegen sich nicht in der Größenordnung der bisher untersuchten Systeme. Die wenigen Poren, die vorhanden sind, findet man im Mikroporenbereich und im unteren Mesoporenbereich, worauf auch der durchschnittliche Porendurchmesser hinweist. Auch in diesem System wird die BET-Oberfläche im Wesentlichen durch die Mikroporen bestimmt. Im direkten Vergleich mit dem Feststoff 82 MPTS, bei dem als Gerüstbildner TMOS verwendet wurde, zeigt sich, dass geringere

Reaktionsgeschwindigkeit des TEOS sich offenbar negativ auf die Oberflächencharakteristik auswirkt. Zum Vergleich der optischen Beschaffenheit der Oberfläche wurde auch von diesem Feststoff eine H-REM-Aufnahme angefertigt, die in folgendem Bild 55 dargestellt ist.

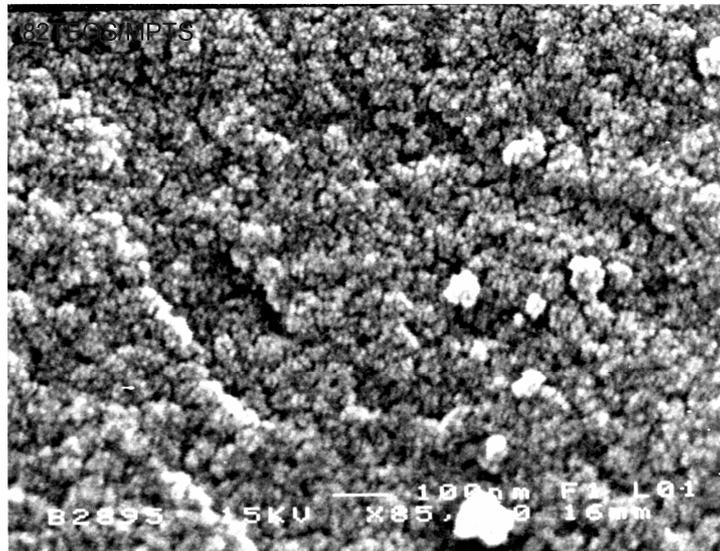


Bild 55: H-REM-Aufnahme des Systems 82 TEMPTS

Die Aufnahme zeigt eine raue Oberfläche, wie sie auch bei den anderen MPTS-haltigen Feststoffen beobachtet werden konnte. Die geringe spezifische Oberfläche, die für dieses System gemessen wurde, steht im Widerspruch zu dieser Aufnahme.

Zur weiteren Charakterisierung des Feststoffes 82 TEMPTS wurden noch die Aufnahmekapazitäten für organische Lösungsmittel bestimmt. Die folgende Tabelle 13 zeigt die Aufnahmekapazitäten dieses Feststoffes.

Tabelle 13: Lösungsmittelaufnahmekapazität des Feststoffes 82 TEMPTS bei 0 °C

Lösungsmittel	Aufnahme [%]	Lösungsmittel	Aufnahme [%]
Butylacetat	19,68	Isopropanol	17,53
Benzol	21,21	MPA	21,41
Toluol	20,33	MP	24,35
Xylol	18,82	Wasser	11,05

Die Aufnahmekapazitäten erreichen nicht die Größenordnung wie methylsubstituierte Feststoffe. Bis auf Ausnahme von MPA und Wasser liegen die Werte im Bereich des ethylsubstituierten Feststoffes. Vergleicht man die Aufnahmekapazitäten mit denen des Feststoffes 82 MPTS stellt man fest, dass diese bis auf die Ausnahme von Wasser fast identisch sind, was wieder deutlich macht, dass die oberflächenspezifischen Daten nicht allein entscheidend für die Lösungsmittelaufnahme sind. Vergleicht man die Aufnahmekapazitäten des Feststoffes 82 TEMPTS mit denen in Tabelle 10 dargestellten Kapazitäten des Feststoffes 82 Ethyl, stellt man fest, dass diese nahezu identisch sind, obwohl die oberflächenspezifischen Daten, wie BET-Oberfläche und Porenvolumina, des Feststoffes 82 Ethyl mehr als doppelt so groß sind. Das zeigt, dass für die Lösemittelaufnahme die Oberflächeneigenschaften nicht allein entscheidend sind, sondern dass auch die funktionellen Gruppen in Form von organischen Resten die Affinität von Feststoffen gegenüber den Lösungsmitteln beeinflussen.

5.1.9. Feststoff 82 Vin (TMOS/VinylSi(OEt)₃ 80:20)

Im nächsten System, das untersucht wurde, wird als organischer Rest eine Vinylgruppe verwendet, um festzustellen, wie sich ein ungesättigter organischer Substituent auf die Oberflächeneigenschaften und Lösemittelaufnahme auswirkt. Er besteht aus 80 Mol-% TMOS und aus 20 Mol-% Vinyltriethoxysilan. Die Hydrolyse erfolgte auch hier stöchiometrisch mit konzentrierter Salzsäure. Es sollte untersucht werden, wie sich ein ungesättigter organischer Rest auf die Charakteristik und die Lösungsmittelaufnahme auswirkt. Zur Untersuchung der Struktur wurde ein Festkörper-NMR-Spektrum angefertigt, das im nächsten Bild 56 aufgeführt ist

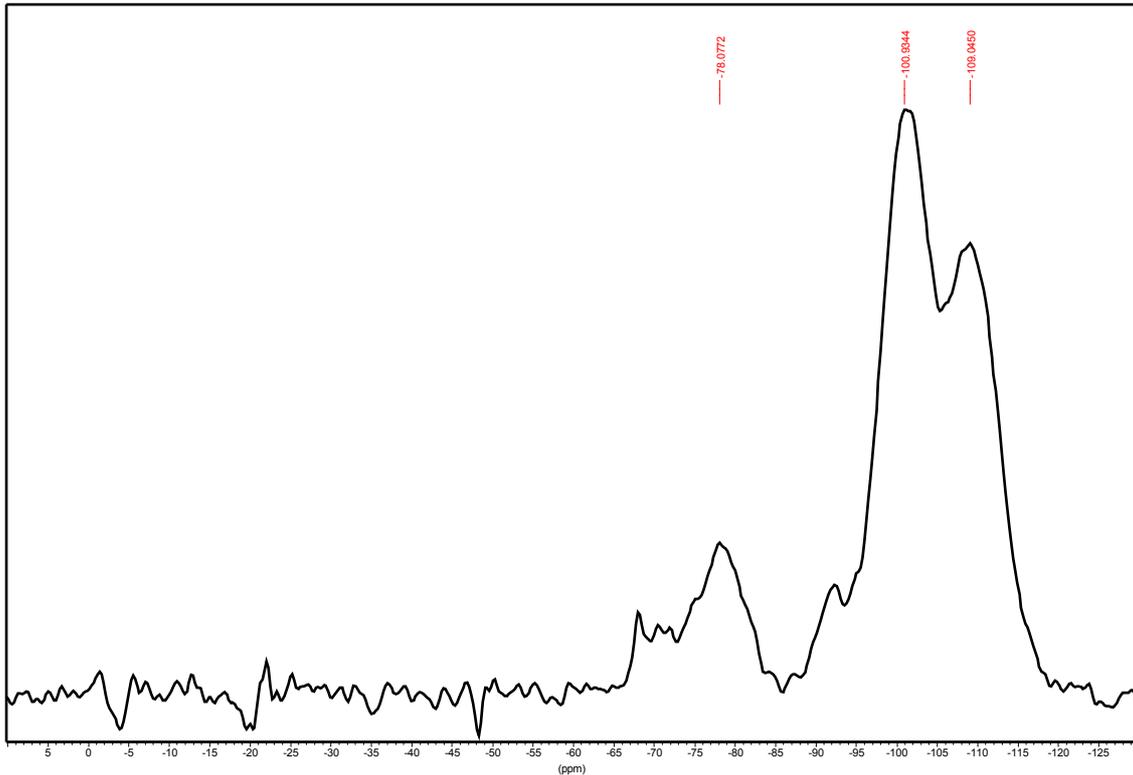


Bild 56: Festkörper-NMR-Spektrum des Systems 82 Vin

Das Spektrum ergab einen Kondensationsgrad der Vinylkomponente von 92 % und bei TMOS von 85 %. Das ermittelte T/Q-Verhältnis beträgt 15/85 und entspricht nicht ganz dem theoretisch zu erwartendem T/Q-Verhältnis von 20/80.

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität wurde eine DTA/TG-Messung durchgeführt. Bild 57 zeigt die DTA/TG-Kurve des Systems 82 Vin.

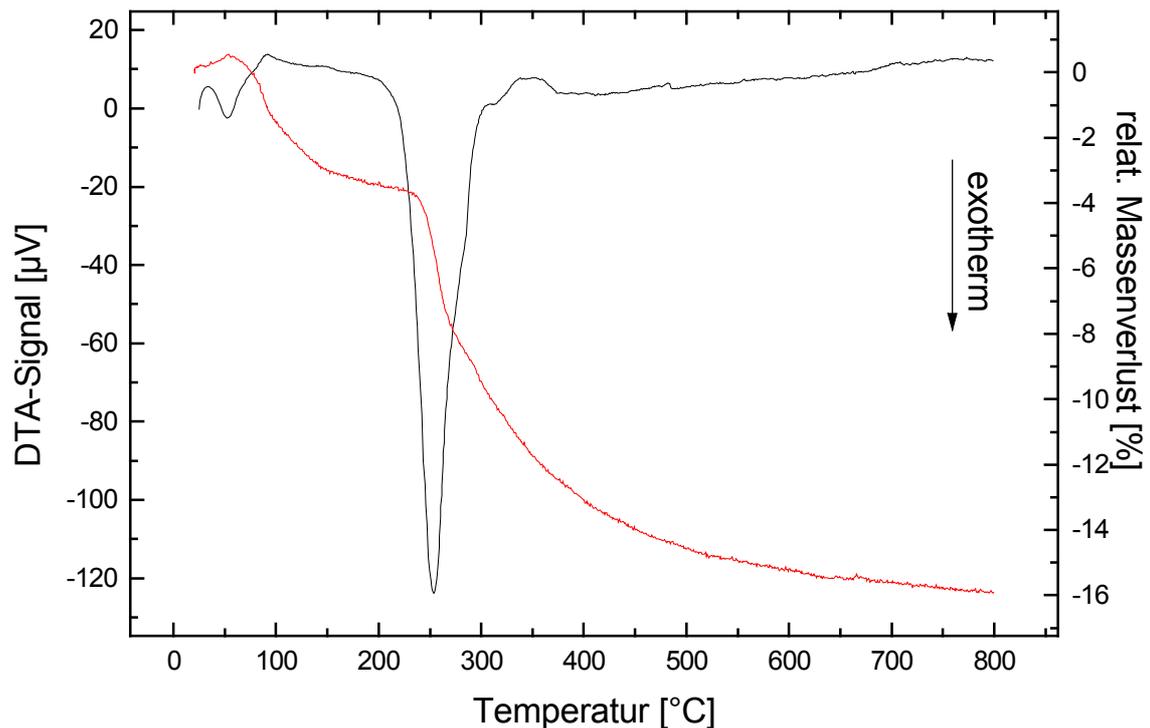


Bild 57: DTA/TG-Kurve des Systems 82 Vin (Einwaage ca. 100 mg, Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min unter Normalatmosphäre, Referenz Al_2O_3 ; - = DTA, - = TG)

Das Bild zeigt bei 250 °C einen stark ausgeprägten Peak, der die thermische Zersetzung der Vinylgruppe darstellt. Der relative Massenverlust von 6 % ist etwas höher als der errechnete Wert von 3,8 %. Es ist jedoch möglich, dass in diesem Temperaturbereich zusätzlich nicht hydrolysierte Alkoxygruppen thermisch oxidiert werden und den Feststoff verlassen, wie es auch bei den vorhergehenden Systemen beobachtet wurde, und diese zu einem erhöhten relativen Massenverlust beitragen.

Zur weiteren Untersuchung wurde eine BET-Messung durchgeführt, um die oberflächenspezifischen Daten zu ermitteln. Die dabei erhaltene Stickstoffadsorptionsisotherme ist im folgenden Bild 58 dargestellt.

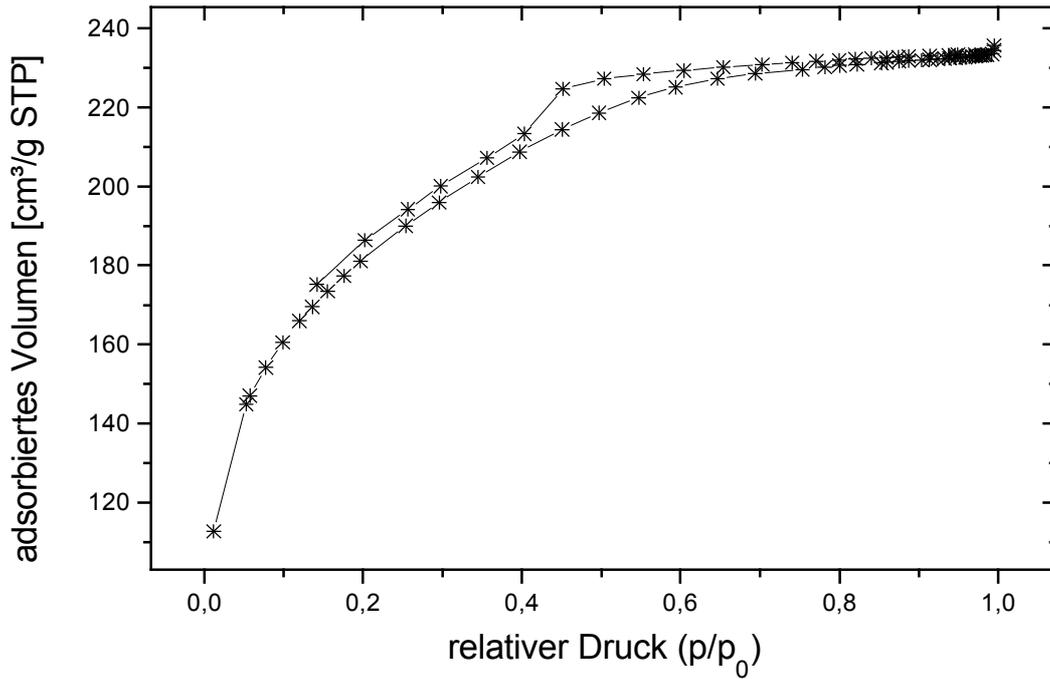


Bild 58: N₂-Isotherme des Systems 82 Vin

Die Isotherme zeigt, dass auch hier ein poröser Feststoff vorliegt, der bei geringen Partialdrücken große Mengen an Stickstoff aufnimmt. Der vergleichsweise hohe Anfangswert deutet dabei auf eine vergleichsweise hohe spezifische Oberfläche und Porenvolumina hin.

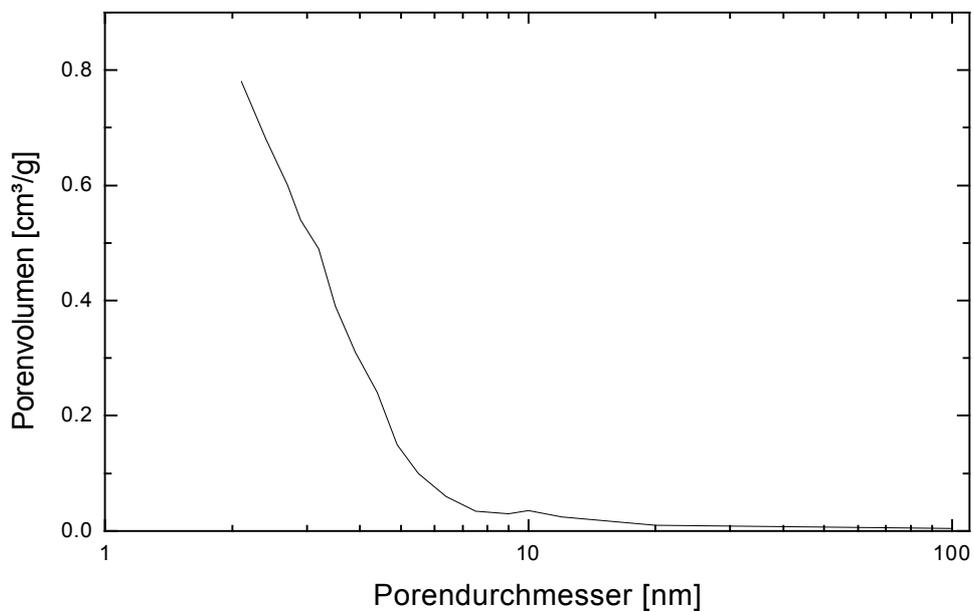


Bild 59: Porenverteilung des Systems 82 Vin

Die Porenverteilung in Bild 59 zeigt, dass das Porenvolumen des Feststoffes 82 Vin durch Poren mit einem Durchmesser bis zu 6,5 nm gebildet wird.

Die Bestimmung der Oberflächeneigenschaften führte zu folgenden Ergebnissen (12 h Trocknung bei 130 °C im Vakuum):

BET-Oberfläche	646 m ² /g
Mikroporenvolumen	0,35 cm ³ /g
Mikroporenfläche	640 m ² /g
Totalporenvolumen	0,36 cm ³ /g
durschnittl. Porendurchmesser	2,2 nm

Die BET-Oberfläche und die Porenvolumina sind bei diesem System höher als die der MPTS-haltigen Feststoffe, aber geringer als die der aliphatische Gruppen enthaltenen Systeme wie 82 MTES und 82 Ethyl. Demzufolge wirken sich große voluminöse organische Reste weder auf die spezifische Oberfläche noch auf das Porenvolumen positiv aus.

Um die optische Beschaffenheit der Oberfläche zu untersuchen, wurde eine H-REM-Aufnahme durchgeführt, die in folgendem Bild 60 dargestellt ist.



Bild 60: H-REM-Aufnahme des Systems 82 Vin

Man erkennt eine raue Oberfläche, die jedoch weniger uneben ist, als die der vorher untersuchten Feststoffe. Die Aufnahme ist jedoch kein Indiz für die spezifische Oberfläche von 646 m²/g.

Als abschließende Untersuchung wurde die Bestimmung der Aufnahmekapazitäten durchgeführt und die Ergebnisse in der folgenden Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14: Lösungsmittelaufnahmekapazität des Feststoffes 82 Vin bei 0 °C

Lösungsmittel	Aufnahme [%]	Lösungsmittel	Aufnahme [%]
Butylacetat	20,7	Isopropanol	18,8
Benzol	23,1	MPA	27,9
Toluol	18,9	MP	25,1
Xylol	21,6	Wasser	20,6

Man kann aus der Tabelle ersehen, dass, verglichen mit den vorhergehenden Feststoffen, 82 Vin sehr gut die aliphatischen Lösungsmittel wie MPA und MP, sowie Isopropanol aufnimmt. Die aromatischen Lösungsmittel werden vergleichsweise schlecht aufgenommen, was auch auf Butylacetat zutrifft. Auffallend ist auch der relativ hohe Wert für die Aufnahme von Wasser, was auf einen etwas hydrophilen Charakter des Feststoffes hindeutet.

5.1.10. Synthese von porösen Materialien durch Verwendung von Templates

5.1.10.1. Grundlagen der Template-Forschung

Die Herstellung geordneter, mesoporöser Silikate unter Verwendung ionischer Tenside als strukturbildender Zusatz wurde erstmals 1992 von Kresge et al. Beschrieben [42]. Die selbstablaufende Strukturbildung eines polymeren Precursors mit einem ionischen Tensid zu einer siliziumdioxidhaltigen Mesophase ist das Ergebnis einer angepassten Ladungsdichte und einer mehrzähligen Bindung der oligomeren Chelationen. Es konnte dabei gezeigt werden, dass die Bildung geordneter mesoporöser Silikate, die als M41-S bezeichnet wurden, oberhalb der kritischen Micellenkonzentration des Tensids und weit unter der Konzentration erfolgt, bei der die binäre Tensid-Wasser-Mischung eine lyotropische Flüssigkristallphase bilden. Liu et al. Zeigten, dass dabei die Anwesenheit von kolloidalen Teilchen für die Bildung der geordneten Struktur zwingend notwendig sind [43]. Die Struktur des so erhaltenen anorganischen Feststoffes ist dabei abhängig von den Reaktionsbedingungen wie Temperatur, pH-Wert und Tensidkonzentration [44].

In den Anfängen der Erforschung der mesoporösen Silikate beschrieb Kresge 1992 die Synthese, Charakterisierung und den Mechanismus der Bildung einer neuen Familie von silikat- und alumosilikathaltigen mesoporöser Molekularsiebe, die er als M41-S bezeichnete.

Ein Mitglied dieser neuen Familie, als MCM-41 bezeichnet, zeigte dabei eine hexagonale Anordnung einheitlicher Mesoporen, deren Dimensionen im Bereich von 15 Å bis größer als 100 Å eingestellt werden konnten. Diese Porengrößen wurde durch Zusatz von organischen Materialien wie 1,3,5-Trimethylbenzol zum Reaktionsgemisch erreicht [54]. Andere Mitglieder der Familie, die synthetisiert werden konnten, zeigten auch eine kubische Anordnung (MCM-48) [53]. M41-S-Materialien zeigten Oberflächen von mehr als 700 m²/g und Porenvolumina von 0,7 cm³/g und mehr. Ein Template-Mechanismus, bei dem die Flüssigkeitskristall-Strukturen des Tensids als organische Templates dienen, wurde für die Bildung dieser Materialien vorgeschlagen. Zur Unterstützung dieses Mechanismus wurde gezeigt, dass die Struktur und die Porengröße der MCM-41-Materialien sehr von den Eigenschaften des Tensids abhängen, im Besonderen von der Tensid-Kettenlänge [42].

Eine weitere Möglichkeit der Herstellung mesoporöser strukturierter Nanokomposite ist ein Prozess der verdampfungsinduzierten Selbstanordnung der reagierenden Nanoteilchen zu porösen Nanokompositen in Form von Filmen, Fasern oder Feststoffen. Die allgemeine Definition der Selbstanordnung von Teilchen beruht auf nichtkovalente Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindung, Van-der-Waals-Kräfte oder elektrostatische Kräfte ohne äußere Einwirkungen. Bei Verwendung von Tensiden erhält man dabei bei steigender Tensidkonzentration hexagonale, kubische oder lamellenförmige Anordnungen. Wenn man bisher Mehrschichtsysteme herstellen wollte, geschah dies durch Auftragung von Schicht auf Schicht mit einer Trocknung zwischen den einzelnen Auftragungen. Durch Verwendung von Tensiden und Bildung der Mizellenstruktur ist es möglich, organische und anorganische Precursor in 3-D-Anordnungen zu bringen und dort zu binden. Damit ist es möglich, Hunderte von anorganisch-organische Schichten innerhalb von Sekunden zu bilden. Dazu wird eine homogene Lösung aus löslichen Silikaten, Salzsäure, Tensiden, organischen Monomere und Thermo- oder Photostarter in ein Ethanol-Wasser-Gemisch hergestellt. Während des Beschichtens verdampft das Ethanol und erhöht somit die Konzentration von Wasser, Salzsäure und nichtflüchtigen Lösungsmitteln in der Schicht. Dadurch wird die Mizellenbildung beschleunigt und die organischen und anorganischen Bestandteile richten sich nach den Mizellen aus. Fortschreitende Verdampfung führt die Reaktion in die flüssigkristalline Phase und bringt die organischen und anorganischen Precursor in die gewünschte laminierte Form. Thermische oder photoinduzierte Polymerisation der organischen Monomere und fortschreitende anorganische Polymerisation vervollständigt den Bildungsprozess. Mit Hilfe dieser Technik war es möglich, 150 anorganisch-organische Schichten in einem einzigen Schritt herzustellen [55].

5.1.10.2. Verschiedene Synthesemöglichkeiten für die Herstellung mesoporöser Feststoffe unter Verwendung von Templates

5.1.10.2.1. Synthese unter Verwendung von Tensiden

Man verwendet deionisiertes Wasser, Salzsäure, Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTAC) und TEOS in folgendem Molverhältnis: 6,2 mol H₂O, 0,074 mol HCl, 0,13 mol CTAC und 1 mol TEOS. Das Reaktionsgemisch wird gerührt um die Hydrolyse zu Starten und dann in einem Sprühtrockner bei 76 °C getrocknet. Das entstehende Pulver wird dann bei 600 °C für drei Stunden kalziniert und hat danach BET-Oberflächen bis zu 1770 m²/g [45].

Es besteht auch die Möglichkeit mesoporöse Schichten herzustellen, die durch Dip-coating aufgetragen werden. Das Beschichtungssol setzt sich wie folgt zusammen: 1 Mol TEOS : 22 Mol EtOH : 5 Mol H₂O : 0,004 Mol HCl : 0,054-0,18 Mol Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB). Nach dem Dip-coating werden die Schichten bei 400 °C in Sauerstoff kalziniert. Es resultieren 400 nm dicke Schichten [46].

5.1.10.2.2. Tensidfreie Synthese

Eine ethanolische TEOS-Lösung wird mit destilliertem Wasser und HCl als Katalysator vorhydrolysiert (Molverhältnis TEOS:H₂O:HCl:EtOH 1:4:0,01:3; 1-2 h bei 60 °C). Danach wird das Gemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung mit einer bestimmten Menge einer wässrigen Lösung von D-Glucose (0,8 mol/l), D-Maltose (1,2 mol/l) oder ethanolischen Lösung von DBTA (0,3 mol/l) gemischt. Das Reaktionsgemisch wird in einen Polystyroltiegel eingebracht, der mit einem Deckel verschlossen wird, der zwei bis drei Löcher enthält, der das Abdampfen des Lösungsmittel erlaubt. Das Gemisch wird 15 bis 20 Tage bei Raumtemperatur zur langsamen Gelbildung und Trocknung stehen gelassen und man erhält danach farbloses, transparentes mesoporöses Silikat. Die Entfernung des Templates erfolgt durch Soxhlet Extraktion, die 2 bis 3 Tage mit Methanol oder Wasser durchgeführt wird. Das Endprodukt wird dann bei 100 °C über Nacht getrocknet.

Die spezifische Oberfläche erhöht sich dabei von 2,7 m²/g vor der Extraktion auf 926 m²/g nach der Extraktion. Das Porenvolumen und die BET-Oberfläche sind dabei von der Konzentration des eingesetzten Templates abhängig. Es wurden Porenvolumina von 0,998 cm³/g erreicht [47].

5.1.11. Feststoff Template

Mesoporöse Silikate (Porendurchmesser 2-50 nm) können mit Hilfe der Sol-Gel-Chemie bei basischen und sauren Reaktionsbedingungen unter Verwendung von ionischen oder neutralen Tensiden als Templates mit definierten Porendurchmesser hergestellt werden [26,27,28]. Diese Materialien finden Anwendung in der Katalyse, der biochemischen Trennungstechnologie und in der Sensortechnologie. Die Porengröße ist dabei abhängig von der Größe des eingesetzten Tensids und wird durch die Länge der Alkylkette des verwendeten Tensids bestimmt [48]. Während des Entfernens des Lösungsmittels aus dem Reaktionsgemisch bilden die Siliziumkomponenten und das Tensid eine hexagonal geordnete Mesophase. Ionische Tenside bilden dieses Gerüst durch elektrostatische Wechselwirkungen mit den ionischen anorganischen Precursern. Bei neutralen Tensiden vermutet man Wasserstoffbrückenbindungen, die für die Bildung der Struktur verantwortlich sein sollen [47]. Nach Auswaschung oder thermischer Entfernung des Tensides bleibt eine poröse geordnete Struktur zurück. Neben dem hohen Porenvolumen zeichnen sich diese Materialien durch eine sehr große BET-Oberfläche aus. Es wurden Oberflächen von fast 1800 m²/g erreicht [45]. Das folgende Bild 61 zeigt die möglichen Reaktionsabläufe für die Strukturbildung der mesoporösen Feststoffe.

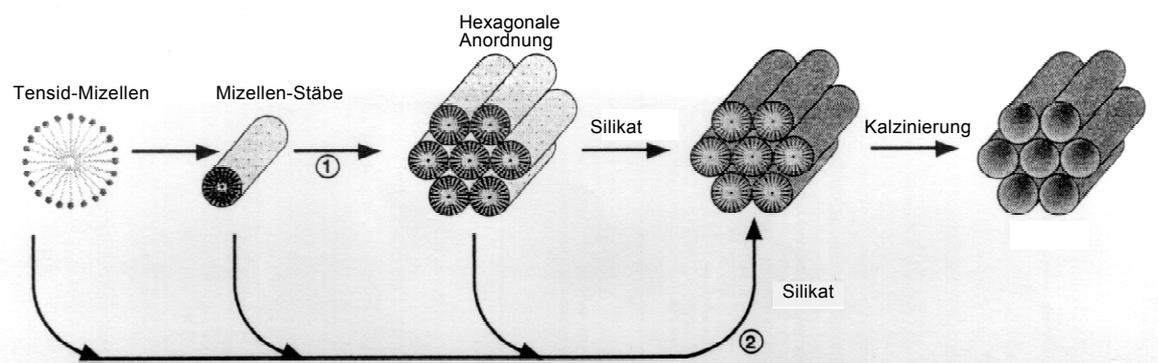


Bild 61: Mögliche mechanistische Reaktionsabläufe für die Bildung mesoporöser Feststoffe durch Templates, (1) zeigt einen Flüssig-Kristall-initiierten Ablauf und (2) einen Silikat-Anion initiierten Ablauf

Die Tensid-Mizellen ordnen sich eine Röhren- oder stabförmige Formation, die dann eine hexagonale Anordnung eingehen. Nach Reaktionsablauf (1) fügt sich das zu dem Reaktionsgemisch zugegebene Silikat um diese Anordnung und bildet eine anorganische

Struktur, die in dieser Form bestehen bleibt, wenn die Mizellen ausgewaschen oder thermisch entfernt werden. Bei dem zweiten möglichen Reaktionsablauf (2) beeinflussen die Silikat-Anionen die Formation der Flüssig-Kristall-Phase. Beide Reaktionsabläufe führen jedoch zu dem gleichen Ergebnis. Neben der Herstellung von mesoporösen Feststoffen ist es auch möglich, mesoporöse Schichtsysteme herzustellen [46].

Eine weitere Möglichkeit mesoporöse Materialien herzustellen ist eine Synthese, bei der statt Tenside optisch aktive organische Reagenzien wie D-Glucose, Dibenzoyl-L-Weinsäure (DBTA) oder D-Maltose als Templates agieren und in das Siliziumnetzwerk eingebaut werden. Der Porendurchmesser variiert dabei zwischen 2 und 6 nm und wird durch die Konzentration des Templates gesteuert. Es werden ebenfalls hohe BET-Oberflächen und eine enge Porengrößenverteilung erzielt [47].

Da durch diese Technik Feststoffe mit sehr hohen BET-Oberflächen und Porenvolumina hergestellt werden können, war es naheliegend, dass die Adsorptionseigenschaften denen der Aktivkohle gleichen oder sogar übertreffen. Es sollte nun untersucht werden, wie sich ein Feststoff, der unter Verwendung von Templates hergestellt wurde, bei der Aufnahme von organischen Lösungsmitteln verhält. Dazu wurde ein Material aus 0,5 Mol TEOS und 0,1 Mol Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB), stöchiometrisch hydrolysiert mit 1 n Salzsäure, 24 Stunden getrocknet bei 130 °C, hergestellt und wie die vorhergehenden über Sol-Gel-Synthese hergestellten Feststoffe untersucht [45,46]. Da ein granulartiges Material zur Untersuchung erforderlich ist, wurde der Trocknungsvorgang im Trockenschrank bei 130 °C durchgeführt und nicht im Sprühtrockner, da dieser Trocknungsvorgang zu einem Pulver führt, das nicht in die Säule eingebracht werden kann. Zur Charakterisierung der Struktur wurde ein Festkörper-NMR-Spektrum aufgenommen, dass im folgenden Bild 62 aufgeführt wird.

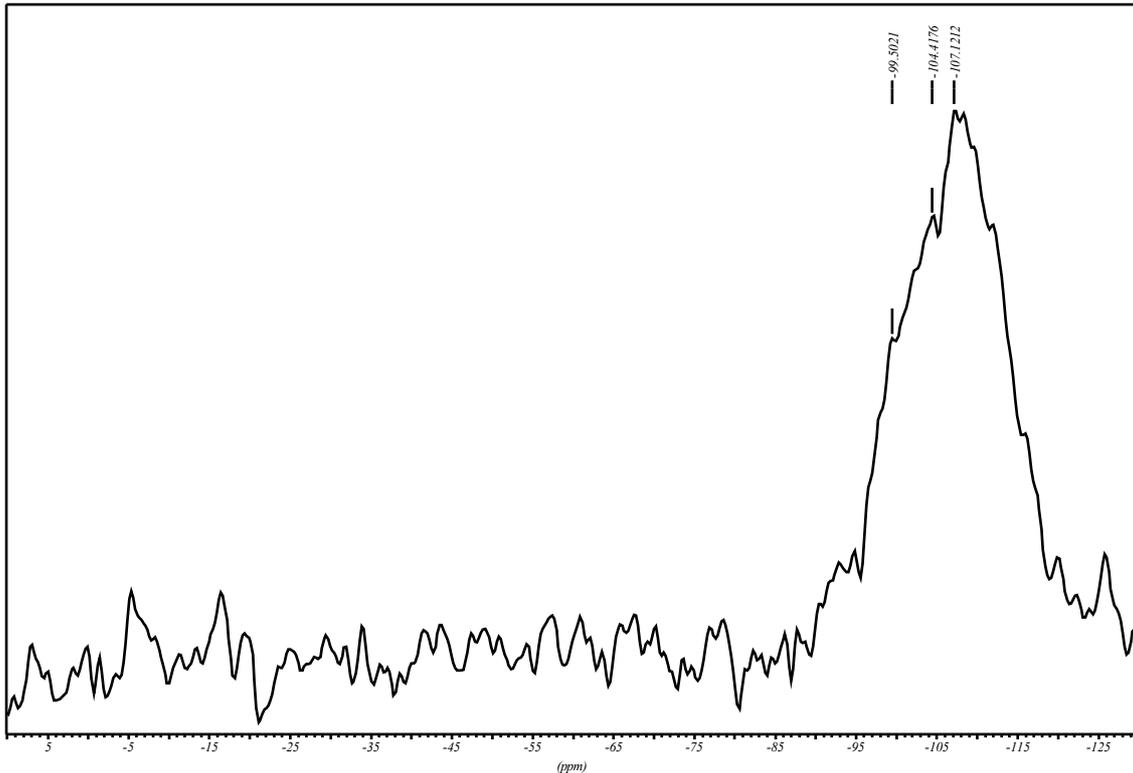


Bild 62: Festkörper-NMR-Spektrum des Feststoffes Template, bestehend aus 0,5 Mol TEOS und 0,1 Mol Cetyltrimethylammoniumbromid als Template, stöchiometrisch hydrolysiert mit 1 n Salzsäure, 24 h getrocknet bei 130 °C, 2 h auf 600 °C erhitzt zur Entfernung der organischen Reste

Da in diesem Fall nur noch SiO_2 vorliegt, erhält man im Spektrum nur noch einen Peak. Der Kondensationsgrad des Feststoffes beträgt 93 %. Zur weiteren Charakterisierung wurde eine DTA/TG-Messung durchgeführt. Es sollte mit dieser Messung gezeigt werden, wie sich die thermische Behandlung auf die Zersetzung der organischen Komponenten auswirkt.

Bild 63 zeigt das DTA/TG-Signal des Feststoffes Template.

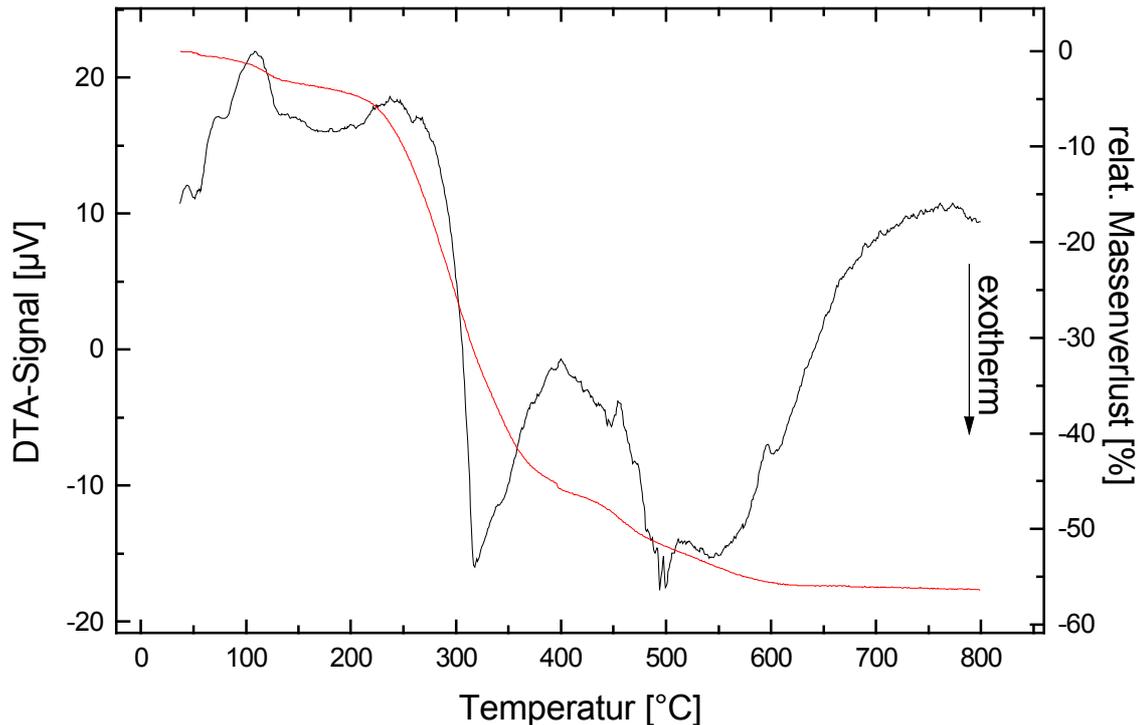


Bild 63: DTA/TG-Signal des Feststoffes Template, bestehend aus 0,5 Mol TEOS und 0,1 Mol Cetyltrimethylammoniumbromid als Template, stöchiometrisch hydrolysiert mit 1 n Salzsäure, 24 h getrocknet bei 130 °C (Einwaage ca. 100 mg, Aufheiz-geschwindigkeit 5 K/min unter Normalatmosphäre, Referenz Al_2O_3 ; - = DTA, - = TG)

Man erkennt, dass nach Abdampfen von Restmengen an Wasser und Lösemittel bei 100 °C die organischen Bestandteile zwischen 300 und 600 °C aus dem System entfernt werden, wobei zuerst nicht hydrolysiertes Alkoxygruppen und der organische Cetylrest und später ab 500 °C die Methylgruppen thermisch zersetzt werden. Der relative Massenverlust von ca. 55 % stimmt mit der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches unter Berücksichtigung des Kondensationsgrades überein. Zurück bleibt nur das SiO_2 , das mit der Zugabe von TEOS in das System eingebracht wurde.

Zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften wurde eine BET-Messung durchgeführt. Die dabei erhaltene Stickstoffadsorptionsisotherme ist im folgenden Bild 64 aufgeführt.

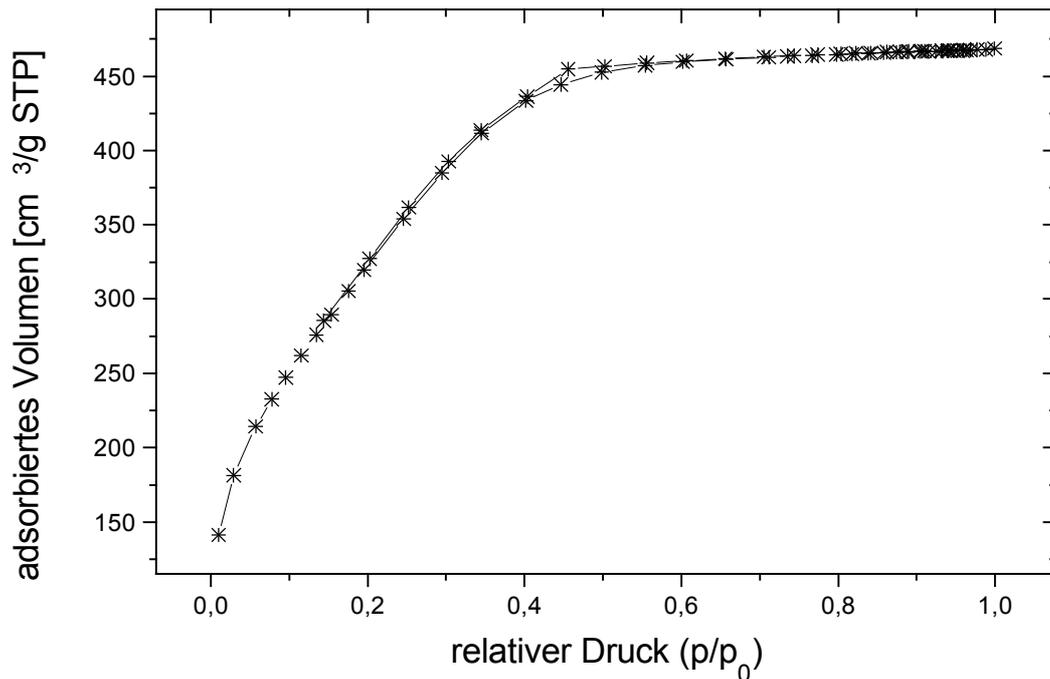


Bild 64: N₂-Adsorptionsisotherme des Feststoffes Template nach Kalzinierung, bestehend aus 0,5 Mol TEOS und 0,1 Mol Cetyltrimethylammoniumbromid als Template, stöchiometrisch hydrolysiert mit 1 n Salzsäure, 24 h getrocknet bei 130 °C, 2 h auf 600 °C erhitzt zur Entfernung der organischen Reste

Wie bei den bisher diskutierten Feststoffen liegt auch hier eine Isotherme des Typs I vor, der bereits bei geringen Partialdrücken sehr große Mengen an Stickstoff aufnimmt. Die hohen Anfangs- und Endwerte deuten auf eine sehr große BET-Oberfläche und ein hohes Porenvolumen hin und sind die höchsten, die im Laufe dieser Arbeit an synthetisierten Feststoffen gemessen wurden.

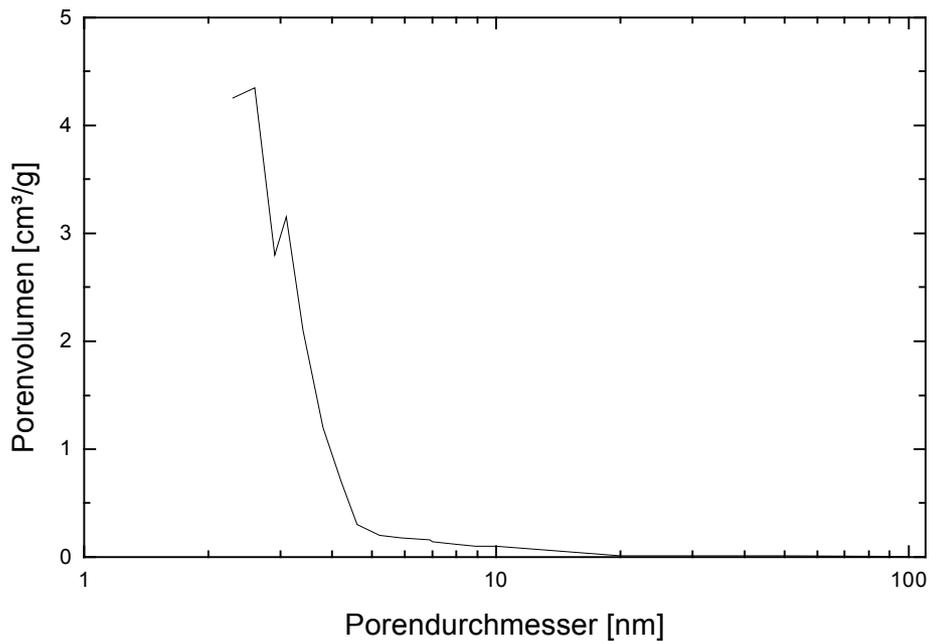


Bild 65: Porenverteilung des Feststoffes Template nach Kalzinierung, bestehend aus 0,5 Mol TEOS und 0,1 Mol Cetyltrimethylammoniumbromid als Template, stöchiometrisch hydrolysiert mit 1 n Salzsäure, 24 h getrocknet bei 130 °C, 2 h auf 600 °C erhitzt zur Entfernung der organischen Reste

Die Porenverteilung in Bild 65 zeigt, dass die Kurve im Gegensatz der vorher untersuchten Feststoffe zuerst leicht ansteigt, bevor sie bei größer werdenden Porendurchmessern abfällt. Ebenso erkennt man bei einem Porendurchmesser von 3 nm einen kleinen Peak, was bedeutet, dass bei diesem Feststoff, abweichend zu den bisherigen Feststoffen, sehr viele Poren mit einem Durchmesser um 3 nm vorliegen.

Von dem Feststoff Template wurden BET-Messungen vor und nach der Kalzinierung durchgeführt, um festzustellen, wie sich die Oberflächencharakteristik durch thermisches Entfernen der Tenside ändert. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle dargestellt (12 h Trocknung bei 130 °C im Vakuum).

	vor Kalzinierung	nach Kalzinierung
BET-Oberfläche	0,3 m ² /g	1229 m ² /g
Mikroporenvolumen	1,2·10 ⁻⁴ cm ³ /g	0,7 cm ³ /g
Mikroporenfläche	0,26 m ² /g	1220 m ² /g
Totalporenvolumen	4,7·10 ⁻⁴ cm ³ /g	0,72 cm ³ /g

durchschnittl. Porendurchmesser	6,9 nm	2,4 nm
---------------------------------	--------	--------

Man erkennt einen deutlichen Unterschied in den Oberflächeneigenschaften des Feststoffes vor und nach thermischer Behandlung. Die BET-Oberfläche wird vor der Kalzinierung hauptsächlich durch die geringe Anzahl an Mikroporen gebildet, die nach Ausheizen des Feststoffes um ein Vielfaches vorhanden sind. Die BET-Oberfläche erhöht sich auf über 1200 m²/g und erreicht damit Werte, wie sie für Aktivkohle üblich sind. Auch das Porenvolumen ist mit 0,72 cm³/g vergleichsweise sehr hoch.

Um die Oberfläche des Feststoffes auch optisch beurteilen zu können, wurde ebenfalls eine H-REM-Aufnahme angefertigt, die im folgenden Bild 66 dargestellt ist.

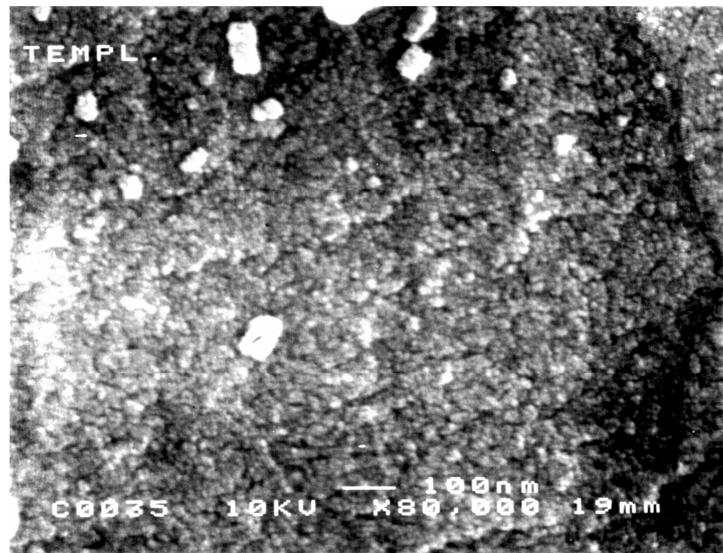


Bild 66: H-REM-Aufnahme des Feststoffes Template, bestehend aus 0,5 Mol TEOS und 0,1 Mol Cetyltrimethylammoniumbromid als Template, stöchiometrisch hydrolysiert mit 1 n Salzsäure, 24 h getrocknet bei 130 °C, 2 h auf 600 °C erhitzt zur Entfernung der organischen Reste

Man erkennt eine raue Oberfläche, die bei einer 80.000fachen Vergrößerung relativ eben ist und keine größeren Erhebungen und Senken aufweist. Da die BET-Oberfläche jedoch hauptsächlich durch Mikroporen gebildet wird, die Auflösung der Aufnahme jedoch zu gering ist, um die Mikroporen darzustellen, kann man diese enorme Oberfläche optisch bei dieser Darstellungsmethode leider nicht erkennbar machen. Deshalb wurde von diesem Feststoff zusätzlich eine TEM-Aufnahme angefertigt, die in folgendem Bild 67 dargestellt ist.

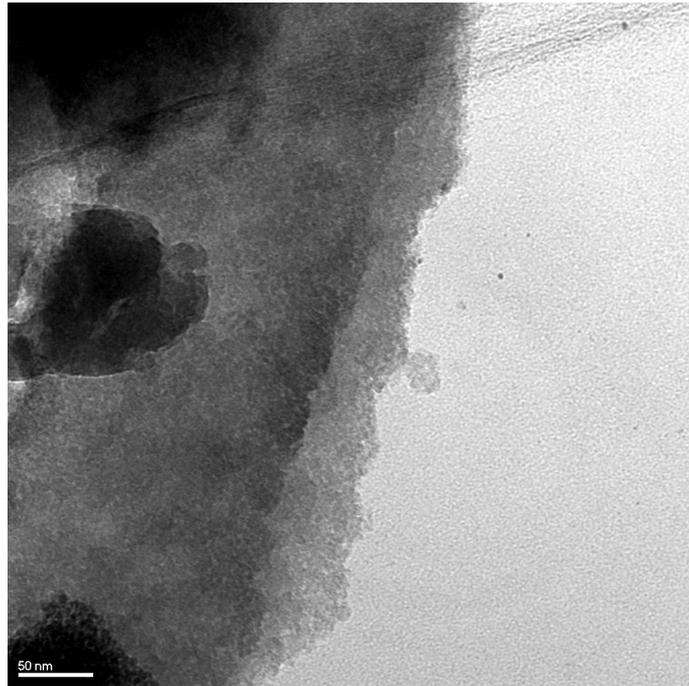


Bild 67: H-REM-Aufnahme des Feststoffes Template, bestehend aus 0,5 Mol TEOS und 0,1 Mol Cetyltrimethylammoniumbromid als Template, stöchiometrisch hydrolysiert mit 1 n Salzsäure, 24 h getrocknet bei 130 °C, 2 h auf 600 °C erhitzt zur Entfernung der organischen Reste

Man erkennt in der Aufnahme eine körnige Struktur. Messungen haben ergeben, dass der Durchmesser der kleinen Risse, die in der Aufnahme als weiße Maserung erkennbar sind, einen Durchmesser von annähernd 2 nm aufweist, was auch mit der BET-Messung in Einklang steht. Der durchschnittliche Porendurchmesser, der bei dieser Messmethode bestimmt wurde, beträgt 2,4 nm.

Die letzte Untersuchung, die durchgeführt wurde, ist die Bestimmung der Aufnahmekapazitäten für Lösungsmittel, die in folgender Tabelle 15 dargestellt ist.

Tabelle 15: Lösungsmittelaufnahmekapazität des Feststoffes Template nach Kalzinierung, durchgeführt bei 0 °C

Lösungsmittel	Aufnahme [%]	Lösungsmittel	Aufnahme [%]
Butylacetat	48,6	Isopropanol	34,6
Benzol	33,6	MPA	55,5
Toluol	46,6	MP	50,5
Xylol	50,3	Wasser	50,6

Mit Ausnahme von Benzol erreicht der Feststoff Template bei allen Lösungsmitteln Aufnahmekapazitäten, die höher liegen als die der übrigen synthetisierten Feststoffe. Da bei der Erhitzung des Feststoffes auf 600 °C nahezu alle organischen Reste entfernt wurden, wird die Selektivität zu den Lösungsmitteln nicht mehr durch das Vorhandensein von funktionellen Gruppen beeinflusst. Deshalb werden polare und unpolare Lösemittel annähernd gleich gut vom Feststoff Template aufgenommen. Interessant sind die Aufnahmekapazitäten von MPA und MP für die Farb- und Lackierindustrie, da diese Lösungsmittel Bestandteil vieler Verdünner sind.

5.1.12. Aktivkohle

Zur vergleichenden Betrachtung folgen nun die relevanten Daten der Aktivkohle, die während der Durchführung dieser Arbeit als Referenz diente, um Aktivkohle und die Feststoffe, die im Laufe dieser Arbeit synthetisiert wurden, vergleichen zu können. Es wurde eine Aktivkohle der Firma Merck mit einer Korngröße von ca. 2,5 mm verwendet, die sich mit dieser Teilchengröße sehr gut als Vergleichsmaterial eignete, da die hergestellten Adsorberwerkstoffe ebenfalls Teilchen in dieser Größenordnung lieferten. Diese Größe eignete sich ebenfalls sehr gut für die Verwendung in einer Säule, da die Teilchengröße eine rasche Aufnahmekinetik zeigte und der Strömungswiderstand nicht zu groß war, um die Säule zu verschließen.

Um die Oberfläche der Aktivkohle zu charakterisieren, wurde eine BET-Messung durchgeführt. Die bei der Messung erhaltene Stickstoffadsorptionsisotherme wird in folgendem Bild 68 dargestellt.

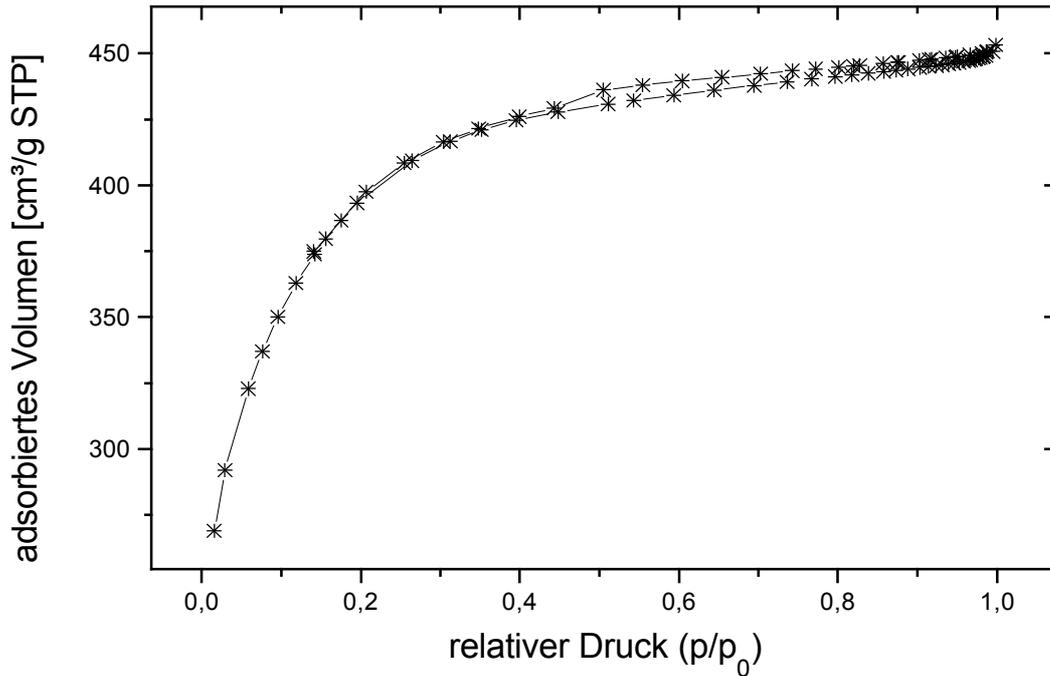


Bild 68: N_2 -Adsorptionsisotherme von Aktivkohle der Firma Merck mit einer Korngröße von 2,5 mm

Auch die Aktivkohle liefert eine Adsorptionsisotherme vom Typ I, die schon bei geringen Drücken große Aufnahmen an Stickstoff zeigt. Der hohe Anfangswert von $240 \text{ cm}^3/\text{g STP}$ und der hohe Sättigungswert deuten auf eine große spezifische Oberfläche und ein großes Porenvolumen.

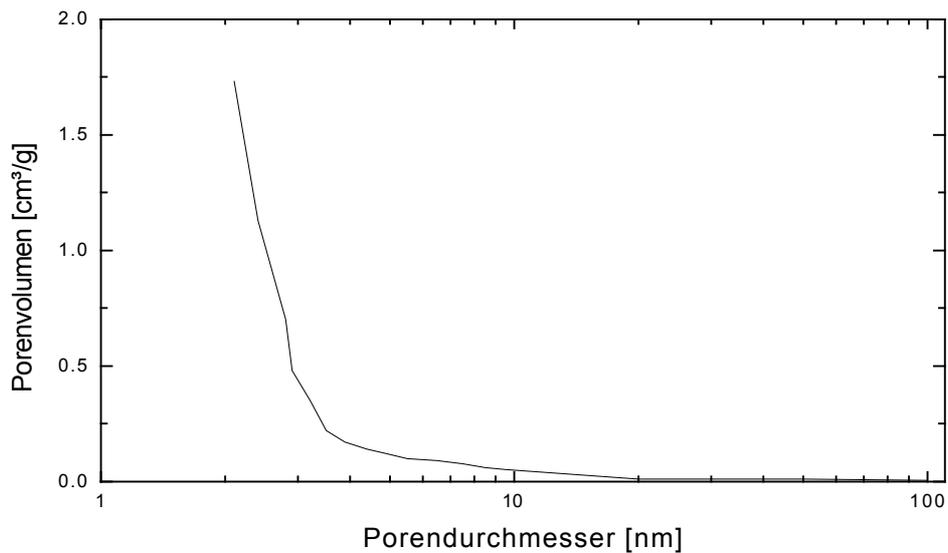


Bild 69: Porenverteilung von Aktivkohle der Firma Merck mit einer Korngröße von 2,5 mm

Der Porenverteilung in Bild 69 kann man entnehmen, dass das Porenvolumen der Aktivkohle von Poren mit einem Durchmesser bis zu 3,5 nm gebildet wird.

Die Oberflächeneigenschaften der Aktivkohle, die bei der BET-Messung ermittelt wurden, sind in folgender Tabelle dargestellt (12 h Trocknung bei 130 °C im Vakuum).

BET-Oberfläche	1403 m ² /g
Mikroporenvolumen	0,67 cm ³ /g
Mikroporenfläche	1389 m ² /g
Totalporenvolumen	0,69 cm ³ /g
durschnittl. Porendurchmesser	2,0 nm

Die BET-Oberfläche ist mit 1403 m²/g deutlich höher als bei jedem während dieser Arbeit hergestellten Feststoff. Auch das Mikroporenvolumen und damit auch die Mikroporenfläche wird von keinem der oben diskutierten Feststoffen erreicht. Die große Anzahl an Mikroporen führt auch zu dem kleinen durchschnittlichen Porendurchmesser von unter 2 nm. Einzig die Feststoffe 64 MTES und Template können mit ihren Porenvolumina an das Porenvolumen der Aktivkohle heranreichen.

Die Bestimmung der Aufnahmekapazitäten der Aktivkohle führte zu Ergebnissen, die in folgender Tabelle 16 aufgeführt sind.

Tabelle 16: Lösungsmittelaufnahmekapazität von der verwendeten Aktivkohle mit einem Korndurchmesser von 2,5 mm

Lösungsmittel	Aufnahme [%]	Lösungsmittel	Aufnahme [%]
Butylacetat	49,4	Isopropanol	36,7
Benzol	41,2	MPA	41,1
Toluol	50,0	MP	45,4
Xylol	29,9	Wasser	35,9

Man sieht, dass die Aktivkohle allgemein eine Aufnahmekapazität je nach Lösungsmittel zwischen 30 und 50 % zeigt. Unerklärlich ist der relativ geringe Wert für die Aufnahme von Xylol, der mit ca. 30 % recht niedrig ausfällt, der aber durch mehrmaliges Wiederholen der Messung bestätigt wurde. Der einzige Feststoff, der im Laufe dieser Arbeit entwickelt wurde und der, was die Aufnahmekapazitäten betrifft, an die Aktivkohle heranreichen kann, ist

neben dem Feststoff Template, der Feststoff 64 MTES, der bei der Aufnahme von Xylol (52 %), MPA (56,1 %) und MP (53,1 %) die Aktivkohle sogar deutlich übertrifft. Auch die Wasseraufnahme dieses Feststoffes ist mit 13,9 % sehr viel geringer als die der Aktivkohle. Ein weiterer Vorteil des Feststoffes 64 MTES gegenüber der Aktivkohle ist die geringere Desorptionszeit bei einer Temperatur von 130 °C, wie auch alle anderen hergestellten Absorberwerkstoffe viel schneller regenerierbar waren als Aktivkohle.

Die Oberflächeneigenschaften der Aktivkohle sind denen des Feststoffes Template sehr ähnlich. Bei beiden wird die BET-Oberfläche fast ausschließlich durch die Mikroporenfläche bestimmt, wobei es auffällig ist, dass die Oberfläche von Template zwar um ca. 200 m²/g kleiner ist als die der Aktivkohle, das Porenvolumen ist aber etwas größer. Da die Poren jedoch bei einem durchschnittlichen Durchmesser von 2,4 nm etwas größer sind als die der Aktivkohle (2,0 nm), ist die Mikroporenfläche der Aktivkohle um ca. 150 m²/g höher.

Beim Vergleich der Aufnahmekapazitäten erkennt man, dass die Aktivkohle von den aromatischen Lösungsmitteln zwar mehr Benzol (41,2 %) aufnimmt als der Feststoff Template (33,6 %), Xylol aber mit 29,9 % deutlich weniger gut aufgenommen wird als vom synthetisiertem Material Template (50,3 %).

5.1.13. Desorptionsversuche

Neben den Absorptionsversuchen war es auch wichtig festzustellen, wie das Desorptionsverhalten der hergestellten Feststoffe sich unterscheidet. Dazu wurden die Feststoffe Template und 82 MTES sowie die getestete Aktivkohle genauer untersucht. Nach vollständiger Beladung des Materials, erkennbar am Kurvenverlauf der Sensoren, wurde die gefüllte Säule mit einem Heizband umwickelt, das auf eine Temperatur von 130 °C durch eine elektrische Steuerung aufgeheizt wurde. Als Trägergas zur Desorption wurde Druckluft mit dem gleichen Volumenstrom wie bei der Beladung durch die Säule geleitet. Der Sensor am Säulenausgang zeigte dann das Ende der Desorption an, indem er einen Spannungsabfall detektierte. Die Maximalspannung der Sensoren betrug dabei ca. 2 V. Die vollständige Desorption konnte von den Sensoren jedoch nicht erfasst werden, da diese so empfindlich auf Restlösemittel reagierten. Deshalb wurde bei erkennbarer Verringerung der Spannung die Desorption als beendet betrachtet, da dann durch Rückwiegen des Materials festgestellt wurde, dass mehr als 99 % des aufgenommenen Lösemittels desorbiert waren. Wasser wurde als Lösemittel nicht untersucht, da die verwendeten Sensoren in der Lage waren, Wasser zu detektieren. Die folgende Tabelle 16-A zeigt die Desorptionszeiten der

untersuchten Feststoffe, sowie deren prozentuale Beladung bei gleicher verwendeter Massen.

Tabelle 16-A: Desorptionszeiten verschiedener Feststoffe, sowie deren prozentuale Beladung an Lösemitteln bei einer Desorptionstemperatur von 130 °C

Lösungsmittel	Aktivkohle Beladung [%] Desorptionszeit [min]	Template Beladung [%] Desorptionszeit [min]	82 MTES Beladung [%] Desorptionszeit [min]
Butylacetat	49,4 340	48,6 130	29,9 160
Benzol	41,2 290	33,6 160	25,9 140
Toluol	50,0 275	45,5 210	35,4 110
Xylol	29,9 575	50,3 110	26,7 270
Isopropanol	36,7 140	34,6 110	17,8 160
MPA	41,1 100	55,5 190	29,9 290
MP	45,4 110	50,5 190	29,3 300

Man kann in der Tabelle ersehen, dass die Desorptionszeiten von Aktivkohle für unpolare Lösemittel deutlich höher sind als die bei den über Sol-Gel-Technik hergestellten Feststoffen. Aliphatische Lösemittel werden dagegen, mit Ausnahme von Butylacetat, verglichen mit den über Sol-Gel-Chemie hergestellten Materialien, schnell desorbiert. Die relativ kurzen Desorptionszeiten des Feststoffes Template in Relation zu der überwiegend hohen Beladungen könnte auf die Struktur der Oberfläche zurückzuführen sein. Nach der thermischen Behandlung von 600 °C sind alle organischen Reste entfernt, so dass keine

Bindungsmöglichkeiten mehr für die Lösemittel vorhanden sind. Die Sorptionsleistung ist auf die relativ hohe spezifische Oberfläche und das vergleichsweise große Porenvolumen zurückzuführen, die große Mengen an Lösemittel aufnehmen, diese jedoch aber nicht sehr fest binden.

Der Feststoff 82 MTES ist ebenfalls schneller bei der Desorption der Aromaten im Vergleich zur Aktivkohle, wogegen aliphatische Lösemittel, mit Ausnahme von Butylacetat, mehr Zeit für die Desorption benötigen.

5.1.14. Zusammenfassende Diskussion der Feststoffe

Um eine Übersicht über die hergestellten Feststoffe und ihrer Oberflächeneigenschaften zu erhalten, sind alle im Laufe dieser Arbeit vermessenen Feststoffe in folgender Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17: Hergestellte Feststoffe und deren oberflächenspezifischen Daten

Feststoff	spez.Oberfläche [m ² /g]	Mikroporenvolumen [cm ³ /g]	Mikroporenfläche [m ² /g]	Totales Porenvolumen [cm ³ /g]	durchschnittlicher Porendurchmesser [nm]
82MTES	818	0,48	810	0,49	2,4
64MTES	849	0,62	848	0,67	3,2
91MTES	705	0,43	697	0,44	1,6
82ME2	654	0,39	647	0,41	2,5
82Ethyl	763	0,43	752,	0,45	1,5
82MPTS	567	0,32	564	0,33	1,5
91MPTS	552	0,30	547	0,31	1,4
82TEMPTS	367	0,18	364	0,19	2,0
82Vin	646	0,35	640	0,36	2,2
Template	1229	0,70	1220	0,72	2,4
Aktivkohle	1403	0,67	1389	0,69	2,0

Die folgende Tabelle 18 zeigt, wieviel % die einzelnen Feststoffe an Lösungsmittel aufgenommen haben.

Tabelle 18: Aufnahme an Lösungsmittel der einzelnen Feststoffe in %

Feststoff	BuAc	Benzol	Toluol	Xylol	2-Prop.	MPA	MP	Wasser
82 MTES	29,94	25,93	35,46	26,7	17,77	29,93	29,37	13,4
64 MTES	45,7	36,6	45,1	52,0	25,7	56,1	53,1	13,9
91 MTES	21,9	22,3	21,7	19,8	21,0	26,0	35,7	34,3
82 ME2	23,83	31,5	38,38	38,06	19,92	14,19	20,15	11,65
82 Ethyl	19,36	19,85	25,6	18,53	19,13	7,7	18,55	22,88
82 MPTS	21,3	22,4	21,3	18,1	21,6	21,6	27,7	27,2
91 MPTS	16,62	11,58	11,24	10,41	16,3	16,05	13,4	11,14
82 TEMPTS	19,68	21,21	20,33	18,8	17,53	21,41	24,35	11,05
82Vin	20,7	23,1	18,9	21,6	18,8	27,9	25,1	20,6
Template	48,6	33,6	45,5	50,3	34,6	55,5	50,5	50,6
Aktivkohle	49,42	41,26	50	29,97	36,7	41,14	45,39	35,9

MP=1-Methoxy-2-propanol

MPA=1-Methoxy-2-propylacetat

Aus der Tabelle kann man entnehmen, dass alle Feststoffe in der Lage sind, Lösungsmittel aufzunehmen. Einige der Materialien zeigen dabei eine stark ausgeprägte Affinität zu speziellen Lösungsmitteln, indem sie entweder sehr gut geeignet sind für aliphatische oder aromatische Lösungsmittel. Jedoch kann die Ursache hierfür nicht eindeutig geklärt werden, das bedeutet, man kann nicht voraussagen, wie ein Material auf bestimmte Lösungsmittel reagiert. Die einzige Voraussage, die bei den Feststoffen getroffen werden konnte, war die relativ hohe Aufnahme an Wasser bei der Aktivkohle und bei dem synthetisiertem Feststoff Template, da in beiden Fällen keine organischen Reste im Netzwerk vorhanden sind, bzw. bei der Aktivkohle nur Oberflächenbelegung stattfindet und für die Aufnahme oberflächenaktive Gruppen wie Hydroxygruppen oder Carboxylgruppen sowie das hohe Porenvolumen verantwortlich sind. Es ist jedoch über die Synthese möglich, Feststoffe herzustellen, die relativ große Mengen an Lösungsmittel aufnehmen, deren Oberfläche nicht so groß ist, wie die der Aktivkohle, und deren Netzwerk mit organischen Gruppen modifiziert werden kann. Als Vergleich dafür dient der Feststoff 64 MTES, dessen spezifische Oberfläche mit 849 m²/g deutlich kleiner ist als die der Aktivkohle, die Lösungsmittelaufnahme liegt bei diesem Material trotzdem für einige Lösungsmittel über der der Aktivkohle und dieses Material nimmt im Vergleich dazu nur 13 % an Wasser auf, wo

hingegen Aktivkohle 36 % und der Feststoff Template über 50 % an Wasser aufnimmt. Ein weiterer Vorteil, der für alle synthetisierten Feststoffe zutrifft, ist die leichtere Regeneration im Vergleich zu Aktivkohle. In der Regel benötigte Aktivkohle die doppelte Zeit zur Desorption im Trockenschrank bei 130 °C. Bei der Regeneration der beladenen Feststoffe in der Säule mittels Heizband und Durchströmung mit Luft konnte die Desorptionsgeschwindigkeit bei allen Feststoffen nochmals um den Faktor zwei erhöht werden.

Dass die Größe der spezifischen Oberfläche nicht allein maßgebend ist für die Aufnahme von Lösungsmitteln, ist im nächsten Bild 70, das die Aufnahme von 1-Methoxy-2-propylacetat an einigen verschiedenen Feststoffen zeigt, dargestellt.

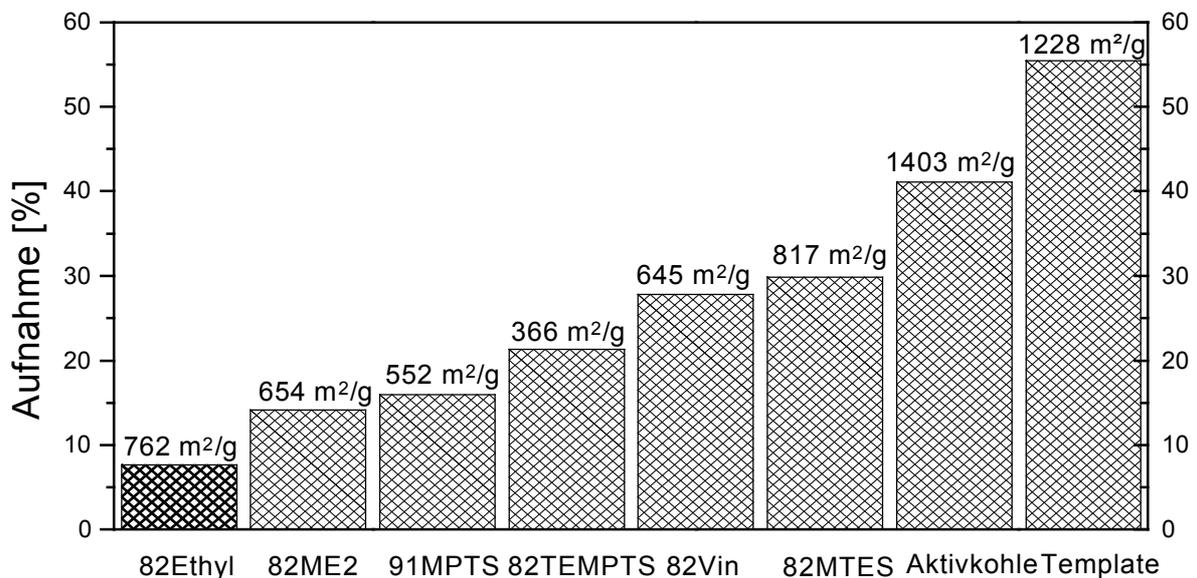


Bild 70: Aufnahme von 1-Methoxy-2-propylacetat an verschiedenen Feststoffen

In die Grafik wurden zusätzlich die spezifischen Oberflächen der Feststoffe mit aufgenommen, um darzustellen, dass die BET-Oberfläche für die Affinität der Feststoffe gegenüber den verschiedenen Lösungsmitteln nicht allein entscheidend ist. Die über die Zusammensetzung eingebrachten funktionellen Gruppen scheinen ebenfalls die Affinität der Materialien gegenüber den Lösemitteln zu beeinflussen. Man sieht, dass das System 82TEMPTS prozentual mehr Lösungsmittel aufnimmt, als das System 82ME2, dessen spezifische Oberfläche mit 654 m²/g fast doppelt so hoch ist. Da die BET-Oberfläche in

erster Linie durch die Mikroporen und deren Fläche gebildet wird, ist die Porosität ebenfalls nicht der bestimmende Faktor für die Aufnahme von Lösungsmitteln.

5.2. Ergebnisse der Beschichtungen

Neben den oben beschriebenen Feststoffen wurden auch Lösungsmittelabsorbierende Schichtsysteme entwickelt. Diese wurden durch Tauchbeschichtung auf Aluminiumfolien (5x10 cm) beidseitig aufgetragen und bei 130 °C 24 Stunden ausgehärtet, wobei man Schichtdicken zwischen 3 und 5 µm erhielt. Danach wurde die Aufnahmekapazität für verschiedene Lösungsmittel bestimmt. Die Messzeit betrug jeweils 30 Minuten. Die Desorption der Schichten erfolgte ebenfalls bei 130 °C und dauerte drei Minuten. Mit Hilfe dieser Schichten ist es möglich, großflächige Bauteile zu beschichten und mit diesen dann ebenfalls Lösemittel aufzunehmen (siehe Bild 7). Im Gegensatz zu den Feststoffen sind die Schichten jedoch nicht porös, sondern sehr dicht und besitzen keine nennenswerte spezifische Oberfläche, wie BET-Messungen der Schichtsysteme ergeben haben.

5.2.1. Beschichtungssystem PH

Als Ausgangsschichtsysteme dienten die beiden Beschichtungsmaterialien, die in der vorangegangenen Diplomarbeit [37] die höchsten Aufnahmekapazitäten zeigten, die Systeme PH, bestehend aus Phenyltriethoxysilan, stöchiometrisch mit 0,1 n Salzsäure hydrolysiert, und Vinmet, bestehend aus 25 Mol-% Vinylmethyldiethoxysilan, 25 Mol-% Diphenylsilandiol und 50 Mol-% TEOS, stöchiometrisch mit 0,1 n Salzsäure hydrolysiert, die nun auch mit anderen Lösungsmitteln getestet wurden.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden ebenfalls Schichtsysteme hergestellt und deren Fähigkeit, Lösemittel aus der Umgebungsluft aufzunehmen, untersucht. Als Lösemittel diente dabei Butylacetat. Die hohen Absolutaufnahmen der Schichten und die beobachtete Schichtdickenabhängigkeit der Lösemittelaufnahmen legten die Vermutung nahe, dass die Sorptionen in diesen Materialsystemen nicht nur über eine Belegung der Oberfläche erfolgte. Vielmehr war anzunehmen, dass die Materialien die Lösemittel im Wesentlichen über Absorptionsprozesse aufnehmen. Da die Absorption ein diffusionskontrollierter Prozess ist, war es von Interesse, inwieweit die Aufnahmecharakteristik der Schichten mit den für die Diffusion gültigen Gesetzen zu beschreiben ist. Unter der Randbedingung, dass es in dem Schichtmaterial zu jeder Zeit t noch ein Ort x gibt an dem die Absorbenskonzentration null ist, lässt sich ausgehend vom 2. Fick'schen Gesetz die Lösemittelaufnahme als Funktion der Zeit mit Gleichung (15) beschreiben [49,50]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{b} g \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^n \quad (15)$$

M_t = aufgenommene Masse zur Zeit t

M_∞ = aufgenommene Masse im Gleichgewichtszustand

b = Schichtdicke

D = Diffusionskoeffizient

n = Konstante

Bei der Fick'schen Diffusion oder Case I-Diffusion ist die Mobilität der Lösungsmittelmoleküle viel kleiner als die Segmentbeweglichkeit der Schicht. Es werden zeitunabhängige Diffusionskoeffizienten beobachtet, wobei keine Abhängigkeiten von Quellungseinflüssen auftreten. Im Falle der Fick'schen Diffusion ist $n=0,5$. Mit Hilfe der Fick'schen Gesetze lassen sich für verschiedene Randbedingungen die Verläufe von Diffusionsprofilen berechnen und aus experimentellen Daten Diffusionskoeffizienten ermitteln [51]. Wenn die Diffusionsgeschwindigkeit viel größer ist als die Relaxationsgeschwindigkeit der Segmente im Material spricht man von Case II oder Super Case II-Diffusion. Der Diffusionsprozess ist stark abhängig von einer eventuell auftretenden Quellung des Materials, wobei es eine Grenzschicht zwischen dem schon gequollenen Teil des Materials, in dem sich die Gleichgewichtskonzentration rasch einstellt, und dem nicht gequollenen Materials gibt, die sich mit konstanter Geschwindigkeit durch das Material bewegt, bis sich die Gleichgewichtskonzentration im gesamten Material ausgebildet hat. n nimmt dabei Werte an, die größer oder gleich eins sind [52]. Nicht-Fick'sche oder anormale Diffusion liegt vor, wenn die Segmentbeweglichkeiten im Material und die Diffusionsgeschwindigkeit vergleichbare Größen annehmen ($0,5 > n > 1$). Die anormale oder Nicht-Fick'sche Diffusion liegt zwischen den beiden Extremen, der Case I- oder Fick'schen Diffusion und der Case II-Diffusion, die Grenzfälle im Transportverhalten darstellen.

Es konnte bei den Untersuchungen festgestellt werden, dass annähernd alle untersuchten Beschichtungssysteme bei der Aufnahme von Lösemitteln das Gesetz der Fick'schen Diffusion befolgt wurde.

Für die Beschichtung konnte eine Schichtdicke von $4 \mu\text{m}$ ermittelt werden. Zur Charakterisierung der Beschichtung wurde eine IR-Spektroskopie durchgeführt, deren Spektrum in Bild 71 dargestellt ist.

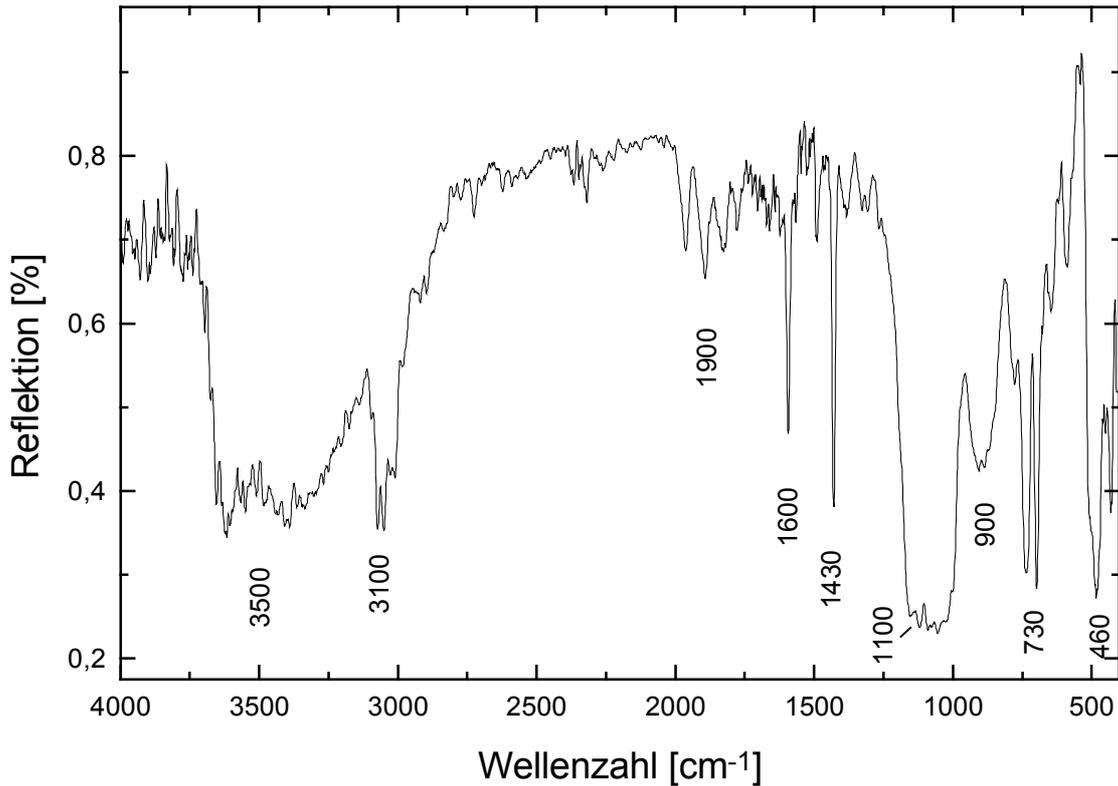


Bild 71: IR-Spektroskopie an dem Schichtsystem PH

Die Bandenzuordnung für das Spektrum ist in folgender Tabelle 19 aufgeführt.

Tabelle 19: Bandenzuordnung für das System PH

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingung	Strukturelement
3500	ν (OH)	Hydroxylgruppen
3100	ν (Ar-H)	Valenzschwingung der aromatischen H
1900	ν (Ar-H)	Ober- und Kombinationsschwingungen
1600, 1430	ν (C=C)	Valenzschwingung der aromatischen Doppelbindung
1100	ν_{as} (Si-O-Si)	Siloxanbindung
900	ν_{as} (Si-C)	Valenzschwingung von organischen Resten
730	δ (C-H)	Deformationsschwingung aromatischer H
460	δ_{as} (Si-O-Si-O)	Deformationsschwingung

Im Spektrum können die Banden der aromatischen Komponente bei den Wellenzahlen 3100, 1900, 1600, 1430 und 730 [cm⁻¹] identifiziert werden. Die breite Bande der

Wellenzahl $3500 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ zeigt, dass eine große Anzahl nicht kondensierter Hydroxygruppen in der Beschichtung vorhanden sind.

Zur weiteren Charakterisierung der Schicht wurde die Ritzhärte, wie sie in Kapitel 4.3.2.2 beschrieben wurde, bestimmt. Das Gewicht, das benötigt wurde, um die Schicht zu schädigen, betrug 1 Gramm. Die Bestimmung der Haftung ergab nach Durchführung des Gitterschnittes den Kennwert $G_t 0$, das heißt, die Schnittländer sind vollkommen und keine Teilstücke sind abgeplatzt, die Haftung der Schicht auf dem Aluminiumträger ist demnach optimal.

Eine Untersuchung der Oberfläche der Beschichtung PH wurde mit einem Mikro-BET-Messgerät durchgeführt. Zur Berechnung der Oberflächengröße wurde für die Messung das Gewicht der beschichteten Aluminiumfolie verwendet und das Ergebnis danach auf die eingesetzte Schichtmasse umgerechnet. Daraus ergibt sich für das System PH eine spezifische Oberfläche von $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Es wurde bei der Messung eine Schichtmasse von 69 mg eingesetzt, die umgerechnet eine Oberfläche von ca. 400 cm^2 lieferte. Das führt dazu, dass sich die beschichtete Oberfläche von 100 cm^2 Aluminium durch Beschichtung um den Faktor 4 auf 400 cm^2 vergrößert hat.

Zur optischen Untersuchung wurde die Beschichtung rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Die daraus resultierende Aufnahme ist in folgendem Bild 72 dargestellt.

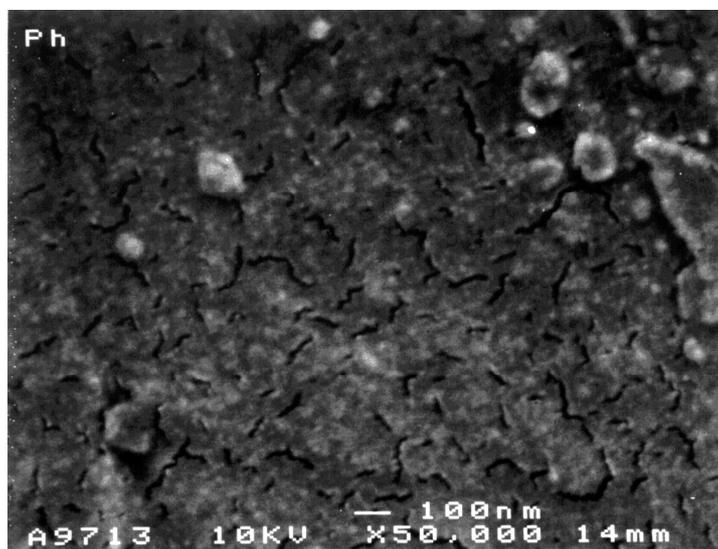


Bild 72: H-REM-Aufnahme des Schichtsystem PH

Man erkennt auf der Aufnahme eine ebene Oberfläche, die von einigen wenigen Rissen durchzogen ist. Die kleinen Kügelchen, die auf der Oberfläche zu erkennen sind, bestehen aus Staub, der sich an der Oberfläche festgesetzt hat. Inwieweit diese Aufnahme zur

Charakterisierung aussagekräftig ist, zeigt sich erst später nach Sichtung der H-REM-Aufnahmen anderer Schichtsysteme.

Die letzte Messung, die zur Charakterisierung des Schichtsystems PH durchgeführt wurde, ist die Bestimmung der Aufnahmekapazität für organische Lösungsmittel. Bild 73 und Tabelle 20 zeigen die Lösungsmittelaufnahmen des Schichtsystems PH, bestehend aus Phenyltriethoxysilan, das mit 0,1 n Salzsäure stöchiometrisch hydrolysiert und bei 130 °C getrocknet wurde.

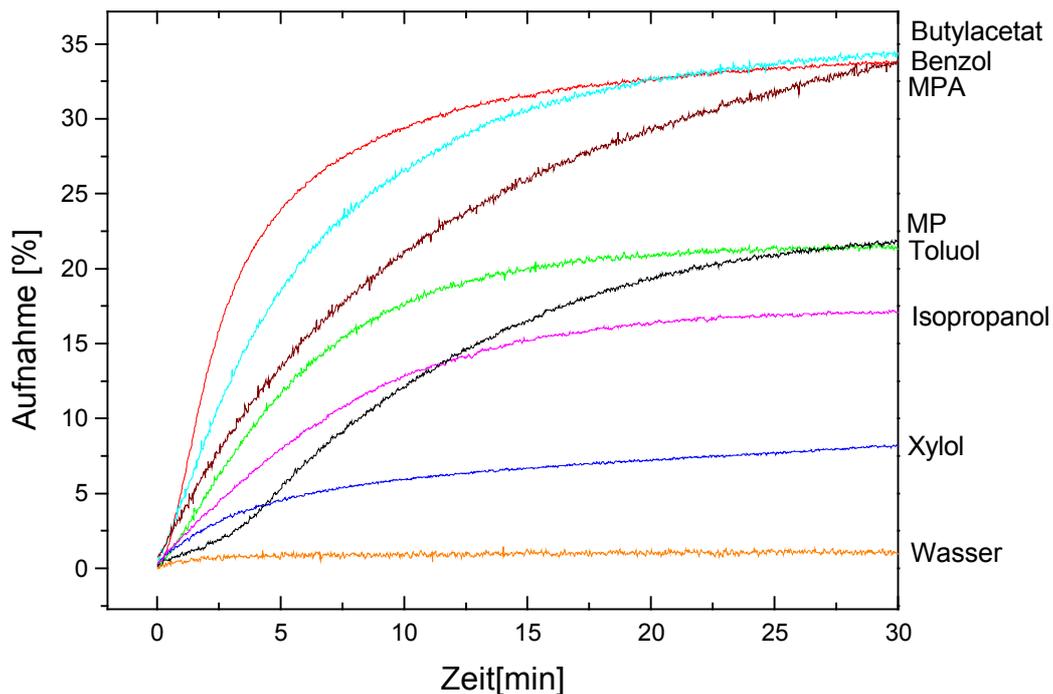


Bild 73: Aufnahme von verschiedenen Lösungsmitteln an dem Schichtsystem PH

Tabelle 20: Lösemittelaufnahme des Beschichtungssystems PH in [%]

Lösemittel	Aufnahme [%]	Lösemittel	Aufnahme [%]
Butylacetat	34,4	2-Propanol	17,1
Benzol	33,9	MPA	33,8
Toluol	24,3	MP	30,0
Xylol	8,1	Wasser	1,0

In der Grafik ist zu erkennen, dass drei Lösungsmittel, Butylacetat, Benzol und 1-Methoxy-2-propylacetat, besser aufgenommen werden, als andere Lösungsmittel. Die Aufnahme von

Wasser ist mit ca. 1 Gew.-% sehr gering. Auffällig sind die unterschiedlichen Aufnahmekapazitäten bei den aromatischen Lösungsmitteln. Während Benzol mit über 30 % sehr gut aufgenommen wird, liegt die Aufnahme von Toluol nur noch bei ca. 20 %, wogegen Xylol nur noch zu 7 % aufgenommen wird. Der Dampfdruck der Lösungsmittel bewegt sich zwar genau in der Reihenfolge Benzol-Toluol-Xylol, jedoch war die Lösungsmittelsättigung im Probenraum hoch genug, um ein starkes Konzentrationsgefälle in Probennähe auszuschließen. Die unterschiedlichen Aufnahmekapazitäten müssen daher andere Gründe haben, wenn man in Betracht zieht, dass Butylacetat (10,1 hPa) und MPA (5,3 hPa) ein sehr viel geringeren Dampfdruck aufweisen als Benzol (101 hPa) und deren Aufnahmekapazität in der gleichen Größenordnung liegen wie die des Benzols. Eine mögliche Ursache könnte auch in der zunehmenden Molekülgröße der aromatischen Lösungsmittel liegen.

5.2.2. Beschichtungssystem Vinmet

Das nächste Beschichtungssystem, das untersucht wird, war, wie bereits oben erwähnt, ebenfalls Teil der vorangegangenen Diplomarbeit [37]. Es besteht aus 25 Mol-% Vinylmethyldiethoxysilan, 25 Mol-% Diphenylsilandiol und 50 Mol-% TEOS, stöchiometrisch hydrolysiert mit 0,1 n Salzsäure. Die Auftragung erfolgte durch Tauchbeschichtung. Die Härtung erfolgte bei 130 °C im Trockenschrank und dauerte 24 Stunden.

Die Schichtdicke, die für das Beschichtungssystem Vinmet bestimmt werden konnte, bewegte sich zwischen 3 und 4 µm. Zur weiteren Charakterisierung wurde eine IR-Messung durchgeführt, deren Spektrum im folgenden Bild 74 dargestellt ist.

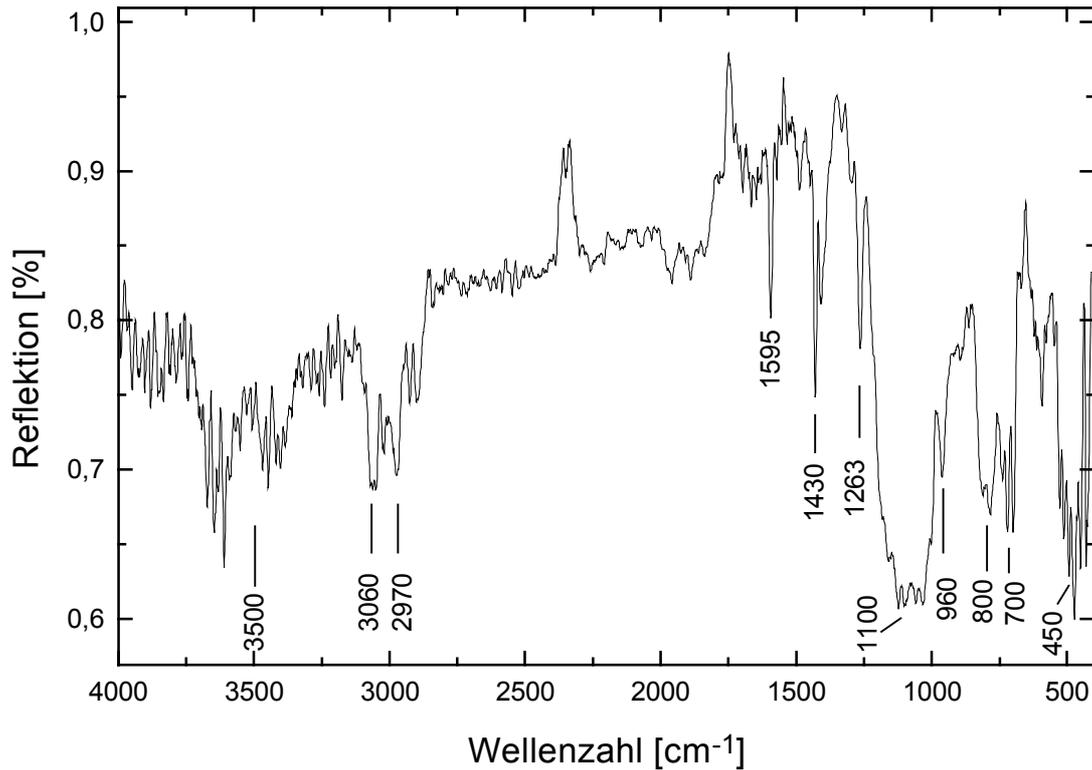


Bild 74: IR-Spektrum des Schichtsystems Vinmet

Die Bandenzuordnung für das Spektrum des Systems Vinmet ist in folgender Tabelle 21 ersichtlich.

Tabelle 21: Bandenzuordnung für das System Vinmet

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingung	Strukturelement
3500	ν (OH)	Hydroxylgruppen
3100	ν (Ar-H)	Valenzschwingung der aromatischen H
2970	ν_{sym} (CH ₃)	aliphatische Methylgruppe
1595, 1430	ν (C=C)	Valenzschwingung der aromatischen Doppelbindung
1263	δ_{sym} (CH ₃)	Methylgruppe (charakteristisch für Si-CH ₃)
1100	ν_{as} (Si-O-Si)	Siloxanbindung
900	ν_{as} (Si-C)	Valenzschwingung von organischen Resten
800	ν_{as} (Si-O-Si)	Schwingung des Netzwerkes
700	δ (C-H)	Deformationsschwingung aromatischer H
450	δ_{as} (Si-O-Si-O)	Deformationsschwingung

Wie bei dem oben diskutierten System PH können auch hier die aromatischen Bestandteile der Beschichtung identifiziert werden. Auch die Methylgruppen können mit den Wellenzahlen 2970 und 1263 $[\text{cm}^{-1}]$ charakterisiert werden. Auch bei diesem System deutet der große breite Peak bei der Wellenzahl 3500 $[\text{cm}^{-1}]$ auf eine große Anzahl nicht kondensierter Hydroxylgruppen.

Die Ritzhärte wurde für dieses Beschichtungssystem auf 1050 mg bestimmt werden. Der danach durchgeführte Gitterschnitttest ergab wie bei dem oben untersuchten System PH einen Kennwert von Gt 0, das heißt die Haftung der Schicht auf dem Träger war optimal, die Schicht ist nicht abgeplatzt.

Für dieses System wurde keine Bestimmung der Oberflächengröße und keine Aufnahme mittels Elektronenmikroskop angefertigt.

Die letzte Untersuchung, die für das System Vinmet durchgeführt wurde, ist die Bestimmung der Lösungsmittelaufnahme. Das folgende Bild 75 und Tabelle 22 zeigen die Aufnahmekapazitäten der Beschichtung Vinmet für verschiedene Lösungsmittel.

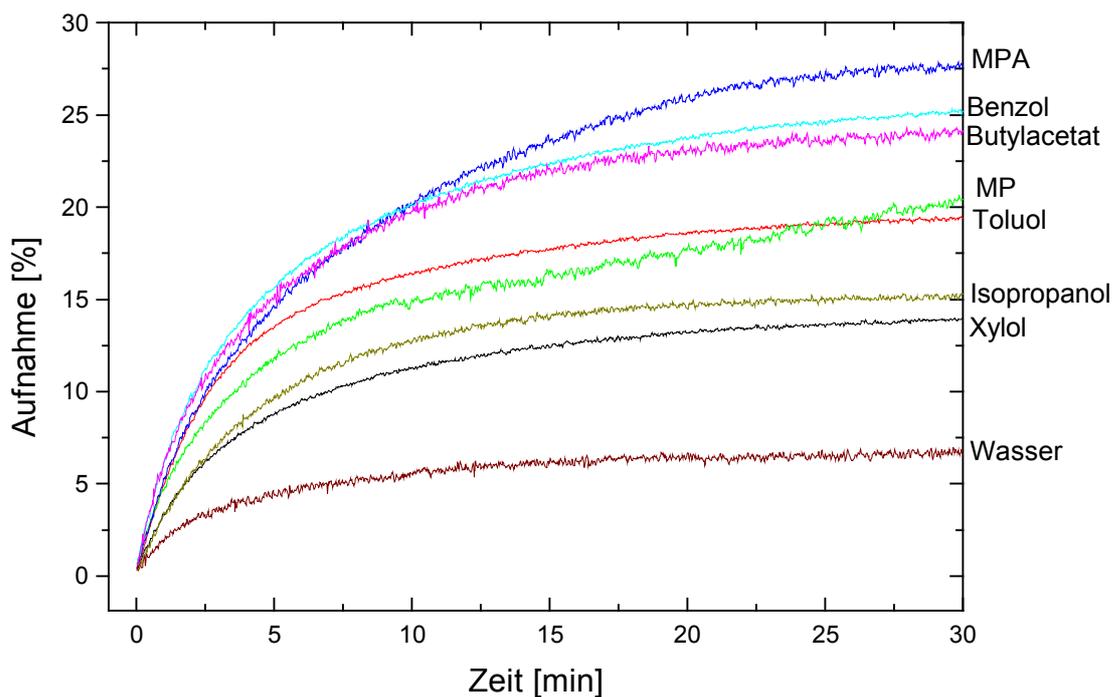


Bild 75: Aufnahmekapazitäten von verschiedenen Lösungsmitteln am Schichtsystem Vinmet

Tabelle 22: Lösemittelaufnahme des Beschichtungssystems Vinmet in [%]

Lösemittel	Aufnahme [%]	Lösemittel	Aufnahme [%]
Butylacetat	24,0	2-Propanol	15,2
Benzol	25,3	MPA	27,7
Toluol	19,4	MP	20,4
Xylol	13,9	Wasser	6,5

Aus der Grafik ist ersichtlich, dass hier wie bei dem System PH die Lösungsmittel MPA, Butylacetat und Benzol bevorzugt aufgenommen werden. Die Maximalkapazitäten liegen mit 28 % für MPA jedoch unter denen des Systems PH.

5.2.3. Beschichtungssystem MTES

Das nächste System, das untersucht wurde, besteht aus mit 0,1 n Salzsäure stöchiometrisch hydrolysiertem Methyltriethoxysilan. Dieses Beschichtungsmaterial wurde synthetisiert, um festzustellen, wie sich eine Methylgruppe im Vergleich zu einer Phenylgruppe, wie sie im System PH als Beschichtung verwendet wird, bei der Aufnahme von Lösungsmitteln verhält. Auf einen Gerüstbildner, wie TMOS oder TEOS, wurde, im Gegensatz zu den Feststoffen, hier verzichtet. Die Bestimmung der Schichtdicke führte zu einem Wert von 4 bis 5 µm für das Schichtsystem MTES. Zur weiteren Charakterisierung wurde eine IR-spektroskopische Messung durchgeführt, die in folgendem Bild 76 dargestellt ist.

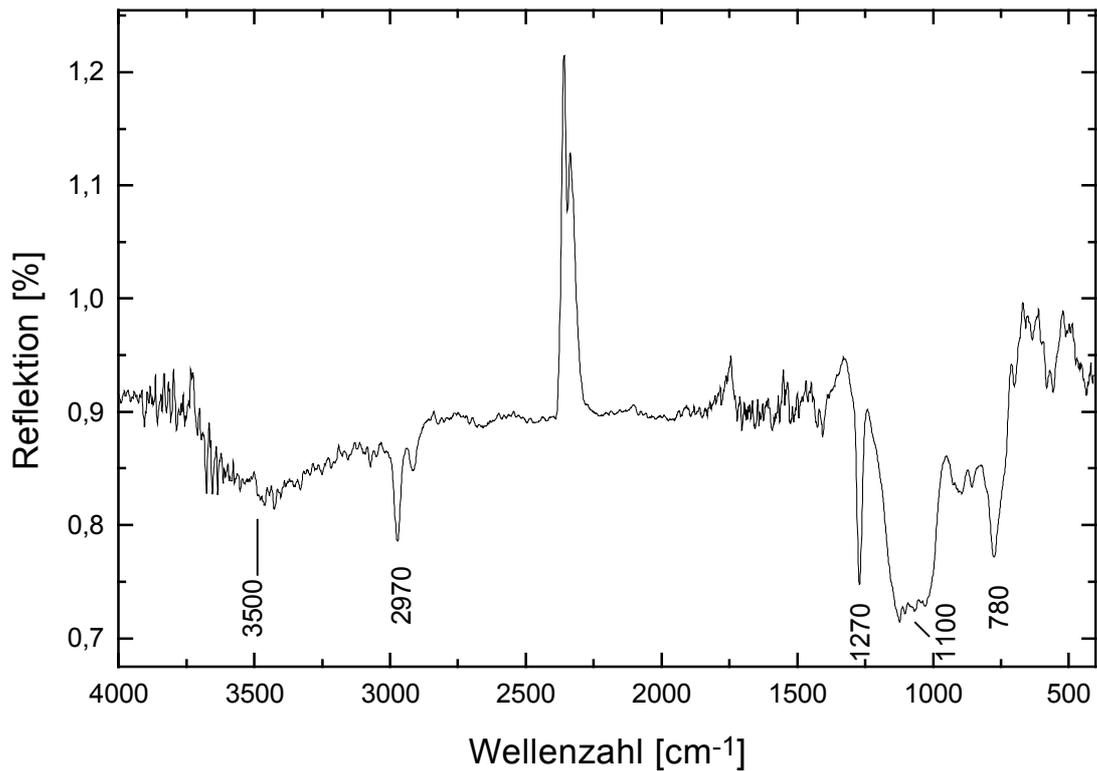


Bild 76: IR-Spektrum des Schichtsystems MTES

Die Bandenzuordnung für das Beschichtungssystem MTES können in folgender Tabelle 23 entnommen werden.

Tabelle 23: Bandenzuordnung des Systems MTES

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingung	Strukturelement
3500	ν (OH)	Hydroxylgruppen
2970	ν_{sym} (CH ₃)	aliphatische Methylgruppe
1270	δ_{sym} (CH ₃)	Methylgruppe (charakteristisch für Si-CH ₃)
1100	ν_{as} (Si-O-Si)	Siloxanbindung
780	ν_{as} (Si-O-Si)	Schwingung des Netzwerkes

Neben der breiten Bande bei der Wellenzahl 3500 [cm⁻¹] der Hydroxygruppen sind die Banden der Wellenzahlen 2970 [cm⁻¹] und 1270 [cm⁻¹] charakteristisch für aliphatische Methylgruppen bzw. für an Silizium gebundene Methylgruppen.

Die zur weiteren Charakterisierung durchgeführte Bestimmung der Ritzhärte ergab einen Wert von 1,5 g, der Gitterschnitttest führte zum Ergebnis Gt 0, das heißt die Schicht überstand den Gitterschnitt schadlos.

Die durchgeführte BET-Messung ergab für das Schichtsystem MTES eine spezifische Oberfläche von 2,2 m²/g.

Zur Untersuchung der Topographie der Oberfläche wurde eine H-REM-Aufnahme angefertigt, die in folgendem Bild 77 aufgeführt ist.

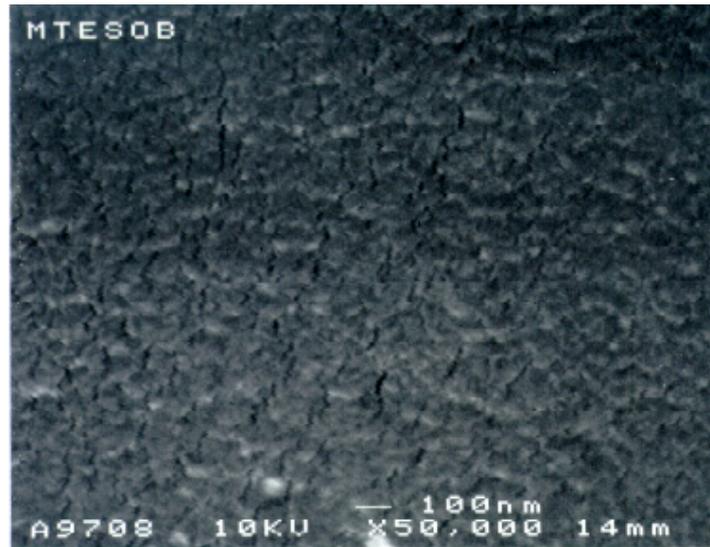


Bild 77: H-REM-Aufnahme der Beschichtung MTES

Bei einer 50.000fachen Vergrößerung erkennt man eine raue, zerfurchte Oberflächenstruktur. Eine Porenverteilung ist bei dieser Vergrößerung nicht auszumachen. Bei einer Erhöhung der Vergrößerung wurde die Aufnahme schlechter, so dass die hier gezeigte Aufnahme das Optimum darstellt. Die Oberfläche zeigt im Vergleich zum System PH deutlich mehr Risse in der Struktur. Ob sich diese vermehrte Rissstruktur auf die Aufnahme von organischen Lösungsmitteln auswirkt, zeigt sich im nächsten Bild 78 und in der Tabelle 24.

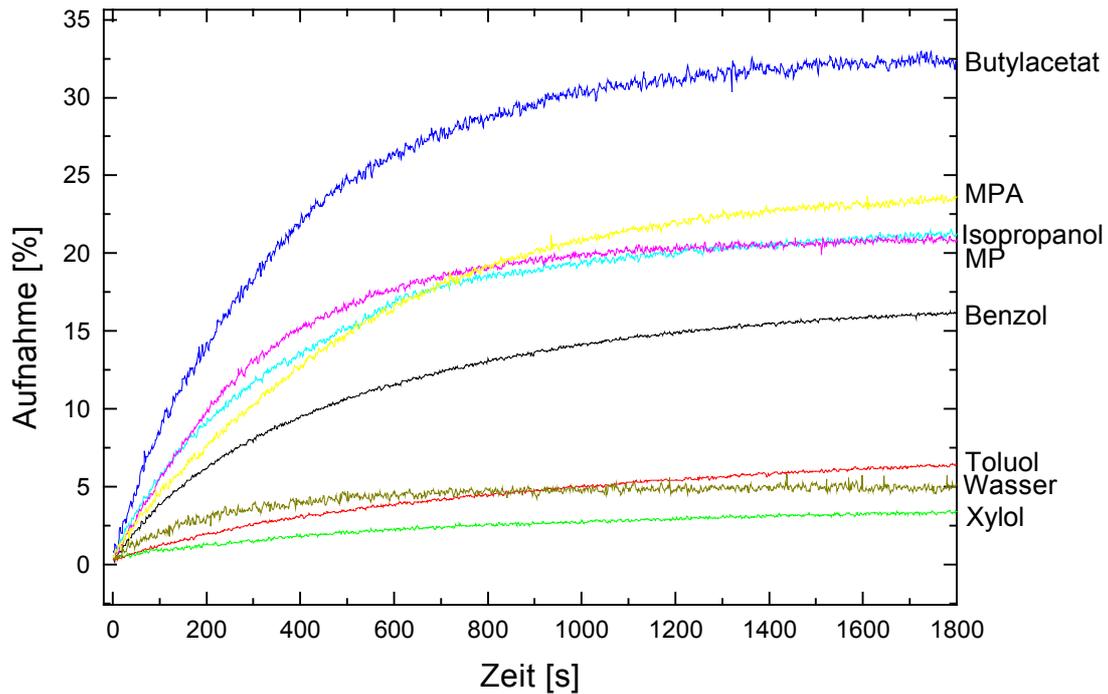


Bild 78: Aufnahmekapazitäten von verschiedenen Lösungsmitteln am Schichtsystem MTES

Tabelle 24: Lösemittelaufnahme des Beschichtungssystems MTES in [%]

Lösemittel	Aufnahme [%]	Lösemittel	Aufnahme [%]
Butylacetat	32,3	2-Propanol	21,2
Benzol	16,2	MPA	23,5
Toluol	6,4	MP	20,0
Xylol	3,4	Wasser	7,2

Verglichen mit dem phenylhaltigen System nimmt das Beschichtungsmaterial MTES zwar ebenfalls ca. 35 Gew.-% Butylacetat auf, die anderen Lösungsmittel werden aber eher relativ schlecht aufgenommen. Auffallend ist die geringe Affinität zu aromatischen Lösungsmitteln, die im Falle Toluol und Xylol sogar unter 5 % liegen, wobei sogar mehr Wasser als Xylol aufgenommen wird. Die aliphatischen Lösungsmittel wie MP, MPA werden verglichen mit dem System PH auch schlechter aufgenommen. Nur Isopropanol wird, verglichen mit den anderen Lösungsmitteln, mit ca. 20 Gew.-% gut aufgenommen, wenn man bedenkt, dass selbst die porösen Feststoffe, die oben diskutiert wurden, in der Regel

nicht mehr als 20 Gew.-% an Isopropanol aufgenommen haben. Zusammenfassend scheint das System MTES einen hydrophileren Charakter aufzuweisen als das phenylhaltige System PH, da bei hier die aliphatischen Lösungsmittel stärker absorbiert werden.

5.2.4. Beschichtungssystem MTMe₂

Um die Auswirkung von Änderungen in der Materialzusammensetzung zu prüfen, wurde das System MTES modifiziert. Dies resultierte in dem System MTMe₂, bestehend aus 50 Mol-% MTES und 50 Mol-% Dimethyldethoxysilan, beide Komponenten wurden stöchiometrisch mit 0,1 n Salzsäure hydrolysiert und bei 130 °C getrocknet. Es sollte die Auswirkung der Kombination von tertiären mit sekundären Silanen auf die Lösungsmittelaufnahme untersucht werden. Die Schichtdicke wurde auf 4 µm bestimmt. Zur Charakterisierung der Zusammensetzung wurde das Beschichtungsmaterial infrarotspektroskopisch untersucht. Das daraus resultierende Spektrum ist in Bild 79 dargestellt.

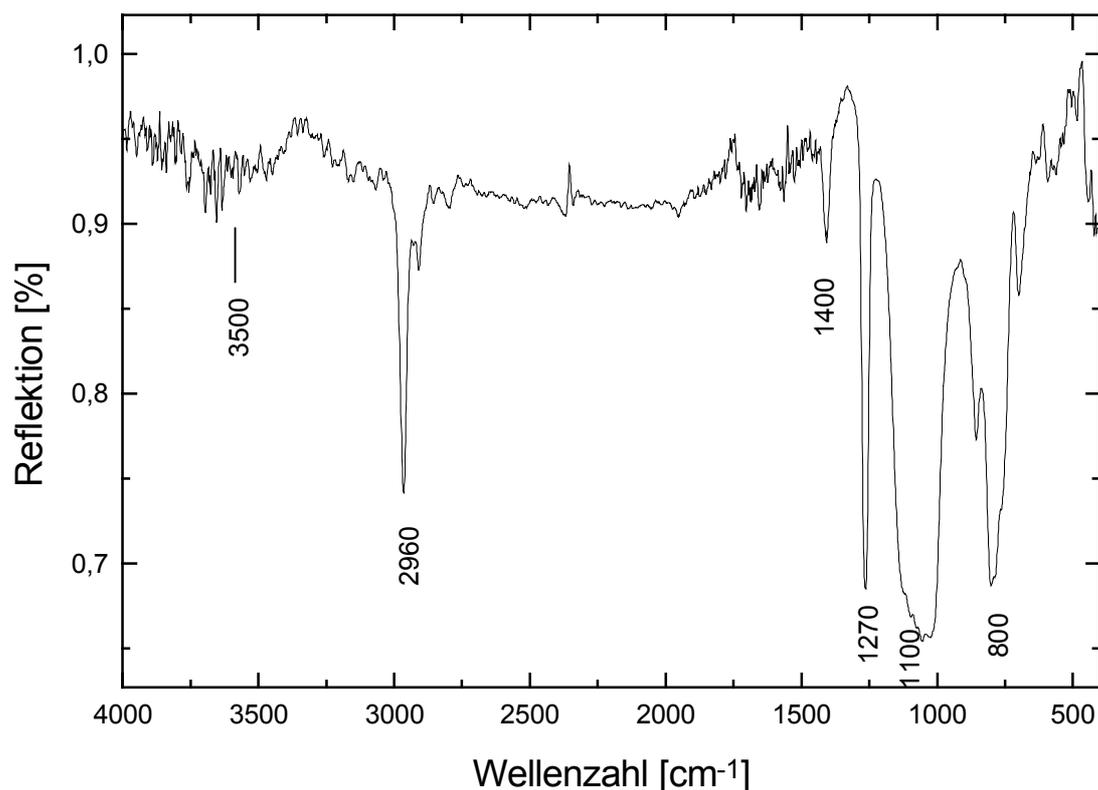


Bild 79: IR-Spektrum des Schichtsystems MTMe₂

Die Bandenzuordnung für das Spektrum ist in folgender Tabelle 25 zusammengefasst.

Tabelle 25: Bandenzuordnung für das System MTMe2

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung	Strukturelement
3500	ν (OH)	Hydroxylgruppen
2960	ν_{sym} (CH_3)	aliphatische Methylgruppe
1270	δ_{sym} (CH_3)	Methylgruppe (charakteristisch für Si- CH_3)
1100	ν_{as} (Si-O-Si)	Siloxanbindung
800	ν_{as} (Si-O-Si)	Schwingung des Netzwerkes

Neben der breiten aber flachen Bande bei der Wellenzahl 3500 [cm^{-1}] der Hydroxylgruppen, die auf eine fast vollständige Kondensation der Beschichtung deuten, sind die beiden Banden bei 2960, bzw. 1270 [cm^{-1}] sehr deutlich und charakteristisch für die große Anzahl der Methylgruppen, die in diesem System enthalten sind.

Die zur weiteren Charakterisierung der Schicht durchgeführte Bestimmung der Ritzhärte ergab für dieses System einen Wert von 1,2 g und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die bereits untersuchten Systeme. Den Gitterschnitttest überstand die Schicht ebenfalls wie die anderen untersuchten Systeme schadlos mit dem Kennwert Gt 0.

Durch BET-Messungen am Schichtsystem MTMe2 wurden spezifische Oberflächen von 2,0 m^2/g ermittelt.

Zur optischen Beurteilung der Oberfläche der Beschichtung wurde eine H-REM-Aufnahme angefertigt, die im folgenden Bild 80 dargestellt ist.

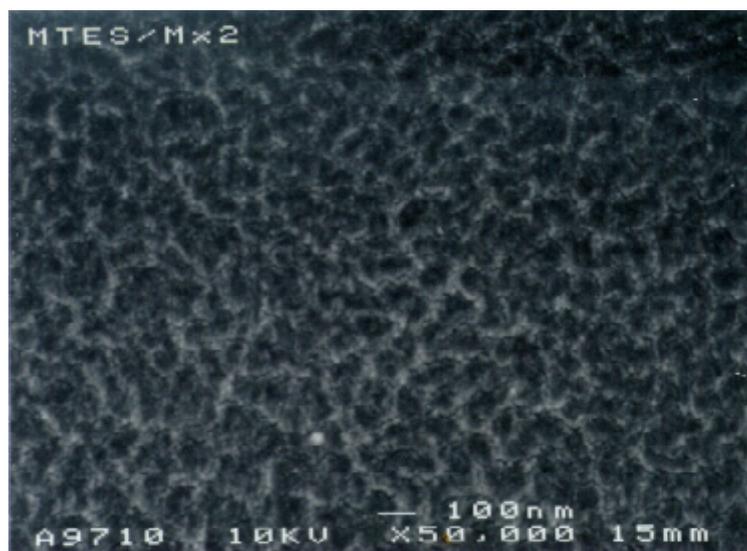


Bild 80: H-REM-Aufnahme der Beschichtung MTMe2

Die Aufnahme zeigt, dass die beiden Systeme MTES und MTMe2 eine ähnliche Oberflächenstruktur aufweisen. Bei der Beschichtung MTMe2 tritt die raue Oberfläche mit ihren Furchen jedoch deutlicher hervor und ist mit ihrer Rissstruktur etwas ausgeprägter als die des Systems MTES.

Die letzte Untersuchung, die an dem System MTMe2 durchgeführt wurde, ist die Bestimmung der Aufnahmekapazität an organischen Lösungsmittel. Die Ergebnisse werden in folgendem Bild 81 und in Tabelle 26 dargestellt.

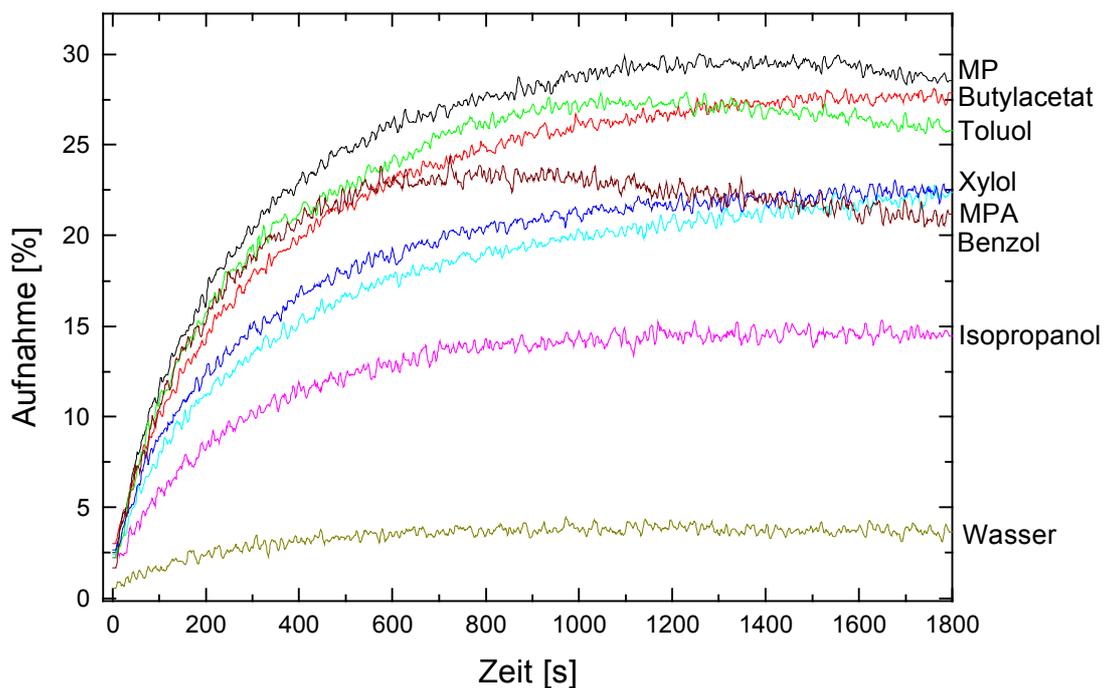


Bild 81: Aufnahmekapazitäten von verschiedenen Lösungsmitteln am Schichtsystem MTMe₂

Tabelle 26: Lösemittelaufnahme des Beschichtungssystems MTMe₂ in [%]

Lösemittel	Aufnahme [%]	Lösemittel	Aufnahme [%]
Butylacetat	27,7	2-Propanol	14,6
Benzol	20,5	MPA	22,0
Toluol	25,8	MP	28,4
Xylol	22,6	Wasser	3,8

Verglichen mit dem Beschichtungssystem MTES zeigt das System MTMe2 eine größere Affinität zu den aromatischen Lösungsmitteln. Toluol und Xylol, die von dem System MTES nur zwischen 3 und 7 Gew.-% aufgenommen wurden, erreichen eine Aufnahmekapazität am System MTMe2 von 25 % im Falle von Toluol und 23 % Xylol. Auch die Aufnahme von Benzol liegt bei diesem System um ca. 5 % höher. Butylacetat wird von beiden Systemen etwa in der gleichen Größenordnung aufgenommen. Auch die Sorption von Wasser liegt bei beiden Systemen unter 5 %. Dagegen ist die Aufnahmekapazität von Isopropanol 5 % geringer als bei dem System MTES, es werden nur 15 % aufgenommen. Auffallend ist auch, dass die Differenzen der Aufnahmekapazitäten der einzelnen Lösungsmittel bei dem System nicht so weit auseinanderliegen wie bei dem System MTES, wo nur Butylacetat eine Kapazität von über 30 % erreicht und die nächsten Lösungsmittel Kapazitäten unter 25 % erreichen.

5.2.5. Beschichtungssystem Prop

Um festzustellen, wie sich die Verwendung von längere organische aliphatische Reste tragende Silane auf die Aufnahmekapazitäten auswirkt, wurde ein Beschichtungssystem aus Propyltrimethoxysilan synthetisiert, das stöchiometrisch mit 0,1 n Salzsäure hydrolysiert wurde und ebenfalls bei 130 °C 24 Stunden im Trockenschrank ausgehärtet wurde. Für die Schichtdicke konnte ein Wert von 5 µm ermittelt werden.

Zur Charakterisierung der Zusammensetzung wurde die Schicht mittels Infrarotspektroskopie untersucht. Das Ergebnis ist in folgendem Bild 82 dargestellt.

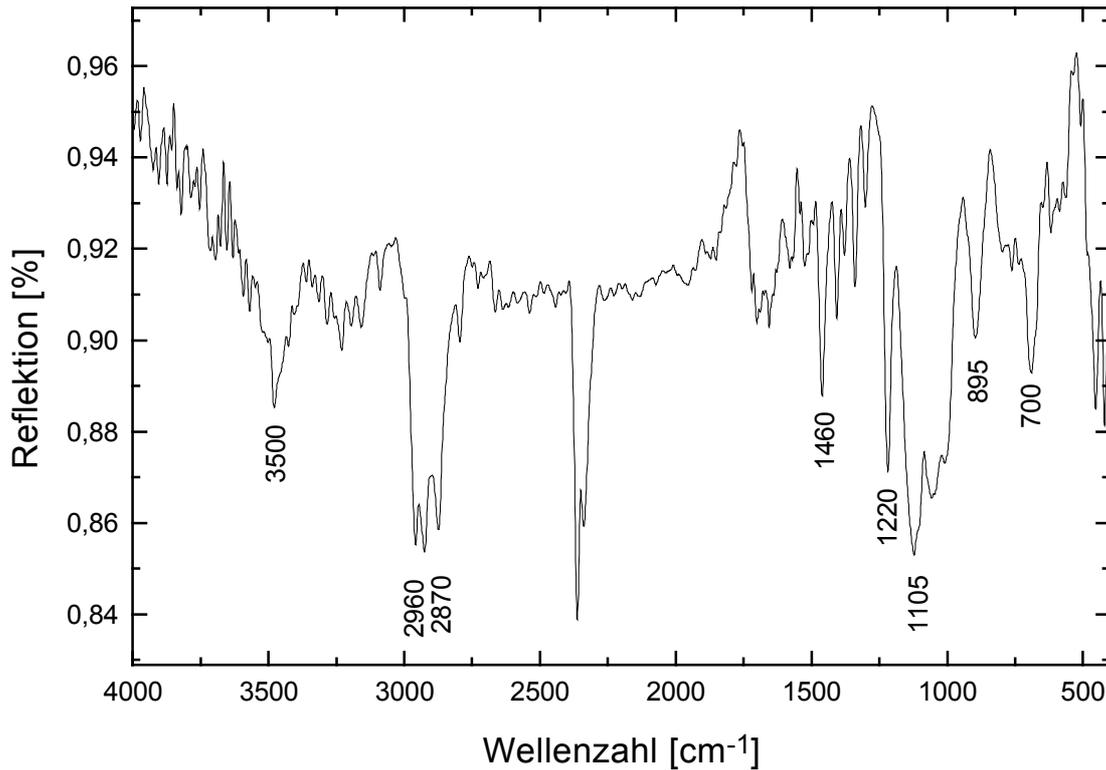


Bild 82: IR-Spektrum des Schichtsystems Prop

Die Bandenzuordnung des Systems ist in folgender Tabelle 27 aufgeführt.

Tabelle 27: Bandenzuordnung für das System Prop

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingung	Strukturelement
3500	ν (OH)	Hydroxylgruppen
2960	ν_{sym} (CH ₃)	aliphatische Methylgruppe
2870	ν (CH ₂)	Valenzschwingung
1460	δ (C-H)	Deformationsschwingung
1220	δ_{sym} (Si-C)	Si-C
1105	ν_{as} (Si-O-Si)	Siloxanbindung
895	ν_{as} (Si-C)	Valenzschwingung von organischen Resten
700	ν_{as} (Si-O-Si)	Schwingung des Netzwerkes

Die aliphatischen Komponenten erscheinen im Spektrum in den Banden der Wellenzahlen 2960, 2870 und 1220 [cm⁻¹]. Der Peak mit der Wellenzahl 2340 [cm⁻¹] wird durch das bei

der Messung im Probenraum enthaltene CO₂ gebildet, und wird bei der Charakterisierung und der Bandenzuordnung vernachlässigt.

Die zur weiteren Charakterisierung der Schicht durchgeführte Bestimmung der Ritzhärte lag bei einem Gramm und damit in der gleichen Größenordnung der anderen untersuchten Systeme. Die Durchführung des Gitterschnitttests ergab ebenfalls den Kennwert Gt 0, das heißt die Haftung der Schicht auf dem Aluminiumträger ist optimal.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche des Systems Prop durch BET-Messung ergab einen Wert von 8,5 m²/g.

Zur optischen Beurteilung der Oberfläche wurde eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme angefertigt, die im folgenden Bild 83 dargestellt ist.

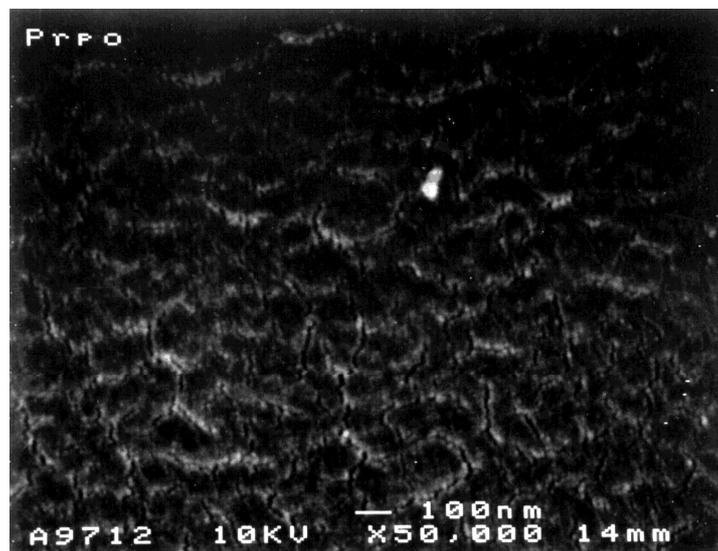


Bild 83: H-REM-Aufnahme des Schichtsystems Prop

Die Aufnahme zeigt die übliche Rissstruktur, wie sie bei allen anderen untersuchten System beobachtet werden konnte. Jedoch ist die Anzahl der Risse in der Schicht weniger häufig und ähnelt damit mehr dem System PH. Ob sich diese Struktur auf die Aufnahme an Lösungsmittel auswirkt, zeigt sich im Bild 84 und in Tabelle 28.

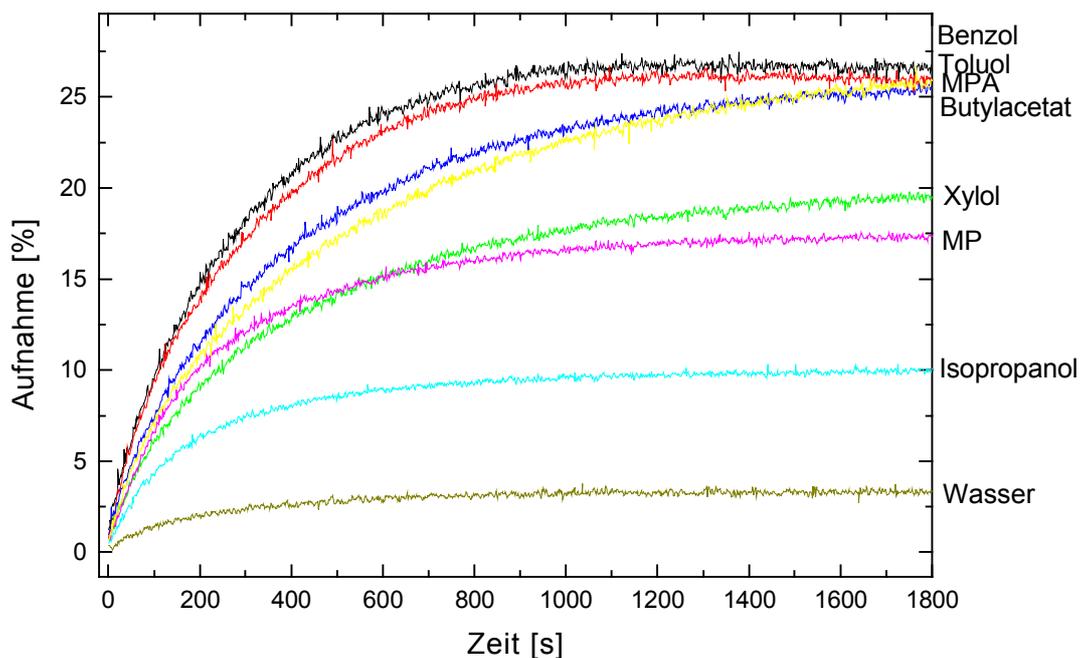


Bild 84: Aufnahmekapazitäten von verschiedenen Lösungsmitteln am Schichtsystem Prop

Tabelle 28: Lösemittelaufnahme des Beschichtungssystems Prop in [%]

Lösemittel	Aufnahme [%]	Lösemittel	Aufnahme [%]
Butylacetat	25,5	2-Propanol	20,9
Benzol	26,8	MPA	25,9
Toluol	25,9	MP	24,0
Xylol	19,5	Wasser	3,0

Aus der Graphik ist zu ersehen, dass vier Lösungsmittel bevorzugt aufgenommen werden, Benzol, Toluol, MPA und Butylacetat. Es besteht demnach keine selektive Affinität für aromatische oder aliphatische Lösungsmittel. Die maximale Aufnahmekapazität ist mit ca. 25 % nicht so hoch wie bei den anderen Systemen, jedoch werden die Lösungsmittel bis auf Isopropanol und Wasser sehr gut aufgenommen. Vergleicht man das System Prop mit dem System PH, das ebenfalls nur eine organische Komponente im Netzwerk enthält, kann man ersehen, dass die phenylgruppenhaltige Beschichtung höhere maximale Kapazitäten

erreicht als propyl- oder methylgruppenhaltige Netzwerke, obwohl sich die Systeme PH und Prop optisch sehr ähnlich sind.

5.2.6. Beschichtungssystem PP

Das nächste Beschichtungssystem, das untersucht wurde, ist wieder ein Zwei-Komponenten-System. In diesem Fall besteht das Beschichtungsmaterial aus 50 Mol-% Propyltrimethoxysilan und 50 Mol-% Phenyltriethoxysilan, stöchiometrisch mit 0,1 n Salzsäure hydrolysiert und bei 130 °C getrocknet. Ziel der Untersuchung dieses Systems war es, festzustellen, wie sich die Mischung einer aliphatischen Gruppe mit einer aromatischen Gruppe auf die Aufnahme an Lösungsmittel. Für die Beschichtung PP wurde eine Schichtdicke von 4 µm gemessen. Die Zusammensetzung des Systems wurde mittels Infrarotspektroskopie untersucht. Das Spektrum ist im folgenden Bild 85 dargestellt.

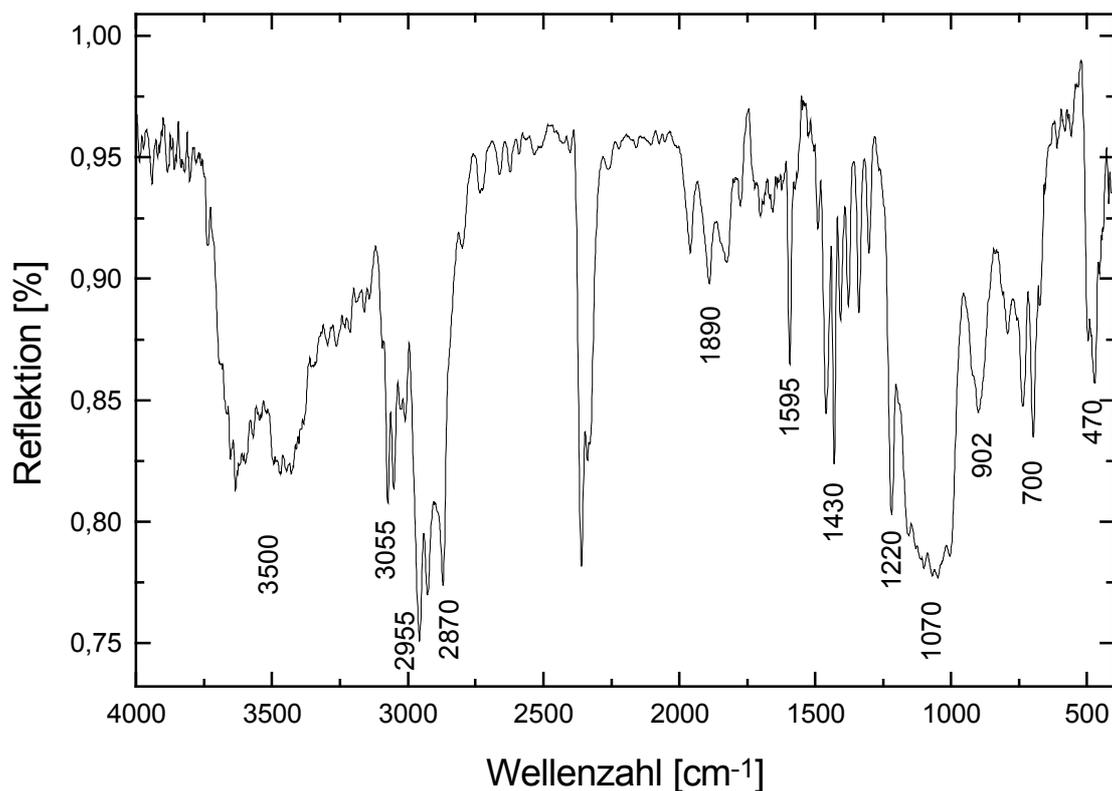


Bild 85: IR-Spektrum des Schichtsystems PP

Die Bandenzuordnung des Spektrums ist in folgender Tabelle 29 aufgelistet.

Tabelle 29: Bandenzuordnung des Systems PP

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung	Strukturelement
3500	ν (OH)	Hydroxylgruppen
3055	ν (Ar-H)	Valenzschwingung der aromatischen H
2955	ν_{sym} (CH_3)	aliphatische Methylgruppe
2870	ν (CH)	aliphatische Valenzschwingung
1890	ν (Ar-H)	Ober- und Kombinationsschwingungen
1595, 1430	ν (C=C)	Valenzschwingung der aromatischen Doppelbindung
1220	δ_{sym} (CH_2)	Si-C
1070	ν_{as} (Si-O-Si)	Siloxanbindung
902	ν_{as} (Si-C)	Valenzschwingung von organischen Resten
700	δ (C-H)	Deformationsschwingung aromatischer H
470	δ_{as} (Si-O-Si-O)	Deformationsschwingung

Die Banden der aromatischen Komponente sind bei den Wellenzahlen 3055, 1890, 1595, 1430 und 700 [cm^{-1}] deutlich zu erkennen. Die ausgeprägte breite Bande der Hydroxylgruppen bei der Wellenzahl von 3500 [cm^{-1}] deutet auf eine hohe Anzahl an Hydroxylgruppen im System und demnach einen geringen Kondensationsgrad.

Die zur Schichtcharakterisierung durchgeführte Bestimmung der Ritzhärte ergab einen Wert von 1100 mg und liegt damit ebenfalls in der gleichen Größenordnung, wie die anderen untersuchten Systeme, was sich ebenfalls bei der Durchführung des Gitterschnitttests, der bei dem Kennwert $G_t 0$ lag, zeigte.

Die zur topographischen Beurteilung angefertigte H-REM-Aufnahme ist in folgendem Bild 86 dargestellt.

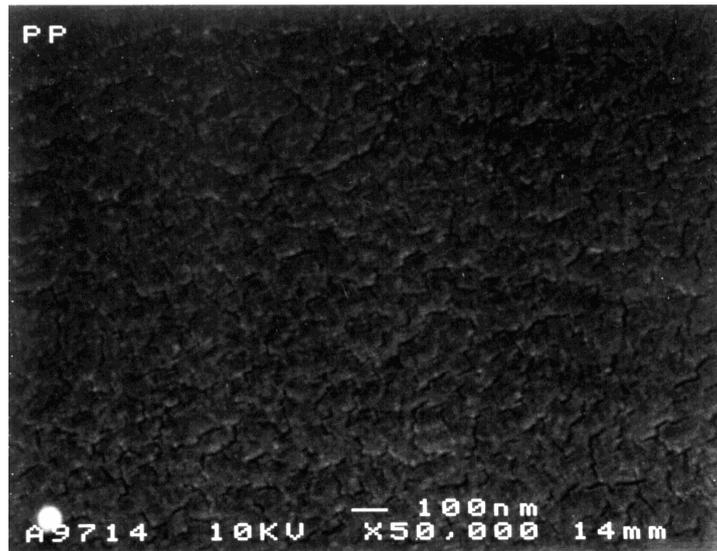


Bild 86: H-REM-Aufnahme des Schichtsystem PP

Verglichen mit den Schichten der Einzelkomponenten PH und Prop ist die Rissstruktur der Oberfläche des Systems PP stärker ausgeprägt und zahlreicher. Aber das hat, wie man bei den Untersuchungen oben bereits feststellen konnte, keinerlei Auswirkung auf die Aufnahme an Lösungsmitteln.

Im folgenden Bild 87 und in Tabelle 30 sind die Aufnahmekapazitäten des Systems PP für verschiedene Lösungsmittel dargestellt.

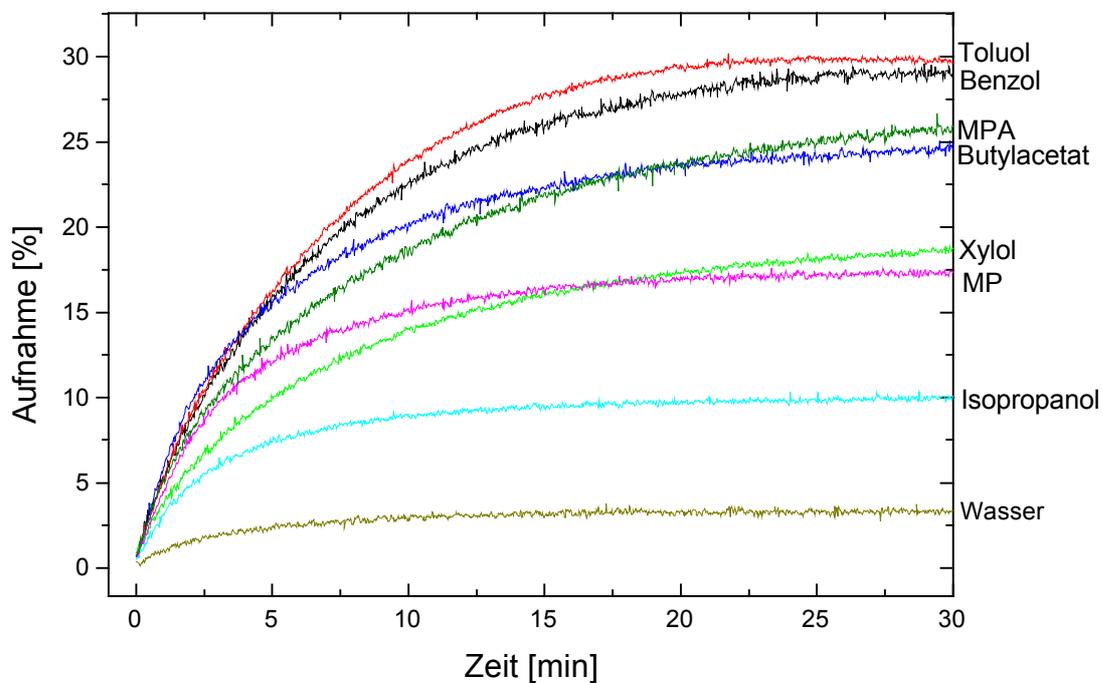


Bild 87: Aufnahmekapazitäten von verschiedenen Lösungsmitteln am Schichtsystem PP

Tabelle 30: Lösemittelaufnahme des Beschichtungssystems PP in [%]

Lösemittel	Aufnahme [%]	Lösemittel	Aufnahme [%]
Butylacetat	24,6	2-Propanol	10,0
Benzol	29,0	MPA	9,5
Toluol	29,6	MP	10,7
Xylol	18,7	Wasser	3,3

Aus der Graphik ist zu ersehen, dass die Reihenfolge bei den Maxima der Aufnahmekapazitäten fast identisch ist mit der des Beschichtungssystems Prop. Die einzigen Unterschiede dazu liegen in der Reihenfolge der Lösungsmittel Toluol und Benzol, sowie eine größere Affinität zu diesen Lösungsmitteln, da deren Aufnahmekapazitäten um ca. 5 % höher liegen als bei dem System Prop. Ähnlichkeiten zu dem Beschichtungssystem PH sind nicht feststellbar. Die Aufnahme von Wasser liegt auch hier wie bei den anderen Systemen unter 5 %, was durch den hydrophoben Charakter der organischen Reste erklärt werden kann. Eine Bestimmung der Oberflächeneigenschaften konnte auch bei diesem System nicht durchgeführt werden.

5.2.7. Beschichtungssystem PMV₃

Bei dem nächsten System, das untersucht wurde, wurde die Zusammensetzung so variiert, dass Silane verwendet wurden, die eine, zwei und drei organische Restgruppen tragen, um festzustellen, wie sich diese Zusammensetzung auf die Netzwerkstruktur und damit auf die Aufnahme von Lösungsmitteln auswirkt. Bei den organischen Resten handelt es sich dabei um Phenyl-, Methyl- und Vinylgruppen. Das System PMV₃ besteht aus 53 Mol-% Phenyltriethoxysilan, 27 Mol-% Trimethylethoxysilan, 16 Mol-% MTES und 4 % Methylvinyl-diethoxysilan, stöchiometrisch hydrolysiert mit 0,1 n Salzsäure, 24 h getrocknet bei 130 °C. Die Schichtdicke dieses Systems lag zwischen 4 und 5 µm.

Zur Untersuchung der Zusammensetzung der Schicht wurde ein IR-Spektrum angefertigt, das in folgendem Bild 88 dargestellt ist.

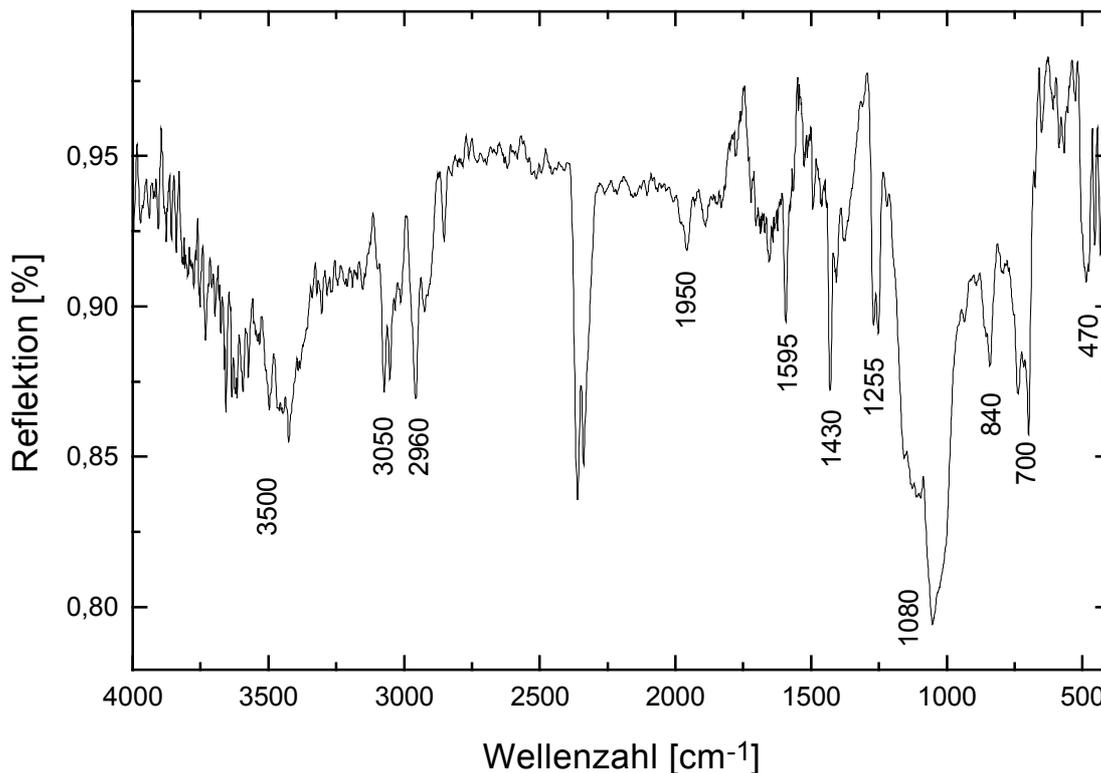


Bild 88: IR-Spektrum des Schichtsystems PMV3

Die Bandenzuordnung für das System kann der folgenden Tabelle 31 entnommen werden.

Tabelle 31: Bandenzuordnung des Systems PMV₃

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingung	Strukturelement
3500	ν (OH)	Hydroxylgruppen
3050	ν (Ar-H)	Valenzschwingung der aromatischen H
2960	ν_{sym} (CH ₃)	aliphatische Methylgruppe
1950	ν (Ar-H)	Ober- und Kombinationsschwingungen
1595, 1430	ν (C=C)	Valenzschwingung der aromatischen Doppelbindung
1255	δ_{sym} (CH ₃)	Methylgruppe (charakteristisch für Si-CH ₃)
1080	ν_{as} (Si-O-Si)	Siloxanbindung
900	ν_{as} (Si-C)	Valenzschwingung von organischen Resten
840	ν_{as} (Si-O-Si)	Schwingung des Netzwerkes
700	δ (C-H)	Deformationsschwingung aromatischer H
470	δ_{as} (Si-O-Si-O)	Deformationsschwingung

Die Banden, die die aromatischen und methylgruppenhaltigen Komponenten charakterisieren, sind im Spektrum deutlich zu erkennen. Der Anteil der vinylhaltigen Komponente ist mit 4 % zu gering, um deutlich im Spektrum erkannt zu werden.

Zur weiteren Untersuchung wurde die Ritzhärte der Beschichtung PMV₃ bestimmt, die mit 950 mg leicht unter den bisher bestimmten Werten der Ritzhärte liegt. Der Gitterschnitttest ergab den Kennwert Gt 0, das heißt, die Haftung der Schicht auf dem Aluminiumträger ist optimal.

Um festzustellen, wie sich die Mischung der verschiedenen Silane auf die Topographie der Oberfläche auswirkt, wurde von diesem System eine H-REM-Aufnahme angefertigt, die in folgendem Bild 89 dargestellt ist.

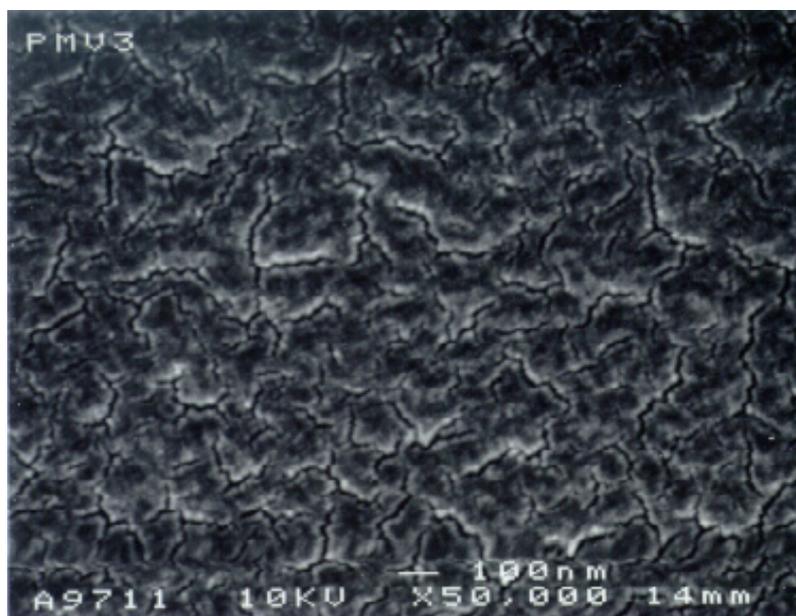


Bild 89: H-REM-Aufnahme des Schichtsystem PMV3

Im Gegensatz zu den oben gezeigten H-REM-Aufnahmen kann man bei dem System PMV3 eine deutlich raue Oberfläche erkennen, die von Rissen durchzogen ist, während bei den anderen Aufnahmen eine feinere, weniger grobe Struktur erkennbar ist. Die Oberfläche des Systems PMV3 wurde mittels BET-Messung untersucht und es wurde eine spezifische Oberfläche von 1,17 m²/g, was umgerechnet eine Vergrößerung der beschichteten Oberfläche um den Faktor 4,5 bedeutet und damit in der gleichen Größenordnung des Systems PH liegt.

Das nächste Bild 80 und Tabelle 32 zeigen die Aufnahmekapazitäten des Systems PMV3 für verschiedene Lösungsmittel.

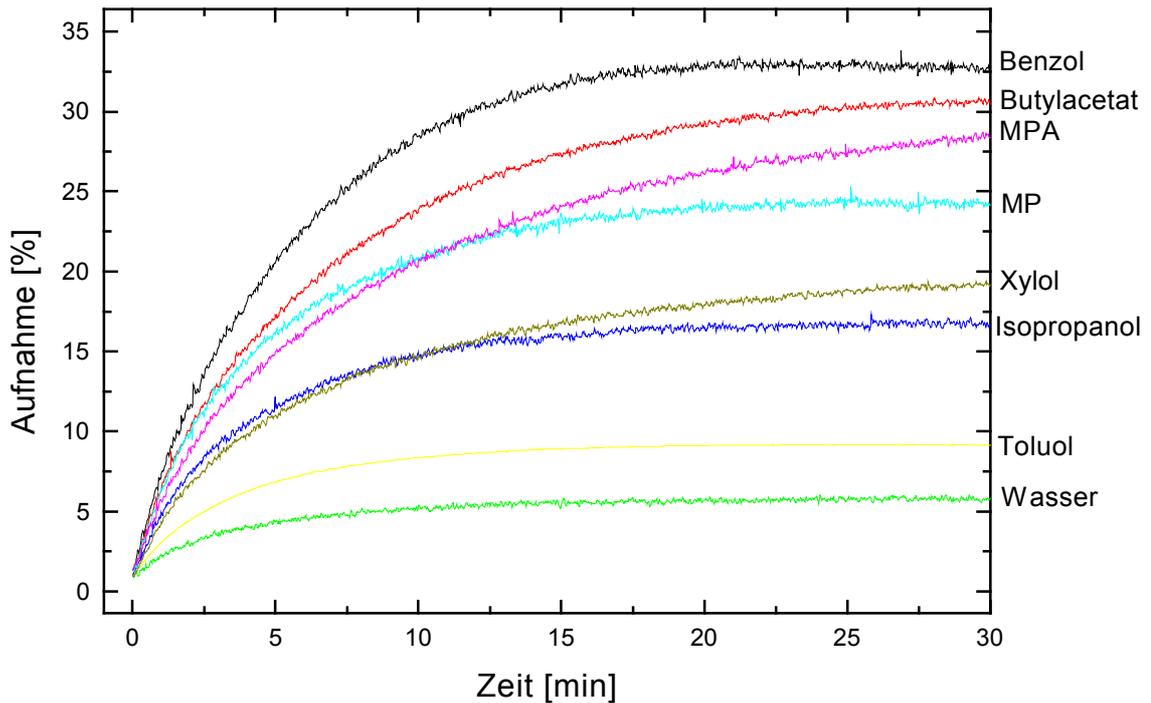


Bild 90: Aufnahmekapazitäten von verschiedenen Lösungsmitteln am Schichtsystem PMV3

Tabelle 32: Lösemittelaufnahme des Beschichtungssystems PMV₃ in [%]

Lösemittel	Aufnahme [%]	Lösemittel	Aufnahme [%]
Butylacetat	30,4	2-Propanol	16,6
Benzol	32,9	MPA	28,3
Toluol	9,1	MP	24,1
Xylol	19,1	Wasser	5,8

Auffallend bei dem System PMV3 ist die Aufnahmecharakteristik die aromatischen Lösungsmittel betreffend. Während Benzol mit fast 35 % sehr gut aufgenommen wird, liegt die Aufnahme an Xylol nur noch bei 20 % und die Aufnahme an Toluol nur noch bei 10 %. Die Aufnahme von Isopropanol liegt mit 15 % in der gleichen Größenordnung wie bei allen anderen untersuchten Systemen. Ansonsten zeigt das System PMV3 hohe Aufnahmekapazitäten bei den aliphatischen Lösungsmittel Butylacetat, MPA und MP.

5.2.8. Beschichtungssystem AMEO

Bei dem nächsten System, das untersucht wurde, wurde eine hydrophile Gruppe in das anorganische Netzwerk eingebaut. Das System AMEO besteht aus 3-Aminopropyltriethoxysilan und wurde mit 0,1 n Salzsäure stöchiometrisch hydrolysiert und 24 Stunden bei 130 °C getrocknet. Da die Aminogruppe in dem Netzwerk in der Lage ist, über Wasserstoffbrückenbindung Verbindung mit polaren Molekülen einzugehen, wurde erwartet, dass die polaren aliphatischen Lösungsmittel bevorzugt aufgenommen werden. Die Schichtdicke, die für das System Ameo ermittelt werden konnte, lag bei 3 µm. Zur Untersuchung der Zusammensetzung wurde ein IR-Spektrum aufgenommen, das in folgendem Bild 91 dargestellt ist.

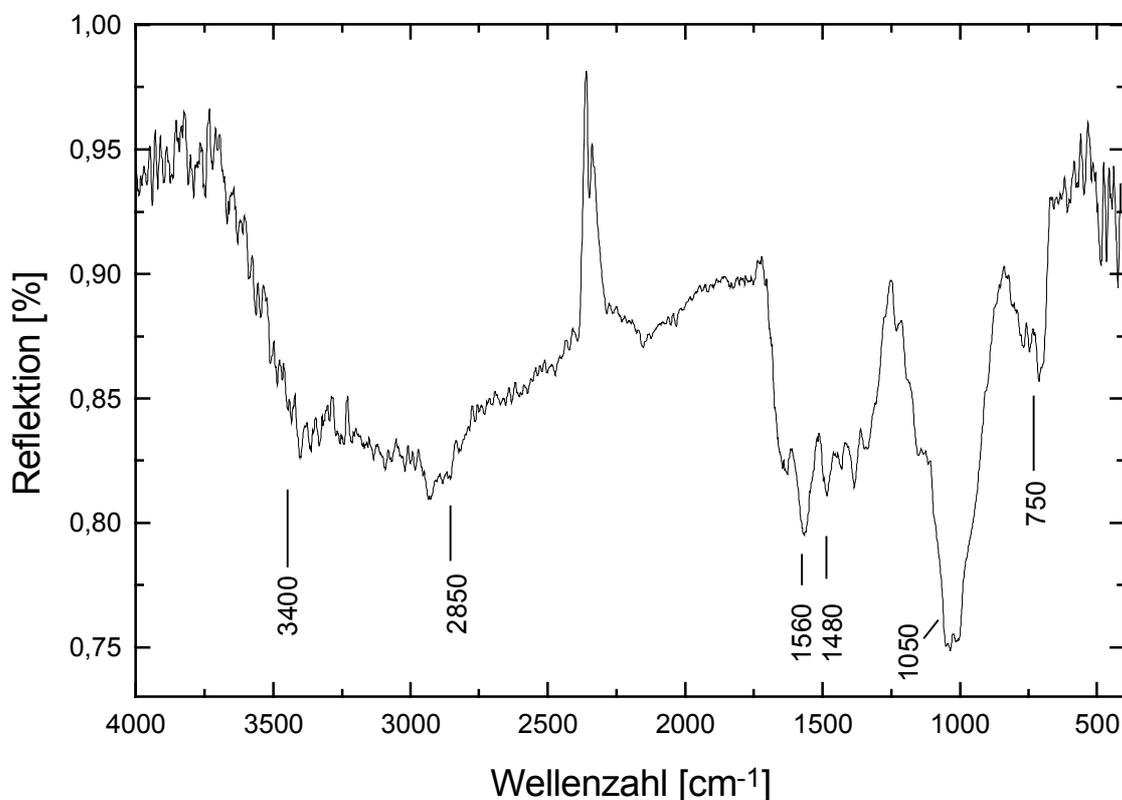


Bild 91: IR-Spektrum des Schichtsystems AMEO

Die Bandenzuordnung für das Spektrum des Systems Ameo ist in folgender Tabelle 33 aufgelistet.

Tabelle 33: Bandenzuordnung für das System AMEO

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung	Strukturelement
3400	ν (-N-H)	sym. und unsym. Valenzschwingung prim. Amine
2850	ν_{sym} (CH_2)	Valenzschwingung
1560	δ (N-H)	Deformationsschwingung
1480	δ_{sym} (CH_2)	aliphatische Deformationsschwingung
1050	ν_{as} (Si-O-Si)	Siloxanbindung
750	ν (Si-O-Si)	Schwingungen des Netzwerkes

Neben den aliphatischen Banden der Wellenzahlen 2850 und 1480 [cm^{-1}] treten die Banden der Aminogruppe mit den Wellenzahlen 3400 und 1560 [cm^{-1}] deutlich hervor.

Für die Ritzhärte konnte ein Wert von 36 Gramm ermittelt werden, der für diese Messreihe sehr hoch ist. Für die Bestimmung der Haftung konnte ein Kennwert von Gt 1 ermittelt werden, das heißt, dass an den Schnittpunkten der Gitterlinien kleine Stücke abgeplatzt sind. Aus diesen Werten kann man entnehmen, dass die Schicht sehr hart, aber auch wenig flexibel ist.

Zur Untersuchung der Topographie der Oberfläche wurde eine H-REM-Aufnahme angefertigt, die in folgendem Bild 92 zu sehen ist.

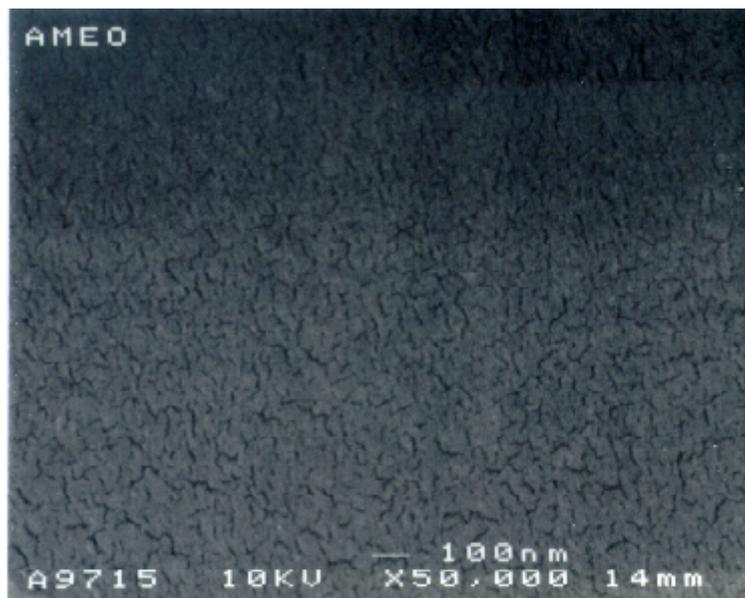


Bild 92: H-REM-Aufnahme des Systems AMEO

Verglichen mit den anderen aufgeführten H-REM-Aufnahmen zeigt die Aufnahme des Systems AMEO eine sehr feine, weniger raue Oberfläche, die aber mit mehr Rissen durchzogen ist.

Die Bestimmung der Aufnahmekapazitäten für Lösungsmittel des Systems AMEO ist in folgendem Bild 93 und in Tabelle 34 dargestellt.

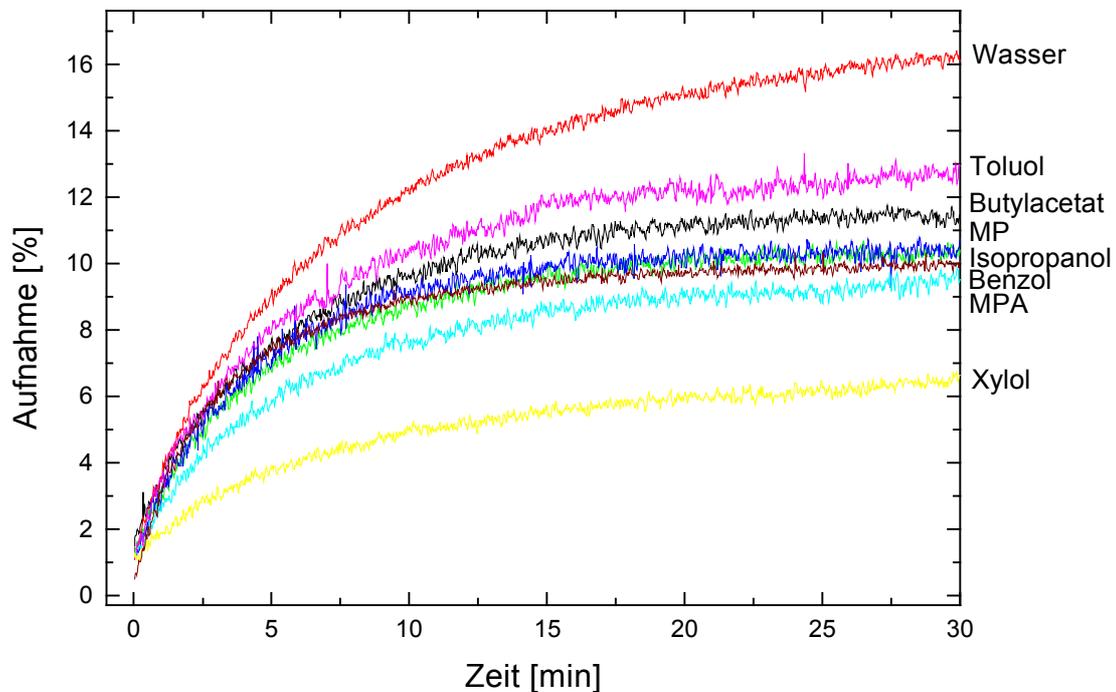


Bild 93: Aufnahmekapazitäten von verschiedenen Lösungsmitteln am Schichtsystem AMEO

Tabelle 34: Lösemittelaufnahme des Beschichtungssystems AMEO in [%]

Lösemittel	Aufnahme [%]	Lösemittel	Aufnahme [%]
Butylacetat	11,5	2-Propanol	10,4
Benzol	12,2	MPA	9,5
Toluol	9,9	MP	10,7
Xylol	12,9	Wasser	17,6

Aus der Graphik ist zu ersehen, dass das einzige polare Lösungsmittel, dass relativ gut aufgenommen wird, Wasser ist, dass zu ca. 16 % absorbiert wird. Die anderen polaren Lösungsmittel liegen zwischen 8 und 12 %, wobei auffallen ist, dass von diesen

Lösungsmitteln das unpolare, aromatische Toluol noch am besten aufgenommen wird. Es wäre eigentlich erwartet worden, dass Toluol und Benzol eher Aufnahmekapazitäten zeigen, wie Xylol, dass nur zu ca. 5 % aufgenommen wird.

5.2.9. Beschichtungssystem FS40

Im nächsten System wurde versucht, die rasche Aufnahmekinetik der Beschichtungen mit den hohen BET-Oberflächen und Porenvolumina der synthetisierten Feststoffe zu kombinieren. Dazu wurde in das Beschichtungssystem PH, das sehr hohe Aufnahmekapazitäten für die getesteten Lösungsmittel zeigte, mit dem fein gemahlene Feststoff 82ME2 kombiniert, indem man vor der Auftragung der Schicht den Feststoff in das Beschichtungssol einrührt. Es resultierten zwei Beschichtungssysteme mit unterschiedlichen Gehalten an 82ME2, indem man ein Mol Phenyltriethoxysilan stöchiometrisch mit 0,1 n Salzsäure hydrolysiert und jeweils 40 Gramm bzw. 80 Gramm des Feststoffes in dieses Sol einrührt. Die Beschichtungen, die über diesen Syntheseweg synthetisiert wurden, tragen die Bezeichnungen FS40 und FS80, je nach Menge des eingerührten Feststoffes. Die Schichtdicken konnten In Folge der rauen Oberfläche, die durch den eingerührten Feststoff verursacht wurde, nicht bestimmt werden.

Zur Untersuchung der Zusammensetzung wurde die Schicht mittels IR-Spektroskopie untersucht. Das erhaltene Spektrum ist in folgendem Bild 94 dargestellt.

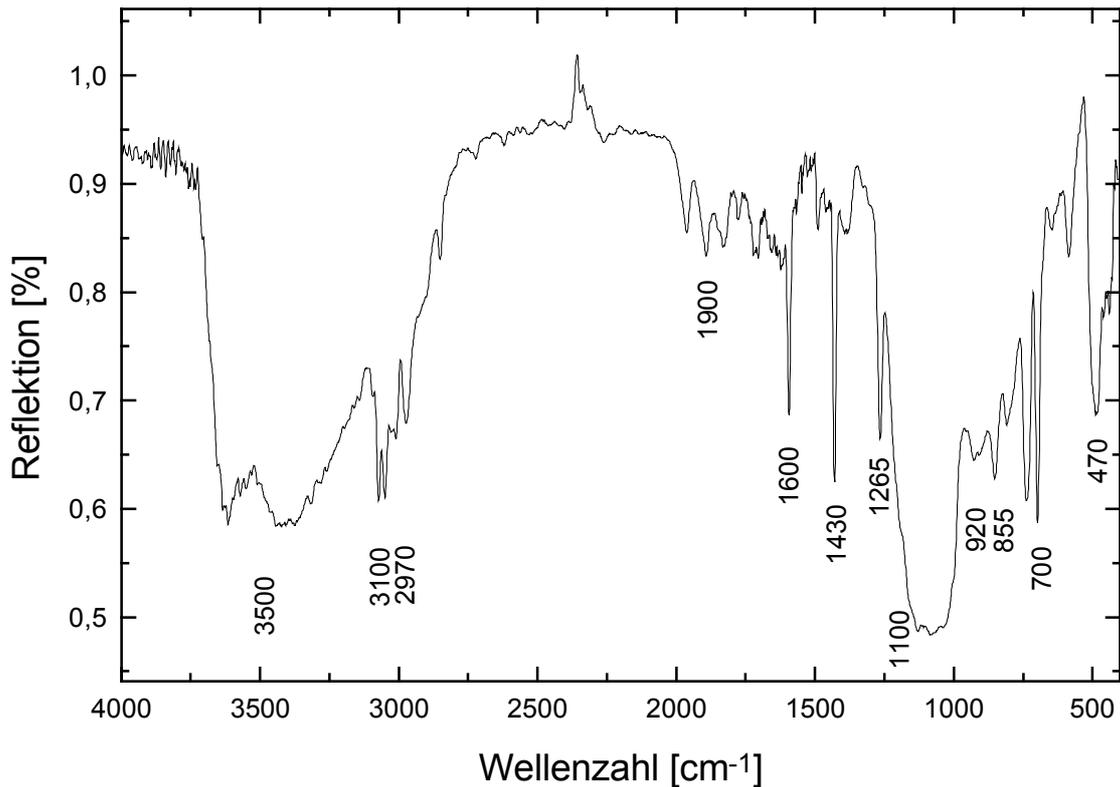


Bild 94: IR-Spektrum des Schichtsystems FS40

Die Bandenzuordnung des Spektrums ist in folgender Tabelle 35 aufgeführt.

Tabelle 35: Bandenzuordnung für das System FS40

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingung	Strukturelement
3500	ν (OH)	Hydroxylgruppen
3100	ν (Ar-H)	Valenzschwingung der aromatischen H
2970	ν_{sym} (CH_3)	aliphatische Methylgruppe
1900	ν (Ar-H)	Ober- und Kombinationsschwingungen
1600, 1430	ν (C=C)	Valenzschwingung der aromatischen Doppelbindung
1265	δ_{sym} (CH_3)	Methylgruppe (charakteristisch für Si- CH_3)
1100	ν_{as} (Si-O-Si)	Siloxanbindung
920	ν_{as} (Si-C)	Valenzschwingung von organischen Resten
855	ν_{as} (Si-O-Si)	Schwingungen des Netzwerkes
700	δ (C-H)	Deformationsschwingung aromatischer H
470	δ_{as} (Si-O-Si-O)	Deformationsschwingung

Neben den charakteristischen Banden für die aromatischen Bestandteile der Wellenzahlen 3100, 1900, 1600, 1430 und 700 $[\text{cm}^{-1}]$ können die Methylgruppen des eingerührten Feststoffes mit den Wellenzahlen 2970 und 1265 $[\text{cm}^{-1}]$ identifiziert werden.

Die zur weiteren Charakterisierung der Schicht durchgeführte Ritzhärte konnte wegen des hohen Feststoffanteils nicht durchgeführt werden, da auf Grund der rauen Oberfläche der zugefügte Ritz nicht eindeutig erkannt werden konnte. Der Gitterschnitttest ergab für das System FS40 den Kennwert Gt 4, das heißt, ca. 65 % der Fläche des Gitterschnittes ist abgeplatzt. Die Haftung des Schichtmaterials auf dem Aluminiumträger wird durch den eingerührten Feststoff stark beeinträchtigt.

Die Bestimmung der Oberflächengröße mittels BET-Messung ergab umgerechnet auf die Schichtmasse, eine Oberfläche von 6,5 m^2/g . Wenn man diesen Wert auf die beschichtete Fläche von 100 cm^2 bezieht, stellt man fest, dass sich die Oberfläche des Schichtträgers durch die Beschichtung um den Faktor 34 vergrößert hat.

Nach diesen Ergebnissen blieb noch zu untersuchen, wie sich der Anteil an Feststoff 82ME2 in dem Beschichtungssol auf die Lösungsmittelaufnahme auswirkt. Im nächsten Bild 95 und in Tabelle 36 sind die Aufnahmekapazitäten des Systems FS40 für verschiedene Lösungsmittel dargestellt.

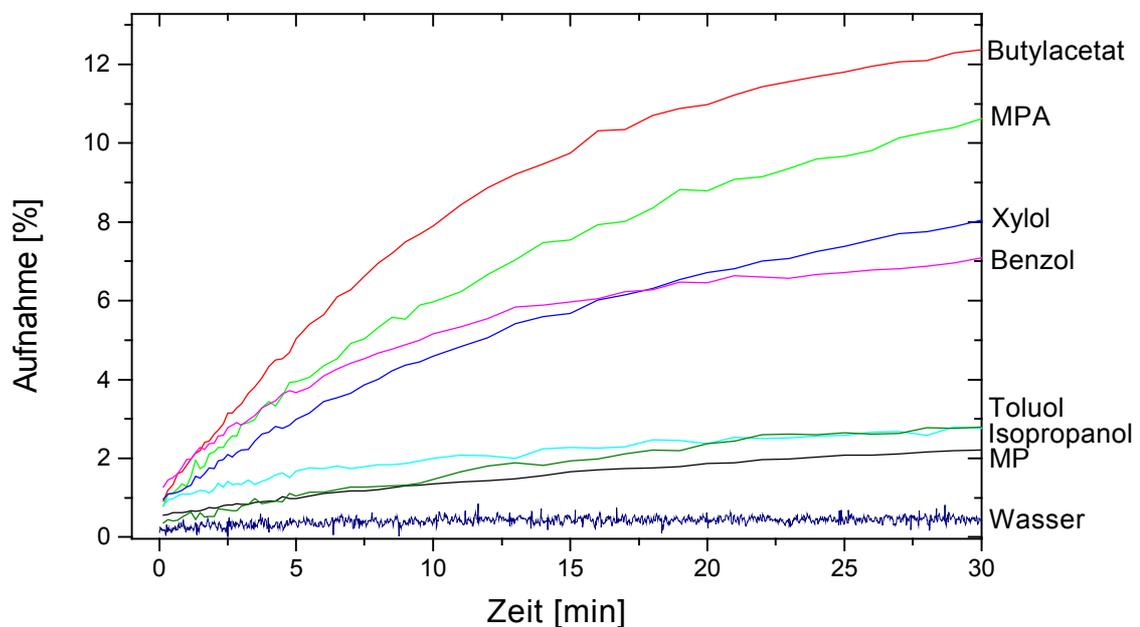


Bild 95: Aufnahmekapazitäten von verschiedenen Lösungsmitteln am Schichtsystem FS40

Tabelle 36: Lösemittelaufnahme des Beschichtungssystems FS40 in [%]

Lösemittel	Aufnahme [%]	Lösemittel	Aufnahme [%]
Butylacetat	12,4	2-Propanol	2,8
Benzol	7,1	MPA	10,6
Toluol	2,8	MP	2,2
Xylol	8,1	Wasser	0,5

Da die Schichtmassen dieses Systems ungefähr doppelt so groß sind wie die von Schichten ohne Feststoff, sind die prozentualen Aufnahmemengen geringer. Eine bestimmte Affinität der Beschichtung für aliphatische oder aromatische Lösungsmittel ist aus der Graphik nicht erkennbar, da von den aliphatischen Lösungsmittel Butylacetat und MPA vermehrt absorbiert werden und Isopropanol und MP wiederum weniger gut in die Schicht eindringen. Ebenso verhält es sich mit den Aromaten Xylol und Benzol, deren Aufnahme ungefähr doppelt so hoch ist wie des Toluols. Wasser wird von diesem System auf Grund des hydrophoben Charakters der Netzwerkzusammensetzung nur in sehr geringen Mengen sorbiert.

5.2.10. Beschichtungssystem FS80

Wie oben bereits erwähnt, wurde im System FS80 die doppelte Menge an Feststoff in das Sol eingerührt und besteht aus 1 Mol Phenyltriethoxysilan, stöchiometrisch mit 0,1 n Salzsäure hydrolysiert. Eingerührt wurden 80 Gramm des Feststoffes 82 ME2, bestehend aus 80 Mol-% TMOS und 20 Mol-% Dimethyldiethoxysilan, stöchiometrisch hydrolysiert mit konzentrierter Salzsäure. Das System wurde nach Auftragung auf den Aluminiumträger durch Dip-Coating bei 130 °C 24 Stunden ausgehärtet. Die Schichtdicke konnte wie bei dem System FS40 auf Grund des hohen Feststoffanteils nicht bestimmt werden.

Zur Untersuchung der Zusammensetzung wurde die Schicht infrarotspektroskopisch vermessen. Das erhaltene Spektrum ist in folgendem Bild 96 dargestellt.

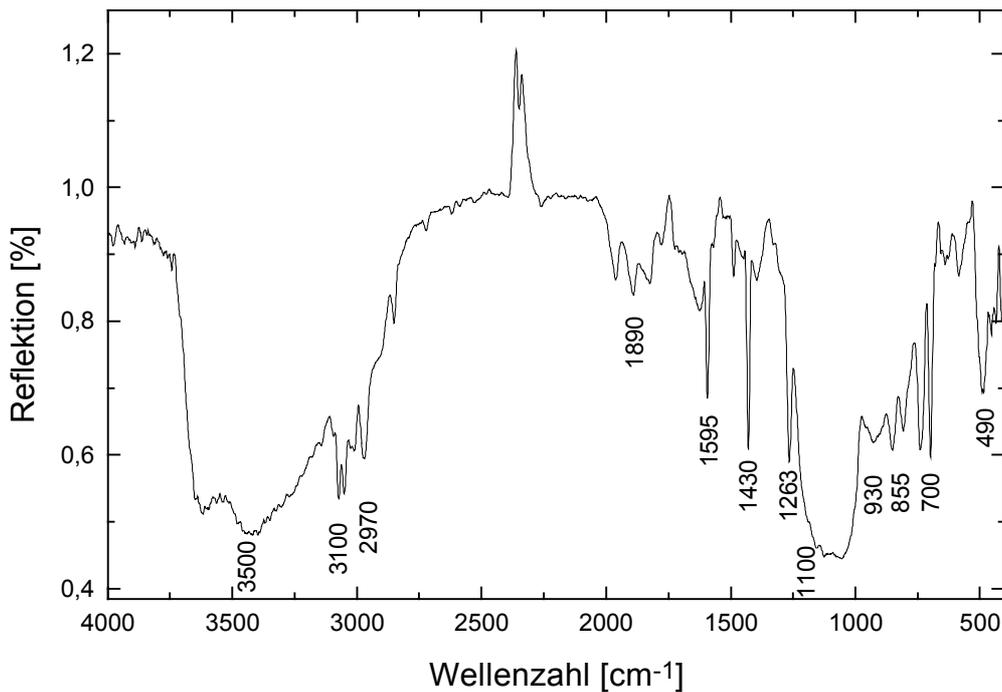


Bild 96: IR-Spektrum des Schichtsystems FS80

Die Bandenzuordnung für das Spektrum des System FS80 ist in folgender Tabelle 37 aufgeführt.

Tabelle 37: Bandenzuordnung für das System FS80

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingung	Strukturelement
3500	ν (OH)	Hydroxylgruppen
3100	ν (Ar-H)	Valenzschwingung der aromatischen H
2970	ν_{sym} (CH ₃)	aliphatische Methylgruppe
1990	ν (Ar-H)	Ober- und Kombinationsschwingungen
1595, 1430	ν (C=C)	Valenzschwingung der aromatischen Doppelbindung
1263	δ_{sym} (CH ₃)	Methylgruppe (charakteristisch für Si-CH ₃)
1100	ν_{as} (Si-O-Si)	Siloxanbindung
930	ν_{as} (Si-C)	Valenzschwingung von organischen Resten
855	ν_{as} (Si-O-Si)	Schwingungen des Netzwerkes
700	δ (C-H)	Deformationsschwingung aromatischer H
490	δ_{as} (Si-O-Si-O)	Deformationsschwingung

Da die Systeme FS40 und FS80 sich aus den gleichen Komponenten zusammensetzen, sind die Spektren identisch. Auch hier können die aromatischen und aliphatischen Komponenten bei den gleichen Wellenzahlen wie die des Systems FS40 charakterisiert werden.

Die Ritzhärte konnte auch bei diesem System auf Grund des hohen Feststoffanteils nicht durchgeführt werden. Der Gitterschnitttest ergab für das System FS80 den Kennwert Gt 5, das heißt mehr als 65 % der Fläche des Gitterschnittes ist abgeplatzt. Die Haftung der Schicht verringerte sich im Vergleich mit dem System FS40 durch den erhöhten Anteil an Feststoff 82 ME2.

Die Bestimmung der BET-Oberfläche des Systems FS80 ergab einen Wert für die spezifische Oberfläche, auf die Schichtmasse umgerechnet, von 1,8 m²/g. Das bedeutet, dass sich die Oberfläche des Schichtträgers um den Faktor 50 vergrößert hat.

Die letzte Untersuchung, die durchgeführt wurde, war die Bestimmung der Lösungsmittelaufnahme. In folgendem Bild 97 und in Tabelle 38 sind die ermittelten Aufnahmekapazitäten des Systems FS80 für verschiedene Lösungsmittel dargestellt.

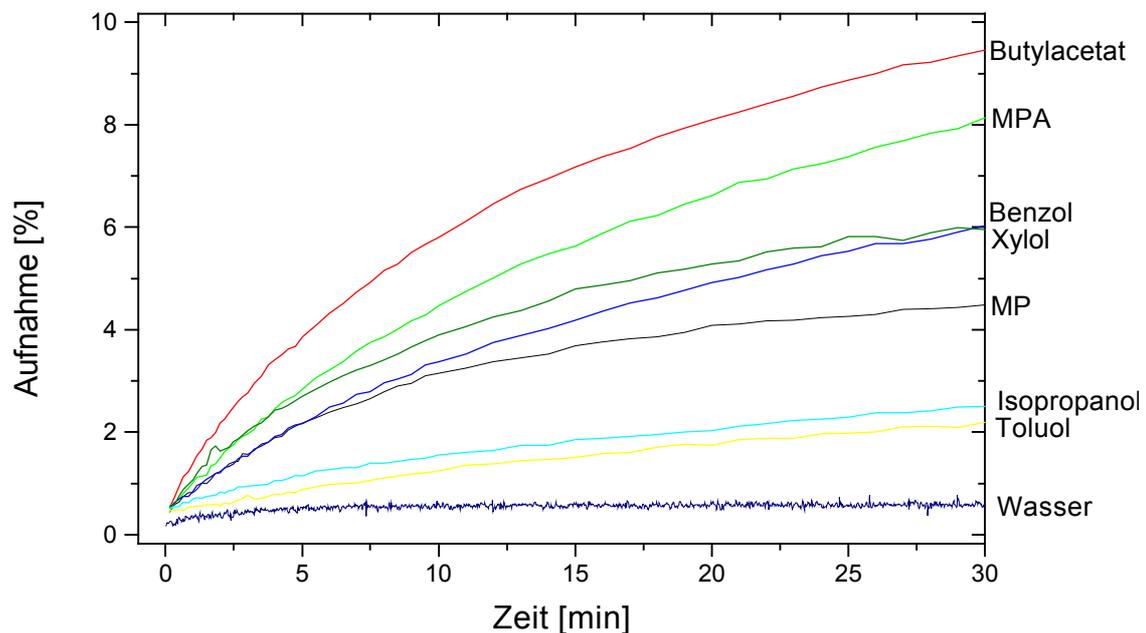


Bild 97: Aufnahmekapazitäten von verschiedenen Lösungsmitteln am Schichtsystem FS80

Tabelle 38: Lösemittelaufnahme des Beschichtungssystems FS80 in [%]

Lösemittel	Aufnahme [%]	Lösemittel	Aufnahme [%]
Butylacetat	9,5	2-Propanol	2,5
Benzol	6,0	MPA	8,1
Toluol	2,2	MP	4,5
Xylol	5,9	Wasser	0,6

Wenn man die Aufnahmekapazitäten der beiden Systeme FS40 und FS80 vergleicht, erkennt man einen sehr ähnlichen Verlauf und eine ähnliche Reihenfolge in den Maxima der Aufnahmekapazitäten. Obwohl die Schichtmassen des Systems FS80 ungefähr doppelt so groß sind als die des Systems FS40, sind die Aufnahmekapazitäten nur unwesentlich geringer, was bedeutet, dass verhältnismäßig mehr Lösungsmittel aufgenommen werden. Demzufolge wirkt sich die Zugabe von porösen Feststoffen in das Beschichtungssol positiv auf die Aufnahme an Lösungsmittel aus. Die Desorptionszeiten, die bei Schichtsystemen ohne Feststoffzugabe bei 130 °C ca. drei Minuten betragen, müssen bei den Schichtsystemen FS40 und FS80 um eine Minute verlängert werden, was bei der größeren mengenmäßigen Aufnahme an Lösungsmittel akzeptiert werden kann.

5.2.11. Zusammenfassende Diskussion der Beschichtungen

Um einen zusammenfassenden Überblick über die Beschichtungssysteme und deren Aufnahmekapazitäten für organische Lösungsmittel zu vermitteln, werden die Ergebnisse in folgender Tabelle 39 zusammengefasst.

Tabelle 39: Aufnahme von Lösungsmitteln an verschiedenen Schichtsystemen in %

Schichtsystem.	BuAc	Benzol	Toluol	Xylol	2-Prop.	MPA	MP	Wasser
PH	34,4	33,9	24,3	8,1	17,1	33,8	30,0	1,0
Vinmet	24,0	25,3	19,4	13,9	15,2	27,7	20,4	6,5
MTES	32,3	16,2	6,4	3,4	21,2	23,5	20,0	7,2
MTMe2	27,7	20,5	25,8	22,6	14,6	22,0	28,4	3,8
Prop	25,5	26,8	25,9	19,5	20,9	25,9	24,0	3,0
PP	24,6	29,0	29,6	18,7	10,0	9,5	10,7	3,3
PMV3	30,4	32,9	9,13	19,1	16,6	28,3	24,1	5,8
AMEO	11,5	12,2	9,9	12,9	10,4	9,5	10,7	17,6
FS40	12,4	7,1	2,8	8,1	2,8	10,6	2,2	0,5
FS80	9,5	6,0	2,2	5,9	2,5	8,1	4,5	0,6

MP=1-Methoxy-2-propanol

MPA=1-Methoxy-2-propylacetat

Auffallend ist, dass die Wasseraufnahme mit einer Ausnahme deutlich unter der Wasseraufnahme der Feststoffe liegt. Die Ausnahme bildet das System aus AMEO, das durch die eingebauten Aminogruppen hydrophile Eigenschaften aufweist und damit eine Wasseraufnahme begünstigt. Obwohl die Schichten in etwa gleiche Schichtdicken aufweisen und jeweils die gleiche Oberfläche beschichtet und vermessen wurde, erkennt man in obiger Tabelle eine gewisse Streuung. Betrachtet man die Aufnahme von Xylol, sieht man, dass die aufgenommene Menge zwischen 3 und 22 % variiert. Demnach trifft für die Schichtsysteme die gleiche Aussage, die für die Feststoffe gemacht wurde, zu, dass die Zusammensetzung des Materials entscheidend für die Aufnahme von Lösungsmitteln ist.

Ein weiterer wichtiger Faktor ist die regenerative Kapazität, die angibt, wie schnell eine beladene Schicht desorbiert werden kann und ob danach Kapazitätseinbrüche festzustellen sind. Deshalb wurden am Schichtsystem PH mehrere Be- und Entladungszyklen nacheinander durchgeführt, um festzustellen, ob sich durch die wiederholte Aufnahme von Lösungsmitteln in kurzen Zeitabständen die Kapazität verringert. Bild 98 zeigt die Aufnahme von Butylacetat am Schichtsystem PH.

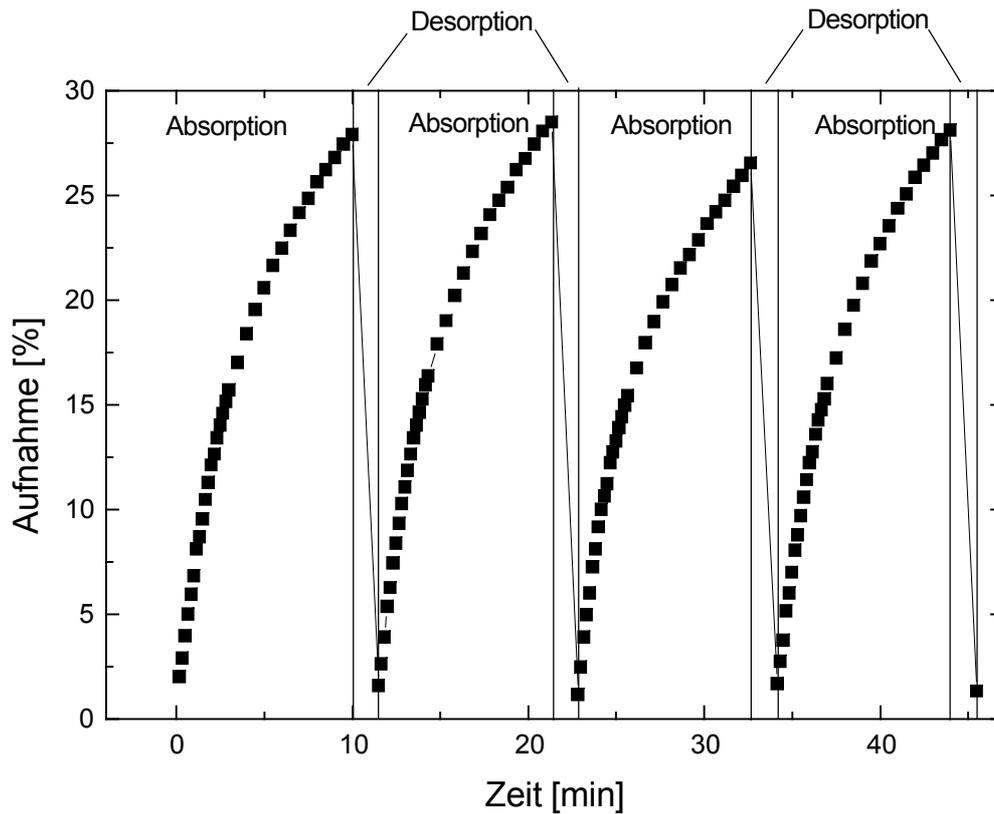


Bild 98: Be- und Entladungszyklen von Butylacetat an der Beschichtung PH

Man sieht, dass nach einer Aufnahmezeit von zehn Minuten eine Beladung von 30 % erreicht ist, die nach zweiminütiger Desorption nach vier Zyklen nicht geringer wird. Da die Schichten sehr viel schneller desorbiert werden können als Feststoffe, könnten sie eine sehr gute Alternative darstellen, wenn es möglich ist, genügend große Flächen zu beschichten und diese in einen Abluftstrom einzubringen, um einen kontinuierlichen Betrieb mit Beladung und anschließender Desorption in Bauteilen wie Rotorabsorber zu bewerkstelligen. Eine Kombination von Feststoffen mit Beschichtungsmaterialien wäre ebenfalls denkbar.

Um die Schichten effektiv einsetzen zu können, ist es notwendig, große Oberflächen zu beschichten, um aus Ablüften Lösungsmittel zu entfernen. Denkbar ist ein Bauteil, wie es in Bild 99 dargestellt ist.

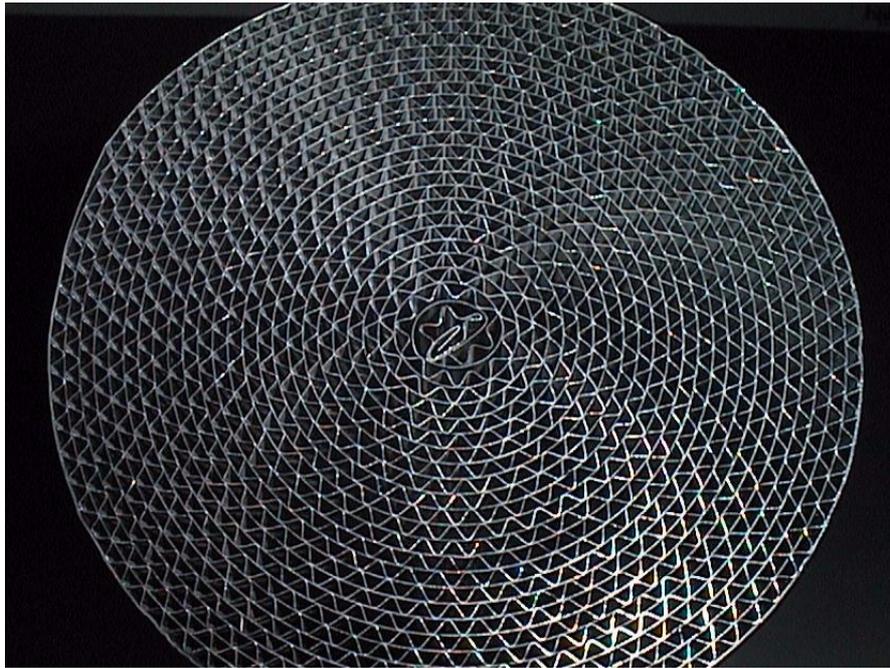


Bild 99: Bauteil aus gewellter Aluminiumfolie

Dieser Körper ist aus der gleichen Aluminiumfolie gefertigt, die als Trägermaterial der Beschichtungssysteme diente. Er hat eine Länge von 20 cm und einen Durchmesser von 10 cm. Die Fläche des Bauteils beträgt auf Grund der Wellpappe-Struktur ca. 4,7 m². Bei Fertigung größerer Bauteile mit dieser Struktur wäre es möglich, wenn diese in kontaminierte Ablüfte eingebracht werden, diese zu reinigen und dabei die aufgenommenen Lösungsmittel zurückzugewinnen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass über die Sol-Gel-Technologie Feststoffe mit großen spezifischen Oberflächen und hohen Porenvolumina hergestellt werden konnten. Das System 64 MTES erreichte mit einer BET-Oberfläche von 849 m²/g einen Wert, der unter dem der Aktivkohle (1403 m²/g) liegt, jedoch ist das Porenvolumen mit 0,69 cm³/g nur unwesentlich kleiner als das der Aktivkohle (0,69 cm³/g). Bei der Aufnahme an aliphatischen Lösungsmittel wie 1-Methoxy-2-propanol und 1-Methoxy-2-propylacetat konnte das System 64 MTES mit Aufnahmekapazitäten von 56,1 % für MP und 53,1 % für MPA die Aufnahme der Aktivkohle (MP: 41,1 %, MPA: 45,4 %) sogar deutlich übertreffen. Hinsichtlich der Desorptionszeiten zeigte sich, dass die über Sol-Gel-Technik hergestellten Feststoffe innerhalb von fünf Stunden regeneriert waren, wogegen Aktivkohle bis zu 24 Stunden für die vollständige Desorption benötigte.

Bei der Herstellung von Feststoffen unter Verwendung von Tensiden als Templates konnte sogar eine spezifische Oberfläche von 1228 m²/g erreicht werden, was nur unwesentlich

unter der Oberfläche der Aktivkohle ($1403 \text{ m}^2/\text{g}$) liegt. Das Porenvolumen ist mit $0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ jedoch größer als das der Aktivkohle ($0,69 \text{ cm}^3/\text{g}$). Bei der Aufnahme an Lösungsmitteln zeigt sich, dass der Feststoff, der mit Hilfe von Tensiden hergestellt wurde, ähnlich hohe Aufnahmekapazitäten zeigt wie die Aktivkohle. Auch hier werden bei der Aufnahme an MP (55,5 %) und MPA (50,5 %) höhere Kapazitäten erreicht. Die übrigen hergestellten Feststoffe zeigten ebenfalls, dass sie in der Lage sind, große Mengen an Lösungsmittel aus der Gasphase aufzunehmen. Jedoch reichen deren Aufnahmekapazitäten an die der Aktivkohle nicht heran. Es konnte auch gezeigt werden, dass die Oberflächeneigenschaften und der Dampfdruck des untersuchten Lösungsmittels kaum Auswirkung auf die Lösungsmittelaufnahme des Feststoffes zeigen. Vielmehr hängt die Affinität des Feststoffes zu den Lösungsmitteln von seiner stofflichen Zusammensetzung ab, wobei es jedoch nicht möglich ist, Voraussagen bezüglich der Affinität der Feststoffe zu speziellen Lösungsmitteln zu treffen.

Bei der Untersuchung der Beschichtungsmaterialien konnte gezeigt werden, dass diese in der Lage sind innerhalb von dreißig Minuten die maximale Aufnahmekapazität für Lösungsmittel zu erreichen. Dabei konnten Werte von 34 % des Systems PH für die Lösungsmittel Butylacetat und Benzol erreicht werden. Auffallend ist, dass die Beschichtungsmaterialien bei der Aufnahme an Lösungsmitteln eine größere Selektivität zeigen als die hergestellten Feststoffe. So ist das System MTES in der Lage, 32 % an Butylacetat und 16 % an Benzol aufzunehmen, Toluol und Xylol werden jedoch nur zu 6 bzw. 3 % aufgenommen. Aber auch hier trifft die Aussage zu, dass es nur sehr schwer vorherzusehen ist, wie sich ein Beschichtungsmaterial gegenüber ein Lösungsmittel verhält. In erster Linie ist auch hier die Zusammensetzung der Schicht der bestimmende Faktor. Zumindest für die Aufnahme von Wasser scheint der Einbau von aminogruppenhaltigen Komponenten anzubieten, da das System AMEO bei der Aufnahme von Wasser aus der Gasphase eine Aufnahmekapazität von 17 % erreichte, wogegen die anderen untersuchten Beschichtungsmaterialien Wasseraufnahmen von 1 bis maximal 7 % zeigten. Ein Nachteil der Schichten ist die geringe Fläche, die sie zur effektiven Nutzung benötigen. Die synthetisierten Feststoffe besitzen eine große Oberfläche durch ihre Struktur und Poren. Im Falle der Schichten ist es jedoch nötig, große Oberflächen zu beschichten, um diese Materialien effektiv zur Aufnahme von Lösungsmitteln einzusetzen. Eine mögliche Lösung ist das in Bild 88 gezeigte Bauteil, das auf dem kleinem Raum von ca. 1,5 Liter eine Fläche von $4,7 \text{ m}^2$ besitzt. Bei Herstellung von diesen Bauteilen in größeren Dimensionen und deren Beschichtung wäre es demnach möglich, auf diese Weise große Mengen an Lösungsmittel aus der Abluft zu entfernen.

7. Literaturverzeichnis

- [1] R. Wnuk, A. Bergfort, H. Chmiel; Staub-Reinerhaltung der Luft **53**, 47-51 (1993)
- [2] K. Unger; Angew. Chemie **84**, 331 (1972)
- [3] R. Brdička, Grundlagen der physikalischen Chemie, **6.6.**, 525-537, Deutscher Verlag der Wissenschaften 1990
- [4] A. Waschek; Laborpraxis **10**, 1008 (1992)
- [5] <http://samson3.uni-münster.de/zeolite/lehre/Adsorptionsisothermen.pdf>
Dr. Hubert Koller, Institut für Physikalische Chemie, WWU Münster
Einführung in die Materialwissenschaften, WS 2000/2001
- [6] A. Mersmann, B. Elvers, H. Arpe; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry **B3**, Eds., **8** (1988)
- [7] R. Brdička, Grundlagen der physikalischen Chemie, **6.3.**, 453-456, Deutscher Verlag der Wissenschaften 1990
- [8] G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 297, VCH Weinheim, (1987)
- [9] H. Ulich, W. Jost, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 8.Auflage (1955)
- [10] <http://www.seilnacht.tuttlingen.com/versuche/absorbi.html>
- [11] W. J. Moore, Grundlagen der Physikalischen Chemie, Walter de Gruyter Verlag (1990)
- [12] G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 387-390, VCH Weinheim, (1987)
- [13] A. Eucken, E. Wicke, Grundriss der physikalischen Chemie, 9. Auflage (1958)
- [14] <http://www.tu-dresden.de/mw/ivu/tvut/Takt/Sauergas/sauergas1.html>
- [15] <http://www.der-gruene-faden.de/text/text2505.html>
- [16] A. Mersmann, B. Elvers, H. Arpe; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry **B3**, Eds., **9** (1988)

- [17] A. Mersmann, B. Elvers, H. Arpe; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry **A5**, 124-140 (1988)
- [18] Büchner, Schliebs, Winter, Büchel; Industrielle anorganische Chemie, VCH Weinheim, 340 (1986)
- [19] L. Kolditz, Anorganische Chemie Band 1, Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1980
- [20] A. Mersmann, B. Elvers, H. Arpe; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry **A1**, 579-593 (1988)
- [21] A. Mersmann, B. Elvers, H. Arpe; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry **A23**, 629-635 (1988)
- [22] Römpp, Chemie-Lexikon, 9. Auflage **3**, 2234 (1990)
- [23] A. Mersmann, B. Elvers, H. Arpe; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry **A28**, 475-504 (1988)
- [24] Konrad, G., Eigenberger, G., Chem.-Ing.-Tech. **66**, 321-331 (1994)
- [25] Schmidt, H.; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **Vol. 32**, 327 (1984)
- [26] Schmidt, H.; Journal of Non-Crystalline Solids **73**, 681-691 (1985)
- [27] H. Schmidt; Symposium Materialforschung **1**, 722 (1988)
- [28] Livage, J., Sanchez, C.; Journal of Non-Crystalline Solids **145**, 11-19 (1992)
- [29] Chen, K. C., Tsuchiya, T., Mackenzie, J. D.; Journal of Non-Crystalline Solids **81**, 227-237 (1986)
- [30] H. Schmidt, in: Sol-gel science and technology, M. Aegerter (Ed.), Singapore: World Scientific 61 (1989)
- [31] Dislich, H.; Journal of Non-Crystalline Solids **73**, 599-612 (1985)
- [32] H. Schmidt, in: Sol-gel science and technology, M. Aegerter /Ed.), Singapore: World Scientific 443 (1989)

- [33] H. Schmidt, H. Böttner; in: The Colloid Chemistry of Silica. Advances in Chemistry Series 234. Hrsg.: H. E. Bergna, American Chemical Society, Washington, 1994, 419-432
- [34] H. Schmidt, A. Kaiser, M. Seiferling; Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Modification of glass fibre mats with silic acid derivates (1986)
- [35] H. Schmidt, A. Kaiser, R. Kasemann; Enviceram 1991, 2. Int. Symposium, Universität des Saarlandes (Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft; **7.2**, 237-248 (1992))
- [36] DIN 53 151
- [37] Uwe Dreier, Diplomarbeit, Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, 1994
- [38] Yi Hu, J. D. Mackenzie; Mat. Res. Soc. Proc. **271**, 681 (1992)
- [39] W. G. Fahrenholtz, D. M. Smith; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **271**, 705 (1992)
- [40] Gerhard Jonschker, Dissertation, Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, 1998
- [41] Orcel, G., Phalippou, J., Hench, L. L.; Journal of Non-Crystalline Solids **88**, 114-130 (1986)
- [42] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; *Nature* **1992**, 359, 710-712
- [43] Liu, J., Kim, A. Y., Virden, J. W., Bunker, B. C., *Langmuir*, 1995, **11**, 689
- [44] G. S. Attard; M. Edgar; C. G. Göltner; Inorganic nanostructures from lyotropic liquid crystal phases, *Acta mater.* Vol. 46, No. 3, **1998**, 751-758
- [45] P. J. Bruinsma, A. Y. Kim, J. Liu, S. Baskaran, Mesoporous silica synthesized by solvent evaporation, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2507-2512
- [46] Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M. H. Huang, J. I. Zink; Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating, *Nature*, Vol. 389, September **1997**, 364-368

- [47] Y. Wei; D. Jin; T. Ding; W.-H. Shih; X. Liu; S. Z. D. Cheng; Q. Fu; A non-surfactant templating route to mesoporous silica materials, *Adv. Mater.* **1998**, 3, No. 4, 313-315
- [48] T. Dabadie; A. Ayrat; C. Guizard; L. Cot; P. Lacan, Synthesis and characterization of inorganic gels in a lyotropic liquid crystal medium, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6(11), 1789-1794
- [49] Gad Marom; Polymer Permeability, Belfast University Press, Belfast, 341 (1985)
- [50] Ulrich Christ, Dissertation, Universität Stuttgart (1988)
- [51] J. Crank; The Mathematics of Diffusion, 2nd Ed., Oxford University Press, London (1975)
- [52] T. Alfrey, E. F. Gurnee, W. G. Lloyd; *J. Polym. Sci.(C)* **12**, 249 (1966)
- [53] J. C. Vartuli, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, A. S. Chu, S. B. McCullen, I. D. Johnson, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.*, **6**, 1994, 2070-2077
- [54] C. T. Kresge, S. B. McCullen, J. C. Vartuli, Roth, W. J, J. S. Beck, K. D. Schmitt, M. E. Leonowicz, J. L. Schlenker, J. D. Lutner, Proceedings of the Robert A. Welch Foundation Conferences on Chemical Research (1995), 39th (Nanophase Chemistry), 139-148
- [55] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mater.*, **11**, 1999, Nr. 7, 579-585
- [56] Patenschrift DE 41 16 522 C2
- [57] Patenschrift DE 41 16 523 C2
- [58] United States Patent 4,238,590 (1980)
- [59] United States Patent 4,374,933 (1983)
- [60] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, **60**, 1938, 309 ff.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarlouis, 06. Aug. 2006