

Fachbereich Chemie  
Institut für Chemie neuer Materialien

DISSERTATION

**Die Inverse Gaschromatographie als  
Charakterisierungstechnik für  
Oberflächen**

Untersuchungen an oberflächenmodifizierten  
Silica-Materialien

**Von Ralf Frank Meyer**

2020



Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades  
DOCTOR RERUM NATURALIUM (Dr. rer. nat.)

Am Institut für Chemie neuer Materialien  
der Universität Osnabrück

vorgelegt von

M.Sc. Ralf Frank Meyer  
geboren am 13.11.1989 in Wurzen

Erstgutachter: Prof. Dr. Martin Steinhart

Zweitgutachter: Prof. Dr. Dirk Enke



## Abstract

For elucidating catalytic processes and enhancing process efficiency, the characterisation of porous catalysts is crucial. While the chemical characterisation of the catalyst surface, e.g. by infrared and X-ray photoelectron spectroscopy, is standard practice, the energetic characterisation of surface sites is often neglected, although all heterogeneously catalyzed reactions take place at the surface. Inverse gas chromatography is a gas phase method to investigate a large number of physico-chemical, morphological and energetical surface properties of particles, granulates or fibers. In this dissertation, silica materials with well-defined surface properties and a large specific surface area (porous glass beads, pyrogenic silica) were investigated. For potential catalytic and sensoric applications, the silica material was additionally grafted with organofunctional silanes. The overall aim of this Thesis was to apply IGC-theories to different silicas before and after surface modification, to examine the potential of this characterisation method. The validity of the results was set against its limitations, to verify the IGC as sensitive method even for small changes of physico-chemical surface properties.

It was observed that the physicochemical properties of the surface are predominately determined by silanol and siloxane groups. In particular the LEWIS-acid silanol groups strongly interact with LEWIS-basic polar probe molecules. This results in high values for free surface energy with a dominant polar component and an overall LEWIS-acidity of the silica. Measurements indicated specific surface areas respectively to the applied probe molecule. In particular 2-propanol showed strong interactions, a very high surface area, but also a heterogenous adsorption behaviour. According to PAPIRERs *Patchwork* model of condensation approximation, two different states of adsorption were found. With DFT-simulation these were identified as low energetic hydrogen bonds between 2-propanol and siloxane and as high energetic hydrogen bonds between 2-propanol and silanol groups. Nevertheless, all of the IGC findings point to a reduction of the acidity of silica and an increase in hydrophobicity by surface modification due to the loss of silanol groups with the silane grafting. Finally, the IGC can be presented as a many-faceted useful tool for surface characterisation. Its variability and sensitivity expands most other classical methods. Complex surface properties like free surface energies, acid-base functionality, kinetic parameters, specific surface area and surface heterogeneity can be determined from single chromatographic peaks with the respective theories. Throughout the investigation, a new non-linear parameter estimation approach was introduced in contrast to the common linear computation models. Therefore, an increasing number of involved probe molecules and also the use of bipolar probes yields in statistically more reliable results.



*“Das edelste Vergnügen ist die Freude des Verstehens“*

LEONARDO DA VINCI  
(\*1452, †1519)



# Danksagung

Allem voran möchte ich Prof. Dr. Martin Steinhart für die Möglichkeit zur Promotion sowie die ausgezeichnete Betreuung und Unterstützung während der Promotionszeit danken. Für die Überlassung des Themas mit der Möglichkeit einer externen Bearbeitung in Leipzig sowie die Chance stets eigene Ideen einzubringen und umzusetzen, bin ich ihm sehr dankbar.

Großer Dank gilt Prof. Dr. Dirk Enke (Univ. Leipzig) für die Bereitstellung der Geräte, Mittel sowie Räumlichkeiten für die IGC-Messung und einer umfassenden Betreuung durch viele wertvolle und anregende Diskussionen.

Insbesondere möchte ich Priv.-Doz. Dr. habil. Frank Bauer für eine sehr fruchtbare Zusammenarbeit im Bereich der Inversen Gaschromatographie danken. Die aufschlussreichen fachlichen Diskussionen, Anregungen aber auch konstruktive Kritik waren der Nährboden vieler Ideen, die in dieser Arbeit umgesetzt wurden. Ein besonderer Dank gilt den Kollegen des Arbeitskreises "Chemische Reaktionstechnik", die durch ihren freundschaftlichen und hilfsbereiten Umgang eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre und gleichzeitig durch eine umfangreiche fachliche Spezifikation informative und hilfreiche Gespräche unterschiedlicher Themen ermöglichten. Darüber hinaus danke ich Dr. Silko Grimm für einen langjährigen konstruktiven fachlichen Austausch, ebenso Dr. Eric Brendlé (Adscientis, Wittelsheim) und Dr. Michael Rückriem (POROTEC, Hofheim) für die Installation des IGCs sowie einer ständigen Bereitschaft zur Diskussion fachlicher Fragestellungen.

Zudem danke ich ausdrücklich M.Sc. Thomas Rammelt (Univ. Leipzig) für die Aufnahme der FTIR-ATR-Spektren, Dr. Marko Bertmer (Fakultät für Physik und Geowissenschaften) und Dr. Ulrich Decker (Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung, IOM) für die Aufnahme der NMR-Spektren, Frau Manuela Roßberg (Univ. Leipzig) für die Durchführung der Elementaranalysen, Dr. Hans Uhlig und M.Sc. Stephan Sander für die Durchführung thermischer Analysen, Dr. Jan Griebel (IOM) für die Kontaktwinkelmessung nach OWRK, M.Sc. Basam Hallak (Univ. Leipzig) für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, M.Sc. Alexander Grimm (Univ. Leipzig) für die Durchführung der Stickstoffsorption, Dr. Richard Kohns (Univ. Leipzig) für die Durchführung der Quecksilberporosimetrie und nicht zuletzt Dr. Sergej Naumov (IOM) für die Berechnung der Molekülsimulationen mittels DFT-Theorie.

Weiterhin möchte ich mich bei meiner Partnerin für ihre Unterstützung während der gesamten Promotion und ihr Verständnis für stressige Zeiten bedanken. Ein besonders großer Dank gilt meinen Eltern, ohne deren Unterstützung und Motivation während meines gesamten Bildungsweges eine erfolgreiche Promotion nicht möglich gewesen wäre.



## Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Hilfeleistungen anderer Personen bei Messungen sind als solche gekennzeichnet und an entsprechender Stelle vermerkt. Weitere als die erwähnten Personen waren an der Erstellung dieser Arbeit nicht beteiligt. Es wurde keine Hilfe von Vermittlungs- oder Beratungsdiensten in Anspruch genommen. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungskommission vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Osnabrück, den 19.11.2020

(Ralf Frank Meyer)



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Wissenschaft</b>	<b>7</b>
2.1	Wechselwirkungen an Phasengrenzflächen . . . . .	7
2.1.1	Oberflächenspannung . . . . .	8
2.1.2	Freie Oberflächenenergie . . . . .	12
2.1.3	Säure-Base-Ansatz der Wechselwirkungen . . . . .	16
2.2	Inverse Gaschromatographie . . . . .	18
2.2.1	Untersuchungen im Modus der “Infinite Dilution“ . . . . .	22
2.2.1.1	Freie Adsorptionsenthalpie . . . . .	25
2.2.1.2	Bestimmung thermodynamischer Parameter . . . . .	26
2.2.1.3	Dispersiver Anteil der Oberflächenenergie . . . . .	28
2.2.1.4	Topologischer Index $X_T$ für Sondenmoleküle . . . . .	32
2.2.1.5	Oberflächenrauheit . . . . .	35
2.2.1.6	Polarer Anteil der Oberflächenenergie nach VAN OSS . . . . .	38
2.2.1.7	Aciditäts-Bestimmung nach GUTMANN . . . . .	40
2.2.2	Untersuchungen im Modus der “Finite Concentration“ . . . . .	45
2.2.2.1	Bestimmung der Adsorptions-Isotherme . . . . .	49
2.2.2.2	Morphologische Auswertung der Isotherme . . . . .	53
2.2.2.3	Energetische Verteilung der Oberfläche . . . . .	58
2.3	Silica als Trägermaterial . . . . .	62
2.3.1	Poröse Gläser . . . . .	64
2.3.1.1	Phasenseparation . . . . .	66
2.3.1.2	Poröse Glaskugeln . . . . .	69
2.3.2	Pyrogene Silica . . . . .	70
2.3.3	Oberflächenchemie von Silica-Materialien . . . . .	72
2.3.4	Postsynthetische Modifizierung an Silica-Oberflächen . . . . .	75

<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>81</b>
3.1	Verwendete Chemikalien . . . . .	81
3.2	Synthese der Ausgangsmaterialien . . . . .	83
3.2.1	Poröse Mikroglasskugeln . . . . .	83
3.2.2	Oberflächenmodifizierung . . . . .	85
3.3	Charakterisierungsmethoden . . . . .	86
3.3.1	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	87
3.3.2	Quecksilberporosimetrie . . . . .	87
3.3.3	Stickstofftieftemperatursorption . . . . .	88
3.3.4	Heliumdichte mittels Gas-Pyknometrie . . . . .	90
3.3.5	Partikelgrößenbestimmung durch Laserbeugung . . . . .	91
3.3.6	Elementaranalyse . . . . .	91
3.3.7	Thermoanalyse . . . . .	92
3.3.8	FOURIER-Transformations-Infrarotspektroskopie . . . . .	93
3.3.9	Kernspinresonanzspektroskopie . . . . .	93
3.3.10	Kontaktwinkelmessung . . . . .	95
3.3.11	Inverse Gaschromatographie . . . . .	97
3.3.12	Algorithmus für nichtlineare Parameterschätzung . . . . .	99
3.3.13	Quantenchemische Simulation . . . . .	102
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>105</b>
4.1	Oberflächenmodifikation von Silica-Materialien . . . . .	105
4.1.1	Untersuchung der Modifizierung mit MPTMS . . . . .	105
4.1.2	Quantitative Untersuchung der Oberflächenmodifizierung . . . . .	110
4.2	Chromatogramme der IGC . . . . .	114
4.2.1	Erscheinungsform der Chromatogramme . . . . .	115
4.3	Untersuchung der physiko-chemischen Eigenschaften der Oberfläche . . . . .	121
4.3.1	Freie Adsorptionenthalpien . . . . .	122
4.3.2	Thermodynamische Parameter . . . . .	129
4.3.3	Dispersiver Anteil der Oberflächenenergie . . . . .	135
4.3.4	Polarer Anteil und Gesamtwert der OFE . . . . .	140
4.3.5	Aciditätsbestimmungen . . . . .	153
4.3.6	Bestimmung von LEWIS-Parametern mittels IGC . . . . .	161
4.4	Untersuchung der morphologischen Eigenschaften der Oberfläche . . . . .	165
4.4.1	Klassische Methoden zur Charakterisierung der Materialtextur . . . . .	166
4.4.2	Oberflächenrauheit/Nanorauheit . . . . .	173
4.4.3	Bestimmung der spezifischen Oberfläche . . . . .	179

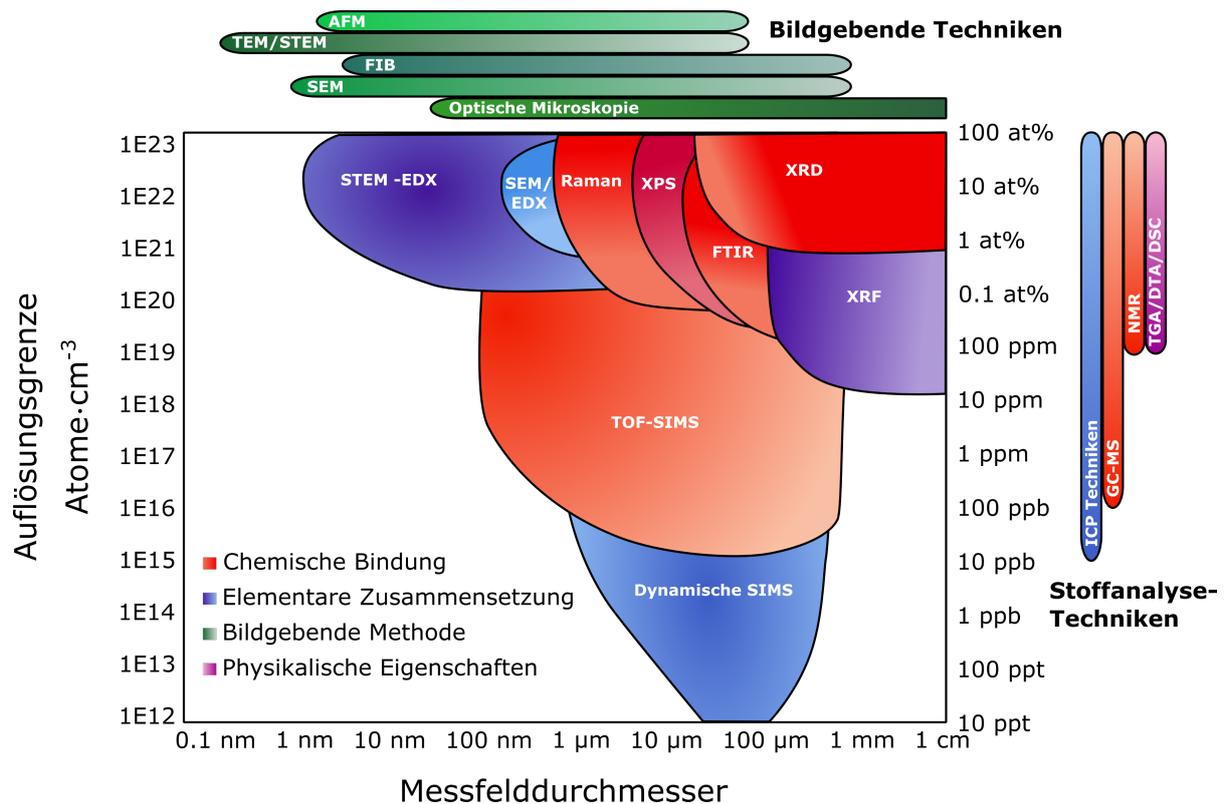
---

4.5	Untersuchung der energetischen Eigenschaften der Oberfläche . . . . .	185
4.5.1	Energieverteilung der Oberfläche . . . . .	185
4.5.2	Quantenchemische Simulation . . . . .	188
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>193</b>
<b>6</b>	<b>Ausblick</b>	<b>199</b>
<b>7</b>	<b>Appendix</b>	<b>201</b>
7.1	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis . . . . .	202
7.2	Liste der Publikationen . . . . .	206
7.2.1	Poster und Vorträge auf Tagungen . . . . .	206
7.2.2	Eigene Publikationen . . . . .	207
7.3	Curriculum Vitae . . . . .	208



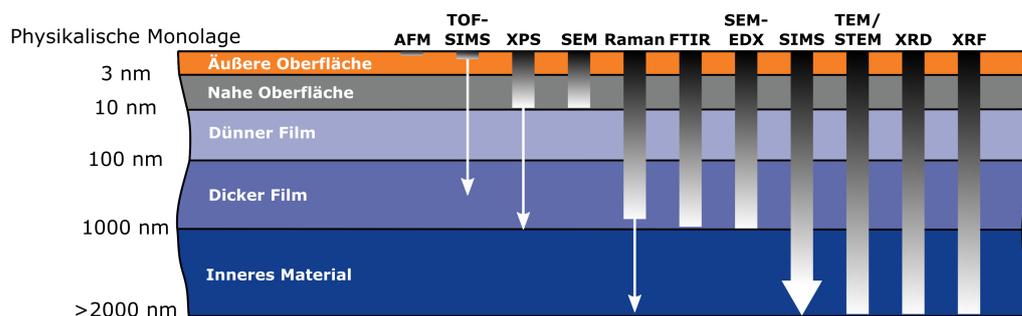
# 1. Einleitung

Oberflächeneigenschaften werden durch eine Vielzahl physikalischer und chemischer Stoffgrößen des jeweiligen Materials bestimmt, mit deren Hilfe das physikalische Verhalten von Molekülen an Grenzflächen sowie der Verlauf und das Gleichgewicht chemischer Reaktionen an der Oberfläche des Materials beschrieben und vorhergesagt werden können. Als Beispiele häufig untersuchter Stoffgrößen seien Acidität, chemische Polarität, Adsorptionsenergie, aber auch speziellere Parameter, wie Oberflächenenergie, Benetzbarkeit und eine energetische Einordnung der Adsorptionsplätze genannt. Für Feststoffe spielt oft auch die Ausprägung morphologischer Eigenschaften eine große Rolle, wie zum Beispiel Porosität, Porengröße und die für Moleküle zugängliche, spezifische Oberfläche. Das individuelle chemische und physikalische Verhalten für jedes Material ist als Summe dieser einzelnen, sich teilweise einander beeinflussenden Parameter zu verstehen. Deutlich wird dies vor allem im Bereich der heterogenen Katalyse, bei der die Oberflächeneigenschaften des Katalysators über Erfolg und Ausbeute der Reaktion entscheidet. Für ein tiefes Verständnis solcher Abläufe, um zum Beispiel die Prozesseffizienz zu verbessern oder Reaktionsmechanismen in unbekanntem Systemen zu erkennen, ist eine umfangreiche Charakterisierung der Materialien ausschlaggebend. Als technische Anwendung ist zum einen die Erzeugung reaktionsspezifischer Umgebungsbedingungen zu nennen, wie zum Beispiel für eine sauer katalysierte Spaltung von Kohlenwasserstoffen an Zeolithoberflächen.<sup>[1]</sup> Weiterhin wird das Benetzungsverhalten verschiedener Stoffe auf Katalysatoroberflächen untersucht, um die Anzahl der Reaktanden auf der Oberfläche und damit die katalytische Aktivität zu maximieren, Nebenreaktionen zu minimieren und auch Katalysatorvergiftung durch irreversible Bindung an den aktiven Zentren zu verhindern.<sup>[2]</sup> Ein Parameter für textuelle Eigenschaften und deren Folgen in der technischen Anwendung ist beispielsweise der THIELE-Modul, was die Porendiffusion in porösen Feststoffkatalysatoren beschreibt.<sup>[3]</sup> Abbildung 1.1 zeigt einen Auszug verschiedener analytischer Methoden sowie deren Auflösung und Nachweisgrenzen. Neben den gezeigten bildgebenden, spektroskopischen, gravimetrischen und Beugungs-Methoden sind weiterhin noch textuelle Methoden zu erwähnen, deren Nachweisgrenze sich jedoch nicht in diesem Diagramm darstellen lässt. Jede Methode



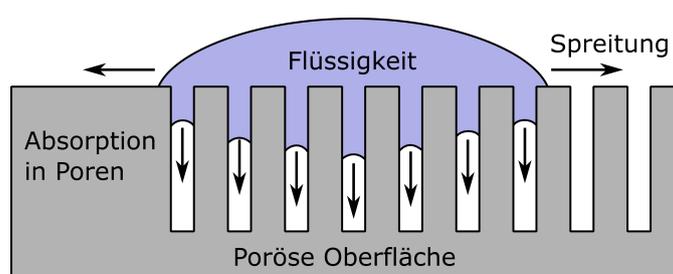
**Abbildung 1.1:** Analytische Auflösung und Nachweisgrenze verschiedener Charakterisierungsmethoden.<sup>[4]</sup>

erzeugt individuelle auf die Materialeigenschaften zurückführbare Informationen. Während morphologische Eigenschaften durch etablierte Methoden wie Stickstofftieftemperaturadsorption, Quecksilberintrusion<sup>[5]</sup> sowie Rasterkraftmikroskopie (AFM)<sup>[6]</sup> ermittelt werden können und stoffliche Zusammensetzung durch Röntgenbeugung, energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)<sup>[7]</sup> und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) messbar sind, ist die Untersuchung der aktiven Adsorptionszentren als Orte der Reaktion nicht trivial. Beispielsweise ist eine Unterscheidung zwischen *SiOH* und *SiO* mittels XPS schwierig, da beide Gruppen durch ähnliche Energien charakterisiert werden.<sup>[8]</sup> Besonders bei aufwendig hergestellten Produkten ist es aufgrund der Produktionskosten, aber auch durch eine begrenzte Verfügbarkeit, sinnvoll eine gezielte Auswahl an Charakterisierungsmethoden zu treffen. Die Herausforderung besteht darin, mit möglichst wenig finanziellen und zeitlichen Aufwand relevante Fragestellungen zuverlässig beantworten zu können. Methodologische Limitierungen, wie zum Beispiel die Auflösungsgrenze, Eindringtiefe (Abbildung 1.2) oder der Messfelddurchmesser, treten bei Vorliegen einer komplexeren Morphologie (Porosität, Oberflächenrauheit) noch viel stärker auf, so dass einige analytische Methoden nicht mehr angewendet werden können oder deutlich schwieriger



**Abbildung 1.2:** Eindringtiefe verschiedener Charakterisierungsmethoden.<sup>[4]</sup>

in der Auswertung sind. Als Beispiel kann die Bestimmung der Oberflächenenergie von porösen Silica-Materialien mittels Kontaktwinkelmessungen durch Flüssigkeiten genannt werden. SCARLETT et al.<sup>[9]</sup> beschrieben den Einfluss der Kapillarkräfte auf das Spreitungsverhalten einer Flüssigkeit auf einer porösen Oberfläche bei einer Kontaktwinkelmessung. (Abbildung 1.3) Damit wurde gezeigt, dass diese Methode zur Bestimmung von Oberflächeneigenschaften an porösen Materialien nur eingeschränkt nutzbar ist, da Messwerte verfälscht würden. KINLOCH et al.<sup>[10]</sup> führten am Beispiel des hoch symmetrischen, geordneten anodischen Aluminiumoxids anhand röhrenförmiger, gleichgroßer, paralleler Porenkanäle die Kontaktwinkelbestimmung unter Berücksichtigung der Oberflächenrauheit durch. Trotz großer Anzahl an Näherungen, war dies mit einem deutlich höherem Aufwand verbunden. Gleichzeitig ist die Anwendbarkeit auf ungeordnete Porosität fraglich. 3D-Strukturmodelle sind mit tomographischen Methoden (FIB/SEM; FIB/EDX) oder mit Röntgenmikroskopie (XRM) zugänglich. Bei 3D-Bildgebung ist die algorithmische Extraktion morphologischer Deskriptoren aus dem Rohmaterial nach wie vor ein größtenteils ungelöstes Problem. Spektroskopische Methoden, wie Kernspinresonanzspektroskopie (NMR), Infrarotspektroskopie (IR) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) zeigen zwar charakteristische funktionelle Gruppen des Materials an, jedoch ohne eine Zuordnung, ob sich diese zugänglich an der Oberfläche oder sich in der Materialma-



**Abbildung 1.3:** Oberflächenbenetzung und Spreitung eines Flüssigkeitstropfens auf der Oberfläche poröser Materialien.<sup>[9]</sup>

trix befinden. Als weitestgehend morphologieunabhängig und oberflächenspezifisch haben sich besonders die Charakterisierungsmethoden herausgestellt, die auf dem Prinzip der Sorption beruhen. Dazu zählen beispielsweise Stickstofftieftemperatursorption, temperaturprogrammierte Desorption (TPD) oder auch die Dynamische Wasserdampfsorption (DVS).

Als Methode speziell zur Bestimmung verschiedener Oberflächeneigenschaften sei die Inverse Gaschromatographie (IGC) hervorzuheben. Dabei handelt es sich um eine Gasphasen-Sorptionsmethode, die speziell für die Untersuchung physiko-chemischer Oberflächeneigenschaften entwickelt wurde. Materialien mit verschiedenen Morphologien, wie zum Beispiel Partikel, Granulate, Fasern oder auch Folien, können untersucht werden, um Eigenschaften wie Oberflächenenergien, Säure-/Base-/Polaritäts-Funktionalitäten, Löslichkeitsparameter, Diffusionskinetik, Oberflächenheterogenität und Phasenübergangstemperaturen zu bestimmen.<sup>[11]</sup> Die hohe Flexibilität verschiedener Oberflächeneigenschaften gleichzeitig, unabhängig der Stoffmorphologie, zerstörungsfrei und anwendungsbezogen bei verschiedenen Temperaturen messen zu können, macht die IGC zu einer einzigartigen Charakterisierungstechnik.

Ziel dieser Arbeit ist es, die umfangreichen Möglichkeiten einer Oberflächencharakterisierung durch die Inverse Gaschromatographie auf poröse und ggf. oberflächenmodifizierte Materialien anzuwenden, um das Potential dieser Methode zu evaluieren. Dabei werden die Aussagekraft der Ergebnisse und die Grenzen der Interpretationsmöglichkeiten gegenübergestellt, um ein Gesamtbild der IGC als Charakterisierungstechnik für Oberflächen zu erhalten. Durch das gewählte Modellsystem sollte es möglich sein, den gesamten Umfang der Methodik darzustellen, die einzelnen Theorien kritisch zu vergleichen und gegebenenfalls zu erweitern. Ausgangsstoff der Untersuchung sind Silica-Materialien, wie zum Beispiel poröse Gläser und pyrogenes Silica, da es sich jeweils um poröse, temperaturstabile und auch chemisch stabile Materialien handelt, deren Oberflächenmorphologie sich sehr genau einstellen lässt. Durch die Messung verschiedener Silica-Spezies lässt sich der morphologische Einfluss auf die Stoffeigenschaften isolieren und eine Vergleichbarkeit der Methode bei verschiedenen Stoffen untersuchen. Die Oberflächenchemie silicatischer Oxide ist weitestgehend bekannt und kann zur Interpretation der IGC-Ergebnisse genutzt werden. Weiterhin bietet sich eine Möglichkeit der Oberflächenmodifizierung, welche die Oberflächeneigenschaften der Silica-Materialien sehr stark verändern kann. Genaue Mechanismen der Anhaftung von Modifizierungsreagenzien und resultierende Strukturen sollen durch die IGC untersucht und mit quantenchemischen Berechnungen verglichen werden. Daraus soll zwischen den Ergebnissen einer chromatographischen Methode wie der IGC zu dem ma-

kroskopischen Pendant (der Kontaktwinkelmessung) ein Bezug hergestellt werden. Nicht zuletzt wird auch die Sensitivität dieser Methode auf Änderungen der Oberflächenchemie, des Temperatureinflusses oder der Feststoff-Morphologie im Vergleich zu anderen Charakterisierungsmethoden überprüft. Die für diese Arbeit gewählten Routen zur Auswertung der Ergebnisse der IGC Messung werden als Übersicht in Abbildung 1.4 dargestellt. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden die Silica-Materialien mittels Inverser Gaschromatographie umfassend untersucht. Verschiedene Theorien und Modelle zur Auswertung der Messdaten wurden angewendet und miteinander verglichen. Neben der Interpretation der IGC-Ergebnisse untereinander wurden geeignete Charakterisierungsmethoden (z. B. N<sub>2</sub>-Tiefemperatursorption, Kontaktwinkelmessung, Ammoniak-TPD) vergleichend herangezogen, um die einzelnen Ergebnisse zu überprüfen. Zur effektiveren Auswertung und Erweiterung der Berechnungsmethoden wurden eigenständige Programme mit der Software MATLAB<sup>®</sup> erstellt und intensiver Prüfung unterzogen. Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse soll sich zeigen, wie die Inverse Gaschromatographie neben klassischen Charakterisierungsmethoden für die Untersuchung von Oberflächeneigenschaften einzuordnen ist.

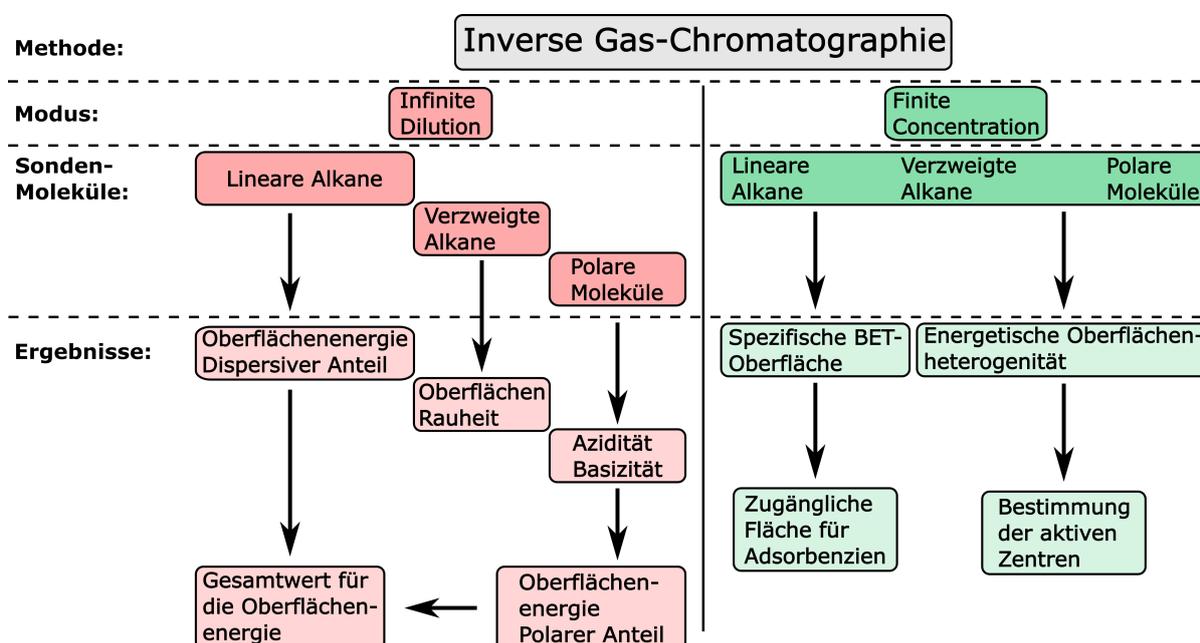


Abbildung 1.4: Beispiele für die Bestimmung von Stoffeigenschaften durch die IGC.



## 2. Stand der Wissenschaft

Die folgenden Abschnitte betrachten die wesentlichen theoretischen Aspekte der Dissertation unter Evaluierung der aktuellen Literatur. Zunächst werden die physikalisch-chemischen Grundlagen der auftretenden Wechselwirkungen an Grenzflächen dargestellt. Dabei gilt es, den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Oberflächenenergie zu definieren und den Ursprung adhäsiver Wechselwirkung aufzuzeigen.

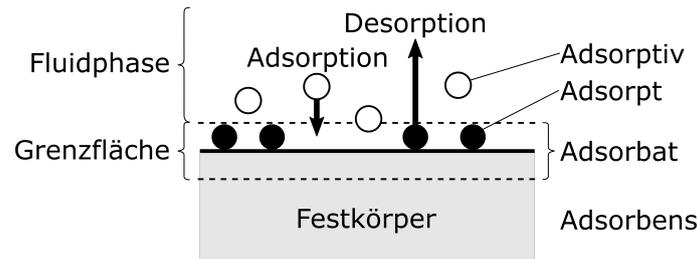
Anschließend wird die Methode der Inversen Gaschromatographie grundlegend erläutert und es werden Anwendungsbeispiele sowie Berechnungsansätze für die Ermittlung charakteristischer physiko-chemischer Parameter von Festkörperoberflächen gezeigt. Eine klare Unterscheidung muss vor allem in der Ausführung zweier Mess-Modi erfolgen, dem *Infinite Dilution*- und dem *Finite Concentration*-Modus, denen verschiedene Berechnungsmodelle zugrunde liegen.

Zuletzt werden theoretische Betrachtungen zu den verwendeten Silica-Systemen und der Oberflächenmodifizierung aufgeführt, mit deren Hilfe Grundlagen geschaffen werden für Interpretationsansätze und Zusammenhänge zwischen IGC-Ergebnissen und stofflichen Eigenschaften des Materials.

### 2.1 Wechselwirkungen an Phasengrenzflächen

Die Bestimmung des Grenzflächenverhaltens, vor allem des Benetzungsverhaltens von Flüssigkeiten sowie die Adsorption von Gasen an Feststoffoberflächen ist für die Evaluierung und Optimierung chemischer Prozesse an reaktiven Oberflächen von großer Bedeutung. Als Beispiel seien katalytische Reaktionen, Adhäsion an Feststoffoberflächen oder die Hydrophobisierung von Oberflächen genannt.

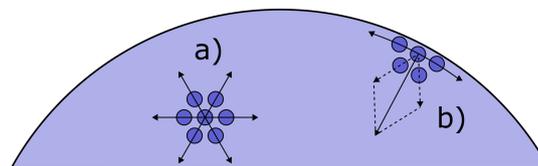
Als Oberfläche ist im Folgenden die Fläche einer Flüssigkeit oder eines Feststoffes definiert, die an ein undefiniertes Gas z. B. die Umgebungsluft grenzt. Der Begriff der Grenzfläche beschreibt die Kontaktfläche zwischen zwei koexistierenden Phasen. Eine weitere Nomenklatur verschiedener Adsorptionszustände wird in Abbildung 2.1 gezeigt.



**Abbildung 2.1:** Grundbegriffe der Adsorption eines Zwei-Phasen-Systems mit einer Feststoffphase.<sup>[12]</sup>

### 2.1.1 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung  $\sigma$  ist eine Erscheinung bei Flüssigkeiten, die infolge intermolekularer Kräfte für eine Minimierung der Oberfläche sorgt. Ursache dafür ist, dass Atome oder Moleküle an einer Grenzfläche weniger Wechselwirkungspartner haben, als im Volumen der betreffenden Phase. Sobald die Wechselwirkungen mit Teilchen derselben Phase attraktiver sind als Wechselwirkungen mit Teilchen der Fremdphase oder wenn die Fremdphase eine deutlich geringere Dichte aufweist, haben die Teilchen an der Grenzfläche eine höhere potentielle Energie. Da dies entropisch ungünstig ist, erfolgt die Minimierung der Grenzfläche. Die Entropie nimmt zu, indem die potentielle Energie von Teilchen an einer Grenzfläche in innere Energie umgewandelt wird, welche mit im Mittel ungerichteter Teilchenbewegung verbunden ist. Im Inneren gleichen sich die auftretenden Wechselwirkungskräfte aufgrund einer im zeitlichen Mittel isotropen Umgebung aus, was zu einer Aufhebung der auftretenden Kräfte führt. An der Oberfläche der Flüssigkeit erfolgt die Wechselwirkung nur in Richtung vorhandener Flüssigkeitsmoleküle, da adhäsive Wechselwirkungen zur Gasphase vernachlässigbar sind. Der resultierende Kraftvektor wirkt damit senkrecht auf die Flüssigkeitsoberfläche zum Inneren der Flüssigphase. (Abbildung 2.2)<sup>[13]</sup>



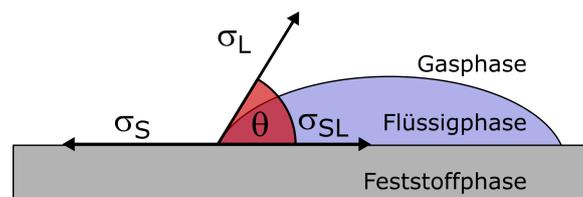
**Abbildung 2.2:** Vergleich der Wechselwirkungskräfte innerhalb einer Flüssigphase zwischen a) inneren Molekülen und b) Molekülen an der Oberfläche.<sup>[13]</sup>

Als Oberflächenenergie  $u$  wird die Energie bezeichnet, welche aufgewendet werden muss, um die Grenzfläche um den Flächenbetrag  $A$  zu vergrößern. Dieser Zustandsgröße ist

äquivalent zur Oberflächenspannung, mit dem Unterschied, dass diese über die vektorielle Größe Kraft und Oberflächenenergie über die skalare Größe Energie definiert wird. Resultat der Minimierung dieser Oberflächenenergie bei Flüssigkeiten ist die Ausbildung kugelförmiger Tropfen, da so die spezifische Oberfläche am geringsten ist.<sup>[14]</sup>

Eine Messung der Oberflächenspannung erfolgt durch verschiedene tensiometrische Messmethoden wie der Ringmethode nach LECOMTE DE NOÛY,<sup>[15]</sup> der Plättchenmethode nach WILHELMY<sup>[16]</sup> oder der Methode des hängenden Tropfens.<sup>[17]</sup>

Die Grenzflächenspannung eines Festkörpers lässt sich aufgrund der Unbeweglichkeit der Atome in der Feststoffphase nur indirekt messen. Dazu werden mehrere Testflüssigkeiten, deren Oberflächenspannung bekannt ist, auf die Feststoffoberfläche aufgebracht. Ein sich dabei ausbildender Kontaktwinkel  $\theta$  wird zwischen Feststoffoberfläche und an die Tropfenoberfläche geneigte Tangente bestimmt.<sup>[18]</sup> (Abbildung 2.3) Es sei angemerkt, dass diese Messungen nur im Grenzfall sehr kleiner Tropfen anwendbar sind, da die Gravitation bei größeren Massen einer Kugelbildung entgegenwirkt. Bei sehr hohen Kontaktwinkeln, zum Beispiel Wasser auf ultrahydrophoben Oberflächen, kommt es zur Ausbildung kugelförmiger Tropfen als Ergebnis schwacher adhäsiver und/oder starker kohäsiver Wechselwirkungen der Testflüssigkeit. Bei stärkeren adhäsiven Wechselwirkungen zwischen Testflüssigkeit und Feststoffoberfläche verringert sich der Kontaktwinkel und es tritt eine partielle Benetzung auf. Für den Grenzfall, dass der Kontaktwinkel null beträgt, spricht man von einer Spreitung.<sup>[19]</sup>



**Abbildung 2.3:** Ausbildung eines Kontaktwinkels und auftretende Grenzflächenspannungen  $\sigma$  zwischen flüssig und gasförmig (L), fest und gasförmig (S) sowie flüssig und fest (SL).<sup>[14]</sup>

Mit Hilfe des Kontaktwinkels wird entsprechend der YOUNG'schen Gleichung (Gleichung 2.1) die Grenzflächenspannung  $\sigma_{SL}$  zwischen Testflüssigkeit und Feststoff beschrieben.<sup>[20]</sup> Dabei handelt es sich bei  $\sigma_S$  um die Grenzflächenspannung zwischen Feststoff und Gasphase, bei  $\sigma_L$  um die Grenzflächenspannung zwischen Testflüssigkeit und Gasphase.

$$\sigma_{SL} = \sigma_S - \sigma_L \cdot \cos \theta \quad (2.1)$$

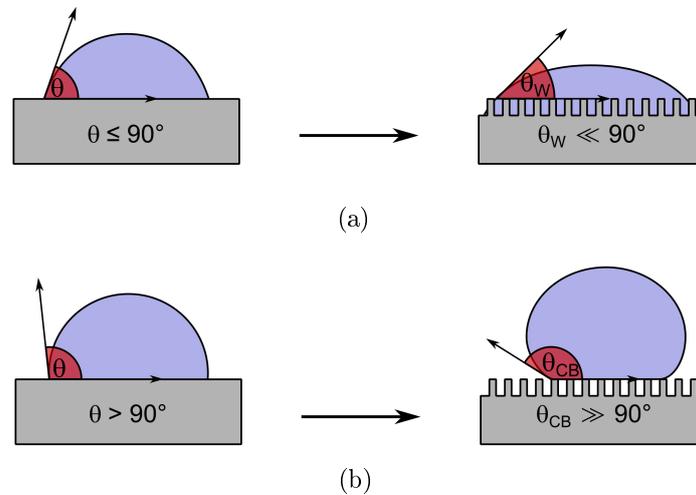
Die Anwendung dieser Gleichung wird im Kapitel der Kontaktwinkelmessung (Kapitel 3.3.10) genauer beschrieben. Voraussetzung für eine solche Messung ist, dass die Testflüssigkeiten eine höhere Oberflächenspannung besitzen, als die Feststoffoberfläche, da es sonst zu einem Kontaktwinkel von  $0^\circ$  kommt und eine vollständige Benetzung stattfindet.<sup>[21]</sup> Eine weitere Limitierung dieser Methode zur Bestimmung absoluter Werte für die Oberflächenenergie ist der Einfluss einer Oberflächentopographie auf das Messergebnis. Für repräsentative und vergleichbare Messwerte müssen Materialien mit einer ebenen, monolithischen Oberfläche ohne Oberflächenrauheit oder Porosität untersucht werden. Eine Krümmung der Oberfläche oder komplexe Textur an der Phasengrenzfläche verfälschen eine Kontaktwinkelmessung. Als Beispiel seien hier die Szenarien nach WENZEL<sup>[22]</sup> und CASSIE/BAXTER<sup>[23]</sup> benannt, welche die Änderungen des Kontaktwinkels  $\theta$  in Anwesenheit einer Oberflächenrauheit zeigen. WENZEL führte dafür einen Rauheitskoeffizienten  $r'$  ein, der das Auftreten eines scheinbaren Kontaktwinkels  $\theta_{W*}$  beim Eindringen der Flüssigkeit in die Oberflächenstruktur beschreibt. (Gleichung 2.2, Abbildung 2.4a)

$$\theta_{W*} = r' \cdot \cos\theta \quad (2.2)$$

Da insbesondere bei nicht-benetzbaren Oberflächen ein Füllen der Oberflächenstruktur ausgeschlossen werden kann und so nur Teile des Feststoffes mit der Flüssigphase in Kontakt kommen, erweiterten CASSIE und BAXTER das Szenario nach WENZEL um den Beitrag der Kontaktfläche zwischen Feststoff und Flüssigkeit  $f_1$  sowie der Kontaktfläche zwischen Flüssigkeit und Gasphase  $f_2$ . (Gleichung 2.3, Abbildung 2.4b)

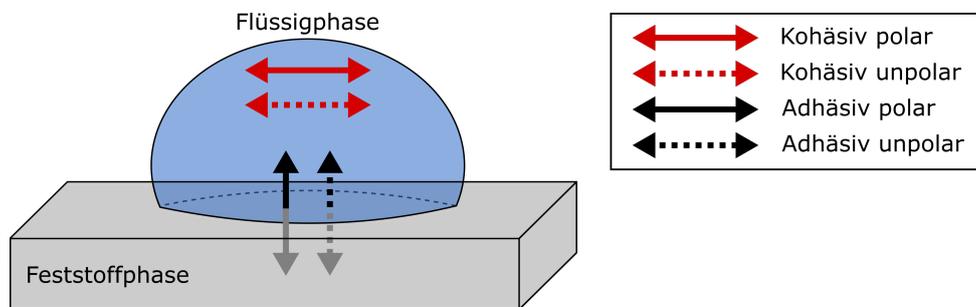
$$\theta_{CB*} = f_1 \cdot \cos\theta_{W*} - f_2 \quad (2.3)$$

Es ist sowohl im Fall benetzbarer ( $\theta \leq 90^\circ$ ) und nicht-benetzbarer Oberflächen ( $\theta > 90^\circ$ ) eine Verstärkung dieser Oberflächeneigenschaft durch die Anwesenheit einer Oberflächenrauheit zu beobachten. Ein Extremfall ist der Lotuseffekt, bei dem an hydrophoben Material durch die Oberflächenrauheit eine sogenannte Superhydrophobie mit Kontaktwinkeln bis zu  $160^\circ$  erzeugt wird.<sup>[24]</sup>



**Abbildung 2.4:** Zusammenhang zwischen Rauigkeit und Benetzbarkeit bei (a) benetzbaren Oberflächen nach WENZEL und (b) bei nicht-benetzbaren Oberflächen nach CAS-SIE/BAXTER.<sup>[24]</sup>

Der Ursprung der messbaren Grenzflächenspannungen kann auf adhäsive und kohäsive Kräfte zwischen Atomen oder Molekülen zurückgeführt werden. Dabei gilt es zusätzlich zwischen polaren und dispersiven Wechselwirkungen zu unterscheiden, wie in Abbildung 2.5 gezeigt wird.<sup>[25]</sup>



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung relevanter Wechselwirkungen bei der Ausbildung von Tropfen auf festen Oberflächen.<sup>[25]</sup>

Dies resultiert auch bei der Grenz- und Oberflächenspannung in einer Aufteilung zwischen einem polaren und dispersiven Anteil entsprechend Gleichung 2.4.<sup>[26]</sup>

$$\sigma = \sigma^D + \sigma^{SP} \quad (2.4)$$

Ein Beispiel für eine Flüssigkeit mit einer besonders hohen Oberflächenspannung von  $\sigma = 484 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  (bei 293 K) ist Quecksilber, welches typischerweise selbst auf oxidischen Materialien wie Glas hohe Kontaktwinkel aufweist. Dass der Grenzfall der einphasigen Flüssigkeit nur sehr schwer zu erreichen ist, zeigt sich hier besonders, da unter Normalbedingungen die hochenergetische Quecksilberoberfläche mit Molekülen aus der Umgebung (insbesondere Wasser) benetzt ist. Die eigentliche Oberflächenspannung kann nur im Hochvakuum gemessen werden.<sup>[13]</sup> Weiterhin zählt Wasser mit  $72,1 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  (bei 293 K) zu den Stoffen hoher Oberflächenspannung.<sup>[19]</sup> In Tabelle 2.1 sind weitere Beispiele für Oberflächenspannungen von Festkörpern angegeben.

**Tabelle 2.1:** Beispiele für Oberflächenspannungen von Festkörpern.<sup>[13]</sup>

Werkstoff	$\sigma^D / \text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$\sigma^{SP} / \text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$\sigma / \text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$
Metalle	-	-	1000-5000
Eisen	-	-	1400
Glas	-	-	300
Glimmer	27.3	39.8	67.1
Polyvinylchlorid	37.7	7.5	45.2
Polystyrol	41.4	0.6	42.0
Polypropylen	30.5	0.7	31.2
Paraffinwachs	25.5	0	25.5

### 2.1.2 Freie Oberflächenenergie

Die freie Energie der Oberfläche  $\gamma$ , welche spezifisch als *freie Arbeit* oder HELMHOLTZ-Energie bezeichnet wird, ist ein thermodynamisches Potential und stellt unter bestimmten Randbedingungen (wenn T, V, n konstant) die Freiwilligkeit einer Zustandsänderung dar. Dieses thermodynamische Potential ist von den in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Zustandsgrößen der Oberflächenenergie  $u$  und der Oberflächenspannung  $\sigma$  zu unterscheiden. SHUTTLEWORTH<sup>[27]</sup> beschreibt jedoch einen Zusammenhang zwischen der freien Oberflächenenergie und der Oberflächenspannung für zwei möglich Fälle: Berücksichtigt man bei der Oberflächenspannung eines Materials ausschließlich äußere Einflüsse und geht davon aus, dass im Material selbst weder Spannungen noch Verzerrungen vorliegen, die die Energie des Volumens beeinflussen, ist die freie Oberflächenenergie mit der Oberflächenspannung gleichzusetzen. Liegen jedoch strukturelle Spannungen in der Feststoffphase vor, ist dies als zusätzliche Arbeit zu berücksichtigen, die pro Fläche benötigt wird, um die feste Oberfläche elastisch so zu dehnen, dass sich der Abstand zwischen den Atomen an der Oberfläche ändert, aber nicht die Atomanzahl. Vorausgesetzt eine solche Deformation

ist reversibel und findet bei konstanter Temperatur statt, lässt sich der Zusammenhang für isotrope Substanzen entsprechend Gleichung 2.5 darstellen. Bei dem Term  $dA$  handelt es sich dabei um die Flächenänderung durch die Deformation.

$$\sigma = \gamma + A\left(\frac{d\gamma}{dA}\right) \quad (2.5)$$

Im Falle einer einphasigen Flüssigkeit können sich die Moleküle frei bewegen und auch bei einer Deformation neue Oberfläche bilden, ohne dass eine Spannung im Volumen entsteht. Damit ist die freie Oberflächenenergie keine Funktion der Oberfläche,  $d\gamma/dA$  ist null und die freie Oberflächenenergie ist gleich der Oberflächenspannung. In einem Feststoff jedoch sind die Atome nicht beweglich und behalten auch nach einer Deformation ihre Positionen bei. Damit ist die freie Oberflächenenergie von Feststoffen eine Funktion der Oberfläche ( $d\gamma/dA$  ungleich null) und weicht von der Oberflächenspannung ab. Ein Grenzfall wurde jedoch von GIBBS<sup>[28]</sup> beschrieben, bei dem die freie Oberflächenenergie und die Oberflächenspannung auch für Feststoffe gleich zu setzen sind, wenn die Adsorption auf der Oberflächen gegen null geht.

In vielen Literaturstellen zur thermodynamischen Betrachtung der Adhäsion bei Fest-Flüssig-Phasengrenzen wird auf eine Unterscheidung zwischen freier Oberflächenenergie und Oberflächenspannung verzichtet<sup>[29]</sup> und eine Diskussion mit Hilfe der freien Oberflächenenergie empfohlen.<sup>[30]</sup> Auch in den folgenden Abschnitten wird die adhäsive Wechselwirkung mit Hilfe der freien Oberflächenenergie  $\gamma$  diskutiert. Zum einen werden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausschließlich äußere Einflüsse durch die Sondenmoleküle auf die Oberflächenspannung des Feststoffes betrachtet. Zum anderen werden die folgenden Vorbetrachtungen unter dem Aspekt der Inversen Gaschromatographie durchgeführt. Die Oberflächeneigenschaften der Feststoffe werden dabei im Modus der *Unendlichen Verdünnung* (Kapitel 2.2.1) ermittelt und entsprechen damit dem GIBBS'schen Grenzfall eines vernachlässigbar geringen adsorbierten Volumens.

FOWKES zeigte eine Proportionalität zwischen der mikroskopischen Änderungen der Energie an der Phasengrenzfläche und der makroskopischen Zustandsgröße adhäsiver Bindungsstärke. Er untersuchte verschiedene energetische Komponenten für adhäsive Wechselwirkungen, die sich additiv zum Gesamtwert der Oberflächenenergie  $\gamma$  zusammensetzen.<sup>[31]</sup> (Gleichung 2.6)

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^i + \gamma^D + \gamma^h + \gamma^\pi + \gamma^{ad} + \gamma^e \quad (2.6)$$

Die ersten drei Komponenten ( $\gamma^p, \gamma^i, \gamma^D$ ) beziehen sich auf die attraktiven VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen. Dabei handelt es sich bei  $\gamma^p$  um die KEESOM-Wechselwirkungen, also um eine Wechselwirkung zwischen zwei permanenten Dipolen. Anziehende Wechselwirkungen zwischen permanenten Dipolen treten nur auf, wenn die Moleküle, zum Beispiel wie in Festkörpern, die korrekte Orientierung beibehalten. Bei einer freien Beweglichkeit der Dipole, zum Beispiel in Flüssigkeiten oder Gasen, nimmt die gemittelte Dipol-Dipol-Wechselwirkung einen Wert von 0 an. Die Komponente  $\gamma^i$  beinhaltet die Wechselwirkung zwischen einem polarisierbaren Molekül und einem Molekül mit permanentem Dipolmoment. Ein zweites Dipolmoment bildet sich auf Grund der Induzierung im unpolaren Molekül, welches dann mit dem permanenten Dipol des ersten Moleküls Wechselwirkungen eingeht. Man spricht von den DEBYE-Wechselwirkungen. Der dritte Beitrag der VAN-DER-WAALS-Kräfte wird als Dispersionswechselwirkung oder LONDON'sche Wechselwirkung  $\gamma^D$  bezeichnet und findet zwischen unpolaren Molekülen ohne permanentes Dipolmoment statt. Durch eine Fluktuation der Elektronendichteverteilung entstehen kurzlebige Dipolmomente. Diese polarisieren umliegende Moleküle und induzieren in diesen einen Dipol. Beide Dipole sind korreliert, das heißt bei einer erneuten Änderung des ersten Dipols wird das induzierte Dipolmoment der Richtung folgen. Durch diese Korrelation bleibt die anziehende Wechselwirkung zwischen den Molekülen bestehen. Dabei sei anzumerken, dass die Stärke dispersiver Wechselwirkung ( $\gamma^D$ ), Induktions- ( $\gamma^i$ ) und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ( $\gamma^p$ ) um Größenordnungen übersteigt.<sup>[32]</sup> Richtwerte für Bindungsenergien verschiedener Wechselwirkungsarten werden in Tabelle 2.2 dargestellt. Die Stärke der Dispersions-Wechselwirkung ist abhängig von der Polarisierbarkeit des ersten Moleküls für die Ausbildung des spontanen Dipols und von der Polarisierbarkeit des zweiten Moleküls für die Dipolinduzierung. Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  ist eine Proportionalitätskonstante für das Induzieren eines Dipolmomentes  $\mu^*$  durch Anlegen einer Feldstärke  $\vec{E}_i$  (Gleichung 2.7). Das heißt, je größer die Polarisierbarkeit ist, desto stärker ist das Dipolmoment bei gegebener Feldstärke. Dabei muss das induzierte Dipolmoment nicht zwingend parallel zur Feldrichtung liegen.<sup>[19]</sup> Als Faustregel lässt sich annehmen, dass mit steigender Molekülgröße auch die Polarisierbarkeit und damit die LONDON-Wechselwirkungen zunehmen.

$$\mu^* = \alpha \cdot \vec{E}_i \quad (2.7)$$

VAN OSS kombinierte die drei VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungsbeiträge zur LIFSCHITZ-VAN-DER-WAALS-Komponente  $\gamma^{LW}$ .<sup>[25]</sup> (Gleichung 2.8)

**Tabelle 2.2:** Typische Bindungsenergien verschiedener Wechselwirkungstypen und Bindungstypen.<sup>[33]</sup>

Wechselwirkungs-Typ	Bindungsenergie /kJ · mol <sup>-1</sup>
<i>Primärbindungen</i>	
Ionisch	600-1100
Kovalent	60-700
Metallisch	110-350
Donor-Akzeptor-Bindungen	
BRØNSTED-Säure-Base-Wechselwirkungen	Bis zu 1000
LEWIS-Säure-Base-Wechselwirkungen	Bis zu 80
<i>Sekundärbindungen</i>	
Wasserstoff-Brückenbindungen mit Fluor	Bis zu 40
Wasserstoff-Brückenbindungen ohne Fluor	10-25
VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen	
Dipol-Dipol-Wechselwirkungen	4-20
Dipole-induzierter Dipol	Weniger als 2
Dispersive (LONDON) Wechselwirkungen	0,08-40

$$\gamma^{LW} = \gamma^p + \gamma^i + \gamma^D \quad (2.8)$$

Weitere Wechselwirkungen, die zur freien Oberflächenenergie beitragen, ergeben sich aus Wasserstoffbrückenbindungen ( $\gamma^h$ ) bei Verbindungen mit starker Dielektrizitäts-Konstante, wie zum Beispiel Wasser, Glycol oder Formamid. Zudem können  $\pi$ -Bindungen oder Wechselwirkungen durch Ausbildung von  $\pi$ -Komplexen ( $\gamma^\pi$ ) auftreten. Diese Wechselwirkungen werden beispielsweise bei Verbindungen wie Benzol, p-Dioxan oder Hexamethyltetraamin beobachtet. Weiterhin sind Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen ( $\gamma^{ad}$ ) zwischen elektronenreichen und elektronenarmen Gruppen sowie elektrostatische Wechselwirkungen zwischen geladenen Teilchen ( $\gamma^e$ ) zu berücksichtigen. FOWKES<sup>[31]</sup> fasst die Säure-Base-Wechselwirkungen in einer spezifischen Wechselwirkungskomponente ( $\gamma^{SP}$ ) zusammen. (Gleichung 2.9)

$$\gamma^{SP} = \gamma^h + \gamma^\pi + \gamma^{ad} + \gamma^e \quad (2.9)$$

Damit lässt sich die gesamte freie Oberflächenenergie durch die Addition der LIFSCHITZ-

VAN-DER-WAALS-Komponente und der Säure-Base-Komponente entsprechend Gleichung 2.10 berechnen.

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{SP} \quad (2.10)$$

Bei Betrachtung der resultierenden Materialeigenschaften gibt der Gesamtwert der Oberflächenenergie keine ausreichenden Informationen, ohne die Anteile der einzelnen Komponenten zu betrachten. Während die dispersive Wechselwirkung zwischen allen Molekülen (polaren und unpolaren Verbindungen) auftritt,<sup>[19]</sup> benötigt man für positive Säure-Base-Wechselwirkungen eine Komplementarität der wechselwirkenden Gruppen. Demzufolge kann eine basische Gruppe nur mit sauren Gruppen wechselwirken und umgekehrt.<sup>[30]</sup> Im Vergleich haben die Wechselwirkungen der Säure-Base-Wechselwirkungen  $\gamma^{SP}$  jedoch einen größeren Einfluss auf Oberflächeneigenschaften (wie z. B. Adhäsion) als die LIFSCHITZ-VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen  $\gamma^{LW}$ .<sup>[32]</sup>

### 2.1.3 Säure-Base-Ansatz der Wechselwirkungen

Im Jahre 1923 erweiterte G. N. LEWIS die Säure-Base-Definition von BRØNSTED und machte sie unabhängig von einer reinen Betrachtung der protischen Wasserstoffe, so dass auch eine Säure-Base-Einordnung aprotischer Substanzen erfolgen kann. Neben dem Wasserstoff von Protonentransferreaktionen  $H^+$  werden weitere Elektronen-Akzeptoren als Säuren beschrieben.<sup>[34]</sup> Dabei lassen sich Materialien in drei wesentliche Säure-Base-Typen einteilen:<sup>[33][35][36]</sup>

- Säuren, die als Elektronen-Akzeptor (oder Protonen-Donor) agieren, wie zum Beispiel halogenierte Moleküle ( $CHCl_3$ ,  $PVC$ ), Metalloxidoberflächen ( $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ) oder andere Elektronen-anziehende Verbindungen ( $BF_3$ ,  $AlH_3$ ,  $SO_3$ ,  $Fe^{2+}$ ).
- Basen, die als Elektronen-Donor (oder Protonen-Akzeptor) agieren, wie zum Beispiel elektronenreiche organische funktionelle Gruppen (Ester, Ketone, Ether, Aromaten) aber auch Oberflächen von Carbonaten oder amorphen Oxiden ( $CaCO_3$ , amorphes  $Al_2O_3$ , amorphes Eisen-Hydroxid) und andere elektronenreiche Verbindungen ( $F^-$ ,  $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $NH_3$ ,  $CN^-$ ).
- Amphotere, die sowohl als Elektronen-Akzeptor (Protonen-Donor) und als Elektronen-Donor (Protonen-Akzeptor) agieren können, wie zum Beispiel Amide, Amine, Alkohole aber auch Metalloxid/-Hydroxid-Oberflächen mit dem Element Aluminium ( $\alpha - Al_2O_3$ ,  $AlOOH$ ,  $Al(OH)_3$ ).

Der FOWKES'sche Ansatz zur Aufteilung der freien Oberflächenenergie in die zwei Komponenten  $\gamma^{LW}$  und  $\gamma^{SP}$  (Gleichung 2.10) wurde von GOOD und VAN OSS zur Konstruktion eines Säure-Base-Modells für Adhäsionswechselwirkungen aufgenommen.<sup>[37]</sup> Analog zu diesem Modell wurde die Gesetzmäßigkeit auf die freie Enthalpie der Adhäsion  $\Delta G_{ij}^a$  zwischen zwei Phasen  $i$  und  $j$  übertragen. (Gleichung 2.11)

$$\Delta G_{ij}^a = \Delta G_{ij}^{a,LW} + \Delta G_{ij}^{a,AB} \quad (2.11)$$

Die LIFSCHITZ-VAN-DER-WAALS-Komponente  $\Delta G_{ij}^{LW}$  ließ sich durch die geometrische BERTHELOT-Regel<sup>[38]</sup> zu Gleichung 2.12 auflösen.

$$\Delta G_{ij}^{a,LW} = -2 \cdot \sqrt{\gamma_i^{LW} \cdot \gamma_j^{LW}} \quad (2.12)$$

Durch die Nichtlinearität der spezifischen Säure-Base-Wechselwirkungen ist dieses Vorgehen für  $\Delta G_{ij}^{a,SP}$  und  $\gamma^{SP}$  nicht auf diese Art und Weise möglich. Daher postulierten GOOD und VAN OSS die Auflösung von  $\gamma^{SP}$  in einen (LEWIS)-Säure-Term für den Anteil der Elektronenpaarakzeptorfähigkeit und (LEWIS)-Base-Term für den Anteil der Elektronenpaardonorfähigkeit. Dafür wurden zwei neue Parameter eingeführt:<sup>[30]</sup>

$$\begin{aligned} \gamma^+ &\equiv \text{LEWIS-Säure-Komponente der Wechselwirkungen} \\ \gamma^- &\equiv \text{LEWIS-Base-Komponente der Wechselwirkungen} \end{aligned}$$

Sind beide Parameter für eine chemische Verbindung vernachlässigbar klein, kann diese als *unpolar* bezeichnet werden. Liegt bei einer chemischen Verbindung für einen dieser Parameter ein Wert vor, während der andere Parameter vernachlässigbar klein bleibt, ist die Substanz als *monopolar* basisch oder *monopolar* sauer zu bezeichnen. Sind beide Parameter zu berücksichtigen, handelt es sich um eine *bipolare* Substanz.<sup>[39]</sup> Entsprechend dieser Einordnung sind Alkane als Beispiele für unpolare Moleküle zu betrachten, Chloroform und Dichlormethan hingegen als monopolar sauer. Ether, Ethylacetat und Butanon sind aufgrund der freien Elektronenpaare als monopolar basisch anzunehmen. Gleiches gilt für Tetrahydrofuran, Benzol und Toluol durch das  $\pi$ -Elektronensystem. In Tabelle 3.2 sind alle bekannten Parameter der Sondenmoleküle aufgeführt.

Die Verbindung zwischen  $\Delta G_{ij}^{a,SP}$  und den LEWIS-Parametern für Säure-Base-Wechselwirkungen  $\gamma^+$  und  $\gamma^-$  kann durch die Gleichung 2.13 dargestellt werden.<sup>[30]</sup>

$$\Delta G_{ij}^{a,AB} = -2 \cdot \sqrt{\gamma_i^+ \cdot \gamma_j^-} - 2 \cdot \sqrt{\gamma_i^- \cdot \gamma_j^+} \quad (2.13)$$

Handelt es sich bei den Komponenten  $i$  und  $j$  konkret um einen Feststoff  $S$ , der durch eine Flüssigkeit  $L$  mit einer bekannten Adsorptionsfläche  $a$  auf der Oberfläche benetzt wird, kann das Modell zur Berechnung der polaren freien Adsorptionsenthalpie entsprechend Gleichung 2.14 formuliert werden.

$$-\Delta G^{SP} = 2 \cdot N_A \cdot a (\sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+}) \quad (2.14)$$

Eine Ermittlung der LEWIS-Parameter  $\gamma_S^+$  und  $\gamma_S^-$  des Feststoffs erfolgt durch Adhäsionsversuche mit mehreren Testflüssigkeiten mit bekannten Werten für  $\gamma_L^+$  und  $\gamma_L^-$ . Abschließend lässt sich der polare Anteil der freien Oberflächenenergie eines Feststoffes  $S$  entsprechend Gleichung 2.15 berechnen.<sup>[40][41]</sup>

$$\gamma_S^{SP} = 2 \cdot \sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_S^-} \quad (2.15)$$

Für apolare Feststoffe und den Spezialfall monopolarer Substanzen nimmt  $\gamma_S^{SP}$  einen Wert von null an. Dieser Fall kann aber bei den in dieser Arbeit verwendeten Silica-Materialien aufgrund polarer funktioneller Gruppen von vornherein ausgeschlossen werden.

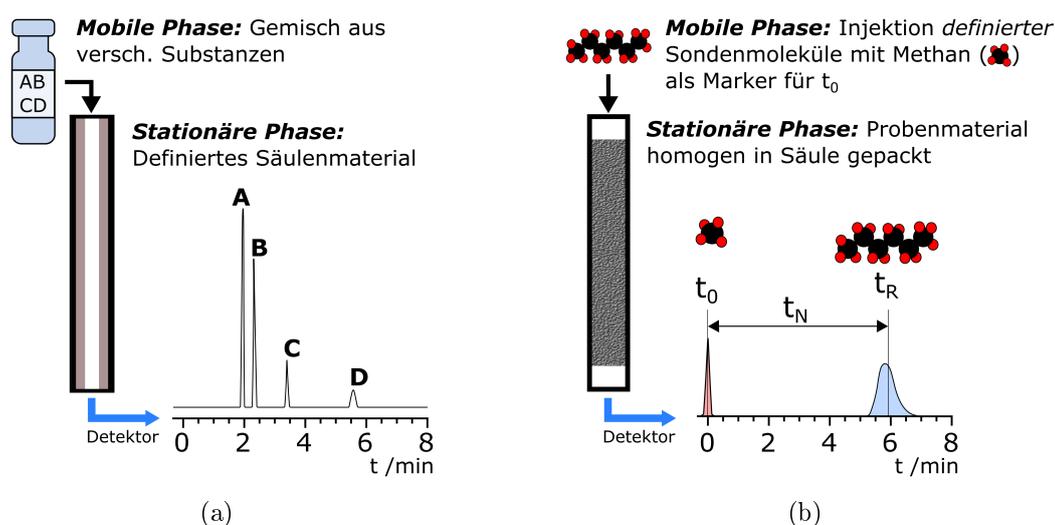
Von einer Erweiterung dieses Konzepts auf vier Säure-Base-Parameter entsprechend des Hard-Soft-Acids-Bases-Konzepts (HSAB) nach PEARSON<sup>[42][43]</sup> wird aufgrund der damit entstehenden hohen Komplexität, entgegen der guten Repräsentierbarkeit der tatsächlichen Oberflächeneigenschaften durch das binäre System, abgesehen.<sup>[30]</sup>

## 2.2 Inverse Gaschromatographie

Die Inverse Gaschromatographie (IGC) wurde 1941 von MARTIN und SYNGE<sup>[44][45]</sup> erstmals zur Bestimmung von den Einfach-Aminosäuren Valin, Leucin-Isomeren und Phenylalanin durch die Wechselwirkungen mit Chloroform und Wasser im stark verdünnten Bereich beschrieben. 1969 entwickelten KISELEV et al.<sup>[46]</sup> sowie CONDER und YOUNG<sup>[47]</sup> die Methode zur Bestimmung physiko-chemischer Eigenschaften weiter. GLUECKAUF<sup>[48]</sup> sowie JAMES und PHILLIPS,<sup>[49]</sup> später dann auch CREMER,<sup>[50]</sup> nutzten Chromatogramme zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen. Den eigentlichen Namen "Inverse Gaschromatographie" prägte erstmals KISELEV<sup>[51][46]</sup> in den 1960er Jahren als Professor an der Universität Moskau. Er beschrieb das Potential der IGC zur Bestimmung einer Vielzahl an Oberflächeneigenschaften, wie zum Beispiel Adsorptionsenthalpien, Dampfdrücken, Diffu-

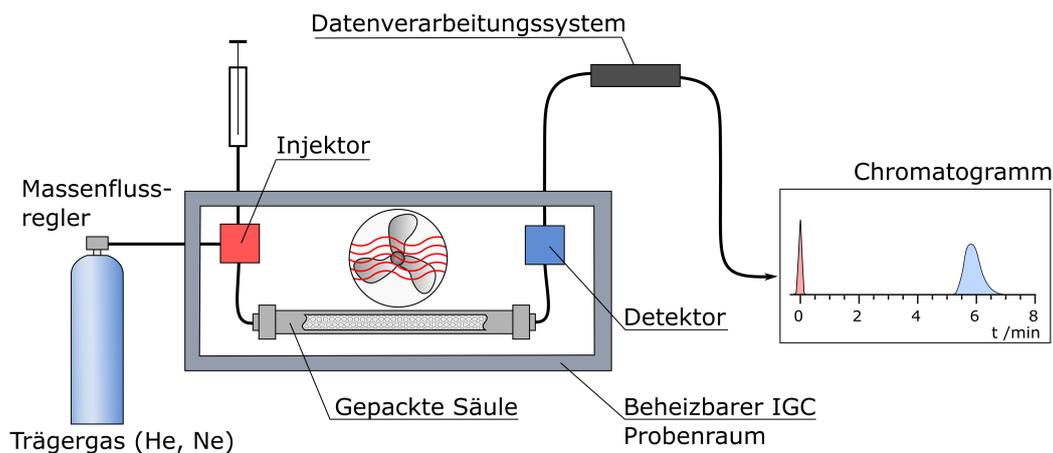
sionskoeffizienten, Adsorptionsisothermen und Oberflächenenergien. In den 1970er Jahren war die IGC bereits als zuverlässige, einfache und schnelle Methode zur Bestimmung von physiko-chemischen Eigenschaften anerkannt und wurde stetig erweitert.<sup>[11]</sup> So entwickelte GUTMANN<sup>[52]</sup> mit Hilfe von LEWIS-Donor- und LEWIS-Akzeptor-Parametern zudem eine Möglichkeit das Säure-Base-Verhalten der Oberfläche zu charakterisieren. DORRIS und GRAY<sup>[53]</sup> zeigten die Berechnung dispersiver Wechselwirkungen durch die Verwendung unpolarer Alkane als Sondenmoleküle. Zunächst nur zur Untersuchung von Polymeren, fand die IGC später auch Verwendung in der Untersuchung von anorganischem Material, wie zum Beispiel Silica-Materialien oder Glasfasern. Aktuell ist sie eine etablierte Methode zur Oberflächencharakterisierung poröser Materialien, bei denen andere Methoden, wie zum Beispiel die Kontaktwinkelmessung, an ihre Grenzen stoßen.<sup>[11]</sup> Möglich ist dies, da die IGC als Methode Wechselwirkungen zwischen Feststoffen und Flüssigkeiten untersuchen kann, ohne dass die Feststoffe mit Flüssigphase benetzt werden müssen.<sup>[9]</sup>

Der IGC liegt das Prinzip einer klassischen, analytischen Gaschromatographie zugrunde. (Abbildung 2.6) Es handelt sich um eine dynamische Gassorptionstechnik, die adsorptive Interaktionen zwischen Sondenmolekülen in der mobilen Phase und dem Säulenmaterial als stationäre Phase detektiert. Anders als bei statischen Methoden, wie zum Beispiel der Stickstofftieftemperatursorption, bei der die Gleichgewichtseinstellung der Adsorption und Desorption isochor stattfindet, werden dynamische Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichte der Sondenmoleküle durch einen permanenten Volumenstrom des Trägergases beeinflusst. Die Bezeichnung *Invers* geht aus dem Unterschied hervor, dass der



**Abbildung 2.6:** Schematischer Vergleich klassischer, analytischer Gaschromatographie (a) und Inverser Gaschromatographie (b).<sup>[54]</sup>

apparative Aufbau nicht zur Trennung von Stoffgemischen durch unterschiedliche Wechselwirkung zum ausgewählten Säulenmaterial genutzt wird, sondern ausgewählte Sondenmoleküle werden separat injiziert, um physiko-chemische Eigenschaften, wie zum Beispiel Oberflächenenergie, Säure-Base-Stärken an Oberflächen, Diffusionskinetik poröser Strukturen, Löslichkeitsparameter, spezifische Oberflächen, Oberflächenrauheit, Oberflächenheterogenitäten und Phasenübergänge des Säulenmaterials, zu bestimmen.<sup>[55][11]</sup>



**Abbildung 2.7:** Experimenteller Aufbau der Inversen Gaschromatographie.

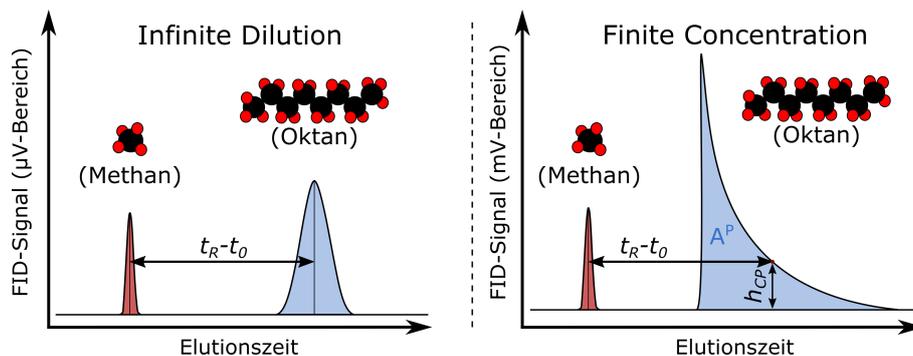
Wie in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt, werden die Sondenmoleküle in der Gasphase manuell oder automatisch in geringen Konzentrationen injiziert und gelangen durch den Trägergasstrom über eine Injektionsschleife in die Säule. Als Trägergas wird ein inerte Gas an Stickstoff oder Helium mit konstanter Flussrate verwendet. Nach dem Injizieren stellt sich das Gleichgewicht zwischen Adsorptions- und Desorptionsvorgängen auf der Oberfläche des zu untersuchenden Säulenmaterials ein. Durch die Art und Stärke der Wechselwirkungen wird dieses Gleichgewicht und damit auch die Retentionszeit der mobilen Phase beeinflusst. Mit Hilfe des konstanten Trägergasstroms werden die Sondenmoleküle durch die stationäre Phase bewegt und nach der Elution vom Detektor erfasst. Typischerweise werden Flammenionisationsdetektoren (FID) oder Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD) für das Erfassen der Sondenmoleküle genutzt. Durch die Aufnahme des Detektorsignals wird das Chromatogramm erstellt und ausgewertet. Zur exakten Bestimmung der Retentionszeit wird eine Totzeitkorrektur mit Methan vorgenommen, welches aufgrund seiner geringen molaren Masse und Polarisierbarkeit sowie dem Fehlen polarer Gruppen fast keine Wechselwirkungen mit der stationären Phase zeigt.<sup>[11]</sup>

Das Anwendungsgebiet der Inversen Gaschromatographie ist die zerstörungsfreie Charakterisierung von Feststoffoberflächen technischer Produkte unter Anwendungsbedingungen. Von Vorteil ist dabei eine starke Variabilität der Messbedingungen. Die IGC-Untersuchungen sind im Hinblick auf Temperatur, Feststoffmorphologie und Wahl der Sondenmoleküle für viele individuelle Fragestellungen adaptierbar. Das Alleinstellungsmerkmal dieser Methode liegt in der universellen Analyse der physiko-chemischen Eigenschaften eines Feststoffes unabhängig der Morphologie oder Textur. Messungen können mit Pulver, Granulat, Fasern oder auch an porösen Materialien durchgeführt werden. Weiterhin lassen sich, durch eine gezielte Auswahl der Sondenmoleküle, Rückschlüsse auf spezielle Wechselwirkungen treffen oder das Vorhandensein bestimmter Oberflächenspezies ableiten.<sup>[56][57]</sup>

Anwendung fand die IGC zunächst nur zur Oberflächencharakterisierung, wie zum Beispiel Strukturuntersuchungen,<sup>[58]</sup> Sorptionseigenschaften,<sup>[59]</sup> Bestimmung der Kristallinität<sup>[60]</sup> oder Bestimmung der Glasübergangstemperatur<sup>[61]</sup> von Polymeren, Copolymeren und deren Mischungen. Später gewann die IGC auch Interesse für die Untersuchung von Glasfasern,<sup>[62]</sup> oberflächenmodifizierter<sup>[63][57]</sup> oder mesoporöser Silica<sup>[64]</sup> aber auch für Materialien des alltäglichen Gebrauchs, wie Backwaren<sup>[65]</sup> oder Medikamente, wie zum Beispiel Ibuprofen,<sup>[66]</sup> Indoethacin<sup>[67]</sup> oder Paracetamol.<sup>[68]</sup> LUNER<sup>[69]</sup> untersuchte Effekte des mechanischen Mahlens auf die Oberflächeneigenschaften von Saccharose als Trägermaterial für Medikamente. Eine Vielzahl von physiko-chemischen Eigenschaften wie dispersive und polare Wechselwirkungen,<sup>[70]</sup> Löslichkeitsparameter,<sup>[71]</sup> Oberflächenaktivität<sup>[70]</sup> sowie Säure-Base-Eigenschaften wurden durch VOELKEL et al.<sup>[72]</sup> bestimmt. IGC eignet sich auch für Untersuchungen an Mineralien hoher Oberflächenenergie, die sich aufgrund hoher Hygroskopizität nur schwer untersuchen lassen.<sup>[73]</sup> BENDADA<sup>[74]</sup> führte inverse gaschromatographische Studien an algerischen Gesteinsschichten und der Verwendung von Tensiden durch, um das Benetzungs-Verhalten bei Kontakt mit Rohöl für Ölbohrungen zu untersuchen. Es konnte anhand poröser Silica-Materialien gezeigt werden, dass die BET-Oberfläche keinen direkten Einfluss auf die mit der IGC gemessenen Oberflächeneigenschaften besitzt.<sup>[75]</sup> Für Katalysatoren technischer Anwendung, wie zum Beispiel Zeolithe wurden freie Oberflächenenergien sowie Adsorptionsenthalpien bestimmt.<sup>[76]</sup> An Aktivkohlen und graphitischen Materialien wurden neben den Oberflächeneigenschaften<sup>[77]</sup> auch Adsorptions-Isothermen, BET-Oberflächen und energetische Verteilung der aktiven Zentren bestimmt.<sup>[78]</sup> Auch an sehr kleinen partikulären Materialien, wie Kohlenstoff-Nano-Röhrchen, konnten Oberflächeneigenschaften bestimmt werden.<sup>[79]</sup> Weitere technische Anwendungsmöglichkeiten lassen sich zum Beispiel bei der Untersu-

chung von Tensiden als Flotations-Mittel,<sup>[80]</sup> der Haltbarkeit von Komposit-Materialien als Schleifmittel,<sup>[81]</sup> dem Dispersionsverhalten von  $TiO_2$ -Pigmenten<sup>[82]</sup> und in der Konstruktion von Luft- und Raumfahrtmaterialien für thermische Isolation<sup>[83]</sup> finden.

Entsprechend der injizierten Menge an Probenmolekülen kann die IGC in den zwei Modi *Infinite Dilution* (dt. *Unendliche Verdünnung*, im Folgenden als IGC-ID bezeichnet, Kapitel 2.2.1) und *Finite Concentration* (dt. *Endliche Konzentration*, im Folgenden als IGC-FC bezeichnet, Kapitel 2.2.2) betrieben werden. Da die Konzentration der injizierten Sondenmoleküle in den Grenzbereichen *ID* und *FC* einen großen Einfluss auf den Verlauf der chromatographischen Signale hat (Abbildung 2.8), sind sowohl physikalisch-chemische Annahmen, Berechnungsmethoden als auch die Ergebnisse getrennt voneinander zu betrachten.



**Abbildung 2.8:** Vergleich der Chromatogramme aus IGC-ID und IGC-FC am Beispiel von Oktan.

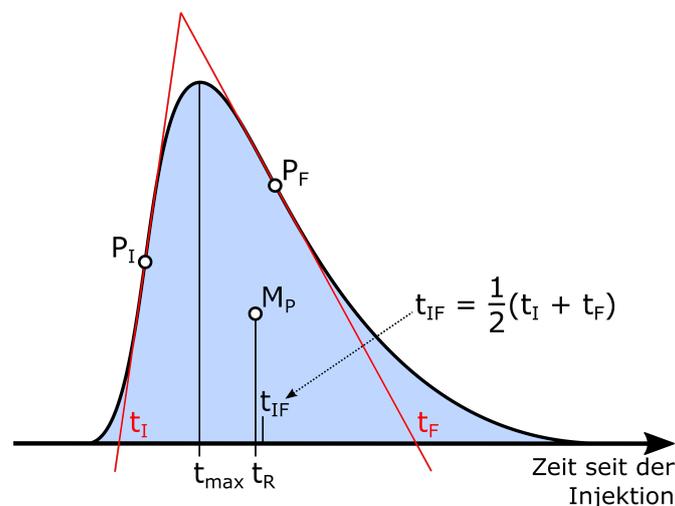
### 2.2.1 Untersuchungen im Modus der “Infinite Dilution“

Der Modus der *ID* beschreibt ein chromatographisches Experiment mit einer Oberflächenadsorption für sehr niedrige Konzentrationen. Dafür findet vor der Injektion eine extreme Verdünnung bis in einen piccomolaren Bereich statt, was nur durch die Verwendung hochsensitiver IGC-Detektoren ein auswertbares Signal ergibt. Dieser Konzentrationsbereich der Adsorption befindet sich im HENRY-Gebiet. In diesem Spezialfall der Adsorption liegen keine oder vernachlässigbar wenige adsorbierte Moleküle auf der Oberfläche vor und Wechselwirkungen finden nur zwischen Sondenmolekülen und hochenergetischen aktiven Zentren der Feststoffoberfläche statt. Das Adsorptiv-Adsorbat-System folgt einem linearen Zusammenhang zwischen adsorbierter Spezies  $q$  und Gasphasenkonzentration  $c$  entsprechend Gleichung 2.16.<sup>[84]</sup>

$$\frac{d^2q}{dc^2} = 0 \quad (2.16)$$

Niedrig-energetische Zentren werden durch die überwiegende Besetzung höher-energetischer Zentren bei der Betrachtung der Adsorption vernachlässigt. Es ist anzunehmen, dass keine Adsorptionsplätze durch bereits adsorbierte Moleküle belegt sind und jedes Molekül das maximale Maß an Wechselwirkungen zur Feststoffoberfläche der stationären Phase erfährt. Da der Relativdruck der Sondenmoleküle durch die geringe Konzentration einen Wert nahe 0 annimmt, können auch intermolekulare Wechselwirkungen der mobilen Phase vernachlässigt werden. Die Retentionszeit wird nur durch die reine Wechselwirkung zwischen Sondenmolekül und Säulenmaterial beeinflusst.<sup>[85]</sup> Aus diesem Grund können die Nettoretentionszeiten nach notwendigen Korrekturen für eine Berechnung thermodynamischer Stoffparameter, wie zum Beispiel Acidität und Oberflächenenergie, herangezogen werden.<sup>[55]</sup> Aufgrund hoher Sensitivität eignen sich IGC-Messungen auch zur Identifikation von Unterschieden der Oberflächeneigenschaften in sonst nicht nachweisbaren Bereichen, wie zum Beispiel bei der Untersuchung der Benetzbarkeit extrem hydrophiler Materialien.<sup>[73]</sup>

Im Idealfall, wie in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt wird, treten bei diesem Messmodus symmetrische, gaußförmige Signale im Chromatogramm auf. Durch starke Wechselwirkungen, hervorgerufen z. B. durch polare funktionelle Gruppen bei den Sondenmolekülen oder durch sehr lange Retentionszeiten, können auch im Modus der IGC-ID Asymmetrien beim Profil des Messsignalverlaufes (Peak) auftreten.

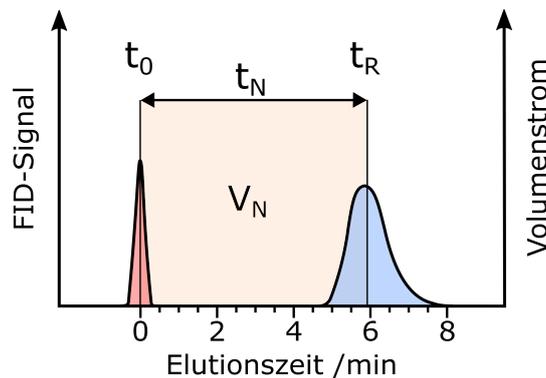


**Abbildung 2.9:** Bestimmung der Retentionszeit  $t_R$  am Beispiel eines asymmetrischen Peak-Profils.<sup>[86]</sup>

Da im asymmetrischen Fall die Elutions-Zeit des Peak-Maximums  $t_{max}$  stark von der gesuchten Retentionszeit  $t_R$  abweicht, wird zur Bestimmung von  $t_R$  das Verfahren nach HICKS angewendet. Dabei handelt es sich um eine Annäherung an den Flächenschwerpunkt des Peaks  $M_P$ , da der Abszissenwert von  $M_P$  der Retentionszeit  $t_R$  gleich kommt. Entsprechend Abbildung 2.9 werden an den Wendepunkten  $P_I$  und  $P_F$  des Diagramms, also an den Orten des maximalen Anstiegs, die Tangenten konstruiert. Schnittpunkte mit der Abszisse bei  $t_I$  (initial) und  $t_F$  (final) werden genutzt, um entsprechend Gleichung 2.17 die Retentionszeit  $t_R$  anzunähern.<sup>[86]</sup>

$$t_R \approx \frac{1}{2} \cdot (t_I + t_F) \quad (2.17)$$

Abbildung 2.10 zeigt, wie mit Hilfe von Gleichung 2.18 die Nettoretentionszeit  $t_N$  unter Berücksichtigung des Startmarkers Methan aus dem IGC-ID Chromatogramm bestimmt werden kann.



**Abbildung 2.10:** Bestimmung des Nettoretentionsvolumens  $V_N$  aus einem IGC-ID Chromatogramm.

$$t_N = t_R - t_0 \quad (2.18)$$

Durch die Druckdifferenz zwischen Säuleneingang und Säulenausgang entsteht über die Säulenzlänge ein Gradient des Volumenstroms. Um dennoch aus dem gemessenen Volumenstrom  $\dot{V}$  das Nettoretentionsvolumen bestimmen zu können, wird unter Berücksichtigung der Versuchstemperatur  $T$ , der Masse des Säulenmaterials  $m$  und des JAMES-MARTIN-Korrekturfaktors  $j$  ein korrigierter Volumenstrom  $\dot{V}_{korrr}$  ermittelt. (Gleichung 2.19)<sup>[11]</sup>

$$\dot{V}_{korr} = \dot{V} \cdot j \cdot \left( \frac{T}{273.15 \text{ K}} \right) \quad (2.19)$$

Der JAMES-MARTIN-Faktor  $j$  korrigiert dabei die Komprimierbarkeit des Trägergases unter dem Effekt des Druckverlustes während der Messung  $\Delta p$  im Verhältnis zum Umgebungsdruck  $p_{atm}$  und wird entsprechend Gleichung 2.20 berechnet.<sup>[87]</sup>

$$j = \frac{3}{2} \left[ \frac{\left(1 + \frac{\Delta p}{p_{atm}}\right)^2 - 1}{\left(1 + \frac{\Delta p}{p_{atm}}\right)^3 - 1} \right] \quad (2.20)$$

Damit ergibt sich Gleichung 2.21 zur Berechnung des Nettoretentionsvolumens  $V_N$  aus der Nettoretentionszeit  $t_N$ . Dieses Volumen beschreibt die Menge an Trägergas, welches während des Experiments theoretisch dazu nötig ist, um die Adhäsionsarbeit  $W_A$  eines Sondenmoleküls zu überwinden, es über die gesamte Länge der Säule zu desorbieren und schließlich zu eluieren.<sup>[11]</sup>

$$V_N = \dot{V}_{korr} \cdot t_N \quad (2.21)$$

### 2.2.1.1 Freie Adsorptionseenthalpie

Mit Hilfe grundlegender thermodynamischer Betrachtungen lässt sich aus dem Nettoretentionsvolumen  $V_N$  der IGC-ID die Änderung der GIBBS-Energie als normierte freie Adsorptionseenthalpie  $\Delta G_{ads}^0$  (oder Desorptionseenthalpie  $\Delta G_{des}^0$ ) entsprechend der Gleichung 2.22 berechnen.

$$\Delta G_{des}^0 = -\Delta G_{ads}^0 = R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{V_N \cdot p_0}{A_{spez} \cdot m \cdot \pi_0} \right) \quad (2.22)$$

Die freie Adsorptionseenthalpie stellt dabei den auf ein Mol des verwendeten Sondenmoleküls normierten Adsorptionszustand dar und wird definiert durch den zweidimensionalen Spreitdruck  $\pi_0$  des Adsorbats in Bezug auf einen Referenz-Gasphasenzustand, welcher durch den Partialdruck  $p_0$  gegeben ist.  $A_{spez}$  ist die spezifische Oberfläche der Feststoffphase und  $m$  die Masse der eingewogenen Menge in der gepackten Säule.<sup>[88]</sup> Da bei gleichbleibender stationärer Phase  $p_0$ ,  $A_{spez}$ ,  $m$  und  $\pi_0$  als konstant angenommen werden können, wird die freie Adsorptionseenthalpie  $\Delta G_{ads}^0$  vereinfacht durch Gleichung 2.23 aus dem Nettoretentionsvolumen  $V_N$  berechnet.

$$\Delta G_{ads}^0 = -R \cdot T \cdot \ln(V_N) + C \quad (2.23)$$

Die Abweichung des Ergebnisses zu Gleichung 2.22 wird durch die Konstante  $C$  kompensiert.<sup>[11]</sup> Sofern sich während der Messung die Umgebungsbedingungen im IGC-Experiment zur Bestimmung der freien Adsorptionsenthalpie nicht ändern, ist die konkrete Bestimmung des  $C$ -Wertes verzichtbar. Für die nachfolgende Berechnung der Oberflächenenergie (Kapitel 2.2.1.3) wird die Konstante  $C$  durch Ableiten der Messwerte eliminiert. Im Fall spezifischer Wechselwirkungsparameter (Kapitel 2.2.1.7) führt die Konstante  $C$  zu einem gleichem Versatz aller Datenpunkte und kann daher bei der nachfolgenden Subtraktion ebenfalls unberücksichtigt bleiben.

### 2.2.1.2 Bestimmung thermodynamischer Parameter

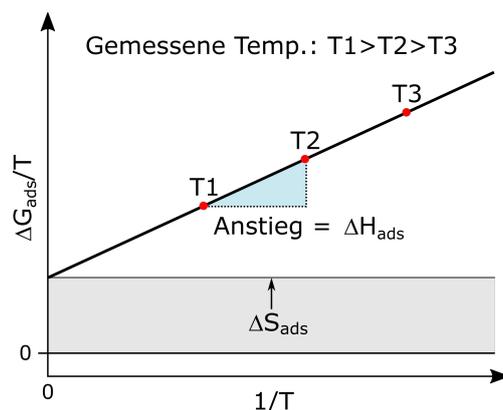
Eine Durchführung des IGC-Experiments bei einer festgelegten Temperatur hat zur Folge, dass die ermittelten Werte, wie zum Beispiel die freie Adsorptionsenthalpie, streng genommen nur für diese konkrete Messtemperatur gültig sind. Durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen können jedoch auch temperaturunabhängige Parameter, wie die Adsorptionsenthalpie  $\Delta H$  und die Entropie der Adsorption  $\Delta S$  bestimmt werden. GREENE und PUST<sup>[89]</sup> untersuchten die Adsorptionsenthalpien niedrig siedender Kohlenwasserstoffe auf Holzkohle, Aluminiumoxid und Silicagel mit Hilfe der Gaschromatographie und fanden Werte, die sehr gut mit kalorimetrischen Messungen übereinstimmten. Weiterhin wurde mit dieser Methode die Adsorption von Paraffinen für katalytische Spaltung auf Katalysatoren wie dem Faujasit-Typ Zeolith untersucht.<sup>[90]</sup>

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \cdot \Delta S_{ads} \quad (2.24)$$

Ausgehend von der Gleichung 2.24 für die freie Adsorptionsenthalpie lässt sich nach Umstellen ein linearer Zusammenhang zwischen der  $\Delta G_{ads}$  und der reziproken Temperatur  $1/T$  entsprechend Gleichung 2.25 erkennen.<sup>[55]</sup>

$$\frac{\Delta G_{ads}}{T} = \frac{\Delta H_{ads}}{T} - \Delta S_{ads} \quad (2.25)$$

Der Wert von  $\Delta S_{ads}$  lässt sich aus der Auftragung entsprechend Abbildung 2.11 als Schnittpunkt mit der Ordinate ablesen, während der Anstieg der Geraden der temperaturunabhängigen Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{ads}$  entspricht.



**Abbildung 2.11:** Beispielhafte Bestimmung der Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{ads}$  und -entropie  $\Delta S_{ads}$  durch eine Messung bei verschiedenen Temperaturen.<sup>[55]</sup>

Durch die Bestimmung von  $\Delta H_{ads}$  und  $\Delta S_{ads}$  verschiedener Sondenmoleküle lässt sich zudem untersuchen, ob für diese von einem gleichen Adsorptionsmechanismus ausgegangen werden kann. Ist dies der Fall, kann von einem linearen Zusammenhang zwischen der Adsorptionsenthalpie und -entropie ausgegangen werden.<sup>[91]</sup> (Gleichung 2.26)

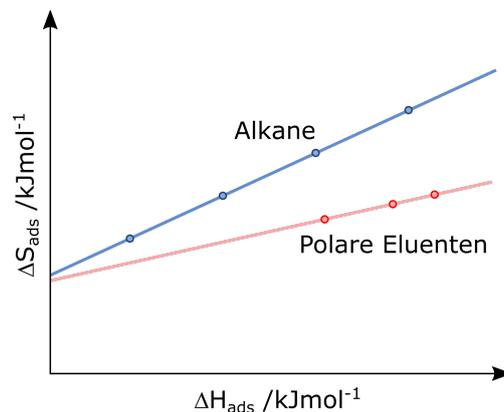
$$\Delta H_i = \alpha + \beta \cdot \Delta S_i \quad (2.26)$$

Handelt es sich bei den Parametern  $\alpha$  und  $\beta$  um konstante Werte, wird dies als Kompensationseffekt oder Enthalpie-Entropie-Kompensation bezeichnet. Da  $\beta$  die Dimension einer Temperatur annimmt, wird von der isokinetischen Temperatur gesprochen. Bei  $\alpha$  handelt es sich um den Betrag der freien Enthalpie bei dieser isokinetischen Temperatur  $\beta$ . (Gleichung 2.27)<sup>[92]</sup>

$$\Delta G_i = \Delta H_i - \beta \cdot \Delta S_i = \alpha \quad (2.27)$$

Die Darstellung dieser iso-kinetischen Effekte erfolgt durch eine Auftragung von  $\Delta S$  gegen  $\Delta H$  der verschiedenen Sondenmoleküle entsprechend Abbildung 2.12. Durch einen Vergleich der Konvergenzen können verschiedenen Molekülen gemeinsame Adsorptionsmechanismen zugeordnet werden. Kontrastierende Moleküle mit abweichenden mechanistischem Verhalten lassen sich durch die graphische Abweichung ermitteln.<sup>[93]</sup>

Die Interpretation der gewonnenen Ergebnisse ist nicht trivial und bedarf oft zusätzlicher Informationen und weitere Charakterisierungstechniken. Reaktionsmechanismen und Struktur-Aktivitäts-Zusammenhänge lassen sich beispielsweise oft nicht vollständig durch die Enthalpie-Entropie-Kompensation erklären. Dennoch hat die Anwendung dieses Ver-



**Abbildung 2.12:** Beispielhafte Auftragung des Kompensationseffektes mit unterschiedlichen Adsorptionsmechanismen von polaren Sondenmolekülen im Vergleich zu unpolaren Sondenmolekülen.<sup>[93]</sup>

fahrens in verschiedenen Gebieten eine hohe Relevanz als informative Methode. Ist beispielsweise ein isokinetischer Zusammenhang trotz mehrerer möglicher Reaktionsmechanismen zu erkennen, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass nur ein Mechanismus vorliegt.<sup>[93]</sup>

RANGANATHAN et al.<sup>[94]</sup> untersuchten den Kompensationseffekt am Beispiel der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffperoxid. Es konnte gezeigt werden, dass für eine Untersuchung der Katalysatoraktivität Oberflächeneigenschaften, wie zum Beispiel Partikelgröße, Porenvolumen und spezifische Oberfläche, getrennt von Materialeigenschaften, wie zum Beispiel der Bildungsenthalpie oder Sublimierungsenthalpie des Katalysatorfeststoffs, betrachtet werden müssen, um die Aktivität eines Katalysators zuverlässig zu bestimmen. Mit Hilfe des Kompensationseffektes ließen sich die Einflüsse der Oberflächeneigenschaften und Materialeigenschaften voneinander separieren.

RUTHVEN und KAUL<sup>[95]</sup> zeigten bei der Adsorption linearer Paraffine auf Zeolithen, Silicalit sowie Silica-Gel und kommerziellen Katalysatoren eine lineare Abhängigkeit zwischen Adsorptions-Enthalpie und -Entropie. Mit Hilfe dieser Korrelation ist es durch Extrapolation möglich das Adsorptionsverhalten höherer Alkane (C-Zahl > 20) vorherzusagen.

Weiterhin konnten GOSS et al.<sup>[96]</sup> durch Anwendung des Kompensationseffektes Adsorptions- und Verdampfungsenthalpien für eine Vielzahl organischer Verbindungen vorhersagen.

### 2.2.1.3 Dispersiver Anteil der Oberflächenenergie

Wie bereits im Kapitel 2.1.2 diskutiert wurde, lässt sich der Gesamtbetrag freier Oberflächenenergie  $\gamma_S$  als Summe der Beiträge aus LIFSCHITZ-VAN-DER-WAALS-  $\gamma^{LW}$  und

Säure-Base-Wechselwirkungen  $\gamma^{SP}$  darstellen. Die Aufteilung der Oberflächenenergie eines Feststoffs  $\gamma_S$  im IGC-Experiment erfolgt zwischen einem unpolaren, dispersiven Anteil der Oberflächenenergie  $\gamma_S^D$  und einem Anteil der Oberflächenenergie, welcher auf polare, spezifische Wechselwirkungen  $\gamma_S^{SP}$  zurückzuführen ist. Die Gleichung 2.10 wird daher in Bezug auf die Inverse Gaschromatographie in Form der Gleichung 2.28 dargestellt.

$$\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^{SP} \quad (2.28)$$

Dieses Prinzip lässt sich analog auf den Wert der Adhäsionsarbeit übertragen:<sup>[97]</sup>

$$W_A = W_A^D + W_A^{SP} \quad (2.29)$$

Es ist davon auszugehen, dass bei der Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen stationärer Phase und unpolaren Sondenmolekülen, wie zum Beispiel Alkanen, die Komponente der polaren Wechselwirkung  $\gamma_S^{SP}$  und somit auch der polare Anteil der Adhäsionsarbeit  $W_A^{SP}$  zu vernachlässigen sind. Die Gleichung 2.28 lässt sich damit zu Gleichung 2.30 vereinfachen. Analog dazu gilt Gleichung 2.31.

$$\gamma_{S,Alkan} = \gamma_{S,Alkan}^D \quad (2.30)$$

$$W_{A,Alkan} = W_{A,Alkan}^D \quad (2.31)$$

Nach der Lösung von GIRIFALCO und GOOD<sup>[98]</sup> für die Adhäsionsarbeit im Fall reiner dispersiver Wechselwirkungen (Gleichung 2.32) und der Annahme, dass die freie Adsorptionenthalpie  $\Delta G^0$  als ein Produkt der Adhäsionsarbeit  $W_A$ , der Avogadrokonstante  $N_A$  und der geometrischen Fläche des adsorbierten Moleküls  $a$  dargestellt werden kann (Gleichung 2.33), formulierte SCHULTZ<sup>[88]</sup> einen linearen Zusammenhang für die Berechnung des dispersiven Anteils der Oberflächenenergie  $\gamma_S^D$  entsprechend Gleichung 2.34.

$$W_A^D = 2 \cdot \sqrt{\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D} \quad (2.32)$$

$$\Delta G_{ads}^0 = N_A \cdot a \cdot W_A \quad (2.33)$$

$$\Delta G_{ads}^0 = 2 \cdot N_A \cdot (\gamma_S^D)^{1/2} \cdot a \cdot (\gamma_L^D)^{1/2} + C \quad (2.34)$$

Mit der freien Adsorptionsenthalpie, welche gegen das Produkt der Molekülfläche mit der dispersiven freien Oberflächenenergie des jeweiligen Sondenmoleküls [ $a \cdot (\gamma_L^D)^{1/2}$ ] grafisch aufgetragen wurde, konnte eine lineare Abhängigkeit zwischen  $\gamma_S^D$  und der Kettenlänge der Alkane festgestellt werden.<sup>[88]</sup> Die Steigung dieser Geraden wurde genutzt, um den Wert des dispersiven Anteils der freien Oberflächenenergie  $\gamma_S^D$  des untersuchten Feststoffes zu berechnen. DORRIS und GRAY<sup>[53]</sup> zeigten eine ähnliche Methode, indem sie die Änderung der freien Adsorptionsenthalpie für jede Methylengruppe  $\Delta G_{ads}^{(CH_2)}$  anhand der n-Alkane untersuchten.

$$\Delta G_{ads}^{(CH_2)} = N_A \cdot a_{(CH_2)} \cdot W_A^{(CH_2)} \quad (2.35)$$

Die Änderung der freien Adsorptionsenthalpie pro Methylengruppe ergibt sich demnach aus der Avogadrokonstante  $N_A$ , der Bedeckungsfläche einer Methylengruppe bei der Adsorption  $a_{(CH_2)}$  und dem Inkrement der Adhäsionsarbeit  $W_A^{(CH_2)}$ . (Gleichung 2.35) Der Wert für die Zunahme der Bedeckungsfläche pro zusätzlicher Methylengruppe beträgt für die folgenden Berechnungen  $6 \text{ \AA}^2$ .<sup>[53]</sup> Mit der Kombination der Gleichungen 2.32 und 2.35 lässt sich eine Abhängigkeit des dispersiven Anteils der freien Oberflächenenergie  $\gamma_S^D$  aus dem Inkrement der freien Adsorptionsenthalpie einer adsorbierten Methylengruppe feststellen. (Gleichung 2.36)

$$\frac{\Delta G_{ads}^{(CH_2)}}{N_A \cdot a_{(CH_2)}} = 2 \cdot \sqrt{\gamma_{(CH_2)}^D \cdot \gamma_S^D} \quad (2.36)$$

Durch ein Umstellen nach dem dispersiven Anteil der freien Oberflächenenergie des Feststoffs  $\gamma_S^D$  ergibt sich Gleichung 2.37.<sup>[53]</sup>

$$\gamma_S^D = \frac{(\Delta G_{ads}^{(CH_2)})^2}{4 \cdot N_A^2 \cdot (a_{CH_2})^2 \cdot \gamma_{(CH_2)}^D} \quad (2.37)$$

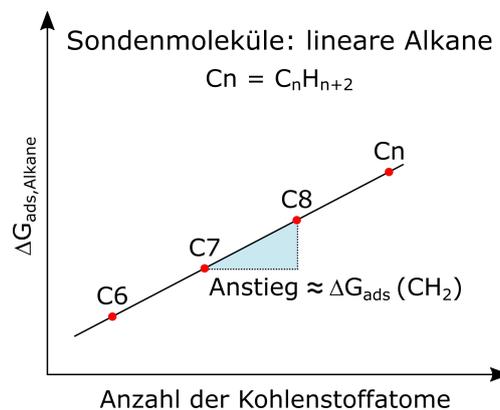
Für die Ermittlung der freien Oberflächenenergie der Methylengruppen  $\gamma_{(CH_2)}^D$  wurde das High-Density-Polyethylen *Alathon 7050* als Referenz für ein endliches Methylen-Polymer verwendet. Durch die Methode des hängenden Tropfens wurde  $\gamma_{(CH_2)}^D$  bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Es zeigte sich eine lineare Abhängigkeit zur Temperatur entsprechend Gleichung 2.38, mit deren Hilfe aus der Versuchstemperatur  $T$  (in °C) ein Wert für  $\gamma_{(CH_2)}^D$  berechnet werden kann.<sup>[99,100]</sup>

$$\gamma_{(CH_2)}^D = 35.6 \left( \frac{mJ}{m^2} \right) - 0.058 \left( \frac{mJ}{m^2} \cdot \frac{1}{^\circ C} \right) \cdot (T - 20^\circ C) \quad (2.38)$$

Die Änderung der freien Adsorptionsenthalpie pro Methylengruppe  $\Delta G_{ads}^{(CH_2)}$  wurde durch DORRIS und GRAY<sup>[53]</sup> als Differenz der freien Adsorptionsenthalpie zweier Alkane formuliert, deren molare Masse sich um den Wert einer Methylengruppe unterscheidet. (Gleichung 2.39)

$$\Delta G_{ads}^{(CH_2)} = \Delta G_{ads}^{(C_{n+1}H_{2n+4})} - \Delta G_{ads}^{(C_nH_{2n+2})} \quad (2.39)$$

Durch die Auftragung der freien Adsorptionsenthalpie  $\Delta G_{ads}$  einer homologen Reihe von Alkanen gegen die Kohlenstoffzahl kann aus der Steigung der entstehenden Geraden der disperse Anteil der freien Oberflächenenergie eines Materials bestimmt werden, wie in Abbildung 2.13 gezeigt wird.



**Abbildung 2.13:** Beispielhafte Bestimmung der Änderung der freien Adsorptionsenthalpie pro Methylengruppe  $\Delta G_{ads}^{(CH_2)}$  durch die Verwendung linearer Alkane.

Die entstehende Referenzlinie der dispersiven Wechselwirkungen wird im Folgenden als Alkan-Linie bezeichnet und kann genutzt werden, um durch Extrapolation den Wert der dispersiven freien Adsorptionsenthalpie  $\Delta G_{ads}^D$  von Molekülen zu bestimmen, deren topologischer Index  $X_T$  (vgl. Kapitel 2.2.1.4) als Äquivalent zur Kohlenstoffzahl bekannt ist. Die Prozedur nach DORRIS und GRAY stellt auch eine Voraussetzung für alle weiteren IGC-Untersuchungen dar, bei denen es nötig ist, polare Wechselwirkungen getrennt von dispersiven Wechselwirkungen zu betrachten.

Beispielhafte Literatur-Werte für  $\gamma_S^D$  bei verschiedenen Materialien werden in Tabelle 2.3 dargestellt. Dabei gilt jedoch zu berücksichtigen, dass aufgrund einer Temperatur-

abhängigkeit der  $\gamma_S^D$ -Werte die Angabe der Messtemperatur unerlässlich ist. Am Beispiel von HKUSK-1 (*Hong Kong University of Science and Technology*, MOF-199) zeigte MÜNCH<sup>[101]</sup> mittels linearer Regression der Ergebnisse unterschiedlicher Messtemperaturen  $T_{Messung}$  im Bereich von 90 - 150 °C eine Korrektur der Werte auf eine Temperatur von 25 °C. Für verschiedene Materialien ist die Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_S^D$  jedoch nicht oder nur in Bereichen linear, was der Anwendung einer mathematischen Extrapolation auf eine bestimmte Temperatur entgegen steht.<sup>[102-104]</sup>

**Tabelle 2.3:** Literatur-Werte für  $\gamma_S^D$  für verschiedene Materialien.

Material	$T_{Messung}$ /°C	$\gamma_S^D$ /mJ · m <sup>-2</sup>
Aktivkohle <sup>[105]</sup>	180	310 - 370
Poröse Silica <sup>[75]</sup>	93	41 - 51
Lactose <sup>[102]</sup>	50	34 - 39
Bentonit <sup>[103]</sup>	90	40
HKUSK-1 <sup>[101]</sup>	120	133
Polymethylmethacrylat <sup>[104]</sup>	50	38

Mittels IGC-ID kann  $\gamma_S^D$  zuverlässig und reproduzierbar bestimmt werden. Die alleinige Verwendung des dispersiven Anteils der Oberflächenenergie für die Erklärung von Materialverhalten, wie zum Beispiel der Benetzbarkeit, ist jedoch in den meisten Fällen unzureichend, da relevante polare Wechselwirkungen und ein Gesamtwert für die Oberflächenenergie ungeklärt bleiben. Polare Wechselwirkungen tragen, wenn sie vorhanden sind, mit einem nicht zu vernachlässigenden Anteil zu Materialverhalten an der Oberfläche bei und müssen daher auch bestimmt werden.<sup>[57]</sup>

#### 2.2.1.4 Topologischer Index $X_T$ für Sondenmoleküle

Die Inverse Gaschromatographie im ID-Modus macht sich verschiedenste Sondenmoleküle zu Nutze, um die Oberflächeneigenschaften der Feststoffphase zu charakterisieren. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Moleküle zu bestimmen, ist eine Grundvoraussetzung für die Untersuchungen der stationären Phase. Die Eigenschaften hängen dabei nicht nur von der Art und Anzahl, sondern auch von der intermolekularen Anordnung der Atome ab. So zeigen beispielsweise Isomere von Paraffinen mit unterschiedlicher Struktur auch unterschiedliche physikalische Eigenschaften, wie zum Beispiel Siedetemperatur und Verdampfungsenthalpie.<sup>[106]</sup> Um dies zu berücksichtigen wurde ein Strukturparameter als topologischer Index  $X_T$  eingeführt, der die Sondenmoleküle gemäß ihres individuellen Potentials zur Wechselwirkung einordnet. Typischerweise sind bei Molekülen mit hohen  $X_T$ -

Werten stärkere Wechselwirkungen zu erwarten, als bei Niedrigen. Zusätzlich erhöht sich die Wechselwirkungsstärke, sollte die Feststoffphase einen besonders kompatiblen Wechselwirkungspartner für das Sondenmolekül (polar-polar, dispersiv-dispersiv) darstellen. Im Fall schlecht wechselwirkender Paarungen, wie zum Beispiel polarer Sondenmoleküle auf unpolaren Oberflächen, ist eine geringere Wechselwirkungsstärke zu erwarten. Um den gesuchten Wechselwirkungsbeitrag der Feststoffphase, und damit einhergehend die Oberflächeneigenschaften des Probenmaterials, unabhängig vom verwendeten Sondenmolekül bestimmen zu können, erfolgt eine grafische Auftragung der Sondenmoleküle in Abhängigkeit ihrer  $X_T$ -Werte. Auf diese Weise können beispielsweise Alkane unterschiedlicher Kettenlänge im gleichen Experiment verwendet werden, um Oberflächeneigenschaften des Feststoffs zu ermitteln, obwohl sie sich in den Bedeckungsflächen während der Adsorption und in dem Maß der Polarisierbarkeit unterscheiden.

Für unpolare, lineare Alkane wurde bereits im Kapitel 2.2.1.3 gezeigt, wie der Einfluss durch Moleküleigenschaften mit Hilfe der Verwendung einer Kohlenstoffzahl als Dimension für die Abszissenachse analog zu einem topologischen Index eliminiert wurde. Erweitert man die Palette der Sondenmoleküle auf verzweigte und cyclische Alkane sowie polare Substanzen, gelangt das Modell nach DORRIS und GRAY<sup>[53]</sup> ( $x = n_{CH_2}$ ) an seine Grenzen.

Eine anpassungsfähigere Alternative eines topologischen Indexes für komplexerer Sondenmoleküle wird durch SCHULZ<sup>[88]</sup> eingeführt. Dieser Index korreliert mit der Adsorptionsfläche  $a$  und dem dispersiven Wechselwirkungsparameter  $\gamma_L^D$  des Sondenmoleküls ( $x = a \cdot (\gamma_L^D)^{1/2}$ ) und lässt sich so auch auf verzweigte und polare Sondenmoleküle adaptieren. Dennoch treten in dieser Herangehensweise Limitierungen auf. Zum einen sind die Werte für  $\gamma_L^D$  vieler Sondenmoleküle oft nicht literaturbekannt und lassen sich auch nur schwer bestimmen. Zum anderen unterscheiden sich die Bedeckungsflächen  $a$  für die Adsorption der Sondenmoleküle an verschiedenen Materialien. Dies erschwert eine Vereinheitlichung des genannten Index für mehrere unterschiedliche Messungen.

Eine weitere Vorhersage der Beziehung zwischen Struktur und intermolekularen Wechselwirkungen wurde durch WIENER et al.<sup>[106,107]</sup> entwickelt, um Siedepunkte verzweigter organischer Verbindungen entsprechend Gleichung 2.40 zu ermitteln.

$$T_B = a \cdot W + b \cdot p + c \quad (2.40)$$

Er führte die Struktur-Parameter  $p$  und  $W_i$  ein. Die Polaritätszahl  $p$  wird durch die Anzahl an Bindungen definiert, welche eine Länge von drei C-C-Bindungen aufweisen. Der WIENER-Index  $W_i$  errechnet sich aus der Summe aller Abstände zweier C-Atome zwischen

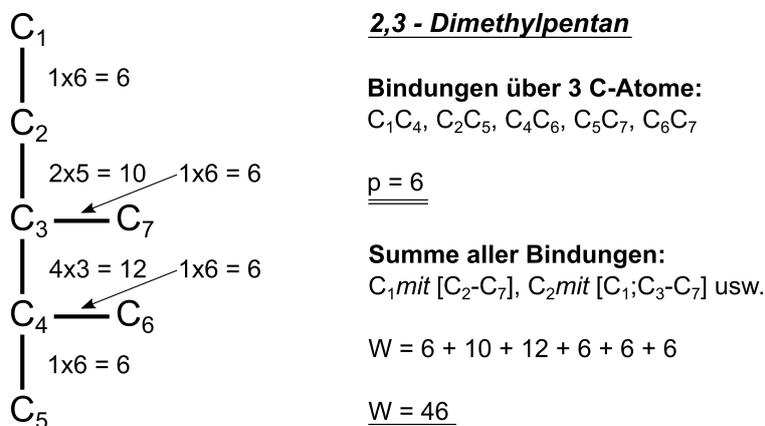
allen C-Atomen in einem Molekül. Eine einfache Form der Berechnung ist die Multiplikation der Anzahl der Kohlenstoffatome auf beiden Seiten jeder Bindung. Beispielhaft für 2,3-Dimethylpentan ist die Bestimmung dieser Werte in Abbildung 2.14 dargestellt.<sup>[106]</sup>

Die Berechnung für komplexere Kohlenwasserstoffe kann mit Hilfe von Matrizenrechnung gelöst werden. Auf diese Weise konnte WIENER<sup>[106-108]</sup> die Siedepunkte von 94 verzweigten Paraffinen mit einer durchschnittlichen Abweichung von weniger als einem Grad genau berechnen. Später konnte dieser Ansatz auf Stoffeigenschaften, wie die Verdampfungsenthalpie, den Sättigungsdampfdruck, das molare Volumen sowie die Oberflächenspannung dieser Paraffine übertragen werden. Der Erfolg in der Vorhersage stofflicher Eigenschaften führte zur Definition des topologischen Index und zu umfangreichen Untersuchungen von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen organischer Moleküle.

BRENDLÉ und PAPIRER<sup>[109]</sup> entwickelten auf Basis des WIENER-Index  $W_i$  den topologischen Index  $X_T$  speziell für die Anwendung im Bereich der Inversen Gaschromatographie. Für unpolare Alkane (Gleichung 2.41) ist  $X_T$  gleich der Anzahl der Methylengruppen nach DORRIS und GRAY. Zusätzlich berücksichtigt dieser neue Index aber auch verzweigte und cyclische Alkane.

$$X_T(W_i) = 1,8789 \cdot W_i^{0,3271} \quad (2.41)$$

Für eine Erweiterung auf polare Moleküle müssen weitere Modelle eingefügt werden,<sup>[110]</sup> die Werte wie die Bindungslänge, Bindungsart und die Anzahl der Elektronen bei Heteroatomen berücksichtigen. Die angepasste Berechnung für den WIENER-Index für polare Sondenmoleküle erfolgt entsprechend Gleichung 2.42 aus einer gewichteten Matrix nach den Regeln von BARYSZ<sup>[111]</sup> zur Bestimmung der Elektronenwertigkeit  $d_{ii}$  und des



**Abbildung 2.14:** Beispielhafte Bestimmung der Werte für die Polaritätszahl  $p$  und den Index nach WIENER  $W_i$  für 2,3-Dimethylpentan.<sup>[107]</sup>

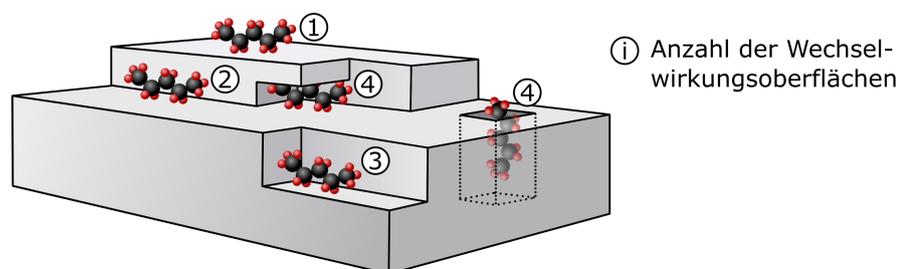
Bindungsabstandskoeffizienten  $d_{ij}$ . Ausgehend von Kohlenstoff als Referenz werden dabei Werte für Bindungsarten und Elektronenwertigkeit berücksichtigt.

$$W_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n d_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n d_{ij} \quad (2.42)$$

An dieser Stelle sei auf die hohe Bedeutung des  $X_T$ -Wertes hingewiesen. Anhand dieses Indexes wird die ermittelte freie Adsorptionenthalpie für alle weiteren Berechnungen gemessen. Falsche Annahmen des  $X_T$ -Wertes würden die Ergebnisse dieser Methoden verfälschen und Interpretationen unmöglich machen, was eine besondere Sorgfalt in der Bestimmung dieses Stoffparameters voraussetzt. In dieser Arbeit wurden daher nur die durch Kontrollexperimente bestätigten BRENDLÉ'schen topologischen Indices verwendet. Im Vergleich zu anderen topologischen Indices (PAPIRER, SCHULTZ, DONNET) eignet sich  $X_T$  am besten zur Beschreibung unpolarer und polarer Sondenmoleküle.<sup>[109,110]</sup>

### 2.2.1.5 Oberflächenrauheit

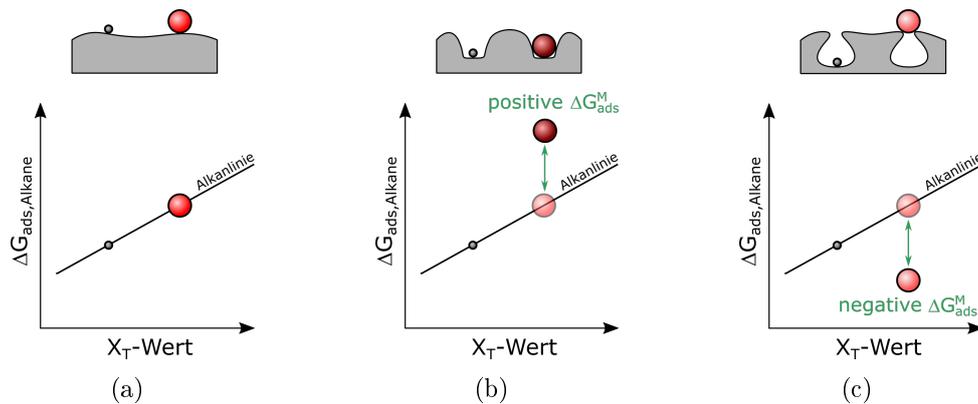
Eine vorhandene Rauheit einer Oberfläche übt einen starken Einfluss auf Adsorptionseffekte. Rauheit beschreibt dabei jede Abweichung der Oberfläche von einer eindimensionalen planaren Ebene. Wie in Abbildung 2.15 gezeigt, können Kanten, Ecken oder Taschen auf der Oberfläche dazu führen, dass bei einer Adsorption gleichzeitig in mehrere Raumrichtungen zeigend (mehrdimensional) Wechselwirkungen zwischen Molekül und Oberfläche auftreten. Eine wichtige Voraussetzung dafür ist jedoch, dass die Größe der Sondenmoleküle in einem Verhältnis zur Größe der Oberflächenrauheit steht. Gleichung 2.43 zeigt dabei einen starken Einfluss höherer Wechselwirkungsenergien  $E_i$  bei multidimensionalen Wechselwirkungen ( $i > 1$ ) auf die Retentionszeit des Sondenmoleküls.<sup>[113]</sup>



**Abbildung 2.15:** Darstellung der Oberflächenrauheit durch unterschiedliche Adsorptionsplätze mit ein- oder mehrdimensionalen Wechselwirkungen zwischen Sondenmolekülen und der Feststoffoberfläche.<sup>[112,113]</sup>

$$t = t_0 \sum_i n_i e^{\frac{E_i}{RT}} \quad (2.43)$$

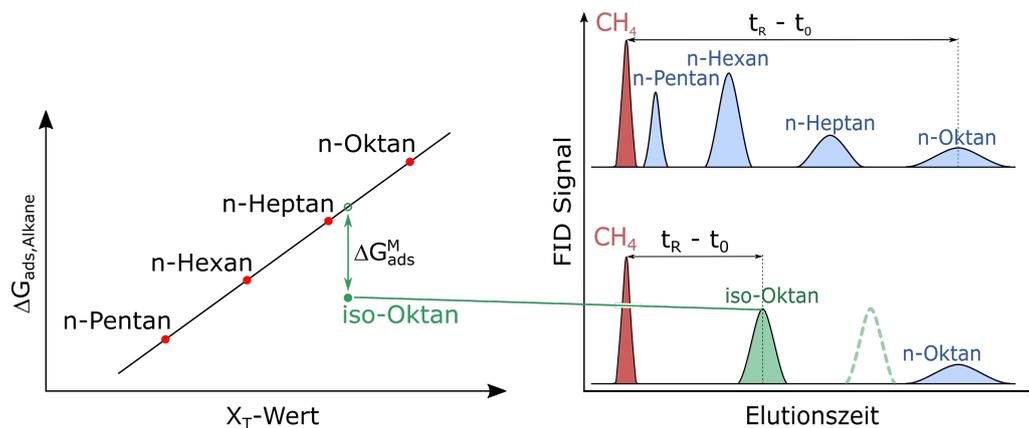
Um dieses Phänomen als mögliche Fehlerquelle für zu hohe Werte für  $\gamma_S^D$  auszuschließen, ist eine Betrachtung der Oberflächenrauheit mit Hilfe verschieden großer, verzweigter und auch cyclischer Alkane sinnvoll. Für diese Untersuchung wird das Konzept des topologischen Indexes  $X_T$  zur Bestimmung der Oberflächenmorphologie genutzt, um das Auftreten von topologischen Oberflächenheterogenitäten, die das Adsorptionsverhalten beeinflussen, wie zum Beispiel Oberflächenrauheit (vgl. Kapitel 2.3), Strukturdefekte aber auch Mikroporosität, zu untersuchen. Sollten Oberflächenrauheiten in der Größenordnung des VAN-DEER-WAALS-Radius eines unpolaren Sondenmoleküls durch mehrdimensionale Adsorptionswechselwirkungen (Abbildung 2.16b) oder durch Größenausschlusseffekte (Abbildung 2.16c) Einflüsse auf dessen Adsorptionsverhalten zeigen, lässt sich dies durch eine Abweichung der Alkane vom linearen Verhalten der  $\Delta G_{ads}$  zum  $X_T$ -Wert darstellen (Alkanlinie).



**Abbildung 2.16:** Einflüsse der Oberflächenmorphologie auf die freie Adsorptionenthalpie verschieden großer, unpolarer Sondenmoleküle auf Oberfläche ohne relevante Textur (a), Poren in der Größenordnung der Sondenmoleküle (b) und für die Sondenmoleküle unzugängliche Poren (c).

BRENDLÉ und PAPIERER<sup>[109]</sup> führten einen morphologischen Beitrag zur freien Adsorptionenthalpie  $\Delta G_{ads}^M$  ein, um anhand der verringerten freien Adsorptionenthalpie nichtlinearer Alkane im Vergleich zur Alkan-Linie Oberflächenphänomene wie Oberflächenrauheit und Größenausschluss-Effekte evaluieren zu können. (Abbildung 2.17)

Zur Vereinfachung wird der morphologische Wechselwirkungs-Parameter  $I_M$  eingeführt, der das Verhältnis zwischen der freien Adsorptionenthalpie verzweigter und cyclischer Alkane  $\Delta G_{ads}^{iso}$  und den Werten linearer Alkane  $\Delta G_{ads}^{linear}$  darstellt. Um  $I_M$  zu berechnen,



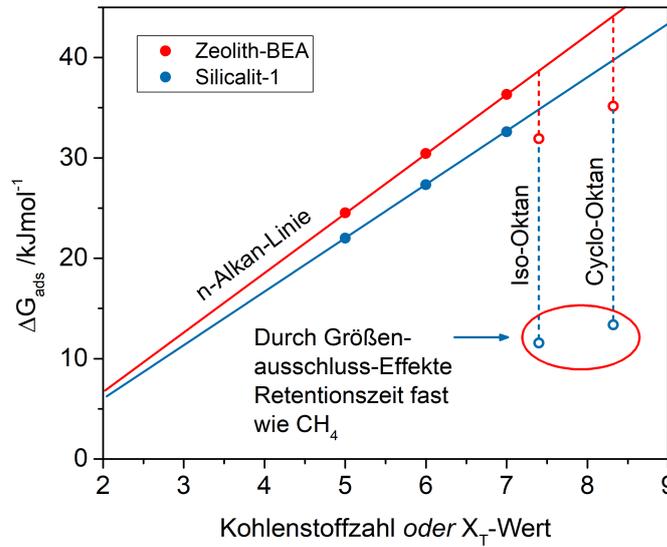
**Abbildung 2.17:** Bestimmung der Einflüsse durch die Oberflächenmorphologie durch die IGC-ID.<sup>[114]</sup>

kann das Verhältnis aus den Retentionsvolumina cyclischer oder verzweigter Alkane  $V_N$  mit dem Referenzwert aus der Alkan-Linie  $V_N^{ref}$  entsprechend Gleichung 2.44 bestimmt werden.<sup>[109]</sup>

$$I_M = \frac{V_N}{V_N^{ref}} \quad (2.44)$$

Davon ausgehend, dass die Zugänglichkeit verzweigter oder cyclischer Alkane für eine raue oder poröse Fläche schlechter ist, lässt sich das Phänomen kürzerer Retentionszeiten durch eine abgeschwächte Adsorption in Folge einer schlechten Zugänglichkeit der Moleküle zur porösen oder rauen Oberfläche erklären. Im Gegenteil dazu liegt die Behauptung nahe, dass es sich im Fall von  $I_M \approx 1$  um eine sehr glatte Oberfläche handelt, wie sie zum Beispiel bei pyrogenen Silica vorzufinden ist.<sup>[115]</sup>

BRENDLÉ et al.<sup>[116]</sup> zeigten am Beispiel eines IGC-Experimentes mit Silicalit-1, Zeolith Typ BEA und den Sondenmolekülen 2,2,4-Trimethylpentan sowie Cyclooctan, dass die Morphologie einen starken Einfluss auf die Adsorption ausübt. Während bereits Zeolith BEA mit einer Porengröße von  $0,66 \text{ nm}$ <sup>[117]</sup> sichtbare Effekte auf die Adsorption nicht-linearer Alkane zeigt, sind die Größenausschluss-Effekte bei mikroporösen Silicalit-1 mit einer Porengröße  $< 0,6 \text{ nm}$ <sup>[118]</sup> stark genug, dass eine Adsorption nahezu verhindert wird und eine freie Adsorptionsenthalpie ähnlich Methan zu beobachten ist. (Abbildung 2.18)



**Abbildung 2.18:** Größenausschlusseffekte auf die freie Adsorptionenthalpie am Beispiel von Zeolith Typ BEA und Silicalit-1.<sup>[116]</sup>

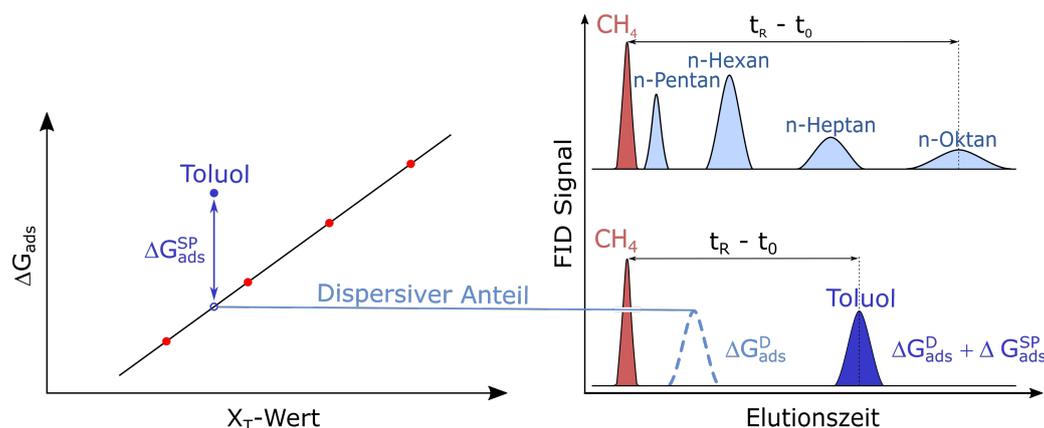
### 2.2.1.6 Polarer Anteil der Oberflächenenergie nach van Oss

Wie bereits in Kapitel 2.1.2 beschrieben, ist die Charakterisierung der vollständigen freien Oberflächenenergie eines Feststoffes  $\gamma_S$  nur möglich, wenn die disperse und die polare Komponente bestimmt wurde. Besonders bei der Untersuchung starker Oberflächenwechselwirkungen, wie zum Beispiel der Adhäsion von Klebstoffen auf verschiedenen Polymeren, nehmen die Wechselwirkungen auf Grundlage polarer Säure-Base-Eigenschaften einen höheren Stellenwert ein, als die dispersiven Wechselwirkungen.<sup>[32]</sup> Für eine separate Untersuchung der polaren Wechselwirkung ist es notwendig, den Beitrag dispersiver Wechselwirkungen abzutrennen, da diese neben den polaren Wechselwirkungen funktionaler Gruppen generell aufgrund einer Polarisierbarkeit bei allen Molekülen vorliegen.

$$\Delta G_{ads}^{SP} = \Delta G_{ads}^0 - \Delta G_{ads}^D \quad (2.45)$$

Die Berechnung des polaren Anteils der freien Adsorptionenthalpie  $\Delta G_{ads}^{SP}$  erfolgt durch eine Subtraktion der dispersen freien Adsorptionenthalpie  $\Delta G_{ads}^D$ , welche aus der Alkangeraden extrapoliert wird, von dem ermittelten Wert  $\Delta G_{ads}^0$  aus dem IGC-Experiment (Gleichung 2.45).<sup>[110]</sup> Schematisch wird dies in Abbildung 2.19 dargestellt.

Mit den ermittelten Werten für  $\Delta G_{ads}^{SP}$  verschiedener Sondenmoleküle lässt sich mit Hilfe der Gleichung 2.14 und 2.15 aus dem Kapitel 2.1.3 die polare Komponente der freien Oberflächenenergie des Säulenmaterials berechnen.



**Abbildung 2.19:** Beispielhafte Bestimmung des spezifischen Anteils der Oberflächenenergie mit Hilfe der Alkanlinie.<sup>[119]</sup>

Eine gängige Praxis ist dabei die nichtlineare Funktion durch eine Verwendung monopolarer Sondenmoleküle zu vereinfachen, so dass einer der beiden Wurzelterme eliminiert werden kann. (Gleichung 2.46 - 2.48)<sup>[120,121]</sup>

$$\Delta G_{ads}^{SP} = 2 \cdot N_A \cdot a \cdot (\sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+}) \quad (2.46)$$

$$\text{für } \gamma_L^- = 0 \quad \Delta G_{ads}^{SP} = 2 \cdot N_A \cdot a \cdot \sqrt{\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+} \quad (2.47)$$

$$\text{für } \gamma_L^+ = 0 \quad \Delta G_{ads}^{SP} = 2 \cdot N_A \cdot a \cdot \sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-} \quad (2.48)$$

Als monopolare LEWIS-acide ( $\gamma_L^- = 0$ ) Sondenmoleküle zur Bestimmung des LEWIS-basischen Parameters  $\gamma_S^-$  kommen beispielsweise Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) und Dichlormethan (DCM) in Frage. Monopolar basische Substanzen ( $\gamma_L^+ = 0$ ) sind zum Beispiel Tetrahydrofuran (THF) und Butan-2-on (MEK). Weitere Beispiele für Sondenmoleküle und deren LEWIS-Parameter werden in Tabelle 2.4 dargestellt.

Nach Berechnung der LEWIS-Säure- und LEWIS-Base-Parameter lässt sich der polare Anteil der Oberflächenenergie für den Feststoff entsprechend Gleichung 2.49 bestimmen.

$$\gamma_S^{SP} = 2 \cdot \sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_S^-} \quad (2.49)$$

In Analogie zu Kontaktwinkelmessungen konnten YAO et al.<sup>[123]</sup> auf diese Weise für Calciumcarbonat-Füllmaterialien mittels IGC dispersive und polare Anteile der Oberflächenenergie ermitteln. RAMANAIAH et al.<sup>[124]</sup> wendeten dieses Verfahren bei den anti-epileptischen Schmerzmitteln Gabapentin<sup>[125]</sup> (GBP, 2-[1-(aminomethyl)cyclohexyl]acetylsäure) sowie Pregabalin<sup>[126]</sup> (PGB, (S)-3-(aminomethyl)-5-methylhexansäure) an und zeig-

**Tabelle 2.4:** LEWIS-Parameter für verschiedene Sondenmoleküle.<sup>[122]</sup>

Sondenmolekül	$\gamma_L^+ / mJ \cdot m^{-2}$	$\gamma_L^- / mJ \cdot m^{-2}$
Dichloromethan	5,20	0,00
Chloroform	0.72	0.00
Formamid	2.28	39.50
Tetrahydrofuran	0.00	15.00
Methanol	0.06	77.00
Ethanol	0.02	68.00
Ethyl-Acetat	0.00	19.20
Butan-2-on	0.00	24.00
Benzol	0.00	2.30
Toluol	0.00	2.30

ten stärkere dispersive Wechselwirkungen bei GBP. PGB hingegen wies stärkere spezifische Wechselwirkungen auf. Diese Unterschiede ließen sich auf die Anwesenheit eines voluminösen Cyclohexanrings in der Struktur des GBP zurückführen und wurden in Hinblick auf Oberflächeneigenschaften, wie zum Beispiel Benetzbarkeit, Adsorptionsverhalten und Löslichkeit, diskutiert.

### 2.2.1.7 Aciditäts-Bestimmung nach GUTMANN

In der IGC können Werte für die Acidität und Basizität von Oberflächen durch die Verwendung polarer Sondenmoleküle und deren Säure-Base-Wechselwirkungen zum Säulenmaterial bestimmt werden. Aus verschiedenen Konzepten der Säure-Base-Wechselwirkungen, wie zum Beispiel PEARSONS<sup>[127]</sup> hard-soft-acid-base-Prinzip (HSAB) oder der Säure-Base-Parametergleichung nach DRAGO<sup>[128]</sup> und VAN OSS,<sup>[25]</sup> hat sich für die Untersuchung der IGC besonders der Ansatz nach GUTMANN<sup>[52]</sup> als geeignet herausgestellt. Dieser basiert auf einer 4-Parameter-Gleichung (Gleichung 2.50), die DRAGO<sup>[129]</sup> 1977 erstmals publizierte, um aus kalorimetrisch bestimmten Wechselwirkungsenthalpien zwischen zwei Stoffen die zugehörigen Säure-Base-Wechselwirkungen beschreiben zu können.

$$-\Delta H_{ads}^{SP} = C^A \cdot C^B + E^A \cdot E^B \quad (2.50)$$

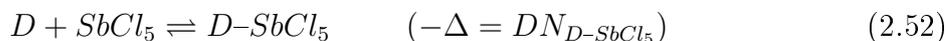
Dabei sind  $C^A$  und  $E^A$  die jeweiligen Säurekonstanten beider Stoffe und damit ein Maß für die Acidität. Die Parameter  $C^B$  und  $E^B$  beschreiben die Basizität der untersuchten Stoffe. Dieses Verfahren zur Bestimmung der Säure-Base-Wechselwirkung im Bereich der Adsorption an Polymeren zeichnete sich durch relative Fehler von 5 % oder weniger aus.

Eine Limitierung bestand jedoch in der Bestimmung der  $C$ - und  $E$ -Werte, da diese nicht für alle Materialien mittels adhäsiver, kalorimetrischer Verfahren bestimmbar sind.<sup>[33]</sup>

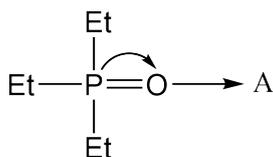
GUTMANN<sup>[52]</sup> nutzte diesen Ansatz und bestimmte die LEWIS-Akzeptor- ( $AN$ ) und LEWIS-Donor-Zahlen ( $DN$ ) für die Sondenmoleküle, um dann mit Hilfe der Adsorptionseenthalpie  $\Delta H_{ads}^{SP}$  entsprechend der Gleichung 2.51 den Säure-Parameter  $K_A$  und den Base-Parameter  $K_D$  für verschiedene Materialien zu berechnen.

$$\Delta H_{ads}^{SP} = K_A \cdot DN + K_D \cdot AN \quad (2.51)$$

Der Parameter  $K_A$  steht dabei für ein Maß der (LEWIS-aciden) Elektronenakzeptorfähigkeit des untersuchten Substrates, während unter  $K_D$  die (LEWIS-basischen) Elektrendonorfähigkeit zu verstehen ist. Die Donornummer  $DN$  ist als Basen-Stärke von Sondenmolekülen des GUTMANN-Ansatzes zu verstehen und kann verwendet werden, um die Stärke saurer Eigenschaften des zu untersuchenden Feststoffes zu charakterisieren. Die Bestimmung von  $DN$  erfolgt durch ein kalorimetrisches Experiment mit der Reaktion von  $SbCl_5$  als Referenz und einer in 1,2-Dichlorethan hoch-verdünnten Lösung des Sondenmoleküls  $D$ . Aus der Reaktionsenthalpie ergibt sich der Wert für  $DN$ . (Gleichung 2.52)<sup>[52]</sup>



GUTMANN<sup>[52]</sup> bestimmte für 53 Lösungsmittel die Werte für  $DN$  in  $kcal \cdot mol^{-1}$ . Die für diese Arbeit relevanten Werte für die Donornummern sind in Tabelle 2.5 zu finden. Durch die Arbeiten von MAYER, GUTMANN und GERGER<sup>[52]</sup> konnte analog dazu eine Akzeptornummer  $AN$  für eine Skalierung der basischen Eigenschaften von Lösungsmitteln eingeführt werden. Dabei wurde in einem  $^{31}P$ -NMR-Experiment die chemische Verschiebung von  $Et_3PO$  in Anwesenheit des zu untersuchenden aciden Lösungsmittels  $A$  bestimmt. Das Sauerstoffatom von  $Et_3PO$  ist ein starker Elektrendonor und bildet mit Elektronenakzeptoren Säure-Base-Komplexe (Abbildung 2.20), die zu kleineren Werten der chemischen Verschiebung in der  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie führen.



**Abbildung 2.20:** Darstellung der elektronischen Verschiebung von  $Et_3PO$  durch eine Adduktbildung mit einer LEWIS-Säure (Elektronenakzeptor).

**Tabelle 2.5:** Akzeptor- und Donorzahlen für die Berechnung nach GUTMANN.

Sondenmolekül	DN <sup>[52]</sup> /kcal · mol <sup>-1</sup>	AN <sup>[52]</sup>	AN* <sup>[130]</sup> /kcal · mol <sup>-1</sup>
Dichloromethan	0,00	20,4	3,9
Chloroform	0,00	25.1	5.4
Acetonitril	14.1	18.9	4.7
Aceton	17	12.5	2.5
Formamid	24	39.8	9.3
Tetrahydrofuran	20	8	0.5
Ether	19.19	3.9	1.4
Pyridin	33.1	14.2	0.14
Methanol	19	41.5	12
Ethanol	20	37.9	10.3
Propan-2-ol		33.6	9.1
Ethyl-Acetat	17.1	9.3	1.6
Benzol	0.1	8.2	0.17

Es wurde normiert, so dass mit einer  $Et_3PO$ -Lösung in n-Hexan als Referenz bei einer chemischen Verschiebung  $\Delta\delta_{hex}$  von 5,69 ppm der Wert für  $AN = 0$  festgelegt wird. Für eine obere Normierungsgrenze der chemischen Verschiebung wurde das 1:1 Addukt aus  $SbCl_5$  und  $Et_3PO$  in 1,2-Dichlorethan, welches eine chemische Verschiebung  $\Delta\delta$  von 42,59 ppm aufweist, mit einer Akzeptornummer  $AN = 100$  festgelegt. Mit Hilfe dieser Skala wurden Werte für die Akzeptornummern von 34 Sondenmolekülen bestimmt.<sup>[52]</sup>

Die Zuverlässigkeit dieser Methode und die Tatsache, dass viele AN/DN-Werte für die Bestimmung der Adsorptionseenthalpie  $\Delta H_{ads}^{SP}$  zwischen Feststoffen und gasförmigen Sondenmolekülen literaturbekannt sind, hat dazu beigetragen, dass sich der GUTMANN-Ansatz als Standard-Methode zur Bestimmung der Säure-Base-Wechselwirkungen für die IGC entwickelt hat. Zur praktikablen Anwendung waren jedoch Vereinfachungen notwendig. Wie in Kapitel 2.2.1.2 gezeigt wurde, ist die Bestimmung des thermodynamischen Parameters  $\Delta H_{ads}^{SP}$  verhältnismäßig zeitaufwändig, da dieser aus der temperaturabhängigen freien spezifischen Adsorptionseenthalpie  $\Delta G_{ads}^{SP}$  durch eine Messung bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden muss. Dies kann vor allem für temperaturempfindliche Materialien problematisch sein, die Alterungseffekte durch einen zu langen Aufenthalt bei erhöhter Temperatur in der IGC-Messung zeigen können. Um die aufwendige Bestimmung des thermodynamischen Parameters  $\Delta H$  zu vermeiden, wird eine Näherung durchgeführt, indem man für die Berechnung der Säure-Base-Wechselwirkungen nach GUTMANN den experimentellen Wert der freien spezifischen Adsorptionseenthalpie  $\Delta G_{ads}^{SP}$  verwendet. (Gleichung 2.53)<sup>[71]</sup>

$$\Delta G_{ads}^{SP} \approx K_A \cdot DN + K_D \cdot AN \quad (2.53)$$

Dabei gilt es jedoch zu beachten, dass die auf diese Weise ermittelte Werte für  $K_A$  und  $K_D$  streng genommen nur für die untersuchte Messtemperatur gültig sind und damit nicht als absolut angesehen werden können. Für den Vergleich von Messungen bei gleichen Messbedingungen ist diese Vereinfachung anwendbar und auch bezüglich des Zeitaufwandes sinnvoll.

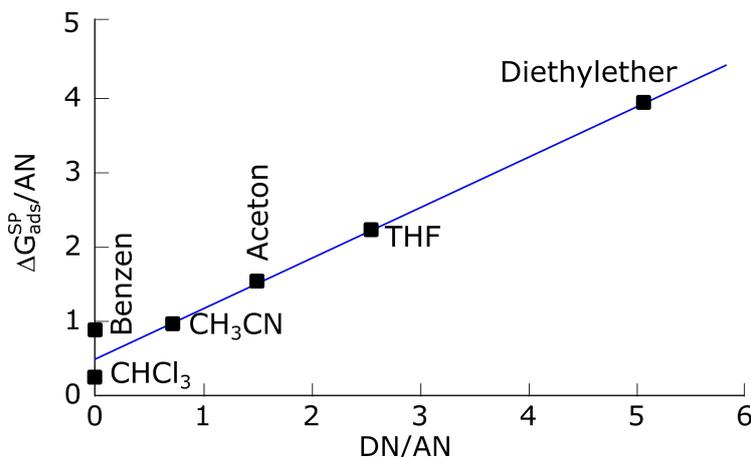
RIDDLE und FOWKES<sup>[130]</sup> zeigten, dass neben der chemischen Verschiebung durch die Ausbildung des Säure-Base-Komplexes eine weitere Verringerung der chemischen Verschiebung durch dispersive Wechselwirkungen mit den verwendeten Lösungsmitteln, zum Beispiel Hexan, auftritt. Für die Korrektur (Gleichung 2.54) wurde die dispersive Komponente der Akzeptornummer  $AN^D$  subtrahiert und mit Hilfe weiterer Anpassungen der Einheit der Donorzahl  $DN$  ( $kcal \cdot mol^{-1}$ ) angepasst, um eine bessere Vergleichbarkeit der beiden Parameter im GUTMANN-Ansatz zu gewährleisten.

$$AN^* = \frac{25.8(AN - AN^D)}{38.21 \cdot 2.348} = 0.288(AN - AN^D) \quad (2.54)$$

Dabei wurde für die reine Säure-Base-Wechselwirkung zwischen  $SbCl_5$  und  $Et_3PO$  eine Enthalpie von  $-25,8 kcal \cdot mol^{-1}$  und eine chemische Verschiebung von  $38,21 ppm$  einberechnet. RIDDLE und FOWKES<sup>[130]</sup> bestimmten für 30 Substanzen die korrigierten  $AN^*$ -Werte. Die für die Dissertation relevanten Werte der Akzeptornummern  $AN$  und  $AN^*$  sind ebenfalls in der Tabelle 2.5 zusammengetragen. Für die Berechnung der Säure-Base-Eigenschaften erfolgt eine Umformung der Gleichung 2.53 in eine linearisierte Abhängigkeit, anhand deren Steigung ( $K_A$ ) und Schnittpunkt mit der Y-Achse ( $K_D$ ) die Säure-Base-Parameter abgelesen werden können. (Gleichung 2.55)

$$\frac{\Delta G_{ads}^{SP}}{AN} = K_A \cdot \frac{DN}{AN} + K_D \quad (2.55)$$

Die Lösung erfolgt graphisch unter einer linearen Anpassung gemäß der Abbildung 2.21 durch ein Auftragen von  $\Delta G_{ads}^{SP}/AN$  gegen  $DN/AN$ .



**Abbildung 2.21:** GUTMANN-Darstellung polarer Sondenmoleküle zur Ermittlung der Säurekonstante  $K_A$  und der Basekonstante  $K_D$ .

Der GUTMANN-Ansatz und die erhaltenen Werte für  $K_A$  und  $K_D$  eignen sich für eine Untersuchung des Säulenmaterials eines IGC-Experiments hinsichtlich der Acidität und Basizität. Dies gilt für den Vergleich der Acidität zweier Feststoffe unter der Voraussetzung, dass die freien Adsorptionseenthalpien unter identischen Messbedingungen ermittelt wurden. Absolute Werte für die relative Acidität ergeben sich aus einem Verhältnis zwischen  $K_A$  und  $K_B$ . LARA et al.<sup>[131]</sup> legten dafür eine Definition gemäß Tabelle 2.6 fest. Diese relativen Aciditäten können analog für die Donor- und Akzeptor-Zahlen im Hinblick auf die Acidität der Sondenmoleküle angewendet werden. Dennoch ist diese Definition umstritten, da die Vergleichbarkeit und die ähnliche Größenordnung von  $AN^*$  und  $DN$  nur durch Näherung erreicht wird. Im Prinzip handelt es sich jedoch um zwei grundlegend verschiedene Experimente zur Ermittlung der  $AN$ - und  $DN$ -Werte.

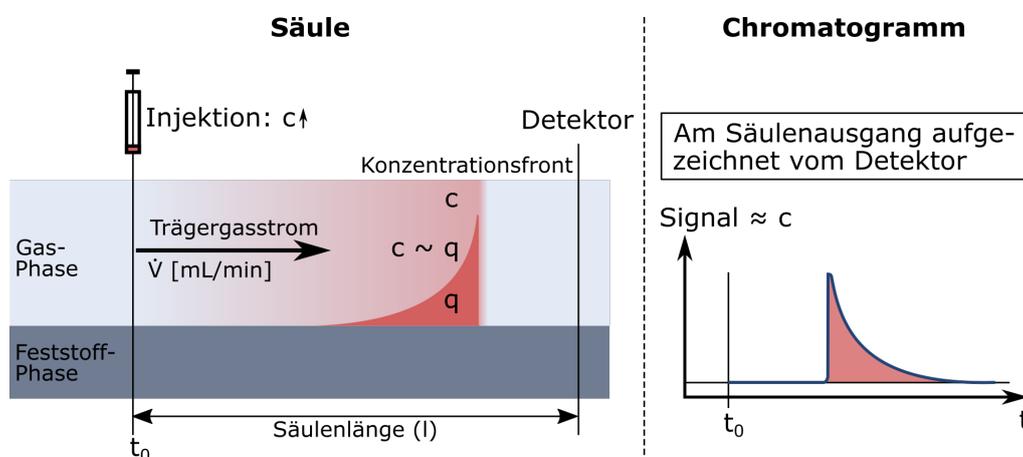
**Tabelle 2.6:** Säure-Base-Skala zur Beschreibung der Acidität von Oberflächen.<sup>[131]</sup>

$K_A/K_B \geq 1,1$	sauer
$K_A/K_B \leq 0,9$	basisch
$0,9 > K_A/K_B > 1,1$	amphoter
$K_A \approx K_B \approx 0$	unpolar

Ein ausschlaggebender Nachteil dieses Verfahrens ist, dass man trotz Wissens über die Acidität und Basizität des Materials keine Rückschlüsse zur Stärke der Säure-Base-Wechselwirkung und damit zum spezifischen Anteil der Oberflächenenergie  $\gamma_S^{\text{SP}}$  treffen kann.<sup>[57]</sup>

## 2.2.2 Untersuchungen im Modus der “Finite Concentration“

Wie bereits im Kapitel 2.2 erwähnt, existiert ein zweiter Modus unter dessen Bedingungen die Inverse Gaschromatographie durchführbar ist. Dafür werden Volumina der Sondenmoleküle im unteren Mikroliter-Bereich auf die Säule aufgebracht und mit Methan als Startmarker vermessen. Mit Hilfe dieses Modus können auch Adsorptionsvorgänge an der Feststoffoberfläche untersucht werden, die mit klassischen volumetrischen oder gravimetrischen Methoden nicht mehr nachweisbar sind.<sup>[132]</sup> Im Gegensatz zum Modus der ID können intermolekulare Wechselwirkungen der Sondenmoleküle nicht mehr ausgeschlossen werden. Dies führt zu einer völlig verschiedenen Herangehensweise für die Auswertung der chromatographischen Messergebnisse. Durch ein definiertes Injektionsvolumen und einer Evaluation des Peak-Tailing lassen sich Adsorptionsisothermen generieren. Darüber hinaus können durch diesen Modus BET-Oberflächen und eine energetische Oberflächenheterogenität veranschaulicht werden.<sup>[78]</sup> Um das IGC-FC Experiment und daraus hervorgehende Modelle besser beschreiben zu können, wird zunächst eine einheitliche Nomenklatur der Parameter entsprechend Abbildung 2.22 festgelegt. Beginnend mit der Injektion und dem damit verbundenen Konzentrations-Anstieg der Sondenmoleküle  $c$  im Trägergasstrom werden Adsorptionsplätze des Feststoffs belegt. Das resultierende Adsorptions-Desorptions-Verhalten befindet sich in einem konzentrationsabhängigen Gleichgewicht. Der Parameter  $q$  bezeichnet dabei die Konzentration der adsorbierten Sondenmoleküle auf der Feststoffoberfläche. Während des Experiments wird die Eluent-Bande durch Adsorptions-Desorptions-Prozesse entlang der Richtung des Trägergasstroms  $\dot{V}$  über die Säule mit der Länge  $l$  verschoben, so dass am Säulenausgang mittels Detektor die Konzentration  $c$  zu jedem Zeitpunkt  $t$  bestimmt und als Chromatogramm dargestellt werden



**Abbildung 2.22:** Prinzip der IGC-FC-Messung von der Injektion der Sondenmoleküle bis zur Darstellung eines  $c$ - $t$ -Diagramms.<sup>[47]</sup>

kann. Das Totvolumen der Säule wird, wie im Modus der IGC-ID, durch die Zugabe von Methan bestimmt, indem die Retentionszeit des Methans als  $t_0$  verwendet wird.<sup>[47]</sup>

Der Molenbruch der Gasphasenkonzentration  $y$  errechnet sich entsprechend Gleichung 2.56 aus  $c$  und der absoluten Gaskonzentration  $c_{tot}$  aus Eluent und Trägergas in der Gasphase.

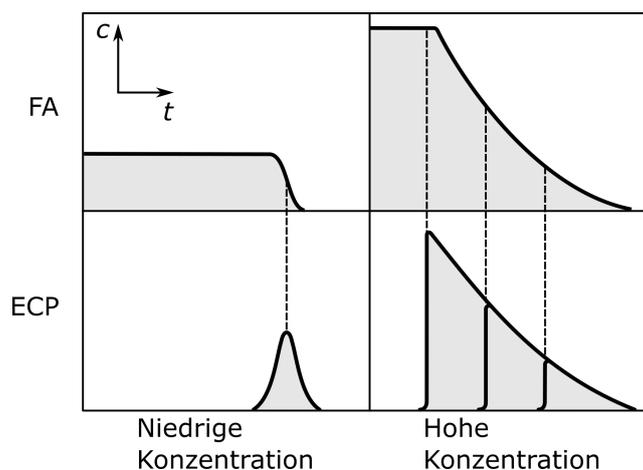
$$y = \frac{c}{c_{tot}} \quad (2.56)$$

Ein Anstieg der Gasphasenkonzentration  $c$  führt zu einer Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichts in Richtung zunehmender Konzentration adsorbierter Spezies  $q$  auf der Feststoffoberfläche. Trägt man die Werte von  $q$  in Abhängigkeit der Konzentration der Sondenmoleküle im Trägergas  $c$  (oder  $p/p_0$ ) graphisch auf, erhält man die zugehörige Adsorptions-Isotherme.

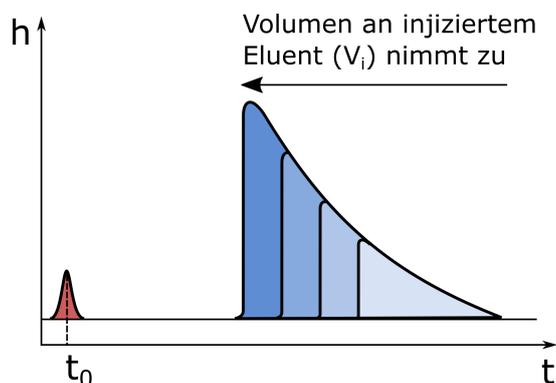
GLUECKAUF<sup>[48]</sup> zeigte 1946 erstmals die Berechnung einer Verteilungs-Isotherme aus der chromatographischen Front einer Gas-Flüssig-Chromatographie und wies bereits auf eine universelle Verwendung auch für andere chromatographische Experimente hin. 1958 nutzten GREGG und STOCK<sup>[133]</sup> diesen Ansatz um Adsorptions-Isothermen aus der Gas-Feststoff-Chromatographie zu bestimmen. Eine hohe Genauigkeit der Ergebnisse konnte jedoch nur bei geringer Konzentration erzielt werden. Die Untersuchungen erfolgten zunächst mittels Frontalanalyse (FA), bei der ein mit Sondenmolekülen angereichertes Trägergas mit der Säule in ein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht gebracht wird. Ersetzt man dieses anschließend durch einen reinen Trägergasstrom, führt dies zu einer verzögerten Abnahme der Molekülkonzentration im Trägergas, da adsorbierte Spezies in Abhängigkeit von der Konzentration  $c$  unterschiedlich schnell von der Säule desorbieren.<sup>[49]</sup>

Eine andere Charakterisierung der Signalverläufe erfolgt durch die von CREMER<sup>[134]</sup> eingeführte "Elution am Charakteristischen Punkt" (ECP). Auf diese Weise kann man für kleine Substanzmengen mit Hilfe eines Eluierungs-Chromatogramms die Adsorptionsisotherme bestimmen. Dies lässt sich ohne aufwändige Umbauten eines handelsüblichen Gaschromatographen durchführen. Ein Vergleich der Chromatogramme aus FA und ECP wird in Abbildung 2.23 gezeigt.

Der "Charakteristische Punkt" (CP) setzt einen Bereich für die Konzentration der injizierten Sondenmoleküle voraus, bei dem sich die Chromatogramme adsorbierter Moleküle entsprechend Abbildung 2.24 verhalten. Das heißt, die Zunahme des injizierten Molekülvolumens führt zu einer Verschiebung der Signalfrent zu kürzeren Retentionszeiten, nicht aber zu einer Veränderung des Signalverlaufs bis zur vollständigen Elution.<sup>[50]</sup>

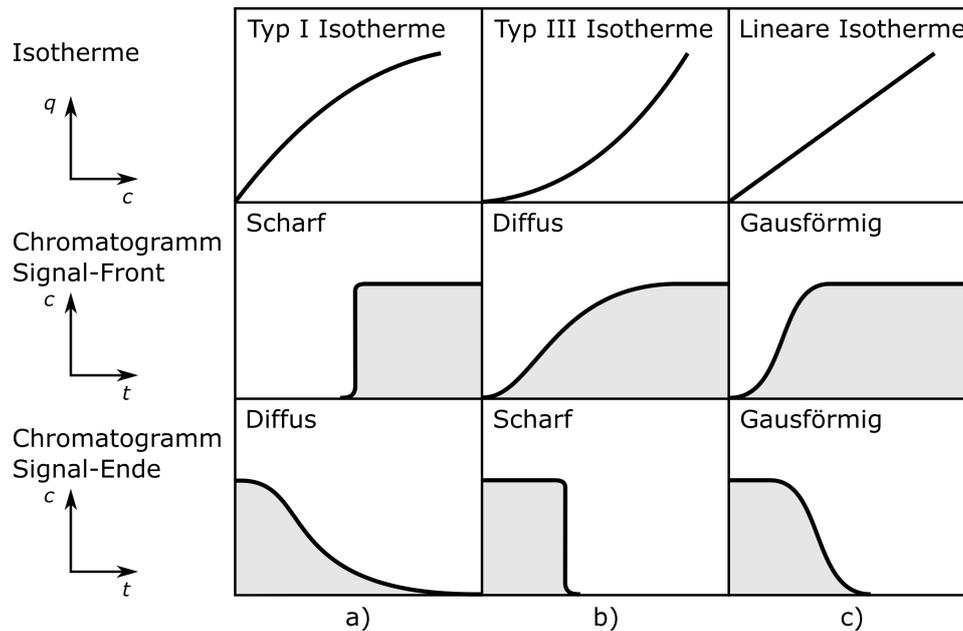


**Abbildung 2.23:** Vergleich der Chromatogramme zwischen Frontalanalyse (FA) und Elution am charakteristischen Punkt (ECP).<sup>[47]</sup>



**Abbildung 2.24:** Veränderung des chromatographischen Signals mit Zunahme des Injektionsvolumens.

Diese Signalform der Chromatogramme ist im Modus der *Endlichen Konzentration* (FC) ausschlaggebend für die Bestimmung der Adsorptions-Isotherme, wie in Kapitel 2.2.2.1 genauer gezeigt wird. Dabei können in Chromatogrammen drei unterschiedliche Verlaufsformen entsprechend Abbildung 2.25 auftreten. Zum einen existieren scharfe Intensitätssprünge mit fast senkrechtem Verlauf des Chromatogramms mit  $dc/dt = \pm\infty$ , wobei es sich bei  $dc$  um die Konzentrationsänderung des Sondenmoleküls im Gasstrom und bei  $dt$  um die zeitliche Änderung handelt. Weiterhin sind diffuse Intensitätsänderungen der IGC-Signale zu beobachten, die als *Fronting* oder *Tailing* bezeichnet werden. Bei diesen nimmt die Änderung der Konzentration mit der Zeit ( $dc/dt$ ) einen endlichen Wert an.<sup>[135]</sup> Zuletzt gibt es den Fall gaußförmiger Verläufe der Konzentrationsänderungen, wie sie bereits im Kapitel zur *Unendlichen Verdünnung* (Kapitel 2.2.1) beschrieben wurden.<sup>[47]</sup> Anhand der Signalform lassen sich auch die Art der Adsorptions-Desorptions-Prozesse sowie die charakteristischen Sorptions-Isothermen vorhersagen.<sup>[133]</sup> Für die Gas-Feststoff-



**Abbildung 2.25:** Resultierende Adsorptions-Isothermen aus unterschiedlichen Signalformen.<sup>[136–138]</sup>

Chromatographie im Modus der FC sind Chromatogramme mit scharfer Intensitätszunahme an der Signalfront und diffuser Intensitätsabnahme am Signalende, entsprechend Abbildung 2.25a, charakteristisch. Diese Signalfront entsteht durch die impulsartige Injektion der Sondenmoleküle. In Form einer Konzentrationsfront (vgl. Abbildung 2.22) werden diese vom Trägergas über das Säulenmaterial transportiert und am Säulenende mittels FID detektiert. Ist die maximale Signalintensität erreicht, kommt es zu einer verzögerten Abnahme der Molekülkonzentration im Trägergas, da adsorbierte Spezies verzögert von der Säule desorbieren. Aus der Signalabnahme werden Isothermen entsprechend dem Typ I (LANGMUIR) ermittelt. Da die Signalfront aufgrund des sehr starken Intensitätsanstiegs keine nutzbaren Informationen über Adsorptions-Desorptions-Prozesse liefert, erfolgt die Charakterisierung nur anhand des Tailings des chromatographischen Signals. Der Spezialfall mit diffuser Signalfront, scharfen Signalende und damit einer anti-LANGMUIR Typ III Isotherme (Abbildung 2.25b) ist nur im Bereich der Gas-Flüssig-Chromatographie zu finden. Ist die Konzentration der Sondenmoleküle ausreichend niedrig, treten keine Oberflächensättigung oder Multilagen-Adsorption auf. Sorptions-, thermische und Viskositätseffekte können vernachlässigt werden. Man erhält eine lineare Isotherme und gaußförmige Chromatogramme (Abbildung 2.25 c), wie sie auch im Modus der *Unendlichen Verdünnung* zu beobachten sind.<sup>[47]</sup> Mittels BRUNAUER-EMMETT-TELLER-Theorie (BET) lässt sich im Anschluss aus dem Bereich der Multi-Adsorptionslagen eine spezifische Oberfläche des Feststoffes bestimmen. (Kapitel 2.2.2.1) Weiterhin kann aus einer solchen Isotherme

eine energetische Verteilung der Adsorptionsplätze durch eine Energieverteilungsfunktion dargestellt werden. (Kapitel 2.2.2.3)

### 2.2.2.1 Bestimmung der Adsorptions-Isotherme

Die Adsorptions-Isotherme gibt an, welche Menge an Sondenmolekülen bei konstanter Temperatur und einer Zunahme des Relativdrucks  $p/p_0$  an der Oberfläche des Feststoffs adsorbieren. Dabei handelt es sich bei  $p$  um den angelegten Druck und bei  $p_0$  um den Sättigungsdampfdruck des Sondenmoleküls. Ein Anstieg des Relativdrucks führt typischerweise auch zu einem Anstieg der Konzentration adsorbierter Spezies  $q$ . (Gleichung 2.57)

$$p/p_0 \sim q \quad (2.57)$$

Wird mit dem Relativdruck der Sättigungsdampfdruck  $p_0$  erreicht, bedeutet das ein vollständiges Kondensieren aller Sondenmoleküle. Der Verlauf der Isotherme kann am Beispiel von Stickstoff als Sondenmolekül auch verwendet werden, um morphologische Eigenschaften von Oberflächen poröser Materialien anhand des Adsorptionsverhaltens zu untersuchen. (vgl. Kapitel 3.3.3)

Die Inverse Gaschromatographie im Modus der FC stellt als Alternative zur klassischen Tieftemperatur-Sorption eine Möglichkeit dar, Sorptions-Isothermen für verschiedene Sondenmoleküle zu ermitteln. Grundlage dafür ist der Verlauf des Messsignals. Aus dem Peak-Tailing chromatographischer Signale können Relativdrücke  $p/p_0$  und Konzentrationen adsorbierter Spezies  $q$  berechnet werden, um eine Isotherme darzustellen.<sup>[47]</sup>

### Ermittlung der Konzentration adsorbierter Spezies $q$

Die Veränderung der Adsorbat-Menge  $q$  mit Zunahme des Relativdrucks lässt sich aus der Peak-Form ableiten. Die Entstehung des charakteristischen Peak-Tailings ist jedoch ein komplexes Phänomen, was durch eine Vielzahl von Umgebungsbedingungen beeinflusst wird. Demzufolge ist auch die Ableitung einer Adsorptions-Isotherme aus diesem Verlauf nicht trivial. Ein Beispiel der relevanten Einflussfaktoren zeigte BOSANQUET,<sup>[139]</sup> indem er die Abhängigkeit der Sorption zur Veränderung der Flussrate  $\dot{V}$  durch die Injektion von Sondenmolekülen untersuchte. Es wurde der Druckgradient zwischen Säuleneingang und Säulenende untersucht, der durch den Strömungswiderstand der Packungsdichte entsteht. Der Druckabfall von einem hohen Gegendruck am Säuleneingang bis auf den Raumdruck am Säulenende führt zu einer Ausdehnung der Gasphase, was im Anstieg der Flussgeschwindigkeit resultiert. Höhere Injektionsvolumina führen dabei logischer Weise zu einer

stärkeren Erhöhung der Flussrate. Da auf diese Weise das Retentionsvolumen  $V_N$  durch die erhöhte Flussrate am Ende der Säule verfälscht wird, ist eine Korrektur durch einen Faktor  $j$  notwendig. (Gleichung 2.58)

$$V_N^0 = j \cdot t_R \cdot \dot{V}(c) \quad (2.58)$$

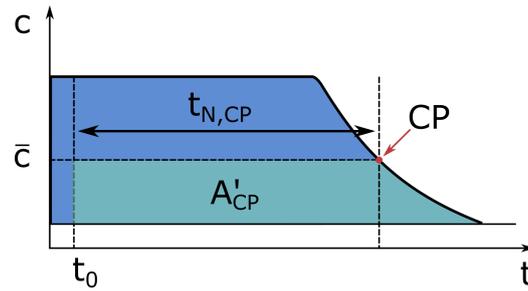
Durch den Druckverlust entlang der Säule nimmt der Molenbruch  $y$  am CP zu, obwohl die Konzentration der Sondenmoleküle  $c$  konstant bleibt. Aus diesem Grund erfolgt die Angabe der Flussrate mit Hilfe des durchschnittlichen Molenbruchs von Injektion bis Säulenausgang. Dieser wird mittels Korrekturfaktor  $j$  und dem Molenbruch am Säulenausgang  $y_D$  berechnet. Damit ändert sich Gleichung 2.58 durch Verwendung der korrigierten Flussrate entsprechend Gleichung 2.59.<sup>[140,141]</sup>

$$V_N^0 = j \cdot t_R \cdot \dot{V}(jy_D) \quad (2.59)$$

Weitere Effekte treten im Fall eines langsamen kinetischen Prozesses auf, wie zum Beispiel verzögerte Desorption an Adsorptionsplätzen, oder durch apparative Einflüsse, wie zum Beispiel einer nichtlinearen Signalerfassung am Detektor. Zudem muss bei der Injektion ein scharfer Puls angestrebt werden, da eine verbreiterte Injektions-Bande, beispielsweise durch zu langsames Injizieren, die Qualität des Chromatogramms erheblich verschlechtert. Im Fall der Inversen Gaschromatographie kann der Einfluss nicht-idealen Sorptionsverhaltens auf die Isotherme, wie zum Beispiel durch Dispersionseffekte oder kinetische Signalverbreiterung, aufgrund der geringen Säulenlänge von maximal 20 cm vernachlässigt werden. Selbst in chromatographischen Säulen von ein bis zwei Metern Länge treten bei moderater Säuleneffizienz keine signifikanten Effekte auf die Signalform auf.<sup>[47]</sup>

$$\bar{q} = \frac{\dot{V}}{V_S} \int_0^{\bar{c}} t_N dc \quad (2.60)$$

Für den einfachsten Fall der IGC-FC mit vernachlässigbaren Druckgradienten oder Effekten auf die Sorption lässt sich die Konzentration der adsorbierten Spezies  $\bar{q}$  mit Hilfe der Flussrate  $\dot{V}$ , dem Volumen (oder auch Masse bzw. Oberfläche) der Feststoffphase  $V_S$ , der Netto-Retentionszeit  $t_N$  sowie der Änderung der Konzentration  $c$  aus dem Desorptionsverlaufs des Chromatogramms bestimmen. (Gleichung 2.60) Der Überstrich ( $\bar{c}$ ) bedeutet, dass es sich um den Wert am CP des Peaks handelt.<sup>[142]</sup>



**Abbildung 2.26:** Darstellung eines Frontalanalysen-Diagramms zur Ermittlung der Konzentration adsorbierter Sondenmoleküle.<sup>[142]</sup>

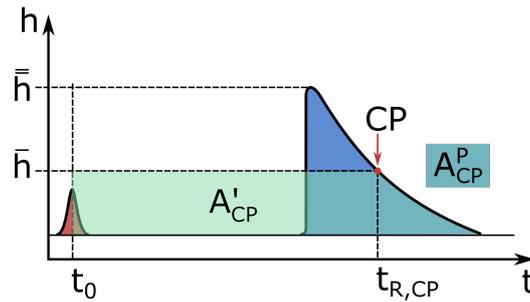
Dabei lässt sich das Integral der Gleichung 2.60 aus der “Frontalanalyse am charakteristischen Punkt“ (FACP) des Chromatogramms (Abbildung 2.26) als Fläche  $A'_{CP}$  bestimmen, was zu Gleichung 2.61 führt.<sup>[48]</sup>

$$\bar{q} = \frac{\dot{V} \cdot A'_{CP}}{V_S} \quad (2.61)$$

Die Auswertung nach CREMER<sup>[135]</sup> für einzelne Elutions-Chromatogramme wird bei besonders geringen Substanzmengen (Molenbruch in der Gasphase  $< 0,03$ ) analog durchgeführt, mit dem Unterschied, dass die Ordinate nicht der Konzentration  $c$  entspricht, sondern der Signalhöhe  $\bar{h}$  als relative Signalstärke ausgehend von der Basislinie. Ein Zusammenhang zwischen der Signalhöhe  $h$  und dem Molenbruch am Detektor  $Y_D$  wird durch Gleichung 2.62 gegeben.

$$\bar{y}_D = \bar{y}_D \cdot (\bar{h} \cdot \bar{h}^{-1}) \quad (2.62)$$

Der Molenbruch am Säulenende  $\bar{y}_D$  ergibt sich aus dem Molenbruch am oberen Adsorptionsplateau ( $\bar{y}_D$ ) und dem Signal-Höhenverhältnis zwischen der Höhe am CP ( $\bar{h}$ ) und dem Plateau ( $\bar{h}$ ) entsprechend Gleichung 2.62. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass kein langes Elutions-Plateau existiert, sondern im Fall eines Peaks von einem Signal-Maximum als Berechnungsgrundlage ausgegangen wird.<sup>[50]</sup> Abbildung 2.27 zeigt ein Elutions-Chromatogramm und die bestimmbar Parameter aus dem Signalverlauf. Werte für  $A'_{CP}$  aus der grün gefärbten Fläche und  $A^P_{CP}$  aus dem blau-grün eingefärbten Anteil, der sich ausschließlich innerhalb des chromatographischen Peaks befindet (Abbildung 2.27), können dazu verwendet werden, um  $\bar{q}$  entsprechend der Gleichung 2.63 zu berechnen.<sup>[50]</sup>



**Abbildung 2.27:** Darstellung eines Elutions-Chromatogramms und der für Bestimmung von  $\bar{q}$  erforderlichen Parameter aus dem Signalverlauf am CP.<sup>[50]</sup>

$$\bar{q} = \frac{n \cdot A'_{CP}}{V_S \cdot A^P_{CP}} \quad (2.63)$$

Der Wert für  $n$  steht dabei für die absolute Stoffmenge der injizierten Sondenmoleküle. Mit Hilfe des Parameters  $V_S$  erfolgt die Normierung des Ergebnisses auf das Volumen der stationären Phase. Diese Normierung kann auch durch die Masse oder die spezifische Oberfläche des Feststoffs erfolgen.<sup>[134]</sup>

Diese Art der Berechnung ist jedoch in der Anwendung limitiert und von begrenzter Genauigkeit, da sie Sorptions-Effekte, Druckgradienten und das Verhalten nicht-idealer Gase ignoriert. Neben den sehr geringen Gasphasenkonzentrationen kann die Berechnung nur erfolgen, wenn auch der Druckverlust durch die Säule einen vernachlässigbaren Wert besitzt. Weiterhin werden sehr scharfe Signal-Profile vorausgesetzt. Eine Alternative stellt die Gleichung 2.64 dar, die trotz Vernachlässigung nicht-idealen Verhaltens der Sondenmoleküle zuverlässige Ergebnisse liefert.<sup>[47]</sup>

$$\bar{q}(p_m) = \frac{j \cdot p_D \cdot \dot{V}(j \cdot \bar{y}_D)}{V_S \cdot R \cdot T} \cdot \frac{A'_{CP} \cdot \bar{y}_D}{\bar{h} \cdot s} \quad (2.64)$$

Dabei wurde die Korrektur der Flussrate angewendet. (Gleichung 2.59) Der neu eingeführte Parameter  $s$  entspricht der eingestellten Aufzeichnungsgeschwindigkeit in [Einheiten z/Einheiten t] für das Chromatogramm. Die absolute Stoffmenge  $n$  wird mit Hilfe der idealen Gasgleichung ersetzt, mit dem Gasdruck am Detektor  $p_D$ , der universellen Gaskonstante  $R$  und der Temperatur  $T$ . Durch den bestehenden Druckgradienten zwischen Gasdruck am Injektor  $p_I$  und Gasdruck am Säulenausgang  $p_D$  bezieht sich der errechnete Wert adsorbierter Sondenmoleküle am CP  $\bar{q}$  auf einen mittleren Gasdruck  $p_m$ . Die Berechnung von  $p_m$  erfolgt durch Gleichung 2.65 aus dem Gasdruck am Detektor  $p_D$  und zeigt auch bei nicht-idealem Verhalten der Gasphase ausreichend genaue Werte.<sup>[143]</sup>

$$p_m = p_D \cdot J_3^4 \quad (2.65)$$

Die Herleitung des Korrekturfaktors  $J_3^4$  erfolgt ähnlich dem JAMES-MARTIN-Korrekturfaktors aus Kapitel 2.2.1 entsprechend Gleichung 2.66.<sup>[144]</sup>

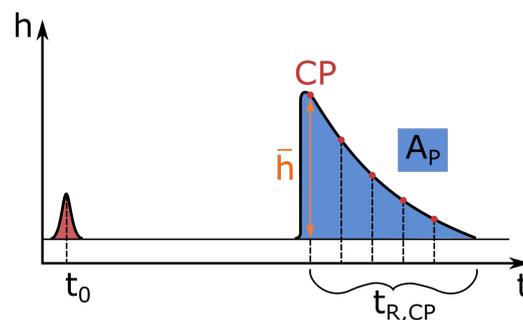
$$J_3^4 = \frac{3}{4} \left[ \frac{(p_I/p_D)^3 - 1}{(p_I/p_D)^4 - 1} \right] \quad (2.66)$$

### Ermittlung des Relativdrucks $p/p_0$

Ausgehend von der idealen Gasgleichung und dem Verhältnis zwischen Peak-Höhe am CP  $\bar{h}$  und Fläche des Peaks  $A_p$  lässt sich im Chromatogramm ein Partialdruck  $p/p_0$  des Sondenmoleküls entsprechend Gleichung 2.67 nach KISELEV und YASHIN<sup>[46]</sup> berechnen.

$$p/p_0 = \frac{n_i \cdot R \cdot T}{\dot{V}} \cdot \frac{\bar{h}}{A_p} \quad (2.67)$$

Dabei entspricht  $n_i$  der Stoffmenge des injizierten Sondenmoleküls. Da diese proportional zur Peak-Fläche des Chromatogramms  $A_p$  ist, lässt sich mit der Höhe am CP ein zugehöriger Partialdruck  $p/p_0$  bestimmen. Somit werden die universelle Gaskonstante  $R$ , die Versuchstemperatur  $T$  und die Flussrate  $\dot{V}$  in [ $m^3/\text{Zeiteinheit}$ ] benötigt. (Abbildung 2.28)

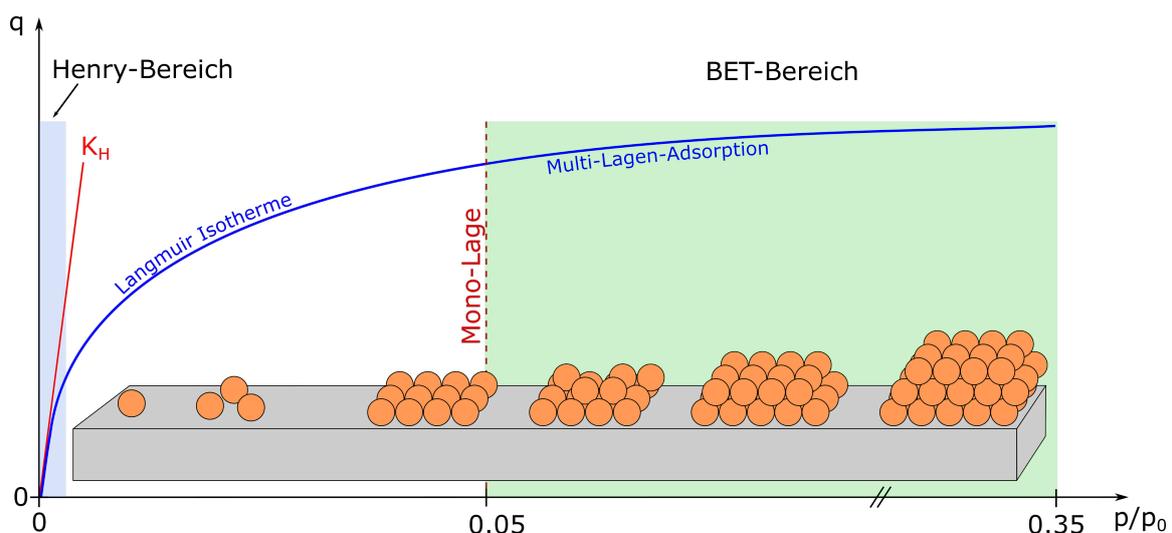


**Abbildung 2.28:** Darstellung eines Elutions-Chromatogramms und der für Bestimmung von  $p/p_0$  erforderlichen Parameter aus dem Signalverlauf am CP.<sup>[50]</sup>

#### 2.2.2.2 Morphologische Auswertung der Isotherme

Mit Hilfe einer Isotherme lassen sich vorwiegend für poröse Materialien (vgl. Kapitel 2.3) verschiedene Eigenschaften, wie zum Beispiel (Mikro)-Porenvolumen, BET-Oberfläche

und auch Porengrößenverteilung, herleiten. Da sich im Fall der IGC-FC maximal Relativdrücke von  $p/p_0 \approx 0,35$  messen lassen, beschränkt sich die Isotherme und zugehörige morphologische Auswertungen auf den BET-Bereich. Ein Beispiel für eine solche Isotherme und die verschiedenen Bereiche zur Auswertung wird in Abbildung 2.29 dargestellt. Von links nach rechts werden drei charakteristische Relativdruckbereiche durchlaufen. Links beginnend, im Fall einer Oberfläche ohne adsorbierte Spezies ( $p/p_0 \approx 0$ ), findet aufgrund des hohen Angebots an Adsorptionsplätzen eine starke Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichts auf die Seite adsorbierter Moleküle statt. Daraus folgt eine vollständige Adsorption der Sondenmoleküle aus der Gasphase und ein stark ansteigendes lineares Verhältnis zwischen Relativdruck  $p/p_0$  und der Konzentration adsorbierter Spezies auf der Oberfläche  $q$ . Dieser Bereich wird als HENRY-Bereich bezeichnet.<sup>[145]</sup> Der Proportionalitätsfaktor zwischen Druck  $p$  und adsorbierter Spezies  $q$  entsprechend Gleichung 2.68 beschreibt dabei das Verdampfungsgleichgewicht und wird als HENRY-Konstante ( $K_H$ ) bezeichnet.<sup>[146]</sup> Mit Zunahme der Bedeckung nimmt der Anstieg der LANGMUIR-Isotherme ab, bis diese den Zustand einer Mono-Lage an adsorbierten Molekülen erreicht.<sup>[147]</sup> Nach vollständiger Bedeckung der Oberfläche durch eine unimolekulare Molekülschicht findet durch weitere Adsorption die Ausbildung von atomaren Mehrschichten (Multilagen) statt, wie es durch die BET-Theorie beschrieben wird.<sup>[148]</sup> Die wesentliche Verwendung der aus Kapitel 2.2.2.1 bestimmten Isotherme aus IGC-FC-Untersuchungen findet im Relativdruckbereich  $p/p_0 \approx 0,05 - 0,35$  für die Berechnung der BET-Oberfläche statt. Die Schichtdicke der Multilagen, die bei den in der IGC-FC vorliegenden Relativdrücken erreicht werden, reichen nicht aus, um damit Meso-Poren ( $2 \text{ nm} \geq d_P \geq 50 \text{ nm}$ ) oder

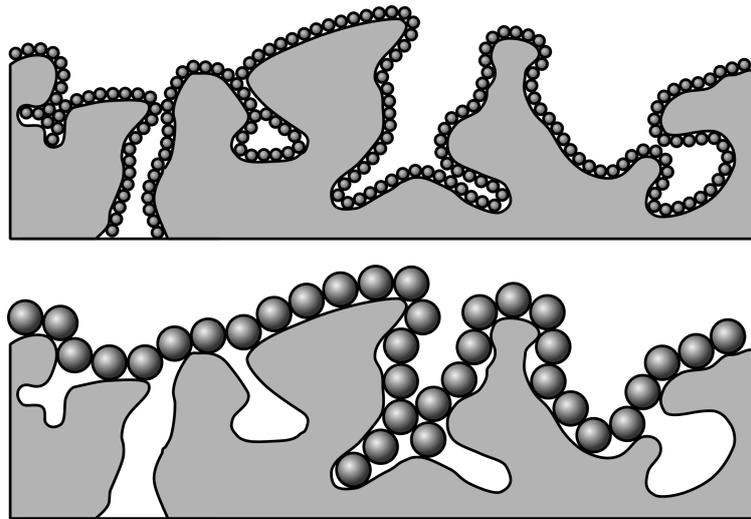


**Abbildung 2.29:** Schematische Darstellung einer Adsorptions-Isotherme mit charakteristischen Bereichen.

$$\bar{q} = K_H \cdot p \quad (2.68)$$

Makroporen ( $d_P > 50 \text{ nm}$ ) vollständig mit Adsorbatmolekülen auszufüllen. Aus diesem Grund ist die Untersuchung der Porengrößenverteilung sowie eine Ermittlung des Porenvolumens bei  $p/p_0 = 1$  nach vollständiger Befüllung der Poren durch diese Isothermen nicht möglich. Ein Spezialfall stellt das Mikroporenvolumen ( $d_P < 2 \text{ nm}$ ) dar. Durch bi- oder multi-dentale Wechselwirkungen von Sondenmolekülen zu Adsorptionsplätzen der Feststoffoberfläche erfolgt ein bevorzugtes Befüllen dieser Poren noch vor dem Ausbilden der Monolage.<sup>[149]</sup> Da in dieser Arbeit keine mikroporösen Systeme untersucht wurden, wird die Bestimmung der Mikroporen nicht vertieft diskutiert. Einen Vorteil gegenüber Tieftemperatur-Sorption mit Stickstoff als Adsorptiv (3.3.3) stellt zunächst der schnelle Zugang zu verschiedenen Sondenmolekülen dar. Dabei gilt es zu beachten, dass die verwendeten Modelle die Wechselwirkungsprozesse stark vereinfachen und komplexe Adsorptionsteilprozesse nicht berücksichtigen. Im *IUPAC Technical Report 2015* zeigten THOMMES et al.,<sup>[150]</sup> dass selbst bei einem inerten Gas, wie dem Stickstoffmolekül, Wechselwirkungen auftreten. Aufgrund des Quadrupolmoments wird die Orientierung auf der Feststoffoberfläche von der Oberflächenchemie des Adsorbens beeinflusst. Dadurch können Abweichungen im Bedeckungsgrad von bis zu 20 % auftreten.<sup>[151]</sup> Als Alternative zu Stickstoff als Adsorptiv wird das Edelgas Argon empfohlen. Auch die Größe (VAN-DER-WAALS-Radius) spielt für die Zugänglichkeit der Sondenmoleküle in das poröse System eine entscheidende Rolle. Größere Moleküle zeigen einen kleineren Wert für die BET-Oberfläche, da es zu Größenausschlusseffekten kommt, wie in Abbildung 2.30 schematisch dargestellt wird. Die BET-Theorie beschreibt die Multi-Lagen-Adsorption der Sondenmoleküle auf der Oberfläche des Adsorbens. Dabei greift sie die Annahmen der LANGMUIR'schen Adsorption einer Monolage auf:<sup>[152]</sup>

- Die Oberfläche ist eben. (eindimensionale Adsorption)
- Das adsorbierte Gas wird an der Oberfläche vollständig immobilisiert.
- Die Adsorptionsplätze der Oberfläche sind energetisch gleichwertig.
- Jeder Adsorptionsplatz kann nur einfach belegt werden (Monolage).
- Keine Wechselwirkung zwischen benachbarten Adsorptionsplätzen.



**Abbildung 2.30:** Schematische Adsorption unterschiedlich großer Gasmoleküle und Größenausschlusseffekte auf einem porösen Material.<sup>[149]</sup>

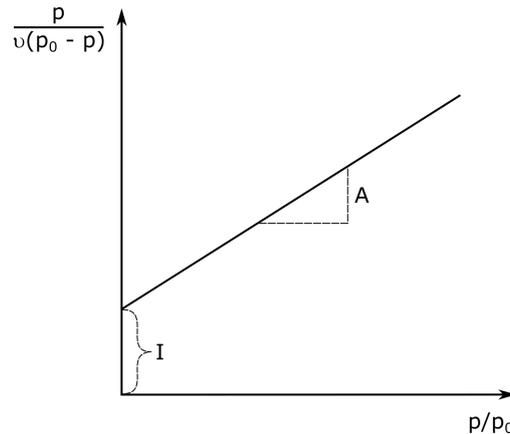
Die BET-Theorie erweitert diesen Ansatz nach LANGMUIR mit dem Fall des Auftretens einer Multi-Lagen-Adsorption. Bei Anstieg von  $p/p_0$  über die Monolage hinaus, bilden sich weitere mono-molekulare Schichten auf bereits adsorbierter Spezies. Es werden folgende Annahmen getroffen:<sup>[148]</sup>

- Die Ausbildung physikalischer Multi-Lagen-Adsorption ist uneingeschränkt.
- Gasmoleküle wechselwirken nur innerhalb der einen Molekül-Monolage.
- Die LANGMUIR-Adsorption ist für jede einzelne Lage anwendbar.
- Die Enthalpie der ersten Monolage ist konstant und höher, als die Adsorptionenthalpie aller weiteren Monolagen.
- Die Adsorptionenthalpie der zweiten Monolage ist gleich aller weiteren Monolagen höherer Schichten. (Gleichung 2.70)

Durch diese Annahmen und mit Hilfe Gleichung 2.69 kann ein linearer Zusammenhang zwischen ansteigendem Relativdruck  $p/p_0$  und dem Ausbilden der Multi-Lagen festgestellt werden. (Abbildung 2.31)

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2.69)$$

Aus dem vorliegenden Gasdruck  $p$  und dem Sättigungs-Dampfdruck  $p_0$  des Sondenmoleküls lässt sich der Relativdruck  $p/p_0$  darstellen. Der Parameter  $v$  steht für das totale



**Abbildung 2.31:** Graphische Darstellung des linearisierten BET-Bereichs einer Isotherme zur Bestimmung der BET-Konstante  $c$  und dem Volumen für eine unimolekulare Adsorptionsschicht.<sup>[154]</sup>

adsorbierte Volumen und  $v_m$  für das adsorbierte Volumen für eine unimolekulare Adsorptionsschicht (Monolage). Die BET-Konstante  $c$  berücksichtigt die Annahme konstanter Adsorptionenthalpien für die einzelnen Adsorptionsschichten. Dabei nimmt die Adsorptionenthalpie der ersten Monolage  $H_{ads}^1$  des Sondenmoleküls erwartungsgemäß einen höheren Wert an, als Schichten, die sich bei höheren Relativdrücken ausbilden. Jede weitere Schicht entspricht dem Prozess einer physikalischen Kondensation der Gasmoleküle auf der Feststoffoberfläche. Es wird davon ausgegangen, dass ab der zweiten Monolage die Adsorptionenthalpie für alle weiteren Lagen ( $n \geq 2$ ) entsprechend Gleichung 2.70 den gleichen Wert  $H_{ads}^L$  annimmt.<sup>[153]</sup>

$$H_{ads}^2 = H_{ads}^3 = H_{ads}^n = H_{ads}^L \quad (2.70)$$

Aus der graphischen Darstellung (Abbildung 2.31) der linearisierten BET-Gleichung (Gleichung 2.69) können die Steigung und der Schnittpunkt mit der Ordinate abgelesen werden. Aus diesen Daten lassen sich anschließend Werte für  $v_m$  und die BET-Konstante  $c$  berechnen. (Gleichung 2.71 und 2.72)<sup>[154]</sup>

$$v_m = \frac{1}{A + I} \quad (2.71)$$

$$c = 1 + \frac{A}{I} \quad (2.72)$$

Unter Zuhilfenahme dieser Werte und bekannten Parametern, wie der Avogadrozahl  $N_A$ , der Bedeckungsfläche  $a$  und dem molaren Volumen  $V$  des Sondenmoleküls, lässt sich ein Wert für die Oberfläche  $A_{total}$  des Feststoffs erzeugen. (Gleichung 2.73)<sup>[155]</sup>

$$A_{total} = \frac{v_m \cdot N_A \cdot a}{V} \quad (2.73)$$

Durch eine Normierung auf die Masse  $m$  des untersuchten Materials lässt sich die extensive Stoffgröße  $A_{total}$  zu einer intensiven Stoffgröße, der sogenannten spezifischen Oberfläche oder BET-Oberfläche  $A_{BET}$  umformen, um damit eine bessere Vergleichbarkeit verschiedener Stoffe zu ermöglichen.<sup>[156]</sup>

$$A_{BET} = \frac{A_{total}}{m} \quad (2.74)$$

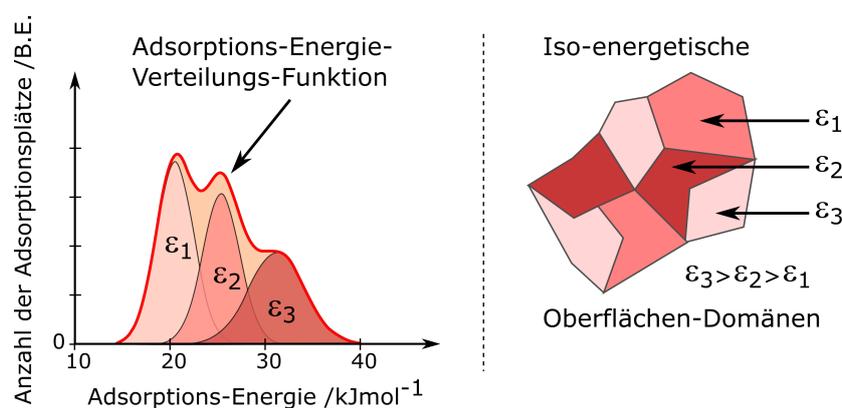
KELLOU et al.<sup>[157]</sup> konnten anhand Dimethylsilyl-modifizierter Silica mit den Sondenmolekülen 2-Propanol und Wasser verschiedene spezifische BET-Oberflächen ermitteln. Mit Hilfe von Wasser konnten die nach der Modifizierung verbliebenen Silanolgruppen als spezifische hydrophile BET-Oberfläche bestimmt werden.

### 2.2.2.3 Energetische Verteilung der Oberfläche

Adsorption zwischen Molekülen und einer Oberfläche findet an einem lokalen Wechselwirkungs-Potential-Maximum statt, welche als Adsorptionszentren oder aktive Zentren bezeichnet werden. Jedes aktive Zentrum hat in Abhängigkeit zum jeweiligen Wechselwirkungspotential eine charakteristische Adsorptions-Energie  $\epsilon$ . Die Verteilung verschiedener Zentren auf der Oberfläche und damit verschiedener Adsorptionsenergien, die den Adsorptionsprozess beeinflussen, wird als Oberflächenheterogenität bezeichnet. Dies lässt sich durch eine Verteilungsfunktion der Adsorptionsenergien  $X(\epsilon)$  verdeutlichen, bei der die vorliegenden Adsorptionsenergien entsprechend ihrer Anzahl aufgetragen werden. (Abbildung 2.32)

Die Inverse Gaschromatographie im FC-Modus bietet Zugang zu einer Darstellung der energetischen Verteilung der Oberflächenspezies. Mit dieser Methode ist es möglich durch Variation der Sondenmoleküle und einer großen Bandbreite an funktionellen Gruppen verschiedene Aspekte der Oberflächen-Wechselwirkungen zu beleuchten. Dazu zählen die Quantifizierung und energetische Einordnung der vorliegenden Wechselwirkungsplätze sowie die Untersuchung spezieller Adsorptionsmechanismen.

Zur Vereinfachung wird die Oberfläche in verschiedene iso-energetische Domänen eingeteilt, die als Ergebnis der jeweiligen Wechselwirkungsstärke ein individuelles Adsorptionsverhalten zeigen. Man spricht von einem *Patchwork*-Modell einer energetisch heterogenen Oberfläche. Jede Domäne selbst steht für eine energetisch homogene Fläche. Abbildung 2.32 zeigt neben einer schematischen Abbildung des *Patchwork*-Modells die Verteilungsfunktion  $X(\epsilon)$  der iso-energetischen Domänen. Die Auftragung erfolgt in Form der Adsorptionsenergie in Abhängigkeit zur relativen Häufigkeit des Energiewertes.<sup>[158]</sup>



**Abbildung 2.32:** Darstellung des *Patchwork*-Modells mit der Auftragung iso-energetischer Domänen entsprechend der Adsorptionsenergie in Abhängigkeit zur Häufigkeit des Auftretens.<sup>[158]</sup>

Jeder Domäne ist groß genug, um als unabhängiges thermodynamisches Teilsystem betrachtet zu werden, so dass eine eigene Adsorptionsisotherme zugeordnet werden kann. Die experimentelle Isotherme für die Gesamtoberfläche  $\vartheta(T, p)$  ergibt sich aus dem Durchschnitt aller Adsorptionsenergien  $\epsilon$  der einzelnen Domänen.<sup>[159]</sup> Gleichung 2.75 ist die integrale Darstellungsform der Adsorptionsisotherme.<sup>[160]</sup>

$$\vartheta(T, p) = \int_{\Omega} \Theta(\epsilon, T, p) X(\epsilon) d\epsilon \quad (2.75)$$

Dabei beschreibt der Term  $\Theta(\epsilon, T, p)$  die lokale Isotherme der jeweiligen aktiven Zentren in Abhängigkeit zur Adsorptionsenergie  $\epsilon$ , der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$ . Der Parameter  $\Omega$  steht für die Summe aller berücksichtigten iso-energetischen Domänen. Diese Isothermen liegen jedoch dem LANGMUIR-Modell zugrunde. Das bedeutet intermolekulare Wechselwirkungen der Sondenmoleküle, die bei hohen Relativdrücken zu atomaren Multilagenn in der Adsorption führen, werden nicht berücksichtigt. Damit können topologische Einflüsse der Oberfläche auf die bestimmbar thermodynamischen Eigenschaften gezielt ausgeschlossen werden.<sup>[159]</sup> Gleichung 2.75 wird genutzt, um aus der experimen-

tellen Adsorptionsisotherme die Adsorptionsenergie-Verteilung zu bestimmen. Dabei hat sich die Methode der *Condensation Approximation* (CA) als zuverlässiger Ansatz durchgesetzt. Bei diesem Verfahren wird eine Kondensationsisotherme  $\Theta_c$  der lokalen Adsorptionsisotherme  $\Theta$  angenähert. Diese Kondensationsisothermen nehmen in Abhängigkeit des Kondensationsdruckes  $p_c$  Werte von 1 und 0 an. (Gleichung 2.76)<sup>[161]</sup>

$$\Theta_c(p, \epsilon) = \begin{cases} 0, & p < p_c(T, \epsilon) \\ 1, & p > p_c(T, \epsilon) \end{cases} \quad (2.76)$$

Da der Kondensationsdruck  $p_c(\epsilon)$  monoton mit der Adsorptionsenergie  $\epsilon$  ansteigt, lässt sich Gleichung 2.76 in folgender Form darstellen:

$$\Theta_c(p, \epsilon) = \begin{cases} 0, & \epsilon < \epsilon_c(T, p) \\ 1, & \epsilon > \epsilon_c(T, p) \end{cases} \quad (2.77)$$

Durch Einsetzen der Beziehung aus Gleichung 2.77 in die Gleichung 2.75 erhält man folgenden Zusammenhang:

$$\vartheta(p) = \int_{\epsilon_c(T, p)}^{\infty} X(\epsilon) d\epsilon \quad (2.78)$$

Eine Ableitung nach  $p$  führt zu Gleichung 2.79.

$$\left( \frac{\partial \vartheta}{\partial p} \right)_T = -X(\epsilon_c) \cdot \left( \frac{\partial \epsilon_c}{\partial p} \right)_T \quad (2.79)$$

Durch Umstellen und Berücksichtigung der inversen Abhängigkeit des Kondensationsdruckes  $p_c(T, \epsilon)$  erhält man Gleichung 2.80.

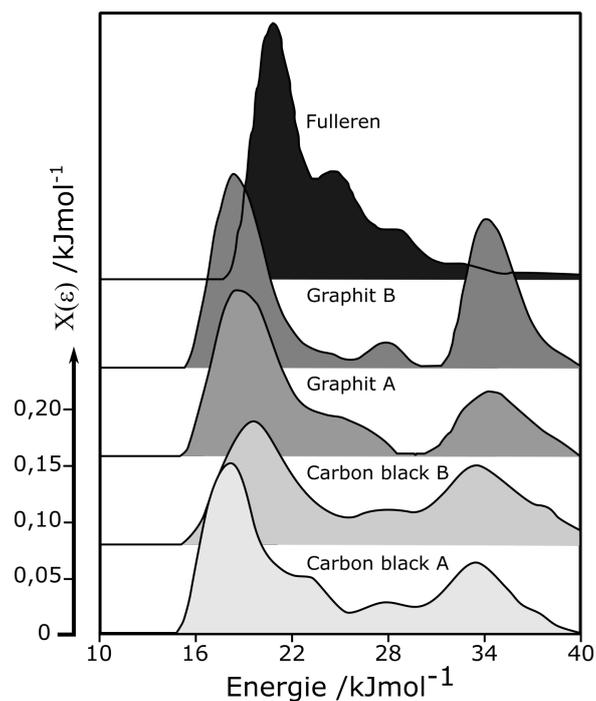
$$X(\epsilon) = - \left( \frac{\partial \vartheta}{\partial p} \right)_{p=p_c} \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial \epsilon} \right)_{p=p_c} \quad (2.80)$$

Die Ableitung  $\left( \frac{\partial \vartheta}{\partial p} \right)$  lässt sich anhand der Adsorptionsisotherme und den daraus erhaltenen Parametern für  $\vartheta$  und  $p$  ermitteln. Für die Bestimmung des zweiten Terms  $\left( \frac{\partial p}{\partial \epsilon} \right)$  ist es notwendig den Kondensationsdruck  $p_c$  für die jeweilige Adsorptionsenergie zu kennen. Dieser lässt sich mit Hilfe der LANGMUIR-Konstante  $K_L$  entsprechend Gleichung 2.81 berechnen.

$$p_c(\epsilon) = K_L \exp\left(-\frac{\epsilon}{k \cdot T}\right) \quad (2.81)$$

Die erhaltene Verteilungsfunktion der Adsorptionsenergien  $X(\epsilon)$  eignet sich besonders für niedrige Adsorptionstemperaturen.<sup>[159]</sup> Mit Hilfe der Methode nach RUDZIŃSKI und JAGIELLO<sup>[162]</sup> wurde die Qualität der Verteilungsfunktion aus der CA mit Hilfe einer FOURIER-Transformation verbessert, indem das Hintergrundrauschen durch die Berechnung eliminiert werden konnte.

PAPIERER et al.<sup>[78]</sup> zeigten mit Hilfe der Verteilungsfunktion der Adsorptionsenergien verschiedener Kohlenstoffmaterialien Unterschiede in deren Oberflächenchemie bezüglich der Gasadsorption auf. Es wurden Fulleren, Graphit und Aktivkohle mittels IGC-FC untersucht. Diese drei Kohlenstoffe unterschiedlicher Struktur und Eigenschaften zeigten auch in der energetischen Verteilungsfunktion  $X(\epsilon)$  deutliche Unterschiede. (Abbildung 2.33) Eine genaue Zuordnung der energetisch unterschiedlichen Adsorptionsplätze auf molekularer Ebene konnte ohne weitere Charakterisierungstechniken nicht erfolgen.

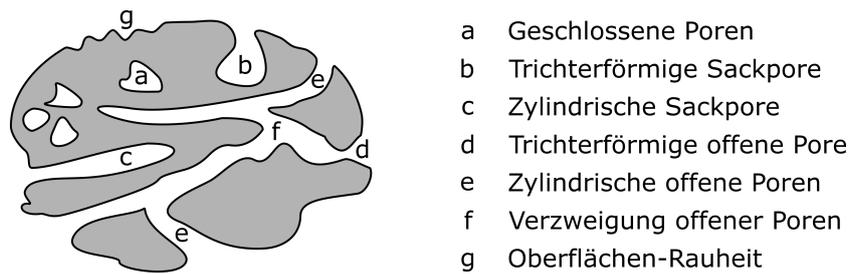


**Abbildung 2.33:** Darstellung verschiedener Verteilungsfunktionen der Adsorptionsenergie  $X(\epsilon)$  unterschiedlicher Kohlenstoffe.<sup>[78]</sup>

## 2.3 Silica als Trägermaterial

Die Verwendung von Trägermaterialien mit hoher spezifischer Oberfläche zur Verbesserung der Prozesseffektivität ist eine viel genutzte Anwendung für heterogen katalysierte Reaktionen. Während die homogene Katalyse in einer einzelnen stofflichen Phase stattfindet, so dass eine hohe stoffliche Nähe zwischen Katalysator- und Substratmoleküle vorliegt und hohe Umsätze ermöglicht werden, handelt es sich bei heterogen katalysierten Prozessen um Reaktionen an der Phasengrenze. Dadurch ist der mögliche Reaktionsraum auf die Kontaktfläche beider Phasen begrenzt und die Geschwindigkeit der Reaktion wird durch Diffusions-, Adsorptions- und Desorptionsvorgänge bestimmt. Das Trägermaterial beschreibt dabei eine Matrix aus weitgehend inerte Substanz, auf deren Oberfläche die katalytisch aktive Spezies aufgebracht werden kann. Die Herstellung eines Vollmaterials aus katalytischem Material ist in vielen Fällen nicht sinnvoll. In Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit würde das Potential einer katalytischen hochaktiven und oft auch sehr seltenen und teuren Komponente, wie zum Beispiel einem Edelmetall, ungenutzt bleiben, da reaktive Zentren, die sich nicht an der Katalysatoroberfläche befinden, von der Reaktion ausgeschlossen sind. Zudem weisen die katalytisch aktiven Spezies als Vollmaterial keine ausreichende Stabilität auf, um technische Anwendung zerstörungsfrei zu überstehen. Die Verwendung poröser Trägermaterialien reduziert zum einen die Menge der oft finanziell kostenintensiven aktiven Spezies erheblich. Zum anderen sorgt der große Oberflächenanteil der Trägermatrix für eine feinere Verteilung bei gleichzeitig höherer Beladung. Die höhere Anzahl aktiver Spezies ist gleichbedeutend mit einer höheren Anzahl reaktiver Stellen, an denen gleichzeitig Reaktionen stattfinden können. Somit lässt sich auch eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit ableiten, da mehr Substrat in der gleichen Zeit umgesetzt werden kann. Bei der Wahl des Trägermaterials ist darauf zu achten, dass es durch die angestrebten Reaktionsbedingungen nicht beschädigt wird. Dabei spielen vor allem Phasenumwandlungs- und Sinter-Effekte bei zu hohen Temperaturen sowie Verstopfen der Porosität durch Ablagerungen, aber auch die Stabilität bei mechanischer Belastung, eine wichtige Rolle. Die Eigenschaften können sich zudem untereinander beeinflussen. Eine hohe Porosität wirkt sich zum Beispiel meist negativ auf eine mechanische Belastbarkeit aus. Zu kleine Poren können schneller verstopfen, und hohe Temperaturen führen oft zu einem Verlust der Porosität durch Sinter-Effekte. Beispielsweise weist  $\gamma - Al_2O_3$  eine Phasenumwandlungstemperatur ab 600 °C auf,<sup>[163]</sup> während poröse Gläser bis 750 °C als thermisch stabil gelten.<sup>[164]</sup>

“Porös“ sind dabei alle Materialien die Poren besitzen (Vertiefungen, Kanäle oder Zwischenräume), welche eine höhere Porentiefe als Porenbreite aufweisen.<sup>[149]</sup> Abbildung 2.34



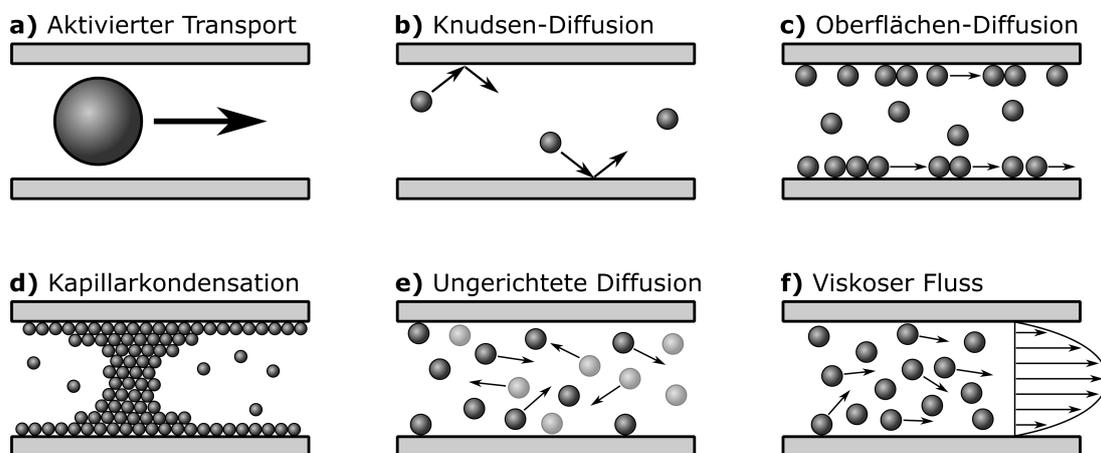
- a Geschlossene Poren
- b Trichterförmige Sackpore
- c Zylindrische Sackpore
- d Trichterförmige offene Pore
- e Zylindrische offene Poren
- f Verzweigung offener Poren
- g Oberflächen-Rauheit

**Abbildung 2.34:** Verschiedene Arten der Porosität.<sup>[149]</sup>

zeigt dabei verschiedene Arten der Porosität. Vertiefungen der Oberfläche, welche die Bedingungen einer Pore nicht erfüllen, werden als Oberflächenrauheit (veraltet auch Rauigkeit) bezeichnet. Eine Einteilung der Porosität erfolgt üblicherweise entsprechend der Porengröße und wird nach IUPAC in drei verschiedene Klassen unterschieden:<sup>[149]</sup>

- *Mikroporen* (Porendurchmesser kleiner als  $2\text{ nm}$ )
- *Mesoporen* (Porendurchmesser zwischen  $2\text{ nm}$  und  $50\text{ nm}$ )
- *Makroporen* (Porendurchmesser größer als  $50\text{ nm}$ ).

Entsprechend der vorliegenden Porengröße lassen sich auch typische Transportmechanismen durch die Poren beobachten. Für mikroporöse Systeme liegt die Porengröße in der Größenordnung der VAN-DER-WAALS-Radien der Moleküle, was sowohl zu Größenausschlusseffekten als auch zu einem verstärkenden Einfluss auf adsorptive Wechselwirkungen führen kann. Man spricht von „Aktivierten Transport“.<sup>[165]</sup>(Abbildung 2.35a) Bei mesoporösen Systemen liegt die mittlere Weglänge eines Moleküls, bis ein Zusammenstoß mit der Porenwand oder anderen Molekülen zu erwarten ist, in der gleichen Größenordnung oder ist größer als die geometrische Beschränkung. Somit treten die Adsorptiv-Moleküle



**Abbildung 2.35:** Transportmechanismen für verschiedene Porengrößen.<sup>[149]</sup>

häufiger mit den Porenwänden in Kontakt, als mit anderen Molekülen in der Gasphase. (KNUDSEN-Regime, Abbildung 2.35b)<sup>[166]</sup> Einen weiteren Beitrag zur Diffusion liefert die Oberflächen-Diffusion (Abbildung 2.35c), bei der sich adsorbierte Moleküle entlang der Oberfläche bewegen können.<sup>[167]</sup> Durch die Ausbildung von Multi-Lagen ausreichender Dicke sind Kapillarkondensationen zu beobachten.<sup>[168]</sup> (Abbildung 2.35d) Die Größe der Makroporen übersteigt die mittlere Weglänge der Moleküle in hohem Maß. Dadurch treten als Transportmechanismen vorwiegend ungerichtete Diffusion (Abbildung 2.35e) oder viskoser Fluss (Abbildung 2.35f) bei Anliegen eines Druckgradienten auf.<sup>[169]</sup>

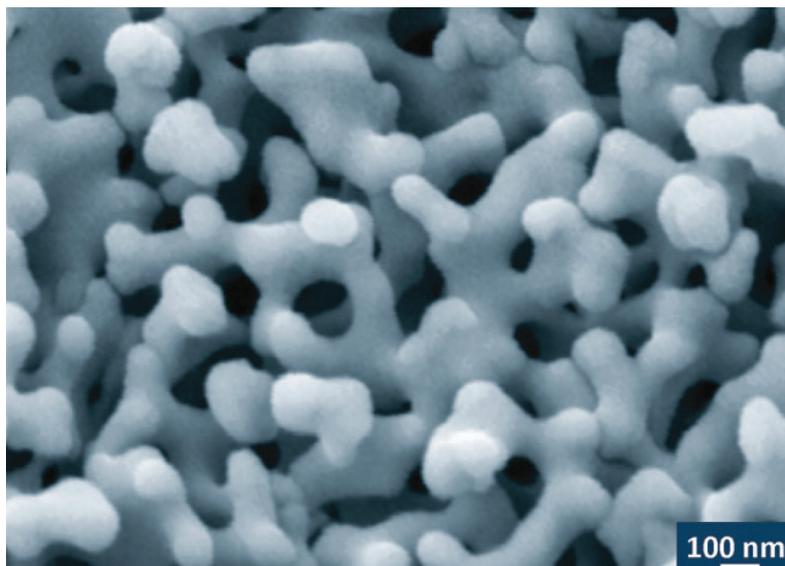
Beispiele für silicatische Trägermaterialien mit hohen spezifischen Oberflächen sind poröse Gläser<sup>[164]</sup> und pyrogene Silica,<sup>[170]</sup> wie sie in dieser Arbeit Verwendung fanden, aber auch Xerogele aus dem Sol-Gel-Prozess<sup>[171]</sup> und Fällungskieselsäuren<sup>[172]</sup> aus Wasserglas-Lösungen. Als ein natürlich vorkommendes Produkt sind sowohl amorphe Silica aus der Asche von Reisspelzen<sup>[173]</sup> und Kieselgur<sup>[174]</sup> aus den Rückständen fossiler Kieselalgen (Diatomeen) zu nennen.

In den folgenden Abschnitten werden vor allem poröse und pyrogene Silica genauer beschrieben. Diese wurden als Referenz-Materialien ausgewählt, da sie alle Anforderungen für die Validierung der IGC-Methode erfüllen. Durch eine Einstellbarkeit der Morphologie sowie einer guten Vergleichbarkeit beider Materialien und die Möglichkeit der Oberflächenmodifizierung durch Alkoxysilane, können unterschiedlichste Fragestellungen, wie zum Beispiel der Einfluss von Porengröße und chemischer Zusammensetzung, untersucht werden.

### 2.3.1 Poröse Gläser

Als poröse Gläser werden glasartige Materialien mit einer schwammartigen Durchdringungsstruktur und einem  $SiO_2$ -Gehalt von etwa 96 % bezeichnet. Diese können durch Sintern eines Xerogels aus dem Sol-Gel-Prozess hergestellt werden oder als Ergebnis der Extraktion phasenseparierter Alkaliborosilicatgläser, was im Zuge dieser Arbeit Anwendung fand. Ein Beispiel für die typische Poren-Struktur wird in Abbildung 2.36 in raster-elektronenmikroskopischer Darstellung gezeigt.

Im Jahr 1938 patentierten HOOD et al.<sup>[175]</sup> den VYCOR-Prozess, in dem ternäre Alkaliborosilicatgläser ( $M_2O - B_2O_3 - SiO_2$ ) mit bestimmter Zusammensetzung durch eine thermische Behandlung eine Phasenseparation zeigten. Dabei entsteht eine alkalireiche Borat-Phase und eine Silica-Phase. Mit Hilfe von Mineralsäuren ist es möglich die Borat-Phase herauszulösen, so dass eine silicareiche poröse Struktur mit Spuren von Bor im silicatischen Netzwerk zurückbleibt. Diese Struktur kann durch Temperaturen ab 900 °C zu



**Abbildung 2.36:** Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines porösen Glases.<sup>[164]</sup>

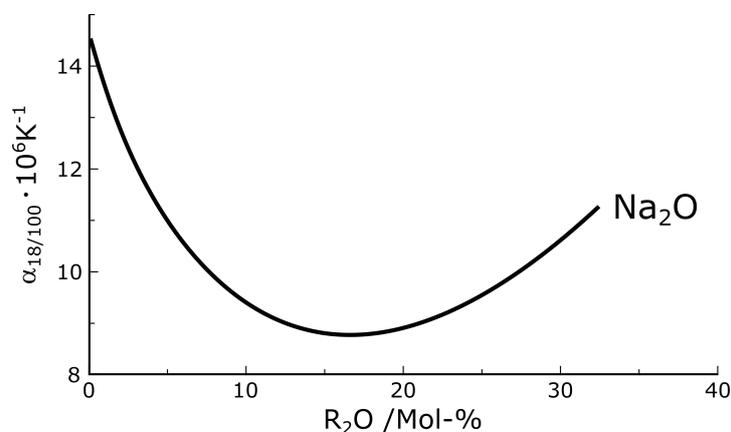
einem homogenen Glas versintert werden. Ziel des Prozesses war die Erzeugung quarzglasähnlicher Monolithe, da eine erhebliche Reduktion der Bearbeitungstemperatur von den für Quarzglas üblichen 2000 °C erzielt werden konnte. HOOD und NORDBERG<sup>[175]</sup> trugen zur maßgeblichen Weiterentwicklung des Prozesses im ternären System  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$  bei und erzeugten durch Sintern bei 1000 - 1300 °C quarzglasähnliche Monolithe hoher Stabilität und mit geringem thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Poröses Glas ist das intermediäre Produkt aus dem VYCOR-Prozess vor dem letzten Sinter-Schritt. Dabei lassen sich eine Vielzahl vorteilhafter Eigenschaften konservieren. In Abhängigkeit der gewählten Zeit und Temperatur während der Phasenseparation lassen sich bei einer gleichbleibend engen Porenverteilung Porengrößen zwischen 1 und 1000 nm kontrolliert einstellen. Zudem konnten spezifische BET-Oberflächen von bis zu  $400 m^2 \cdot g^{-1}$  und Porenvolumina von bis zu  $2 cm^3 \cdot g^{-1}$  gemessen werden.<sup>[164]</sup> Aufgrund des damit verbundenen hohen Anwendungspotentials, findet die Nutzung in vielen Bereichen, wie zum Beispiel in der Chromatographie, Katalyse, Wirt-Gast-Systemen aber auch bei Sensortechnologien statt. Dem gegenüber stehen hohe Produktionskosten, was eine großtechnische Nutzung aus ökonomischen Gründen limitiert.<sup>[176][177]</sup>

Aufgrund eines reproduzierbar kontrolliert einstellbaren Porensystems eignet sich poröses Glas sehr gut als Referenz-Material für eine Untersuchung mittels der IGC-Methode, wie bereits schon durch RÜCKRIEM et al.<sup>[75]</sup> demonstriert wurde. Andere Beispiele für eine Nutzung von porösen Gläsern zur Validierung von Charakterisierungsmethoden sind die Positronen-Lebensdauerspektroskopie<sup>[178]</sup> sowie die Röntgenkleinwinkelstreuung.<sup>[179]</sup>

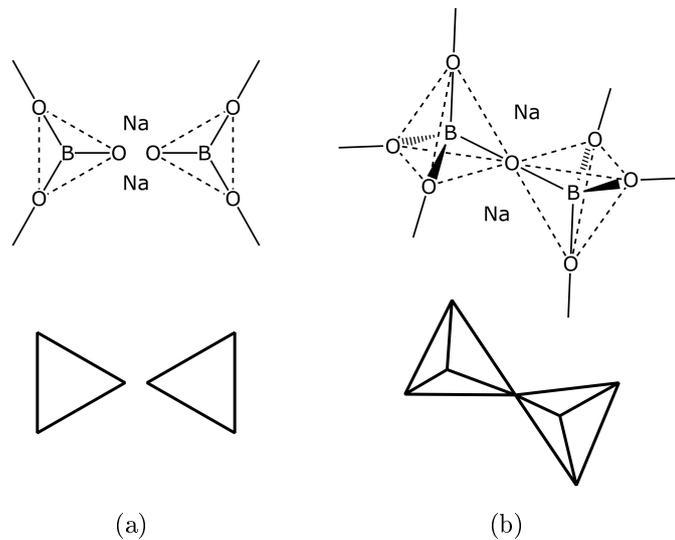
### 2.3.1.1 Phasenseparation

Die thermisch induzierte Phasenseparation der Alkaliborosilicatgläser findet in einem Temperaturbereich zwischen 450 °C und 760 °C statt. Die Herausbildung der Borat-Phase und damit der Ursprung dieses Phänomens lässt sich durch das Auftreten der Borsäureanomalie erklären. Diese beschreibt ein anomales Verhalten des linearen Ausdehnungskoeffizienten borhaltiger Gläser bei der Zugabe von Alkalioxiden durch eine Veränderung der Koordination der Boratome. Abbildung 2.37 zeigt die Abhängigkeit des linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  zum Stoffmengenanteil beigefügter Alkalioxide.

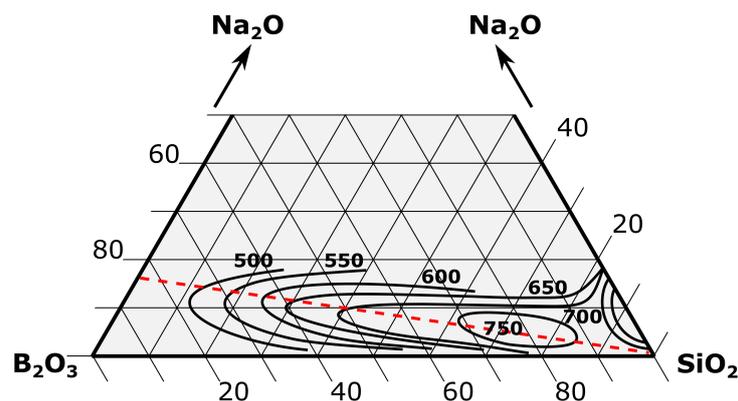


**Abbildung 2.37:** Darstellung des Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  in Abhängigkeit zum Alkalioxidgehalt im Boratglas nach VOGEL.<sup>[180]</sup>

In reinem Bor-Glas treten ausschließlich planare  $[BO_3]$ -Gruppen (Abbildung 2.38a) auf. Durch einen höheren Gehalt von  $Na_2O$  wird eine Umordnung der  $Na_2O$  verbrückten  $[BO_3]$ -Gruppen zu räumlich miteinander vernetzten  $[BO_4]$ -Tetraedern (Abbildung 2.38b) begünstigt. Die Folge dieser Strukturänderung ist eine Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten durch eine höhere Vernetzung. Ein Minimum des Ausdehnungskoeffizienten wird bei 16 Mol-% an  $Na_2O$  erreicht. Höhere Alkalikonzentrationen führen gemäß VOGEL<sup>[180]</sup> zur Ausbildung von Tri-, Tetra- und später Pentaboratgruppen, die aufgrund ihrer räumlichen Ausdehnung den Ausdehnungskoeffizienten erhöhen. Der erhöhte Platzbedarf der  $[BO_4]$ -Tetraeder im Vergleich zu den  $[BO_3]$ -Gruppen führt zu einer tropfenartigen Separation innerhalb der Glasmatrix. Das optimale Verhältnis zwischen  $[BO_3]$  und  $Na_2O$  zur Phasenseparation entmischbarer Alkaliborosilicatgläser wird durch die Anomaliegerade im ternären Phasendiagramm des Systems  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$  beschrieben. Abbildung 2.39 zeigt diese Anomaliegerade (rot) und die Bereiche für verschiedene Entmischungstemperaturen. Das Molverhältnis für  $Na_2O:B_2O_3$  in diesem System beträgt 16:84.



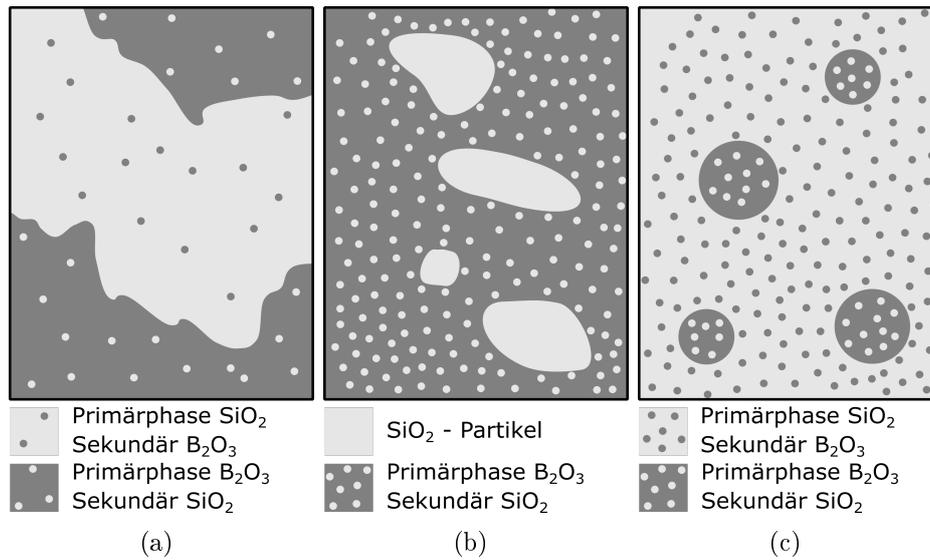
**Abbildung 2.38:** Darstellung verschiedener Koordination der Boratome in reinem Bor-Glas (a) und durch Einlagerung zusätzlicher Natriumionen (b).<sup>[180]</sup>



**Abbildung 2.39:** Darstellung des ternären Phasendiagramms für das  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -System mit Temperaturen für die Entmischungsgrenzen sowie der Anomaliegerade (rot).<sup>[180]</sup>

Damit ergeben sich für die Ausbildung einer Durchdringungsstruktur Glaszusammensetzungen von 50 - 70 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , 14 - 40 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$  und 3 - 10 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$ . (Abbildung 2.40a) Niedrigere Silica-Anteile führen zu einer Ausbildung eingebetteter Silica-Partikel ohne zusammenhängende Netzstruktur, wie Abbildung 2.40b zeigt. Höhere Gehalte führen nach einer Phasenseparation zur Einbettung unzusammenhängender Boratpartikel in der Silicamatrix.<sup>[182]</sup> (Abbildung 2.40c)

Bei einer thermisch induzierten Phasenseparation oberhalb von 585 °C findet zusätzlich die sogenannte Sekundärentmischung statt. Dabei löst sich, aufgrund der sprunghaften Abnahme der Viskosität der boratreichen Phase bei dieser Temperatur, vermehrt  $\text{SiO}_2$  in



**Abbildung 2.40:** Schematische Darstellung der Phasenseparation im Alkaliborosilicatglassystem bei verschiedenen Zusammensetzungen der Ausgangsgläser.<sup>[181]</sup>

der natriumreichen Boratphase. Nach der sauren Extraktion bleibt dieses als feindisperses Silica in der Porenstruktur zurück und bestimmt die textuellen Eigenschaften des porösen Glases.<sup>[183]</sup> Wie ZHDANOV et al.<sup>[184,185]</sup> zeigten, konnten die Silica-Partikel erstmals durch eine alkalische Nachbehandlung aus dem Porensystem entfernt werden.

In Tabelle 2.7 sind mögliche Glaszusammensetzungen unter deren kommerziellen Handelsnamen aufgezeigt. Da ein höherer Bor-Anteil den Effekt der Phasenseparation verstärkt wird zusätzlich Aluminiumoxid hinzugefügt, um diesen Effekt zu kompensieren.<sup>[182]</sup> Im Zuge dieser Arbeit wurden zur Herstellung poröser Gläser ausschließlich eine Ausgangsmischung des Typs G1 verwendet.

**Tabelle 2.7:** Zusammensetzung verschiedener Ausgangsgläser für phasenseparierbare Natriumborosilicatgläser.<sup>[182]</sup>

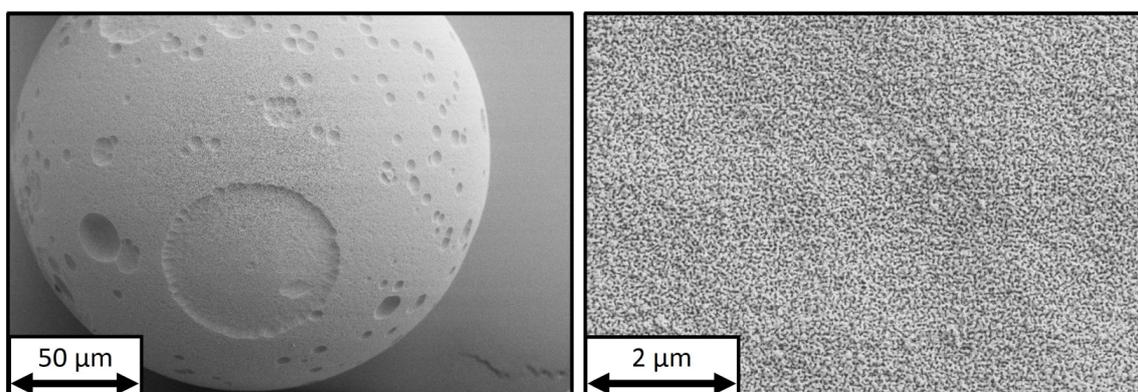
Glas	Markenname	SiO <sub>2</sub> / Gew.- %	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Gew.- %	Na <sub>2</sub> O / Gew.- %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Gew.- %
G1	Honkong III (ehem. VitraBio)	62	20	7	1
G2	Honkong IV	70	23	7	-
G3	-	60	33	7	-
G4	-	59	30	7	4

### 2.3.1.2 Poröse Glaskugeln

Insbesondere für umfangreiche analytische Untersuchungen der Silica-Materialien durch verschiedenen Modi der IGC ist es von Vorteil, Proben mit kontrolliert homogener Morphologie und guten Eigenschaften zur Säulenpackung zu verwenden. Im Fall der in der Arbeit verwendeten porösen Glaskugeln handelt es sich um sphärische, poröse Silica-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von  $100\ \mu\text{m}$  aus den Arbeiten von KÜSTER. Diese wurden mit Hilfe eines Flugstaubreaktors mit teilweise integriertem Zyklon und anschließender Phasenseparation sowie Extraktion hergestellt.<sup>[182]</sup> Als Ausgangsmaterial für die Synthese wird eine durch Mahlen und Sieben erzeugte Fraktion aus Glasgranulat verwendet, welche direkt in den Brenngasstrom des Reaktors zum Aufschmelzen überführt werden kann. Triebkraft für die Verrundung während der Schmelze ist die Verringerung der Oberfläche und die damit verbundene Minimierung der Oberflächenenergie. Nach dem Abkühlen und Erstarren zeigen die Partikel eine hohe Sphärizität. Voraussetzung für die Durchführbarkeit dieses Verfahrens ist ein hohes Maß an Fluidität der eingesetzten Gläser bei niedrigen Temperaturen.<sup>[186]</sup> KÜSTER<sup>[182]</sup> zeigte, dass sich die Alkaliborosilicatgläser besonders gut für dieses Verfahren eignen.

Die entstandenen Glaskugeln als Hohl- oder Vollmaterial finden unter anderem Verwendung für reflektierende Farbstoffe, wie zum Beispiel bei Straßenschildern, Fahrbahnmarkierungen und Projektionsflächen, als mechanisches Strahlungsmittel aber auch im pharmazeutischen Bereich als Medikamententräger.<sup>[187]</sup>

Während der Erzeugung der Porosität konnte KÜSTER eine durch die Verrundung auftretende Versiegelung der Partikeloberfläche durch eine Behandlung mit konzentrierter Natronlauge entfernen. Die Phasenseparation wurde bei maximal  $630\ \text{°C}$  durchgeführt, da bei höheren Temperaturen zu starke Kristallisationseffekte der äußeren Oberfläche zu

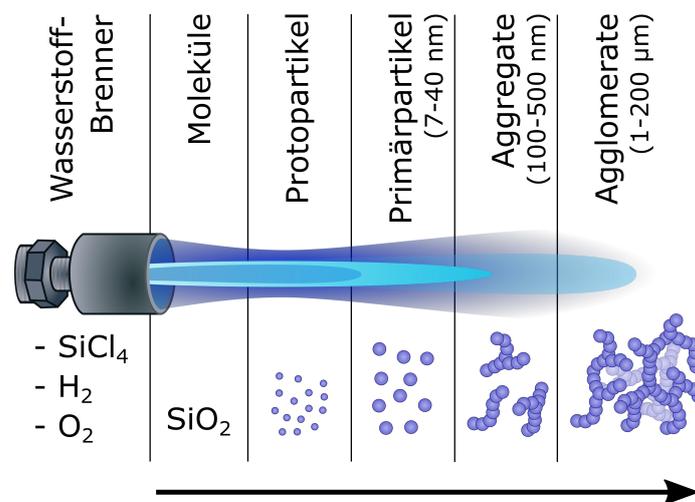


**Abbildung 2.41:** Rasterelektronenmikroskopische Abbildung einer porösen Glaskugel nach der alkalischen Entfernung der Oberflächenversiegelung.<sup>[182]</sup>

erwarten sind. Mit der genannten alkalischen Behandlung wird bei einem Masseverlust von mindestens 15 % eine homogene Entfernung der Oberflächenversiegelung erreicht. Analog zur Herstellung im VYCOR-Prozess kann mit Hilfe von Mineralsäuren die Borat-Phase extrahiert werden. Mit dem letzten Extraktions-Schritt wird mit Hilfe von Natronlauge feindisperses Silica aus den Poren entfernt und bei Bedarf das Porensystem aufgeweitet.<sup>[182]</sup> Abbildung 2.41 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer porösen Glaskugel der Fraktion 100 - 200  $\mu\text{m}$ .

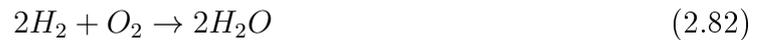
### 2.3.2 Pyrogene Silica

Die Stoffklasse der pyrogenen Silica beschreibt aus einer Flammenhydrolyse hergestellte, amorphe und feinverteilte  $\text{SiO}_2$ -Partikel, die zu größeren Einheiten aggregiert sind. Dieser Herstellungsprozess wurde 1942 patentiert mit dem ursprünglichen Ziel einen verstärkenden Füllstoff für Gummi zu entwickeln.<sup>[170]</sup> Aus technischen und ökologischen Gründen eigneten sich Fällungskieselsäuren besser für diese Anwendung. Pyrogenes Silica hat dennoch auch heute ein breites Spektrum technischer Anwendungen, wie zum Beispiel als Dispersionsmittel, Rieselhilfsmittel, Verdickungsmittel, Adsorbens oder Poliermittel.<sup>[188]</sup> Abbildung 2.42 zeigt schematisch die Flammenhydrolyse mit Siliciumtetrachlorid im Wasserstoffbrenner. Alternative Herstellungsmethoden sind die Reduktion von Quarzsand mit Kohlenstoff im Lichtbogenofen<sup>[189]</sup> oder eine Reduktion von Quarzsand mit Methanol im Plasmabrenner bei 2000 °C.<sup>[190]</sup> Siliciumtetrachlorid wird mit trockener Luft sowie Wasserstoffgas vermischt und anschließend in einem Wasserstoffbrenner entzündet. Dadurch



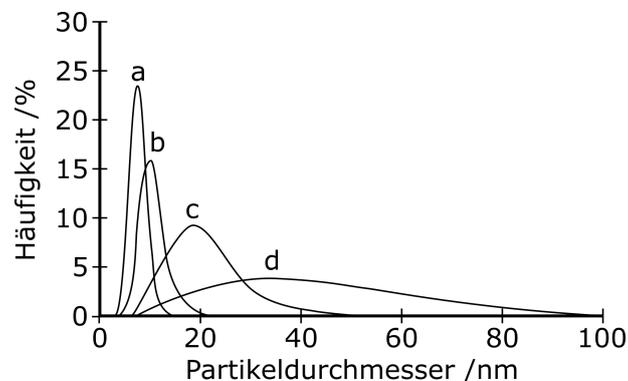
**Abbildung 2.42:** Schematische Darstellung der Flammenhydrolyse zur Herstellung von pyrogenen Silica.<sup>[188]</sup>

findet neben der Knallgasreaktion (Gleichung 2.82) eine Hydrolyse des  $SiCl_4$  mit dem entstandenen Wasser zu  $SiO_2$  und  $HCl$  statt. Dargestellt wird diese Reaktion in Gleichung 2.83. Anschließend erfolgt durch Sinterprozesse eine Aggregation der Primär-Partikel, welche dann durch kohäsive Wechselwirkungen zu größeren Einheiten agglomerieren.



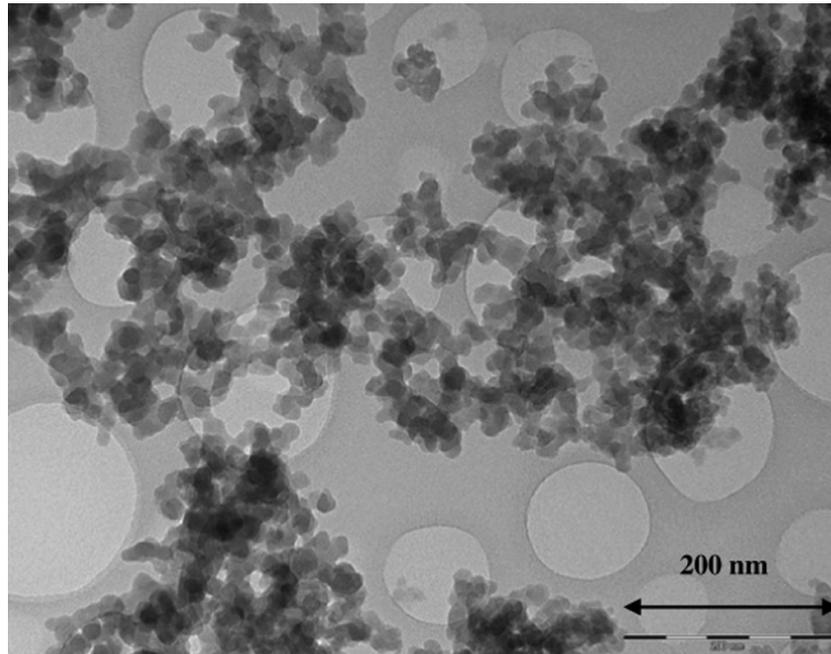
Eine Abtrennung der Feststoffe erfolgt durch Zykclone oder Filter. Aufgrund der hohen Oberfläche ist es nötig, adsorbierte  $HCl$ -Moleküle von der Silica-Oberfläche mittels Fließbettreaktoren zu entfernen. Der abgetrennte Chlorwasserstoff kann zur Gewinnung von Salzsäure genutzt werden. Diese wird anschließend zur Herstellung von  $SiCl_4$  aus elementarem Silicium wiederverwendet.<sup>[191]</sup>

Flammen-Temperatur und -Zusammensetzung beeinflussen die Partikelgröße und damit auch die erreichbare spezifische BET-Oberfläche. Dabei können extrem feine kugelförmige Partikel mit einem mittleren Durchmesser von  $7 \text{ nm} - 40 \text{ nm}$  erzeugt werden. Gleichzeitig ist mit kleiner werdenden Partikeln, wie in Abbildung 2.43 zu erkennen ist, eine engere Partikelgrößenverteilung zu beobachten.



**Abbildung 2.43:** Primärpartikelgrößenverteilung pyrogener Silica mit unterschiedlicher spezifischer BET-Oberfläche: a)  $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ; b)  $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ; c)  $90 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ; d)  $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ <sup>[191]</sup>

Erwartungsgemäß nimmt mit kleinerer Partikelgröße der Wert für die spezifische BET-Oberfläche zu. Typische Werte liegen zwischen  $50$  bis  $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Diese Fläche lässt sich vollständig der äußeren Oberfläche der Partikel zuordnen. Dieses Material wird nicht als porös bezeichnet, da die Agglomerate nur durch kohäsive Wechselwirkung aufrecht erhalten wird und keine chemischen Bindungen vorliegen. Eine Unterscheidung zwischen Agglomeraten (Adhäsion) oder Aggregaten (Versinterung der Primärpartikel) ist selbst durch elektronenmikroskopische Methoden nicht möglich.<sup>[192]</sup> (Abbildung 2.44) Reine py-

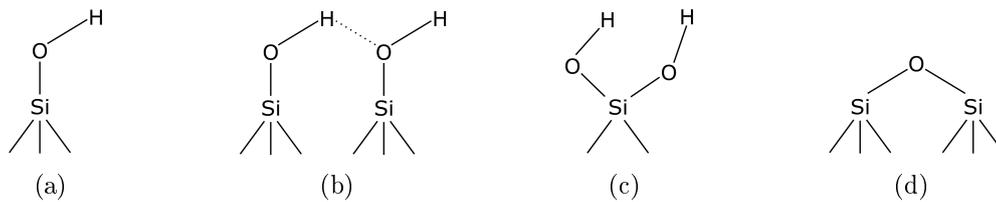


**Abbildung 2.44:** Rasterelektronenmikroskopische Abbildung eines pyrogenen Silica.<sup>[192]</sup>

rogene Silica zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität aus. Die Morphologie bleibt auch bei 1000 °C für 7 Tage unbeeinflusst. Eine Kristallisation wird nicht beobachtet. Durch die Herstellung aus leicht zu reinigenden, gasförmigen Ausgangsstoffen, ist der Anteil an Verunreinigung sehr gering. Nach einer Entfernung des physisorbierten Wassers und Chlorwasserstoffs werden  $SiO_2$ -Gehalte von >99,8 % erzielt.<sup>[191]</sup>

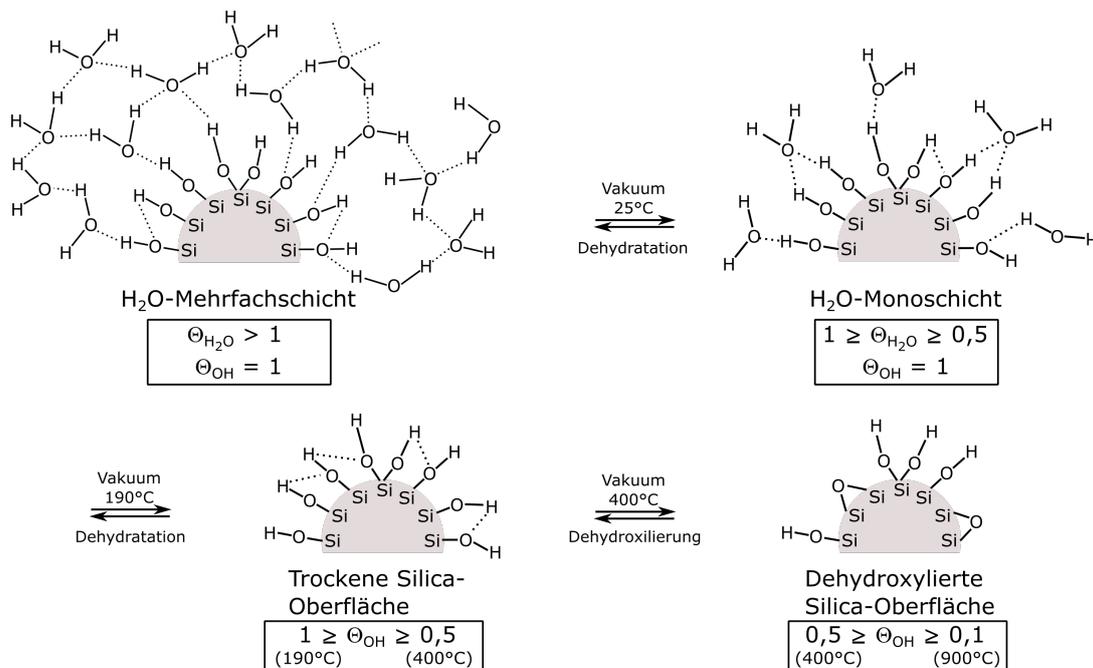
### 2.3.3 Oberflächenchemie von Silica-Materialien

Die Stärke chemischer Wechselwirkungen für Physi- oder Chemisorption an Silica wird durch die Art und Anzahl der Oberflächenspezies beschrieben. Diese sind bei silicatischen Materialien die Endgruppen für das  $SiO_2$ -Netzwerk an der Feststoffoberfläche. Typischerweise handelt es sich um hydroxylierte Siliciumatome (Silanole) oder Kondensationsprodukte dieser Gruppen (Siloxane). Abbildung 2.45 zeigt eine Klassifizierung der auftretenden Gruppen. Dabei können die Silanolgruppen in isolierter Form auftreten. (Abbildung 2.45a) Zwei räumlich nahestehende OH-Gruppen aus benachbarten (vicinalen) Silanol-Gruppen bilden Wasserstoffbrücken aus und werden als “verbrückt“ bezeichnet. (Abbildung 2.45b) Selten treten auch geminale OH-Gruppen (Abbildung 2.45c) auf Silica-Oberflächen auf. Siloxangruppen (Abbildung 2.45d) resultieren aus einer Kondensationsreaktion zweier räumlich naher Silanolgruppen bei erhöhter Temperatur.



**Abbildung 2.45:** Auftretende funktionelle Gruppen auf Silica-Oberflächen.<sup>[191]</sup>  
(a: Isoliertes Silanol; b: Vicinales/verbrücktes Silanol; c: Geminales Silanol; d: Siloxan)

ZHURALEV<sup>[193]</sup> untersuchte an 100 verschiedenen silicatischen Materialien, wie Silica-Gelen, pyrogenen Silica, Aerogelen und porösem Glas, die Dehydroxilierung der Glasoberflächen. Er konnte über thermogravimetrische und massenspektrometrische Untersuchungen nach einem Deuterium-Austausch den Bedeckungsgrad der Silanolgruppen  $\Theta_{OH}$  feststellen und errechnete daraus die Silanolgruppendichte. Entsprechend Abbildung 2.46 postuliert er vier charakteristische Oberflächenzustände der Silanolgruppen in Abhängigkeit zur Umgebungstemperatur. Dabei nimmt zunächst bei Raumtemperatur im Vakuum der Bedeckungsgrad physisorbierter Wassermoleküle  $\Theta_{H_2O}$  ab, bis das oberflächliche Wasser bei 190 °C vollständig entfernt wird. Anschließend schrittweise Dehydroxilierungsreaktionen reduzieren den Bedeckungsgrad der Silanolgruppen von  $\Theta_{OH} = 1,0$  bei 190 °C bis zu  $\Theta_{OH} = 0,1$  bei 900 °C.



**Abbildung 2.46:** Temperaturabhängigkeit von Oberflächendhydratations- und Oberflächendehydroxilierungs-Reaktionen an Silica-Materialien.<sup>[193]</sup>

Eine Rehydroxilierung kann durch Zugabe von Wasser oder verdünnter Salpetersäure erfolgen.<sup>[194]</sup> Zur Beschleunigung der Reaktion können hydrothermale Bedingungen bei 100 °C angewendet werden.<sup>[193]</sup> Die Oberflächeneigenschaften werden durch die Anzahl der entsprechenden Gruppen definiert. Eine Unterscheidung der verschiedenen Gruppen kann durch IR-spektroskopische Methoden erfolgen. Charakteristische Schwingungsbanden für Silica-Oberflächen werden in Tabelle 2.8 dargestellt.

**Tabelle 2.8:** Charakteristische Schwingungsbanden für IR-Spektroskopie bei Silica-Oberflächen.<sup>[191]</sup>

$-OH$	$3750 \text{ cm}^{-1}$
$\equiv Si - OH$ isoliert	$3000 - 3800 \text{ cm}^{-1}$
$\equiv Si - OH$ verbrückt	$3750 \text{ cm}^{-1}$
$H_2O$ physisorbiert	$3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$

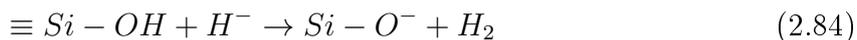
Bei Silica-Oberflächen findet typischerweise eine Physisorption von Wassermolekülen durch Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft statt. Die dabei auftretende Wasserbande in der IR-Spektroskopie ist wie für alle Verbindungen, die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, sehr breit und überdeckt die Signale der OH-Gruppen. Um dies zu vermeiden ist es nötig, die Messung im Vakuum durchzuführen und zunächst physisorbiertes Wasser durch eine Aktivierung bei hoher Temperatur zu entfernen. Eine weitere Methode der Charakterisierung verschiedener Silicium-Spezies besteht in der  $Si^{29}$ -NMR Spektroskopie. BAUER et al. führten NMR-spektroskopische Untersuchungen an Silica nach einer Oberflächenmodifizierung mit Methacroyloxy(propyl)trimethoxysilane (MEMO) durch und konnten sowohl die Siliciumspezies der Oberfläche als auch Spezies des organischen Silans nachweisen.<sup>[195]</sup> Die Werte charakteristischer chemischer Verschiebungen für Siliciumatome oberflächenmodifizierter Silica sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

In Bezug auf die Polarität handelt es sich bei Silanolgruppen um eine hydrophile und bei Siloxangruppen um eine hydrophobe Spezies. Demzufolge hängen die physiko-chemischen Eigenschaften, wie zum Beispiel die Acidität oder die Benetzbarkeit mit Wasser, der untersuchten Silica-Materialien von dem Verhältnis dieser auftretenden Gruppen ab.

### Pyrogene Silica

Die Silanolgruppendichte pyrogener Silica-Materialien liegt zwischen 4,0 und 5,1  $SiOH$ -Gruppen pro  $nm^2$  und ist ausreichend, um die Benetzbarkeit dieser Materialien mit Wasser zu gewährleisten.<sup>[193]</sup> Das Säure-Base-Verhalten pyrogener Silica ist als schwach sauer zu bewerten.<sup>[196]</sup> Nach einer Rehydroxilierung werden Silanolgruppendichten von 4,5 bis 5,0  $SiOH$ -Gruppen pro  $nm^2$  erreicht.<sup>[193]</sup> Nach der Synthese pyrogener Silica liegen vorrangig

isolierte Silanolgruppen vor, die in einem Alterungsprozess durch physisorbiertes Wasser zu verbrückten Siloxangruppen reagieren.<sup>[197]</sup> Silanolgruppen der Oberfläche pyrogener Silica gehen säurespezifische Reaktionen ein. Als Beispiele seien Reaktion mit Hydriden, wie  $\text{LiAlH}_4$  (Gleichung 2.84), oder Reaktionen (Gleichung 2.85) mit Basen, wie  $\text{NaOH}$ , genannt.<sup>[191]</sup>



### Poröse Gläser

Entsprechend der Silanolgruppendichte von 4,6 bis 6,0  $\text{SiOH}$ -Gruppen pro  $\text{nm}^2$  für poröses Glas weist diese eine ähnliche schwach acide und mit Wasser benetzbare Oberfläche auf, wie pyrogene Silica. Bei rehydroxilierten porösen Gläsern konnten Silanolgruppendichten zwischen 5,8 und 6,1  $\text{SiOH}$ -Gruppen pro  $\text{nm}^2$  wiederhergestellt werden.<sup>[193]</sup>

Ein Alleinstellungsmerkmal poröser Gläser ist, bedingt durch ihre Herstellung (vgl. Kapitel 2.3.1.1), der geringe Anteil an Bor innerhalb des Glasnetzwerks. Trotz geringer Bor-Konzentration zeigen IR-Messungen einen stärkeren Einfluss der LEWIS-aciden  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Aggregate für das Adsorptionsverhalten mit Wasser. Die stärkere Wasseraffinität poröser Gläser lässt sich durch die Präsenz oberflächlicher Bor-Oxid-Spezies erklären. Ursache ist die leichtere Hydrolyse der  $B-O-B$ -Brücken durch Wassermoleküle im Vergleich zu vorliegenden Siloxan- oder  $B-O-Si$ -Brücken. Damit können bei porösen Gläsern noch vor der Erzeugung von Silanolgruppen Adsorptionsplätze für Wasser generiert werden, was die Adsorption stark begünstigt.<sup>[198]</sup>

### 2.3.4 Postsynthetische Modifizierung an Silica-Oberflächen

Wie bereits in vorangegangenen Kapiteln beschrieben wurde, ist für die Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften die Oberflächenchemie von primärer Bedeutung. Um diesen Einfluss gezielt zu untersuchen, wurde eine Oberflächenmodifizierung der Silica-Materialien mit Alkoxysilanen durchgeführt, wie sie als Grundierung für das Aufbringen aktiver Spezies technisch Anwendung findet. Auf diese Weise kann eine chemische Verbindung organischer Moleküle, wie zum Beispiel Biomoleküle (Medizin) oder Farbstoffe (Sensorik), zur anorganischen Silicaoberfläche realisiert werden.<sup>[199]</sup> Die mittels postsynthetischer Modifizierung angebondenen organischen Alkoxysilane stellen dafür die che-

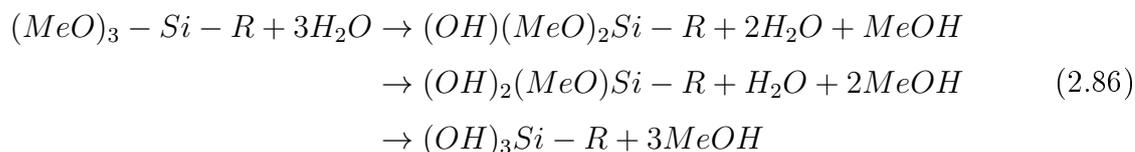
mische Verbindungseinheit dar. Die Oberflächenmodifizierung läuft über eine Hydrolyse der Alkoxysilanbindungen und eine anschließende Reaktion des Modifizierungsreagenz mit den Oberflächensilanolgruppen ab. Der chemisch gebundene, organische Rest erzeugt neue Oberflächeneigenschaften für das Material (vgl. Abbildung 2.47) und stellt eine Bindungsstelle für die weiteren Kopplungsreaktionen dar.<sup>[200]</sup>



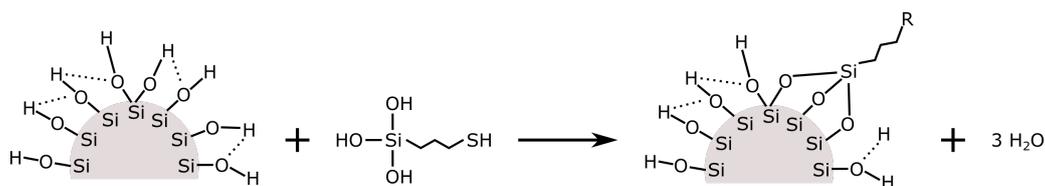
**Abbildung 2.47:** Wasser mit hydrophilem Aerosil<sup>®</sup> (links) und hydrophoben Aerosil<sup>®</sup> nach einer Oberflächenmodifizierung (rechts).<sup>[188]</sup>

Im Hinblick auf die Validierung der IGC ist diese Methode besonders geeignet, da sie ohne großen präparativen Aufwand durchführbar, die Anbindung zuverlässig und die Struktur entstehender Spezies bereits literaturbekannt ist.<sup>[201]</sup>

Der erste Schritt der Reaktion ist eine mehrstufige Hydrolyse der Alkoxygruppen der Silane entsprechend Gleichung 2.86 am Beispiel eines Trimethoxysilans (Me = Methyl). Die Hydrolyse wird durch Protonen (sauer) oder durch Hydroxidionen (basisch) katalysiert.<sup>[202]</sup>



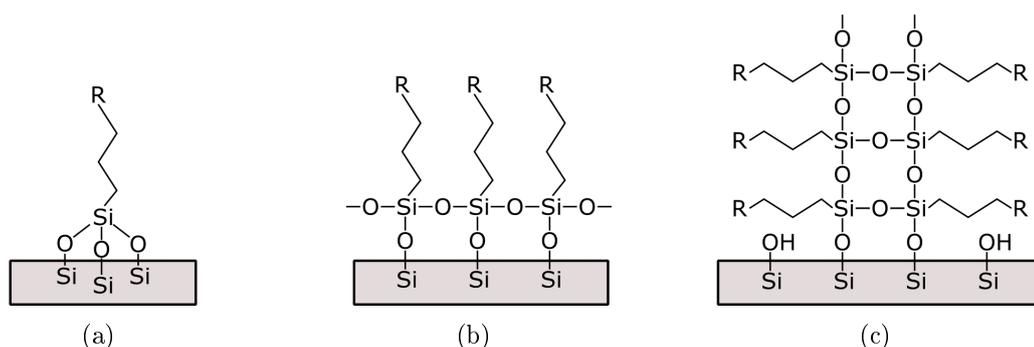
Die Hydrolyse ist gegenüber einer direkten Kondensationsreaktion des Alkoxy-Silans mit den Oberflächen-Silanolgruppen stark begünstigt und findet entweder im Reaktionsmedium selbst statt oder spätestens an der  $H_2O$ -Mehrfachschicht, welche die Silica-Oberflächen bei Normalbedingungen umgibt. (Abbildung 2.46) Die Anbindung der hydrolysierten Spezies findet in Form einer Kondensationsreaktion an den Silanolgruppen der Silica-Oberfläche statt. (Abbildung 2.48)



**Abbildung 2.48:** Schematisches Aufpfropfen des Trialkoxysilans nach der Hydrolyse in Form einer Kondensationsreaktion.

Dabei kann die tridentale Anbindung der Alkoxysilane an eine Silica-Oberfläche, wie sie in Abbildung 2.48 schematisch dargestellt wird, nahezu ausgeschlossen werden. Zum einen konkurriert die Selbstkondensation zweier oder mehrerer hydrolysierter Silanspezies mit der Oberflächenanbindung. Zum anderen ist die Wahrscheinlichkeit bei einer Silanolgruppendichte von 3 bis 5  $SiOH$  pro  $nm^2$  sehr gering, dass drei Silanolgruppen in räumlicher Nähe für eine tridentale Anbindung vorliegen. Die Selbstkondensation und damit die Ausbildung von Silanoligomeren kann durch einen sauren pH-Wert abgeschwächt werden. Basische Umgebungsbedingungen hingegen führen zu starken intermolekularen Kondensationsreaktionen zwischen den organischen Silanen.<sup>[202]</sup>

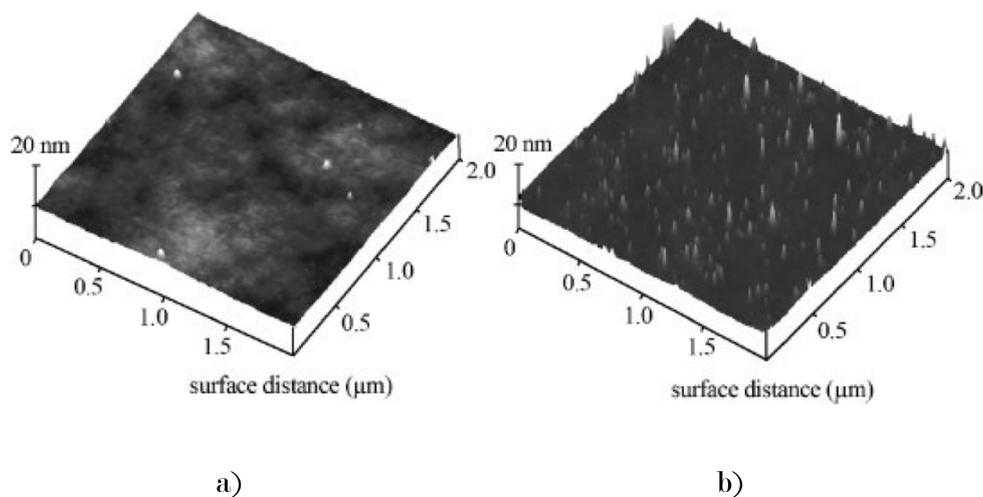
BAUER et al.<sup>[203]</sup> konnten das Auftreten tridentally gebundener Silane (Abbildung 2.49a) und einer quer-verknüpften homogenen Silan-Schicht (Abbildung 2.49b) mit Hilfe von  $^{29}Si$ -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie ausschließen. Dabei wurde die vorrangige Ausbildung leiterartiger Silanstrukturen gezeigt. (Abbildung 2.49c)



**Abbildung 2.49:** Verschiedene resultierende Strukturen der Modifizierung von Silica-Oberflächen durch Trialkoxysilane.<sup>[201]</sup> (a: Tridentally gebundenes Silan; b: Monomolekulare Silan-Bedeckung; c: Strickleiterartige Silanoligomere)

Es zeigte sich, dass die Oberflächenbedeckung ungeachtet eines Alkoxysilanüberschusses in jedem Fall unvollständig stattfindet, da auch nach der Modifizierung nicht reaktive Silanolgruppen nachweisbar sind. Eine homogene Bedeckung aller Oberflächen-Silanolspezies kann damit ausgeschlossen werden.<sup>[201]</sup> Rasterkraftmikroskopische Unter-

suchungen (AFM) an reinen und mit 3-(Trimethoxysilyl)propyl-Methacrylat (MEMO) modifizierten Silica-Oberflächen zeigten aufgepfropfte Silanoligomere mit 5 - 20 nm Höhe und 1 - 3 nm Durchmesser. (Abbildung 2.50) Die entstandenen Oligomere der Alkoxysilane können durch ihre Anordnung an der Oberfläche vorhandene Oberflächenrauheiten verdecken oder Porenöffnungen verschließen und haben somit einen direkten Einfluss auf die Morphologie des Trägermaterials.



**Abbildung 2.50:** AFM-Aufnahmen reiner (a) und 3-(Trimethoxysilyl)propyl-Methacrylat-modifizierter (b) Silica-Oberflächen.<sup>[203]</sup>

KIKUKAWA<sup>[204]</sup> beschreibt die Oberflächenmodifizierung unter Ausschluss von Wasser. Der präparative Aufwand für poröse Gläser ist jedoch sehr hoch, da diese aufgrund der Silanol- und *B-OH*-Gruppen eine mehrlagige Schicht aus physisorbierten Wasser besitzt, die sich nur bei hohen Temperaturen im Vakuum entfernen lässt. Schon Spuren von Wasser führen zur Hydrolyse und ungesteuerter Polykondensation der Alkoxysilane. CZIHAL<sup>[202]</sup> zeigte weiterhin, dass die Kondensation auf der Silica-Oberfläche ohne den Zwischenschritt der Hydrolyse stark gehemmt ist.

Die Anwendung dieser Oberflächenmodifizierung ist vor allem in der klassischen Gaschromatographie zu finden. Das Säulenmaterial für die stationäre Phase kann durch Silane modifiziert werden, um durch eine Änderung der Oberflächeneigenschaften, wie zum Beispiel Polarität, verschiedene Trennprobleme zu lösen.<sup>[205]</sup> Kommerziell erhältliche Produkte sind beispielsweise oberflächenmodifizierte poröse Kieselgele mit Oktadecylsilanen für eine unpolare Säule (reversed phase, RP) oder mit Aminopropylsilanen für eine Trennung nach Acidität.<sup>[206]</sup> Chlorpropylsilan-modifizierte Silica können ebenfalls als RP-Säule verwendet werden, stellen aber gleichzeitig einen Ankerpunkt für eine nucleophile Substitution mit N,N-Dimethyl-N-Dodecylamin (DMDA) dar, was die Trennleistung für

Alkylbenzene erheblich verbessert.<sup>[207]</sup> Zudem werden oberflächenmodifizierte Membranen als leitfähige Separatoren in der Elektrochemie genutzt. Damit stellen sie eine anorganische Alternative zu Ionomer-Membranen, wie zum Beispiel NAFION, dar. Mittels Mercaptosilan-modifizierter Gläser und anschließender Oxidation zu Sulfonsäuregruppen als leitender Ionenseparator können beispielsweise Vanadium-Redoxflow-Batterien betrieben werden. Eigenschaften wie geringe Vanadiumionen-Durchlässigkeit, hohe Leitfähigkeit und chemische Stabilität zeigen das Potenzial solcher Materialien im Vergleich zu den Polymermembranen. Die Nachteile organischer Membranen, wie zum Beispiel Temperaturinstabilität, Quellungs-Effekte und Zersetzung in organischen Lösungsmitteln, können ebenfalls durch die Verwendung von Silica überwunden werden.<sup>[208,209]</sup> CZIHAL<sup>[202]</sup> immobilisierte den Lumineszenzfarbstoff Platin(II)-Tetrakis(2,3,4,5,6-Pentafluorphenyl)porphyrin (PtTFPP) auf verschiedenen porösen Gläsern, um sauerstoffempfindliche Sensoren herzustellen. Weiterhin können Membranen aus porösem Glas durch Oberflächenmodifikationen mit der Verwendung von Silanen verschiedener Kohlenstoff-Kettenlängen ( $n_C = 3; 6; 10; 20$ ) zur selektiven Trennung von Kohlenwasserstoffen aus Gasgemischen genutzt werden.<sup>[209]</sup> 3-(Trimethoxysilyl)propyl-Methacrylat (MEMO) wird als Silanisierungslösung mit dem kommerziellen Namen MONOBOND PLUS in der Zahnmedizin zur Haftvermittlung zwischen Zahnrestorationen und dem gehärteten Metacrylat-Zement auf der Zahnoberfläche genutzt.<sup>[210]</sup>



## 3. Experimentelles

In diesem Teil der Arbeit werden verwendete Chemikalien aufgeführt, experimentelle Vorgehensweisen und die verwendeten Charakterisierungsmethoden kurz erläutert. Firmennamen und Hersteller werden dabei durch Kapitälchen gekennzeichnet.

### 3.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 3.1 zeigt die verwendeten Chemikalien für die durchgeführten Synthesen und Analysen. Sofern nicht anders beschrieben, wurden diese ohne weitere Aufarbeitungsschritte verwendet.

**Tabelle 3.1:** Verwendete Chemikalien für die durchgeführten Synthesen und Analysen.

Chemikalie	Reinheitsgrad	Hersteller
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≥99,5%	MERCK
(3-Mercaptopropyl)tri-methoxysilan	≥95 %	ALFA AESAR
Aerosil® OX50	≥99,8 % SiO <sub>2</sub>	EVONIK
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≥99,9 %	ROTH
Dodecan	≥99 %	SIGMA ALDRICH
Ethanol abs.	≥99,98 %	VWR CHEMICALS
Formamid	≥99 %	VWR CHEMICALS
Methanol	≥99,8 %	VWR CHEMICALS
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	≥99,7 %	VWR CHEMICALS
Propan-2-ol	≥98 %	VWR CHEMICALS
Pyridin	≥99 %	VWR CHEMICALS
Salzsäure (37 %)	analysenrein	VWR CHEMICALS
Silicium(IV)Oxid	≥99,5 %	ALFA AESAR
Tetradecan	≥99 %	ALFA AESAR
Tetrahydrofuran	≥99 %	VWR CHEMICALS
Toluol	≥99,8 %	MERCK
Tridecan	≥99 %	ACROS ORGANICS
Undecan	≥99 %	ALFA AESAR

Voraussetzung für Messungen im Bereich der Inversen Gaschromatographie ist die Verwendung umfangreich charakterisierter Sondenmoleküle. In der nachfolgenden Tabelle 3.2 sind alle verwendeten Sondenmoleküle mit den zugehörigen IGC-relevanten Parametern aufgeführt. Dabei handelt es sich bei  $X_T$  um den topologischen Index nach BRENDELÉ, bei  $a$  um die Bedeckungsfläche der Gasmoleküle auf einer Silica-Oberfläche. Die Werte

**Tabelle 3.2:** Stoffgrößen verwendeter Sondenmoleküle für IGC-Untersuchungen. (Parameter  $\gamma_L^+$  und  $\gamma_L^-$  in  $mJ \cdot m^{-2}$ , DN und AN\* in  $kcal \cdot mol^{-1}$ )

Sondenmolekül	$X_T^{[109,110]}$	$a / \text{Å}^2$	DN <sup>[52]</sup>	AN <sup>[52]</sup>	AN* <sup>[130]</sup>	$\gamma_L^+$ <sup>[122]</sup>	$\gamma_L^-$ <sup>[122]</sup>
Methan	1	16.4 <sup>[211]</sup>					
Pentan	5	45 <sup>[211]</sup>					
Hexan	6	51.5 <sup>[212]</sup>					
Heptan	7	57 <sup>[212]</sup>					
Octan	8	63 <sup>[212]</sup>					
Nonan	9	69 <sup>[212]</sup>					
Decan	10	75 <sup>[212]</sup>					
Undecan	11						
Dodecan	12						
Tridecan	13						
Tetradecan	14						
2,2,4-Trimethyl- pentan	7.4	54.4 <sup>[211]</sup>					
Cyclohexan	6.15	41 <sup>[211]</sup>					
Cycloheptan	7.32						
Cyclooctan	8.32						
Dichloromethan	2.61	31.5 <sup>[213]</sup>	0.00	20.4	3.9	5.20	0.00
Chloroform	3.21	54.7 <sup>[211]</sup>	0.00	25.1	5.4	1.5	0.00
Acetonitril	2.60		14.1	18.9	4.7		
Aceton	3.61		17	12.5	2.5		
Formamid	2.65		24	39.8	9.3	2.28	39.50
Tetrahydrofuran	4.85	45 <sup>[213]</sup>	20	8	0.5	0.00	15.00
Diethylether	4.77		19.19	3.9	1.4		
Pyridin	4.86	41.9 <sup>[211]</sup>	33.1	14.2	0.14		
Methanol	1.88	26.5 <sup>[211]</sup>	19	41.5	12	0.06	77.00
Ethanol	2.90	31.1 <sup>[211]</sup>	20	37.9	10.3	0.02	68.00
Propan-2-ol	3.78			33.6	9.1		
Ethyl-Acetat	5.44	48 <sup>[88]</sup>	17.1	9.3	1.6	0.00	19.20
Butan-2-on	4.63	30.6 <sup>[211,214]</sup>				0.00	24.00
Benzol	4.88	57 <sup>[211]</sup>	0.1	8.2	0.17	0.00	2.30
Toluol	5.72	61 <sup>[211]</sup>				0.00	2.30

$DN$  und  $AN$  sind die nach GUTMANN<sup>[52]</sup> beschriebenen Akzeptor- und Donornummern für die Bestimmung der Acidität. RIDDLE et al.<sup>[130]</sup> korrigierten die Akzeptornummer zu  $AN^*$ , indem der Einfluss starker dispersiver Wechselwirkung bei der Bestimmung dieses Parameters nachträglich eliminiert wurde.  $\gamma_L^+$  und  $\gamma_L^-$  beschreiben die LEWIS-Parameter aus dem Kontaktwinkelmodell von VAN OSS. Für unbekannte Parameter wurden keine Werte angegeben. Die Sondenmoleküle wurden, sofern nicht anders in Tabelle 3.1 gekennzeichnet, von der Firma ADSCIENTIS in analytischer Reinheit (p. a.) bereitgestellt.

## 3.2 Synthese der Ausgangsmaterialien

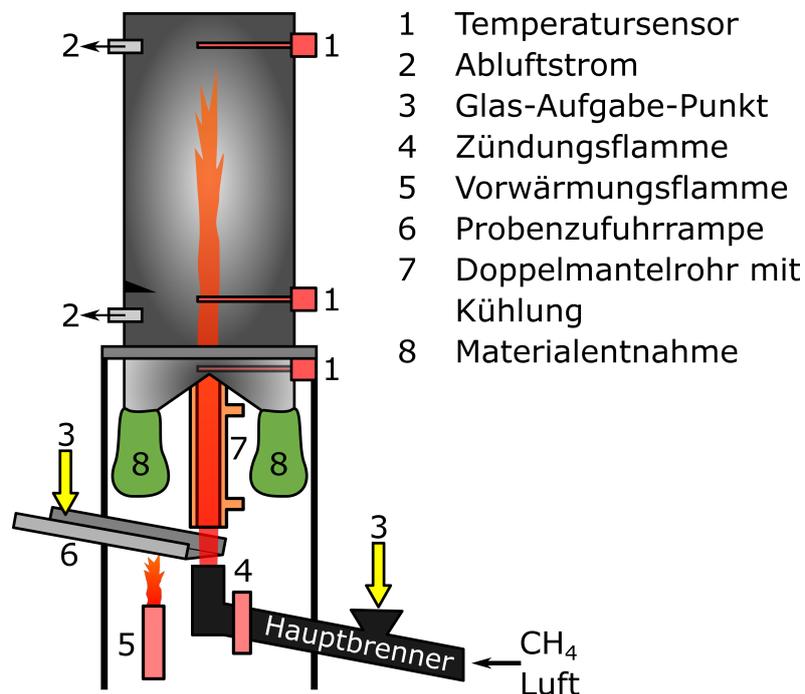
Nach den Vorarbeiten von RÜCKRIEM<sup>[75]</sup> soll die Methode der IGC an silicatischen Oxiden und deren oberflächenmodifizierten Varianten untersucht werden. Für die Detektion der physiko-chemischen Oberflächeneigenschaften ist es notwendig Materialien mit einer hohen spezifischen Oberfläche bereitzustellen, damit eine Mindestanzahl von Adsorptions-Desorptions-Zyklen während der Messung durch eine ausreichend hohe Wechselwirkungsfläche gewährleistet ist. Hohe spezifische Oberflächen wurden im Fall phasenseparierbarer, extrahierter Natriumborosilicatgläser über eine schwammartige Porosität in der Glasmatrix realisiert, im Fall des pyrogenen Silicas Aerosil<sup>®</sup> OX50 durch die sehr geringe Partikelgröße.

### 3.2.1 Poröse Mikrogaskugeln

Zunächst wurde Natriumborosilicatglas (NBS) mit einer Ausgangsglaszusammensetzung von 63 Gew.-%  $SiO_2$ , 30 Gew.-%  $B_2O_3$ , 6 Gew.-%  $Na_2O$  und 1 Gew.-%  $Al_2O_3$  für eine Stunde bei 1873 K zu einem homogenen Glasblock verschmolzen. Dieser wurde anschließend in einer hydraulischen Presse gebrochen und in der Kugelmühle des Typs RETSCH PM100 in einer Zirkonoxidschale mit Zirkonoxidkugeln vermahlen. Mit Hilfe mechanischer Siebe wurde auf eine Korngröße von 20-100  $\mu m$  gesiebt. Dieses Glaspulver wurde in einem Flugstaubreaktor (Abbildung 3.1) mit integriertem Zyklon bei BIOSEARCH TECHNOLOGIES INC. Steinach in Thüringen verrundet und erneut gesiebt.<sup>[182]</sup>

Dafür wurde die Hauptbrennerflamme mit einem Startgasgemisch von 6  $m^3 \cdot h^{-1}$  Druckluft und 2  $m^3 \cdot h^{-1}$  Erdgas betrieben und erreichte eine Temperatur von 100 °C. Anschließend wurde das Glasgranulat über dem Glasaufgabepunkt direkt in den Brennergastrom dosiert. Für den produktiven Betrieb wurde die Gaszufuhr auf 22  $m^3 \cdot h^{-1}$  Druckluft und 7,5  $m^3 \cdot h^{-1}$  Erdgas erhöht. Dabei konnten eine Betriebstemperatur von 350 °C und eine

Flammentemperatur von 950 °C erreicht werden. Durch diese hohe Temperatur konnten die Glaspartikel innerhalb des Flugstaubreaktors partiell aufgeschmolzen werden, um im Sinne der Minimierung von Oberflächenenergie Kugeln zu bilden. Dieser Vorgang führte durch Sinterprozesse an der Partikeloberfläche zu einer Versiegelung der Glaskugeln, welche die Zugänglichkeit des Porensystems der Mikroglaskugeln stark limitieren würde. Aus diesem Grund erfolgte nach der temperaturinduzierten Phasenseparation bei einer Temperatur von 610 °C für 24 h eine alkalische Behandlung der Glaskugeln in 6 M NaOH bei einer Temperatur von 70 °C für 10 min. Die anschließende Extraktion der natriumreichen Boratphase erfolgte mittels 3 M HCl bei einer Temperatur von 80 °C für 18 h. Da bei Phasenseparationen oberhalb 550 °C ein Auftreten von fein-dispersen Silica-Partikeln in der Boratphase zu beobachten ist, wurde eine alkalische Nachbehandlung mit 0,5 M NaOH bei 30 °C für 2 h angeschlossen, um das fein-disperse Silica aus dem Porensystem zu entfernen. Sämtliche Extraktions- und Auflöseschritte in wässriger Lösung wurden dynamisch, d.h. unter ständigem Rühren und bei einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnisses von 10:1 durchgeführt.



**Abbildung 3.1:** Schematischer Aufbau des Flugstaubreaktors zur Verrundung des NBS-Glasgranulates.

Es wurde eine Fraktion mit der mittleren Partikelgröße von 80-100  $\mu\text{m}$  hergestellt und mittels Laserbeugung überprüft. Eine Bestimmung des mittleren Porendurchmessers erfolgte durch Quecksilberporosimetrie.

### 3.2.2 Oberflächenmodifizierung

Zur Oberflächenmodifizierung des Silicamaterials wurden in Abhängigkeit zur BET-Oberfläche und der Einwaage des Materials sowie einer angenommenen mittleren OH-Gruppendichte von 6 OH pro  $nm^2$  eine Stoffmenge vorhandener Oberflächen-Silanol-Gruppen bestimmt. Anschließend wurde die Oberfläche in mit HCl angesäuertem, absolutiertem Ethanol und durch Überschuss von mindestens sechs Stoffmengenäquivalenten (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan modifiziert. Der Ablauf der Anbindung sowie die Reaktionsprodukte wurden bereits in Kapitel 2.3.4 diskutiert.

#### CPG

1 g poröse Glaskugeln (BET-Oberfläche =  $21 m^2 \cdot g^{-1}$ ) wurden in einem Polypropylengefäß mit 3,05 mL absolutiertem Ethanol, 50  $\mu L$  0,1 M HCl und 229  $\mu L$  (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (10 Stoffmengenäquivalente) versetzt. Anschließend wurde mittels KPG-Rührer 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Eine Trocknung erfolgte über Nacht bei 100 °C. Anschließend wurde das Glasgranulat mit jeweils 10 mL Ethanol und destilliertem (dest.) Wasser dreimal für 10 min gewaschen und mittels BÜCHNER-Trichter abfiltriert. Ein zweiter Trockenschritt erfolgte bei 100 °C über Nacht.

#### Aerosil®

2 g Aerosil® OX50 (BET-Oberfläche =  $50 m^2 \cdot g^{-1}$ ) wurden in einem Polypropylengefäß mit 30 mL absolutiertem Ethanol, 100  $\mu L$  0,1 M HCl und 308  $\mu L$  (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (6 Stoffmengenäquivalente) versetzt. Anschließend wurde mittels KPG-Rührer 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Eine Trocknung erfolgte über Nacht bei 100 °C. Anschließend wurde das Aerosil® mit jeweils 50 mL Ethanol und dest. Wasser dreimal für 10 min gewaschen und mittels BÜCHNER-Trichter abfiltriert. Ein zweiter Trockenschritt erfolgte bei 100 °C über Nacht.

#### NBS-Kugeln

5 g NBS Glaskugeln ( $D_{90} = 70 \mu m$ ,  $\rho = 2,1 g \cdot m^{-3}$ , berechnete geometrische Oberfläche  $0,05 m^2 \cdot g^{-1}$ ) wurden in einem Polypropylengefäß mit 4 mL absolutiertem Ethanol, 0,6  $\mu L$  0,1 M HCl und 4  $\mu L$  (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan versetzt. Anschließend wurde mittels KPG-Rührer 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Eine Trocknung erfolgte über Nacht bei 100 °C. Anschließend wurde das Glasgranulat mit jeweils 10 mL Ethanol und dest. Wasser dreimal für 10 min gewaschen und mittels BÜCHNER-Trichter abfiltriert. Ein zweiter Trockenschritt erfolgte bei 100 °C über Nacht.

### NBS-Glasblock

Ein Glasblock mit den Maßen 50 x 85 x 18 mm und der in Kapitel 3.2.1 angegebenen Zusammensetzung wurde mit der größten geometrischen Seitenfläche von  $42,5 \text{ cm}^2$  in eine Lösung von 35 mL Ethanol, 5,3  $\mu\text{L}$  0,1 M HCl sowie 35  $\mu\text{L}$  (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan in einem Uhrglas ausreichender Größe eingetaucht. Der Glasblock wurde so in der Lösung platziert, dass sich die Seitenfläche ca. 0,5 cm tief in der Lösung befand. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wurde der Glasblock in den Ofen überführt und die Lösung bei 100 °C über Nacht verdampft. Die Größe des Uhrglases ist so zu wählen, dass der Kontakt zwischen Glasblock und Flüssigkeit schon während der Trocknung unterbrochen wird. Damit soll der Einfluss durch eine Aufkonzentration der Flüssigphase minimiert werden. Die modifizierte Glasoberfläche wurde anschließend dreimal mit jeweils 50 mL Ethanol und dest. Wasser abgespült und erneut über Nacht bei 100 °C getrocknet.

## 3.3 Charakterisierungsmethoden

Für die Charakterisierung der Silica-Materialien wurden verschiedene analytische Methoden angewendet, um die Oberflächenchemie in Bezug auf Silicamatrix und Oberflächenmodifizierung bestmöglich beschreiben und Ergebnisse der IGC anhand physikalischer und chemischer Zusammenhänge interpretieren zu können. Dabei liefern bildgebende (Rasterelektronenmikroskopie) und textuelle Methoden (Quecksilberporosimetrie, Stickstofftieftemperatursorption, Partikelgrößenbestimmung) zunächst Hinweise auf die Porosität und Struktur der Silicamatrix. Weiterhin können quantitative (Elementaranalyse, Thermoanalyse) und spektroskopische Methoden (Infrarotspektroskopie, Kernspinresonanzspektroskopie) die Beladung und die Bindungsverhältnisse zur Oberflächenmodifikation aufzeigen. Die Kontaktwinkelmessung stellt eine besondere Vergleichsmethode dar, da diese ähnlich zur IGC physiko-chemische Stoffkonstanten bestimmt und die Oberflächeneigenschaften sowie den Einfluss durch die Oberflächenmodifizierung mit MPTMS detektieren kann. Anschließend wird das experimentelle Vorgehen der Inversen Gaschromatographie selbst beschrieben. Zudem wird ein Algorithmus für nichtlineare Parameterschätzung gezeigt, der eine Alternative zu klassischen linearen Lösungsansätzen darstellen soll, wie sie zur Berechnung der IGC-Ergebnisse häufig verwendet werden. Zuletzt erfolgten quantenchemische Simulationen, um die vermuteten Adsorptionsmechanismen auf molekularer Ebene zu überprüfen.

### 3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie beschreibt eine Methode, bei der ein fokussierter Elektronenstrahl die zu beobachtende Oberfläche eines Objekts schrittweise abtastet. Wechselwirkungen, die zwischen dem Elektronenstrahl und dem Objekt auftreten, können orts aufgelöst detektiert werden und ermöglichen so die Oberfläche stark vergrößert darzustellen. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeichnen sich besonders durch eine hohe Schärfentiefe aus.

Quelle der Elektronenstrahlung ist eine Feldemissionskathode (FEG). Dabei werden die Elektronen durch das Anlegen einer hohen Spannung aus einem nadelförmigen Wolfram-einkristall (100) emittiert und in Richtung der Anode beschleunigt. Der Vorteil dieser FEG besteht in einer sehr hohen Auflösung durch den geringen Durchmesser des entstehenden Primärstrahls. Die Elektronen werden mit Hilfe mehrerer Magnetspulen auf einen kleinen Bereich der Probe fokussiert. Passend angeordnete Detektoren können nun Wechselwirkungen zwischen der Materie mit den Primärelektronen abbilden. Durch das Eindringen der Primärelektronen in die Probe entstehen Rückstreuelektronen, Sekundärelektronen sowie elementspezifische Röntgenstrahlung, welche durch die entsprechenden Detektoren erfasst werden können. Eine Messung erfolgte im Hochvakuum, um Wechselwirkungen mit Gasmolekülen sowie ein Durchbrennen der Strahlungsquelle zu vermeiden.

Zur elektronenmikroskopischen Untersuchung der Syntheseprodukte wurde das Rasterelektronenmikroskop (REM) *LEO GEMINI 1530* von der Firma *Zeiss* verwendet. Die Proben wurden mittels einer beidseitig klebenden Kohlenstoffolie auf dem Probenträger befestigt und anschließend mit Gold bedampft, um eine Aufladung der Probe durch den Elektronenbeschuss zu vermeiden. Die Messungen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und einem Arbeitsabstand von 5 mm durchgeführt. Bei dem verwendeten Detektor handelt es sich um einen EVERHART-THORNLEY-Detektor (ETD). Dies ist ein rauscharmer Breitband-Detektor für Sekundärelektronen, der es ermöglicht, besonders schwache Intensitäten künstlich zu verstärken, um die Abbildung der Oberflächenstruktur kontrastreicher darzustellen.<sup>[215]</sup>

### 3.3.2 Quecksilberporosimetrie

Die Quecksilberporosimetrie findet Anwendung im Bereich poröser Materialien zur Untersuchung des Porenvolumens und der Porengrößenverteilung im Bereich 3,5 nm - 500 µm. Diese nicht zerstörungsfreie Analysemethode basiert auf einer geringen Benetzbarkeit von Quecksilber auf den meisten Feststoffoberflächen. Aufgrund der hohen Oberflächenspan-

nung kann dieses nur durch Anwendung eines hohen Druckes in die Poren poröser Systeme penetrieren. Der aufzubringende Druck und der befüllbare Porendurchmesser korrelieren indirekt proportional miteinander, so dass erst bei höheren Drücken kleinere Porengrößen zugänglich sind. Die Menge an intrudiertem Quecksilber wird dilatometrisch mit Hilfe einer Füllstandskapillare bestimmt und kann mit dem jeweiligen Druck in das Verhältnis gesetzt werden.

Zur Auswertung der Porenverteilung wird die WASHBURN-Gleichung (Gleichung 3.1) verwendet. Dabei wird ein Zusammenhang zwischen der gemessenen Druckdifferenz ( $\Delta p$ ) und dem Porendurchmesser  $d_P$  ausgedrückt. In dieser Gleichung werden die Oberflächenspannung ( $\gamma = 484 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ) des Quecksilbers und der Kontaktwinkel ( $\theta_P = 141,3^\circ$ ) berücksichtigt.

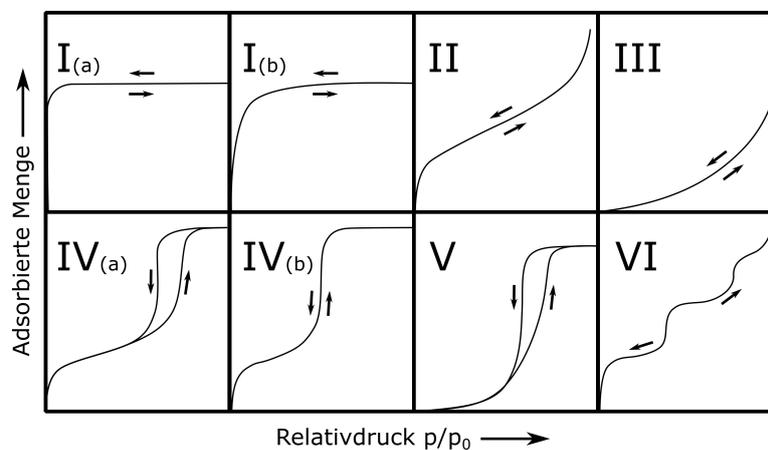
$$\Delta p = \frac{2\gamma \cdot \cos(\theta_P)}{d_P} \quad (3.1)$$

Durch eine Analyse des intrudierten Volumens über die gesamte Messung lässt sich das kumulative Porenvolumen, durch einzelne Druckinkremente ein relatives Porenvolumen für die einzelnen Porengrößen erfassen. Die Durchführung der Messung erfolgte an dem Quecksilberporosimeter *Pascal 140-240/440* der Firma POROTEC bei einem Maximaldruck von 400 MPa.

### 3.3.3 Stickstofftieftemperatursorption

Die Stickstofftieftemperatursorption eignet sich zur Untersuchung von Textureigenschaften mikro- und mesoporöser Proben. Die Sorptionsmessung wird bei der Siedetemperatur von Stickstoff ( $B_p = 77,33 \text{ K}$ )<sup>[36]</sup> durchgeführt. Während der Adsorption wird in der evakuierten Messzelle durch schrittweise Zufuhr von Stickstoff der Partialdruck  $p$  bis zur Höhe des Sättigungsdampfdruckes  $p_0$  erhöht. Es stellt sich bei jedem angesteuerten Druckinkrement ein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht ein, bei dem die Menge adsorbierten Stickstoffs für jedes Inkrement des Relativdrucks  $p/p_0$  vermessen werden kann. Bei der darauffolgenden Desorption laufen die Vorgänge in umgekehrter Reihenfolge ab, bis die Messzelle evakuiert ist. Es wird dabei aus der Menge des adsorbierten Stickstoffs gegen den Relativdruck  $p/p_0$  eine Sorptionsisotherme aufgetragen. Die Adsorption und Desorption werden durch die Oberflächentextur des Materials beeinflusst. Beispielsweise steigt die Menge adsorbierten Stickstoffs stark an, wenn ausreichend kleine, poröse Strukturen vorliegen, in denen schon bei niedrigen Relativdrücken ein Auskondensieren des Stickstoffs möglich ist. Die Desorption ist in diesem Fall durch die Diffusion über den Porenkanal

gehemmt und findet verzögert statt, wodurch eine stärkere Hysterese zu beobachten ist. Umgekehrt lassen sich durch den textuellen Einfluss auf das Kondensationsverhalten aus der Isotherme mittels verschiedener Modelle Rückschlüsse auf die Eigenschaften des Materials treffen. Verwendete Verfahren zur Bestimmung der Porengrößenverteilung sind die *Density Functional Theory* (DFT) und das Modell nach BARRETT, JOYNER und HALENDA (BJH). Die Porenverteilung nach DFT wird mit Hilfe von Molekülsimulationen einer Kapillarkondensation unter Berücksichtigung der Porengeometrie des Materials errechnet. Das BJH-Modell hingegen stellt eine auf der Kelvin-Gleichung basierende Krümmung des Meniscus einer Flüssigkeit druckabhängig dar, um auf eine Porengröße zu schließen. Weitere bestimmbare Eigenschaften sind die BET-Oberfläche im Bereich  $p/p_0 \approx 0,05 - 0,3$  (Kapitel 2.2.2.2) und das Gesamtporenvolumen des Feststoffs, welches bei einer vollständigen Adsorption und einem Relativdruck von  $p/p_0 = 0,995$  gemessen wird.<sup>[150]</sup> Der sensitive Bereich dieser Methode liegt bei Poren in einem Größenbereich von  $0,35 - 100 \text{ nm}$ .<sup>[216]</sup> Abhängig von der vorliegenden Textur treten sechs unterschiedliche nach IUPAC klassifizierbare Isothermen auf, wobei sich zwei noch einmal unterteilen. (Abbildung 3.2) Mit der Kapillarkondensation treten auch Hysteresen innerhalb der Isotherme auf. Diese sind durch die Metastabilität der Flüssigphase innerhalb des Porensystems und/oder durch Netzwerkeffekte zu erklären.<sup>[150]</sup>



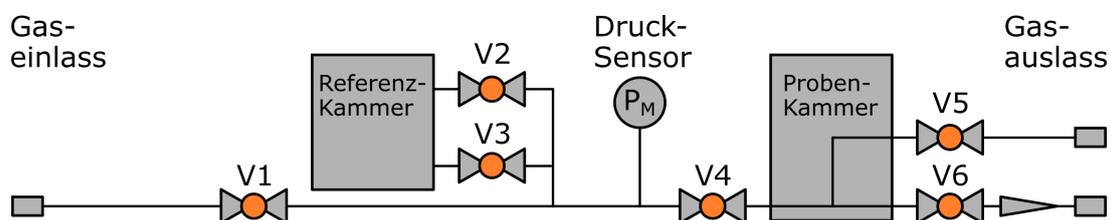
**Abbildung 3.2:** IUPAC Klassifizierung der Sorptionsisothermen aus der Stickstofftieftemperatursorption.<sup>[150]</sup>

Dabei sind vor allen die in Abbildung 3.2 dargestellten Isothermen Typ I und Typ VI von praktischer Relevanz. Während die Typ I Isotherme charakteristisch für mikroporöse Proben ist, tritt die Typ IV Isotherme bei mesoporösen Systemen auf. Häufig ist bei der Typ IV Isotherme entsprechend der Abbildung 3.2 eine H<sub>2</sub>-Hysterese zu erkennen.<sup>[138]</sup>

Stickstofftieftemperatursorptionsmessungen wurden an den Geräten *ASAP 2010* der Firma *Micromeritics*, *Autosorp iQC* der Firma *Quantachrome* und *SURFER* der Firma *PO-ROTEC* durchgeführt. Durch eine Aktivierung bei  $150\text{ °C}$  über  $10\text{ h}$  wurde physisorbiertes Wasser vor der Messung vollständig entfernt.

### 3.3.4 Heliumdichte mittels Gas-Pyknometrie

Die Pyknometrie wird in der Analyse von Pulvern, Granulaten oder porösen Festkörpern zur Bestimmung der Materialdichte genutzt. Der schematische Aufbau eines Helium-Pyknometers ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Für die Charakterisierung wird getrocknetes Material in die Probenkammer gefüllt und diese luftdicht verschlossen. Anschließend erfolgt ein gepulster Spülvorgang mit mindestens 10 Druckpulsen von  $2\text{ bar}$  Heliumgasdruck und anschließendem Entgasen der Apparatur. Dabei soll eine reine Heliumatmosphäre innerhalb des Gerätes während der Messung sichergestellt werden. Für die Messung wird zunächst durch Öffnen der Ventile V1 und V2 die Referenzkammer bekannten Volumens durch Helium mit einem Druck von  $2\text{ bar}$  gefüllt. Mit dem Schließen der Ventile und anschließendem Öffnen von V3 und V4 stellt sich ein neuer Gasdruck zwischen der Referenzkammer und der kalibrierten Probenkammer ein. Aus dieser Druckdifferenz lässt sich mittels idealer Gasgleichung ein Volumen für das eingefüllte Material bestimmen. Der Gasauslass der Apparatur erfolgt durch Ventil V5 oder V6, wenn durch ein langsames Ablassen des Heliums ein Materialaustrag verhindert werden soll. Das ermittelte Volumen wird mit der Einwaage des Materials zur sogenannten Heliumdichte umgerechnet. Diese beschreibt die Skelett-Dichte der Probe, sofern die Porosität uneingeschränkt für das Helium-Gas zugänglich ist. Auf abgeschlossene Porosität ist jedoch zu achten, da diese den Wert der Heliumdichte verfälscht.



**Abbildung 3.3:** Schematischer Aufbau des Helium-Pyknometers *Pycnomatic ATC EVO*.<sup>[217]</sup>

Durch eine Thermostatisierung und eine maximale Druckabweichung von weniger als  $0,01\text{ mbar}$  lassen sich Ergebnisse unabhängig von der Raumtemperatur mit einer Genauigkeit von  $0,01\%$  des Probenvolumens erfassen. Gemessen wurde an einem Helium-

Pyknometer *Pycnomatic ATC EVO* der Firma POROTEC. Dabei konnte durch drei unterschiedliche Referenzvolumina eine optimale Anpassung des Messsystems an die eingebrachte Probenmenge erfolgen.<sup>[217]</sup>

### 3.3.5 Partikelgrößenbestimmung durch Laserbeugung

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der Pulverproben mit Siebfraktionen bis  $250\ \mu\text{m}$  wurde die Laserbeugung genutzt. Werden Partikel mit monochromatischem Laserlicht bestrahlt, entsteht ein Beugungsmuster aus der Intensität des gestreuten Lichts in Abhängigkeit vom Beugungswinkel. Der Abstand der entstandenen konzentrischen Kreise hängt von der Partikelgröße ab und kann bei kugelförmigen Partikeln zusammen mit dem Messwert der Intensität für eine Berechnung der Partikelgrößenverteilung genutzt werden. Dieser Charakterisierungsmethode liegt die FRAUNHOFER-Näherung für eine optische Beugung zugrunde. Dabei wird nur der Teil der Lichtablenkung berücksichtigt, der durch eine Beugung an einem Partikel zustande kommt. Je größer ein Partikel ist, desto schärfer sind die Signale der konzentrischen Kreise.

Voraussetzung für die Übereinstimmung mit der FRAUNHOFER-Theorie ist die Verwendung runder unporöser Partikel, deren Durchmesser mindestens dreimal größer ist, als die Wellenlänge des Lasers. Zudem darf nicht zu viel Probe dispergiert werden, da bei einem Abstand zweier Partikel kleiner dem Dreifachen ihres Durchmessers anstatt der gesuchten Partikelgröße nur der Partikelzwischenraum detektiert wird. Der Vorteil dieser Methode ist, dass Kenntnisse über die optischen Eigenschaften des Materials für eine Untersuchung nicht notwendig sind.<sup>[218]</sup>

Die Messung wurde an einem Gerät vom Typ *1064L* der Firma *Cilas* durchgeführt. Dabei waren entsprechend der FRAUNHOFER-Theorie Partikelgrößenverteilung im Bereich von  $0,04$  bis  $500\ \mu\text{m}$  messbar.

### 3.3.6 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse ist ein analytisches Verfahren zur Bestimmung des prozentualen Stoffmengengehalts einzelner Elemente. In dieser Arbeit wurden Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Anteile in den oberflächenmodifizierten Silica-Materialien bestimmt. Dazu wurden  $50\ \text{mg}$  des Materials bei  $1473\ \text{K}$  in einer reinen Sauerstoffatmosphäre verbrannt und die gebildeten Verbrennungsgase mit Hilfe eines Trägergases über einem  $1173\ \text{K}$  heißen Wolframkontakt geführt. Dadurch werden die im Gasstrom enthaltenen Stickoxide zu molekularem Stickstoff reduziert, welcher mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)

quantifiziert werden kann. Anschließend erfolgt die Detektion von  $CO_2$ ,  $H_2O$  an gasspezifischen IR-Detektoren.

Die Elementaranalysen wurden an einem *Vario EL III* der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* durchgeführt.

### 3.3.7 Thermoanalyse

#### Thermogravimetrische Analyse

Mittels thermogravimetrischer Analyse (TG) kann die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur gemessen werden, um Rückschlüsse auf ablaufende physikalische Vorgänge treffen zu können, wie zum Beispiel die Desorption physisorbierten Wassers, oder chemische Reaktionen, wie zum Beispiel Oxidationsreaktionen. Mit Hilfe einer nachgeschalteten Massenspektrometrie lassen sich Signale für die Oxidationsprodukte, wie zum Beispiel  $H_2O$ ,  $CO_2$  und  $SO_2$  detektieren.

#### Differentialthermoanalyse/-kalorimetrie

Mit der Differenz-Thermoanalyse (DSC) werden endotherme Prozesse, wie zum Beispiel Dehydratation, oder exotherme Prozesse des Probenmaterials, wie zum Beispiel Oxidation, während einer Temperaturerhöhung mit einer konstanten Heizrate untersucht.

Dazu wird die Probe parallel mit einer inerten Referenz ( $\alpha$ -Aluminiumoxid) vermessen. Während der thermogravimetrischen Analyse wird die zugeführte Energie zum Aufheizen beider Substanzen so reguliert, dass die Heizraten für das zu untersuchende Material und die Referenz konstant gehalten werden. Unterschiedliche Werte zugeführter Energien können auf endo- oder exotherme Reaktionen innerhalb des Materials zurückgeführt werden.

Beide Messungen wurden parallel an dem Gerät LINSEIS STA PT1600 der Firma *Linseis* durchgeführt. Dazu wurden 50 mg der Probe in einem  $\alpha$ -Aluminiumoxid-Tiegel unter Luftatmosphäre mit einer Heizrate von  $3 K \cdot min^{-1}$  von Raumtemperatur auf 1073 K aufgeheizt. Durch die Temperaturerhöhung auftretende Masseverluste (zum Beispiel Dehydratation, Oxidation oder Zersetzungen) werden kontinuierlich mit Hilfe einer geräteinternen Mikrowaage detektiert. Als weitere Analysatoren dienten ein Thermodetektor und ein MS-Quadrupol der Firma NETZSCH.

### 3.3.8 FOURIER-Transformations-Infrarotspektroskopie

Infrarotspektroskopie ist eine analytische Messmethode, die auf einer Absorption elektromagnetischer Wellen durch Materie basiert. Dabei wird Infrarotstrahlung verwendet, da sich die Energie dieser Strahlung im Bereich der Rotations- oder Schwingungsenergie von Bindungen der zu untersuchenden Materie bewegt. Wird eine Bindung mit einer Frequenz angeregt, die charakteristisch für die Schwingungen oder Rotationsbewegungen ist, so wird die Strahlung absorbiert. Klassischer Weise wird die Änderung der Transmission in Abhängigkeit zur Wellenzahl ( $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ ,  $cm^{-1}$ ) in einem IR-Spektrum dargestellt. Die Aufnahme durch ein FTIR-Spektrometer (FOURIER-Transformations-Infrarotspektrometer) ist eine spezielle Variante, in dem eine Messung nicht durch eine schrittweise Variation der Wellenzahl aufgenommen wird, sondern das Spektrum aus einem FOURIER-transformierten Interferogramm gewonnen wird.

Eine Messtechnik speziell für die Untersuchung der Oberfläche ist die Abgeschwächte Totalreflexion (ATR). Diese Methode wird klassischer Weise für IR-undurchdringliche Stoffe, wie zum Beispiel Lacke, angewendet. Sie eignet sich damit sehr gut, um die Oberflächenmodifizierung von Gläsern mit Silanen zu untersuchen. Die Modifizierung ist ausschließlich auf der Glasoberfläche lokalisiert und kann damit mittels oberflächensensitiver ATR besser detektiert werden, als über eine IR-Transmission durch das gesamte Material. Zur Messung wird die Probe mit einem ATR-Kristall in Kontakt gebracht, sodass eine totale Reflexion durch das Einstrahlen elektromagnetischer Strahlung an der Grenze zwischen einem optisch dichten (ATR-Kristall) und einem optisch dünnen Medium (Probe) unter einem Einfallswinkel erfolgt, der größer als der Grenzwinkel der Totalreflexion ist. An der Grenzfläche bilden sich evaneszente Wellen mit der Eindringtiefe einer Wellenlänge aus. Diese wechselwirken mit der aufgebrachten Probe und schwächen dadurch das reflektierte Licht ab.<sup>[219]</sup> Dies kann in den charakteristischen IR-Banden dargestellt werden.

Die Messung der Transmission für verschiedene Wellenzahlen im Bereich von 3900 bis 2400  $cm^{-1}$  erfolgte bei Raumtemperatur an dem FTIR-Mikroskop *Bruker 22* mittels ATR-Kristall aus Germanium, auf den die pulverförmige Probe direkt aufgebracht wurde.

### 3.3.9 Kernspinresonanzspektroskopie

Die Kernspinresonanzspektroskopie (engl. *nuclear magnetic resonance*, NMR) ermöglicht eine Untersuchung der elektronischen Umgebung einzelner Atome und die Wechselwirkungen mit Nachbaratomen innerhalb eines Moleküls. Diese Methode beruht auf dem Vorhandensein eines Kernspins (Drehimpuls) einiger Atome, der größer als null ist, und

dem damit auftretenden magnetischen Moment  $\mu$ . Kernspin-aktive Kerne sind zum Beispiel  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{17}\text{O}$  und  $^{29}\text{Si}$ . Durch das kurzzeitige Anlegen eines starken magnetischen Feldes richten sich die Vektoren der magnetischen Momente aus, sodass jeder Kernspin senkrecht zum Hauptmagnetfeld in seiner Larmorfrequenz oszilliert. Nach Auflösung des Feldes kehren die Spins in ihre ursprünglichen Vektoren zurück. Diese Relaxation ist für jedes Atom und seine Bindungsverhältnisse charakteristisch, da die Resonanzfrequenzen durch die elektronische Umgebung der Atomkerne und die Wechselwirkungen zu den benachbarten Atomkernen beeinflusst werden. Die Relaxation wird mit Hilfe einer Induktionsspule als elektrischer Strom detektiert und anschließend mittels FOURIER-Transformation in das NMR-Spektrum umgewandelt.<sup>[220]</sup>

### **$^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR**

Moleküle in Flüssigkeiten weisen in alle Raumrichtungen gleiche physikalische und chemische Eigenschaften auf. Sie verhalten sich isotrop. In einem Festkörper hingegen liegt eine Anisotropie der Moleküle vor, wodurch Effekte einer starken Linienverbreiterung im NMR-Spektrum zu beobachten sind.

Die Magic-Angle-Spinning-NMR (MAS) verringert das Problem der Linienverbreiterung, indem durch eine schnelle künstliche Rotation die anisotropen Spinwechselwirkungen unterdrückt werden. Der "Magische Winkel" bezeichnet dabei die Verkippung der Rotationsachse um  $54,74^\circ$  im Bezug auf das Hauptmagnetfeld. Durch die Rotation in diesem Winkel werden die Auswirkungen der chemischen Verschiebungsanisotropie beseitigt und die Entfernung heteronuklearer und homonuklearer dipolarer Kopplungseffekte unterstützt.<sup>[221]</sup>

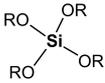
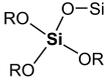
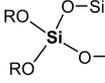
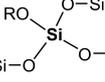
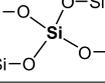
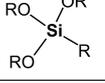
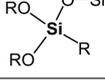
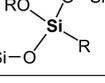
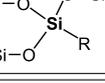
### **Kreuzpolarisation**

Kreuzpolarisation (engl. *cross polarization*, CP) wird verwendet, um die Signalintensität selten vorkommender Spins, wie z. B.  $^{13}\text{C}$  oder  $^{29}\text{Si}$ , zu erhöhen. Diese geringe Häufigkeit der Kerne verursacht oft ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis. Der CP-Transfer tritt durch die dipolare Wechselwirkung zwischen  $^1\text{H}$ - und X-Spins auf. Die Magnetisierung von  $^1\text{H}$  wird über eine dipolare Kopplung zwischen  $^1\text{H}$  und X während des Kontaktimpulses auf die X-Spins übertragen, was zu einer Signalverstärkung des seltener vorkommenden X-Spins führt.<sup>[202]</sup>

Die Messung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erfolgte in deuteriertem Chloroform an einem *Avance 600 II+* der Firma *Bruker*. Die Proben für MAS- $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie wurden an einem AVANCE 750 der Firma BRUKER mit einer Rotationsfrequenz von  $7\text{ kHz}$ , einer Wiederholzeit von 3 Sekunden und einer Kontaktzeit von  $5\text{ ms}$  vermessen. Charakteris-

tische Signale der Siliciumspezies für Silica-Materialien und organische Silane, wie das MPTMS, werden in Tabelle 3.3 angegeben.

**Tabelle 3.3:** Nomenklatur der  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie.<sup>[195,202]</sup> (R = H, organischer Rest)

Bezeichnung	Struktur	Vorkommen	$\delta$ /ppm
Q <sup>0</sup>		Monomer	-65 ... -75
Q <sup>1</sup>		Endgruppe	-75 ... -85
Q <sup>2</sup>		Geminales Silanol bei R = H	-90
Q <sup>3</sup>		Freies Silanol	-100
Q <sup>4</sup>		Siloxan	-110 ... -120
T <sup>0</sup>		Organosilan (Monomer)	-39 ... -42
T <sup>1</sup>		Monodentale Struktur	-45 ... -50
T <sup>2</sup>		Bidentale Struktur	-55
T <sup>3</sup>		Tridentale Struktur	-60 ... -70

### 3.3.10 Kontaktwinkelmessung

Mithilfe der Kontaktwinkelmessung ist es möglich die freie Oberflächenenergie von Feststoffen zu bestimmen. Dabei wird sich gemäß der YOUNG'schen Gleichung (Kapitel 2.1.1) der Zusammenhang zwischen der freien Oberflächenenergie des Festkörpers, dem Kontaktwinkel der Flüssigkeit  $\theta$ , der Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\sigma_L$  sowie der Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit  $\sigma_{SL}$  zu nutze gemacht. (Gleichung 3.2)

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cdot \cos \theta \quad (3.2)$$

Im Fall des verwendeten Ansatzes nach OWENS, WENDT, RABEL und KAEUBLE (OWRK) setzt sich die Oberflächenspannung entsprechend Gleichung 3.3 aus einem polaren  $\sigma_L^{SP}$  und dispersiven  $\sigma_L^D$  Anteil zusammen.

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2 \cdot (\sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D} + \sqrt{\sigma_S^P \cdot \sigma_L^P}) \quad (3.3)$$

Durch das Zusammenfassen der Gleichung 3.2 und 3.3 ergibt sich ein Zusammenhang entsprechend Gleichung 3.4.<sup>[222]</sup>

$$1 + \cos(\theta) = \frac{2 \cdot (\sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D} + \sqrt{\sigma_S^P \cdot \sigma_L^P})}{\sigma_L} \quad (3.4)$$

Die mathematische Lösung für die beiden Unbekannten  $\sigma_S^D$  und  $\sigma_S^P$  erfolgt graphisch nach einer Umformung zu Gleichung 3.5. Es resultiert eine linearisierte Auftragung bei der  $\sqrt{\sigma_S^P}$  aus dem Anstieg und  $\sqrt{\sigma_S^D}$  aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate bestimmt werden kann.

$$\frac{(1 + \cos(\theta)) \cdot \sigma_L}{2 \cdot \sqrt{\sigma_L^D}} = \sqrt{\frac{\sigma_L^P}{\sigma_L^D}} \cdot \sqrt{\sigma_S^P} + \sqrt{\sigma_S^D} \quad (3.5)$$

Für die Durchführung der Messung werden zwei oder mehr unterschiedliche Testflüssigkeiten benötigt, von denen mindestens eine einen polaren Anteil  $\sigma_L^{SP}$  aufweisen muss. In dieser Arbeit wurden Testflüssigkeiten und deren Parameter gemäß Tabelle 3.4 verwendet.

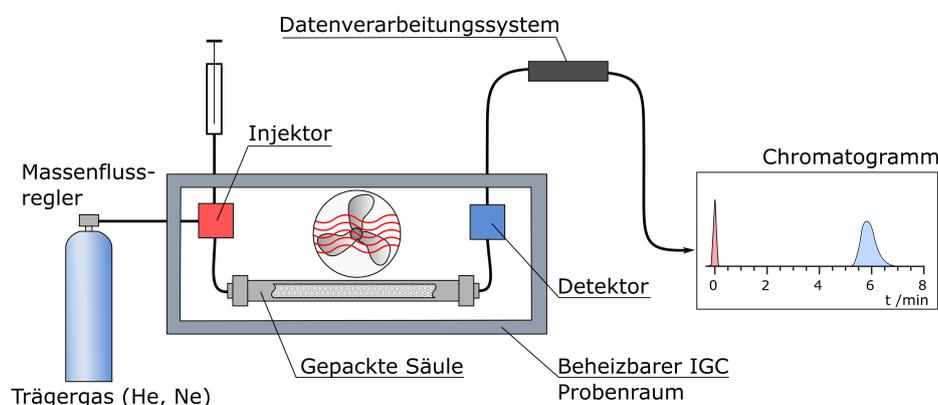
**Tabelle 3.4:** Verwendete Testflüssigkeiten für die Kontaktwinkelmessung nach OWRK.

Testflüssigkeit	$\sigma_L$ /mN · m <sup>-1</sup>	$\sigma_L^D$ /mN · m <sup>-1</sup>	$\sigma_L^{SP}$ /mN · m <sup>-1</sup>
Wasser	72,8	26	46,8
Ethylenglycol	47,7	26,4	21,3
Dijodmethan	50,8	44,1	6,7
Formamid	58,2	28,7	29,5

Für die Messung wurden an einem *Contact Angle Measuring System G2* der Firma *KRÜSS* mindestens drei separate, aufliegende Tropfen pro Testflüssigkeit (jeweils  $3 \times 2 \mu\text{L}$ ) auf eine glatte und ebene Oberfläche des Materials gegeben und der Durchschnittswert bestimmt. Der Kontaktwinkel wurde dabei nach einer manuellen Basislinienkorrektur aus der Tangente an der Tropfenkontur im Drei-Phasen-Punkt zur Oberfläche gemessen.

### 3.3.11 Inverse Gaschromatographie

Die IGC-Untersuchungen wurden entsprechend des Aufbaus in Abbildung 3.4 an dem Gaschromatographen *Clarus 580* der Firma *PerkinElmer* durchgeführt.



**Abbildung 3.4:** Experimenteller Aufbau der Inversen Gaschromatographie.

Das Gerät ist mit zwei unabhängigen Säulenkanälen ausgestattet, welche den Einbau selbst gepackter Edelstahl-Säulen mit Hilfe des *Swage-Lock*-Systems ermöglichen. Die Heizeinheit des Gaschromatographen ermöglicht Untersuchungen in einem Temperaturbereich bis  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Messungen wurden bei einem He-Trägergasstrom von  $15 - 20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  und einen Druckverlust, gemessen am Injektor, von weniger als  $1 \text{ bar}$  durchgeführt. Der Injektor wurde auf  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  geheizt. Die Aufnahme des Signals erfolgte an einem Flammenionisations-Detektor (FID), welcher mit einer Temperatur von  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Gasstrom von  $45 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  Wasserstoff und  $450 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  synthetischer Luft betrieben wurde. Die Säulenpräparation erfolgte mittels Edelstahlrohren mit einem Durchmesser von  $5,2$  und  $1 \text{ mm}$  mit der jeweils passenden *Swage-Lock*-Gasrohrverbindung. Die geeignete Fraktion des zu untersuchenden Feststoffgranulats wurde in den Rohren verdichtet und mit Glaswolle fixiert. Falls sich die Feststoffmorphologie als ungeeignet zur Packung einer Säule herausstellte, wurde durch ein erneutes Zerkleinern mit einem Mörser und/oder durch Verpressen sowie erneutes Fraktionieren ein Partikelgemisch mit geeigneter Korngröße erzeugt. Anschließend erfolgte der Einbau in den Gaschromatographen und eine Aktivierung

für mindestens 5 h bei erhöhter Temperatur (min. 20 °C über Messtemperatur) und einer Flussrate von 5 mL · min<sup>-1</sup> Trägergasstrom zum Entfernen physisorbierter Wassermoleküle. Die gewählten Messbedingungen für die untersuchten Substanzen sind in Tabelle 3.5 dargestellt.

**Tabelle 3.5:** Messbedingungen für verschiedene Ausgangsmaterialien (CPG: Poröse Glaskugeln, OX50: Aerosil<sup>®</sup>, NBS: Natriumborosilicatglas).

Probe	Flussrate /mL · min <sup>-1</sup>	Gegendruck /mbar	T <sub>Messung</sub> /°C	d <sub>Säule</sub> / l <sub>Säule</sub> /mm
CPG	16,9-17,5	379-636	30, 40, 50, 60, 90, 120	200/2, 100/2
CPG MPTMS	16,3-16,9	330-772	30, 40, 50, 60, 90, 120	200/2, 100/2
OX50	15,7-17,5	44-50	30, 50, 70, 80, 90	150/2
OX50 MPTMS	15,7-16,4	327-343	30, 50, 70, 80, 90	150/2
NBS GK	16,2-16,6	140-150	30, 40, 50, 60	150/5
NBS GK MPTMS	13,4-13,6	139-158	50, 60, 70	150/5

Weiterhin wurden Raumtemperatur und Luftdruck für die Messung bestimmt und bei der Berechnung der Retentionsvolumina berücksichtigt. Die Untersuchung erfolgte in zwei verschiedenen Modi, die sich nach der Konzentration der injizierten Probenmenge unterscheiden. Zur Durchführung der IGC im Modus der *Infinite Dilution* (dt. *Unendliche Verdünnung*) wird mit einer *Gastight* Injektionsspritze (CR700-50) der Firma HAMILTON Probenvolumen aus der Gasphase des Sondenmoleküls entnommen und mehrfach durch Entleeren der Spritze mit Luft verdünnt. Je nach Dampfdruck des Sondenmoleküls lassen sich so Konzentrationen im picomolaren Bereich erzeugen und auf die Säule applizieren. Für den Modus der *Finite Concentration* (dt. *Endliche Verdünnung*) werden mit Hilfe einer Mikroliter-Injektionsspritze (701N, 702N, 7105KH, 7000.5KH, 7001KH) der Firma HAMILTON verschieden große Volumina des flüssigen Sondenmoleküls auf die Säule aufgebracht. Bei beiden Modi wird den Sondenmolekülen zusätzlich Methan als Markierung für die Totzeit der Säule beigefügt.

Die Aufnahme der Chromatogramme und die erste Auswertung erfolgte im Software-Programm *Smart Inverse Chromatography*<sup>[223]</sup> der Firma *Adscientis* (Wittelsheim). Mit

jeder Auswertung werden Chromatogramme und ein Ergebnisbericht im .txt-Format ausgegeben. Retentionszeiten, Retentionsvolumina und freie Adsorptionsenthalpien können aus der Ausgabedatei extrahiert werden, um weiterführende Berechnungen durchzuführen. Die Standardabweichungen  $\sigma$  zu den Retentionszeiten und freien Adsorptionsenthalpien wurden aus der Varianz der Messwerte berechnet. Zunächst wurde dafür der Erwartungswert  $\mu$  entsprechend Gleichung 3.6 zur Ermittlung der Varianz ermittelt, welche die Quadratwurzel der Standardabweichung darstellt. (Gleichung 3.7)

$$\mu = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^k A_i \quad (3.6)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^k |A_i - \mu|^2} \quad (3.7)$$

Die Entwicklung und Anwendung der zusätzlichen Auswertungsprogramme erfolgte in *Matlab* Version *R2017a*.<sup>[224]</sup>

### 3.3.12 Algorithmus für nichtlineare Parameterschätzung

Typische Verfahren und Stand der Technik für das Lösen mathematischer Fragestellungen der Bestimmung physiko-chemischer Eigenschaften mittels IGC sind Linearisierungen mit anschließender Regression zur Bestimmung der gesuchten Parameter als Ergebnisse.

Aus verschiedenen Gründen scheint eine Linearisierung nicht immer ausreichend genau, um die Messergebnisse auszuwerten. Vor allem können auf diese Weise die unterschiedlich starken Wechselwirkungen der Sondenmoleküle und die damit verbundenen großen Unterschiede in der Retentionszeit nicht ausreichend genau berücksichtigt werden. Dies kann besonders bei polaren Sondenmolekülen mit großen Retentionszeiten und asymmetrischen Peak-Formen zu einer Überinterpretation des Messfehlers führen. (Kapitel 2.2.1.7) Als weiteres Beispiel sei die Berechnung der VAN OSS-Parameter zu nennen, bei der eine direkte Bestimmung aus zwei monopolen Sondenmolekülen durchgeführt wird. Ein wesentlicher Nachteil besteht darin, dass das Ergebnis ausschließlich für das untersuchte Paar zutrifft, und andere Sondenmoleküle stark davon abweichen können. (Kapitel 2.2.1.6) In jedem Fall ist einem solchen Verfahren eine Bestimmung durch lineare Regression oder durch einen nichtlinearen Ansatz mit Hilfe mehrerer (vor allem auch dipolarer) Sondenmoleküle vorzuziehen.

Um Zugang zu einer nichtlinearen Lösung zu gewähren, wurde ein Algorithmus für eine gewichtete nichtlineare Parameterschätzung (NLPS) erstellt. Die Lösung erfolgt gemäß Gleichung 3.8 innerhalb eines vorher ausgewählten Rasters ( $\gamma_{S,min}$  bis  $\gamma_{S,max}$ ), in dem die Parameter  $\gamma_S^+$  und  $\gamma_S^-$  zu erwarten sind.

$$\sum_i^{Sonde} \omega_i \cdot [\Delta G_{ads,i}^{SP} - N_A \cdot a_i \cdot 2 \cdot (\sqrt{\gamma_{L,i}^- \cdot \gamma_S^+} + \sqrt{\gamma_{L,i}^+ \cdot \gamma_S^-})]_i^2 = Min! \quad (3.8)$$

Innerhalb dieses Rasters wird über die Summe aller Sondenmoleküle  $i$  unter Berücksichtigung der Adsorptionsfläche  $a_i$  und den LEWIS-Parametern  $\gamma_{L,i}$  eine Differenz der freien Adsorptionenthalpie zum tatsächlichen Messwert  $\Delta G_{ads,i}^{SP}$  bestimmt. Diese Differenz wird quadriert, um einen Einfluss des Vorzeichens auszuschließen. Sie wird daher im Folgenden als Fehlerquadrat bezeichnet. Mit der Rekombination aus  $\gamma_S^+$  und  $\gamma_S^-$ , bei der diese Differenz über alle Sondenmoleküle minimal wird, handelt es sich um die empirische Lösung der gesuchten  $\gamma_S$ -Werte. Die Wichtung  $\omega_i$  erfolgt durch eine Normierung der gemessenen  $\Delta G_{ads,i}^{SP}$  auf einen Wert von 1, sodass größere Werte nicht automatisch einen höheren Einfluss auf die Fehlerminimierung ausüben. Die Ausführung erfolgt in einem eigens dafür in *Matlab*<sup>[224]</sup> erstellten Programm, welches durch die Oberfläche eine schnelle Eingabe der Stoffparameter sowie der gemessenen  $\Delta G_{ads,i}^{SP}$ -Werte ermöglicht. (Abbildung 3.5)

Nach der Eingabe der gewählten Grenzen für  $\gamma_S^+$  und  $\gamma_S^-$  können die Stoffparameter und Messdaten der ausgewählten Sondenmoleküle in der Oberfläche eingetragen werden. Die Ausgabe der Berechnung erfolgt zum einen durch die Angabe des Ergebnisses der nichtlinearen Parameterschätzung und zum anderen durch einen Datensatz für eine grafische Darstellung der Minimierung der Fehlerquadrate. (Abbildung 3.6)

Die ermittelten Werte für  $\gamma_S^+$  und  $\gamma_S^-$  lassen sich entsprechend der Formel 3.9 in einen Betrag für  $\gamma_S^{SP}$  überführen. Im letzten Schritt wird dieser Wert mit dem dispersiven Anteil der Oberflächenenergie  $\gamma_S^D$  zum Gesamtwert der Oberflächenenergie  $\gamma_S$  zusammengefasst.

$$\gamma_S = 2 \cdot \sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_S^-} \quad (3.9)$$

The screenshot shows the GammaSP\_interface software window. It features a table of probe data and several input fields for parameters. The table has the following columns: Probe, Cross sectional area [10<sup>-20</sup>m<sup>2</sup>], Gamma\_L\_Plus, Gamma\_L\_Minus, and ISP. The probes listed are Dichloromethane, Chloroform, Ethylacetate, Butanone, Tetrahydrofurane, Benzene, Toluene, Methanol, Ethanol, Diethylether (F15), Acetonitrile (F08), and Acetone (F09). Below the table, there are input fields for Gamma\_S\_D (65.40), Gamma\_S\_+\_min (0), Gamma\_S\_+\_step (1), Gamma\_S\_+\_max (1000), Gamma\_S\_-\_min (0), Gamma\_S\_-\_step (1), Gamma\_S\_-\_max (1000), and a checkbox for Relative Fehlerquadrate (checked). At the bottom, there are output fields for Gamma\_S\_+ (191), Gamma\_S\_- (135), Sigma\_ISP (0.116), Gamma\_SP (321.154), and Gamma\_S\_gesamt (386.554).

Probe	Cross sectional area [10 <sup>-20</sup> m <sup>2</sup> ]	Gamma_L_Plus	Gamma_L_Minus	ISP
<input checked="" type="checkbox"/> Dichloromethane	31.5	5.2	0	10.2032
<input checked="" type="checkbox"/> Chloroform	54.7	1.5	0	9.2099
<input checked="" type="checkbox"/> Ethylacetate	48	0	19.2	30.818
<input checked="" type="checkbox"/> Butanone	30.6	0	24.0	33.5417
<input checked="" type="checkbox"/> Tetrahydrofurane	45	0	15.0	29.1572
<input checked="" type="checkbox"/> Benzene	57.0	0	2.3	13.2921
<input checked="" type="checkbox"/> Toluene	61.0	0	2.3	16.1139
<input type="checkbox"/> Methanol	26.5	0.06	77	0
<input type="checkbox"/> Ethanol	31.1	0.02	68.0	0
<input type="checkbox"/> Diethylether (F15)	33.9	0	12.21	0
<input type="checkbox"/> Acetonitrile (F08)	21.5	19.81	36.93	0
<input type="checkbox"/> Acetone (F09)	26.8	1.45	42.51	0

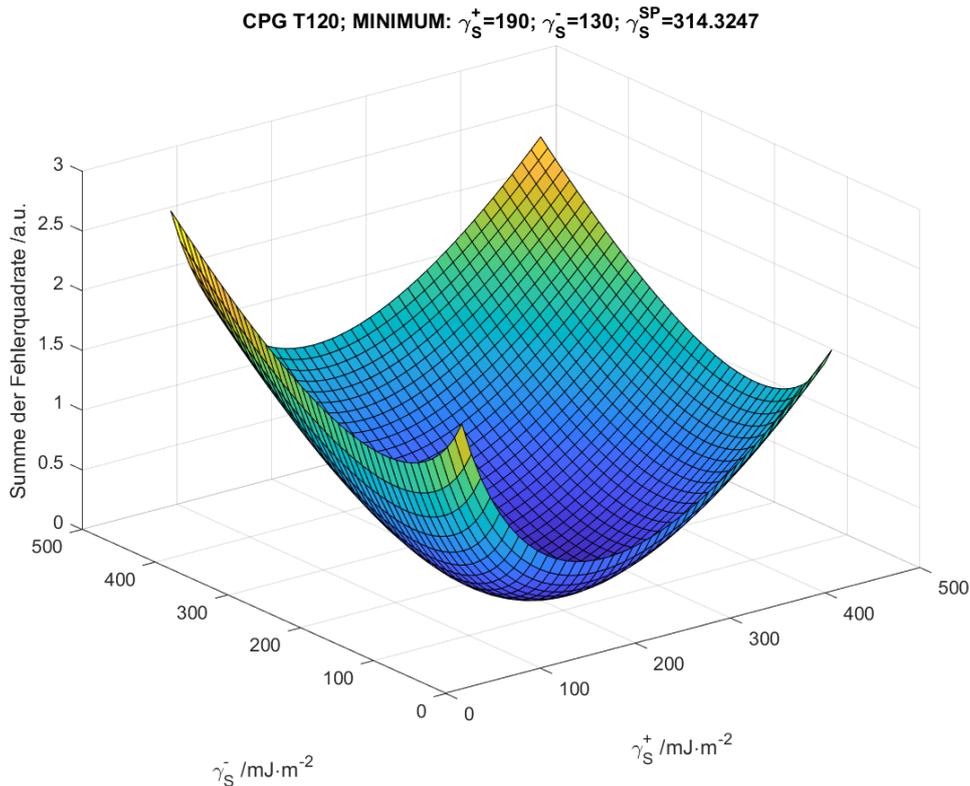
Gamma\_S\_D: 65.40  
Gamma\_S\_+\_min: 0  
Gamma\_S\_+\_step: 1  
Gamma\_S\_+\_max: 1000  
Gamma\_S\_-\_min: 0  
Gamma\_S\_-\_step: 1  
Gamma\_S\_-\_max: 1000  
 Relative Fehlerquadrate

\*RESULTS\*

Gamma\_S\_+: 191  
Gamma\_S\_-: 135  
Sigma\_ISP: 0.116  
Gamma\_SP: 321.154  
Gamma\_S\_gesamt: 386.554

**Abbildung 3.5:** Oberfläche des durch *Matlab* erstellten Programms zur Bestimmung der LEWIS-Parameter mittels NLPS.

Das Programm mit eigenständiger Benutzeroberfläche wurde speziell zur Bestimmung des polaren Anteils der Oberfläche erstellt. Der reine Algorithmus dieses Verfahrens lässt sich jedoch auch auf alle übrigen Verfahren anwenden, in denen eine Linearisierung der Daten zum Tragen kommt, wie zum Beispiel im GUTMANN'schen Lösungsansatz. In der folgenden Arbeit soll die Güte der Ergebnisse gängiger Verfahren mit dieser gewichteten nichtlinearen Problemlösung verglichen werden, um zu überprüfen, ob sich damit genauere und zuverlässigere Ergebnisse ermitteln lassen.



**Abbildung 3.6:** Graphische Auftragung der Minimierung der Fehlerquadrate des durch *Matlab* erstellten Programms zur Bestimmung der LEWIS-Parameter mittels NLPS.

### 3.3.13 Quantenchemische Simulation

In Simulationen der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) wird die GIBBS-Energie verschiedener Zustände von Atomen und Molekülen, wie zum Beispiel Adsorptionsvorgänge an einer Oberfläche, untersucht, indem unter Berücksichtigung aller auftretenden Wechselwirkungen ein Minimum des chemischen Potentials als stabiler und realer Zustand betrachtet wird. Die Energie  $E_{DFT}$ , welche durch die Simulation bestimmt wird, setzt sich aus sechs Komponenten zusammen. (Gleichung 3.10) Dabei handelt es sich um die Kern-Kern-Abstoßung  $E_{NN}$ , die Kern-Elektron-Anziehung  $E_v$ , die Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen  $E_{coul}$ , die kinetischen Energie der Elektronen  $E_T$  sowie die nicht-klassische Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $E_{exch}$ . Der Korrekturterm  $E_{corr}$  beschreibt die Bewegung von Elektronen unterschiedlicher Spins.<sup>[225]</sup> Auf diese Weise ist es weiterhin möglich, verschiedene Zustände des Systems energetisch zu unterscheiden und ihr Auftreten zu bewerten.

$$E_{DFT} = E_{NN} + E_T + E_v + E_{coul} + E_{exch} + E_{corr} \quad (3.10)$$

Als Methode zur Bestimmung der GIBBS-Energie wurde die B3LYP-Funktion<sup>[226,227]</sup> verwendet, um die Adsorption einzelner Sondenmoleküle auf einem 4x4x2-Si-Silicacluster zu simulieren. Die Molekülgeometrie wurde mittels B3LYP/6-31G(d,p) "level of theory" optimiert. Im Programm *Jaguar 7.6*<sup>[228]</sup> wurden Atomabstände, Konfiguration und Adsorptionsenergien der Moleküle erfasst. Eine Unterscheidung der Silica erfolgte weiterhin durch das Erzeugen von Hydroxylgruppen innerhalb des Silicaclusters, um Silanolgruppen der Glasoberfläche zu simulieren.



---

## 4. Ergebnisse und Diskussion

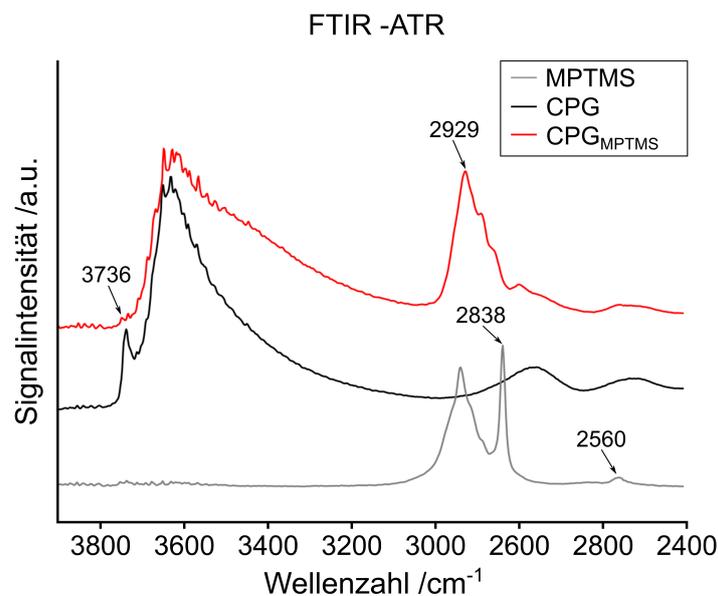
### 4.1 Oberflächenmodifikation von Silica-Materialien

Für die Untersuchung der Oberflächeneigenschaften silicatischer Materialien wurden neben der Verwendung reiner poröser Gläser, Aerosil<sup>®</sup> und nicht-poröser Glaskugeln eine post-synthetische Modifizierung der Oberfläche durchgeführt. Diese gezielte Änderung der Oberfläche erfolgt postsynthetisch mit Trialkoxysilanen, welche an den Oberflächen-silanolgruppen des Silica-Materials reagieren und somit chemisch gebunden werden. Der eingebrachte organische Rest verändert die Oberflächeneigenschaften des Materials nachhaltig. Das Modellsystem für die umfangreichen Oberflächenuntersuchungen mittels Inverser Gaschromatographie konzentriert sich im Fall dieser Arbeit auf eine Modifizierung der Materialien durch (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (MPTMS). Die Verwendung dieser Modifizierung als Linker für Lumineszenzfarbstoffe und spätere Sensoren wurde im Arbeitskreis bereits umfänglich untersucht.<sup>[202]</sup> Aufgrund der Erfahrung zu diesem System, der zuverlässigen Anbindung an silicatischen Materialien sowie der Flexibilität des Mercaptosilans als Linker für weitere Kopplungsreaktionen, erfüllte die Modifizierung mit MPTMS alle Voraussetzung als Referenzsystem für eine strukturelle Untersuchung durch die Inverse Gaschromatographie. Als Basis für spätere Interpretationen wird in den folgenden Kapiteln die angewendete Oberflächenmodifikation mit klassischen Charakterisierungsmethoden verglichen.

#### 4.1.1 Untersuchung der Modifizierung mit MPTMS

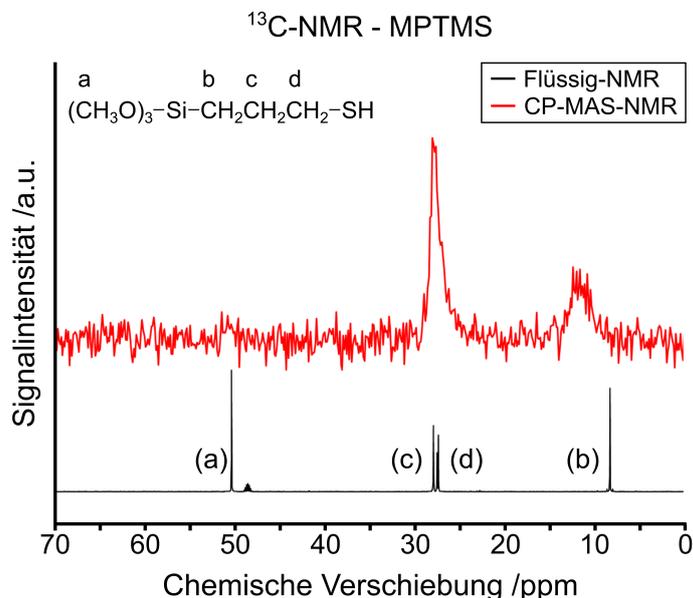
Zur Untersuchung der Anbindung von Trialkoxysilanen als Oberflächenmodifizierung für Silica-Materialien eignen sich besonders spektroskopische Methoden, wie die FTIR- und die NMR-Spektroskopie. Mit Hilfe dieser Methoden lassen sich durch die Detektion charakteristischer Gruppen sowohl Informationen über die vorliegenden Bindungsverhältnisse als auch über eine molekulare Struktur gewinnen.

Abbildung 4.1 zeigt jeweils das FTIR-ATR-Spektrum von (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan, porösem Glas und dem oberflächenmodifizierten porösen Glas. Dabei ist sowohl bei dem reinen Silica, als auch bei einer Modifizierung mit MPTMS eine breite Bande im Bereich  $3700 - 3100 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die sich physisorbiertem Wasser zuordnen lässt, welches typischerweise auf Silicaoberflächen vorhanden ist. Im Fall des porösem Silica kann eine scharfe Bande oberhalb dieses Bereichs bei  $3736 \text{ cm}^{-1}$  den Silanolgruppen der Oberfläche zugeordnet werden. Ein Ausbleiben dieser Bande für den Fall oberflächenmodifizierter Gläser bestätigt die kovalente Bindung der MPTMS-Spezies an den Oberflächen-OH-Gruppen des Ausgangsglases. Ein Auftreten der Banden der  $\text{CH}_X$ -Schwingungen bei  $2890 - 2950 \text{ cm}^{-1}$  im Spektrum des MPTMS und im Spektrum des oberflächenmodifizierten Glases bestätigt ebenfalls die Anwesenheit des organischen Silans auf der Silicaoberfläche. Die Bande im MPTMS-Spektrum bei  $2838 \text{ cm}^{-1}$  entspricht einer für Methoxygruppen charakteristischen Schwingung, welche nach der Oberflächenmodifizierung nicht mehr zu erkennen ist. Damit ist eine vollständige Abspaltung dieser Gruppen anzunehmen. Die Mercaptogruppe der Oberflächenmodifizierung von MPTMS zeigt sich in einem schwachen Signal bei  $2560 \text{ cm}^{-1}$ , welches im Fall des oberflächenmodifizierten Glases durch die Silica-Schwingung überlagert wird.



**Abbildung 4.1:** FTIR-ATR-Spektrum des porösen Glases vor und nach einer Oberflächenmodifizierung sowie von reinem MPTMS zum Vergleich.

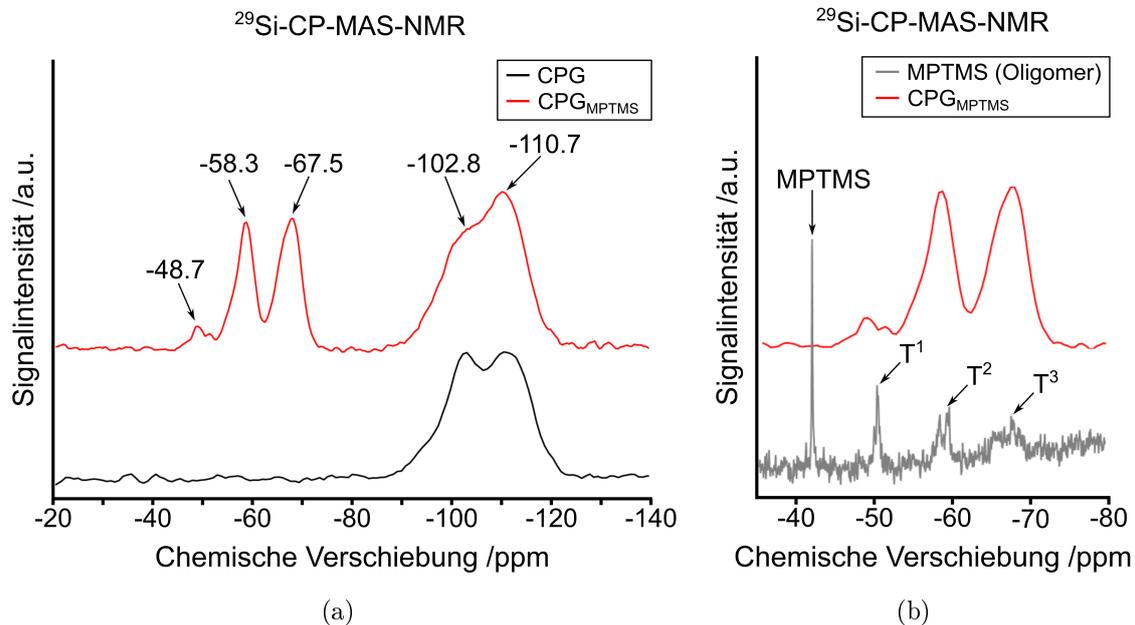
Abbildung 4.2 zeigt das  $^{13}\text{C}$ -Flüssig-NMR-Spektrum des MPTMS und ein  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum des porösen Glases nach einer Oberflächenmodifizierung mit dem Mercaptosilan. Durch das Flüssig-NMR-Spektrum lassen sich für das MPTMS charakteristi-



**Abbildung 4.2:**  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum des porösen Glases nach einer Oberflächenmodifizierung mit MPTMS verglichen mit einem  $^{13}\text{C}$ -Flüssig-NMR-Spektrum des Silans.

sche chemische Verschiebungen für einzelne Kohlenstoffe erkennen. Anhand des Feststoff- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums können die Kohlenstoff-Spezies der Propylkette vor und nach der Oberflächenmodifizierung auf der Silicaoberfläche identifiziert werden. Dabei ist zu erkennen, dass die Methoxygruppen (a) bei einer chemischen Verschiebung von  $50,2\text{ ppm}$  im Zuge der Hydrolyse während der Oberflächenmodifizierung vollständig entfernt werden. Dagegen bleiben Kohlenstoffe der Propylengruppe auch nach der Oberflächenmodifizierung erhalten. Während siliciumferne Kohlenstoffe (c und d) bei beiden Spektren mit einer chemischen Verschiebung von  $28,0$  und  $28,1\text{ ppm}$  auftreten, ist der Wert für den direkt am Silicium liegenden Kohlenstoff (b) erhöht. Dies ist auf die Veränderung der chemischen Umgebung am Siliciumatom durch die Anbindung des Trialkoxysilans an die Silicaoberfläche zurückzuführen.

Für eine genauere Betrachtung der Bindungsverhältnisse der einzelnen Siliciumatome eignet sich die  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektroskopie entsprechend Abbildung 4.3. Mit Hilfe dieser Methode lassen sich sowohl die Siliciumatome der Glasoberfläche ( $-90$  bis  $-120\text{ ppm}$ ) als auch die molekulare Struktur des Trialkoxysilans ( $-40$  bis  $-80\text{ ppm}$ ) untersuchen. Die



**Abbildung 4.3:**  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektroskopie an oberflächenmodifiziertem porösen Glas. (a: Vergleich mit reinem Silica; b: Vergleich mit reinem MPTMS-Oligomer)

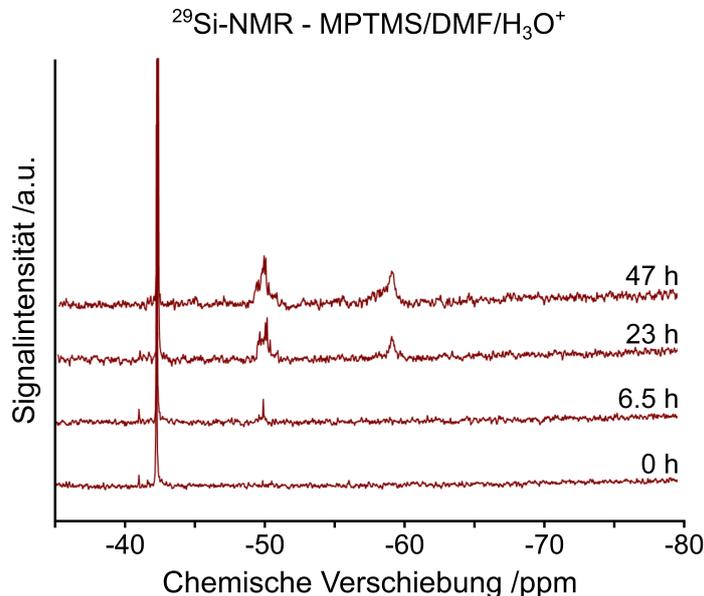
Nomenklatur und chemische Verschiebung ( $\delta$ ) typischer Siliciumspezies werden in Tabelle 3.3 gezeigt. Abbildung 4.3 beinhaltet sowohl Ergebnisse einer  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektroskopie des porösen Glases vor sowie nach einer Oberflächenmodifizierung (a) und zum Vergleich ein  $^{29}\text{Si}$ -Flüssig-NMR-Spektrum der hydrolysierten/kondensierten Modifizierungsreagenz (MPTMS) gelöst in Methanol (b). Das poröse Glas und die MPTMS-Oberflächenmodifizierung weisen für die Siliciumatome der Silicaoberfläche eine starke Überlappung der einzelnen Signale auf. Es lassen sich aber für die Werte  $-102,8 \text{ ppm}$  und  $-110,7 \text{ ppm}$  isolierte Silanolpezies (Si-OH,  $\text{Q}^3$ -Struktur) und Siloxanbrücken (Si-O-Si,  $\text{Q}^4$ -Struktur) eindeutig zuordnen.<sup>[195]</sup> Wie zu erwarten war, nimmt das Verhältnis  $\text{Q}^3/\text{Q}^4$  mit einer Reduktion der Silanolgruppen durch die Oberflächenmodifizierung ab. Durch einen Vergleich der Peak-Flächen beider Signale konnte eine Abnahme von  $\text{Q}^3/\text{Q}^4 = 45 : 55$  auf  $\text{Q}^3/\text{Q}^4 = 38 : 62$  festgestellt werden. Die Werte aus der  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektroskopie sind für eine genaue Quantifizierung nicht geeignet, geben aber einen Richtwert für die Änderung der Oberflächen-Silica-Spezies infolge der Oberflächenmodifizierung an. Es konnte gezeigt werden, dass auch nach der Oberflächenmodifizierung mittels MPTMS und der überstöchiometrischen Beladung von  $16 \text{ MPTMS pro nm}^2$  (Kapitel 4.1.2) eine detektierbare Zahl der Silanolgruppen vorliegt. Es ist davon auszugehen, dass MPTMS ähnlich wie bei der Modifizierung mit 3-Aminopropyltriethoxysilan<sup>[201]</sup> (APTES) strickleiterförmige Strukturen an der Glasoberfläche ausbildet. Eine tridentale Anbindung kann aufgrund vor-

kommender Q3-Spezies trotz überstöchiometrischer Beladung mit MPTMS ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse der  $^{29}\text{Si}$ -Flüssig-NMR-Untersuchung zur MPTMS-Modifizierung des porösen Glases lassen sich in Abbildung 4.3b mit reinem, hydrolysiertem MPTMS vergleichen. Es sei zu erwähnen, dass für die Darstellungen aller  $\text{T}^1$ -Strukturen des MPTMS eine Hydrolyse im basischen Milieu notwendig war. Die Oberflächenmodifizierung erfolgte jedoch im Sauren. Signale einfach oder mehrfach kondensierter Silan-Spezies treten bei den chemischen Verschiebungen von  $-48,7 \text{ ppm}$  für  $\text{T}^1$ ,  $-58,3 \text{ ppm}$  für  $\text{T}^2$  sowie  $-67,5 \text{ ppm}$   $\text{T}^3$  auf und stimmen damit mit den Literaturwerten<sup>[195]</sup> aus Tabelle 3.3 überein. Nach der Oberflächenmodifizierung zeigen sich vor allem die  $\text{T}^2$ - und  $\text{T}^3$ -Strukturen als dominante Spezies. Gleiches wurde in der Literatur auch für andere Modifizierungsreagenzien, wie zum Beispiel Organotriethoxysilan auf Schichtsilicaten<sup>[229]</sup> oder Aminopropyltrimethoxysilan auf Montmorillonit,<sup>[230]</sup> festgestellt. Durch das Auftreten von  $\text{T}^2$ - und  $\text{T}^3$ -Strukturen lässt sich das Vorliegen einer mono-molekularen Oberflächenbedeckung durch bi- oder tridentale Anbindung der Silanspezies ausschließen. Das aufgenommene Spektrum stimmt besser mit der durch BAUER et al.<sup>[57]</sup> beschriebenen Bildung strickleiterartiger Silanoligomere überein. Das schwache Signal der  $\text{T}^1$ -Spezies kann den Endgruppen dieser Silanoligomere zugeordnet werden, da an diesen Positionen ein Auftreten einzelner oder mehrerer Hydroxylgruppen wahrscheinlich ist. Weiterhin lässt sich am NMR-Spektrum des reinen MPTMS erkennen, dass Mercaptosilan-Monomere und alle weiteren  $\text{T}^i$ -Spezies gleichzeitig vorliegen. Dies bedeutet, dass vor einer vollständigen Hydrolyse von MPTMS zur Anbindung an die Silicaoberfläche bereits eine Oligomerisierung stattfindet. Im Fall von Materialien mit einer vorhandenen Mikrostruktur bedeutet dies, dass größere MPTMS-Oligomere Texturen, wie zum Beispiel Oberflächenrauheiten und Mikroporen, überdecken können.

Für eine genauere Untersuchung des Hydrolyseverhaltens während der Synthese wurden zeitabhängige  $^{29}\text{Si}$ -Flüssig-NMR-Untersuchungen an dem verwendeten Mercaptosilan durchgeführt. Abbildung 4.4 bildet dabei die Oligomerisierung des Modifizierungsreagenz im wässrig saurem Milieu und dem Lösungsmittel DMF ab. Dabei lassen sich bereits nach  $6,5 \text{ h}$   $\text{T}^1$ -Strukturen der Kondensationsprodukte beobachten. Erst nach  $23 \text{ h}$  treten  $\text{T}^2$ -Strukturen auf. Für längere Hydrolyse-/Kondensations-Zeiten nimmt die Konzentration der  $\text{T}^2$ -Strukturen mit den  $\text{T}^1$ -Strukturen gleichermaßen zu.  $\text{T}^3$ -Strukturen, so wie sie bei der Oberflächenreaktion mit porösem Glas zu beobachten waren, treten im sauren Reaktionsmilieu alleine mit MPTMS nicht auf.  $\text{T}^3$ -Strukturen im Fall oberflächenmodifizierter poröser Gläser (Abbildung 4.3) weisen somit auf eine kovalente Bindung der MPTMS-Spezies auf der Silicaoberfläche hin. Weiterhin zeigt sich, dass einer Anbindung der Silane

an der Oberfläche die Oligomerisierung vorausgeht und somit eine tridentale, monomolekulare Bedeckung der Oberfläche mit Trialkoxysilanen auszuschließen ist.



**Abbildung 4.4:** Zeitabhängige  $^{29}\text{Si-CP-MAS-NMR-Spektroskopie}$  an oberflächenmodifiziertem porösen Glas.

Spektroskopische Untersuchungen belegen eine kovalente Anbindung der MPTMS-Spezies an die Silicaoberfläche des porösen Glases unter Verringerung der Silanolgruppendichte. Sowohl durch FTIR als auch durch die Methode der NMR-Spektroskopie lassen sich intakte, vollständig hydrolysierte und teilweise kondensierte Mercaptopropylgruppen auf dem porösen Glas detektieren. Trotz Anwendung des hohen Überschusses an MPTMS ( $\geq 10$  Stoffmengenäquivalente) konnte selbst unter Berücksichtigung der dichtesten aller sogenannten "dentalen" MPTMS-Oberflächenanbindung, der monodentalen Struktur (charakterisiert durch  $T^1$ -Signale), keine monomolekulare Bedeckung der Oberfläche gezeigt werden. Das dominante Auftreten von  $T^2$ - und  $T^3$ - gegenüber den  $T^1$ -Strukturen bei gleichzeitiger Nachweisbarkeit verbliebener Silanolgruppen führt zu der Annahme, dass im Fall des MPTMS ähnlich strickleiterförmige Oligomerketten ausgebildet werden, wie sie von BAUER et al.<sup>[201,231]</sup> für APTES und weitere Trialkoxysilane beschrieben wurden.

#### 4.1.2 Quantitative Untersuchung der Oberflächenmodifizierung

Eine Quantifizierung der Oberflächenmodifizierung fand durch Elementaranalysen und thermogravimetrische Analysen statt. Dabei kann volumetrisch oder durch Massenverluste bei der Oxidation ein organischer Anteil bestimmt werden. Zur Berechnung der

Konzentration durch die Modifizierung eingeführter Silane wurden Oberflächen aus der Stickstoffsorption verwendet, um die Beladung vergleichbar zu der Silanolgruppendichte in *Spezies* pro  $nm^2$  angeben zu können.

Die Elementaranalyse wurde für die drei verwendeten Silica-Materialien poröse Glaskugeln (CPG), Aerosil<sup>®</sup> (OX50) und nicht-poröse Natriumborosilicatglaskugeln (NBS) durchgeführt. Die Messwerte werden in Tabelle 4.1 gezeigt. Um die Ergebnisse in Form einer Oberflächenbeladung darzustellen, erfolgte unter Berücksichtigung der BET-Oberfläche aus der Stickstoffsorption (vgl. Kapitel 4.4.1) eine Bestimmung der Atombeladung pro Quadratnanometer Oberfläche. Auf diese Weise ließen sich die Werte mit den Literaturwerten der Hydroxylgruppendichte (Kapitel 2.3.3) vergleichen.

**Tabelle 4.1:** Elementaranalyse der untersuchten silicatischen Materialien vor und nach einer MPTMS-Modifikation. (Poröses Glas (CPG), Aerosil<sup>®</sup> (OX50) sowie nicht-poröses NBS-Glas (NBS))

\* Aus der Stickstoffsorption ( $BET_{CPG} = 22 m^2 \cdot g^{-1}$ ;  $BET_{OX50} = 51 m^2 \cdot g^{-1}$ )

Silica	Kohlenstoff /Gew.-%	Wasserstoff /Gew.-%	Kohlenstoff* /Atome $\cdot nm^{-2}$	Wasserstoff* /Atome $\cdot nm^{-2}$
PG	0.02	0.08	0	22
PG <sub>MPTMS</sub>	2.09	0.47	48	127
OX50	0.04	0.04	0	5
OX50 <sub>MPTMS</sub>	1.43	0.28	14	33
NBS	0.01	0.01	-	-
NBS <sub>MPTMS</sub>	0.02	0.02	-	-

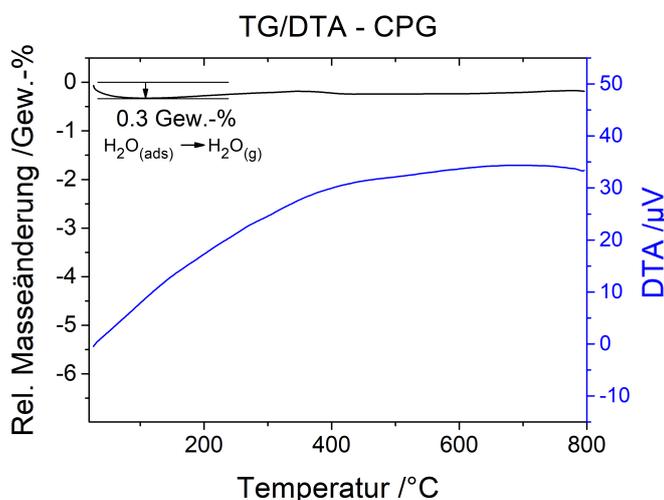
Für das reine poröse Glas lassen sich erwartungsgemäß nur sehr geringe Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff detektieren. Die Anzahl der Wasserstoffatome auf der Oberfläche sollte der Silanolgruppendichte entsprechen, zeigt aber mit einem Wert von  $22 OH \cdot nm^{-2}$  eine Abweichung zu den erwarteten  $6 OH \cdot nm^{-2}$  bei porösen Gläsern. Aufgrund des geringen Messwertes und der geringen Molmasse sind hohe Abweichungen zu erwarten. Für eine Quantifizierung der Silanolgruppen ist die Elementaranalyse des Wasserstoffs nicht ausreichend genau. Anhand des oberflächenmodifizierten porösen Glases lässt sich mit Hilfe des Massenanteils für Kohlenstoff eine Beladung von  $16 MPTMS \cdot nm^{-2}$  bestimmen. Diese Beladung wäre bei einer homogenen Bedeckung der Oberfläche und einer Silanolgruppendichte von  $6 OH \cdot nm^{-2}$  nicht realisierbar, was die Ausbildung strickleiterartiger Silanoligomere nach BAUER et al.<sup>[201,231]</sup> bestätigt. Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff aus der Stöchiometrie des MPTMS (C/H = 3 : 7) ist bei den Messwerten für Wasserstoff mit (C/H = 3 : 7,9) schwach überrepräsentiert. Ursache dafür sind auch

nach der Modifizierung vorhandene Silanolgruppen, die durch eine Oberflächenmodifizierung mit MPTMS nicht vollständig reagieren.

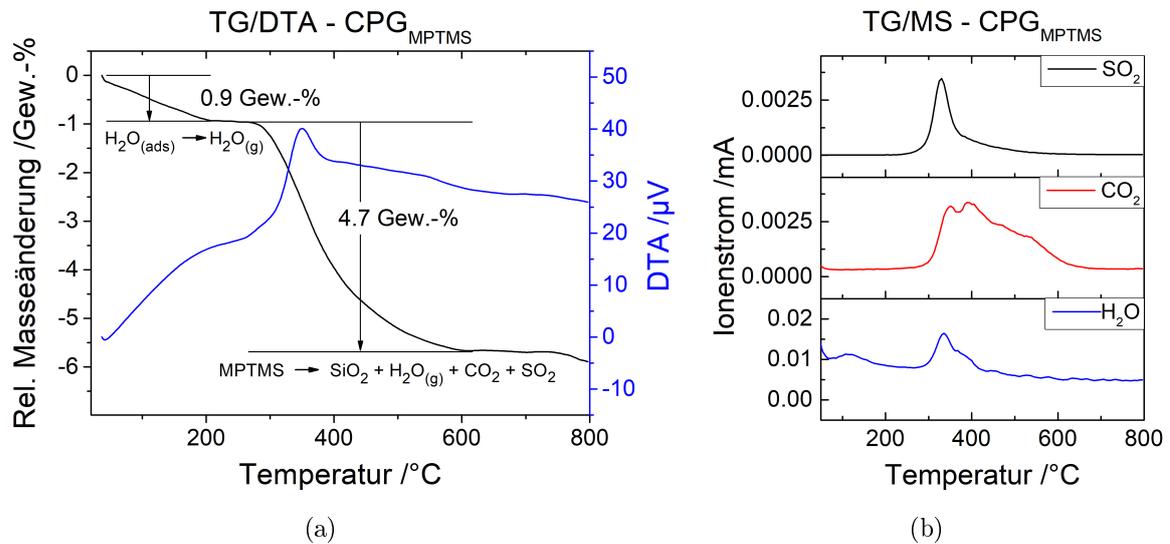
Für oberflächenmodifiziertes Aerosil® OX50 wurde eine geringere Beladung mit Kohlenstoff und Wasserstoff durch die Oberflächenmodifizierung festgestellt. Es wurde eine Beladung von etwa  $5 \text{ MPTMS} \cdot \text{nm}^{-2}$  ermittelt. Der geringere Bedeckungsgrad lässt sich durch die niedrigere MPTMS-Konzentration während der Oberflächenmodifizierung erklären (40 % weniger Stoffmengenäquivalente im Vergleich zum porösen Glas). Beim Aerosil® OX50 zeigt sich ein für das angebondenen Silan nahezu stöchiometrisches Verhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff mit ( $\text{C}/\text{H} = 3 : 7,1$ ). Die ermittelte Silanolgruppendichte aus den Messungen für das unbehandelte Aerosil® liegt mit  $5 \text{ OH} \cdot \text{nm}^{-2}$  innerhalb der gegebenen Literaturwerte<sup>[193]</sup> (4,0 bis 5,1  $\text{SiOH}$ -Gruppen pro  $\text{nm}^2$ ). Für eine exakte Quantifizierung der Silanolgruppen vor und nach der Oberflächenmodifizierung mit MPTMS reicht die Genauigkeit der Elementaranalyse jedoch nicht aus.

Die Messwerte für nichtporöse NBS-Glaskugeln liegen unterhalb der Nachweisgrenze. Aufgrund eines geringen Masseanteils durch die geringe Oberfläche des Materials konnte keine quantitative Beladung bestimmt werden.

Übereinstimmend mit der Elementaranalyse konnte für reines poröses Glas auch durch eine Thermoanalyse (Abbildung 4.5) keine signifikanten Massenverluste organischen Materials festgestellt werden. Der anfängliche Gewichtsverlust bis zu einer Temperatur von 200 °C ist der Desorption physisorbierten Wasser zuzuschreiben. Im Fall des reinen Silica ist dieser Wert mit 0,3 Gew. - % niedriger als bei dem oberflächenmodifizierten Silica mit 0,9 Gew. - %, wie es in der Thermoanalyse in Abbildung 4.6a zu beobachten ist. Ein weiterer Masseverlust des oberflächenmodifizierten Glases von 4,7 Gew. - %



**Abbildung 4.5:** Profile der Thermoanalyse am Beispiel des porösen Glases.



**Abbildung 4.6:** Profile der Thermoanalyse am Beispiel des MPTMS-modifizierten porösen Glases. (a: TG/DSC; b: Massenspektrometrie)

tritt im Temperaturbereich von 250 bis 600 °C auf. Die zugehörige Differentialthermoanalyse (DSC) zeigt mit einem Signal von 40  $\mu V$  eine exotherme Reaktion an. (Abbildung 4.6a) Mit Hilfe einer nachgeschalteten Massenspektrometrie (Abbildung 4.6b) kann durch die Detektion der Oxidationsprodukte einer MPTMS-Modifizierung ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ) bestätigt werden, dass es sich bei dem genannten Massenverlust um die thermische Zersetzung dieser Oberflächenmodifizierung handelt. Ausgehend von dem in Abbildung 4.6a festgestellten Masseverlust von 4,7 % oxidierbaren Anteils des MTPMS ( $C_3H_6SH$ ;  $M = 75,17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) und der BET-Oberfläche von  $22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , lässt sich eine ursprüngliche Beladung von  $17 \text{ MPTMS} \cdot \text{nm}^{-2}$  berechnen. Damit werden die Ergebnisse aus der Elementaranalyse bestätigt. Die Zersetzung der SH-Gruppen zu  $SO_2$  findet dabei schon bei verhältnismäßig geringen Temperaturen von 280 - 380 °C statt. Weiterhin sind die MS-Signalverläufe von  $H_2O$  und  $CO_2$  ungleichförmig, was für eine komplexe Zersetzung des MPTMS im Temperaturbereich von 280 - 600 °C spricht. Es fällt auf, dass entstehendes  $H_2O$  nur bis zu einer Temperatur von 500 °C detektiert werden kann, während  $CO_2$  auch bei Temperaturen bis 650 °C auftritt. Dies deutet auf Produkte einer Verkohlung des MPTMS-Probenmaterials durch eine unvollständige Verbrennung hin, die erst bei höheren Temperaturen zu einer vollständigen Zersetzung führt. MITCHELL et al.<sup>[232]</sup> beschrieben an MPTMS-funktionalisiertem ZSM-5-Zeolith eine ähnliche Breite der Zersetzungstemperatur. Er ordnete diese Beobachtung einer nicht-idealen Bedeckung der Oberfläche zu. Ursache dieser Nicht-Idealität sind zum Beispiel nicht-hydrolysierte Alkoxygruppen oder Organosilan-Mehrfachschichten. Die Anwesenheit nicht-hydrolysierter Alk-

oxygruppen konnte jedoch in dieser Arbeit weder durch FTIR-Spektroskopie noch durch  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Messungen (Kapitel 4.1.1) bestätigt werden.

Die quantitative Untersuchung der Oberflächenmodifikationen mittels Elementar- und Thermoanalyse zeigt bei porösen Gläsern und Aerosil<sup>®</sup> eine nachweisbare Oberflächenmodifikation durch MPTMS. Dabei wurde die Beladung der Oberfläche mit einem Wert von 16 - 17  $\text{MPTMS} \cdot \text{nm}^{-2}$  für die porösen Glaskugeln und 5  $\text{MPTMS} \cdot \text{nm}^{-2}$  für Aerosil<sup>®</sup> ermittelt. Beide Werte übersteigen eine stöchiometrisch mögliche Beladung der untersuchten Silicaoberfläche. Diese dürfte ausgehend von einer Silanolgruppendichte von 6  $\text{OH} \cdot \text{nm}^{-2}$  und einer idealen, tridentalen Anbindung der MPTMS-Strukturen keinen Wert größer als 2  $\text{MPTMS} \cdot \text{nm}^{-2}$  annehmen. Weiterhin konnten trotz der Oberflächenmodifizierung der Silicaoberflächen durch MPTMS verbleibende Silanolgruppen detektiert werden. Diese Beobachtung, die Messung hoher Mengen Trialkoxysilan auf der Oberfläche sowie zeitlich früher ablaufende Oligomerisierungsreaktionen weisen auf das Vorliegen strickleiterartiger Oligomere hin, wie sie durch BAUER et al.<sup>[201,231]</sup> bereits beschrieben. Eine monomolekulare Bedeckung der Trialkoxysilane konnte ausgeschlossen werden.

## 4.2 Chromatogramme der IGC

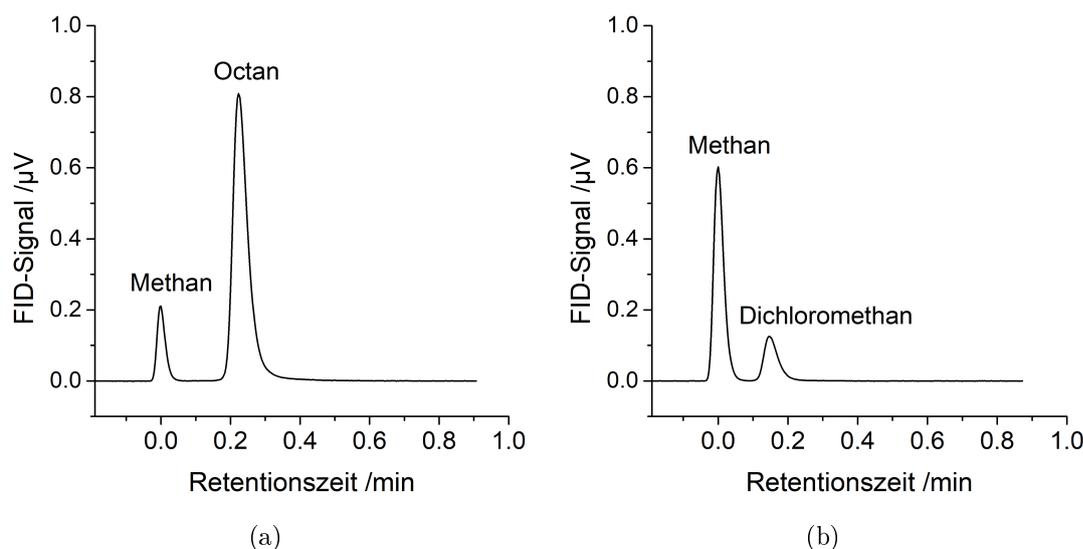
Die Chromatogramme der IGC stellen als Rohdaten des IGC-Experiments die Basis für alle weiteren Berechnungen dar. Sie sind ein erster Indikator für die Güte der gewählten Messbedingungen für das IGC-Experiment, wie zum Beispiel Temperatur, Packungsdichte, Flussrate oder Säulenlänge. Zudem können apparative Fehler, wie undichte Verbindungen an der Säule oder beschädigte Septa am Injektor, frühzeitig erkannt werden. Weiter lässt sich am Erscheinungsbild der Chromatogramme das zugehörige Verdünnungsregime (ID oder FD) erkennen und damit prüfen, ob die Auswertung unter den korrekten Annahmen erfolgt. Aus diesen Gründen ist es ratsam, eine besonders hohe Qualität der Chromatogramme anzustreben und Messbedingungen zu finden, die für das Säulenmaterial in der jeweiligen Packung und Morphologie ein Optimum darstellen. Mitunter müssen Chromatogramme für unterschiedliche Aspekte der Oberflächeneigenschaften, wie zum Beispiel Oberflächenheterogenität und Acidität, bei verschiedenen Messbedingungen aufgenommen werden, um verlässliche Messwerte zu generieren. Alternativ kann auch die Säulenpackung angepasst werden, um auswertbare Chromatogramme zu erhalten. Durch die starke Unterschiedlichkeit der Sondenmoleküle in Bezug auf Art und Stärke der auftretenden Wechselwirkung, muss jedoch meist ein Kompromiss gefunden werden, der alle nötigen Sondenmoleküle bestmöglich darstellt. Grenzen sind dabei beispielsweise zu kur-

ze Retentionszeiten der Alkane bei hohen Temperaturen und wenig Säulenmaterial sowie zu lange Retentionszeiten und schlecht auswertbare Signale polarer Sondenmoleküle bei niedrigen Temperaturen und hohen Materialmengen.

### 4.2.1 Erscheinungsform der Chromatogramme

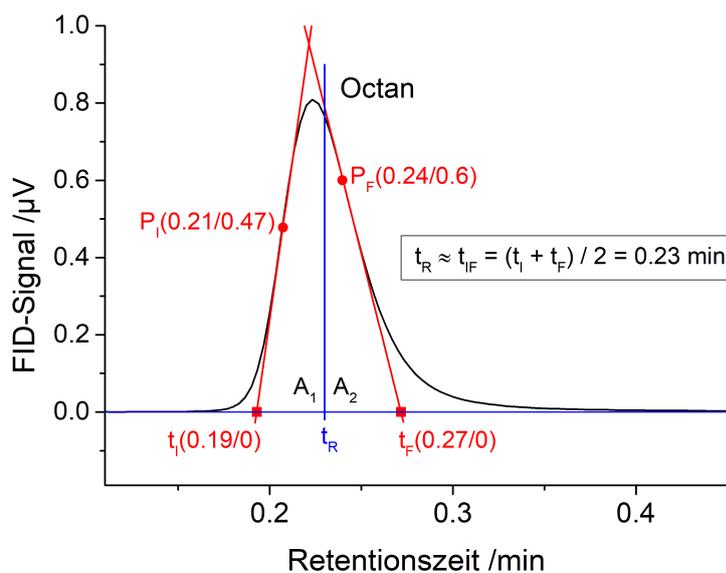
Im Idealfall erhält man aus einer IGC-Messung gaußförmige, basisliniengetrennte chromatographische Signale von Methan und dem injizierten Sondenmolekül mit einer Retentionszeit von weniger als einer Stunde. Am Beispiel silicatischer Materialien wird dieses Ideal bei allen unpolaren Substanzen sowie bei monopolar LEWIS-aciden Sondenmolekülen ungeachtet der BET-Oberfläche, Säulenpackung oder Probenmorphologie erzielt. Durch die geeignete Auswahl linearer Alkane im Bereich von Pentan ( $C_5$ ) bis Tetradecan ( $C_{14}$ ) und einer Variation der Messtemperatur im Bereich von 30 °C bis 150 °C lässt sich der dispersive Anteil der Oberflächenenergie zuverlässig ermitteln.

Abbildung 4.7 zeigt beispielhaft die Chromatogramme von Octan und Dichlormethan auf porösen Silicakugeln (CPG) bei einer Temperatur von 90 °C. Wie zu erkennen ist, lässt sich das jeweilige Signal des Sondenmoleküls gut vom Totzeitmarker Methan trennen, und die Retentionszeiten für beide Moleküle können bestimmt werden. Die Berechnung der Retentionszeit  $t_N$  erfolgt durch Bildung der Tangenten an den beiden Wendepunkten des



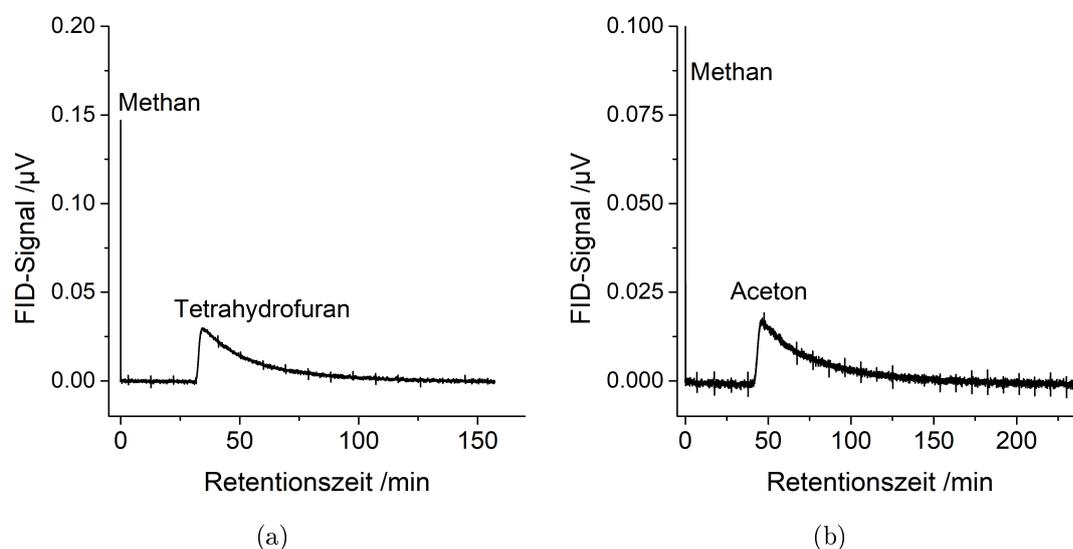
**Abbildung 4.7:** Chromatogramme von Octan und Dichlormethan auf porösen Glaskugeln bei 90 °C. (a: Octan auf CPG; b: Dichlormethan auf CPG)

Peaks. (Abbildung 4.8) Die Schnittpunkte mit der Basislinie ergeben die initiale ( $t_R$ ) und die finale ( $t_F$ ) Retentionszeit, mit deren Mittelwert die Retentionszeit ( $t_R$ ) nach dem Verfahren nach HICKS angenähert wird. Am Beispiel von Octan ergibt sich aus Abbildung 4.8 nach der Berechnung eine Retentionszeit von  $0,23 \text{ min}$ . Zu erkennen sind Abweichungen der errechneten Retentionszeit vom Peak-Maximum zu längeren Retentionszeiten, bedingt durch ein Peak-Tailing des Sondenmoleküls. Perfekt gaußförmige Signale werden fast nie erreicht, wodurch die Verwendung des Peak-Maximums als Zeitpunkt des halben Retentionsvolumens ausgeschlossen werden kann. Wie bereits im Kapitel 2.2.1 beschrieben, entspricht die Retentionszeit dem geometrischen Schwerpunkt des Chromatogramms. Die Fläche des chromatographischen Peaks links von  $t_R$  mit  $A_1 = 0,0211 \text{ FE}$  (Flächeneinheiten) und rechts von  $t_R$  mit  $A_2 = 0,0214 \text{ FE}$  entspricht einem Verhältnis von annähernd  $A_1/A_2 \approx 1$ , was zeigt, dass die Retentionszeit erfolgreich bestimmt werden konnte.



**Abbildung 4.8:** Berechnung der Retentionszeit am Beispiel des Peaks von n-Octan auf CPG aus Abbildung 4.7.

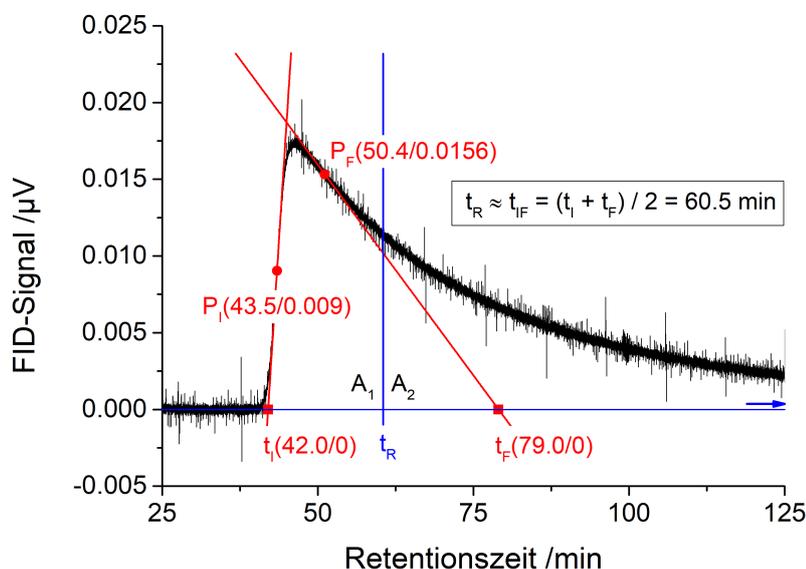
Im Kontrast dazu stehen Sondenmoleküle mit sehr hohen Retentionszeiten, wie zum Beispiel Tetrahydrofuran und Aceton, die im Fall von Silica besonders starke polare Wechselwirkungen aufweisen. Chromatogramme in Abbildung 4.9 zeigen zum einen sehr hohe Retentionszeiten, aber auch eine starke Asymmetrie, welche sich durch eine scharfe Peak-Front und ein extrem langes Tailing auszeichnet. Meist ist bei Retentionszeiten dieser Größenordnung die Signalintensität des Peaks durch die diffusionsbedingte Peak-Verbreiterung gering, was sich in einem kleinen Signal-Rausch-Verhältnis ( $S/N$ ) zeigt.



**Abbildung 4.9:** Chromatogramme von THF und Aceton auf porösen Glaskugeln bei 90 °C. (a: THF auf CPG; b: Aceton auf CPG)

Eine Auswertung wird dahingehend schwierig, da das Peak-Maximum weit entfernt von der eigentlichen Retentionszeit ist.

Bei der Berechnung der Retentionszeit treten vor allem in der Bestimmung der Tangenten der Wendepunkte  $P_I$  und  $P_F$  aufgrund des Signalrauschens Schwierigkeiten auf. In Abbildung 4.10 wurde die Bestimmung beispielhaft am Chromatogramm von Aceton aus Abbildung 4.9 durchgeführt. Es wurde eine Retentionszeit von  $t_R = 60,5 \text{ min}$  bestimmt. Dass diese Sondenmoleküle für das untersuchte System schwierig auszuwerten sind, zeigt sich schon an einem extrem starken Tailing, welches weit über die in Abbildung 4.10 aufgetragenen Retentionszeit hinausgeht. Dies führt in erster Linie auch zu einer stärkeren Abweichung der beiden Teilflächen links von  $t_R$  mit  $A_1 = 0,254 \text{ FE}$  und rechts von  $t_R$  mit  $A_2 = 0,429 \text{ FE}$ , welche sich auch nicht durch Fehler der Integration aufgrund des starken Rauschens erklären lassen. Mit einem Verhältnis von  $A_1/A_2 = 0,59$  wird bereits eine Grenze der zuverlässigen und exakten Retentionszeitbestimmung erreicht. Die absolute Retentionszeit  $t_R$  aus dem geometrischen Schwerpunkt bei  $A_1/A_2 = 1$  beträgt  $69,4 \text{ min}$  und weicht damit zu 14,7 % vom nach HICKS ermittelten Ergebnis ab. Um den starken Einfluss langer Retentionszeiten bei polaren Sondenmolekülen in späteren Berechnungen zu minimieren, wird im Kapitel 4.3.4 ein Wichtungsfaktor  $\omega_i$  eingeführt, der die Fehlerfortpflanzung reduzieren soll.

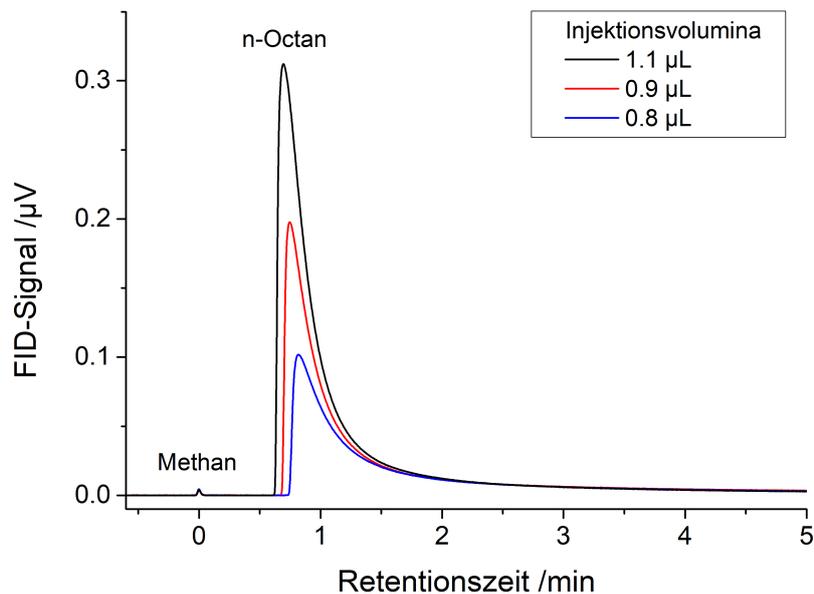


**Abbildung 4.10:** Berechnung der Retentionszeit am Beispiel des Peaks von Aceton auf CPG aus Abbildung 4.9.

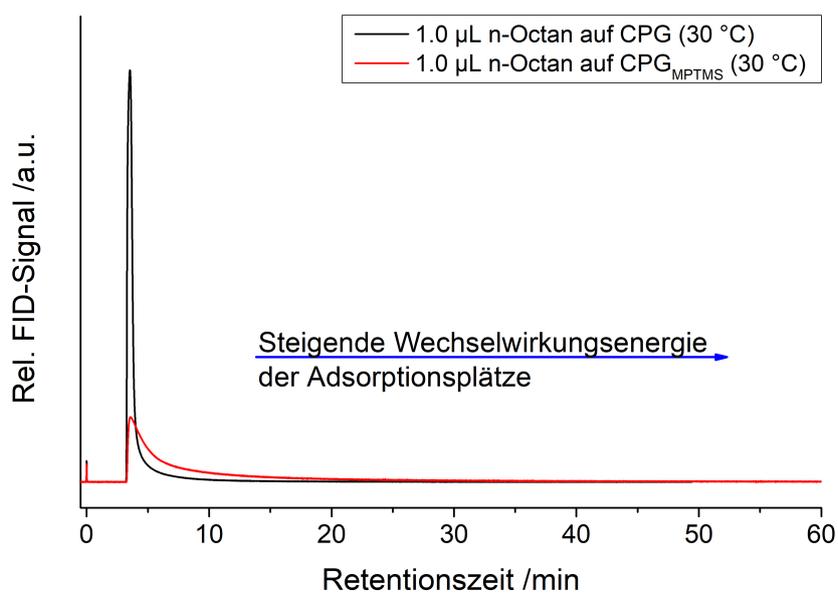
Im Fall der IGC-FC liegt eine andere Erscheinungsform der Chromatogramme vor. Nach einer geräteinternen Abschwächung des FID-Signals können in diesem Modus auch höhere Probenmengen bis in den Mikroliterbereich genutzt werden. Während die Sondenmoleküle bei der IGC-ID aus der Gasphase entnommen werden, wird in dem Modus der FC aus der Flüssigphase injiziert. Verändert man die Injektionsvolumina der Sondenmoleküle, ist entsprechend Abbildung 4.11 eine Verschiebung des Frontings zu kürzeren Retentionszeiten zu beobachten. Logischer Weise sind auch höhere Maxima bzw. größere Peak-Flächen bei Erhöhung des Injektionsvolumens zu erwarten. Im Hinblick auf das Tailing gleichen sich die Kurven an, bis sie einen identischen Verlauf annehmen.

An dieser Stelle lässt sich bereits eine energetische Verteilung ableiten, die zeigt, dass zuerst höherenergetische Zentren, also Adsorptionsplätze mit starken Wechselwirkungen zum Sondenmolekül, besetzt werden und an diesen auch die Desorption zuletzt stattfindet, was zum beobachteten Tailing führt. Mit steigender Menge der Sondenmoleküle werden mehr niedrig-energetische Adsorptionsplätze besetzt, wodurch schwächere Wechselwirkungen sichtbar gemacht werden, die bei geringen Injektionsvolumina nicht detektierbar sind. Dies führt zu einer Verschiebung der Peak-Front zu kürzeren Retentionszeiten.

Weiterhin lässt sich entsprechend Abbildung 4.12 eine Aussage über die Stärke der Wechselwirkung von Sondenmolekülen auf verschiedenen Oberflächen treffen. Am Beispiel von Mercaptosilan-modifizierten porösen Glaskugeln (rote Linie) zeigt sich relativ zur Gesamtfläche der Peaks ein deutlich größerer Anteil höher-energetischer Wechselwirkungen.



**Abbildung 4.11:** Darstellung der Chromatogramme bei verschiedenen Injektionsvolumina des Sondenmoleküls n-Octan auf porösen Glaskugeln bei 30 °C im IGC-FC-Modus.

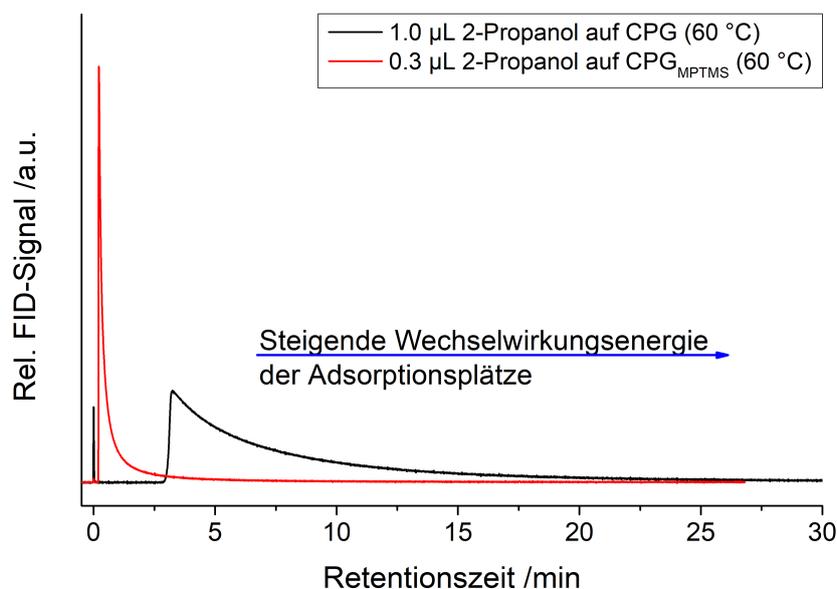


**Abbildung 4.12:** Darstellung der IGC-FC Chromatogramme von n-Octan im Vergleich zwischen einer Glasoberfläche (CPG) vor und nach einer Oberflächenmodifizierung mit MPTMS bei 60 °C.

Die Adsorptions-Wechselwirkungen zwischen der polaren Silica-Oberfläche und dem unpolaren n-Octan als Sondenmolekül (schwarze Linie) sind vorwiegend niedrig-energetischer Natur.

Wird hingegen ein polares Sondenmolekül wie 2-Propanol betrachtet, ist erwartungsgemäß der umgekehrte Effekt zu beobachten. Abbildung 4.13 zeigt deutlich stärkere Unterschiede in der energetischen Verteilung der Adsorptionsplätze, als es für n-Octan zu beobachten war. Die polaren Wechselwirkungen zwischen 2-Propanol und den polaren OH-Gruppen auf der Glasoberfläche bewirken eine erhebliche Verzögerung der Retention. Damit wird der Peak bei der oberflächenmodifizierten Säule sehr stark zu kurzen Retentionszeiten verschoben. Der Unterschied ist ausreichend stark, dass beide Experimente (2-Propanol/CPG und 2-Propanol/CPG-SH-modifiziert) bei gleicher Temperatur nur durch Verringerung des injizierten Volumens an 2-Propanol zusammen darstellbar sind. Würde man das Injektionsvolumen auf der SH-modifizierten Säule ebenfalls auf  $1,0 \mu\text{L}$  erhöhen, würde das Maximum den detektierbaren Bereich des FID überschreiten und das Chromatogramm müsste verworfen werden. Es besteht die präparative Herausforderung einen Beobachtungsbereich zu wählen, der beide zu vergleichenden Materialien bestmöglich darstellt.

Weiterhin deutet sich an, dass die Polarität der Sondenmoleküle im Fall silicatischer Materialien einen stärkeren Einfluss auf das Retentionsverhalten ausübt, als dispersive



**Abbildung 4.13:** Darstellung der IGC-FC Chromatogramme von 2-Propanol im Vergleich zwischen einer Glasoberfläche (CPG) vor und nach einer Oberflächenmodifizierung mit MPTMS bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Wechselwirkungen. Diese These soll in den folgenden Kapiteln untersucht werden. Zudem wird für eine genaue Darstellung der energetischen Verteilung von Adsorptionsplätzen in Kapitel 4.5.1 die Energieverteilungsfunktion der Adsorption (AEDF) bestimmt und mit quantenchemischen Simulationen verglichen.

Chromatogramme in der IGC haben einen hohen Stellenwert. Nicht nur als Ausgangspunkt für alle weiteren Berechnungen zu den Oberflächeneigenschaften, sondern vor allem als erste Kontrolle der Rohmessdaten. Ungeachtet der Morphologie, Zusammensetzung oder Art der getesteten Oberflächenmodifizierung konnten die Chromatogramme der verwendeten Silica-Materialien in hoher Qualität aufgenommen werden. Besonders stark wechselwirkende Sondenmoleküle wurden bei erhöhter Temperatur oder verkürzter Säulenlänge gemessen, um hohen Retentionszeiten entgegenzuwirken. Ließen sich keine zuverlässigen Daten für die Retentionszeit einzelner Sondenmoleküle bei den jeweiligen Messbedingungen realisieren, wurden diese aus der Betrachtung ausgeschlossen.

### 4.3 Untersuchung der physiko-chemischen Eigenschaften der Oberfläche

Ein Teilgebiet der Inversen Gaschromatographie ist die Bestimmung physiko-chemischer Eigenschaften der Oberfläche. Diese Untersuchungen erfolgen ausschließlich im Modus der *Unendlichen Verdünnung*, um so intermolekulare Wechselwirkungen auszuschließen, beziehungsweise die freie Oberfläche ohne bereits stattgefundenene Adsorption als Ausgangspunkt oberflächenchemischer Berechnungen zu nutzen. Beginnend mit der Auswertung der Rohdaten aus den Chromatogrammen der linearen Alkane und polaren Sondenmolekülen wird die freie Adsorptionenthalpie bestimmt. Die Alkangerade ermöglicht die Berechnung des dispersiven Anteils der Oberflächenenergie und ist die Voraussetzung zur Ermittlung der spezifischen freien Adsorptionenthalpie.

Während der Gesamtwert der freien Adsorptionenthalpie zur Bestimmung thermodynamischer Stoffgrößen, wie zum Beispiel der Adsorptionenthalpie oder -entropie, Verwendung findet, können die dispersiven und polaren Anteile Aufschluss über den Charakter der Oberflächenchemie geben. So lässt sich das Material durch die verschiedenen Säure-Base-Parameter der Sondenmoleküle nicht nur im Hinblick auf Polarität unterscheiden, sondern auch ob die Oberfläche als sauer oder basisch charakterisiert werden kann.

### 4.3.1 Freie Adsorptionseenthalpien

Wie bereits im Kapitel 2.2 beschrieben, lässt sich die freie Adsorptionseenthalpie aus dem Nettoretentionsvolumen bestimmen, welches selbst ein Produkt der Retentionszeit und der korrigierten Flussrate des IGC-Experimentes darstellt. Dies wird in den Tabellen 4.2 und 4.3 beispielhaft an den Materialien poröser Glaskugeln vor und nach einer Oberflächenmodifizierung mit MTPMS gezeigt. Beide Tabellen zeigen die Messwerte und die daraus bestimmten Stoffgrößen verschiedener Sondenmoleküle bei einer reinen Silicaoberfläche und im Vergleich dazu bei vorliegenden Mercaptopropylgruppen als Oberflächenmodifikation. Dabei handelt es sich bei  $t_N$  um die Retentionszeit als experimenteller Wert, aus dem zunächst mit Hilfe des korrigierten Trägergasstroms  $\dot{V}_{korr}$  entsprechend Gleichung 4.1 das Nettoretentionsvolumen  $V_N$  bestimmt wird.

$$V_N = \dot{V}_{korr} \cdot t_N \quad (4.1)$$

Die Berechnung der freien Adsorptionseenthalpie erfolgt anschließend entsprechend Gleichung 4.2 aus  $V_N$  unter der Annahme, dass die Konstante  $C$  als Wert für alle weiteren Betrachtungen vernachlässigt werden kann.

$$\Delta G_{ads} = -R \cdot T \cdot \ln(V_N) + C \quad (4.2)$$

Alkane und die chlorierten Kohlenwasserstoffe Dichlormethan und Chloroform zeigen besonders kurze Retentionszeiten und damit auch kleine Werte für  $V_N$ . Die geringe Peakverbreiterung durch fehlende Diffusionseffekte bei kurzer Retentionszeit zeigt sich auch in der hohen Genauigkeit (kleine  $\sigma(\Delta G_{ads})$ ) und Reproduzierbarkeit dieser Werte. Für die Alkane, deren Wechselwirkungen ausschließlich dispersiver Natur sind, zeigt sich eine geringe Wechselwirkungsstärke, die jedoch mit Zunahme der Kettenlänge linear ansteigt. Im Vergleich zwischen modifiziertem und unmodifiziertem Material sind bei Anwesenheit von Mercaptopropylgruppen aufgrund höherer Polarisierbarkeit im Vergleich zu Siloxan- und Silanol-Gruppen höhere  $\Delta G_{ads}$ -Werte und damit stärkere Wechselwirkungen zu erwarten und wurden auch beobachtet. DCM und Chloroform zeigen zudem unabhängig vom Säulenmaterial, dass Moleküle geringere disperse Wechselwirkungen und nur mit LEWIS-aciden Eigenschaften keine starken Wechselwirkungen zu Silicaoberflächen ausüben.

**Tabelle 4.2:** Freie Adsorptionsenthalpie verschiedener Sondenmoleküle aus der Retentionszeit am Beispiel von porösem Glas (CPG, bei 90 °C und 12,082 mL · min<sup>-1</sup> korrigiertem Trägergasstrom).

CPG	Retentionszeit			Freie Adsorptionsenthalpie	
	$t_N$ /min	$\sigma(t_N)$ /min	$V_N$ /mL	$\Delta G_{ads}$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$\sigma(\Delta G_{ads})$ /kJ · mol <sup>-1</sup>
Heptan	0.11	0.00	1.37	5.25	0.41
Octan	0.23	0.01	2.78	7.39	0.58
Nonan	0.57	0.03	6.83	10.10	0.39
Decan	1.37	0.03	16.60	12.78	0.18
2,2,4-Trimethyl- pentan	0.16	0.00	1.88	6.20	0.27
Cyclooctan	0.33	0.00	4.00	8.48	0.15
DCM	0.13	0.00	1.54	5.59	0.45
Chloroform	0.15	0.00	1.82	6.10	0.36
Diethylether	12.22	0.00	147.68	19.38	0.09
THF	54.70	1.83	660.83	23.90	0.20
Acetonitril	72.36	0.08	874.23	24.75	0.08
Aceton	80.93	5.20	977.76	25.08	0.31

**Tabelle 4.3:** Freie Adsorptionsenthalpie verschiedener Sondenmoleküle aus der Retentionszeit am Beispiel von MPTMS modifiziertem porösem Glas (CPG-SH, bei 90 °C und 12,882 mL · min<sup>-1</sup> korrigiertem Trägergasstrom).

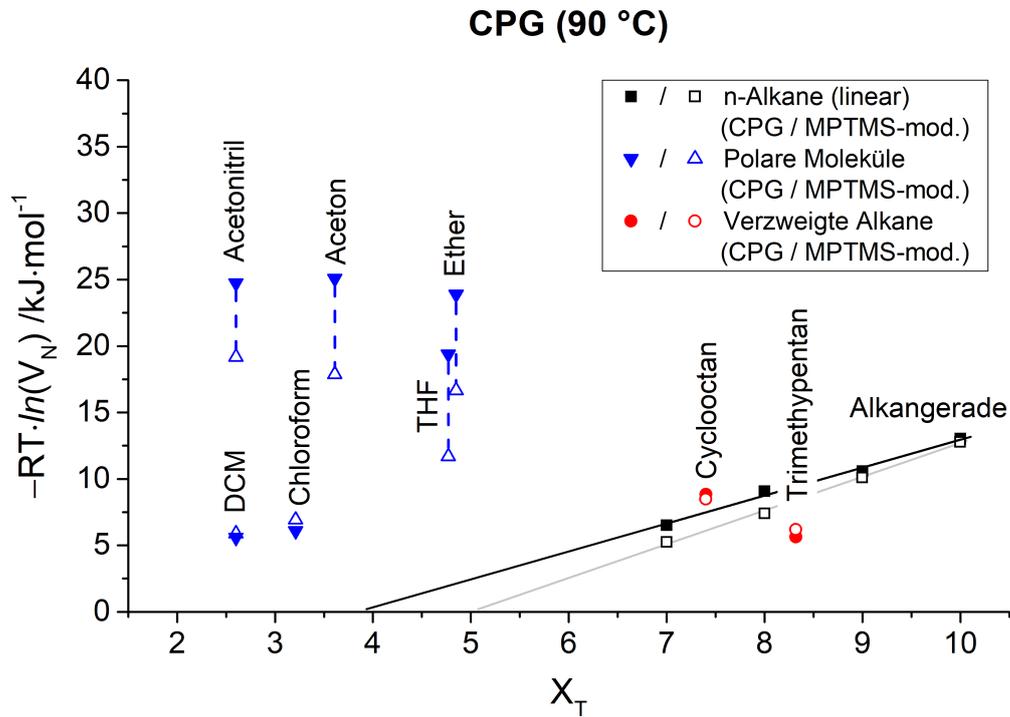
CPG SH-modif.	Retentionszeit			Freie Adsorptionsenthalpie	
	$t_N$ /min	$\sigma(t_N)$ /min	$V_N$ /mL	$\Delta G_{ads}$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$\sigma(\Delta G_{ads})$ /kJ · mol <sup>-1</sup>
Heptan	0.16	0.02	2.09	6.52	1.17
Octan	0.38	0.05	4.86	9.07	0.84
Nonan	0.63	0.03	8.04	10.58	0.31
Decan	1.41	0.00	18.08	13.03	0.10
2,2,4-Trimethyl- pentane	0.12	0.00	1.56	5.64	0.33
Cyclooctan	0.35	0.00	4.52	8.84	0.15
DCM	0.13	0.00	1.69	5.88	0.38
Chloroform	0.19	0.01	2.39	6.92	0.42
Diethylether	0.90	0.03	11.59	11.69	0.28
THF	4.68	0.09	60.01	16.65	0.16
Aceton	7.00	0.05	89.81	17.87	0.11
Acetonitril	10.77	0.41	138.09	19.17	0.23

Im Hinblick auf die übrigen polaren Sondenmoleküle treten bei der reinen Silica-Oberfläche sehr hohe  $t_N$  und damit auch hohe  $\Delta G_{ads}$ -Werte auf. Starke Wechselwirkung besonders zu den LEWIS-basischen Sondenmolekülen weist auf eine insgesamt LEWIS-acide Oberfläche hin. Dieser Effekt wird erwartungsgemäß durch die Oberflächenmodifizierung abgeschwächt, da durch den Anbindungsprozess die Zahl der OH-Gruppen abnimmt, indem diese durch die schwächer polaren Mercaptopropylgruppen ersetzt werden. Die Abnahme der Wechselwirkungen durch die Oberflächenmodifikation erfolgt jedoch nicht für jedes Sondenmolekül in gleicher Stärke. So zeigt zum Beispiel Acetonitril bei der reinen Silicaoberfläche stärkere Wechselwirkung als Aceton. Bei dem modifizierten Silica ist diese Beobachtung umgekehrt.

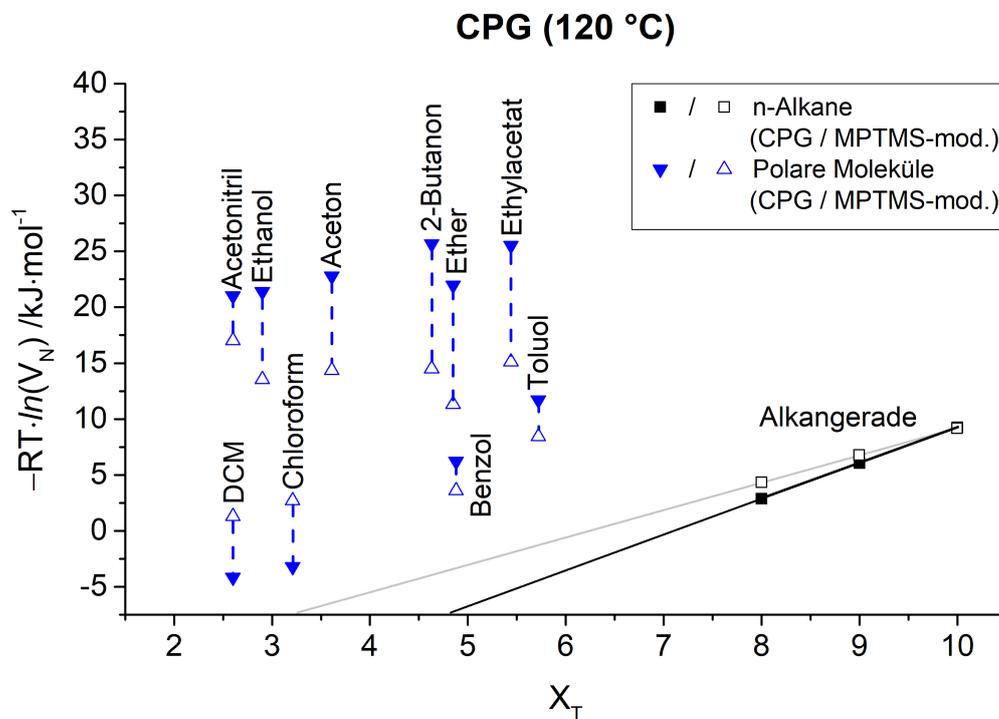
Da sich größere Datensätze nur sehr schwer auswerten lassen, wird eine übersichtliche Darstellungsform gewählt, in dem die freie Adsorptionenthalpie gegen den topologischen Index  $X_T$  aufgetragen wird. Dies wird im Folgendem als *Galismo*-Darstellung bezeichnet. In dieser Abbildung lassen sich die Alkangerade und damit der dispersive Anteil der freien Adsorptionenthalpie  $\Delta G_{ads}^D$  (vgl. Kapitel 4.3.3) veranschaulichen. In späteren Kapiteln werden mit Hilfe der linearen Regression dieser Daten die Werte freier Enthalpie für spezifische Wechselwirkungen  $\Delta G_{ads}^{SP}$  (Kapitel 4.3.4) sowie der morphologische Wechselwirkungs-Parameter  $I_M$  (Kapitel 4.4.2) ermittelt.

Abbildung 4.14 zeigt einen solchen *Galismo*-Plot für die in Tabellen 4.2 und 4.3 aufgeführten Beispiele. Auch hier ist deutlich zu erkennen, dass die monopolar LEWIS-aciden chlorierten Kohlenwasserstoffe Dichlormethan und Chloroform nur schwache Unterschiede der  $\Delta G_{ads}$ -Werte in Abhängigkeit zur gewählten Oberflächenmodifikation zeigen. Deutlich sensitiver treten die monopolar LEWIS-aciden Sondenmoleküle Acetonitril, Aceton, THF und Diethylether für die Untersuchung silicatischer Materialien mit Mercaptopropyl-Oberflächenmodifikation auf.

Abbildung 4.15 zeigt das gleiche Material bei einer höheren Messtemperatur von 120 °C, wodurch die Messung weiterer polarer Sondenmoleküle möglich war. Wie dem Graphen zu entnehmen ist, nimmt der Unterschied in der freien Adsorptionenthalpie zwischen modifizierter und nicht-modifizierter Glasoberfläche durch eine Temperaturerhöhung zu. Gleichzeitig sinken die  $\Delta G_{ads}$ -Werte aller Sondenmoleküle. Werte kleiner null für  $\Delta G_{ads}$  bedeuten dabei keinesfalls eine Abstoßung, sondern ergeben sich durch den Logarithmus *Naturalis* sehr kleiner Retentionsvolumina.



**Abbildung 4.14:** Vergleich der *Galismo*-Auftragung modifizierter und unmodifizierter GPG-Materialien bei 90 °C.



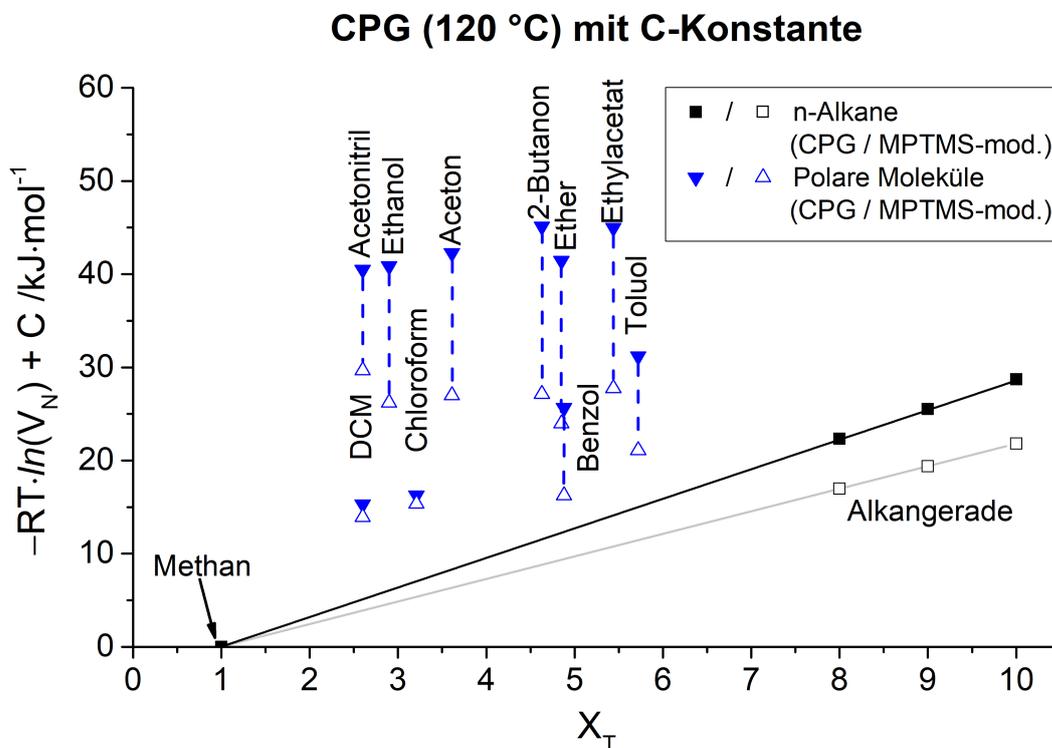
**Abbildung 4.15:** Vergleich der *Galismo*-Auftragung modifizierter und unmodifizierter GPG-Materialien bei 120 °C.

Um die absoluten  $\Delta G_{ads}$  unter Berücksichtigung von C zu korrigieren, ist diese Konstante durch die gleichmäßige Verschiebung aller Werte entlang der Ordinate zu ermitteln, bis die freie Adsorptionenthalpie von Methan einen Wert von  $\Delta G_{ads}(CH_4) = 0$  erreicht, da dies als Totzeitmarker festgelegt wurde. Damit ergeben sich im Fall des porösen Glases bei 120 °C zwei C-Konstanten. (Tabelle 4.4)

**Tabelle 4.4:** Bestimmung der C-Konstante am Beispiel des porösen Glases bei 120 °C.

Material	C-Konstante
CPG	22.65 kJ · mol <sup>-1</sup>
CPG MPTMS-modif.	15.07 kJ · mol <sup>-1</sup>

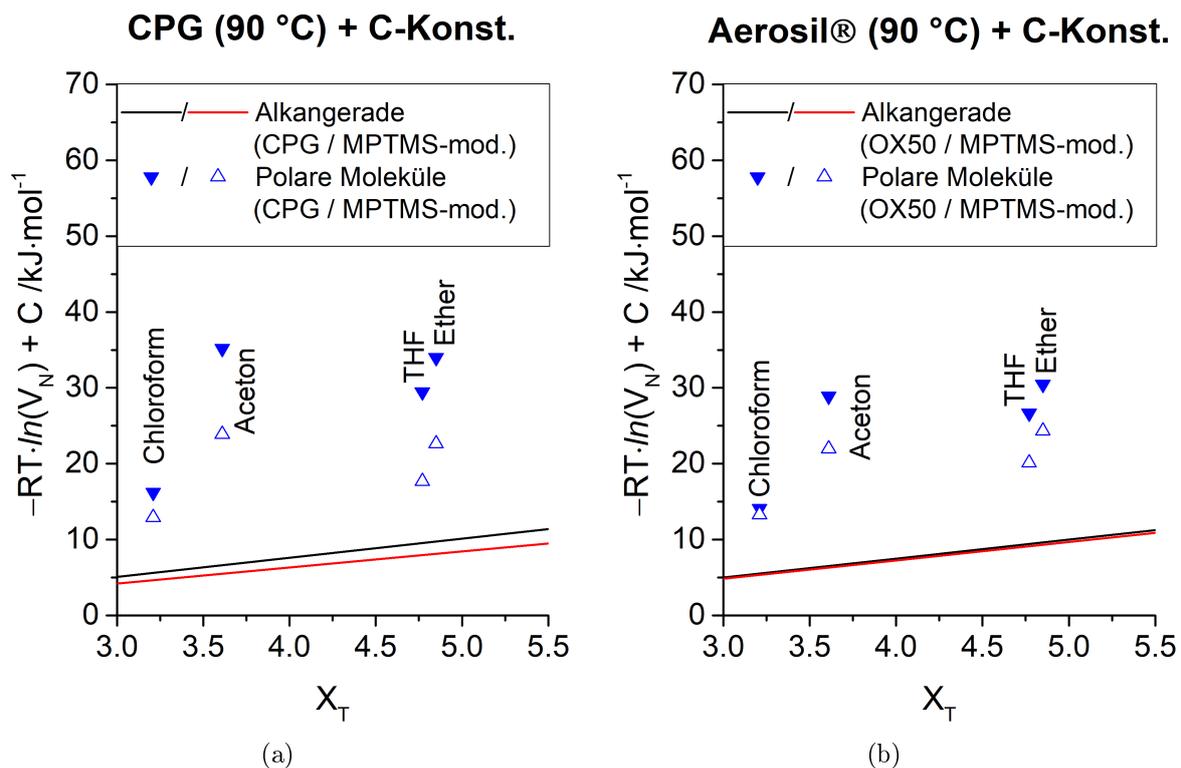
Abbildung 4.16 zeigt die korrigierte *Galismo*-Darstellung und ermöglicht einen Vergleich der Sensitivität einzelner Sondenmoleküle auf die Oberflächenmodifizierung. Dabei kann folgende Einordnung für die polaren Sondenmoleküle vorgenommen werden: sehr sensitiv sind Ether, Ethylacetat, 2-Butanon, THF und Ethanol, welche aufgrund vorhandener Sauerstoffatome in ihren polaren Gruppen besonders starke Wechselwirkungen zu den



**Abbildung 4.16:** Vergleich der *Galismo*-Auftragung modifizierter und unmodifizierter GPG-Materialien bei 120 °C.

Oberflächen-Siloxan und -Silanolgruppen ausbilden können. Sensitiv sind auch elektronenreiche Moleküle mit  $\pi$ -Bindungen oder  $\pi$ -Ringsystemen. Schwach sensitiv sind die chlorierten Kohlenwasserstoffe Dichlormethan und Chloroform.

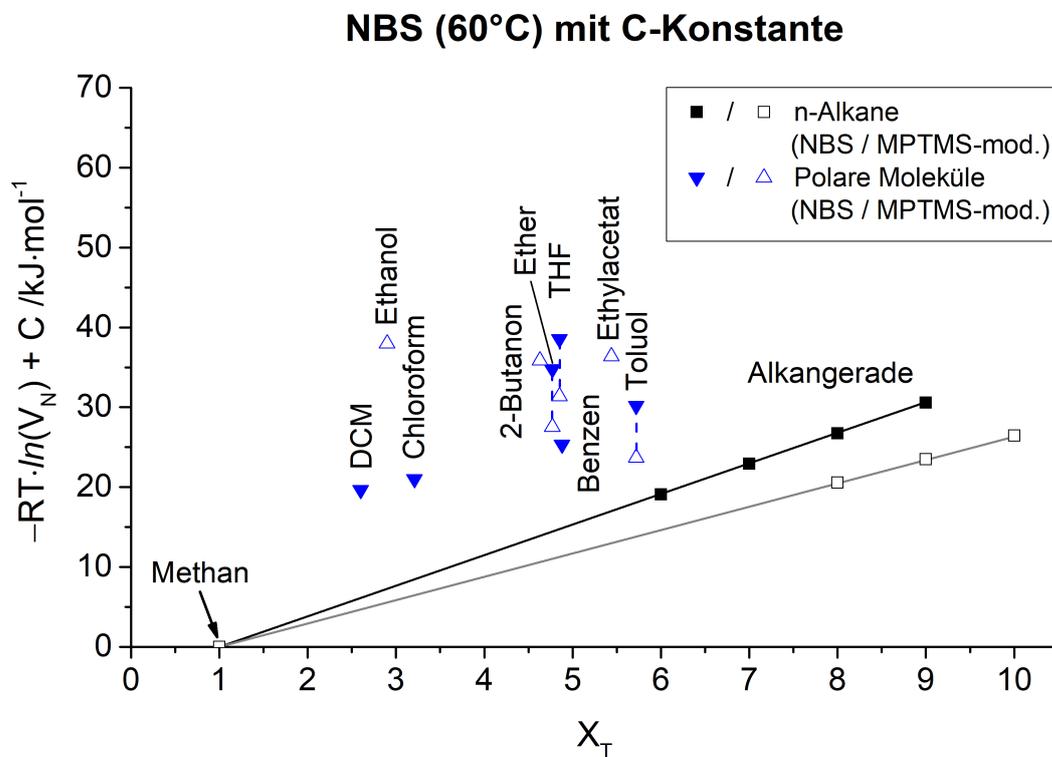
Ein direkter Vergleich verschiedener *Galismo*-Plots unterschiedlicher Materialien ist trotz dieser Korrektur durch den C-Wert nur schwer zu interpretieren. (Abbildung 4.17) Ursachen dafür sind eine Vielzahl an Parametern, wie zum Beispiel Packungsdichte, Porendiffusion oder die Flussrate, welche einen Einfluss ausüben können. Aufgrund der Komplexität des Wertes  $\Delta G_{ads}$  in seiner Zusammensetzung ist die Interpretation nicht trivial. Als Ergebnis ist aufgrund größerer Differenzen zwischen den  $\Delta G_{ads}$ -Werten von CPG/MPTMS im Vergleich zu OX50/MPTMS jedoch zu erkennen, dass sich der Einfluss der Oberflächenmodifikation im Fall der porösen Gläser stärker auf die Adsorption auswirkt als im Fall des Aerosils®.



**Abbildung 4.17:** Vergleich der absoluten  $\Delta G_{ads}$ -Werte von porösen Gläsern (a) und Aerosil® (b) durch die Berücksichtigung der C-Konstante.

Abbildung 4.18 zeigt am Beispiel unporöser NBS-Glaskugeln vor und nach einer Modifikation mit MPTMS eine der Herausforderungen für sehr stark unterschiedliche Oberflächen. Nicht für alle Sondenmoleküle sind Daten zu beiden Materialien vorhanden. Die Ursache dafür ist, dass einige Sondenmoleküle nicht unter gleichen Bedingungen (Temperatur, Säure-

lenlänge, Flussrate) auf den unterschiedlichen stark wechselwirkenden Säulen darstellbar sind. Beispiele dafür sind die aufgrund ihrer sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen stark wechselwirkenden Verbindungen wie Ethanol, 2-Butanon und Ethylacetat, welche sich nur auf der oberflächenmodifizierten Säule darstellen ließen. Starke Wechselwirkungen zur reinen NBS-Glasoberfläche führten zu nicht auswertbaren Peaks bei zu großen Retentionszeiten. Auf der anderen Seite konnten schwach wechselwirkende Sondenmoleküle wie Benzen, Dichlormethan und Chloroform nur auf der reinen Glassäule detektiert werden. Im Fall der Oberflächenmodifikation waren die Retentionszeiten zu kurz, sodass sich das Messsignal nicht eindeutig vom Totzeitmarker Methan trennen ließ.



**Abbildung 4.18:** Vergleich der *Galismo*-Auftragung modifizierter und unmodifizierter NBS-Materialien bei 60 °C.

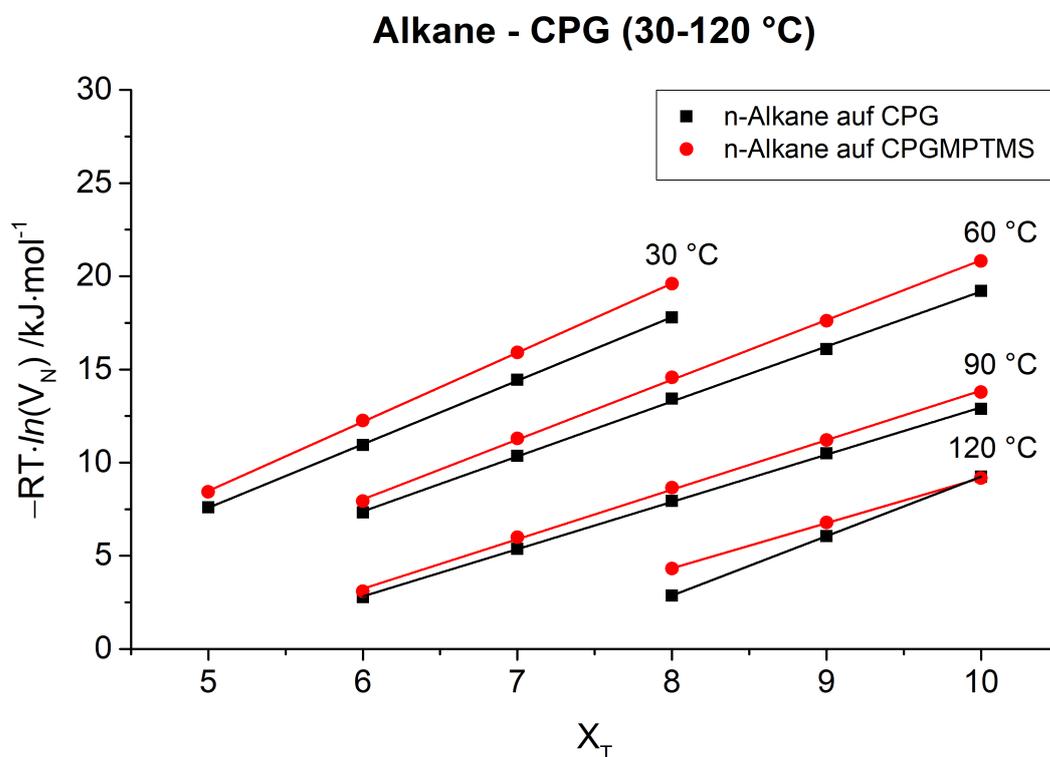
Die Berechnung der freien Adsorptionenthalpien ist Voraussetzung für alle weiteren Schritte im Modus der ID. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Darstellung dieser Daten in einem *Galismo*-Plot hilfreich ist, um sich einen Überblick über die vorliegenden Messwerte des untersuchten Materials zu verschaffen. Eine genaue Interpretation ausschließlich mit dieser grafischen Darstellung ist nicht zu empfehlen, da die Komplexität der Zusammenhänge, die zu eben diesen Ergebnissen führen, nicht im ausreichenden Maß erfassbar ist. Mindestens die gesonderte Betrachtung der dispersiven Wechselwirkungen

(Kapitel 4.3.3) von den polaren Wechselwirkungen (Kapitel 4.3.4) ist für eine aussagekräftige Charakterisierung des Materials nötig.

### 4.3.2 Thermodynamische Parameter

Im Folgenden wird die Temperaturabhängigkeit der freien Adsorptionsenthalpie untersucht. Entsprechend der Literatur lassen sich durch die Auftragung der freien Adsorptionsenthalpie  $\Delta G_{ads}$  bei verschiedenen Temperaturen im ARRHENIUS-Plot die temperaturunabhängigen Werte für die Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{ads}$  und die Adsorptionsentropie  $\Delta S_{ads}$  bestimmen. Das Verhältnis dieser beiden thermodynamischen Parameter kann durch den Kompensationseffekt gezeigt werden.

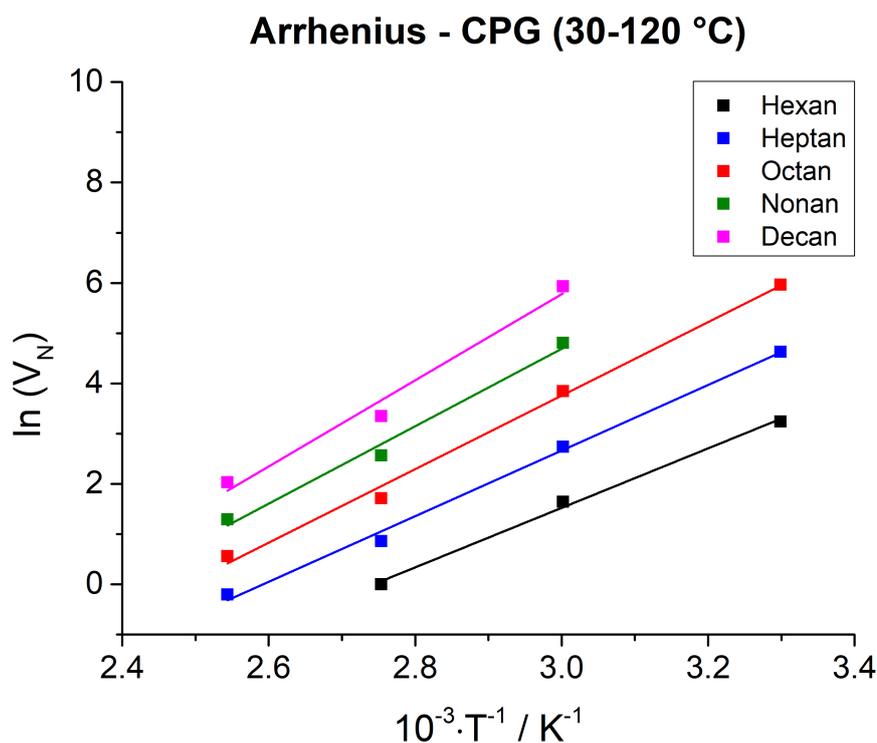
Am Beispiel des porösen Glases entsprechend Abbildung 4.19 bei der Adsorption von Alkanen auf porösem Glas und MPTMS-modifiziertem porösem Glas im Temperaturbereich von 30 bis 120 °C zeigt sich eine stetige Abnahme der  $\Delta G_{ads}$  mit steigender Temperatur. Hohe Temperaturen verschieben das Gleichgewicht zwischen adsorbierten und



**Abbildung 4.19:** Temperatureinfluss auf freie Adsorptionsenthalpien von Alkanen unterschiedlicher Kettenlängen auf porösem Glas und MPTMS-oberflächenmodifizierten CPG.

desorbierten Sondenmolekülen auf die Seite der gasförmigen Produkte. Damit wird eine schnellere Retention ermöglicht. Vergleicht man die Adsorptionseenthalpien in Abhängigkeit der Oberflächenmodifikation mit MPTMS, sind die  $\Delta G_{ads}$ -Werte bei der Anwesenheit von Mercaptopropylgruppen höher. Dies weist unabhängig von der Messtemperatur auf stärkere dispersive Wechselwirkung zwischen Alkanen und der Oberflächenmodifikation hin. Bei Temperaturen ab 120 °C ist jedoch eine Umkehr dieses Effektes zu beobachten, was genauer in Kapitel 4.3.3 diskutiert wird.

Ein linearer Zusammenhang lässt sich durch die Auftragung der Retentionsvolumina bei den verschiedenen Temperaturen im ARRHENIUS-Plot nutzen, um die temperaturunabhängigen Parameter  $\Delta H_{ads}$  aus dem Anstieg der Geraden und  $\Delta S_{ads}$  aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate zu bestimmen. (Abbildung 4.20) Die berechneten Werte für  $\Delta H_{ads}$  und  $\Delta S_{ads}$  sind in Tabelle 4.5 aufgeführt.



**Abbildung 4.20:** Temperatureinfluss auf Adsorptionseenthalpien von Alkanen unterschiedlicher Kettenlängen auf porösem Glas und MPTMS-oberflächenmodifizierten CPG.

Wie zu erwarten nimmt die Adsorptionseenthalpie längerer Alkanketten aufgrund steigender dispersiver Wechselwirkungen durch eine höherer Polarisierbarkeit größerer Moleküle zu. Dabei ist dieser Effekt bei vorhandenen Mercaptopropylgruppen am Beispiel des oberflächenmodifizierten porösem Glas noch verstärkt zu beobachten. Die Erhöhung der

**Tabelle 4.5:** Thermodynamische Parameter für verschiedene n-Alkane an CPG ermittelt im Bereich von 30 - 120 °C.

Sondenmolekül	CPG		CPG MPTMS-modif.	
	$\Delta H_{ads}$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta S_{ads}$ /J · (molK) <sup>-1</sup>	$\Delta H_{ads}$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta S_{ads}$ /J · (molK) <sup>-1</sup>
Hexan	-49.25	-135.09	-55.67	-150.96
Heptan	-54.31	-140.77	-61.95	-159.76
Octan	-60.85	-151.33	-70.66	-176.25
Nonan	-64.08	-153.27	-79.61	-193.76
Decan	-71.30	-165.86	-88.93	-212.17

Polarisierbarkeit der Oberfläche durch die eingebrachte funktionelle Gruppe verstärkt die dispersiven VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen und erhöht damit die Adsorptionseenthalpie des Alkans auf der Oberfläche. Weiterhin ist mit Zunahme der Kettenlänge der Alkane auch ein Anstieg der Adsorptionseentropie zu beobachten. Der negative Wert ( $\Delta S_{ads} < 0$ ) ist darin begründet, dass durch den Vorgang der Adsorption die Sondenmoleküle auf der Feststoffoberfläche lokalisiert werden und dem System anschließend ein Zustand höherer Ordnung innewohnt. Die stärkere Wechselwirkung zwischen der Oberflächenmodifikation und den n-Alkanen führt dementsprechend auch zu einer stärkeren Lokalisierung und einem negativeren Wert für die Entropie.

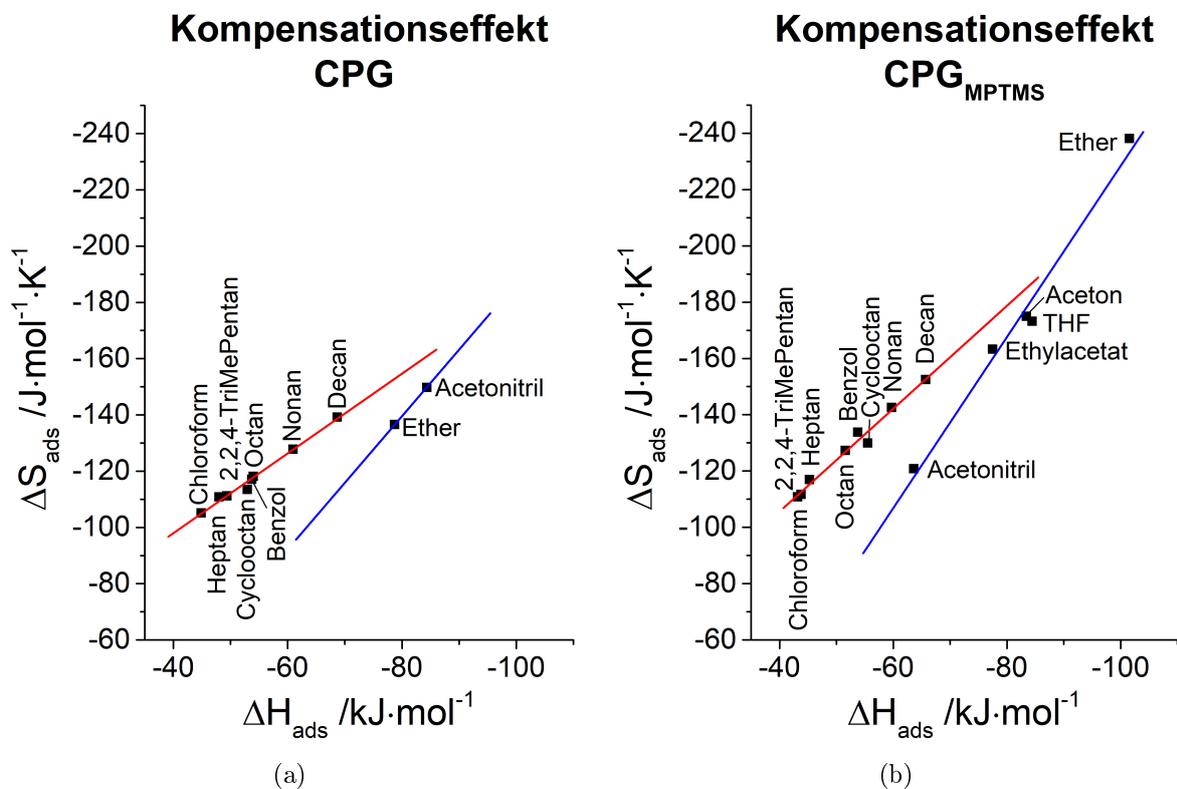
Für den Fall der polaren Sondenmoleküle konnten aufgrund starker Wechselwirkungen bei den Temperaturen 30 - 60 °C keine Ergebnisse aufgenommen werden. Die erhalte-

**Tabelle 4.6:** Thermodynamische Parameter für verschiedene Sondenmoleküle an CPG ermittelt im Bereich von 90 - 120 °C bei reduzierter Masse des Säulenmaterials.

Sondenmolekül	CPG		CPG MPTMS-modif.	
	$\Delta H_{ads}$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta S_{ads}$ /J · (molK) <sup>-1</sup>	$\Delta H_{ads}$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta S_{ads}$ /J · (molK) <sup>-1</sup>
2,2,4-Trimethyl- pentan	-49.37	-111.20	-43.17	-110.82
Cyclooctan	-52.94	-113.52	-55.52	-129.94
Acetonitril	-84.36	-149.78	-63.61	-120.79
Aceton	-	-	-83.44	-174.96
THF	-	-	-84.43	-173.20
Diethylether	-78.70	-136.56	-101.52	-238.15
Chloroform	-44.87	-105.14	-43.79	-111.67
Ethylacetat	-	-	-77.47	-163.30
Benzen	-53.74	-117.11	-53.77	-133.85

nen Werte wurden daher ausschließlich im Temperaturbereich 90 - 120 °C ermittelt. In diesem Temperaturbereich konnten auch stark wechselwirkende polare Sondenmoleküle für die Bestimmung thermodynamischer Parameter nachgewiesen werden. Die Ergebnisse dieser Messreihe werden in Tabelle 4.6 angegeben.

Es zeigen sich für polare Sondenmoleküle deutliche Unterschiede zwischen Adsorptionenthalpien und -entropien in Abhängigkeit zu einer vorhandenen Oberflächenmodifizierung. Da eine Interpretation der einzelnen Werte wenig aussagekräftig ist, wird durch eine Auftragung des Kompensationseffektes das unterschiedliche Verhalten der Sondenmoleküle interpretiert. Lineare Zusammenhänge bei Sondenmolekülen, in denen Änderung von  $\Delta H_{ads}$  durch  $\Delta S_{ads}$  kompensiert werden, können sehr wahrscheinlich einem identischen Adsorptionsmechanismus zugeordnet werden. Einen linearen Zusammenhang findet man entsprechend Abbildung 4.21 unabhängig von der Oberflächenbehandlung zwischen den Alkanen und nicht-sauerstoffhaltigen polaren Sondenmolekülen, wie zum Beispiel Benzen und Chloroform (rote Gerade). Einen abweichenden Adsorptionsmechanismus zeigen polare sauerstoffhaltige Sondenmoleküle, wie zum Beispiel Aceton, Ethylacetat, THF und



**Abbildung 4.21:** Vergleich des Kompensationseffektes poröser Gläser. (a: CPG; b: CPG MPTMS-modifiziert)

Ether (blaue Gerade) sowie das stark polare Acetonitril. Eine konkrete Zuordnung der wechselwirkenden Spezies kann mit dieser Methode nicht ermittelt werden. Die Ursache unterschiedlicher Adsorptionsmechanismen ist jedoch sehr wahrscheinlich auf die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit den Silanol- und Siloxangruppen der Oberfläche zurückzuführen. Wie spätere Simulationen (Kapitel 4.5.2) bestätigen, sind Wechselwirkungen zwischen Sondenmolekülen und den MPTMS-Spezies im Vergleich zu Wasserstoffbrückenbindungen zur Silicaoberfläche zu vernachlässigen.

Der Anstieg der Kompensationsgeraden, also die isokinetische Temperatur  $\beta$ , nimmt im Fall reiner poröser Gläser für die sauerstoffhaltigen Sondenmoleküle mit  $\beta_{blau,CPG} = 2,3 K$  einen höheren Wert an, als es für nicht-sauerstoffhaltige Moleküle mit  $\beta_{rot,CPG} = 1,4 K$  zu beobachten ist. Durch die Modifikation erhöhen sich beide Werte auf  $\beta_{rot,MPTMS} = 1,8 K$  und  $\beta_{blau,MPTMS} = 3,1 K$ . Das Verhältnis beider isokinetischen Temperaturen innerhalb eines Material-Systems bleibt jedoch mit  $\beta_{alk}/\beta_{ox} \approx 0,6$  gleich.

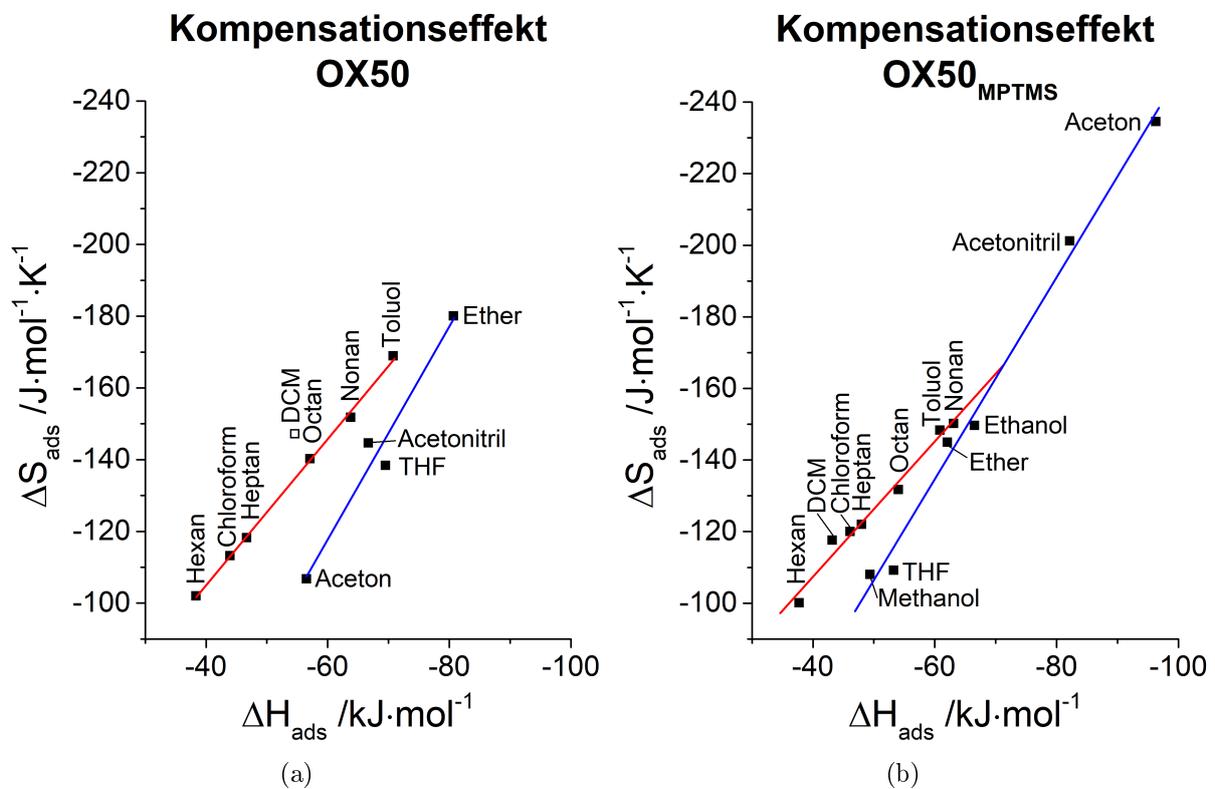
Am Beispiel des Aerosils<sup>®</sup> wurden Messungen bei Temperaturen von 70, 80 und 90 °C aufgenommen. Dabei ergeben sich folgende Werte für  $\Delta H_{ads}$  und  $\Delta S_{ads}$ . (Tabelle 4.7) Die Trends der Adsorptionsenthalpien und -entropien verhalten sich im Fall des Aerosils<sup>®</sup> und einer MPTMS-oberflächenmodifizierten Variante mit einem Anstieg beider Werte bei zunehmender Kettenlänge der n-Alkane sehr ähnlich zum bereits untersuchten porösen

**Tabelle 4.7:** Thermodynamische Parameter für verschiedene Sondenmoleküle an Aerosil<sup>®</sup> ermittelt im Bereich von 70 - 90 °C.

Sondenmolekül	Aerosil <sup>®</sup>		Aerosil <sup>®</sup> MPTMS-modif.	
	$\Delta H_{ads}$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta S_{ads}$ /J · mol <sup>-1</sup>	$\Delta H_{ads}$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta S_{ads}$ /J · mol <sup>-1</sup>
Hexan	-38.36	-102.02	-37.73	-100.15
Heptan	-46.68	-118.24	-47.99	-122.02
Octan	-57.09	-140.29	-54.02	-131.78
Nonan	-63.78	-151.79	-63.09	-150.19
Dichloromethan	-54.61	-147.20	-43.16	-117.59
Acetonitril	-66.69	-144.64	-82.17	-201.22
Aceton	-56.50	-106.78	-96.28	-234.59
THF	-69.52	-138.39	-53.26	-109.23
Diethylether	-80.70	-180.06	-62.06	-145.00
Chloroform	-43.95	-113.25	-46.09	-120.06
Methanol	-	-	-49.36	-108.01
Ethanol	-	-	-66.51	-149.69
Toluol	-70.77	-168.93	-60.84	-148.33

Glas. Der Unterschied besteht jedoch darin, dass die Oberflächenmodifikation keine signifikante Zunahme der absoluten Werte für  $\Delta H_{ads}$  und  $\Delta S_{ads}$  bewirkt. Für eine exakte Interpretation wird entsprechend Abbildung 4.22 die Adsorptionsenthalpie gegen die Adsorptionsentropie aufgetragen, um den Kompensationseffekt zu untersuchen.

Dabei ist festzustellen, dass zwei unterschiedliche Geraden des Kompensationseffektes auftreten. Alkane und schwach wechselwirkende monopolar LEWIS-acide Sondenmoleküle zeigen bei beiden Materialien einen linearen Zusammenhang zwischen Enthalpie und Entropie (rote Gerade). Dem gegenüber stehen meist sauerstoffhaltige monopolar LEWIS-basische Sondenmoleküle (blaue Gerade). Die isokinetische Temperatur der roten Gerade nimmt im Fall reinen Aerosils<sup>®</sup> einen Wert von  $\beta_{rot,OX50} = 2,0 K$  an, während die blaue Gerade eine isokinetische Temperatur von  $\beta_{blau,OX50} = 3,0 K$  aufweist. Der Einfluss der Modifikation auf die isokinetische Temperatur ist im Vergleich zum porösen Glas deutlich geringer. Es sind mit  $\beta_{rot,MPTMS} = 1,9 K$  und  $\beta_{blau,MPTMS} = 2,8 K$  vernachlässigbar kleine Veränderungen zu beobachten. Das Verhältnis beider isokinetischer Temperaturen innerhalb eines Material-Systems bleibt mit  $\beta_{rot}/\beta_{blau} \approx 0,7$  gleich und liegt damit nur wenig über dem Wert des porösen Glases.

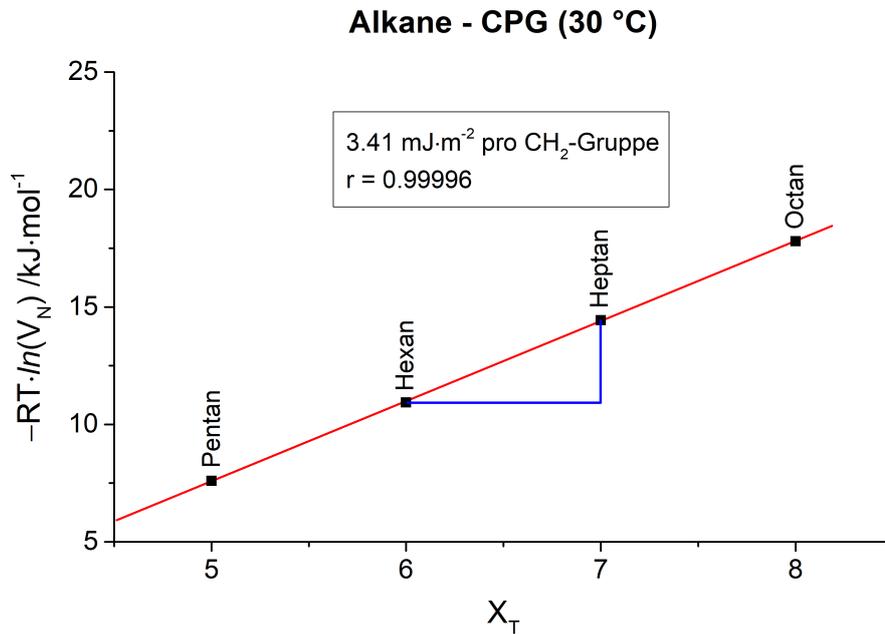


**Abbildung 4.22:** Vergleich des Kompensationseffektes von Aerosil<sup>®</sup>. (a: Aerosil<sup>®</sup> OX50; b: Aerosil<sup>®</sup> OX50 MPTMS-modifiziert)

Abschließend konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, wie mit Hilfe der Messungen bei verschiedenen Temperaturen thermodynamische Parameter, wie zum Beispiel die Adsorptionenthalpie und -entropie einzelner Sondenmoleküle sowie die isokinetische Temperatur der Adsorptionsmechanismen bestimmt und für MPTMS modifiziertes und unmodifiziertes Silicamaterial verglichen werden kann. Dabei zeigte sich, dass die Messergebnisse des IGC-Experimentes trotz unterschiedlicher Morphologie des Materials und verschiedenen Messbedingungen für die Silica-Materialien CPG und Aerosil® ein hohes Maß an Ähnlichkeit aufweisen. Die Oberflächenmodifikation mit Mercaptopropylgruppen wirkt sich jedoch unterschiedlich stark auf die Oberflächeneigenschaften aus, was in weiteren Kapiteln genauer untersucht werden soll. Im Kapitel 4.3.5 dieser Arbeit werden die hier ermittelten  $\Delta H_{ads}$ -Werte analog zu den Werten freier Enthalpien ( $\Delta G_{ads}$ ) zur Bestimmung physiko-chemischer Stoffparameter eingesetzt, um den Einfluss der Messtemperatur zu eliminieren. Dabei soll der Zugewinn an Informationen durch ein prinzipielles Messen bei mehreren Temperaturen im Hinblick auf den damit verbundenen Mehraufwand bewertet werden.

### 4.3.3 Dispersiver Anteil der Oberflächenenergie

Mit Hilfe einer Darstellung der Alkane im *Galismo*-Plot lässt sich ein linearer Zusammenhang beobachten. Mit dem unpolaren Charakter der n-Alkane und der konstanten Zunahme der Polarisierbarkeit um das Inkrement einer  $CH_2$ -Gruppe lässt sich nach DORRIS and GRAY (Kapitel 2.2.1.3) aus dem Anstieg der Alkangerade der dispersive Anteil der Oberflächenenergie ( $\gamma_S^D$ ) berechnen. Die Alkangerade hat zudem eine große Relevanz für alle weiteren Berechnungen der Oberflächeneigenschaften. Ausgehend von dieser Funktion können für alle Sondenmoleküle die dispersiven Wechselwirkungen berechnet werden. Dies ist notwendig, um beispielsweise für polare Sondenmoleküle einen Wert für den polaren Anteil der freien Adsorptionenthalpie zu separieren oder um den morphologischen Faktor für verzweigte und cyclische Alkane zu berechnen. Aus diesem Grund wurde für jede Messung im ID-Modus eine Alkangerade von mindestens drei n-Alkanen aufgenommen. In diesem Kapitel sollen die Werte für die dispersiven Anteile der Oberflächenenergie verglichen und eine Temperaturabhängigkeit untersucht werden. Wie in Abbildung 4.23 für das Beispiel poröser Glaskugeln bei einer Messtemperatur von 30 °C gezeigt, weist die Alkangerade ein zuverlässig lineares Verhalten auf. Dies ließ sich für alle untersuchten Materialien und Messtemperaturen gleichermaßen beobachten. Der Graph zeigt mit der Steigung von  $3,41 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  pro Methylengruppe und einem PEARSON-Koeffizient von  $r = 0,99996$  eine sehr gute Anpassung.



**Abbildung 4.23:** Lineare Anpassung einer Alkangeraden für die Bestimmung des dispersiven Anteils der Oberflächenenergie am Beispiel von porösem Glas.

Zunächst wird für die Messtemperatur entsprechend Gleichung 4.3 der Referenzwert der freien Oberflächenenergie für eine Methylengruppe berechnet.

$$\gamma_{(CH_2)}^D = 35,6 \left( \frac{mJ}{m^2} \right) - 0,058 \left( \frac{mJ}{m^2 \cdot K} \right) \cdot (293K - 30K) \quad (4.3)$$

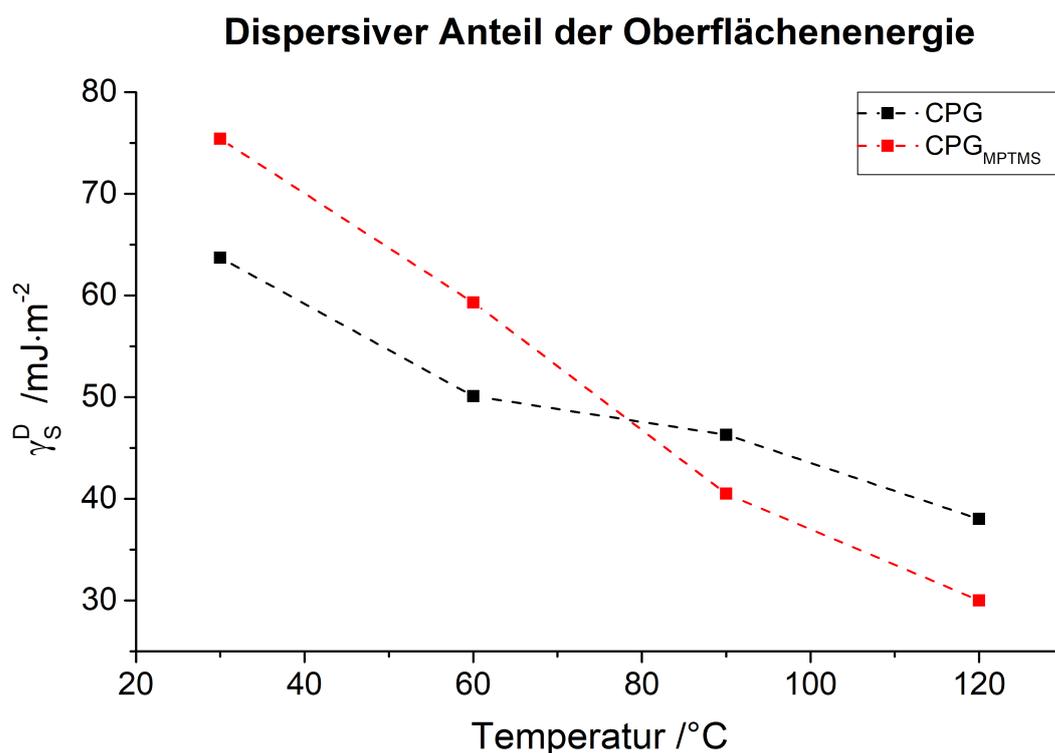
Dieser nimmt bei einer Temperatur von 30 °C einen Wert von  $\gamma_{(CH_2)}^D = 20,3 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  an. Mit Hilfe der ermittelten Parameter, der Avogadrozahl ( $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) und dem Wert für die Zunahme der Bedeckungsfläche pro Methylengruppe ( $a_{CH_2} = 6 \text{ \AA}^2$ ) kann entsprechend der Gleichung 4.4 nach DORRIS and GRAY der Wert für den dispersiven Anteil der Oberflächenenergie ermittelt werden.

$$\gamma_S^D = \frac{\left( 3,41 \frac{mJ}{m^2} \cdot \frac{1}{n_{CH_2}} \right)^2}{4 \cdot N_A^2 \cdot (a_{CH_2})^2 \cdot \gamma_{(CH_2)}^D} \quad (4.4)$$

Die berechneten  $\gamma_S^D$ -Werte inklusive der Standardabweichungen für die Messtemperatur von 30 °C sowie für weitere Messtemperaturen sind in Tabelle 4.8 für das Material der porösen Glaskugeln und das MPTMS-oberflächenmodifizierte Glas aufgelistet. In Abbildung 4.24 werden diese Werte graphisch dargestellt. Die Ergebnisse liegen bei den verwendeten Temperaturen in einem Bereich von 38  $mJ \cdot m^{-2}$  bis 62  $mJ \cdot m^{-2}$  für das reine poröse

**Tabelle 4.8:** Übersicht der dispersiven Anteile der Oberflächenenergie poröser Glaskugeln.

Temperatur	30 °C	60 °C	90 °C	120 °C
$\gamma_S^D(\text{CPG}) / \text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	62.0±3.1	50.1±3.2	46.3±2.0	38.0±1.9
$\gamma_S^D(\text{CPG}_{\text{MPTMS}}) / \text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	75.4±3.8	59.3±3.4	40.5±2.2	30.0±1.7

**Abbildung 4.24:** Lineare Anpassung einer Alkangeraden für die Bestimmung des dispersiven Anteils der Oberflächenenergie am Beispiel von porösem Glas.

Glas und  $30 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  bis  $75 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  für die oberflächenmodifizierte Variante. Die Werte für poröses Glas bei einer Temperatur von  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  stimmen mit den durch RÜCKRIEM et al.<sup>[75]</sup> ermittelten  $41 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  für mikroporöses Glas bei  $93 \text{ }^\circ\text{C}$ , unabhängig von sonstigen Messbedingungen (He-Flussrate, Porengröße, Säulenlänge), sehr gut überein.

Bei Raumtemperatur liegen die  $\gamma_S^D$ -Werte für oberflächenmodifiziertes poröses Glas höher als für eine reine Silicaoberfläche. Aufgrund der Struktur von Mercaptopropyl-Gruppen kann davon ausgegangen werden, dass stärkere dispersive Wechselwirkungen zwischen unpolaren Alkanen als Sondenmoleküle und der modifizierten Oberfläche auftreten, als zwischen Alkanen und der polaren Silicaoberfläche ohne Alkylreste möglich ist. Auch das Schwefelatom ist nach der HSAB-Theorie aufgrund des größeren Ionen-Radius bei glei-

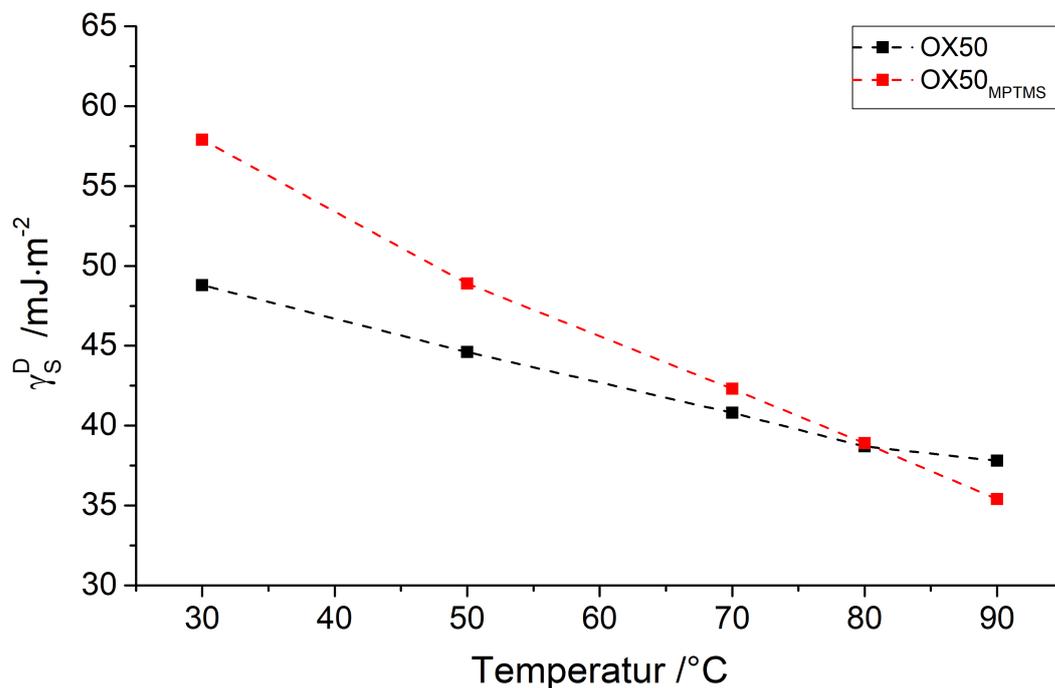
cher Ladung wie Sauerstoff als weiche oder intermediäre Base einzuordnen. Damit ist für das ‐weiche‐ Schwefelatom der Mercaptopropylgruppe eine größere Polarisierbarkeit gegenüber dem ‐harten‐ Sauerstoff der Silanol- und Siloxangruppen einer Glasoberfläche zu erwarten. Die einzelnen Beiträge der dispersiven Wechselwirkungen durch die SH- oder die Propylengruppe lassen sich nicht voneinander getrennt betrachten, da alle Sondenmoleküle in ihrem dispersiven Anteil der Wechselwirkungen durch beide Beiträge simultan beeinflusst werden.

Eine Ausnahme stellen die Messwerte bei höheren Temperaturen dar. Generell zeigt sich über den Verlauf der Messergebnisse, dass der dispersive Anteil der Oberflächenenergie mit steigender Temperatur abnimmt. Beide Silica-Materialien zeigen dabei einen monoton abnehmenden Verlauf  $\gamma_S^D$ . Ab einem isoenergetischen Punkt bei etwa 80 °C kommt es zur Umkehr der Polarisierbarkeit der Oberfläche, sodass die Mercaptopropylgruppen geringere dispersive Wechselwirkungen aufweisen als die Silicaoberfläche. In einer ähnlichen Form stellte BILGIC et al.<sup>[103]</sup> bereits in den Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_S^D$ -Werten am Beispiel von Hexadexyl-Trimethylammoniumbromid (HDTMAB) modifizierten Montmorillonit fest, dass mit Erreichen einer Glasübergangstemperatur der Alkylketten bei 85 °C eine sprunghafte Verringerung von  $\gamma_S^D$  zu beobachten ist. Es liegt also die Vermutung nahe, dass der niedrigere Erweichungspunkt der organischen Endgruppe bei dieser Temperatur bereits zu einer erhöhten Beweglichkeit der Kohlenstoffketten führt. Damit ist die Lebensdauer induzierter Dipole stark verkürzt und die Wechselwirkungsstärke der VAN-DER-WAALS-Kräfte nimmt ab. Dieser Zusammenhang würde eine stärkere Temperaturabhängigkeit der  $\gamma_S^D$ -Werte durch die Oberflächenmodifikation bedeuten und damit ein Absinken unter den Wert des reinen Glases ab einer Temperatur von ca. 80 °C. Eine sprunghafte Verringerung des  $\gamma_S^D$ -Wertes wurde dabei jedoch nicht festgestellt.

Ein ähnliches Bild lässt sich auch bei dem reinen Silicamaterial und einer Oberflächenmodifikation mit MPTMS für das Material Aerosil® OX50 beobachten. (Tabelle 4.9) Abbildung 4.25 stellt die angegebenen Werte grafisch dar. Identisch zum porösen Glas ist bei 80 °C eine Umwandlung der Polarisierbarkeit zwischen reinem Silica und der MPTMS-Oberflächenmodifikation zu beobachten.

**Tabelle 4.9:** Übersicht der dispersiven Anteile der Oberflächenenergie von Aerosil® OX50.

Temperatur	30 °C	50 °C	80 °C	90 °C
$\gamma_S^D(OX50) / mJ \cdot m^{-2}$	48.8±3.9	47.2±2.6	38.7±2.3	37.8±1.6
$\gamma_S^D(OX50_{MPTMS}) / mJ \cdot m^{-2}$	57.9±3.1	43.6±1.9	38.9±1.6	35.4±1.8



**Abbildung 4.25:** Lineare Anpassung einer Alkangeraden für die Bestimmung des dispersiven Anteils der Oberflächenenergie am Beispiel von Aerosil<sup>®</sup> OX50.

Führt man die lineare Regression nach MÜNCH<sup>[101]</sup> durch, wird anhand der Steigungen der Verläufe die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit von modifizierten und unmodifizierten Silica deutlich. Tabelle 4.10 zeigt mit den Anstiegen für die reinen Silica mit  $-0,27 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  pro °C für poröses Glas und  $-0,19 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  pro °C für Aerosil<sup>®</sup> eine schwächere Abnahme der  $\gamma_s^D$ -Werte mit steigender Temperatur, als die jeweils modifizierten Silica mit  $-0,52 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  pro °C und  $-0,37 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  pro °C. Der theoretische Wert für  $\gamma_s^D$  bei 0 °C (Y-Achsenabschnitt) ist für modifizierte Silica deutlich höher, unterscheidet sich aber auch stark zwischen porösem Glas und Aerosil<sup>®</sup>.

**Tabelle 4.10:** Dispersiven Anteile der Oberflächenenergie von CPG und Aerosil<sup>®</sup> OX50.

Lineare Regression	Anstieg pro °C	T = 0 °C	Pearson Koeff.
CPG	$-0.27 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$69.8 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	-0.975
CPG <sub>MPTMS</sub>	$-0.52 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$90.1 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	-0.944
OX50	$-0.19 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$54.2 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	-0.996
OX50 <sub>MPTMS</sub>	$-0.37 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$68.3 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	-0.998

Entsprechend der PEARSON-Koeffizienten lässt sich ein linearer Zusammenhang nur im Fall des Aerosils<sup>®</sup> feststellen. An diesen Werten wird deutlich, dass sich der Verlauf der Datenpunkte des porösen Glases nicht eignet, um mittels linearer Regression die Temperaturabhängigkeit mathematisch zu beschreiben. Eine konkrete Glaserweichungstemperatur von Alkylgruppen der Oberflächenmodifikation nach BILGIC kann jedoch im Fall der untersuchten Silica nicht festgestellt werden, da keine sprunghafte Änderung zu verzeichnen ist, sondern  $\gamma_S^D$  im Fall der Oberflächenmodifizierung kontinuierlich stärker abnimmt als bei reinen Silica-Materialien.

In diesem Kapitel wurde die Bestimmung des dispersiven Anteils der Oberflächenenergie gezeigt. Die Ergebnisse konnten mit geringen Abweichungen reproduziert werden und sind mit den Ergebnissen aus der Literatur vergleichbar. Durch eine Messung bei verschiedenen Temperaturen wurde eine direkte Temperaturabhängigkeit des  $\gamma_S^D$ -Wertes festgestellt. Die unterschiedlichen Verläufe für modifiziertes und nicht-modifiziertes Silica wurden einer thermischen Erweichung der Alkylreste zugeordnet. Auf diese Weise konnte durch die IGC gezeigt werden, dass bei ca. 80 °C eine Umkehr der Polarisierbarkeit auftritt.

#### 4.3.4 Polarer Anteil und Gesamtwert der OFE

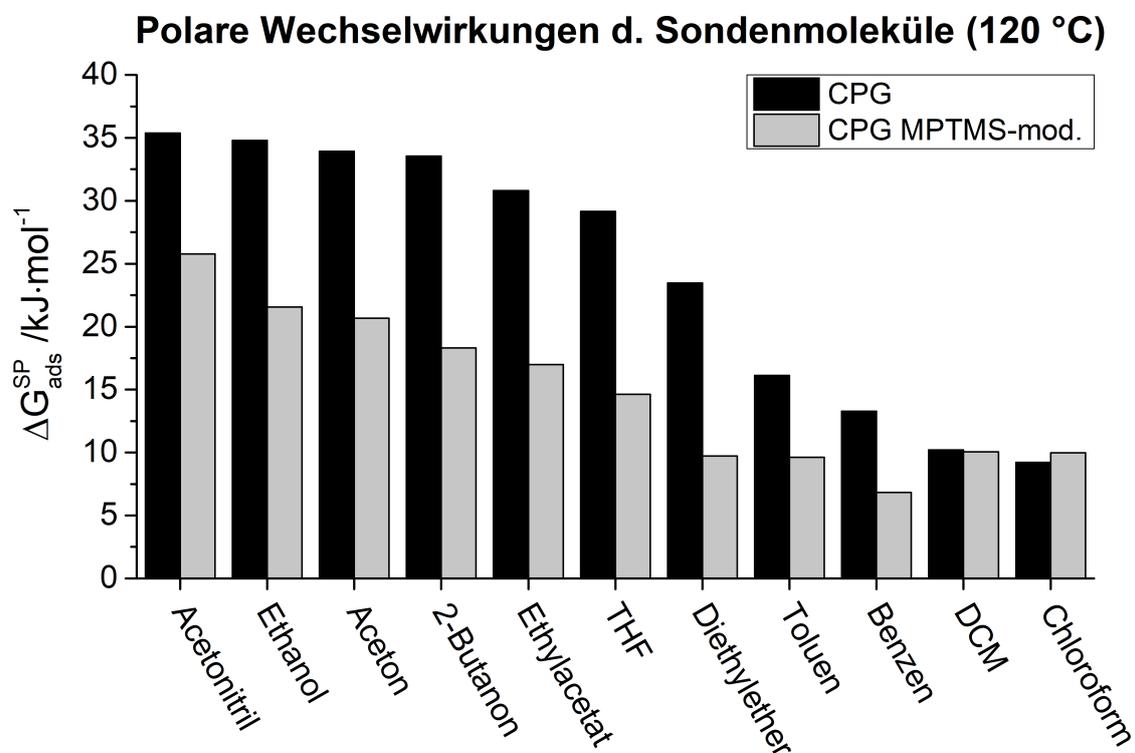
Im Kapitel 4.3.3 wurde die Bestimmung des dispersiven Anteils der Oberflächenenergie diskutiert. Diese Stoffgröße ist jedoch für polare Materialien, wie zum Beispiel Silica, ungenügend, um makroskopische Eigenschaften, wie zum Beispiel Hydrophobizität oder Acidität, zu beschreiben, da polare Wechselwirkungen die Oberflächeneigenschaften maßgeblich beeinflussen. Aus diesem Grund werden im folgenden Kapitel polare Sondenmoleküle untersucht, um den spezifischen Anteil der Oberflächenenergie  $\gamma_S^{SP}$  zu ermitteln. Dafür werden verschiedene Modelle zur Bestimmung der freien Gesamtenergie der Oberfläche  $\gamma_S$  durch die IGC gezeigt und mit dem in dieser Arbeit entwickelten nichtlinearen Ansatz der Parameterschätzung verglichen.

Ausgangspunkt der Berechnung ist der spezifische Anteil der freien Adsorptionsenthalpie  $\Delta G_{ads}^{SP}$  der einzelnen Sondenmoleküle. Zur Vermeidung langer Retentionszeiten, wie sie bei polaren Sondenmolekülen auf Silica-Oberflächen typischerweise auftreten, wurde die Säulenlänge halbiert. Die damit verringerte Masse des Säulenmaterials begünstigt die Retention auch stark wechselwirkender Sondenmoleküle. Dennoch waren hohe Temperaturen ( $\geq 70$  °C) notwendig, um eine ausreichende Anzahl polarer Sondenmoleküle zu detektieren. Ausgehend davon, dass der dispersive Anteil der freien Adsorptionsenthal-

pie  $\Delta G_{ads}^D$  linear von dem topologischen Index  $X_T$  abhängt, lässt sich dieser Wert auch für polare Sondenmoleküle vorhersagen. Mittels Differenz der linearen Regression aus der Alkanlinie von den Messwerten der gemessenen freien Adsorptionsenthalpie  $\Delta G_{ads}$  werden damit die  $\Delta G_{ads}^{SP}$ -Werte als polarer Einfluss auf die Adsorption im IGC-Experiment bestimmt.

Ein Vergleich der  $\Delta G_{ads}^{SP}$ -Werte am Beispiel von porösem Glas und einer MPTMS-modifizierten Variante sind in Abbildung 4.26 zu sehen. Es lässt sich damit eine Ordnung der Sondenmoleküle entsprechend ihrer polaren Wechselwirkungsstärke sichtbar machen. Die Reihenfolge Sondenmoleküle für MPTMS-modifizierte Gläser ist identisch zum reinen Silica, tritt jedoch mit deutlich geringeren  $\Delta G_{ads}^{SP}$ -Werten auf, was sich durch den Verlust der aciden OH-Gruppen während der Silanisierung begründen lässt.

Zur Interpretation der polaren Wechselwirkungsstärke einzelner Sondenmoleküle muss zwischen drei unterschiedlichen Beiträgen unterschieden werden. Zunächst kann aufgrund starker elektrischer Dipolmomente den Sondenmolekülen die Adsorption durch Ausbilden einer Wasserstoffbrückenbindung mit den polaren OH-Gruppen der Glasoberfläche ermöglicht werden. Als Maß dafür gilt die Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon$ ) der organischen Sonden, die bei polaren Molekülen und leicht polarisierbaren Molekülen einen großen Wert an-



**Abbildung 4.26:** Polare Anteile freier Adsorptionsenthalpie der Sondenmoleküle am Beispiel von porösem Glas bei 120 °C.

nimmt. Tabelle 4.11 zeigt eine Analogie der Dielektrizitätskonstanten mit der Reihenfolge der Sondenmoleküle in Abbildung 4.26. Entgegen dieser Analogie sind Diethylether, THF und Ethylacetat zu nennen, die trotz kleiner  $\epsilon$  starke polare Wechselwirkungen aufzeigen. Mit einer mittleren Bindungsenergie von 10-25  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  für Wasserstoffbrückenbindungen<sup>[33]</sup> reicht dieser Beitrag nicht aus, um die Beobachtung in Abbildung 4.26 vollständig zu erklären.

**Tabelle 4.11:** Dielektrizitätskonstanten der verwendeten Sondenmoleküle.<sup>[233,234]</sup>

Sondenmolekül	$\epsilon_p / F \cdot \text{m}^{-1}$
Acetonitrile	37.5
Ethanol	24.5
Acetone	20.7
2-Butanon	18.85
Dichloromethane	8.93
Tetrahydrofuran	7.58
Ethyl acetate	6.02
Chloroform	4.81
Diethyl ether	4.33
Toluene	2.38
Benzene	2.27

Ein zweiter Beitrag zur Beschreibung der polaren Wechselwirkungen besteht aus Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen elektronenreichen und elektronenarmen Gruppen. Diese Wechselwirkungen sind besonders bei LEWIS-basischen Sondenmolekülen zur LEWIS-aciden Silica-Oberfläche zu erkennen. Schwache Wechselwirkungen sind vor allem bei Dichlormethan und Chloroform als einzige monopolar LEWIS-acide Sondenmoleküle zu beobachten. Zudem wird deren polare Wechselwirkungsstärke zur Glasoberfläche durch eine MPTMS-Oberflächenmodifizierung nicht signifikant beeinflusst. Es ist davon auszugehen, dass LEWIS-acide Adsorptive schwächer mit der ebenfalls LEWIS-sauren Silica-Oberfläche wechselwirken und somit wenig sensitiv für Änderungen der Oberflächenpolarität sind. Attraktive Wechselwirkungen durch das Einführen der schwach LEWIS-basischen Mercapto-Gruppe können ebenfalls nicht beobachtet werden. Eine Einordnung der LEWIS-Säure- bzw. LEWIS-Base-Stärke kann durch die LEWIS-Parameter erfolgen. Tabelle 4.12 zeigt diese Parameter für die verwendeten Sondenmoleküle.

Zu einigen Sondenmolekülen, wie zum Beispiel Acetonitril, Aceton und Diethylether, liegen keine literaturbekannten  $\gamma_L^+$ - und  $\gamma_L^-$ -Werte vor, weswegen in Kapitel 4.3.6 eine Möglichkeit untersucht werden soll, die IGC zur Ermittlung von LEWIS-Parameter zu nutzen. Trotz fehlender Literatur-Daten für drei Sondenmoleküle lässt sich unter dem Aspekt

**Tabelle 4.12:** LEWIS-Parameter für die verwendeten Sondenmoleküle.<sup>[122]</sup>

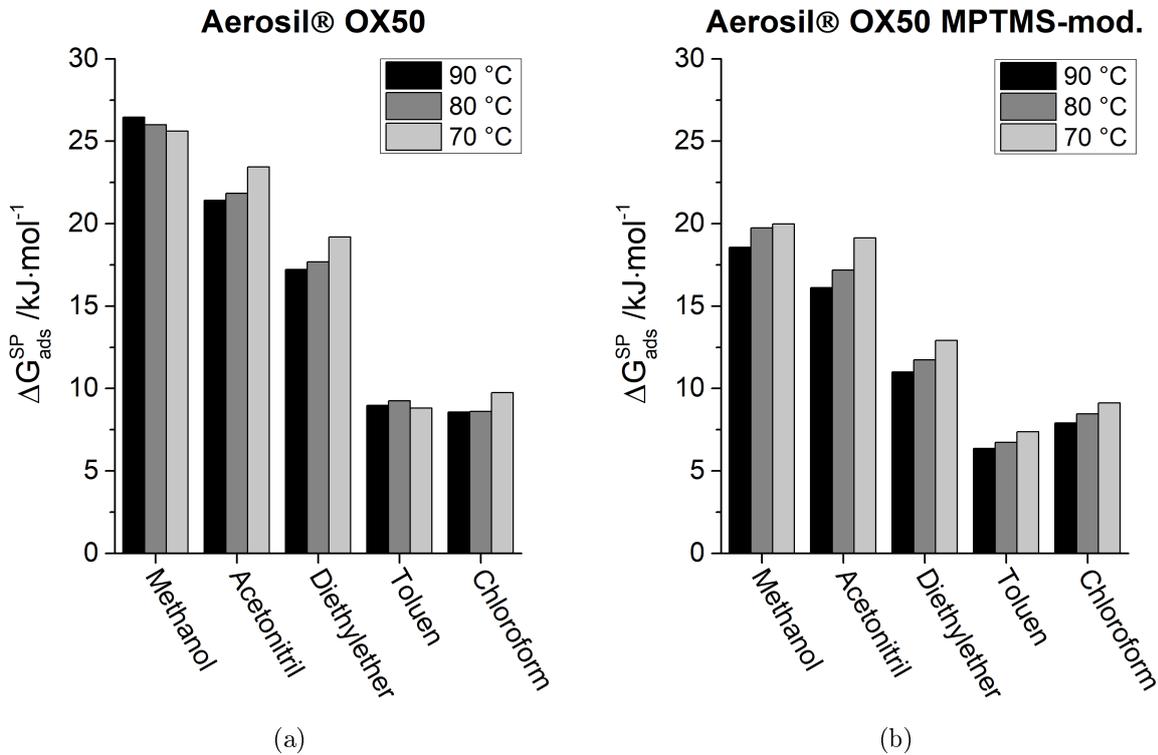
Sondenmolekül	$\gamma_L^+ / mJ \cdot m^{-2}$	$\gamma_L^- / mJ \cdot m^{-2}$
Ethanol	0.02	68
2-Butanon	0	24
Ethylacetat	0	19.2
Tetrahydrofuran	0	15
Toluen	0	2.3
Benzen	0	2.3
Chloroform	1.5	0
Dichloromethan	5.2	0

der LEWIS-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen eine konsistentere Analogie feststellen, als das Ausbilden von Wasserstoffbrücken. Besonders stark wechselwirkende Sondenmoleküle mit geringer Dielektrizitätskonstante lassen sich entsprechend des LEWIS-Modells korrekt einordnen. Mit einer mittleren Bindungsenergie von bis zu  $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  für LEWIS-Säure-Base-Wechselwirkungen<sup>[33]</sup> ließen sich die  $\Delta G_{ads}^{SP}$ -Werte vollständig erklären.

Die dritte und im Fall der Silica-Materialien die schwächste polare Wechselwirkung tritt durch die Ausbildung von  $\pi$ -Komplexen mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystemen auf. Diese sind nur bei aromatischen Verbindungen, wie Benzol oder Toluol, zu beobachten und weisen nur geringe  $\Delta G_{ads}^{SP}$  zu porösem Glas auf. Damit besitzen sie auch im Fall der Untersuchung poröser Gläser mittels IGC eine untergeordnete Relevanz.

Es zeigt sich also, dass die Verwendung der LEWIS-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen anderen polaren Wechselwirkungen gegenüber vorzugsweise für die Beschreibung des Adsorptionsverhaltens polarer Sondenmoleküle auf Silicaoberflächen zu verwenden ist.

Für die Überprüfung einer Temperaturabhängigkeit von  $\Delta G_{ads}^{SP}$  werden am Beispiel von Aerosil<sup>®</sup> drei Messwerte im Temperaturbereich von 70 bis 90 °C in Abbildung 4.27 gegenübergestellt. Dabei ist nur eine schwache Zunahme des  $\Delta G_{ads}^{SP}$ -Wertes mit steigender Messtemperatur zu verzeichnen. Die Stärke des Anstiegs tritt im Fall der Oberflächenmodifizierung stärker auf als beim reinen Aerosil<sup>®</sup>. Die Änderung der Polarität in der Gaschromatographie wurden durch CASTELLO et al.<sup>[235]</sup> am Beispiel von 20 verschiedenen Säulenmaterialien untersucht. Es ist zu erwarten, dass mit steigender Temperatur sowohl polare, als auch dispersive Wechselwirkungen schwächer werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass beide Werte unabhängig voneinander unterschiedlich stark abnehmen. Die jeweilige Abnahme ist materialabhängig, sodass zwischen zwei verschiedenen Säulen mit einer Temperaturerhöhung im GC-Experiment sogar eine Umkehr der Polarität beobachtet werden konnte. Beispielsweise wurde für Polysiloxane, wie Poly-5%-Diphenyl-



**Abbildung 4.27:** Vergleich der  $\Delta G_{ads}^{SP}$ -Werte von Aerosil® bei verschiedenen Temperaturen. (a: OX50; b: OX50 MPTMS-modifiziert)

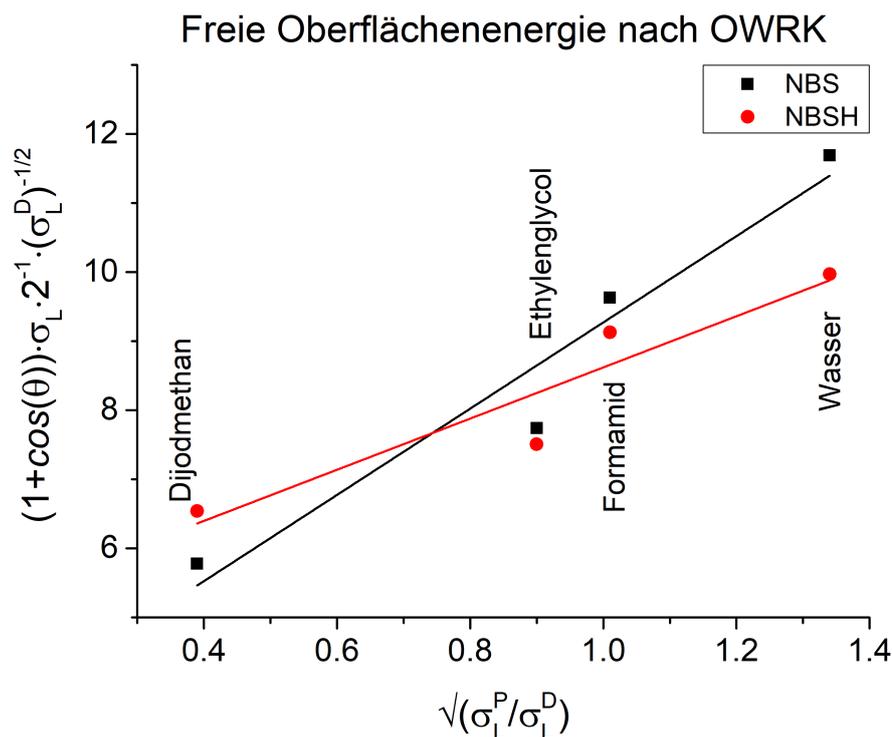
95%-Dimethyl-Siloxan, über einen großen Temperaturbereich ein konstantes Verhältnis (polar/dispersiv) festgestellt. Während höhere organische Anteile, wie zum Beispiel bei Cyanopropyl-Polysilphenylen-Siloxanen (BPX70), meist zu einer stärkeren Abnahme des dispersiven Anteils und dem scheinbaren Anstieg der Polarität führten. Die unterschiedlich starke Abnahme der dispersiven Wechselwirkungen bei reinem Glas und einer MPTMS-Modifizierung wurde bereits im Kapitel 4.3.3 gezeigt.

Weiterhin fällt auf, dass für Sondenmoleküle auf Aerosil® zwar geringere absolute  $\Delta G_{ads}^{SP}$ -Werte gemessen werden, sich die Veränderung durch den Einfluss der Oberflächenmodifikation mit MPTMS aber gleich den porösen Gläsern verhält.

Um die polaren Wechselwirkungen mit dem dispersiven Anteil der Oberflächenenergie in ein Verhältnis bringen zu können, wurde der polare Anteil der Oberflächenenergie  $\gamma_S^{SP}$  definiert. Dieser Wert lässt sich mit dem gemessenen  $\Delta G_{ads}^{SP}$ -Wert der polaren Sondenmoleküle berechnen. Die Summe aus  $\gamma_S^D$  und  $\gamma_S^{SP}$  stellt den Gesamtbetrag der freien Oberflächenenergie des Materials  $\gamma_S$  dar. Ein direkter Vergleich zu anderen Messmethoden für die Ermittlung dieses Stoffparameters ist für poröse, partikuläre Materialien, wie sie im

Fall poröser Silica auftreten, nicht praktikabel. Zwar existieren tensiometrische Verfahren, welche auch für Partikel anwendbar sind, wie zum Beispiel die WASHBURN Methode, allerdings können selbst damit texturell komplexe Materialien, wie die verwendeten porösen Glaskugeln, nicht vermessen werden. Fraglich ist auch, ob der Term des Benetzungswinkels aus der Kontaktwinkelmessung auf poröse Materialien und deren komplexe Oberfläche sinnhaft übertragbar ist.

Um den Einfluss von MPTMS-Modifizierungen an Silicaoberflächen abschätzen zu können, wurde ein Natriumborosilicatglasblock vor und nach der Oberflächenmodifizierung mittels Kontaktwinkelmessung nach OWENS, WENDT, RABEL und KAEUBLE (OWRK) untersucht. Es wurde darauf geachtet, eine glatte Oberfläche aus einer Schmelze zu verwenden, um keine Änderung der Oberflächenenergie durch eine Nachbehandlung (Schneiden, Polieren) zu erzeugen. Abbildung 4.28 zeigt dabei das linearisierte Verfahren nach OWRK auf glatten Oberflächen von modifizierten und nicht-modifizierten Silica.



**Abbildung 4.28:** Kontaktwinkelmessung eines unporösen NBS-Glasblocks mit und ohne einer Oberflächenmodifizierung mit MPTMS bei Raumtemperatur.

Diese Voruntersuchung sollte dazu dienen, das Verhältnis zwischen polaren und dispersiven Wechselwirkungen vor und nach einer Oberflächenmodifikation zu veranschaulichen. Tabelle 4.13 zeigt die Ergebnisse für die Grenzflächenspannung  $\sigma_S$  des Materials aus einer Linearisierung der Messergebnisse nach OWRK. Zunächst zeigt sich der polare Charakter

**Tabelle 4.13:** Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung nach OWRK am Beispiel eines NBS-Glasblocks bei Raumtemperatur.

<b>Silica</b>	$\sigma_S^D$ /mJ · m <sup>-2</sup>	$\sigma_S^{SP}$ /mJ · m <sup>-2</sup>	$\sigma_S$ /mJ · m <sup>-2</sup>	Polarer Anteil
<i>NBS</i>	9.2 ± 1.1	38.8 ± 1.2	48	80.8 %
<i>NBS<sub>MPTMS</sub></i>	24.2 ± 1.1	13.7 ± 0.9	37.9	36.2 %

silicatischer Materialien. Im Fall des unbehandelten Glases übersteigt der polare Anteil  $\sigma_S^{SP}$  den dispersiven Anteil  $\sigma_S^D$  und ist für 80,8 % der Gesamtwechselwirkungen verantwortlich. Mit der Oberflächenmodifizierung durch MPTMS erhöht sich  $\sigma_S^D$  von 9,2 auf 24,2 mJ · m<sup>-2</sup>, während  $\sigma_S^{SP}$  von 38,8 auf 13,7 mJ · m<sup>-2</sup> sinkt. Dies führt zu einer Umkehr eines vorwiegend polaren zu einem unpolaren Material durch die Oberflächenmodifizierung. Die Gesamtoberflächenspannung nimmt mit der Modifizierung ebenfalls ab. Das heißt, dass die Tendenz der Oberfläche eine Adsorption einzugehen, gesunken ist. Dabei fällt auf, dass der Wert des Glases mit 13,7 mJ · m<sup>-2</sup> deutlich kleiner ist, als es in der Literatur mit 300 mJ · m<sup>-2</sup> für Gläser angegeben wird (Tabelle 2.1). Der polare Anteil der Wechselwirkungen liegt nur noch bei 36,2 %. In diesem speziellen Fall muss man davon sprechen, dass durch ein Aufbringen der MPTMS-Gruppen das Glas hydrophobiert wurde.

Da die Ergebnisse anhand der polaren und dispersiven Wechselwirkungen mehrerer polarer Sondenmoleküle bestimmt wird, ist die Kontaktwinkelmessung als Vorversuch für IGC-Messungen geeignet. Zudem wird sie als Standardcharakterisierungstechnik für die Untersuchung von Oberflächeneigenschaften angewendet. Die Absolutwerte sind aus verschiedenen Gründen nicht direkt vergleichbar. Es handelt sich bei dem Ergebnis aus der Kontaktwinkelmessung zunächst nicht um die freie Oberflächenenergie  $\gamma_S$ , wie sie im IGC-Experiment bestimmt werden kann, sondern um eine theoretische Grenzflächenspannung des Materials zur Gasphase  $\sigma_S$ . Weiterhin lassen sich die Messbedingungen nicht vereinheitlichen und es wirken unterschiedliche Einflussgrößen (Temperatur, Kohäsion, Gravitation) bei der Bestimmung des jeweiligen Messwertes unterschiedlich stark. Zuletzt handelt es sich bei der Kontaktwinkelmessung und dem IGC-Experiment um Ergebnisse verschiedener geometrischer Größenordnungen (makroskopische Tropfenform und molekulare Adsorption), was den Vergleich der absoluten Messwerte erschwert. Dennoch werden bei beiden Verfahren Oberflächeneigenschaften bestimmt, die eine Interaktion des Materials mit Materie beschreiben und diese Wechselwirkung in Hinblick auf disperse und polare Anteile charakterisiert. Damit sollten zumindest Änderungen des Verhältnisses polar/dispersiv in beiden Experimenten übereinstimmen.

Zur Berechnung einer Gesamtoberflächenenergie mit Hilfe der IGC werden die Werte für  $\gamma_S^D$  aus Kapitel 4.3.3 verwendet. Der polare Anteil  $\gamma_S^{SP}$  wird im Folgenden aus den Wechselwirkungen polarer Sondenmoleküle ermittelt. Dazu wird der Ansatz nach VAN OSS angewendet. (Kapitel 2.2.1.6)

$$\frac{\Delta G_{ads}^{SP}}{2 \cdot N_A \cdot a} = \sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_L^+ \cdot \gamma_S^-} \quad (4.5)$$

Es ist üblich, zur Lösung dieser Gleichung ein monopolar LEWIS-acides und ein monopolar LEWIS-basisches Sondenmolekül zu verwenden, um jeweils die entgegengesetzten LEWIS-Parameter des Säulenmaterials zu bestimmen. Mit Hilfe der LEWIS-Parameter kann dann entsprechend Gleichung 4.6 der polare Anteil der Oberflächenenergie berechnet werden.

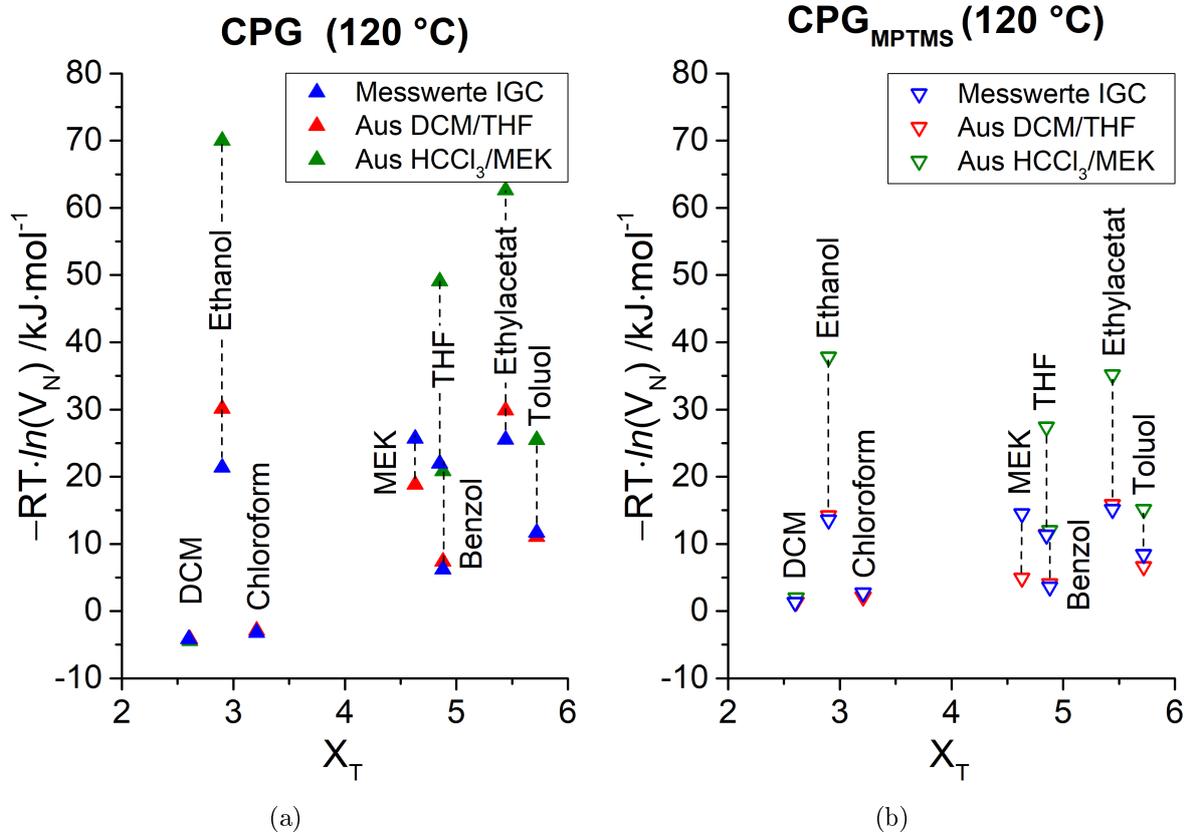
$$\gamma_S^{SP} = 2 \cdot \sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_S^-} \quad (4.6)$$

Eine starke Abhängigkeit der ermittelten Werte von den verwendeten Paarungen monopolarer Substanzen wurde bereits in einer Veröffentlichung durch BAUER et al.<sup>[57]</sup> gezeigt. (Tabelle 4.14) So treten in den Ergebnissen erhebliche Abweichungen der  $\gamma_S^{SP}$ -Werte zwischen den Paarungen DCM/THF und  $\text{CHCl}_3$ /2-Butanon (MEK) auf. Da es sich bei  $\gamma_S^{SP}$  um einen Stoffparameter des Säulenmaterials handelt, sollte er jedoch unabhängig für alle Sondenmoleküle identisch sein. Um dies zu überprüfen, können aus den ermittelten  $\gamma_S^+$ - und  $\gamma_S^-$ -Parametern rekursiv errechnete  $\Delta G_{ads}^{SP}$ -Werte im *Galismo*-Plot dargestellt werden. (Abbildung 4.29)

**Tabelle 4.14:** Auftreten erheblicher Abweichungen bei der Berechnung von  $\gamma_S^{SP}$  mit Paaren aus monopolarer Sondenmolekülen in Abhängigkeit der verwendeten Kombinationen.<sup>[57]</sup>

Silica	$\gamma_S^{SP} / \text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	
	DCM/THF	$\text{CHCl}_3$ /MEK
Reines poröses Glas	327	611
MPTMS-modif. poröses Glas	163	361

Bei stärkeren polaren Wechselwirkungen der Oberfläche, wie zum Beispiel bei dem reinen porösen Glas in Abbildung 4.29a, werden Unterschiede durch die Auswahl des Paares sichtbar. Je nach Wahl der Sondenmoleküle für die Paarung sind starke bis sehr starke Abweichungen der rekursiv errechneten Werte für  $\Delta G_{ads}$  vom realen Messwert zu beobachten. Daraus lässt sich schließen, dass die monopolare Ermittlung der LEWIS-Parameter eine



**Abbildung 4.29:** Darstellung der berechneten  $\Delta G_{ads}$ -Werte aus  $\gamma_S^+$  und  $\gamma_S^-$  vom Ansatz monopolarer Sondenpaare im Vergleich zu den experimentellen Werten. (a: CPG; b: CPG MPTMS-modifiziert)

relevante Unsicherheit aufweist, weil sich im Voraus nicht sagen lässt, welches Sondenpaar für die zu untersuchende Oberfläche am besten geeignet ist. Im Fall des Graphen 4.29b ist eine gute Übereinstimmung der gemessenen  $\Delta G_{ads}$  mit den errechneten  $\Delta G_{ads}$ -Werten aus Sondenpaar DCM/THF (rot) zu beobachten. Abweichungen sind im 2-Butanon (MEK) und geringe Abweichung im Fall des Toluols zu erkennen. Daraus lässt sich schließen, dass die in Tabelle 4.14 angegebenen  $\gamma_S^{SP}$ -Werte für DCM/THF einer realen Messung und damit den gesuchten Werten nahe kommen. Allein jedoch durch die Auswahl eines anderen Sondenmolekülpaars ( $\text{HCCl}_3/\text{MEK}$ , grün) sind starke Abweichungen vom realen Messwert zu erkennen.

Da bereits am Anfang dieses Kapitels eine unterschiedliche Sensitivität der Sondenmoleküle für Änderungen der Oberfläche festgestellt wurde, ist es fraglich, wie zuverlässig die universelle Wahl zweier Sondenmoleküle für die Bestimmung der Oberflächeneigenschaften ist. In jedem Fall sollte es das Ziel sein, über eine ausreichende Anzahl an Sondenmolekülen einen statistisch zuverlässigen Wert für die LEWIS-Parameter zu finden. Eine

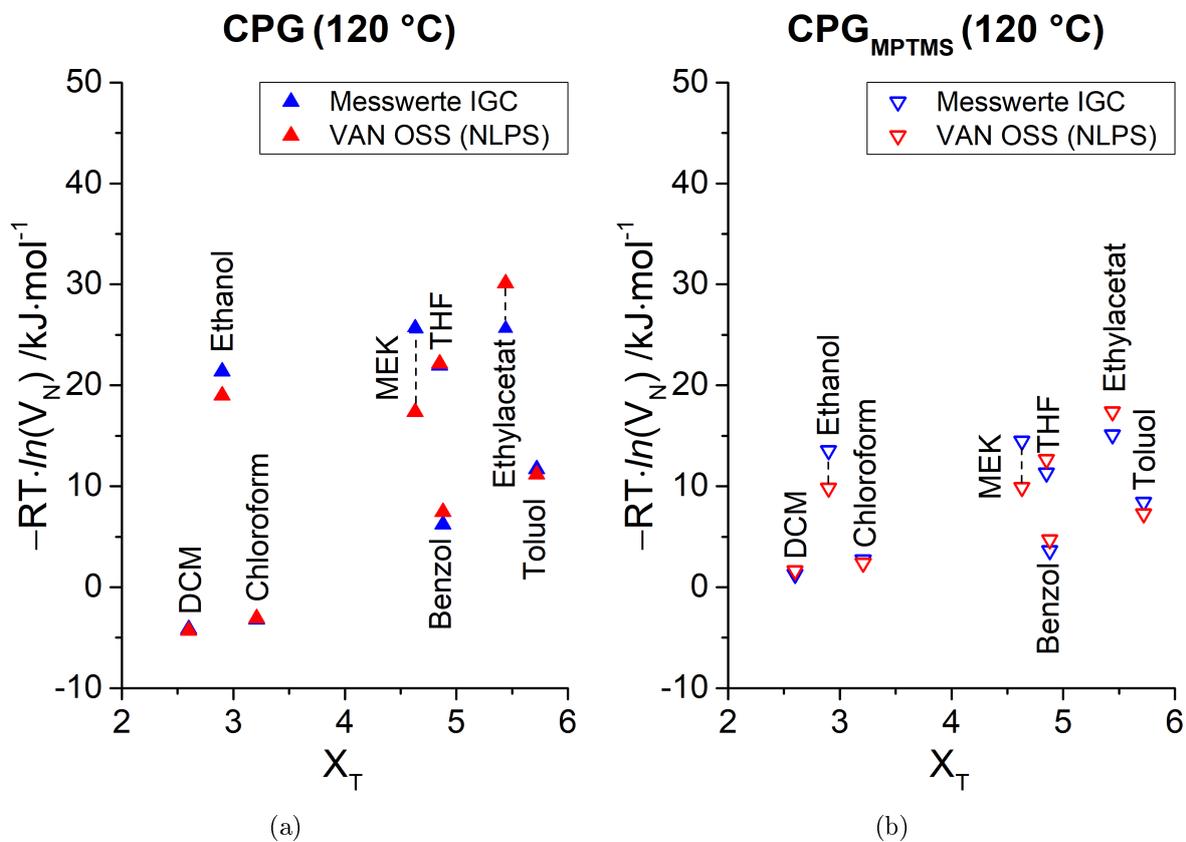
Messung aller möglichen Paarungen und die Bildung eines arithmetischen Mittels ist dabei ein sehr umständliches Verfahren und nicht zu empfehlen, da es sehr anfällig für einzelne Ausreißer ist. Der größte Nachteil besteht jedoch darin, dass auf diese Weise bipolare Sondenmoleküle, wie zum Beispiel Methanol, Ethanol oder Formamid, von der Betrachtung ausgeschlossen sind. Der Ansatz einer Linearisierung entsprechend des OWRK-Ansatzes (Kapitel 3.3.10) wäre als Lösung dieser Problematik denkbar. Die Umstellung der VAN OSS-Gleichung in die linearisierte Form entsprechend Gleichung 4.7 zeigt jedoch, dass dann monopolar LEWIS-acide und monopolar LEWIS-basische Sondenmoleküle nicht in der selben Formel darstellbar sind. Der Term für den Anstieg ( $\sqrt{\gamma_L^+/\gamma_L^-}$ ) würde für den Fall monopolar basischer Sondenmoleküle mit  $\gamma_L^+ = 0$  den Wert null annehmen oder wäre für monopolar saure Sondenmoleküle mit  $\gamma_L^- = 0$  nicht definiert. Demzufolge sind für die Linearisierung ausschließlich bipolare Sondenmoleküle zu nutzen. Da für eine statistische Untersuchung nicht ausreichend bipolare Sondenmoleküle zu Verfügung standen, konnte der Ansatz der Linearisierung mit ausschließlich bipolaren Sondenmolekülen auf diese Weise nicht überprüft werden. Da für Untersuchungen mittels IGC aber überwiegend monopolare Sondenmoleküle verwendet werden, stellt sich die Lösung der VAN OSS-Gleichung durch die Linearisierung als ungeeignet heraus.

$$\frac{\Delta G_{ads}^{SP}}{2 \cdot N_A \cdot a \cdot \sqrt{\gamma_L^-}} = \sqrt{\gamma_S^+} + \sqrt{\frac{\gamma_L^+}{\gamma_L^-}} \cdot \sqrt{\gamma_S^-} \quad (4.7)$$

Aus diesem Grund wurde ein Ansatz zur gleichzeitigen Berücksichtigung aller Sondenmoleküle mittels nichtlinearen Parameterschätzung (NLPS) durch ein Verfahren der Fehlerquadratminimierung entwickelt und für den Fall des VAN OSS-Ansatzes angewendet. Eine hohe Flexibilität der Auswertung ist vor allem vorteilhaft, da aufgrund stark unterschiedlicher Wechselwirkungen nur selten alle Sondenmoleküle bei gleichen Messbedingungen in einer IGC-Messung detektiert werden können. Es kann also die Untersuchung außerhalb fester Sondenmolekül-Kombinationen erfolgen. Gleichzeitig ist die Aussagekraft statistisch zuverlässiger, da mehrere Datenpunkte in die Berechnung einbezogen werden. Um zudem einen Einfluss durch eine Bandenverbreiterung stark wechselwirkender Moleküle bei hohen Retentionszeiten zu verringern, wurde eine Wichtung der  $\Delta G_{ads}^{SP}$ -Werte eingeführt. Damit wird verhindert, dass stark wechselwirkende Sondenmoleküle mit langen Retentionszeiten und hohen  $\Delta G_{ads}^{SP}$  automatisch einen größeren Einfluss auf die Bestimmung des Fehlerquadrats (vgl. Kapitel 3.3.12) haben. Dies wäre aus Gründen für die Berechnung problematisch. Erstens wäre die Bestimmung der Retentionszeiten für schnell eluierende Sondenmoleküle, die aufgrund geringerer Bandenverbreiterung in jedem Fall zuverlässiger

sind, für die ungewichtete Lösung unterrepräsentiert. Gleichzeitig würde eine Überinterpretation der Messungengenauigkeiten bei großen Retentionszeiten auftreten, die durch Bandenverbreiterung und Peak-Tailing auftreten, wie bereits in den Chromatogrammen Kapitel 4.2.1 diskutiert wurde.

Abbildung 4.30 zeigt die *Galismo*-Auftragung der berechneten  $\Delta G_{ads}$ -Werte aus den Ergebnissen des nichtlineare Parameterschätzverfahrens (NLPS) für  $\gamma_S^+$  und  $\gamma_S^-$ . Verglichen mit den experimentellen Messwerten soll dies als Gütekriterium der Berechnung dienen. Wie aus Abbildung 4.29 zu erwarten war, weichen die Messergebnisse des Ethanol und



**Abbildung 4.30:** Darstellung der berechneten  $\Delta G_{ads}$ -Werte aus  $\gamma_S^+$  und  $\gamma_S^-$  des NLPS-VAN OSS-Ansatzes im Vergleich zu den experimentellen Werten. (a: CPG; b: CPG MPTMS-modifiziert)

MEKs im Fall dieser Messung vom VAN OSS-Ansatz ab. Die Ursache dafür lässt sich nicht genau ermitteln, da es sich bei der polaren Adsorption um einen komplexen Prozess mit vielen Einflussgrößen handelt. Es können sich beispielsweise kleine Änderungen des Wertes für die Bedeckungsfläche  $a$  der Sondenmoleküle sehr stark auf das Ergebnis der freien Adsorptionsenthalpie auswirken. Wie McCLELLAN<sup>[211]</sup> bereits an einer großen Zahl verschiedener Materialien und Molekülen zeigte, besteht eine Abhängigkeit von  $a$  jedes

Sondenmoleküls von dem Adsorbens mit dem es wechselwirkt. Die Kontrolldarstellung zeigt, dass das eingesetzte Verfahren der nichtlinearen Parameterschätzung ausreichend robust ist, um solche Ausreißer zu kompensieren. Dabei wird unter Berücksichtigung aller Sondenmoleküle nur der Wert für MEK konstant zu niedrig ausgegeben. Alle weiteren Sondenmoleküle folgen dem Modell nach VAN OSS. Ergebnisse der nichtlinearen Parameterschätzung bezüglich  $\gamma_S^{SP}$  inklusive der Bestimmung der Gesamtoberflächenenergie  $\gamma_S$  am Beispiel des porösen Glases sind in Tabelle 4.15 aufgeführt. Der polare Charakter, wie schon in den Voruntersuchungen festgestellt wurde, konnte auf diese Weise durch die IGC bestätigt werden. Es zeigt sich, dass für die Betrachtungen von Wechselwirkungen zu silicatischen Systemen polare Effekte generell eine deutlich höhere Relevanz besitzen. Eine Interpretation ausschließlich mit dem dispersiven Anteil der Oberflächenenergie ist nicht zu empfehlen. Durch die Oberflächenmodifizierung mit MPTMS nimmt der polare Anteil der Oberflächenenergie fast um die Hälfte ab. Da jedoch bei erhöhter Temperatur der  $\gamma_S^D$  bei der Oberflächenmodifikation (vgl. Kapitel 4.3.3) stärker abnimmt, ändert sich der polare Anteil an der freien Gesamtoberflächenenergie  $\gamma_S$  nicht. Dennoch ist mit der Abnahme des  $\gamma_S$ -Wertes von 389,7 auf 220,1  $mJ \cdot m^{-2}$  davon auszugehen, dass sich die Wechselwirkungsstärke der Oberfläche durch die post-synthetische Modifizierung deutlich verringert. Für eine genauere Einschätzung des Wechselwirkungscharakters müssen die Anteile der Oberflächenenergie  $\gamma_S^D$  und  $\gamma_S^{SP}$  getrennt voneinander betrachtet werden. Die deutliche Abnahme von  $\gamma_S^{SP}$  durch die Oberflächenmodifizierung zeigt beispielsweise eine Hydrophobierung des Materials. Das gleichzeitige Absinken des  $\gamma_S^D$ -Wertes durch die Modifizierung kompensiert diese Abnahme, sodass sich der polare Anteil an der Gesamtoberflächenenergie nicht ändert. Die alleinige Betrachtung des polaren Anteils an der Gesamtoberflächenenergie führt damit zu einer falschen Interpretation gleichbleibender Hydrophilie. Auch wenn sich die Polarität nicht ändert, so zeigt sich in der gleichzeitigen Verringerung von  $\gamma_S^D$  und  $\gamma_S^{SP}$  durch die Modifizierung eine deutliche Abnahme der Wechselwirkungsstärke bei Adsorptionen auf der Oberfläche. An dieser Stelle sei hervorgehoben, dass sich disperse ( $\gamma_S^D$ ) und polare Anteile der Oberflächenenergie ( $\gamma_S^{SP}$ ) durch Oberflächenmodifizierungen unabhängig voneinander verändern können.

**Tabelle 4.15:** Ergebnisse der Bestimmung der Oberflächenenergie poröser Gläser bei 120 °C mittels VAN OSS-Ansatz und NLPS-Verfahren.

<b>Silica</b>	$\gamma_S^D$ $/mJ \cdot m^{-2}$	$\gamma_S^{SP}$ $/mJ \cdot m^{-2}$	$\gamma_S$ $/mJ \cdot m^{-2}$	Polarer Anteil
<i>CPG</i>	65.4	324.3	389.7	83.2 %
<i>CPG<sub>MPTMS</sub></i>	37.8	182.3	220.1	82.8 %

Für einen Vergleich wurde die Oberflächenenergie von porösem Glas und Aerosil<sup>®</sup> OX50 bei einer Temperatur von 90 °C sowie von unporösem NBS-Glas bei 50 °C untersucht. (Tabelle 4.16) Messung bei gleicher Temperatur war im Fall des NBS aufgrund eines texturbedingt unterschiedlichem chromatographischen Verhalten und der Qualität der Chromatogramme nicht möglich.

**Tabelle 4.16:** Ergebnisse der Bestimmung der Oberflächenenergie verschiedener Silica mittels VAN OSS-Ansatz und nichtlinearem Parameterschätzverfahren.

Silica	T /°C	$\gamma_S^D$ /mJ · m <sup>-2</sup>	$\gamma_S^{SP}$ /mJ · m <sup>-2</sup>	$\gamma_S$ /mJ · m <sup>-2</sup>
CPG	90	26.5	204.0	230.5
CPG <sub>MPTMS</sub>	90	21.4	93.2	114.6
OX50	90	36.6	189.0	225.6
OX50 <sub>MPTMS</sub>	90	34.3	115.2	149.5
NBS	50	90.1	325.2	415.3
NBS <sub>MPTMS</sub>	50	35.1	160.3	195.4

Alle verwendeten Materialien zeigen mit der Oberflächenmodifizierung mit MPTMS eine Abnahme des Gesamtwertes der Oberflächenenergie. Für alle Silica dominiert  $\gamma_S^{SP}$  die beobachteten Wechselwirkungen. Auch nach der Oberflächenmodifizierung übersteigt der polare Anteil noch immer  $\gamma_S^D$ . Ursache dafür ist, dass selbst nach einer vollständigen Oberflächenmodifizierung mit (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan keine vollständige Bedeckung aller Silanolgruppen realisierbar ist. BAUER et al.<sup>[201]</sup> zeigten bereits an Modifizierungen mit 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat, dass die Silica-Oberfläche durch aufgepfropfte Silanoligomere bedeckt wird. Es bleiben dabei nichtreagierte Silanolgruppen vorhanden, die weiterhin polare Wechselwirkungen ausüben können. Zusätzlich besteht die Möglichkeit schwach polarer Wechselwirkungen zu den elektronenreichen SH-Gruppen der Oberflächenmodifikation, die sich an dieser Stelle jedoch nicht weiter quantifizieren ließen. Poröse Gläser und Aerosil<sup>®</sup> weisen dabei ein ähnliches Ergebnis auf. Im Kontrast dazu steht das NBS-Glas mit deutlich höheren Oberflächenenergien. Ursache dafür könnte das vorhandene Boroxid sein, welches aufgrund der besseren Hydrolysierbarkeit von Boroxid-Bindungen eine höhere Hydroxyl-Gruppendichte aufweist. LOW et al.<sup>[198]</sup> wiesen bei Natriumborosilicatglas bereits eine höhere Hydrophilie als bei reinem Silica nach. Mit einer höheren Hydroxylgruppendichte wären auch eine stärkere Gesamtoberflächenenergie und insbesondere ein stark polarer Anteil zu erwarten. Wie bereits in Abbildung 4.18 für eine Temperatur von 60 °C gezeigt wurde, konnten durch die unterschiedlichen chromatographischen Eigenschaften reiner und oberflächenmodifizierter NBS-Glaskugeln nicht alle

für den VAN OSS-Ansatz relevanten Sondenmoleküle durch die IGC untersucht werden. Abschließend wurden in diesem Kapitel die unterschiedlichen Wechselwirkungen der polaren Sondenmoleküle mit dem Säulenmaterial aufgezeigt. Weiterhin konnte eine robuste Methode zur Anwendungen des VAN OSS-Ansatzes mittels nichtlinearem Parameterschätzverfahren anhand der verschiedenen Silica-Materialien eingesetzt werden. Der Einfluss der Oberflächenmodifizierung mit MPTMS ließ sich, in Übereinstimmung mit der Voruntersuchung mittels Kontaktwinkelmessung nach OWRK, als eine Verringerung des polaren Anteils der Oberflächenenergie charakterisieren. Die gleichzeitige Verwendung mehrerer Sondenmoleküle zur Berechnung der VAN OSS-Parameter ist einer monopolen Bestimmung aus nur zwei Sondenmolekülen in jedem Fall vorzuziehen. Es wurde damit eine Vorgehensweise für die Bestimmung von Oberflächenenergien und deren Aufteilung in disperse und polare Anteile gezeigt, wie es beispielsweise bei Kontaktwinkelmessung üblich und für eine Interpretation des Gesamtwertes der Oberflächenenergie auch relevant ist. Alle verwendeten Silica wurden untersucht, ohne eine Limitierung auf eine bestimmte Probenmorphologie feststellen zu können.

### 4.3.5 Aciditätsbestimmungen

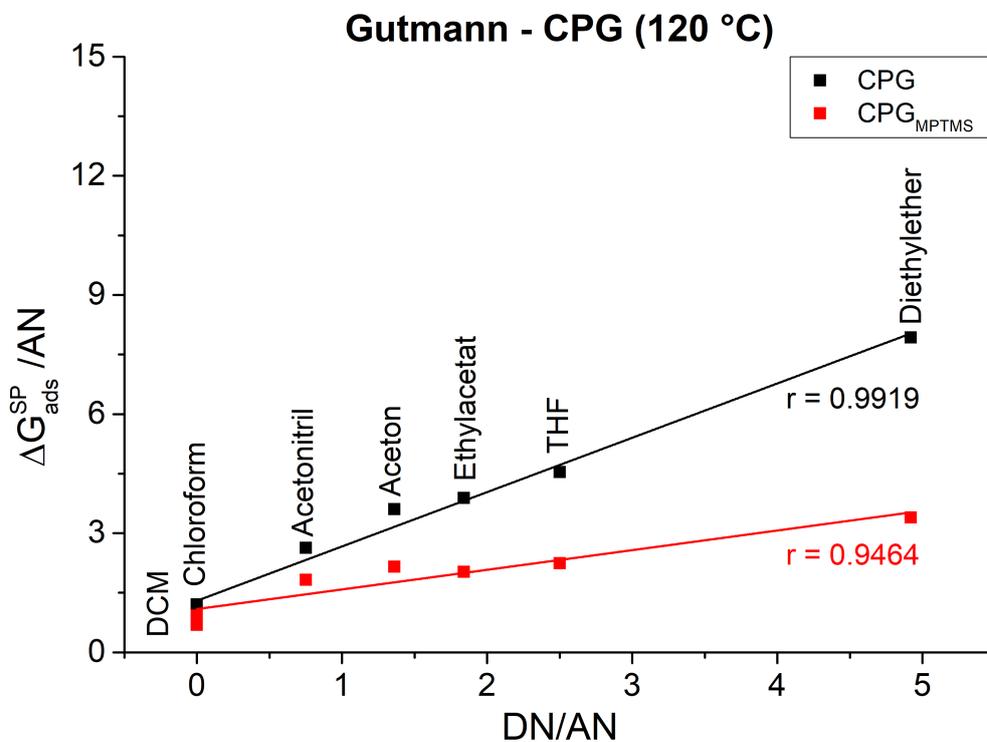
Die Untersuchung der LEWIS-Acidität mittels IGC wird üblicherweise über den Ansatz nach GUTMANN durchgeführt. Dafür werden die  $\Delta G_{ads}^{SP}$ -Werte aus Kapitel 4.3.4 oder die  $\Delta H_{ads}^{SP}$ -Werte aus Kapitel 4.3.2 mit den in Tabelle 3.2 gezeigten Werten für die Elektronen-Akzeptor- (AN) und Elektronen-Donornummern (DN) in ein lineares Verhältnis gesetzt. Durch eine lineare Regression können die Werte für die LEWIS-Acidität und LEWIS-Basizität des untersuchten Materials als Säure- und Base-Parameter ermittelt werden. In diesem Kapitel soll weiterhin der Vergleich mit den Ergebnissen aus dem VAN OSS-Ansatz erfolgen, indem die ermittelten LEWIS-Säure-Parameter ( $\gamma_S^+$ ) und LEWIS-Base-Parameter ( $\gamma_S^-$ ) aus Kapitel 4.3.4 gegenübergestellt werden.

Für eine Auswertung der  $\Delta G_{ads}^{SP}$ -Werte und die Bestimmung der Acidität nach GUTMANN ist es nötig, die GUTMANN-Gleichung in eine linearisierte Form umzuwandeln. (Gleichung 4.8)

$$\frac{\Delta G_{ads}^{SP}}{AN} = K_A \cdot \frac{DN}{AN} + K_D \quad (4.8)$$

Aus der grafischen Darstellung von  $\Delta G_{ads}^{SP}/AN$  gegen  $DN/AN$  kann als Anstieg der linearen Regression die Säurekonstante  $K_A$  und aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate die

Basenkonstante  $K_D$  abgelesen werden. Bei dem Ergebnis handelt es sich um dimensionslose Faktoren, die ein LEWIS-Säure-Base-Verhältnis angeben. Die absoluten Werte dieser Parameter können nicht mit literaturbekannten Stoffgrößen des Materials, wie zum Beispiel pKs-Werten, ins Verhältnis gesetzt werden, sondern sind nur zum Vergleich innerhalb eines IGC-Experimentes zu betrachten. Abbildung 4.31 zeigt die GUTMANN-Darstellung am Beispiel poröser Gläser bei 120 °C mit und ohne einer Oberflächenmodifizierung durch (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan. Die Untersuchungen wurden mit den Werten für die Akzeptor- und Donornummern ( $AN$ ,  $DN$ ) nach GUTMANN<sup>[52]</sup> durchgeführt. Eine Berechnung mit den korrigierten  $AN^*$ -Werten nach RIDLLE und FOWKES<sup>[130]</sup> zeigte zu starke Abweichung von der Linearität des Modells und wurde wegen des hohen Fehlers nicht in die Betrachtung einbezogen. Es zeigt sich dabei der lineare Trend der Sondenmoleküle entsprechend der  $DN/AN$ -Verhältnisse. Dichlormethan und Chloroform sind wie im Modell von VAN OSS als monopolar LEWIS-acide Sondenmoleküle mit  $DN/AN = 0$  eingeordnet. Diethylether wird als am stärksten LEWIS-basisch angenommen. Die Ergebnisse aus der linearisierten GUTMANN-Darstellung sind inklusive Standardabweichung für  $K_A$  und  $K_D$  in Tabelle 4.17 angegeben.



**Abbildung 4.31:** GUTMANN-Darstellung am Beispiel poröser Gläser bei 120 °C.

**Tabelle 4.17:** Ergebnisse der linearisierten GUTMANN-Darstellung am Beispiel poröser Gläser bei 120 °C.

<b>Silica</b>	$K_A$	$K_D$	$K_A/K_D$
<i>CPG</i>	1.37±0.08	1.30 ±0.18	1.01
<i>CPG<sub>MPTMS</sub></i>	0.49±0.08	1.09 ±0.17	0.44

Anhand der Ergebnisse aus der Linearisierung nach GUTMANN zeigt sich, dass die LEWIS-Acidität von porösem Glas ( $K_A/K_D = 1$ ) durch die Oberflächenmodifizierung mit MPTMS stark abnimmt ( $K_A/K_D = 0,44$ ). Wie bereits in Kapitel 4.3.4 gezeigt werden konnte, tragen vor allem hohe Retentionszeiten bei starken Wechselwirkungen und die damit verbundene Peak-Verbreiterung zu starken Abweichungen innerhalb der Messwerte auf. Um dem entgegenzuwirken bietet sich auch im Fall der GUTMANN-Untersuchung die Anwendung der gewichteten, nichtlinearen Parameterschätzung (NLPS) an. (Tabelle 4.18)

**Tabelle 4.18:** Ergebnisse der Säure-Base-Parameter aus dem NLPS-Verfahren am Beispiel poröser Gläser bei 120 °C.

<b>Silica</b>	$K_A$	$K_D$	$K_A/K_D$
<i>CPG</i>	1.55	1.01	1.53
<i>CPG<sub>MPTMS</sub></i>	0.62	0.83	0.75

Die Acidität, ermittelt durch die nichtlineare Parameterschätzung, zeigt für poröse Silica eine deutliche LEWIS-acidere Oberfläche an ( $K_A/K_D = 1,53$ ), als das Ergebnis der Linearisierung ( $K_A/K_D = 1$ ). Durch die Oberflächenmodifizierung mit MPTMS wird ein ebenso großer Verlust der Acidität ( $\approx 50\%$ ) festgestellt. Nach Einordnung des Materials entsprechend LARA et al.<sup>[131]</sup> ist poröses Glas nach linearisiertem GUTMANN als LEWIS-amphoter ( $K_A/K_D \approx 1$ ) einzustufen, während es bei einer nichtlinearen Lösung als LEWIS-acid ( $K_A/K_D > 1$ ) zu interpretieren ist. Ursachen dafür sind vor allem stark wechselwirkende Sondenmoleküle, wie Aceton und Acetonitril, deren freie Adsorptionenthalpie aufgrund eines starken Tailings als zu hoch eingeschätzt wird. Im Fall der Linearisierung verursachen kleine  $AN/DN$ -Werte dieser Sonden entsprechend Abbildung 4.31 einen verringerten Anstieg und erhöhten Ordinatenabschnitt der Geraden. Die gewichtete nichtlineare Parameterschätzung stellt somit auch in diesem Fall eine Möglichkeit dar, um Abweichungen der Messwerte zu kompensieren.

Durch die Oberflächenmodifikation nimmt der  $K_A$ -Wert stärker ab als  $K_B$ , und das Glas wird insgesamt LEWIS-basisch. Ursache dafür ist der Verlust der LEWIS-aciden Silanol-

gruppen mit dem Einbringen der Mercaptopropyl-Gruppen. In der Theorie sind organische Thiole, wie der Mercaptopropylrest, LEWIS-Basen, da der benachbarte Kohlenstoff die Elektronendichte am Schwefelatom erhöht und damit auch die Elektronendonorfähigkeit. Weiterhin bilden Thiole schon durch schwache Oxidationsmittel Disulfide aus.<sup>[236]</sup> Disulfidbindungen sind mit etwa  $270 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  nach C-C und H-H die drittstärksten homonuklearen Einfachbindungen.<sup>[36]</sup> Es wäre damit denkbar, dass schon während der Synthese bei erhöhter Temperatur eine Disulfidbrückenbindung stattgefunden hat, was die Acidität der Thiole weiter herabsetzt.

Die Methode nach GUTMANN ermöglicht eine Interpretation unterschiedlich starker Veränderungen von  $K_A$  und  $K_D$  durch die Oberflächenmodifikation. Eine genaue Quantifizierung der LEWIS-aciden und LEWIS-basischen Gruppen bleibt jedoch schwierig, da durch die Oberflächenmodifizierung nicht nur die Zahl der Silanolgruppen reduziert wurde, sondern mit dem Thiol eine funktionelle Gruppe eingeführt wird, deren genaues Säure-Base-Verhalten unbekannt ist. Die geringen  $K_D$ -Werte aus der GUTMANN-Untersuchung stimmen mit der geringen Sensitivität monopolar LEWIS-acider Sondenmoleküle, wie Dichlormethan und Chloroform, im IGC-Experiment überein.

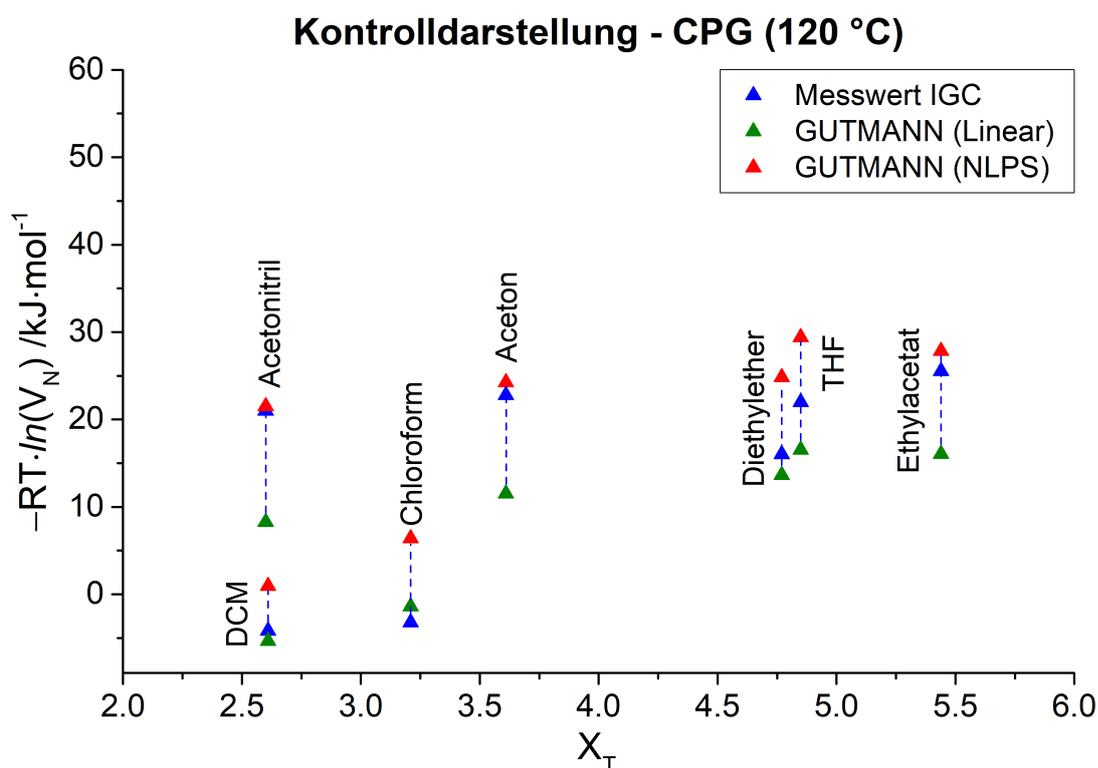
Zur Kontrolle der ermittelten  $K_A$ - und  $K_D$ -Werte aus dem NLPS-Verfahren wurden die daraus berechneten  $\Delta G_{ads}$  mit den experimentellen Daten aus der IGC im *Galismo*-Plot dargestellt und mit der linearisierten Lösung verglichen. In Abbildung 4.32 wird dies am Beispiel des reinen porösen Glases dargestellt. Zur Bewertung der auftretenden Abweichungen der errechneten Werte von den experimentellen Daten wurde entsprechend Gleichung 4.9 die Standardabweichung  $\sigma$  beider Ansätze berechnet. (Tabelle 4.19) Dabei werden die aus den Retentionszeiten ermittelten freien Adsorptionenthalpien als Erwartungswerte  $\mu$  für die Sondenmoleküle angenommen. Bei  $A_i$  handelt es sich um die berechneten  $\Delta G_{ads}$ -Werte aus dem jeweiligen Ansatz.  $N$  ist die Anzahl der untersuchten Eluenten.

$$\sigma(\Delta G_{ads}) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^k |A_i - \mu|^2} \quad (4.9)$$

Anhand dieser Kontrolle ist zu erkennen, dass der NLPS-Ansatz mit  $\sigma = 6,09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  exaktere Werte für  $K_A$  und  $K_D$  ergibt, als es bei der Linearisierung ( $\sigma = 7,73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) der Fall ist. Aus diesem Grund wird der NLPS-Ansatz im Folgenden dem linearen Ansatz bevorzugt angewendet.

**Tabelle 4.19:** Vergleich der Standardabweichungen berechneter  $\Delta G_{ads}$ -Werte aus dem linearisierten GUTMANN-Ansatz sowie der Lösung durch NLPS in Bezug auf den experimentellen Wert.

Lösungsansatz	$\sigma(\Delta G_{ads})$
Linearisiert	$7.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
NLPS	$6.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



**Abbildung 4.32:** Darstellung der berechneten  $\Delta G_{ads}$ -Werte aus  $K_A$  und  $K_D$  des linearisierten sowie NLPS GUTMANN-Ansatzes im Vergleich zu den experimentellen Werten.

Als Alternative zu den Donor- und Akzeptornummern nach GUTMANN können die in Kapitel 4.3.4 ermittelten LEWIS-Parameter für die Charakterisierung der Oberflächenacidität genutzt werden. Da es sich bei  $\gamma_S^+$  und  $\gamma_S^-$  um Werte der LEWIS-Acidität bzw. -Basizität handelt, können diese ebenso wie  $K_A$  und  $K_B$  in ein Verhältnis gesetzt werden.

Die Ergebnisse der Aciditätsbestimmung aller untersuchten Silica-Materialien ist in Tabelle 4.20 zusammengetragen. Dabei wurden sowohl der GUTMANN-, als auch der VAN OSS-Ansatz berücksichtigt. Sowohl durch den VAN OSS- als auch mit dem GUTMANN-Ansatz ist eine deutliche Abnahme der Acidität nach der Oberflächenmodifikation durch ein Sinken des  $\gamma_S^+/\gamma_S^-$ - bzw.  $K_A/K_D$ -Verhältnisses nachweisbar. Dabei fällt jedoch auf,

**Tabelle 4.20:** Ergebnisse der Bestimmung der Acidität verschiedener Silica mittels VAN OSS- und GUTMANN-Parameter.

Silica	T /°C	$\gamma_S^+$ /mJ·m <sup>-2</sup>	$\gamma_S^-$ /mJ·m <sup>-2</sup>	$\gamma_S^+/\gamma_S^-$	$K_A$	$K_D$	$K_A/K_D$
<i>CPG</i>	120	195.4	134.6	1.45	1.55	1.01	1.86
<i>CPG<sub>MPTMS</sub></i>	120	57.8	143.7	0.40	0.84	0.66	1.27
<i>OX50</i>	70	78	146	0.53	0.95	0.44	2.18
<i>OX50<sub>MPTMS</sub></i>	70	47	112	0.42	0.68	0.40	1.70
<i>OX50</i>	80	81	111	0.73	0.93	0.39	2.40
<i>OX50<sub>MPTMS</sub></i>	80	42	97	0.43	0.61	0.37	1.65
<i>OX50</i>	90	79	113	0.70	0.92	0.35	2.61
<i>OX50<sub>MPTMS</sub></i>	90	40	80	0.50	0.58	0.34	1.69

dass durch das Modell nach VAN OSS bei dem eigentlich LEWIS-aciden Glas die Basizität überwiegt. Ähnliche Phänomene sind in der Literatur zu finden. KRAUS et al.<sup>[32]</sup> stellten beispielsweise bei der Untersuchung an Polymeren fest, dass literaturbekannte  $\gamma_L^+$ - und  $\gamma_L^-$ -Werte der Sondenmoleküle für eine Aciditätsbestimmung der Oberfläche unzureichend genau bestimmt sind. Dabei zeigten sich vor allem die Elektronenakzeptor-Parameter als unterrepräsentiert, was zu übermäßig basischen Polymer-Oberflächen führte.<sup>[237]</sup> DELLA VOLPE<sup>[238]</sup> gibt in seinen Arbeiten Richtlinien für eine erfolgreiche Oberflächencharakterisierung mit dem VAN OSS-Modell an. Er empfiehlt ebenfalls die nichtlineare, simultane Verwendung verschiedener Sondenmoleküle, welche sich entsprechend des chemischen Grundverständnisses für die untersuchte Problemstellung eignen sollten. Der zu kleine Elektronenakzeptor-Parameter scheint vor allem bei einer geringen Anzahl verwendeter VAN OSS-Sondenmoleküle wie im Fall des Aerosils<sup>®</sup> aufzutreten. Benzen, Toluol und Methanol als monopolar LEWIS-acide Sondenmoleküle sind scheinbar unzureichend für eine Charakterisierung der Acidität. Die in Kapitel 4.3.4 als sensitiv gekennzeichneten polaren sauerstoffhaltigen Sondenmoleküle Ethylacetat, Butanon oder Tetrahydrofuran konnten unter diesen Messbedingungen nicht untersucht werden. Schwach wechselwirkende LEWIS-acide Sondenmoleküle, wie zum Beispiel Toluol und Benzen, sind ungenügend, um die korrekte Basizität der Oberfläche zu bestimmen. Typischerweise wird die Oberfläche durch die IGC-Messung als zu basisch angenommen, was man in der Fachliteratur als “basische Katastrophe“ des VAN OSS-Ansatzes bezeichnet.<sup>[238]</sup> Nur durch die Verwendung von acht Sondenmolekülen hoher Variabilität, wie zum Beispiel im Fall des porösen Glases, konnte dieser Effekt statistisch überwunden werden. Unter diesen Umständen gilt es zu unterscheiden, für welchen Ansatz ausreichend geeignete Sondenmoleküle zur Verfügung stehen. Im Fall der Silica-Materialien zeigt sich, aufgrund höhere Retentionszeiten

der VAN OSS-relevanten Sondenmoleküle, eine Charakterisierung der Acidität nach GUTMANN als leichter applizierbare und universellere Methode.

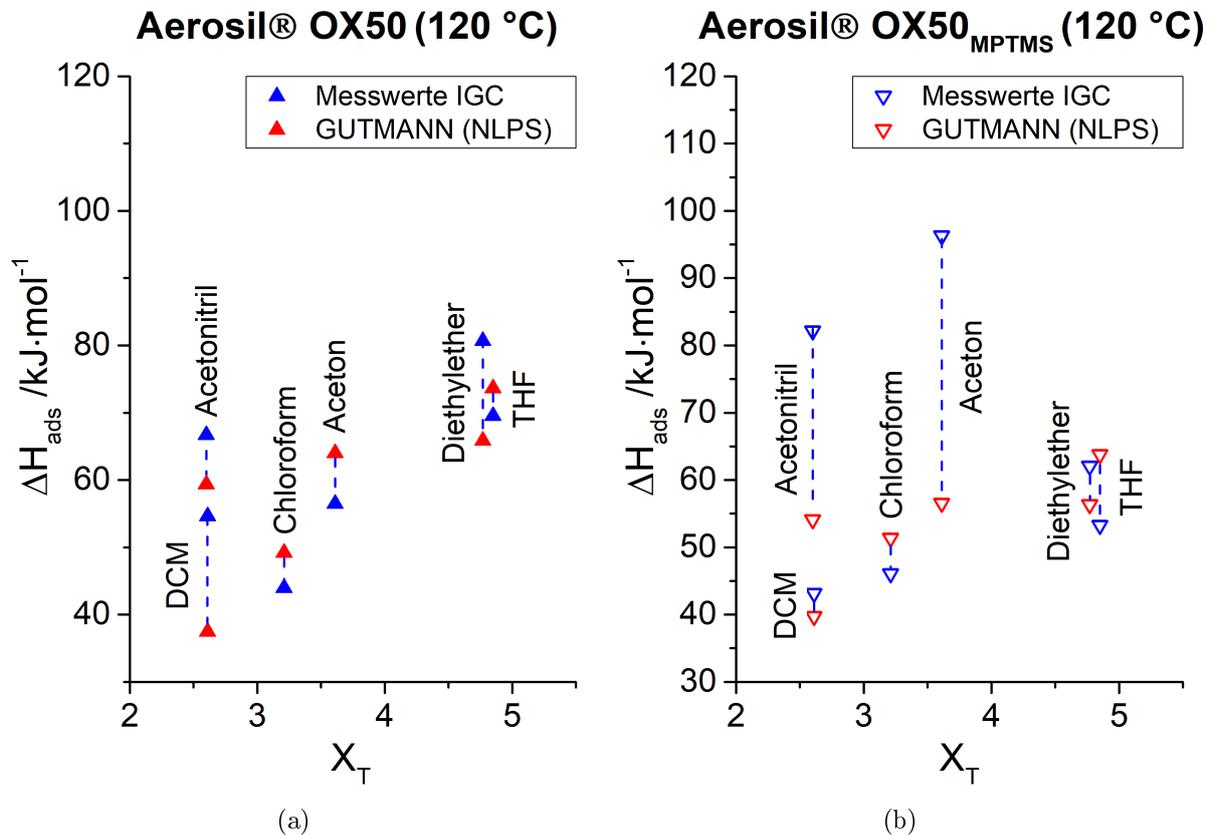
Bei der bisher dargestellten Bestimmung der Acidität nach GUTMANN handelt es sich um die vereinfachte, temperaturabhängige Form. Wie in Tabelle 4.20 zu sehen ist, steigt der Wert für die LEWIS-Acidität in einem Temperaturbereich von 70 bis 90 °C signifikant an. Um diesen Temperatureinfluss zu eliminieren, wurde durch die ermittelten Adsorptionseenthalpien aus mehreren IGC-Experimenten ein gemeinsamer Wert für  $K_A$  und  $K_D$  bestimmt. Durch eine Verwendung der  $\Delta H_{ads}^{sp}$  (entsprechend Kapitel 4.3.2) anstatt des  $\Delta G_{ads}^{sp}$  lässt sich durch die Messung bei verschiedenen Temperaturen ein temperaturunabhängiger Wert für  $K_A$  und  $K_B$  bestimmen. (Tabelle 4.21)

**Tabelle 4.21:** Ergebnisse der temperaturunabhängigen Säure-Base-Parameter aus dem NLPS-Verfahren am Beispiel von Aerosil<sup>®</sup> OX50.

Silica	$K_A$	$K_D$	$K_A/K_D$
OX50	1.70	1.39	1.22
OX50 <sub>MPTMS</sub>	1.17	1.43	0.82

Im Ergebnis aus dem GUTMANN-Ansatz unter Verwendung temperaturunabhängiger Adsorptionseenthalpie  $\Delta H_{ads}^{sp}$  zeigt sich Aerosil<sup>®</sup> ebenfalls als ein LEWIS-acides Material, dessen acider Anteil durch die Oberflächenmodifizierung sinkt. Die LEWIS-Basizität steigt jedoch über den Ausgangswert an. Zur Einordnung dieser Ergebnisse wurden erneut Werte für die aus den GUTMANN-Parametern berechnete Adsorptionseenthalpie bestimmt, um diese mit den aus der IGC ermittelten Ausgangswerten zu vergleichen. (Abbildung 4.33) Bei der Überprüfung der GUTMANN-Ergebnisse zeigen sich starke Abweichungen der rekursiv berechneten  $\Delta H_{ads}$ -Werte. Besonders bei dem oberflächenmodifizierten Aerosil<sup>®</sup> sind Adsorptionseenthalpien einiger Sondenmoleküle, wie zum Beispiel Acetonitril und Aceton, durch den GUTMANN-Ansatz stark fehlerbehaftet. Es ist fraglich, wie zuverlässig die auf diese Weise ermittelten Werte sind, wenn die gemessenen Adsorptionseenthalpien nicht den Gesetzmäßigkeiten des GUTMANN-Ansatzes folgen. Schlussendlich lässt sich der erhebliche Mehraufwand zur Aciditätsbestimmung durch die vorangegangene Berechnung der  $\Delta H_{ads}^{SP}$ -Werte (Kapitel 4.3.2) anhand des erhaltenen Ergebnis nicht rechtfertigen. Es besteht die Gefahr mit der zweifach durchgeführten Linearisierung zu viele Informationen durch eine Fehlerfortpflanzung zu verlieren und dies innerhalb der Daten nicht rechtzeitig zu erkennen. Zudem können auch die Ergebnisse verschiedener Temperaturen untereinander nicht verglichen werden, wodurch eine Möglichkeit der Selbstkontrolle wegfällt. Die

vereinfachte Aciditätsuntersuchung nach GUTMANN unter Verwendung von  $\Delta G_{ads}$  ist demnach als universelle und robuste Methode den Übrigen vorzuziehen.



**Abbildung 4.33:** Darstellung der berechneten, temperaturunabhängigen  $\Delta H_{ads}$ -Werte aus  $\gamma_S^+$  und  $\gamma_S^-$  des NLPS-VAN OSS-Ansatzes im Vergleich zu den experimentellen Werten. (a: OX50; b: OX50 MPTMS-modifiziert)

Untersuchungen der Oberflächenacidität mit Hilfe verschiedener Modelle zeigen eine einheitliche Veränderung der Oberflächeneigenschaften durch die Oberflächenmodifikation mit MPTMS. Mittels gewichteten nichtlinearem Parameteransatz konnte die Lösung der GUTMANN-Gleichung für die IGC-Untersuchungen zuverlässiger bestimmt werden. Unterschiede der Modelle waren in dem Verhältnis der jeweiligen Säure-Base-Parameter zu finden. Während der VAN OSS-Ansatz (außer bei einer sehr umfangreichen Messung mit über 8 Sondenmolekülen) mit einem unterrepräsentierten Elektronenakzeptor-Parameter sich insgesamt als zu LEWIS-basisch darstellt, konnte im temperaturabhängigen GUTMANN-Ansatz eine praktikable Methode gefunden werden. Die temperaturunabhängige Bestimmung der Säure- und Base-Parameter  $K_A$  und  $K_B$  aus den Adsorptionsenthalpien ist nicht zu empfehlen. Es zeigten sich hohe Abweichungen der Messdaten zum angewende-

ten Modell, was die Ergebnisse dieses Spezialfalls des GUTMANN-Ansatzes unzuverlässig macht.

### 4.3.6 Bestimmung von LEWIS-Parametern mittels IGC

Die Verfügbarkeit geeigneter Sondenmoleküle für die Modelle polarer Wechselwirkung ist essentiell für die korrekte Darstellung der jeweiligen Säure-Base-Parameter. Da die VAN OSS-Parameter aus der Kontaktwinkelmessung und die GUTMANN-Parameter aus einer kalorimetrischen bzw.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen ermittelt werden, stehen nicht für beide Ansätze die gleichen Sondenmoleküle zur Verfügung. Wie bereits in Kapitel 4.3.5 festgestellt, ist jedoch eine höhere Zahl einbezogener Sondenmoleküle von Vorteil, vor allem wenn sie sich nach chemischer Grundüberlegung dazu eignen, beobachtete Wechselwirkungen zu beschreiben. Zum Beispiel sind Aceton, Acetonitril und Ether sehr aussagekräftig für die Charakterisierung polaren Adsorptionsverhaltens an silicatischen Materialien. Für diese drei Sondenmoleküle existieren jedoch keine Literaturdaten der VAN OSS-Parameter ( $\gamma_L$ ). Aus diesem Grund sollen über den nichtlinearen Parameteransatz (NLPS) aus den zuvor bestimmten  $\gamma_S^+$ - und  $\gamma_S^-$ -Parametern der Feststoffoberfläche bislang unbekannte  $\gamma_L^+$ - und  $\gamma_L^-$ -Parameter für weitere Sondenmoleküle bestimmt werden. Die Messung des porösen Glases bei 120 °C in der verkürzten Säule bietet sich für eine Bestimmung an, da es die Detektion aller Sondenmoleküle im IGC-Experiment ermöglichte. Somit kann ein zuverlässiger Wert für die Stoffparameter ermittelt werden. Anschließend erfolgt eine Anwendung dieser im VAN OSS-Ansatz für das Aerosil<sup>®</sup> OX50, welches aus Mangel geeigneter Sondenmoleküle eine Unterrepräsentation des LEWIS-aciden Charakters zeigte.

Entsprechend der VAN OSS-Gleichung wurden die Werte von  $\gamma_S^+ = 195,4 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  und  $\gamma_S^- = 134,6 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  für das reine poröse Glas bei 120 °C sowie  $\gamma_S^+ = 57,8 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  und  $\gamma_S^- = 143,7 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  für das MPTMS-modifizierte poröse Glas aus Kapitel 4.3.5 zur Ermittlung der  $\gamma_L$ -Parameter verwendet. Da für Aceton, Acetonitril und Diethylether keine zuverlässigen Bedeckungsflächen ( $a$ ) auf Silica literaturbekannt sind, wurden diese nach EMMET et al.<sup>[214]</sup> entsprechend Gleichung 4.10 aus der molaren Masse  $M$ , der Avogadrozahl  $N_A$  und der Dichte  $\rho$  angenähert.

$$a = 1.091 \left( \frac{M}{N_A \cdot \rho} \right)^{2/3} \quad (4.10)$$

Dabei ist jedoch zu beachten, dass dies unter der Annahme hexagonal dichtest gepackter sphärischer Moleküle erfolgt und vom realen Wert abweichen kann. Die Ergebnisse dieser

Berechnung für die LEWIS-Parameter der Sondenmoleküle Aceton, Acetonitril und Ether sind in Tabelle 4.22 aufgeführt.

**Tabelle 4.22:** Ergebnisse der Berechnung der LEWIS-Parameter und molekularen Bedeckungsfläche für die ausgewählten Sondenmoleküle.

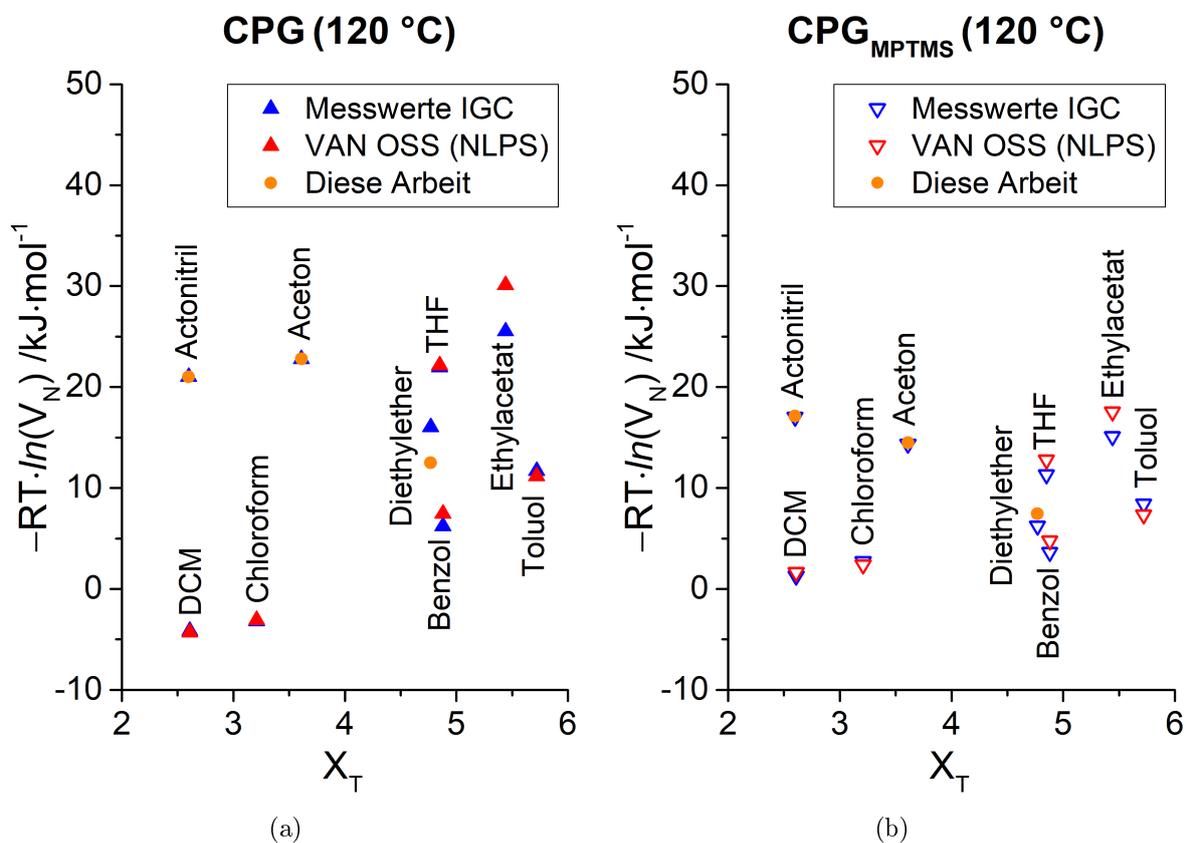
Sondenmolekül	$\mathbf{a}$ / $\text{\AA}^2$	$\gamma_L^+$ / $mJ \cdot m^{-2}$	$\gamma_L^-$ / $mJ \cdot m^{-2}$
Aceton	26.8	1.45	42.51
Acetonitril	21.5	19.81	36.93
Diethylether	33.9	0	12.21

Wie sich bereits in den vorangegangenen Untersuchungen zeigte, weisen Aceton, Acetonitril und Ether stark LEWIS-basische Wechselwirkungscharakter auf. Acetonitril zeigt zudem eine signifikante Bipolarität, was das Auftreten starker Wechselwirkungen während des Experimentes erklären könnte, wie sie in Kapitel 4.3.4 zu beobachten waren. Entsprechend der Berechnungen handelt es sich bei Aceton und Acetonitril um bipolare Sondenmoleküle, was mit den Akzeptor- und Donornummern des GUTMANN-Ansatzes übereinstimmt. Ergebnisse dieser Berechnung zeigen jedoch eine LEWIS-basischere Einordnung dieser Sondenmoleküle durch den VAN OSS-Ansatz (vgl. Tabelle 3.2). Aus diesen Berechnungen geht ebenfalls abweichend vom GUTMANN-Modell hervor, dass es sich bei Diethylether um ein monopolar LEWIS-basisches Sondenmolekül handelt. Dieses Ergebnis stimmt mit der Annahme nach GOOD und VAN OSS<sup>[30]</sup> überein, dass die polaren Wechselwirkungen aufgrund der freien Elektronenpaare am Sauerstoff des Ethers ausschließlich auf ein monopolar LEWIS-basisches Verhalten zurückzuführen sind. Um zu überprüfen, ob sich die Sondenmoleküle mit Hilfe der ermittelten LEWIS-Parameter innerhalb der Messung entsprechend des VAN OSS-Ansatzes verhalten, wird eine Kontrollberechnung der freien Adsorptionsenthalpie im Vergleich zu den experimentellen Messwerten in Abbildung 4.34 dargestellt.

Es sind sehr gute Übereinstimmungen der berechneten  $\Delta G_{ads}$  für Aceton, Acetonitril und Diethylether aus den in diesem Kapitel bestimmten  $\gamma_L$ -Werten mit den experimentellen Messwerten zu finden. Leichte Abweichungen treten nur bei Diethylether im Fall des porösen Glases auf. Dafür geben die NLPS-Ergebnisse für Aceton und Acetonitril nahezu perfekt die Messergebnisse wieder. Damit zeigt sich die Eignung der ermittelten  $\gamma_L$ -Werte für die Sondenmoleküle in Hinblick auf die Oberflächenmodifizierung gemäß des Modells nach VAN OSS zur Oberflächencharakterisierung.

Um zu überprüfen, ob die ermittelten Parameter systemübergreifend Gültigkeit behalten, wurden sie mittels VAN OSS-Ansatz auf das Silicasystem Aerosil<sup>®</sup> angewendet. Die neu-

en Werte für die Oberflächeneigenschaften des Aerosils<sup>®</sup> unter Einbeziehung der neuen LEWIS-Parameter werden in Tabelle 4.23 angegeben.



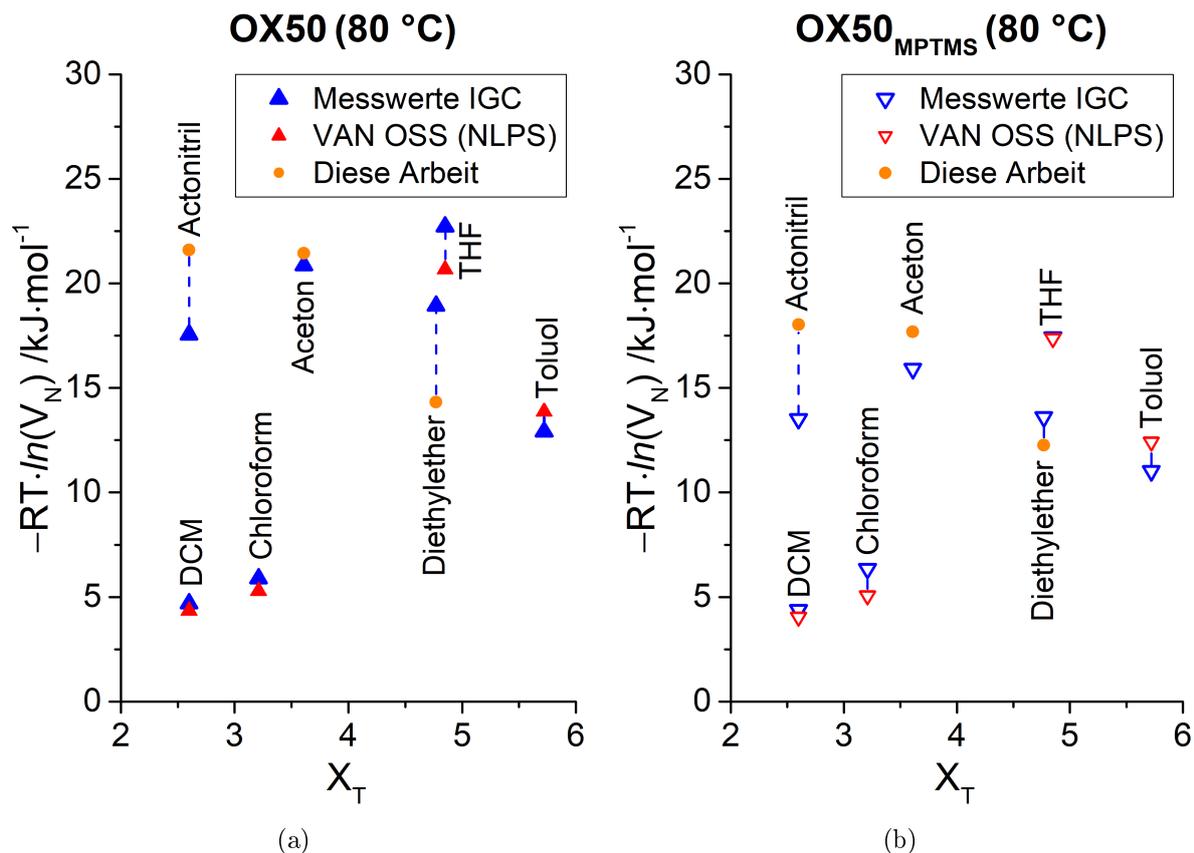
**Abbildung 4.34:** Darstellung der berechneten  $\Delta G_{ads}$ -Werte aus  $\gamma_S^+$  und  $\gamma_S^-$  des NLPS-VAN OSS-Ansatzes inklusive der in dieser Arbeit bestimmten LEWIS-Parametern für Aceton, Acetonitril und Diethylether im Vergleich zu den experimentellen Werten. (a: CPG; b: CPG MPTMS-modifiziert)

**Tabelle 4.23:** Ergebnisse der Oberflächenenergie und LEWIS-Acidität von Aerosil<sup>®</sup> OX50 mittels der berechneten VAN OSS-Parameter.

Silica	T /°C	$\gamma_S^+$ /mJ·m <sup>-2</sup>	$\gamma_S^-$ /mJ·m <sup>-2</sup>	$\gamma_S^+/\gamma_S^-$	$\gamma_S^D$ /mJ·m <sup>-2</sup>	$\gamma_S^{SP}$ /mJ·m <sup>-2</sup>	$\gamma_S$ /mJ·m <sup>-2</sup>
OX50	70	84	130	0.65	45.9	209.0	254.9
OX50 <sub>MPTMS</sub>	70	53	98	0.54	42.4	144.1	186.5
OX50	80	84	99	0.84	37.6	182.4	220.0
OX50 <sub>MPTMS</sub>	80	53	79	0.67	37.8	129.4	167.2
OX50	90	82	91	0.90	36.7	172.8	209.5
OX50 <sub>MPTMS</sub>	90	41	80	0.51	34.4	111.5	148.9

Entsprechend der Ergebnisse ist eine Abnahme der LEWIS-Base-Parameter bei gleichzeitiger schwacher Zunahme der LEWIS-Säure-Parameter im Vergleich zu Tabelle 4.20 zu erkennen. Das reine Aerosil<sup>®</sup> wird damit nicht mehr als basisch dargestellt, sondern ist als amphoter zu charakterisieren. Die Gesamtoberflächenenergie sinkt dadurch geringfügig zu den Werten in Tabelle 4.16. Der Einfluss durch die Oberflächenmodifikation auf die ermittelten Werte der Oberflächenenergie bleibt relativ gesehen jedoch gleich und hebt einen LEWIS-basischen Charakter MPTMS modifizierter Silica hervor.

Eine Abschätzung der Zuverlässigkeit dieser Werte kann erneut durch die rekursive Darstellung der  $\Delta G_{ads}$ -Werte im *Galismo*-Plot mit den neuen Ergebnissen erfolgen. (Abbildung 4.35) Im Fall des Aerosils<sup>®</sup> werden Abweichungen der  $\Delta G_{ads}$ -Werte aus den in diesem Kapitel ermittelten  $\gamma_L$ -Parametern sichtbar. Für Diethylether liegen Ergebnisse innerhalb eines Fehlerbereichs, wie er auch bei Berechnung aus den Literaturdaten für die VAN OSS-Parameter auftritt. Für Aceton sind nur sehr geringe Abweichungen zu beob-



**Abbildung 4.35:** Darstellung der berechneten  $\Delta G_{ads}$ -Werte aus  $\gamma_S^+$  und  $\gamma_S^-$  des NLPS-VAN OSS-Ansatzes inklusive der in dieser Arbeit bestimmten LEWIS-Parametern für Aceton, Acetonitril und Diethylether im Vergleich zu den experimentellen Werten. (a: OX50; b: OX50 MPTMS-modifiziert)

achten. Starke Abweichungen liegen vor allem bei Acetonitril vor. Dabei fällt auf, dass bei Acetonitril durchgehend erhöhte Werten auftreten, während die  $\Delta G_{ads}$  von Diethylether in jedem Fall als zu niedrig dargestellt werden.

Es wurde in diesem Kapitel gezeigt, dass durch die zusätzliche Bestimmung von LEWIS-Parametern durch das NLPS-Verfahren eine Möglichkeit besteht, das Repertoire an Sondenmolekülen für die Untersuchung mittels VAN OSS-Ansatzes zu erhöhen. Eine Übertragung dieser Werte auf andere Systeme ist jedoch aus mehreren Gründen als kritisch zu betrachten. Zunächst besteht keine Sicherheit, dass die angenommenen  $\gamma_S$ -Parameter des Materials (zur Bestimmung der  $\gamma_L$ -Parameter für die Sondenmoleküle) absolut richtig sind. Eine Lösung bestünde in der Einführung allgemeingültiger Standards mit zertifizierten Stoffparametern als Ausgangspunkt für eine solche Bestimmung. Zudem wäre es förderlich, wenn mehrere Standards gleichzeitig zur Bestimmung der  $\gamma_L$ -Parameter herangezogen werden, um statistisch den Fehler zu verringern. Eine weitere Ungenauigkeit ist jedoch die Bedeckungsfläche  $a$  der Sondenmoleküle auf der jeweiligen Oberfläche. Diese kann sich von Material zu Material unterscheiden und könnte auch die Ursache für die Abweichung des Aerosils<sup>®</sup> sein. Abbildung 4.34 zeigte, dass die Abschätzung der Bedeckungsflächen  $a$  innerhalb der Betrachtung des porösen Glases zu guten Ergebnissen führte. Bei der Übertragung der Parameter auf pyrogene Silica war dies nur für Aceton der Fall. Acetonitril und Diethylether wiesen Abweichungen auf. Selbst bei bekannten Bedeckungsflächen gibt es eine Vielzahl an Literaturwerten für  $a$ , die sich für SiO<sub>2</sub>, poröses Glas oder Aerosil<sup>®</sup> unterscheiden.<sup>[211]</sup> Ab einer gleichzeitigen Verwendung von mindestens drei Standards zur Bestimmung von  $\gamma_L$  ließe sich durch die NLPS auch ein Wert für  $a$  rechnerisch anhand der Messdaten ermitteln. Auch bekannte VAN OSS-Parameter stehen in der Kritik nicht ausreichend genau zu sein.<sup>[32]</sup> Unklar ist weiterhin auch eine Abhängigkeit dieser Werte in Bezug auf verschiedene Adsorbentien. Gezeigt wurde jedoch das Potential der Inversen Gaschromatographie eine Bestimmung der LEWIS-Parameter in Ergänzung zur Randwinkelmessung experimentell zu ermöglichen.

## 4.4 Untersuchung der morphologischen Eigenschaften der Oberfläche

Die Untersuchung der morphologischen Eigenschaften bzw. der Textur von Materialien besitzt in der technischen Anwendung eine große Relevanz. Als Beispiele seien Diffusion, Physisorption, Chemisorption oder generell die Durchströmung eines Materials zu

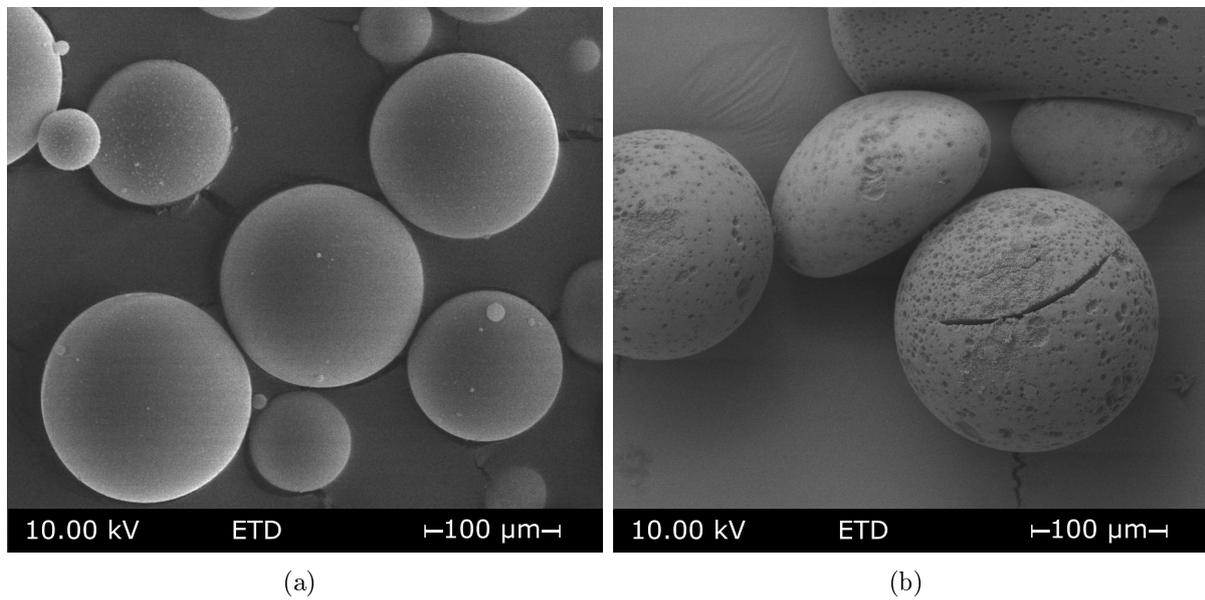
nennen. Diese werden sehr stark durch Eigenschaften wie Porosität oder spezifische Oberfläche beeinflusst. So lassen sich mit einer hohen spez. Oberfläche größere Wechselzahlen (engl. *Turnover Frequency*, TOF) erreichen, da eine starke simultane Adsorption reaktiver Spezies an den aktiven Zentren der Oberfläche möglich ist. Spezielle Kennzahlen, wie zum Beispiel das THIELE-Modul, wurden für poröse Katalysatoren eingeführt, um mit dem Zusammenhang aus texturbedingter Diffusionsgeschwindigkeit die Reaktionskinetik abzuleiten. Die Verwendung von Stoffen wie Molsieben oder Filtermaterialien (z. B. Kieselgur) macht sich ebenfalls die komplexe Struktur der vorliegenden Materialmatrix zu nutze.

#### 4.4.1 Klassische Methoden zur Charakterisierung der Materialtextur

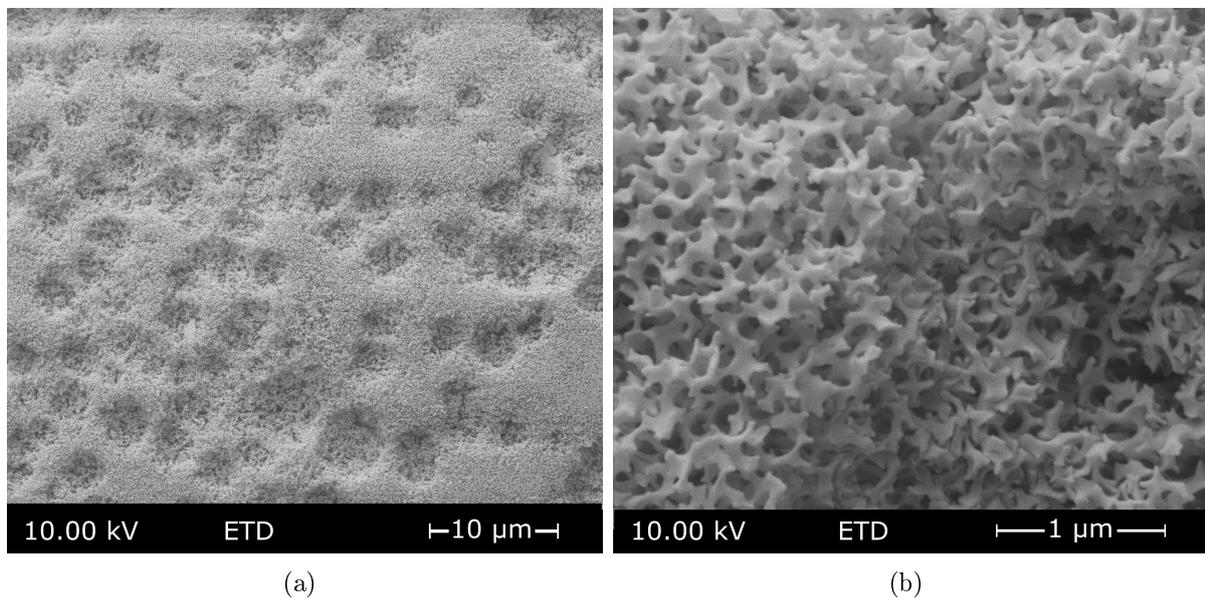
Sowohl das poröse Glas<sup>[182]</sup> als auch Aerosil<sup>®</sup><sup>[188]</sup> wurden in der Literatur bereits umfangreich charakterisiert. Dennoch weichen Texturdaten je nach Herstellungsrouten und Behandlung ein wenig voneinander ab und werden im Folgenden für die verwendeten Silica sowie nach erfolgter Oberflächenmodifikation erneut bestimmt. Bevorzugte Methoden zur Charakterisierung textueller Eigenschaften poröser Silicate sind die Quecksilberporosimetrie und Sorptionsverfahren. Aus diesen lassen sich Daten ermitteln, wie zum Beispiel Porenvolumina, Porengröße oder spezifische BET-Oberfläche. Die IGC bietet weiterhin im ID-Modus eine Möglichkeit, die Oberflächenrauheit eines Materials mit Hilfe verzweigter und cyclischer Alkane zu bestimmen. Zudem können Isothermen (ähnlich den statischen Sorptionsmethoden) auch aus der dynamischen Sorption während des chromatographischen Experimentes der IGC-FC bestimmt werden. Diese lassen sich zur Oberflächencharakterisierung einsetzen, um sowohl textuelle als auch energetische Eigenschaften zu untersuchen.

Abbildungen 4.36 und 4.37 zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der verrundeten Glaskugeln. Dabei werden zunächst die unporösen NBS-Glaskugeln hergestellt. (Abbildung 4.36a) Durch die thermisch induzierte Phasenseparation mit anschließender Entfernung der Außenhaut sowie saurer Extraktion der boratreichen Phase konnte ein schwammartiges Porensystem erzeugt werden. (Abbildung 4.37a und b) Die Partikel behalten dabei größtenteils ihre Kugelform mit einem Durchmesser im Bereich um 100  $\mu\text{m}$ . (Abbildung 4.36b) Durch die alkalischen Extraktionen sind jedoch deutliche Vertiefungen in der Kugeloberfläche zu beobachten. (Abbildung 4.36a) Ein Unterschied in der Textur durch die Oberflächenmodifikation ist mittels Rasterelektronenmikroskopie an MPTMS-

modifizierten porösen Glaskugeln nicht zu erkennen.

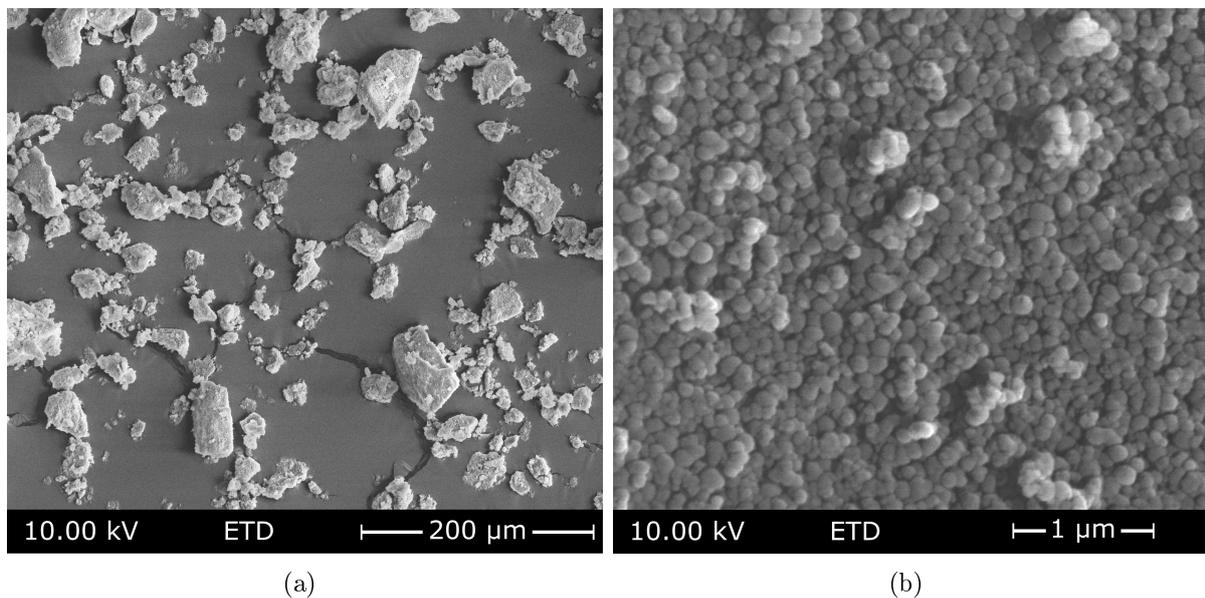


**Abbildung 4.36:** REM-Aufnahmen der untersuchten Glaskugeln vor (a) und nach (b) einer Phasenseparation mit anschließender Extraktion der Boratphase.



**Abbildung 4.37:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen der untersuchten porösen Glaskugeln bei verschiedenen Vergrößerungen.

Dem gegenüber stehen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Aerosil<sup>®</sup> und den nicht-extrahierten NBS Glaskugeln. Im Fall von Aerosil<sup>®</sup> OX50 besteht die Textur entsprechend Abbildung 4.38 aus Agglomeraten kleiner Silicapartikel. Auch im Fall des Aerosils<sup>®</sup> lässt sich mittels rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen kein Unterschied durch die Oberflächenmodifizierung feststellen. Die nicht-extrahierten NBS-Glaskugeln (Abbildung 4.37a) hingegen entsprechen den Partikeln des porösen Glases. Durch den Verrundungsprozess hat sich jedoch eine glatte Oberfläche um die Glaskugeln gebildet. Porosität oder eine andere Form der Textur kann damit ausgeschlossen werden.



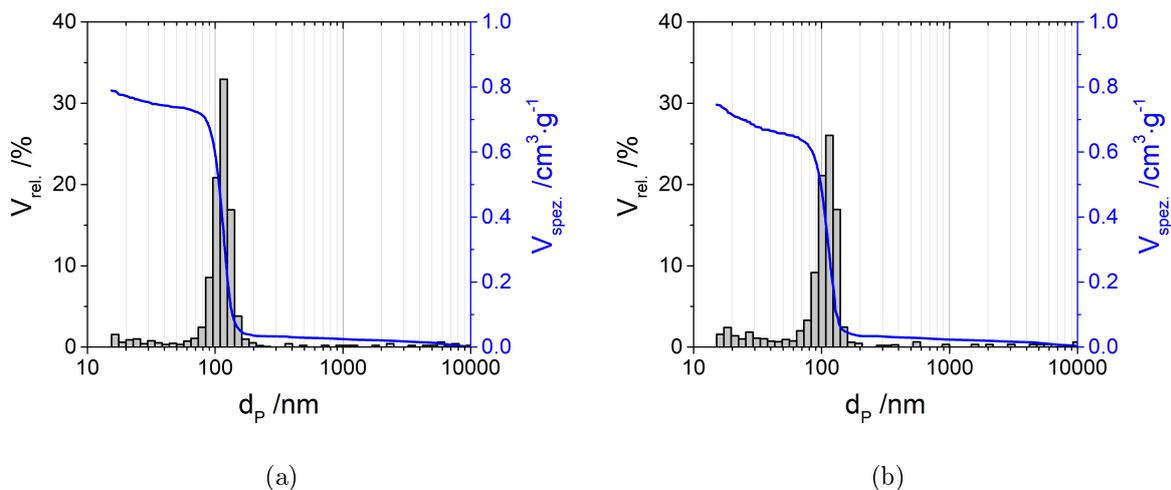
**Abbildung 4.38:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen des untersuchten Aerosil<sup>®</sup> OX50 bei verschiedenen Vergrößerungen.

Zur quantitativen Bestimmung der Textureigenschaften ist die Rasterelektronenmikroskopie ungeeignet, da nur die äußere Oberfläche eines Ausschnitts des Gesamtmaterials betrachtet wird. Zur Bestimmung der Porosität makroporöser Silicate eignet sich besonders die Quecksilberporosimetrie. Mit Hilfe dieser Methode lässt sich die Porenverteilung in Form eines Histogrammes darstellen und sich das relative sowie das kumulative Porenvolumen über den gesamten Druckbereich anzeigen. Die Übersicht der Texturdaten ist in Tabelle 4.24 aufgeführt. Eine graphische Darstellung der Quecksilberintrusion für die porösen Silica wird in Abbildung 4.39 gezeigt.

Dabei lässt sich anhand Abbildung 4.39 die typische schmale Porenverteilung der überwiegend makroporösen Gläser ( $V_{P, makro} = 94\%$ ) erkennen, welche durch die temperaturinduzierte Phasenseparation bei  $610\text{ °C}$  für  $24\text{ h}$  erzeugt wurde. Die am häufigsten auftretende Porengröße  $d_{P, modal}$  liegt bei  $117\text{ nm}$ . Der Median des Porendurchmessers

**Tabelle 4.24:** Übersicht der Texturdaten aus der Quecksilber-Intrusion für poröse Gläser.

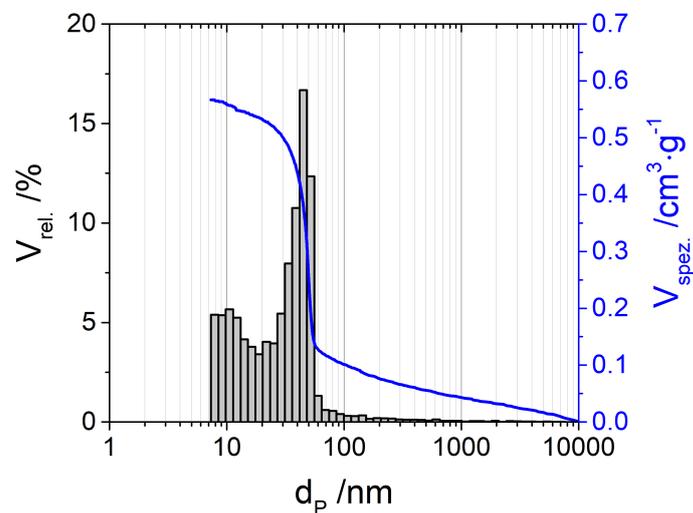
Silica	$d_{P,modal}$ /nm	$d_{P,median}$ /nm	$V_P$ /cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup>
CPG	117	113	0.79
CPG <sub>MPTMS</sub>	115	108	0.74

**Abbildung 4.39:** Histogramme der Quecksilberporosimetrie für die untersuchten porösen Glaskugeln und der Einfluss der MPTMS-Modifizierung. (a: CPG; b: CPG<sub>MPTMS</sub>)

$d_{P,median}$  von 113 nm liegt diesem Wert sehr nahe und zeigt damit, dass kein signifikanter Betrag an Mesoporen oder interpartikulärem Volumen vorliegt. Das kumulative Porenvolumen ( $V_{spez.}$ ) der porösen Gläser beträgt für dieses Silica ca.  $0,79 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Die Oberflächenmodifikation durch Mercaptosilan nimmt nur schwach Einfluss auf die Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie. Es ist eine geringe Abnahme sowohl des Modalwertes der Porendurchmesser, als auch des Median zu beobachten. Zudem nimmt das relative Porenvolumen des Modalwertes durch die Oberflächenmodifizierung ab und verteilt sich auf die umliegenden Porengrößen. Das kumulative Porenvolumen wird ebenfalls nur geringfügig verringert und beträgt nach der Modifizierung  $0,74 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Durch die Untersuchung von Aerosils<sup>®</sup> OX50 konnte ein kumulatives Porenvolumen von  $0,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  festgestellt werden (Abbildung 4.40), welches sich ausschließlich auf interpartikuläre Zwischenräume zurückführen lässt. Von einer Porenverteilung im klassischen Sinn kann in diesem Fall nicht gesprochen werden, da das inkrementelle Porenvolumen nur aufgrund verschieden großer Agglomeraten der sehr feinen Silicapartikel auftritt. Pyrogene Silica sind daher als unporös zu bezeichnen. Der plötzliche Anstieg des kumulativen Po-

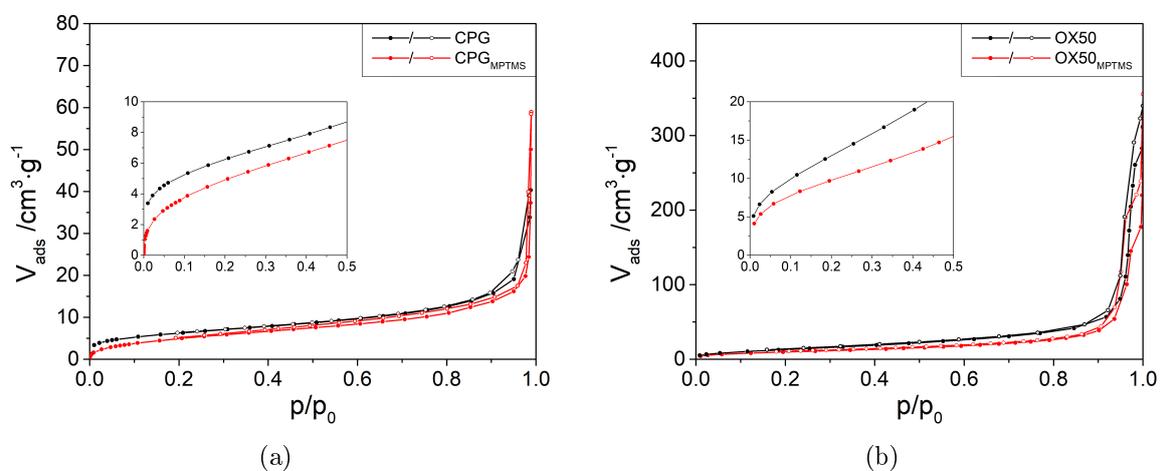
renvolumens bei etwas 50 nm deutet auf eine Änderung der Agglomeration des Aerosils<sup>®</sup> durch hohe Drücke während der Messung hin.



**Abbildung 4.40:** Histogramm der Quecksilberporosimetrie für Aerosil<sup>®</sup> OX50.

Auf eine Quecksilberintrusion an unporösen NBS-Glaskugeln wurde verzichtet, da bereits an den Graphen des porösen Glases gezeigt wurde, dass Partikel dieser Größe kein signifikantes interpartikuläres Porenvolumen im Bereich  $d_p > 500$  nm aufweisen.

Eine weitere Untersuchung der Textur erfolgte mittels Stickstoffsorption. Anhand des Isothermenverlaufs (Abbildung 4.41) lassen sich keine Textureigenschaften für die einzelnen Materialien ablesen. Die Isothermen der untersuchten Silica entsprechen einer klassischen



**Abbildung 4.41:** Diagramme der Stickstoffadsorption für die untersuchten Silica und zum Vergleich der Einfluss einer MPTMS-Modifizierung. (a: CPG; b: Aerosil<sup>®</sup> OX50)

Typ II Isotherme für unporöse oder makroporöse Materialien. Es existiert keine sichtbare Hysterese. Das Fehlen eines Plateaus bei  $p/p_0 \approx 1$  deutet auf ein unvollständiges Ausfüllen der Poren mit flüssigem Stickstoff hin. Aufgrund der Porengröße von über 100 nm bei dem porösen Glas bzw. der Unporosität von Aerosil<sup>®</sup> oder NBS-Glaskugeln lässt sich mit Hilfe dieser Methode für das untersuchte Material keine Porenverteilung oder kein spezifisches Porenvolumen ermitteln. Anhand der Isothermenverläufe ist jedoch zu erkennen, dass das Volumen adsorbiertem Stickstoffs im Fall oberflächenmodifizierter Silica abnimmt. Eine quantitative Untersuchung beschränkte sich auf die Bestimmung der spezifischen BET-Oberfläche aus dem Bereich von 0,05 bis 0,35 aus der Isotherme. Die ermittelten Werte werden in Tabelle 4.25 aufgeführt.

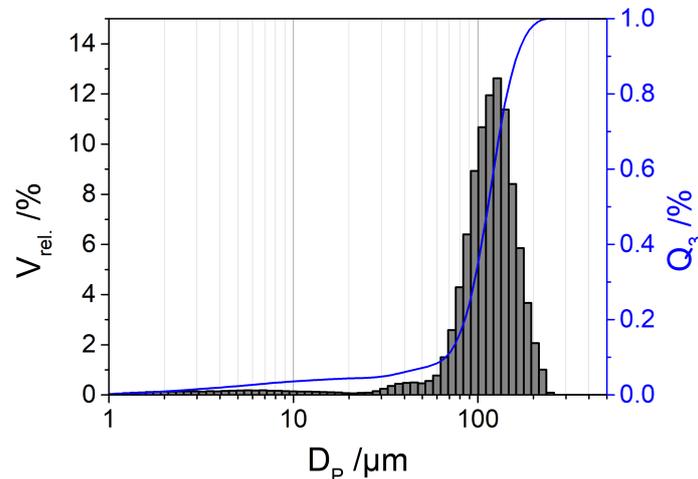
**Tabelle 4.25:** Übersicht von BET-Oberflächen aus der Stickstoffsorption für poröse Gläser und Aerosils<sup>®</sup> OX50.

<b>Silica</b>	<b>BET-Oberfläche</b> $/m^2 \cdot g^{-1}$
<i>CPG</i>	22
<i>CPG<sub>MPTMS</sub></i>	19
<i>OX50</i>	51
<i>OX50<sub>MPTMS</sub></i>	37

Die ermittelten Werte von  $22 m^2 \cdot g^{-1}$  im Fall des porösen Glases und  $19 m^2 \cdot g^{-1}$  für das oberflächenmodifizierte poröse Glas zeigen eine geringe Reduktion der spezifischen BET-Oberfläche durch die Silanisierung. Es ist anzunehmen, dass sich mit der Modifizierung die Oberflächenrauheit des reinen Silicas verringert, indem die Silanoligomere kleinste Unregelmäßigkeiten der Oberfläche ausfüllen und somit die Oberfläche glätten. Deutlich stärker ist dieser Effekt bei Aerosil<sup>®</sup> und der oberflächenmodifizierten Variante mit einer Reduktion der BET-Oberfläche von  $51 m^2 \cdot g^{-1}$  auf  $37 m^2 \cdot g^{-1}$  zu beobachten. Dies weist darauf hin, dass im interpartikulären Volumen des Aerosils<sup>®</sup> kleine Hohlräume im Sinne einer Oberflächenrauheit vorliegen, die durch eine Oberflächenmodifizierung mit MPTMS ausgefüllt werden.

Die unporösen Glaskugeln können nicht mittels Stickstoffsorption vermessen werden, da eine zu geringe Oberfläche vorliegt und sich die adsorbierten Volumina damit unterhalb der Detektionsgrenze befinden. Aus diesem Grund wurde ein Wert für die Oberfläche ausgehend von sphärischen Partikeln mit Hilfe geometrischer Berechnungen abgeschätzt. Ausgangspunkt dafür war der mittels Laserbeugung bestimmte Wert für die Partikelgröße. (Abbildung 4.42) Es zeigt sich eine gaußförmige Verteilung der Partikelgrößen  $D_P$  im Bereich 60 - 200  $\mu m$ . Damit liegt der erhaltene Wert deutlich oberhalb einer Fraktion

von 80 - 100  $\mu m$ . Es konnte eine durchschnittliche Partikelgröße ( $D_{P,\emptyset}$ ) von 112,5  $\mu m$  bestimmt werden. Die genauen Messdaten werden in Tabelle 4.26 aufgeführt.



**Abbildung 4.42:** Diagramm der Partikelgrößenverteilung für unporöse Natriumborosilicatglaskugeln.

**Tabelle 4.26:** Übersicht der Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung für NBS-Kugeln.

Häufigkeit	Partikelgröße / $\mu m$
$D_{P,\emptyset}$	112,5
$D_{P,10}$	66,7
$D_{P,50}$	113,3
$D_{P,90}$	162,9

Zur Abschätzung der Oberfläche wurden kleine Partikelgrößen ignoriert, die mit  $Q_3 \leq 0,1$  maximal 10 % des kumulativen Partikelvolumens ausmachten. Das heißt, für die untere Grenze der Berechnung wurde der Messwert  $D_{P,10}$  mit 66,7  $\mu m$  verwendet. Für die obere Grenze wurde die Partikelgröße gewählt, welche mit  $Q_3 \leq 0,9$  insgesamt 90 % der Partikelvolumina beschreibt ( $D_{P,90} = 162,9 \mu m$ ). Innerhalb dieser Grenzen und mittels der durch die Heliumpyknometrie bestimmte Materialdichte  $\rho$  von 2,29  $g \cdot cm^{-3}$  wurde ein Bereich für einen geometrischen spezifischen Oberflächenwert  $A_{spez,geo}$  abgeschätzt. (Gleichung 4.11)

$$A_{spez,theo} = \frac{A_{Kugel}}{\rho_{Glas} \cdot V_{Kugel}} = \frac{1,5}{\rho_{Glas} \cdot D_{Kugel}} \quad (4.11)$$

Aus dieser Schätzung ergab sich eine geometrisch spezifische Oberfläche von 0,016 bis  $0,04 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Messungen aus der Stickstoffsorption können mit dem BET-Ergebnis für Oberflächen von kleiner  $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  nur bestätigen, dass es sich um ein unporöses Material handelt. Für weitere Untersuchungen sowie die Oberflächenmodifizierung selbst ist die größere Partikelgröße und die damit verbundene kleinere spezifische Oberfläche zu vernachlässigen. Dieser Wert ist so gering, dass er unterhalb jeder Nachweisgrenze klassischer Methoden liegt. Zum Vergleich ergibt eine rein geometrische Abschätzung dieser Art für Aerosil® OX50 mit einer mittleren Partikelgröße von  $40 \text{ nm}$  und einer Skelettdichte  $\rho$  von  $2,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  einen Wert von  $A_{\text{spez,theo}} = 68 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Mit Hilfe der gezeigten Charakterisierungstechniken ließen sich die textuellen Oberflächeneigenschaften der verwendeten Silica-Materialien ermitteln. Werte für Porengröße und BET-Oberfläche des porösen Glas wurden gemessen, die sich durch eine Oberflächenmodifikation mit Mercaptosilanen leicht verringerten. Für das unporöse Aerosil® konnte bei der Untersuchung der Textur mit einer Reduzierung der BET-Oberfläche durch die Modifizierung der gleiche Effekt festgestellt werden. Die Ursache dieser Beobachtung wird auf die Reduktion der Oberflächenrauheit zurückgeführt. Eine Oberflächenbestimmung der unporösen NBS-Glaskugeln war nur in Form einer Partikelgrößenverteilung möglich, deren Ergebnisse für die theoretische Berechnung einer spezifischen Oberfläche auf Basis geometrischer Formeln genutzt wurde. In den folgenden Kapiteln werden Methoden zur Bestimmung von Texturparametern des Materials durch die IGC gezeigt und mit den bereits ermittelten Werten verglichen.

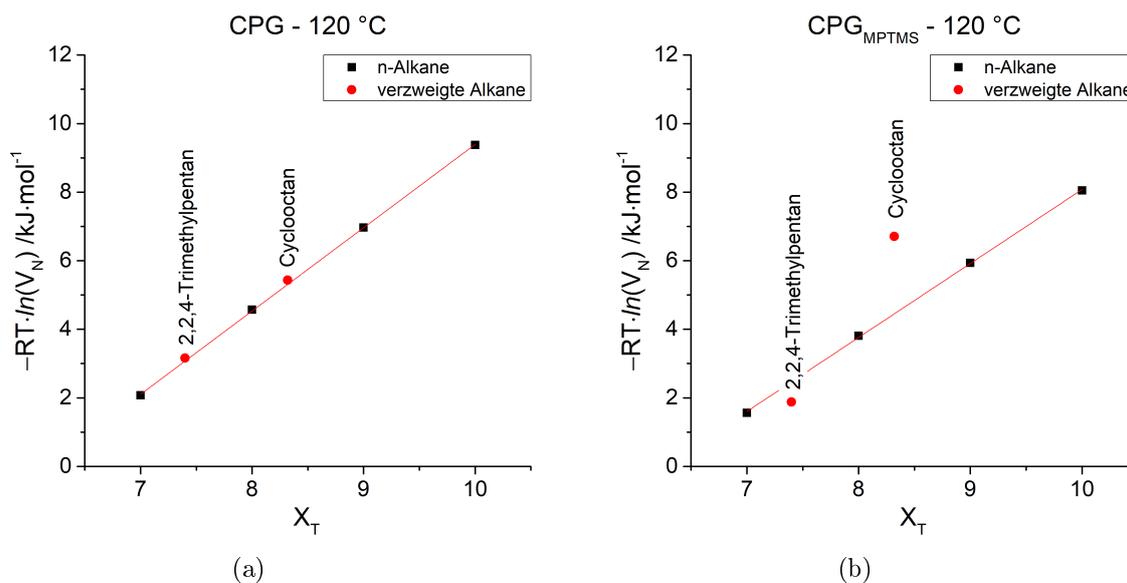
#### 4.4.2 Oberflächenrauheit/Nanorauheit

Die Inverse Gaschromatographie ermöglicht im ID-Modus eine Darstellung der Oberflächenrauheit verschiedener Materialien. Dazu werden cyclische und verzweigte Kohlenwasserstoffe als Sondenmoleküle verwendet, um den Einfluss der Textur auf die freie Adsorptionenthalpie  $\Delta G_{\text{ads}}$  zu untersuchen. Dabei können sowohl Größenausschlusseffekte als auch begünstigte Adsorption durch mehrdimensionale Wechselwirkungen an Kanten, Ecken oder Taschen in der Oberfläche beobachtet werden. Liegen diese Oberflächenrauheiten in einer zum Sondenmolekül passenden Größe vor, begünstigen diese eine Adsorption linearer Alkane und hemmen durch sterische Abstoßung beispielsweise verzweigte Alkane am Eindringen in die Oberflächenstruktur. Da es sich hier um eine Rauheit in der Größenordnung einzelner Moleküle handelt, wird im Folgenden von einer Nanorauheit gesprochen, die einen Spezialfall der Oberflächenrauheit darstellt.

Abbildung 4.43 zeigt die Untersuchung der Nanorauheit am Beispiel poröser Glaskugeln vor und nach einer Oberflächenmodifizierung mit MPTMS durch die Auftragung im *Galismo*-Plot. Als Sondenmoleküle wurden neben den linearen Alkanen Cyclo-Hexan und 2,2,4-Trimethylpentan (Isooctan) verwendet. Dabei lassen sich deutliche Unterschiede in den Adsorptionsenthalpien verzweigter und cyclischer Alkane zu der Alkanlinie beobachten. Um diese Abweichung zu quantifizieren, werden die Retentionsvolumina  $V_N$  von Cyclo-Hexan und 2,2,4-Trimethylpentan mit dem Referenzwert aus der Alkan-Linie  $V_N^{ref}$  entsprechend Gleichung 4.12 in ein Verhältnis gesetzt, um den morphologische Faktor  $I_M$  zu bestimmen.

$$I_M = \frac{V_N}{V_N^{ref}} \quad (4.12)$$

Die  $I_M$ -Werte der untersuchten porösen Gläser werden in Tabelle 4.27 angezeigt. Dabei steht der Wert  $I_M = 1$  für eine glatte und vollständig zugängliche Oberfläche. Werte größer eins deuten auf morphologisch bedingte, attraktive Wechselwirkungen hin. Energetische Wechselwirkungen sind ausgeschlossen, da Änderung des dispersiven Anteils der Oberflächenenergie verzweigte, cyclische und lineare Alkane gleichermaßen beeinflussen würde. Werte kleiner eins lassen sich auf eine schlechtere Zugänglichkeit der verzweigten Alkane in die Oberflächentextur aufgrund der sterischen Hinderung bei größerer Molekül-

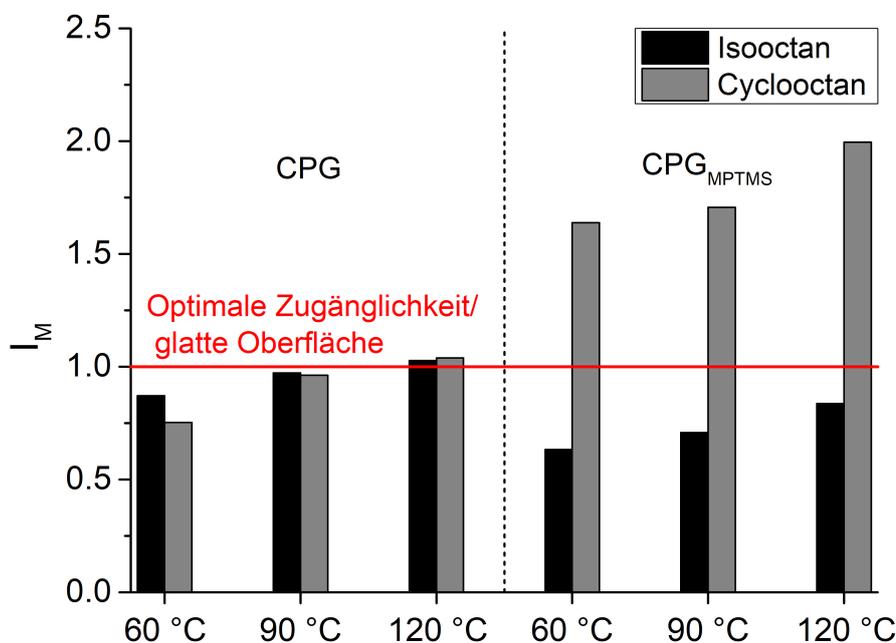


**Abbildung 4.43:** Nanorauheit poröser Glaskugeln. (a: CPG bei 120 °C; b: CPG mit MPTMS bei 120 °C)

**Tabelle 4.27:** Ergebnisse der Bestimmung des morphologischen Index  $I_M$  am Beispiel reiner und MPTMS-modifizierter poröser Gläser.

$I_M$	T / °C	Isooctan	Cyclooctan	Cyclohexan
$CPG$	60	$0.87 \pm 0.04$	$0.75 \pm 0.05$	-
$CPG_{MPTMS}$	60	$0.63 \pm 0.04$	$1.64 \pm 0.03$	-
$CPG$	90	$0.97 \pm 0.02$	$0.96 \pm 0.02$	$0.92 \pm 0.02$
$CPG_{MPTMS}$	90	$0.71 \pm 0.01$	$1.71 \pm 0.03$	$1.44 \pm 0.03$
$CPG$	120	$1.03 \pm 0.03$	$1.04 \pm 0.03$	-
$CPG_{MPTMS}$	120	$0.84 \pm 0.02$	$2.00 \pm 0.06$	-

größe zurückführen. Anhand der ermittelten Werte sind bei den porösen Gläsern starke Abweichungen zwischen reinem Silica-Material und einer Oberflächenmodifizierung mit MPTMS zu erkennen. Für eine bessere Visualisierung der  $I_M$ -Werte über die Temperatur werden diese in einem Histogramm gegenübergestellt. (Abbildung 4.44) Im Fall des unbehandelten, porösen Glases konnte weder mit Isooctan noch mit Cyclooctan eine signifikante Nanorauheit festgestellt werden. Beide Werte liegen nahe des Bereichs  $I_M = 1$ .

**Abbildung 4.44:** Entwicklung des morphologischen Faktors  $I_M$  am Beispiel reiner und MPTMS-modifizierter poröser Gläser.

Durch die Oberflächenmodifizierung mittels MPTMS lässt sich jedoch eine Zunahme der Nanorauheit des Materials für das Isooctan erkennen. Cyclooctan hingegen zeigt sehr starke attraktive Wechselwirkungen im Vergleich zu den n-Alkanen. Da entsprechend der Stickstoffadsorption keine Mikroporosität vorliegt und die Porengröße von 100 nm zu groß ist, um bei Isooctan oder Cyclooctan Porenausschlusseffekte oder multidimensionale Adsorption zu bewirken, muss diese Beobachtung der Struktur den MPTMS-Oligomeren zugeordnet werden.

Entsprechend dem Modell nach BAUER et al.<sup>[203,231]</sup> kann bei der Oberflächenmodifizierung von aufgepfropften strickleiterartigen Silanoligomeren mit wenigen nm Durchmesser ausgegangen werden. Die dabei ausgebildeten Leiterstrukturen bestehen aus einem Silicagerüst mit Mercaptopropyl-Endgruppen. Entsprechend des Modells für den  $I_M$  erzeugen diese Silanoligomere an ihren Kontaktstellen zum Silica eine Art zusätzliche Kante auf der Oberfläche, an der lineare Alkane bevorzugt adsorbieren können. Für die sperrigen Moleküle verzweigter Alkane ist diese Nanorauheit schlechter zugänglich und es ergeben sich damit geringere Werte für  $I_M$ . Unerwartet sind die  $I_M$ -Werte für Cyclooctan, welche deutlich stärker attraktive Wechselwirkung zur MPTMS-Oberflächenmodifikation zeigen, als die n-Alkane. FLORES et al.<sup>[239]</sup> fanden das gleiche Phänomen bei organisch modifizierten Montmorillonit. Während Isooctan eine Nanorauheit attestierte, zeigten sich ebenfalls starke attraktive Wechselwirkungen zwischen Cyclooctan und der Oberflächenmodifikation mit Octadecyltrimethylammoniumbromid (ODTMA), was zu ähnlich hohen  $I_M$  Werten führte. Eine Erklärung zu dieser Beobachtung auf molekularer Ebene konnte noch nicht gezeigt werden. FLORES et al. nehmen an, dass Löslichkeitseffekte zwischen Cyclooctan und den organischen Oberflächenspezies existieren, wodurch das Sondenmolekül tiefer in den organischen Anteil der Oberfläche eindringt, als es für n-Alkane möglich ist. Warum dieser Prozess selektiv für cyclische Alkane sein soll, wird jedoch nicht genauer beschrieben. Ebenso ist unklar in welchem Zustand das gelöste Molekül vorliegt oder ob es sich überhaupt um eine Lösung im chemischen Sinn handelt. Zudem kann abschließend auch nicht geklärt werden, inwiefern dies auch auf die Oberflächenmodifizierung mit MPTMS übertragbar ist. Untersuchungen zeigten zudem, dass Cyclooctan kein Einzelfall ist, sondern auch bei Cyclohexan als Sondenmolekül Effekte stärkerer attraktiver Wechselwirkungen mit MPTMS auftreten. (Tabelle 4.27)

Eine Temperaturabhängigkeit der Nanorauheit wird sowohl bei dem reinen Silica als auch bei der Oberflächenmodifikation sichtbar. Es scheint, dass bei niedrigen Temperaturen und damit einer langsameren Desorption der morphologische Index sensitiver ist, sodass auch eine Nanorauheit bei reinem porösen Glas bei 60 °C ermittelt werden kann. Ob es sich bei dieser Nanorauheit um die gleiche Oberflächenrauheit handelt, deren Verlust durch

die Modifikation mittels Stickstoffsorption (Kapitel 4.4) beobachtet wurde, konnte nicht nachgewiesen werden. Mit zunehmender Temperatur gleichen sich bei den modifizierten porösen Gläsern die Retentionsvolumina verzweigter und linearer Alkane zunehmend an. Cyclooctan intensiviert im Gegensatz dazu seine Wechselwirkung mit steigender Temperatur, sodass es bei 120 °C einen Wert von  $I_M = 2,0$  erreicht. Es ist davon auszugehen, dass eine erhöhte Temperatur zu einer Flexibilität der MPTMS-Oligomer-Ketten führt. Sterische Effekte sperriger Moleküle an den MPTMS-Gruppen können somit bei höheren Temperaturen leichter überwunden werden. Die morphologischen Indices von Aerosil® OX50 und den unporösen NBS-Glaskugeln werden in Tabelle 4.28 angegeben und in Abbildung 4.45 in Form eines Histogramms dargestellt.

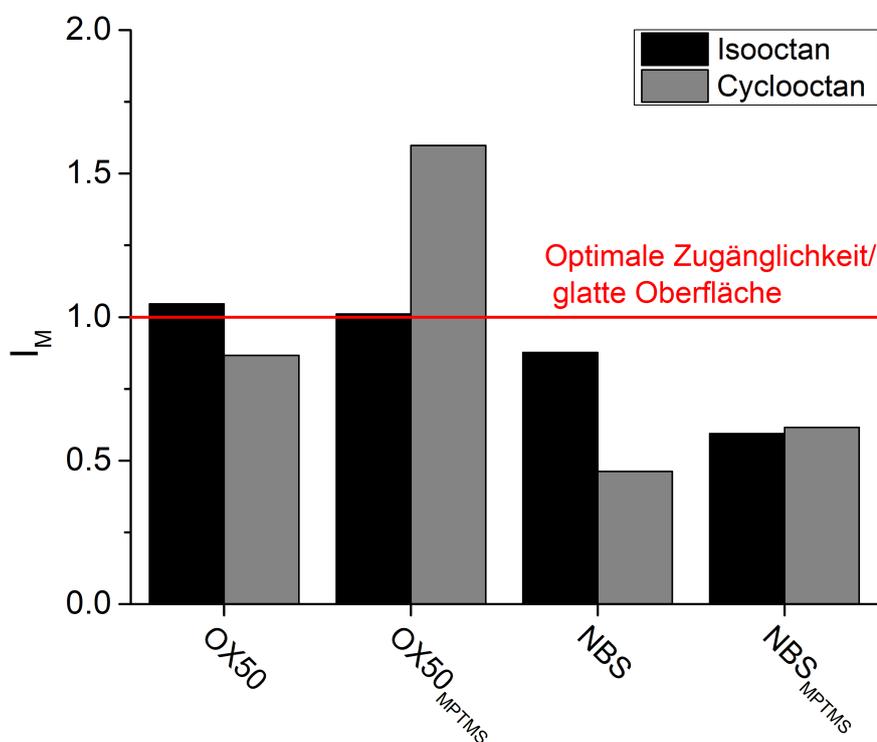
**Tabelle 4.28:** Ergebnisse der Bestimmung des morphologischen Index  $I_M$  am Beispiel weiterer Silica.

$I_M$	<b>T</b> /°C	Isooctan	Cyclooctan
<i>OX50</i>	70	1.05±0.07	0.87±0.03
<i>OX50<sub>MPTMS</sub></i>	70	1.01±0.02	1.60±0.03
<i>NBS</i>	50	0.88±0.02	0.46±0.01
<i>NBS<sub>MTPMS</sub></i>	50	0.59±0.02	0.62±0.03

Für Aerosil® OX50 konnte mittels Isooctan keine signifikante Nanorauheit ermittelt werden. Die Adsorption von Cyclooctan ist jedoch bei einem Wert von  $I_M = 0,87$  schwach gehemmt. Am Beispiel pyrogener Silica ist aufgrund des Herstellungsprozesses der Flammenpyrolyse eine glatte Oberfläche zu erwarten. Eine Nanorauheit könnte nur an den Kontaktstellen der konvexen Silicapartikel während des Aggregationsprozesses entstanden sein. In der Stickstoffsorption (Kapitel 4.4) zeigte sich bereits ein Verlust der Oberfläche, durch ein Bedecken der Oberflächenrauheit mittels MPTMS-Oligomeren. Inwiefern die aus den verwendeten Sondenmolekülen ermittelte Nanorauheit in der Größenordnung dieser Oberflächenrauheit liegt, ist unklar. Nach der Modifizierung von OX50 lassen sich für das Cyclooctan erneut starke Wechselwirkungen zu der MPTMS-Spezies finden. Eine Nanorauheit konnte mittels Isooctan nicht festgestellt werden.

Im Fall des unporösen NBS-Glases wird am reinen Silicamaterial eine Nanorauheit deutlich. Diese wird nur sehr schwach vom Isooctan mit einem  $I_M = 0,88$  angezeigt, dafür sehr stark im Fall des Cyclooctans mit  $I_M = 0,46$ . Die Oberflächenmodifikation führt zu einer starken Abnahme des  $I_M$ -Wertes für Isooctan, wie es beim porösen Glas zu beobachten war. Eine stärkere Wechselwirkung der Oberflächenmodifikation mit Cyclooctan blieb dennoch aus. Eine Ursache dafür konnte nicht gefunden werden. In welchem Maß eine texturierte Oberfläche oder die Porosität attraktive Wechselwirkungen zwischen der

Oberflächenmodifizierung und cyclischen Alkanen begünstigen, konnte im Rahmen der Arbeit nicht genauer untersucht werden.



**Abbildung 4.45:** Morphologische Faktoren  $I_M$  unterschiedlicher Silica-Materialien.

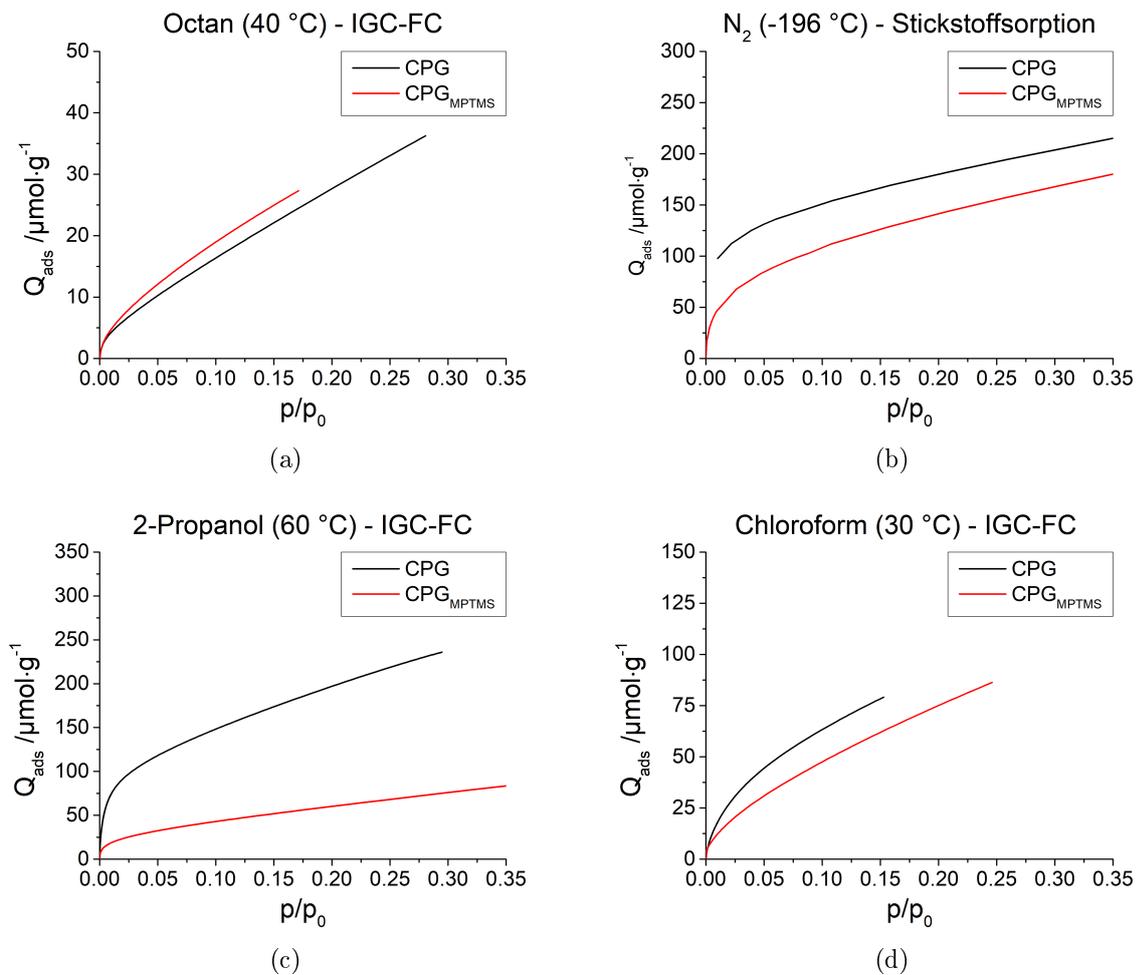
Die Inverse Gaschromatographie bietet mit dem morphologischen Index ( $I_M$ ) eine weitere Möglichkeit der Oberflächencharakterisierung. Unterschiedliche Strukturen der Oktan-Isomere können genutzt werden, um eine Textur im unteren Nanometerbereich anhand der Zugänglichkeit linearer Alkane im Vergleich zu verzweigten Alkanen zu beschreiben. Die Interpretation ist jedoch nicht trivial. Sofern, wie im Fall der untersuchten Silica, aufgrund der Porengröße keine Größenausschlusseffekte zu erwarten sind, lässt sich die ermittelte Nanorauheit nur anhand von Adsorptionsplätzen mit unterschiedlicher Zugänglichkeit für die Sondenmoleküle interpretieren. Die dabei erhaltenen Werte sind sehr kritisch zu betrachten, da die Größenordnung und die genaue Art dieser Rauheit unklar bleibt. Zudem ist die Übertragbarkeit auf andere Moleküle fraglich. Der Einfluss der Nanorauheit auf Sondenmoleküle mit polaren funktionellen Gruppen lässt sich durch diesen Ansatz nicht vorhersagen, was die praktische Relevanz der Methode stark in Frage stellt. Weiterhin lassen sich Effekte, wie zum Beispiel die stärkeren Wechselwirkungen cyclischer Alkane, mit einem  $I_M \gg 1$  auf molekularer Ebene nicht ausreichend genau erklären.

### 4.4.3 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Eine Alternative zur Bestimmung klassischer Isothermen mittels statischer Stickstoff- oder Argon-Tieftemperatursorption wird durch die Inverse Gaschromatographie im Modus der FC auch für andere Sondenmoleküle ermöglicht. Dabei kann aus dem Peak-Tailing eines chromatographischen Signals bei bekannter injizierter Stoffmenge ein Zusammenhang zwischen adsorbierter Spezies und dem Relativdruck hergestellt werden. Aus präparativen Gründen und der Detektion in einem Gaschromatographen ist der darstellbare Relativdruckbereich auf  $p/p_0 < 0,35$  begrenzt. Damit bietet diese Isotherme jedoch den Zugang zum BET-Bereich und somit eine Möglichkeit der Oberflächenbestimmung. Der besondere Vorteil dieser Methode ist, dass theoretisch ein beliebiges Sondenmolekül für die Messung verwendet werden kann. Damit lassen sich die Flächeneigenschaften spezifisch für Paare aus Sondenmolekülen und Materialoberflächen bestimmen. Die erhaltenen Isothermen und ermittelten Stoffparameter werden mit den Ergebnissen der Stickstoffsorption (Kapitel 4.4) verglichen.

Bei den in Kapitel 4.2.1 gezeigten Chromatogrammen kann anhand des Signalverlaufs unter bekannten Messbedingungen entsprechend Kapitel 2.2.2.2 ein Relativdruck ( $p/p_0$ ) des Sondenmoleküls für jeden Punkt der Retentionszeit ermittelt werden. Mit dem Modell der Elution am charakteristischen Punkt (ECP) lässt sich die zugehörige Stoffmenge der adsorbierten Spezies berechnen. Die Auftragung der Stoffmenge adsorbierter Spezies in Abhängigkeit zum zugehörigen Relativdruck stellt eine Isotherme dar, wie in Abbildung 4.46a und b für Octan und 2-Propanol aus den IGC-Messungen zu sehen. Die auf die Stoffmenge normierte Adsorptionsisotherme aus der Stickstoffadsorption wird zum Vergleich in Abbildung 4.46c dargestellt. Zunächst zeigen die Isothermen in Abhängigkeit zum verwendeten Adsorptiv bei gleichen Relativdrücken unterschiedliche Stoffmengen adsorbierter Sondenmoleküle und damit eine unterschiedlich starke Adsorption. Stickstoff und 2-Propanol als Sondenmoleküle weisen dabei deutlich stärkere Adsorption auf, als im Vergleich Octan und Chloroform. (Abbildung 4.46a und d) Inwiefern sich die statische Stickstoffadsorption bei einer sehr stark abweichenden Messtemperatur von  $-196\text{ °C}$  mit den Absolutwerten der dynamischen IGC-Methode vergleichen lässt, kann an dieser Stelle nicht bewertet werden. Dennoch ist es möglich, innerhalb der IGC-FC Messung eine Abschätzung der Wechselwirkungsstärke einzelner Sondenmoleküle vorzunehmen. Erwartungsgemäß wechselwirken polare Moleküle, wie 2-Propanol oder Chloroform, auf einer Silicaoberfläche stärker und weisen damit höhere Oberflächenkonzentrationen auf. Im Fall des n-Octans ist dieser Effekt nicht so stark zu beobachten, da die auftretenden dispersiven Wechselwirkungen vergleichsweise schwach sind. Dennoch findet eine stärker-

re Adsorption des unpolaren n-Octans bei Anwesenheit der Oberflächenmodifikation mit MPTMS statt, als es bei dem reinen Silica der Fall ist. Die Zusammenhänge der dispersiven Wechselwirkungen der Modifizierung nahe der Raumtemperatur wurden bereits im Kapitel 4.3.3 erörtert. Anhand der Isothermen kann folgende Reihenfolge abgeschätzt werden: 2-Propanol  $\gg$  Chloroform  $>$  Octan. Um den Einfluss der Wechselwirkungsstärke zu quantifizieren, wurde die HENRY-Konstante ermittelt, welche den Proportionalitätsfaktor zwischen Druck  $p$  und adsorbierter Spezies  $q$  entsprechend Gleichung 4.13 im Fall sehr geringer Oberflächenbeladung (HENRY-Bereich, vgl. Kapitel 2.2.2.2) darstellt. (Tabelle 4.29) Damit ist es möglich, ein Verdampfungsgleichgewicht für Sondenmoleküle zu beschreiben, was im direkten Zusammenhang mit der Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Sondenmolekül steht.



**Abbildung 4.46:** Isothermen für Octan und 2-Propanol ermittelt durch IGC-Messungen im Vergleich zur Stickstoffadsorption im BET-Bereich. (a: Stickstoff bei -196 °C; b: Octan bei 40 °C; c: 2-Propanol bei 60 °C; d: Chloroform bei 30 °C)

$$\bar{q} = K_H \cdot p \quad (4.13)$$

**Tabelle 4.29:** HENRY-Konstanten poröser Gläser vor und nach einer Oberflächenmodifikation mit MPTMS ermittelt durch die IGC-FC-Messung.

$K_H$	$C_8H_{18}$ $/\mu mol \cdot g^{-1} \cdot atm^{-1}$	$C_3H_7OH$ $/\mu mol \cdot g^{-1} \cdot atm^{-1}$	$HCCl_3$ $/\mu mol \cdot g^{-1} \cdot atm^{-1}$
<i>CPG</i>	5899	112610	10149
<i>CPG<sub>MPTMS</sub></i>	5525	23193	9447

Mit den Ergebnissen der HENRY-Konstante kann gezeigt werden, dass im Fall polarer Sondenmoleküle an reinen porösen Gläsern eine deutlich stärkere Adsorption stattfindet, als bei unpolarem n-Octan. Dieser Effekt wird durch die Oberflächenmodifikation abgeschwächt, da die Anzahl polarer Silanolgruppen durch die Anbindung des MPTMS reduziert wird und somit sich die Wechselwirkungen zu polaren Sondenmolekülen verringern. Dennoch ist an der HENRY-Konstante des 2-Propanols auch nach der Oberflächenmodifizierung eine signifikante Polarität zu erkennen. Dies entspricht der Beobachtung, dass auch nach einer Oberflächenmodifizierung mit Überschuss an MPTMS freie Silanolgruppen auf der Oberfläche vorhanden sind, die polare Wechselwirkungen eingehen können. Entsprechend des Säure-Base-Ansatzes nach LEWIS muss im Fall polarer Wechselwirkung unterschieden werden, ob Sondenmolekül und Oberfläche ein passendes Säure-Base-Paar darstellen. Für das LEWIS-basische 2-Propanol können somit viel stärkere Wechselwirkungen zur LEWIS-aciden Silicaoberfläche festgestellt werden, als es beim LEWIS-aciden Chloroform der Fall ist. Ähnlich wie bei n-Oktan wirkt sich eine Oberflächenmodifizierung nur schwach auf die HENRY-Konstante des Chloroforms aus. Für Stickstoff werden zwar Wechselwirkungen in Bezug auf das Quadrupolmoment des Moleküls diskutiert, diese haben aber keinen vergleichbar starken Einfluss auf die Adsorption, wie es beim Octan oder 2-Propanol zu beobachten ist. Dispersive Wechselwirkungen sind aufgrund der Molekülgröße von  $N_2$  zu vernachlässigen. Polare Wechselwirkungen sind auszuschließen. Es ist also davon auszugehen, dass Abweichungen in der adsorbierten Stoffmenge wie in Kapitel 4.4.1 auf rein textuelle Unterschiede zurückzuführen sind. Die Bestimmung einer HENRY-Konstante war in diesem Fall nicht möglich, weil sich die Isotherme statischer Adsorption für niedrige Relativdrücke nicht ausreichend genau auflösen ließ.

Da die Isothermen aus dem Tailing der chromatographischen Signale ermittelt werden und zu große Injektionsvolumina die Qualität der Chromatogramme signifikant verschlechter-

ten, konnte nicht in jedem Fall der gesamte BET-Bereich abgebildet werden. Dennoch war der Relativdruckbereich ausreichend groß, um einen linearen Zusammenhang für die BET-Theorie festzustellen und den Oberflächenwert zu ermitteln. Die BET-Oberfläche wird im Bereich  $p/p_0$  von 0,05 bis 0,35 aus dem linearen Anstieg der Auftragung nach BRUNNAUER, EMMETT und TELLER entsprechend Kapitel 2.2.2.2 berechnet. Dabei wurde der Bereich so gewählt, dass der quadrierte PEARSON-Koeffizient der linearen Anpassung mindestens einen Wert von  $r^2 = 0,9999$  beträgt. In Tabelle 4.30 werden die Werte aus den unterschiedlichen Isothermen angegeben.

**Tabelle 4.30:** Spezifische Oberflächen poröser Gläser vor und nach einer Oberflächenmodifikation mit MPTMS ermittelt durch die Stickstoffadsorption und die IGC-FC-Messung nach der BET-Theorie.

BET-Oberfläche	$\text{N}_2$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{C}_8\text{H}_{18}$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{HCCl}_3$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
<i>CPG</i>	22	15	36	23
<i>CPG<sub>MPTMS</sub></i>	19	13	12	23

Es handelt sich bei den Sondenmolekülen, anders als bei Stickstoff, nicht um die klassische BET-Oberfläche, sondern um eine spezifische Oberfläche nach der BET-Theorie. Diese Unterscheidung ist notwendig, da einige Sondenmoleküle die Voraussetzung des BET-Modells nicht oder nur unzureichend erfüllen. Es lässt sich zwar eine lineare Zunahme der Oberflächenbedeckung durch diese Sonden im Relativdruckbereich für BET-Untersuchung feststellen, aber der Einfluss spezifischer Wechselwirkung auf das Ergebnis kann nicht ausgeschlossen werden. Somit beschreibt der BET-Wert weniger eine rein morphologische Oberfläche, sondern viel mehr eine spezifische Wechselwirkungsoberfläche zum jeweiligen Sondenmolekül. Die Untersuchung können somit genutzt werden, um einzelne Adsorbate bestimmter Sondenmoleküle auf Feststoffoberflächen und den Einfluss der Oberflächenmodifizierung auf die Adsorption aufzuzeigen. Ein Vergleich der spezifischen Wechselwirkungsoberflächen verschiedener Sondenmoleküle untereinander ist nicht zu empfehlen. Lediglich die Adsorption von Alkanen, wie zum Beispiel Octan, kann mit der Stickstoffsorption verglichen werden, da bei beiden Molekülen ausschließlich dispersive Wechselwirkungen zu erwarten sind. Somit können unterschiedliche BET-Werte auf die spezifische Oberfläche des Materials und die Zugänglichkeit der verwendeten Sondenmoleküle zurückgeführt werden. Die ermittelten spezifischen Oberflächen unterschiedlicher Sondenmoleküle weichen teilweise stark voneinander ab. Im Fall von Octan und Stickstoff ist von einer unterschiedlichen Zugänglichkeit der Oberfläche ausschließlich aufgrund der Molekülgröße beider Sondenmoleküle auszugehen, da diese keine polaren Wechselwir-

kungen zur Silicaoberfläche ausbilden können. Kleinere Stickstoffmoleküle können feinere Texturen ausfüllen und zeigen damit einen größeren Wert für die Oberfläche an. Mit beiden Sondenmolekülen lässt sich jedoch der gleiche relative Verlust der Oberfläche durch die Oberflächenmodifizierung detektieren. Der in Kapitel 4.4.1 beschriebene Verlust der Oberfläche liegt also ebenfalls in einer für Octan mittels Sorption bestimmbarer Größenordnung. Oberflächenwerte aus einer Adsorption mit 2-Propanol und Chloroform sind im Fall des reinen Silica deutlich erhöht. Dies lässt sich nicht durch eine bessere Zugänglichkeit der Oberfläche interpretieren, sondern vielmehr durch starke polare Wechselwirkung mit der Oberfläche des porösen Glases, wie es schon bei der HENRY-Konstante zu beobachten war. Nach der Oberflächenmodifizierung und der damit verbundenen Reduktion polarer Wechselwirkungen sinkt die ermittelte Oberfläche für 2-Propanol von 36 auf  $12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Der BET-Wert von Chloroform bleibt hingegen konstant, da dieses Sondenmolekül nicht sensitiv für den Wegfall LEWIS-acider Silanolgruppen ist. Wie schon in vorherigen Untersuchungen gezeigt, ist bei polaren Wechselwirkungen darauf zu achten, ob eine Säure-Basen-Paarung nach LEWIS vorliegt. Im Fall des 2-Propanols als LEWIS-Base kann der Wegfall der LEWIS-aciden OH-Gruppen mit dem Verlust der detektierbaren Oberflächen gezeigt werden. Das LEWIS-acide Chloroform ist für diese OH-Gruppen und deren Abreaktion während der Oberflächenmodifizierung nicht sensitiv. Die ermittelte Oberfläche wird durch MPTMS nur schwach reduziert. Wie im späteren Kapitel 4.5.1 gezeigt wird, stellt poröses Glas für 2-Propanol eine energetisch inhomogene Oberfläche dar. Die BET-Theorie setzt jedoch eine Oberfläche mit energetisch homogenen Adsorptionsplätzen voraus und lässt sich damit streng genommen für 2-Propanol nicht anwenden.

Einen besonderen Vorteil hat die BET-Bestimmung mittels IGC-FC gegenüber der Stickstoffadsorption jedoch mit dem Ermitteln sehr kleiner Oberflächen. Die Oberflächenbestimmung von Feststoffen mittels Adsorption von Stickstoffmolekülen ist durch ein Mindestmaß an verfügbarer Oberfläche limitiert. Liegt die spezifische Gesamtoberfläche der Probe im einstelligen Quadratmeterbereich, nimmt die Genauigkeit des BET-Wertes stark ab. Eine Erhöhung der Einwaage bei der Sorptionsmessung ist im Fall unporöser Materialien, wie zum Beispiel den nicht-porösen NBS-Glaskugeln, nicht im ausreichenden Maß möglich, um die Oberfläche zu detektieren. Die IGC ermöglicht durch eine entsprechende Säulenpräparation auch die Darstellung sehr kleiner Oberflächen, wie den Werten in Tabelle 4.31 für unporöse Glaskugeln zu entnehmen ist.

Der BET-Wert der reinen Glaskugeln von  $0,05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  stimmt mit dem in Kapitel 4.4.1 geometrisch abgeschätzten Wert von  $0,04 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  sehr gut überein. Durch die Oberflächenmodifikation erhöht sich dieser Wert jedoch auf  $0,17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und zeigt damit einen

Anstieg der Oberfläche an. Auf glatten Oberflächen, wie zum Beispiel bei dem NBS-Glas, lagern sich die MPTMS-Oligomere auf der Oberfläche ab, erhöhen damit die Oberflächenrauheit und somit auch die Oberfläche. Ein Verlust der Oberfläche durch die Abdeckung feiner Strukturen mittels MPTMS ist bei dem verrundeten Glas nicht zu erwarten.

**Tabelle 4.31:** BET-Oberflächen unporöser NBS-Glaskugeln vor und nach einer Oberflächenmodifikation mit MPTMS ermittelt durch die IGC-FC-Messung.

<b>Silica</b>	<b>BET(Octan)</b> $/m^2 \cdot g^{-1}$
<i>NBS</i>	0.05
<i>NBS<sub>MPTMS</sub></i>	0.17

Die Bestimmung spezifischer Oberflächen mittels des BET-Modells aus einer Adsorptionsisotherme der IGC-FC stellt eine adäquate Methode zur klassischen Stickstoffsorption dar. Die Isothermen beider Methoden erstrecken sich über den BET-Bereich und können so nach BRUNNAUER, EMMET und TELLER für eine Bestimmung der spezifischen Oberfläche genutzt werden. Das Ergebnis dieser Berechnung ist jedoch immer in Abhängigkeit des verwendeten Sondenmoleküls zu betrachten. Während mit Stickstoff als sehr kleines Molekül auch mikroporöse Systeme untersucht werden können, zeigen sich bereits im Fall poröser Gläser mit dem Sondenmolekül Oktan verringerte BET-Werte. Eine weitere Schwierigkeit stellen polare Wechselwirkungen während der Messung im BET-Bereich dar. Zunächst werden sie in der BET-Theorie rechnerisch nicht berücksichtigt. Des weiteren besteht auch nachträglich keine Möglichkeit, den Einfluss dieser Wechselwirkungen vom Ergebnis für die spezifische Oberfläche des Materials abzutrennen. Bei polaren Sondenmolekülen ist also von einer Wechselwirkungsoberfläche nach der BET-Theorie zu sprechen. Dennoch kann dieser Wert genutzt werden, um Adsorbate selektiv zu untersuchen. Die Vorteile der IGC zur Oberflächenbestimmung sind vor allem die hohe Variabilität für Sondenmoleküle. Es können verschiedene Adsorptionsprozesse auch stickstoff-, oder sauerstoffhaltiger Sondenmoleküle auf Feststoffoberflächen untersucht und unter Berücksichtigung der Molekülgröße, -struktur und -funktionalität interpretiert werden. Weiterhin hat diese Methode eine niedrige Nachweisgrenze für spezifische Oberflächen nach BET. Somit können auch sehr kleine Oberflächen, wie zum Beispiel von unporösen Materialien, bestimmt werden.

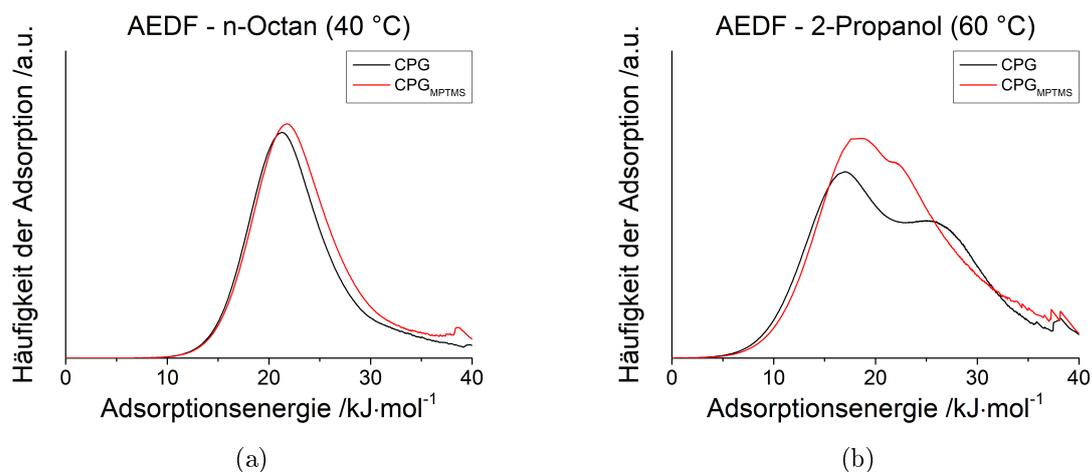
## 4.5 Untersuchung der energetischen Eigenschaften der Oberfläche

Aus den Isothermen der Inversen Gaschromatographie, welche in Kapitel 4.4.3 im FC-Modus bestimmt wurden, ist es durch das *Patchwork*-Modell (vgl. Kapitel 2.2.2.3) möglich, eine energetische Verteilung vorliegender Adsorptionsplätze zu ermitteln. Auf diese Weise können durch eine Variation der Sondenmoleküle verschiedene Aspekte der Oberflächenwechselwirkungen einzelner Adsorptiv-Adsorbens-Paarungen beleuchtet und die jeweiligen Adsorptionsenergien bestimmt werden. Eine Zuordnung der Wechselwirkungsenergien zu konkreten Adsorbatspezies auf molekularer Ebene ist nicht ohne Weiteres möglich und erfolgt daher über eine DFT-Molekülsimulation der Sondenmoleküle auf einem Silica-Cluster.

### 4.5.1 Energieverteilung der Oberfläche

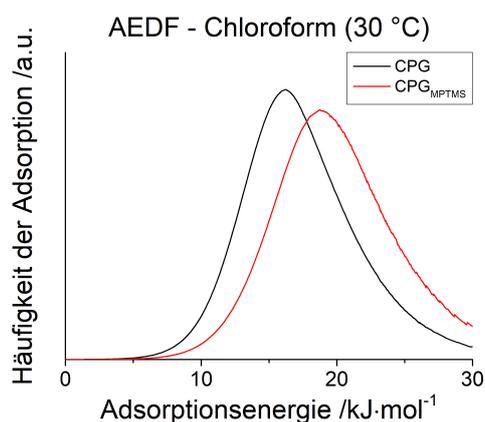
In diesem Kapitel erfolgt die Untersuchung der Energieverteilung von Adsorptionsplätzen bzw. der Oberflächenheterogenität durch eine Adsorptions-Energie-Verteilungs-Funktion (AEDF, engl. *Adsorption Energy Distribution Function*), welche mit Hilfe des *Patchwork*-Modells aus den bereits gezeigten Isothermen ermittelt wurde. Dieses Modell rekonstruiert die gemessene Isotherme durch einzelne Isothermen konkreter Adsorptionsenergien. Die Auswertung über die FREDHOLM-Gleichung wird dabei mit Hilfe der *Condensation Approximation* stark vereinfacht, indem die lokalen Isothermen des *Patchwork*-Modells entsprechend ihrer Adsorptionsenergie zu konstanten Werten vereinfacht werden. (Kapitel 2.2.2.3) Es wurden erneut die Sondenmoleküle Octan, 2-Propanol und Chloroform gewählt, um sowohl dispersive als auch polare Aspekte der Energieverteilung aufzuzeigen.

Abbildung 4.47 stellt die durch die IGC-FC mit Octan und 2-Propanol ermittelten AEDF am porösen Glas dar. Zum Vergleich wurde ebenfalls eine Oberflächenmodifizierung mit MPTMS untersucht. Es zeigt bei der Bestimmung der Oberflächenheterogenität, dass diese im Fall des porösen Glases nur durch polare Sondenmoleküle festzustellen ist. Im Hinblick auf dispersive Wechselwirkungen mit n-Octan wird selbst nach dem Einfügen der Mercaptopropylgruppen keine Oberflächenheterogenität detektiert. Es ist für das reine Silicamaterial und für die oberflächenmodifizierte Variante mit n-Octan als Sondenmolekül eine GAUSS-förmige Energieverteilung zu beobachten. Die Form der Verteilungsfunktionen sind nahezu identisch für beide Material-Oberflächen mit einem Maximum von  $21,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  für das poröse Glas sowie  $21,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  für die MPTMS-Modifizierung.



**Abbildung 4.47:** Adsorptions-Energie-Verteilungs-Funktion ermittelt durch die IGC-FC mit unpolaren und polaren Sondenmolekülen. (a: n-Octan bei 40 °C; b: 2-Propanol bei 60 °C)

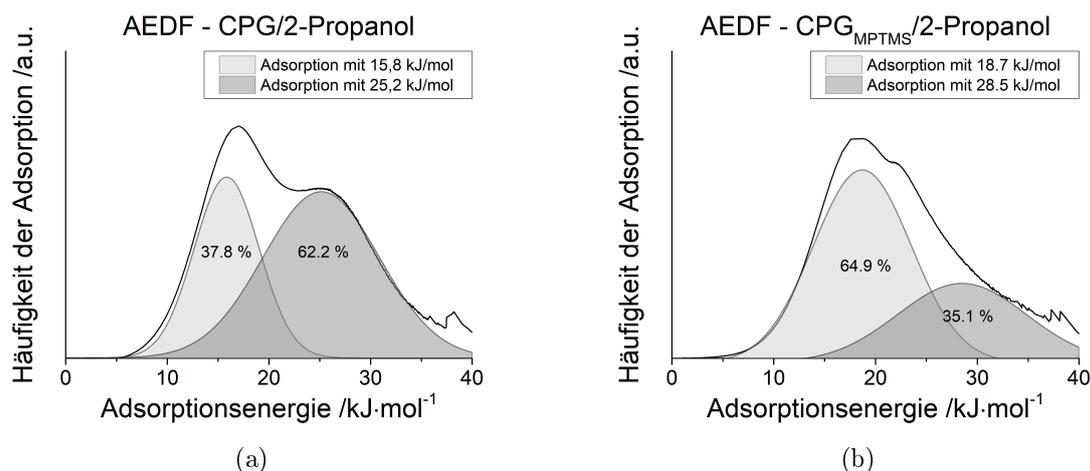
Bei der Verwendung von 2-Propanol als Sondenmolekül spaltet sich die Verteilung in zwei Maxima auf. Dies ist der polaren Wechselwirkung des 2-Propanols zuzuordnen, da es als LEWIS-basisches Sondenmolekül sehr empfindlich auf die Änderungen der LEWIS-aciden Silicaoberfläche reagiert. Das ebenfalls polare, aber ausschließlich LEWIS-acide Sondenmolekül Chloroform zeigt diese Aufspaltung nicht. (Abbildung 4.48)



**Abbildung 4.48:** Adsorptions-Energie-Verteilungs-Funktion ermittelt durch die IGC-FC mit Chloroform bei 30 °C.

Für eine Untersuchung der binären Aufteilung der AEDF für 2-Propanol wurde eine Anpassung durch GAUSS-förmige Signale durchgeführt. (Abbildung 4.49) Durch die ermittelten Energie-Maxima und die zugehörigen Flächenanteile konnten die jeweiligen Adsorptions-Energie-Verteilungs-Funktionen hinsichtlich besonders häufig vorkommender

Energien untersucht werden. Dabei ließen sich zwei Energiebereiche identifizieren. Das Maximum der Häufigkeit niederenergetischer Adsorptionsenergien liegt bei einem Wert von  $15,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  für das reine Silica und  $18,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  für oberflächenmodifiziertes Glas. Höherenergetische Adsorption findet jeweils bei einem Maximum von  $25,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bzw.  $28,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  statt. Die leichte Verschiebung der Adsorptionsenergien oberflächenmodifizierter poröser Gläser ist bei der Breite der Verteilungsfunktionen zu vernachlässigen.



**Abbildung 4.49:** Adsorptions-Energie-Verteilungsfunktion ermittelt durch die IGC-FC mit 2-Propanol als Sondenmolekül an verschiedenen Oberflächen. (a: CPG; b: CPG<sub>MPTMS</sub>)

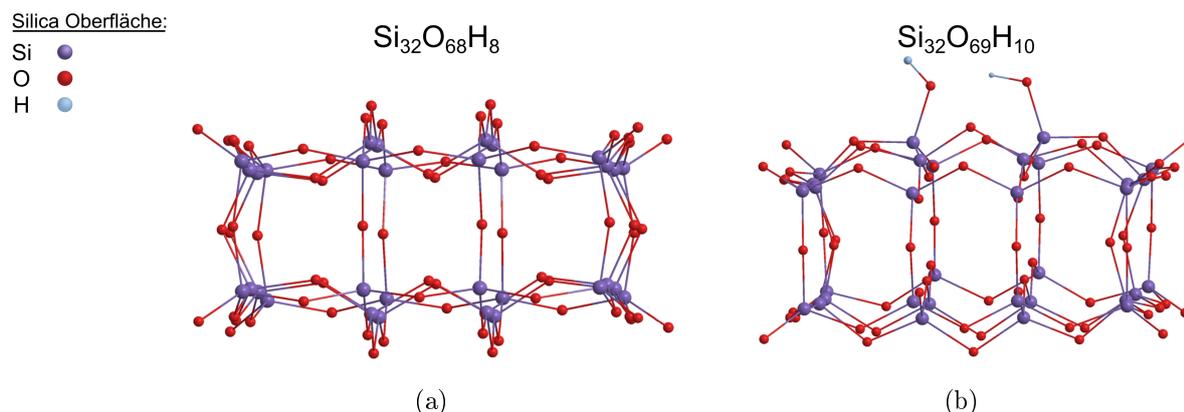
PAPIRER<sup>[240]</sup> untersuchte mittels IGC-FC die Verteilungsfunktion der Adsorptionsenergie von 2-Propanol auf pyrogenen Silica und fand eine ähnliche binäre Aufspaltung. Die niedrigenergetischen Adsorptionsplätze wurden den Siloxangruppen ( $Q^4$ ) zugeordnet. Als hochenergetische Adsorptionsplätze der Oberfläche werden die Silanolgruppen ( $Q^3$ ) angenommen. Auf dieser Grundlage lassen sich die FDCA aus einer Messung mit 2-Propanol zur Quantifizierung nutzen, um die Änderung der Oberfläche durch die MPTMS-Modifizierung darzustellen. Vergleicht man das Verhältnis der Siloxangruppen und Silanolgruppen vor und nach der Oberflächenmodifizierung, ist eine Umkehr zu beobachten. Die Verringerung der Silanolgruppen durch die Oberflächenmodifizierung ist, wie im  $^{29}\text{Si}$ -NMR bereits gezeigt werden konnte (Kapitel 4.1.1), unvollständig, sodass diese Gruppen auch nach der Reaktion detektierbar sind. Durch die AEDF wird demnach bei reinem Silica mit  $\text{IGC}(Q^3/Q^4) = 38:62$  ebenfalls, wie es mit  $^{29}\text{Si}$ -NMR( $Q^3/Q^4$ ) = 45:55 der Fall war, das Auftreten von Silanolgruppen aufgezeigt. Analog zur  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie konnte die Verringerung des Silanolgruppen-Anteils von ( $Q^3/Q^4$ ) = 38:62 auf ( $Q^3/Q^4$ ) = 35:65 durch die Oberflächenmodifizierung mit MPTMS anhand der IGC nachgewiesen werden.

Die Bestimmung der Oberflächenheterogenität konnte genutzt werden, um die Oberfläche im Hinblick auf spezielle Wechselwirkungen zu dem jeweiligen Adsorptiv zu untersuchen. Dabei lassen sich gezielt Sondenmoleküle verwenden und charakteristische Interaktionen nutzen, um wie im Fall des 2-Propanols zwischen verschiedenen Oberflächenspezies unterscheiden zu können. Die Oberflächencharakterisierung erfolgt mit Hilfe einer Vielzahl an Sondenmolekülen und dem Wissen um deren spezifische Eigenschaften, wie zum Beispiel Acidität oder Polarität, wodurch sich energetische Unterschiede beobachten und erklären lassen. Für eine Identifikation der Adsorbatspezies auf molekularer Ebene reicht diese Methode jedoch nicht aus, da sie keine strukturspezifischen Informationen aufzeigt. Als fortführender Schritt kann entsprechend Kapitel 4.5.2 eine Adsorption der Moleküle durch quantenchemische Berechnungen auf der Materialoberfläche simuliert werden. Aus der Ermittlung von Bindungsabständen und den jeweiligen Adsorptionsenergien lassen sich die ermittelten Werte aus der Bestimmung der Oberflächenheterogenität genauer einordnen.

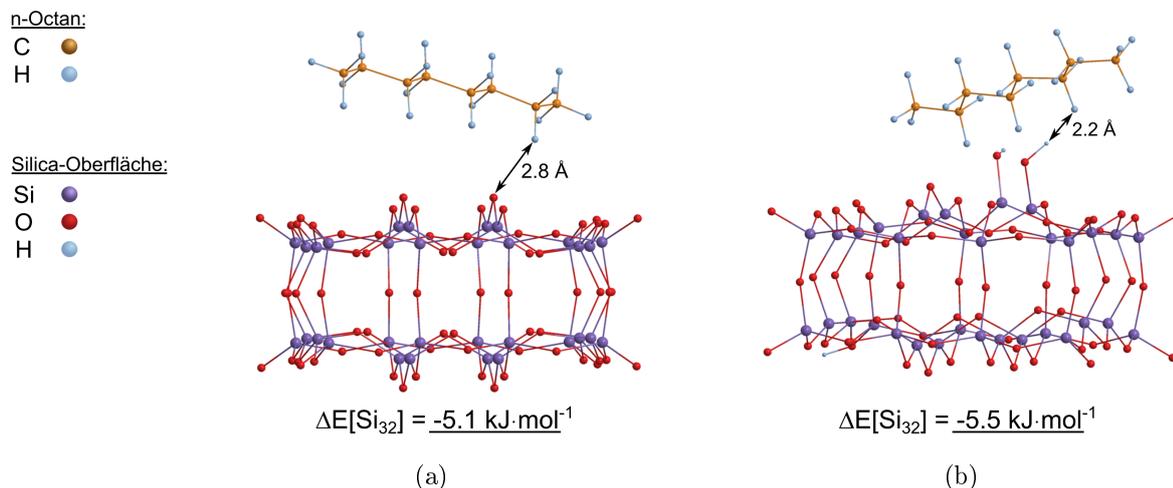
### 4.5.2 Quantenchemische Simulation

Unter der Annahme, dass die Wechselwirkungen der Sondenmoleküle untereinander im Vergleich zur Wechselwirkung mit der Oberfläche vernachlässigbar klein sind, stellt die Computermodellierung einzelner Moleküle auf der Oberfläche eine gute Ergänzung dar, um die molekularen Strukturen zu erfassen. Dafür wurde die Adsorption der Sondenmoleküle n-Oktan und 2-Propanol aus Kapitel 4.5.1 mittels DFT (engl. *Density Function Theory*) entsprechend der B3LYP/6-31(d)-Theorie auf einem Silicacluster simuliert und Bindungslängen sowie Bindungsenergien bestimmt. Der Silica-Cluster besteht mit  $\text{Si}_{32}\text{O}_{68}\text{H}_8$  aus 108 Atomen (Abbildung 4.50a) und besitzt eine Adsorptionsfläche von etwa einem Quadratnanometer. Als zusätzliche Modifikation des Cluster, um die LEWIS-acide Eigenschaft der silicatischen Oberfläche zu berücksichtigen, wurde eine Siloxanbindung zu zwei Silanolgruppen hydrolysiert. (Abbildung 4.50b)

Mit einer anschließenden Simulation der Adsorption von n-Oktan auf dieser Oberfläche konnte entsprechend der Beobachtungen aus den AEDF (Kapitel 4.5.1) gezeigt werden, dass sich die Adsorptionsenergie auf reinem Siloxan von einer Anwesenheit der Silanolgruppen nur geringfügig unterscheidet. Entsprechend Abbildung 4.51 weichen zwar die berechneten Atomabstände des Octans auf der Silicaoberfläche voneinander ab, aber die ermittelten Adsorptionsenergien sind für beide Adsorbate mit  $\Delta E = -5,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $\Delta E = -5,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  nahezu identisch. Das zeigt sowohl die schwachen Wechselwirkungen rein dispersiver Adsorption auf der Silicaoberfläche, als auch die geringe Selektion



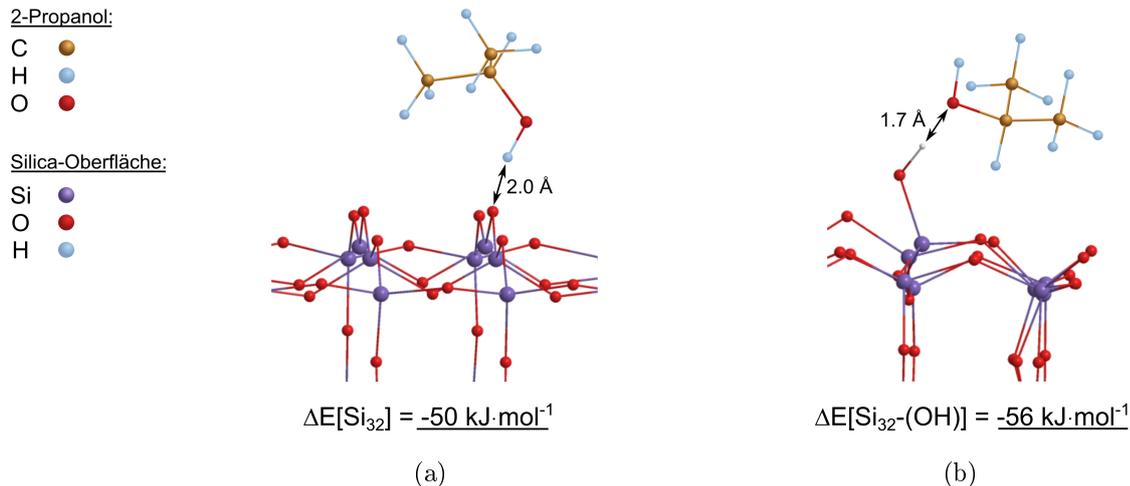
**Abbildung 4.50:** Verschiedene Silica-Cluster für die Molekülsimulation. (a: ausschließlich Siloxangruppen; b: Silanolgruppen an der adsorbierbaren Oberfläche)



**Abbildung 4.51:** Adsorptionszustände von n-Octan an verschiedenen Silicaoberflächen, ermittelt durch Molekülsimulation. (a: ausschließlich Siloxangruppen; b: Silanolgruppen an der adsorbierbaren Oberfläche)

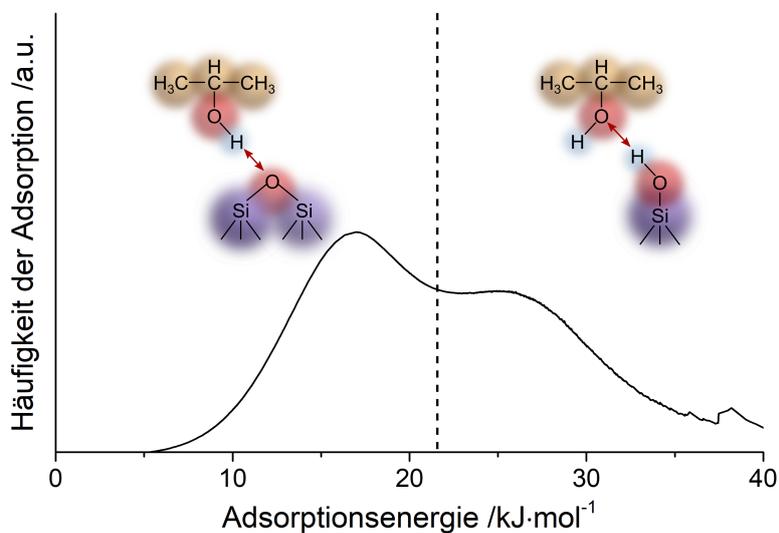
tivität von n-Octan als Sondenmolekül für die Änderung der Oberflächenpolarität. (Abbildung 4.51) Eine ausbleibende Aufspaltung der Adsorptionsenergien zwischen Siloxan- und Silanol-Adsorbaten mit dem Sondenmolekül n-Octan stimmen mit dem Ergebnis der AEDF aus Kapitel 4.5.1 überein. Durch die OH-Gruppe des 2-Propanols wird ein attraktiver Einfluss für die Adsorption auf der Feststoffoberfläche bei der Anwesenheit von Silanolgruppen beobachtet. Für die gefundenen Adsorbatspezies lassen sich in beiden Fällen eine Wasserstoffbrückenbindung als Hauptursache der Wechselwirkung beobachten. Das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe des 2-Propanols ist dabei im Fall von Siloxangruppen brückenbildend. Liegt eine Silanolgruppe auf der Oberfläche vor, wird über

diese eine Wasserstoffbrückenbindung zum Sauerstoff der Hydroxylgruppe realisiert. (Abbildung 4.52) Entscheidend für die Betrachtung einer Oberflächenheterogenität gemäß Kapitel 4.5.1 ist eine unterschiedliche Adsorptionsenergie ( $\Delta E$ ) für beide Adsorbate mit 2-Propanol. Dabei kann die Wechselwirkung bei der Anwesenheit von Silanolgruppen mit



**Abbildung 4.52:** Adsorptionszustände von 2-Propanol an verschiedenen Silicaoberflächen, ermittelt durch Molekülsimulation. (a: ausschließlich Siloxangruppen; b: Silanolgruppen an der adsorbierbaren Oberfläche)

$\Delta E = -56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  als höher-energetisch beschrieben werden, als die reine Siloxanoberfläche mit  $\Delta E = -50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . (Abbildung 4.53) Dieses Ergebnis deckt sich nicht mit der Interpretation binärer Adsorptionsenergieverteilungen am Beispiel vorangegangener Untersuchungen der Adsorption von 2-Propanol auf silanisierten Silicaoberflächen.<sup>[241]</sup> Begründet mit der Tatsache, dass die Maxima der Adsorptionsenergien von 2-Propanol zu Siloxangruppen aus der IGC-Messung einen kleineren Wert betragen ( $16 - 19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), als die Adsorption von Octan an der Silicaoberfläche ( $21 - 22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), wurde davon ausgegangen, dass es sich um disperse Wechselwirkungen zwischen der Siloxangruppe und der C2-Methylgruppe des 2-Propanols handeln muss. Dieser Theorie ist jedoch zu widersprechen. Es konnte mit Hilfe der quantenchemischen Simulation kein stabiler Zustand gefunden werden, in dem 2-Propanol über eine Methylengruppe mit den Siloxangruppen wechselwirkt. Die energetische Aufspaltung erfolgte ausschließlich zwischen verschiedenen Adsorbaten über die Hydroxylgruppe des 2-Propanols. (Abbildung 4.53)



**Abbildung 4.53:** Adsorptionsenergie verschiedener 2-Propanol-Adsorbate an Silicaoberflächen. (a: ausschließlich Siloxangruppen; b: Silanolgruppen an der adsorbierbaren Oberfläche)

Starke und schwache Wechselwirkungen des 2-Propanols auf silanolhaltigen Silicaoberflächen lassen sich somit ausschließlich auf polare Wechselwirkungen zur Oberfläche zurückführen. Der Unterschied der Adsorptionsenergie auf Basis dispersiver Wechselwirkung zeigte sich bei n-Octan als sehr gering und kann im Fall vorliegender polarer Gruppen gänzlich vernachlässigt werden. Die absoluten Werte der Adsorptionsenergie ermittelt durch DFT-Simulation sind nicht mit den Adsorptionsenergien aus der IGC-FC gleichzusetzen. Dennoch ließen sich die entsprechenden Adsorbatspezies anhand der Energiedifferenz zueinander einordnen, um somit die in Kapitel 4.5.1 bei 2-Propanols auftretende Oberflächenheterogenität erklären zu können. In jedem Fall stellt die Computersimulation mittels DFT ein entscheidendes Werkzeug für die Interpretation der IGC-FC Ergebnisse auf molekularer Ebene dar.



## 5. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die umfangreichen Möglichkeiten der Oberflächencharakterisierung mittels Inverser Gaschromatographie auf poröse und oberflächenmodifizierte Silica-Materialien anzuwenden, um das Potenzial dieser Methode zu evaluieren. Als Ausgangsmaterialien wurden poröse Gläser, Aerosil<sup>®</sup> und unporöse Glaskugeln gewählt, die in ihrer reinen Form und nach einer Oberflächenmodifizierung mit MPTMS durch verschiedene klassische Charakterisierungstechniken untersucht wurden. Anschließend konnten die Ergebnisse der IGC mit den ermittelten Materialeigenschaften verglichen werden, um eine kritische Einschätzung der Methode zu ermöglichen. Für Teilgebiete, wie zum Beispiel den polaren Anteil der Oberflächenenergie, war es möglich, eine Weiterentwicklung der Methode vorzustellen.

Zunächst erfolgte eine Untersuchung der Glasoberfläche durch die spektroskopischen Methoden FTIR und MAS-NMR. Dabei konnten im Fall silicatischer Materialien vor allem die Silanol- und Siloxangruppen festgestellt werden, welche die Oberflächenzusammensetzung dominieren und damit die Oberflächeneigenschaften des Materials bestimmen. Durch eine anschließende Oberflächenmodifizierung mit MPTMS wurden signifikante Veränderungen festgestellt. Zum einen lässt sich die Einführung kovalent gebundener organischer Silane auf der Silicaoberfläche nachweisen. Zum anderen zeigt sich jedoch, dass durch die Modifizierung mit MPTMS keine homogene monomolekulare Bedeckung zu erwarten ist. Die Konzentration der Oberflächen-Silanolspezies wird reduziert, aber nicht vollständig eliminiert, wie es bei einer überstöchiometrischen Reaktion mit dem Mercaptosilan zu erwarten wäre. Eine mittels thermischer Verfahren bestimmte Beladung von  $>15 \text{ MPTMS} \cdot \text{nm}^{-2}$  zeigt, dass trotz unvollständiger Bedeckung Orte hoher Beladung vorliegen. Erklären lässt sich die Oberflächenmodifizierung nicht durch mehrfache Silanschichten, sondern durch strickleiterartige Oligomerketten des MPTMS und gleichzeitig frei zugänglichen Silanolgruppen auf der Oberfläche des Ausgangsmaterials. Die ermittelte Zersetzungstemperatur des Organosilans als Oberflächenmodifizierung liegt mit  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  deutlich oberhalb der Messtemperatur, die für die IGC-Messung angewendet wurde. So-

mit ist davon auszugehen, dass die Oberfläche zerstörungsfrei charakterisiert wurde. Zu Beginn erfolgte eine Bewertung der Chromatogramme als Ausgangspunkt für weiterführende thermodynamische Berechnungen. Dabei zeigte sich, dass die Retentionszeitbestimmung nach HICKS eine zuverlässige Auswertungsmethode für schnell eluierende Sondenmoleküle ist. Dennoch weicht die Qualität der Chromatogramme stark vom gewählten Sondenmolekül ab und muss für weitere Untersuchungen berücksichtigt werden. Vor allem polare Sondenmoleküle mit sehr starken Wechselwirkungen zur Silicaoberfläche weisen lange Retentionszeiten auf und weichen von der idealen Peak-Form ab. Aus diesem Grund ist bei langen Retentionszeiten die integrale Bestimmung des Massenschwerpunktes der Signale zu empfehlen. Ziel sollte es sein, den für jede Messung relevanten Bereich ( $\gamma_S^D$ ,  $\gamma_S^{SP}$ ,  $I_M$ ,  $K_A/K_D$ , BET-Oberfläche, AEDF) durch geeignete Messbedingungen (Wahl der Sondenmoleküle, Säulenlänge, Temperatur, Flussrate etc.) so zu wählen, dass die Qualität aller Sondenmoleküle das Optimum erreicht. Stark wechselwirkende polare Sondenmoleküle müssen ebenso wie schnell eluierende Alkane gleichermaßen gute Chromatogramme erzeugen. Nur so können zuverlässige und vergleichbare Ergebnisse erzielt werden. Die Messung von Oberflächeneigenschaften durch die IGC ist in zwei Modi unterschiedlicher Konzentration möglich. Zunächst erfolgten die Untersuchungen bei sehr geringen Injektionsmengen im Modus der *Infinite Dilution* (ID). Dabei konnten aus den Retentionszeiten zunächst freie Adsorptionsenthalpien für die jeweiligen Sondenmoleküle ermittelt werden. Eine Auftragung dieser Werte in Abhängigkeit von ihrem topologischen Index für das jeweilige Molekül lässt bereits eine Einordnung der Oberflächeneigenschaften zu. So ist bei reinen Silica eine stärkere polare Wechselwirkung insbesondere zu LEWIS-basischen Sondenmolekülen zu beobachten, welche durch die Oberflächenmodifizierung abgeschwächt wird. Für den Vergleich verschiedener Materialien ist es nötig, die dispersiven und polaren Anteile der Oberflächenenergie voneinander zu separieren. Der dispersive Anteil wurde nach dem Modell von DORRIS und GRAY aus dem Anstieg der Alkangeraden ermittelt. Es zeigt sich, dass der Temperatureinfluss auf die Ergebnisse dispersiver Anteile der Oberflächenenergie für reine Silica und MPTMS-modifizierte Silica unterschiedlich ist. Bis zu einer Temperatur von 80 °C weisen oberflächenmodifizierte Silica einen höheren Anteil dispersiver Wechselwirkungen auf, der durch eine bessere Polarisierbarkeit mit Einführung des organischen Restes zu begründen ist. Bei höheren Temperaturen sinkt der  $\gamma_S^D$  aufgrund des thermischen Verhaltens der Mercatopropylgruppen unter die Werte des reinen Silica. Die Bestimmung des polaren Anteils der Oberflächenenergie setzt die Verwendung polarer Sondenmoleküle voraus. Als Ursache der polaren Wechselwirkungen wurden die LEWIS-Säure-Base-Wechselwirkungen identifiziert. Durch eine Weiterentwicklung des VAN-OSS-Modells konnte aus den spezifischen freien Adsorptionsenthalpien

polarer Sondenmoleküle mit der IGC-Messung der polare Anteil der Oberflächenenergie bestimmt werden. Dafür wurde statt aus einer Kombination monopolarer LEWIS-acider und LEWIS-basischer Sondenmoleküle mit anschließender Einzelbestimmung von  $\gamma_S^+$  und  $\gamma_S^-$  ein gewichtetes nichtlineares Parameterschätzverfahren angewendet. Die damit erhaltenen Werte sind auf Basis aller verwendeter monopolarer sowie bipolarer Sondenmoleküle als zuverlässig einzuschätzen. Eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit zeigte entgegen dem dispersiven Anteil der Oberflächenenergie einen leichten Anstieg des  $\gamma_S^{SP}$  mit steigender Temperatur.

Die Summe dispersiver und polarer Wechselwirkungen ergibt den Gesamtwert der Oberflächenenergie, der für die Adsorption der Sondenmoleküle auf der Oberfläche ausschlaggebend ist. Ein direkter Vergleich zum klassischen Verfahren der Kontaktwinkelmessung ist nicht möglich. Zum einen lassen sich poröse Materialien nicht ohne weiteres vermessen. Zum anderen ist der ermittelte Wert der Oberflächenspannung aus der Kontaktwinkelmessung nicht mit einer freien Oberflächenenergie gleichzusetzen, auch wenn beide Stoffgrößen die gleiche Einheit besitzen. Zuletzt ist nicht vollständig geklärt, inwiefern eine Tropfenform mit konkreten Benetzungswinkel innerhalb eines porösen Systems oberhalb der Siedetemperatur zu interpretieren ist. Es zeigte sich jedoch sowohl in Kontaktwinkelmessungen als auch in der IGC, dass für alle Silica-Materialien der polare Anteil den dispersiven Anteil der Oberflächenenergie deutlich übersteigt. Im Fall der Oberflächenmodifikation poröser Gläser mit MPTMS wird die Polarität der Oberfläche deutlich reduziert, stellt aber weiterhin die größere Wechselwirkungskomponente dar. Nach der Bestimmung der gesamten Oberflächenenergie der verschiedenen Materialien konnte der Ansatz der nichtlinearen Parameterschätzung ebenfalls genutzt werden, um LEWIS-Parameter ( $\gamma_L$ ) für weitere Sondenmoleküle zu bestimmen. Damit konnte die Anzahl für die IGC-Auswertung verfügbarer Moleküle, welche mitunter sehr sensitiv auf die Oberflächenchemie reagieren, weiter erhöht werden.

Mit dem Ergebnis der LEWIS-Säure-Base-Wechselwirkungen polarer Sondenmoleküle konnte durch verschiedene Modelle eine Oberflächenacidität bestimmt werden. Dabei stellte sich der Ansatz nach GUTMANN als einfachste und zuverlässigste Methode dar, um die Acidität der Silica-Materialien zu bestimmen. Gegenüber der gängigen linearisierten Lösung der GUTMANN-Gleichung wird die gewichtete nicht-lineare Lösung durch das selbst entwickelte Parameterschätzverfahren empfohlen, da dies zu exakteren Ergebnissen führt. Die Untersuchung der Acidität ergab für poröse Gläser, Aerosil® und nichtporöse NBS-Glaskugeln einen überwiegend LEWIS-aciden Charakter. Die Oberflächenmodifizierung führte zwar zur Absenkung des Elektronenakzeptor-Parameters  $K_A$  bei gleichzeitigem Anstieg des Elektronendonator-Parameters  $K_D$ . Dennoch blieb im Verhältnis  $K_A/K_D$  eine

Dominanz der LEWIS-Acidität trotz MPTMS an der Oberfläche bestehen. Eine Aciditätsbestimmung durch die LEWIS-Parameter des VAN-OSS-Ansatzes kann nur bei der Messung durch eine große Anzahl verschiedener Sondenmoleküle empfohlen werden, da sonst eine Unterrepräsentation des Elektronenakzeptor-Parameters zu beobachten ist und das Material als zu basisch dargestellt wird.

Eine weitere Anwendung des Modus *Infinite Dilution* (ID) ist die Bestimmung kinetischer Parameter. Dabei wird durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen eine temperaturunabhängige Adsorptionsenthalpie, sowie die Adsorptionsentropie jedes Sondenmoleküls ermittelt. Beide Werte lassen sich für die Darstellung des Kompensationseffektes in ein Verhältnis setzen. Damit ließ sich zeigen, dass für LEWIS-basische Sondenmoleküle ein eigener Adsorptionsmechanismus mit einer höheren isokinetischen Temperatur festzustellen ist. Dies kann auf die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu den Siloxan- und Silanolgruppen der Silicaoberfläche zurückgeführt werden. Die ermittelten temperaturunabhängigen Adsorptionsenthalpien können für alle Modelle der IGC-ID anstatt der freien Adsorptionsenthalpien eingesetzt werden. In der Kontrolle der Messwerte zeigten sich jedoch höhere Abweichungen zu den tatsächlich gemessenen Werten, als es innerhalb der Versuche konstanter Temperatur der Fall war. Damit kann der Mehraufwand durch die Messung bei mindestens drei verschiedenen Temperaturen nicht durch ein universelleres Ergebnis gerechtfertigt werden. Zumal trotz Temperaturunabhängigkeit durch die Verwendung der Adsorptionsenthalpien kein Absolutwert der Acidität für das Material ermittelt werden kann, da der Einfluss vieler Messparameter (Säulenlänge, Flussrate, Packungsdichte etc.) unberücksichtigt bleibt. Dementsprechend wird weiterhin der Vergleich mehrerer Materialsysteme durch ein Messen unter gleichen Versuchsbedingungen und bei gleicher Temperatur empfohlen.

Mit Hilfe des zweiten Modus der IGC (*Finite Concentration*, FC) konnten textuelle und energetische Eigenschaften der Oberfläche untersucht werden. Der Vergleich der Ergebnisse aus der IGC-FC mit klassischer Analytik erfolgte zunächst mit Texturdaten aus bildgebenden Verfahren sowie der Quecksilberporosimetrie, Stickstoffsorption und Laserbeugung. Dabei nahm besonders die Stickstoffadsorption einen großen Stellenwert ein, da sich die erhaltenen Isothermen mit denen aus der IGC-FC im Bereich  $0 < p/p_0 < 0,35$  vergleichen ließen. Die durch verschiedene Sondenmoleküle ermittelten spezifischen Oberflächen konnten simultan mit den N<sub>2</sub>-BET-Oberflächen diskutiert werden. Es zeigte sich eine Kongruenz im Einfluss der MPTMS-Anbindung auf die Oberfläche. Die verschiedenen Sondenmoleküle ergaben aufgrund der Unterschiede in Molekülgröße und Wechselwirkungsstärke auf Silicaoberflächen jeweils charakteristische Werte für die spezifische Oberfläche. Bei der Interpretation dieser Werte ist zu berücksichtigen, dass das BET-Modell

keine komplexen Wechselwirkungssysteme berücksichtigt. Der individuelle Einfluss der Wechselwirkungsstärke adsorbierender Sondenmoleküle in der IGC-FC konnte durch die HENRY-Konstante ermittelt werden.

Eine weitere Möglichkeit der Oberflächencharakterisierung stellt das Modell der Nanorauheit dar, in dem ein Vergleich der Adsorption sterisch anspruchsvoller Alkane mit linearen n-Alkanen erfolgt. Größenausschlusseffekte konnten bei den untersuchten Silica nicht festgestellt werden. Für das verrundete poröse Glas und Aerosil<sup>®</sup> als pyrogenes Silica war eine optimale Zugänglichkeit der Oberfläche zu beobachten. Erst durch die Oberflächenmodifizierung mit MPTMS wurde eine Oberflächenrauheit für Isooktan als Sondenmolekül generiert. Für Cyclooktan war jedoch auf der modifizierten Silicaoberfläche eine bessere Zugänglichkeit als für die n-Alkane zu beobachten. Eine mechanistische Erklärung auf molekularer Ebene konnte diesbezüglich nicht gefunden werden. Im Fall des NBS wurde hingegen durchgehend eine starke Nanorauheit detektiert, die sich durch die Oberflächenmodifizierung ebenfalls verstärkte.

Die energetische Untersuchung der Oberfläche erfolgte durch die Ermittlung der Adsorptions-Energie-Verteilungs-Funktion (AEDF) aus den zuvor bestimmten Isothermen verschiedener Sondenmoleküle. Es zeigte sich erneut die Sensitivität LEWIS-basischer Sondenmoleküle am Beispiel des 2-Propanols. Während unpolare oder monopolar LEWIS-acide Sondenmoleküle eine energetisch homogene Oberfläche anzeigten, konnten durch 2-Propanol zwei energetisch unterschiedliche Zustände detektiert werden. Die konkreten Adsorbatstrukturen wurden durch eine quantenchemische Simulation als Wasserstoffbrückenbindungen des Propans zu Silanol- sowie Siloxangruppen identifiziert. Auf Basis dieser möglichen Zuordnung der hochenergetischen Silanolgruppen und niederenergetischen Siloxangruppen konnte aus der AEDF eine Quantifizierung der Glasoberfläche erfolgen. Es zeigte sich ähnlich den Ergebnissen der <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren durch die Oberflächenmodifizierung eine Abnahme des Verhältnisses Silanol/Siloxan. Damit konnte ein Verbleib detektierbarer Silanolgruppen trotz überstöchiometrischer Beladung mit MPTMS mittels IGC-FC gezeigt werden.

Die Inverse Gaschromatographie stellt ein vielfältiges Werkzeug zur Oberflächencharakterisierung dar. Obwohl das chromatographische Experiment einzelner Sondenmoleküle der Ausgangspunkt ist, besitzt es das Potenzial zur Lösung komplexer physikalisch-chemischer Fragestellungen zu verschiedenen Oberflächeneigenschaften. Die ermittelten Werte stimmen bei einer ausreichenden Vielfalt der Sondenmoleküle mit den Ergebnissen klassischer Charakterisierungstechniken überein. Ein großer Vorteil ist die Variabilität der Messparameter. Damit lassen sich nicht nur spezielle Umgebungsbedingungen technischer Prozesse

(Temperatur, Flussrate) nachstellen, sondern es können ganz konkret Wechselwirkungen zwischen Oberflächen und einzelnen Substanzen festgestellt werden. Somit lässt sich beispielsweise die Selektivität von Adsorbentien, die Reaktivität von Katalysatoroberflächen oder eine Benetzbarkeit durch bestimmte Moleküle ermitteln bzw. vorhersagen. Zudem können etwaige Limitierungen durch die Morphologie des Feststoffes oder die Moleküleigenschaften der Sondenmoleküle vergleichsweise einfach durch eine geschickte Wahl der Messparameter umgangen werden. Ein Nachteil dieser Methode ist jedoch die Verwendung von Stoffgrößen, wie zum Beispiel LEWIS-Parametern und Molekülbedeckungsflächen. Zum einen sind LEWIS-Parameter aus Kontaktwinklexperimenten aufgrund von physikalischen Eigenschaften nicht für alle Sondenmoleküle bestimmbar. Zum anderen ist die Molekülbedeckungsfläche vom jeweiligen Adsorbens abhängig und vor allem bei polaren Sondenmolekülen nicht ausreichend sicher zu ermitteln. Weiterhin ist es aufgrund unterschiedlicher Literaturwerte bei identischen Materialien teilweise schwierig die geeigneten Parameter festzulegen. Besonders bei linearisierten Verfahren oder der Verwendung einzelner Sondenmolekülpaare wirkt sich ein unkorrekter Parameter besonders stark auf das Ergebnis aus. Das entwickelte nichtlineare Parameterschätzverfahren stellt dazu eine alternative Vorgehensweise dar. Durch die gleichzeitige Berücksichtigung einer hohen Zahl unterschiedlicher Sondenmoleküle ist es möglich, zuverlässige Ergebnisse zu ermitteln. Ein zusätzliches Ergebnis dieser Arbeit ist die Bestimmung der LEWIS-Parameter weiterer Sondenmoleküle.

## 6. Ausblick

Innerhalb des Materialsystems poröser Gläser und pyrogener Silica konnte durch eine umfangreiche Analyse die Bestimmung der Oberflächeneigenschaften durch die Verwendung verschiedener IGC-Modelle im Detail dargestellt werden. Es zeigte sich vor allem eine hohe Komplexität der Untersuchung im Hinblick auf zu beachtende Messbedingungen, die Auswahl des Modellsystems und die Verwendung geeigneter Parameter. Ziel weiterer Arbeiten sollte es daher sein, die einzelnen Einflüsse experimenteller Parameter, wie zum Beispiel die Probenmasse, BET-Oberfläche oder den Säulendurchmesser, auf das Experiment zu eliminieren, um die IGC als allgemeingültige und schnelle, aber dennoch flexible und sensitive Messmethode zu etablieren. Dafür sind jedoch groß angelegte Versuchsreihen und/oder Ringversuche mit verschiedenen Geräten und Anwendern notwendig. Im Zuge des IGC-Symposiums 2020 wurde durch die Firma *Adscientis* ein Ringversuch für verschiedene industrielle und akademische IGC-Nutzer gestartet, in dem mit verschiedenen standardisierten Materialien ein allgemeingültiges Messkonzept entwickelt werden soll, um vergleichbare Datensätze zu erzeugen. Zusätzlich ist es nötig, vorhandene Stoffparameter zu vereinheitlichen und deren Korrektheit anhand verschiedener Standardmaterialien zu bestätigen. Das nichtlineare Parameterschätzverfahren könnte dabei eine entscheidende Rolle ausmachen. Es lassen sich damit beispielsweise nicht nur LEWIS-Parameter für neue Sondenmoleküle bestimmen, sondern auch bereits existierende Werte für das IGC-Experiment korrigieren. Voraussetzung dafür sind jedoch geeignete Standards, um eine zuverlässige Datengrundlage für die Berechnung nutzen zu können.

Auf Basis dieser Standardisierung sollte es möglich sein, weitere Silica-Materialien zu charakterisieren. Dabei kann sowohl die Silicamatrix (zum Beispiel Fällungskieselsäuren, Xerogele oder biogene Silica), die Textur als auch die Art der Oberflächenmodifizierung variiert werden. Durch die Verwendung bekannter Silica-Oberflächen können die Eigenschaften verschiedener funktioneller Gruppen unterschiedlicher Silane miteinander verglichen werden. Erste Untersuchungen erfolgten dabei bereits zu oberflächenmodifizierten Glasmembranen für eine Anwendung als Ionenseparator in einer Redoxflowbatterie.<sup>[208]</sup> Anschließend besteht die Möglichkeit, die gewonnenen Kenntnisse auf weitere Oxide oder

Mischoxide anzuwenden. Insbesondere Zeolite und deren Charakterisierung hinsichtlich des Potentials adhäsiver Wechselwirkung sowie der Säure-Base-Eigenschaften spielen in der technischen Anwendung eine große Rolle. Aber auch die Hydrophobizität von Lacken, Harzen oder Aktivkohle ließe sich durch die Bestimmung der Gesamtoberflächenenergie untersuchen. Zuletzt können auch durch die Einführung katalytischer Zentren in den untersuchten Materialien Informationen über ablaufende Reaktionsmechanismen gewonnen werden.

Besonders im Hinblick auf eine unzureichende alternative Analytik sind die Ergebnisse aus den IGC-Versuchen schwer zu verifizieren. Ziel sollte es sein, zusätzliche Kontrollinstanzen durch klassische Analytik zu etablieren. Beispielsweise existiert die Möglichkeit mit Hilfe einer speziellen Kammer<sup>[242]</sup> auch unporöse, glatte Material-Platten in der IGC zu vermessen. Auf diese Weise könnten die Werte der Oberflächenenergie aus der IGC mit den Oberflächenspannungen der Kontaktwinkelmessungen in ein Verhältnis gebracht werden, um eine Korrelation der Methoden zu untersuchen. Weiterhin können die Ergebnisse der Isothermen aus IGC-FC-Messungen mit statischen Sorptionsmessungen dieser Sondenmoleküle verglichen werden. Für eine Bestätigung des gefundenen Adsorptionsmechanismus von 2-Propanol auf der Silicaoberfläche wäre eine Untersuchung mit weiteren polaren Sondenmolekülen, wie zum Beispiel dem Diethylether, interessant. Aufgrund des fehlenden Wasserstoffs kann das Sauerstoffatom der Ethergruppe nur mit den Silanolgruppen Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, nicht aber mit den Siloxanen. Eine monomodale Adsorptions-Energie-Verteilungs-Funktion würde bestätigen, dass dispersive Wechselwirkungen als nieder-energetische Adsorptionszentren ausgeschlossen werden können.

Nicht zuletzt ist die Frage nach der Interpretation der Ergebnisse entscheidend. Eine technische Anwendung der IGC soll helfen, stoffliche Eigenschaften, wie zum Beispiel Löslichkeit, Benetzungsverhalten oder Adsorptionsstärke, durch die ermittelten physiko-chemischen Eigenschaften vorauszusagen. Dazu sind beispielsweise katalytische Testreaktionen notwendig, um die physiko-chemischen Oberflächeneigenschaften mit den makroskopischen Verhalten des Feststoffes zu korrelieren. Abschließend soll diese Arbeit Ausgangspunkt für eine einheitliche Anwendung der Inversen Gaschromatographie sein, auf deren Ergebnissen neue Theorien zu Adsorptionsprozessen von Sondenmolekülen an der Feststoff-Phasengrenze entwickelt werden können oder bereits Vorhandene verifizierbar sind.



## 7. Appendix

### 7.1 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

#### Symbole - Lateinische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
$A$	Oberfläche	$m^2$
$a$	molekulare Bedeckungsfläche	$\text{\AA}^2$
$c$	Gasphasenkonzentration	$mol \cdot L^{-1}$
$C$	IGC-Gerätekonstante	$mJ \cdot m^{-2}$
$D_{90}$	Partikelgröße mit 90 %	$nm$
$d_P$	Porendurchmesser	$nm$
$D_P$	Partikelgröße	$nm$
$\vec{E}_i$	Feldstärke	$V \cdot m^{-1}$
$E$	Energie	$J$
$G$	freie Enthalpie	$J$
$\Delta G_{ads}$	freie Adsorptionsenthalpie	$kJ \cdot mol^{-1}$
$H$	Enthalpie	$J$
$h$	Signalhöhe im Chromatogramm	<i>a.u.</i>
$I_M$	morphologischer Wechselwirkungsparameter	
$j$	JAMES-MARTIN-Korrekturfaktor	
$K_A$ und $K_D$	GUTMANN-Parameter	
$K_H$	HENRY-Konstante	$\frac{\mu mol}{g \cdot atm}$
$K_L$	LANGMUIR-Konstante	
$l$	Länge	$m$
$m$	Masse	$g$
$M$	molare Masse	$g \cdot mol^{-1}$
$n$	Stoffmenge	$mol$
$N_A$	Avogadrokonstante	$mol^{-1}$
$p$	Druck	$Pa$

$p/p_0$	Relativdruck	
$p_0$	Partialdruck	$Pa$
$Q$	Wärmeenergie	$J$
$q$	Konzentration adsorbierter Spezies	$mol \cdot g^{-1}$
$R$	universelle Gaskonstante	$\frac{kg \cdot m^2}{s^2 \cdot mol \cdot K}$
$r$	PEARSON-Koeffizient	
$S$	Entropie	$J \cdot K^{-1}$
$T$	Versuchstemperatur	$^{\circ}C$
$t_R$	Retentionszeit	$s$
$u$	Oberflächenenergie	$J \cdot m^{-2}$
$\dot{V}$	Flussrate/Volumenstrom	$mL \cdot min^{-1}$
$V$	molares Volumen	$L \cdot mol^{-1}$
$V_N$	Retentionsvolumen	$cm^3$
$V_P$	Porenvolumen	$cm^3 g^{-1}$
$W$	Arbeit	$J$
$W_i$	WIENER Index	
$y$	Molenbruch der Gasphasenkonzentration	

## Symbole - Griechische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
$\alpha$	Polarisierbarkeit	$C \cdot m^2 \cdot V^{-1}$
$\alpha_L$	linearer Ausdehnungskoeffizient	$K^{-1}$
$\beta$	isokinetische Temperatur	
$\delta$	chemische Verschiebung	$ppm$
$\epsilon$	Adsorptionsenergie	$J$
$\epsilon_p$	Dielektrizitätskonstante	$/F \cdot m^{-1}$
$\gamma$	freie Oberflächenenergie	$mJ \cdot m^{-2}$
$\gamma_S$	freie Oberflächenenergie eines Feststoffes	$mJ \cdot m^{-2}$
$\gamma_L$	freie Oberflächenenergie einer Flüssigkeit	$mJ \cdot m^{-2}$
$\gamma^D$	dispersiver Anteil der freien Oberflächenenergie	$mJ \cdot m^{-2}$
$\gamma^{SP}$	polarer Anteil der freien Oberflächenenergie	$mJ \cdot m^{-2}$
$\gamma^+$ und $\gamma^-$	LEWIS-Parameter	$mJ \cdot m^{-2}$
$\Gamma_i$	Oberflächenüberschuss adsorbierter Spezies	$mol \cdot m^2$
$\theta$	Kontaktwinkel	$^{\circ}$
$\Theta_{H_2O}$	Bedeckungsgrad physisorbierter Wassermoleküle	

$\Theta_{OH}$	Bedeckungsgrad der Silanolgruppen	
$\mu$	chemisches Potential	$J$
$\mu^*$	Dipolmoment	$F \cdot m^{-1}$
$\bar{\nu}$	Wellenzahl	$cm^{-1}$
$\rho$	Dichte	$g \cdot cm^{-3}$
$\sigma$	Oberflächenspannung	$mJ \cdot m^{-2}$
$v$	adsorbiertes Volumen	$m^3$
$X_T$	topologischer Index	
$X(\epsilon)$	Verteilungsfunktion der Adsorptionsenergien	
$\omega_i$	Wichtungsfaktor	

## Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
bzw.	beziehungsweise
Bsp.	Beispiel
bzgl.	bezüglich
ca.	circa
dest.	destilliert
dt.	deutsch
ehem.	ehemals
engl.	englisch
et al.	und andere (lat. <i>et alii</i> )
k. A.	keine Angabe
konz.	konzentriert
lat.	lateinisch
p. a.	analysenrein (lat. <i>pro analysi</i> )
spez.	spezifisch
verd.	verdünnt
vgl.	vergleiche
AEDF	Energieverteilungsfunktion der Adsorption
AFM	Rasterkraftmikroskopie
AN	Akzeptornummer
APTES	(3-Aminopropyl)triethoxysilan
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
BET	Oberfläche nach BRUNNAER, EMMETT, TELLER
BJH	Sorption nach BARRETT, JOYNER, HALENDA

CA	Condensation Approximation
CP	Kreuzpolarisation
CPG	poröse Glaskugeln
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DN	Donornummer
DSC	Differentialthermoanalyse
DVS	dynamische Wasserdampfsorption
ECP	Elution am charakteristischen Punkt
EDX	energie-dispersive Röntgenspektroskopie
ETD	EVERHART-THORNLEY-Detektor
FACP	Frontalanalyse am charakteristischen Punkt
FC	<i>Unendliche Verdünnung</i> (engl. <i>Infinite Dilution</i> )
FID	Flammenionisationsdetektor
HKUSK-1	metallorganische Gerüstverbindung
HSAB	Hard-Soft-Acids-Bases-Konzept
ID	<i>Endliche Konzentration</i> (engl. <i>Finite Concentration</i> )
IGC	Inverse Gaschromatographie
FTIR	FOURIER-Transformations-Infrarotspektroskopie
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MAS	Magic-Angle-Spinning
MEK	Methylethylketon
MPTMS	(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan
NBS	Natriumborosilicatglas
NLPS	nichtlineares Parameterschätzverfahren
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
OWRK	Kontaktwinkel nach OWENS, WENDT, RABEL, KAEUBLE
REM	Rasterelektronen-Mikroskopie
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Wechselzahl (engl. <i>Turnover Frequency</i> )
TPD	temperaturprogrammierte Desorption
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

## 7.2 Liste der Publikationen

### 7.2.1 Poster und Vorträge auf Tagungen

1. Vortrag: Characterisation of the physico-chemical properties of porous materials via inverse gas chromatography; Bad Soden, XVIII. POROTEC Workshop zur Charakterisierung von feinteiligen und porösen Materialien (16.08.2016)
2. Vortrag: Characterisation of the physico-chemical properties of porous materials by inverse gas chromatography; Köln, 6th International IGC Symposium (19.06.2017)
3. Poster: Manganese assisted phase transformation of AAO membranes; Kiel, 30. Deutsche Zeolith-Tagung (28.02.-02.03.2018)
4. Poster: Adsorption of polar and nonpolar vapors on porous materials studied by IGC, Adsorption of polar and nonpolar vapors on porous materials studied by IGC; Leipzig, Quantachrome Workshop und Leipziger Symposium on dynamic sorption (16.-17.04.2018)
5. Poster: Characterization of porous materials by Inverse Gas Chromatography (IGC), Wien, 1<sup>st</sup> European Symposium on Sorption Science (05.-07.09.2018)
6. Vortrag: Adsorption of polar and nonpolar vapors on porous materials studied by IGC, Niedernhausen, XIX. POROTEC Workshop über die Charakterisierung von feinteiligen und porösen Festkörper (13.-14.11.2018)
7. Vortrag: Adsorption of polar and nonpolar vapors on porous materials studied by Inverse Gas Chromatography (IGC); Osnabrück, Institutsseminar - Physikalische Chemie (08.01.2019)
8. Vortrag: Adsorption of polar and nonpolar vapors on porous materials studied by Inverse Gas Chromatography (IGC); Leipzig, Institutsseminar - Technische Chemie (15.05.2019)
9. Vortrag: IGC studies on acid-base properties of polymers and silica materials; Köln, 8<sup>th</sup> International IGC-Symposium (04.06.2019)
10. Poster: Adsorption of polar and nonpolar vapors on porous materials studied by IGC, Perth, 19<sup>th</sup> International Zeolite Conference (07.-12.07.2019)

### 7.2.2 Eigene Publikationen

1. Meyer, R., Meyerhöfer, F., Dvoracek, D., Grimm, S., Enke, D., Steinhart, M.; Manganese assisted phase transformation of highly ordered porous anodized alumina, -in Vorbereitung-
2. Heinke, F., Meyer, R., Wagner, G. and Oeckler, O. (2015), Crystal Structure Determination of  $\text{Ag}_3\text{Pb}_4\text{Bi}_{11}\text{Se}_{22}$  by Microfocussed Synchrotron Radiation, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 641: 192-196. doi:10.1002/zaac.201400559
3. Mögelin, H., Yao, G., Zhong, H., dos Santos, A. R., Barascu, A., Meyer, R., Krenkel, S., Wassersleben, S., Hickmann, T., Enke, D., Turek, T. and Kunz, U.; *Journal of Power Sources* (2018), 377, 18-25. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.12.001
4. Bauer, F., Meyer, R., Czihal, S., Bertmer, M., Decker, U., Naumov, S., Uhlig, H., Steinhart, M. and Enke, D.; Functionalization of porous siliceous materials, Part 2: Surface characterization by inverse gas chromatography, *J. Chrom. A* (2019), 1603, 297-310. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.06.031>
5. Carstens, S., Meyer, R. and Enke, D.; Towards Macroporous  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Routes, Possibilities and Limitations, *Materials* (2020), 13, 1787. DOI: 10.3390/ma13071787
6. Kohns, R., Meyer, R., Wenzel, M., Matysik, J., Enke, D., Tallarek, U.; In situ synthesis and characterization of sulfonic acid functionalized hierarchical silica monoliths, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (2020), 96, 67-82. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05383-z>

## 7.3 Curriculum Vitae

- 01/2016-11/2020      **Universität Osnabrück**  
Institut für Physikalische Chemie  
**Doktorarbeit in Chemie**  
Dissertation: “Die Inverse Gaschromatographie als Charakterisierungstechnik für Oberflächen - Untersuchungen an oberflächenmodifizierten Silica-Materialien“
- 10/2012-12/2015      **Universität Leipzig**  
**M.Sc. Chemie**  
Masterarbeit mit Spezialisierung auf Technische Chemie  
Titel: “Charakterisierung elektrolytisch hergestellter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Membranen als Ausgangsstoff für hoch-geordnete hochtemperaturstabile Trägermaterialien“  
**Abschluss: Master of Science**
- 10/2008-10/2012      **Universität Leipzig**  
**B.Sc. Chemie**  
Bachelorarbeit mit Spezialisierung auf Organische Chemie  
Titel: “Die Modifizierung von Decalinsystemen“  
**Abschluss: Bachelor of Science**
- 08/2001-06/2008      **Gymnasium Brandis**  
**Abschluss: Allgemeine Hochschulreife**





# Literaturverzeichnis

- [1] W. E. Farneth, R. J. Gorte, *Chemical Reviews* **1995**, *95*(3), 615–635.
- [2] L. Wang, F.-S. Xiao, *ChemCatChem* **2014**, *6*(11), 3048–3052.
- [3] E. W. Thiele, *Industrial & Engineering Chemistry* **1939**, *31*(7), 916–920.
- [4] EAG Laboratories, „Analytical Resolution vs. Detection Limit“, unter: <https://www.eag.com/resources-type/bubble-chart-analytical-resolution-vs-detection-limit/m-006916-bubble-chart/> (Abgerufen am 23.03.2020).
- [5] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure and Applied Chemistry* **1994**, *66*(8), 1739–1758.
- [6] D. Losic, R. J. Pillar, T. Dilger, J. G. Mitchell, N. H. Voelcker, *Journal of Porous Materials* **2007**, *14*(1), 61–69.
- [7] B. Rückert, U. Kolb, *Micron (Oxford, England : 1993)* **2005**, *36*(3), 247–260.
- [8] T. Gross, M. Ramm, H. Sonntag, W. Unger, H. M. Weijers, E. H. Adem, *Surface and Interface Analysis* **1992**, *18*(1), 59–64.
- [9] B. Scarlett, J. Litster, B. Ennis, *The Science and Engineering of Granulation Processes: Wetting, Nucleation and Binder Distribution*, Bd. 15 von *Particle Technology Series*, Springer Netherlands, Dordrecht, **2004**.
- [10] A. J. Kinloch, *Adhesion and Adhesives: Science and Technology: Seite 39-46*, Springer Netherlands, Dordrecht, **1987**.
- [11] S. Mohammadi-Jam, K. E. Waters, *Advances in Colloid and Interface Science* **2014**, *212*, 21–44.
- [12] A. Schönbacher, *Adsorption. In: Thermische Verfahrenstechnik.*, Springer, Berlin and Heidelberg, **2002**.

- [13] A. Koczynska, G. W. Ehrenstein, *Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Universität Erlangen-Nürnberg*.
- [14] D. Y. Kwok, T. Gietzelt, K. Grundke, H.-J. Jacobasch, A. W. Neumann, *Langmuir* **1997**, *13*(10), 2880–2894.
- [15] P. L. Du Noüy, *The Journal of General Physiology* **1925**, *7*(5), 625–631.
- [16] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, Physics textbook, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [17] B. E. Rapp, *Microfluidics: Modelling, Mechanics and Mathematics*, 453–465.
- [18] T. Young, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1805**, *95*, 65–87.
- [19] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley VCH Lehrbuchkollektion 1, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [20] M. E. Schrader, *Langmuir* **1995**, *11*(9), 3585–3589.
- [21] H. Salmang, H. Scholze, *Keramik*, Bd. 86, 6. Aufl., Springer, Berlin, **1982**.
- [22] R. N. Wenzel, *Industrial & Engineering Chemistry* **1936**, *28*(8), 988–994.
- [23] A. B. D. Cassie, S. Baxter, *Transactions of the Faraday Society* **1944**, *40*, 546.
- [24] R. Fürstner, C. Neinhuis, W. Barthlott, *Nachrichten aus der Chemie* **2000**, *48*(1), 24–28.
- [25] C. J. van Oss, R. J. Good, M. K. Chaudhury, *Langmuir* **1988**, *4*(4), 884–891.
- [26] J. Schultz, K. Tsutsumi, J.-B. Donnet, *Journal of Colloid and Interface Science* **1977**, *59*(2), 272–276.
- [27] R. Shuttleworth, *Proceedings of the Physical Society. Section A* **1950**, *63*(5), 444–457.
- [28] J. W. Gibbs, *The collected works of J. Willard Gibbs*, The Collected Works of J. Willard Gibbs, Yale University Press, **1948**.
- [29] S. W. Ip, J. M. Toguri, *Journal of Materials Science* **1994**, *29*(3), 688–692.
- [30] M. E. Schrader, G. I. Loeb, *Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications*, Springer US and Imprint and Springer, Boston, MA, **1992**.

- [31] F. M. Fowkes, *Journal of Adhesion Science and Technology* **1987**, *1*(1), 7–27.
- [32] E. Kraus, B. Baudrit, P. Heidemeyer, M. Bastian, D. A. Nguen, I. Starostina, O. Stoyanov, *Chemie Ingenieur Technik* **2015**, *87*(10), 1334–1341.
- [33] A. J. Kinloch, *Adhesion and Adhesives: Science and Technology*, Springer Netherlands, Dordrecht, **1987**.
- [34] G. N. Lewis, K. S. Pitzer, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Dover Books on Chemistry and Physical Chemistry, Dover Publications, New York, **1966**.
- [35] F. M. Fowkes, *Tribology Series* **1981**, *7*, 119–137.
- [36] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [37] J. Spelt, A. Neumann, *Journal of Colloid and Interface Science* **1988**, *122*(1), 294–297.
- [38] J. DelHommelle, P. Millié, *Molecular Physics* **2001**, *99*(8), 619–625.
- [39] C. J. van Oss, M. K. Chaudhury, R. J. Good, *Advances in Colloid and Interface Science* **1987**, *28*, 35–64.
- [40] J. Dann, *Journal of Colloid and Interface Science* **1970**, *32*(2), 302–320.
- [41] J. Dann, *Journal of Colloid and Interface Science* **1970**, *32*(2), 321–331.
- [42] R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85*(22), 3533–3539.
- [43] W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts: An Overview*, Wiley, New York, **1980**.
- [44] A. J. Martin, R. L. Synge, *The Biochemical Journal* **1941**, *35*(1-2), 91–121.
- [45] A. J. Martin, R. L. Synge, *The Biochemical Journal* **1941**, *35*(12), 1358–1368.
- [46] A. V. Kiselev, Y. I. Yashin, *Gas-Adsorption Chromatography*, Springer US, Boston, MA and s.l., **1969**.
- [47] J. R. Conder, C. L. Young, *Physicochemical Measurement by Gas Chromatography*, Wiley XIX, Chichester - New York etc, **1979**.
- [48] E. Glueckauf, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1947**, 1302–1308.

- [49] D. H. James, C. S. G. Phillips, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1954**, 1066.
- [50] E. Cremer, H. Huber, *Angewandte Chemie* **1961**, 73(13), 461–465.
- [51] D. Butler, D. R. Williams, *Academic Press* **2000**, 3609–3614.
- [52] V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, New York, **1978**.
- [53] G. M. Dorris, D. G. Gray, *Journal of Colloid and Interface Science* **1980**, 77(2), 353–362.
- [54] Adscientis - Smart Inverse Chromatography, „Inverse Chromatography“, unter: <https://www.adscientis.com/inverse-chromatography.html> (Abgerufen am 07.03.2020).
- [55] F. Thielmann, *Journal of Chromatography A* **2004**, 1037(1-2), 115–123.
- [56] E. Pefferkorn, *Interfacial Phenomena in Chromatography*, Bd. 80 von *Surfactant science series*, M. Dekker, New York, **1999**.
- [57] F. Bauer, R. Meyer, S. Czihal, M. Bertmer, U. Decker, S. Naumov, H. Uhlig, M. Steinhart, D. Enke, *Journal of Chromatography. A* **2019**, 1603, 297–310.
- [58] J. E. Guillet, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1970**, 4(7), 1669–1674.
- [59] D. G. Gray, J. E. Guillet, *Macromolecules* **1972**, 5(3), 316–321.
- [60] H.-J. Cantow, G. Dall'Asta, J. D. Ferry, H. Fujita, M. Gordon, W. Kern, G. Natta, S. Okamura, C. G. Overberger, T. Saegusa, G. V. Schulz, W. P. Slichter, A. J. Staverman, J. K. Stille, *Mechanisms of Polyreactions-Polymer Characterization*, Bd. 21 von *Advances in Polymer Science*, Springer, Berlin and Heidelberg, **1976**.
- [61] A. M. Abushihada, F. E. Shunbo, F. Al-Hajjar, Y. Y. Al-Sultan, *Journal of High Resolution Chromatography* **1979**, 2(8), 512–516.
- [62] E. Papirer, H. Balard, A. Vidal, *European Polymer Journal* **1988**, 24(8), 783–790.
- [63] E. Papirer, H. Balard, Y. Rahmani, A. P. Legrand, L. Facchini, H. Hommel, *Chromatographia* **1987**, 23(9), 639–647.

- [64] L. Qian, Y. Ren, T. Liu, D. Pan, H. Wang, G. Chen, *Chemical Engineering Journal* **2012**, *213*, 186–194.
- [65] H. J. Helen, S. G. Gilbert, *Journal of Food Science* **1985**, *50*(2), 454–458.
- [66] X. Han, L. Jallo, D. To, C. Ghoroi, R. Davé, *Journal of Pharmaceutical Sciences* **2013**, *102*(7), 2282–2296.
- [67] D. J. Burnett, J. Khoo, M. Naderi, J. Y. Y. Heng, G. D. Wang, F. Thielmann, *AAPS PharmSciTech* **2012**, *13*(4), 1511–1517.
- [68] J. Y. Y. Heng, F. Thielmann, D. R. Williams, *Pharmaceutical Research* **2006**, *23*(8), 1918–1927.
- [69] P. E. Luner, Y. Zhang, Y. A. Abramov, M. T. Carvajal, *Crystal Growth & Design* **2012**, *12*(11), 5271–5282.
- [70] A. Voelkel, B. Strzemiecka, K. Adamska, K. Milczewska, *Journal of Chromatography. A* **2009**, *1216*(10), 1551–1566.
- [71] C. F. Poole (Hrsg.: ), *Gas chromatography: Chapter 20 - Physicochemical Measurements (Inverse Gas Chromatography)*, 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2012**.
- [72] A. Voelkel, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2004**, *72*(2), 205–207.
- [73] E. Fekete, J. Móczó, B. Pukánszky, *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *269*(1), 143–152.
- [74] K. Bendada, B. Hamdi, L. Boudriche, H. Balard, R. Calvet, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2016**, *504*, 75–85.
- [75] M. Rückriem, A. Inayat, D. Enke, R. Gläser, W.-D. Einicke, R. Rockmann, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *357*(1-3), 21–26.
- [76] E. Díaz, S. Ordóñez, A. Vega, J. Coca, *Thermochimica Acta* **2005**, *434*(1-2), 9–14.
- [77] E. Papirer, R. Lacroix, J.-B. Donnet, *Carbon* **1996**, *34*(12), 1521–1529.
- [78] E. Papirer, E. Brendle, F. Ozil, H. Balard, *Carbon* **1999**, *37*(8), 1265–1274.
- [79] R. Menzel, A. Bismarck, M. S. Shaffer, *Carbon* **2012**, *50*(10), 3416–3421.
- [80] M. Rudolph, R. Hartmann, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2017**, *513*, 380–388.

- [81] B. Strzemiecka, K. Héberger, A. Voelkel, *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, *127*(5), 3839–3847.
- [82] T. Koch, „Application of IGC for Characterisation of TiO<sub>2</sub> Pigments.“, International IGC Symposium, **2017**.
- [83] G. Lacroix, E. Brendle, „Inverse Chromatography Technics (CGI-CLI) for surface properties characterization of materials used in aeronautical and space applications.“, International IGC Symposium, **2016**.
- [84] A. Cruickshank, D. H. Everett, *Journal of Chromatography A* **1963**, *11*, 289–294.
- [85] P. Mukhopadhyay, H. P. Schreiber, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1995**, *100*, 47–71.
- [86] D. W. Morton, C. L. Young, *Journal of Chromatographic Science* **1995**, *33*(9), 514–524.
- [87] A. T. James, A. J. P. Martin, *The Biochemical Journal* **1952**, *50*(5), 679–690.
- [88] J. Schultz, L. Lavielle, C. Martin, *The Journal of Adhesion* **1987**, *23*(1), 45–60.
- [89] S. A. Greene, H. Past, *The Journal of Physical Chemistry* **1958**, *62*(1), 55–58.
- [90] J. F. M. Denayer, G. V. Baron, *Adsorption* **1997**, *3*(4), 251–265.
- [91] J. S. Alper, R. I. Gelb, *Journal of Physical Organic Chemistry* **1993**, *6*(5), 273–280.
- [92] O. Exner, *Nature* **1964**, *201*(4918), 488–490.
- [93] L. Liu, Q. X. Guo, *Chemical Reviews* **2001**, *101*(3), 673–695.
- [94] R. Ranganathan, N. N. Bakhshi, J. F. Mathews, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1977**, *55*(5), 544–551.
- [95] D. M. Ruthven, B. K. Kaul, *Adsorption* **1998**, *4*(3/4), 269–273.
- [96] K.-U. Goss, R. P. Schwarzenbach, *Environmental Science & Technology* **1999**, *33*(19), 3390–3393.
- [97] F. M. Fowkes, *Industrial & Engineering Chemistry* **1964**, *56*(12), 40–52.
- [98] L. A. Girifalco, R. J. Good, *The Journal of Physical Chemistry* **1957**, *61*(7), 904–909.

- [99] G. L. Gaines, *Polymer Engineering and Science* **1972**, *12*(1), 1–11.
- [100] R.-J. Roe, *The Journal of Physical Chemistry* **1968**, *72*(6), 2013–2017.
- [101] A. S. Münch, F. O. Mertens, *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, *270*, 180–188.
- [102] O. Planinšek, J. Zadnik, Š. Rozman, M. Kunaver, R. Dreu, S. Srčić, *International Journal of Pharmaceutics* **2003**, *256*(1-2), 17–23.
- [103] C. Bilgiç, D. Topaloğlu Yazıcı, N. Karakehya, H. Çetinkaya, A. Singh, M. M. Chahimi, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2014**, *50*, 204–210.
- [104] A. Voelkel, E. Andrzejewska, R. Maga, M. Andrzejewski, *Polymer* **1996**, *37*(3), 455–462.
- [105] E. Papirer, S. Li, H. Balard, J. Jagiello, *Carbon* **1991**, *29*(8), 1135–1143.
- [106] H. Wiener, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*(1), 17–20.
- [107] H. Wiener, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*(11), 2636–2638.
- [108] H. Wiener, *The Journal of Physical and Colloid Chemistry* **1948**, *52*(6), 1082–1089.
- [109] E. Brendle, E. Papirer, *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, *194*(1), 207–216.
- [110] E. Brendle, E. Papirer, *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, *194*(1), 217–224.
- [111] M. Barysz, G. Jashari, R. S. Lall, V. K. Srivastava, N. Trinajstić, *On the Distance Matrix of Molecules Containing Heteroatoms*, Studies in physical and theoretical chemistry, **1983**.
- [112] M. Nardin, E. Papirer, *Powders And Fibers: Interfacial Science and Applications*, CRC Press, **2019**.
- [113] S. Abbott, „From IGC data to formulation insight“, International IGC Symposium, **2020**.
- [114] Adscientis - Smart Inverse Chromatography, „Surface morphology“, unter: <https://www.adscientis.com/inverse-chromatography.html> (Abgerufen am 07.03.2020).

- [115] A. Saada, E. Papirer, H. Balard, B. Siffert, *Journal of Colloid and Interface Science* **1995**, *175*(1), 212–218.
- [116] E. Brendle, R. Dümpelmann, M. Rückriem, J. Adolphs, „Zeolites Characterization by Inverse Gas Chromatography: Precise, Easy & Significant“.
- [117] Structure Commission of the International Zeolite Association, „Database of Zeolite Structures“, unter: <https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=BEA> (aufgerufen am 07.03.2020), **2017**.
- [118] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V. Smith, *Nature* **1978**, *271* (5645), 512–516.
- [119] Adscientis - Smart Inverse Chromatography, „Polar character and acid base properties“, unter: <https://www.adscientis.com/polar-character-and-acid-base-properties.html> (Abgerufen am 07.03.2020).
- [120] S. C. Das, I. Larson, D. A. V. Morton, P. J. Stewart, *Langmuir* **2011**, *27*(2), 521–523.
- [121] M. A. Mohammad, *Journal of Chromatography. A* **2013**, *1318*, 270–275.
- [122] ACCU DYNE TEST - Diversified Enterprises, „Surface Tension Components and Molecular Weight of Selected Liquids“, unter: [https://www.accudynetest.com/surface\\_tension\\_table.html?rd=self&sortby=sort\\_st\\_disp](https://www.accudynetest.com/surface_tension_table.html?rd=self&sortby=sort_st_disp) (Abgerufen am 13.07.2020).
- [123] Z. Yao, D. Wu, J. Y. Heng, S. Lanceros-Méndez, E. Hadjittofis, W. Su, J. Tang, H. Zhao, W. Wu, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2017**, *78*, 55–59.
- [124] S. Ramanaiah, V. Karde, P. Venkateswarlu, C. Ghoroi, *RSC Advances* **2015**, *5*(60), 48712–48719.
- [125] D. Chadwick, *The Lancet* **1994**, *343*(8889), 89–91.
- [126] D. S. Baldwin, K. Ajel, *Neuropsychiatric Disease and Treatment* **2007**, *3*(2), 185–191.
- [127] R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*(23), 7684–7690.
- [128] R. S. Drago, B. B. Wayland, *Journal of the American Chemical Society* **1965**, *87*(16), 3571–3577.

- [129] R. S. Drago, L. B. Parr, C. S. Chamberlain, *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*(10), 3203–3209.
- [130] F. L. Riddle, F. M. Fowkes, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*(9), 3259–3264.
- [131] J. Lara, H. Schreiber, *Journal of Coatings Technology* **1991**, *63*(801).
- [132] J. Jagiełło, G. Ligner, E. Papirer, *Journal of Colloid and Interface Science* **1990**, *137*(1), 128–136.
- [133] S. J. Gregg, R. Stock, *Transactions of the Faraday Society* **1957**, *53*, 1355.
- [134] E. Cremer, *Monatshefte für Chemie und Verwandte Teile Anderer Wissenschaften* **1961**, *92*(1), 112–115.
- [135] J. R. Conder, J. H. Purnell, *Transactions of the Faraday Society* **1969**, *65*(0), 839–848.
- [136] D. DeVault, *The Theory of Chromatography: Journal of the American Chemical Society* **1943**, *65*(4), 532–540.
- [137] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1940**, *62*(7), 1723–1732.
- [138] K. S. W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*(4), 603–619.
- [139] C. H. Bosanquet, *Nature* **1959**, *183*(4656), 252–253.
- [140] J. R. Conder, J. H. Purnell, *Transactions of the Faraday Society* **1968**, *64*(0), 3100–3111.
- [141] J. R. Conder, J. H. Purnell, *Transactions of the Faraday Society* **1969**, *65*(0), 824–838.
- [142] E. Glückauf, *Nature* **1945**, *156*(3973), 748–749.
- [143] E. Wicke, *Angewandte Chemie* **1947**, *19*(1), 15–21.
- [144] J. R. Conder, J. H. Purnell, *Transactions of the Faraday Society* **1968**, *64*(0), 1505–1512.
- [145] W. Henry, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1803**, *93*, 29–274.

- [146] R. Sander, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2015**, *15*(8), 4399–4981.
- [147] I. Langmuir, *Journal of the American Chemical Society* **1916**, *38*(11), 2221–2295.
- [148] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*(2), 309–319.
- [149] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, fourth edition Aufl., **2019**.
- [150] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*(9-10), 1051–1069.
- [151] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. L. Llewellyn, G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, 2. Aufl., Elsevier/Academic Press, Amsterdam, **2014**.
- [152] R. I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, A Wiley Interscience publication, Wiley, New York, **1996**.
- [153] S. Brunauer, P. H. Emmett, *Journal of the American Chemical Society* **1937**, *59*(12), 2682–2689.
- [154] P. E. Bugge, R. H. Kerlogue, F. West Wick, *Nature* **1946**, *158*, 28.
- [155] P. H. Emmett, *Advances in Catalysis* **1948**, *1*, 65–90.
- [156] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Bd. 16 von *Particle Technology Series*, Springer, Dordrecht, **2004**.
- [157] H. Kellou, B. Hamdi, E. Brendlé, T. Gottschalk-Gaudig, H. Barthel, H. Ridaoui, H. Balard, J.-B. Donnet, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *327*(1-3), 90–94.
- [158] H. Balard, *Langmuir* **1997**, *13*(5), 1260–1269.
- [159] B. Charmas, R. Leboda, *Journal of Chromatography A* **2000**, *886*(1-2), 133–152.
- [160] S. Ross, J. P. Olivier, *On Physical Adsorption*, Interscience Publishers, **1964**.
- [161] W. Rudzinski, D. H. Everett, *Adsorption Of Gases Heterogeneous Surf*, Elsevier Science, Oxford, **1991**.

- [162] W. Rudziński, J. Jagiełło, Y. Grillet, *Journal of Colloid and Interface Science* **1982**, *87*(2), 478–491.
- [163] Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, J. E. Sueiras, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*(1), 123–129.
- [164] A. Inayat, B. Reinhardt, H. Uhlig, W.-D. Einicke, D. Enke, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*(9), 3753–3764.
- [165] D. G. Levitt, *Physical Review A* **1973**, *8*(6), 3050–3054.
- [166] K. Malek, M.-O. Coppens, *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*(5), 2801–2811.
- [167] D. N. Jaguste, S. K. Bhatia, *Chemical Engineering Science* **1995**, *50*(2), 167–182.
- [168] Restagno, Bocquet, Biben, *Physical Review Letters* **2000**, *84*(11), 2433–2436.
- [169] J. S. Andrade, U. M. S. Costa, M. P. Almeida, H. A. Makse, H. E. Stanley, *Physical Review Letters* **1999**, *82*(26), 5249–5252.
- [170] H. Klöpfer, *A method for purifying highly dispersed oxides of metals or metalloids: DE 762723*, **1942**.
- [171] D. Enke, R. Gläser, U. Tallarek, *Chemie Ingenieur Technik* **2016**, *88*(11), 1561–1585.
- [172] S.K. Wason, *High fluoride compatibility dentifrice abrasives and compositions: US Patent US4340583A*, **1980**.
- [173] H. A. Alyosef, A. Eilert, J. Welscher, S. S. Ibrahim, R. Denecke, W. Schwieger, D. Enke, *Particulate Science and Technology* **2013**, *31*(5), 524–532.
- [174] F. Kainer, *Kieselgur, ihre Gewinnung, Veredlung und Anwendung*, Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, F. Enke, **1951**.
- [175] H. P. Hood, M. E. Nordberg, *Treated Borosilicate Glass, Patent: US 2106744A, Corning Glass Works*, **1934**.
- [176] D. Enke, F. Janowski, W. Schwieger, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *60*(1-3), 19–30.
- [177] B. Reinhardt, Dissertation, Universität Leipzig, **2014**.

- [178] J. Kullmann, D. Enke, S. Thraenert, R. Krause-Rehberg, A. Inayat, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, 357(1-3), 17–20.
- [179] W. Gille, O. Kabisch, S. Reichl, D. Enke, D. Fürst, F. Janowski, *Microporous and Mesoporous Materials* **2002**, 54(1-2), 145–153.
- [180] W. Vogel, *Glaschemie*, 3. Aufl., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg and s.l., **1992**.
- [181] F. Janowski, W. Heyer, *Poröse Gläser: Herstellung, Eigenschaften und Anwendung*, 1. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1982**.
- [182] Christian Küster, Dissertation, Universität Leipzig, **2016**.
- [183] D. Enke, K. Otto, F. Janowski, W. Heyer, W. Schwieger, W. Gille, *Journal of Materials Science* **2001**, 36(9), 2349–2357.
- [184] F. Janowski, W. Heyer, *Zeitschrift für Chemie* **1979**, 19(1), 1–11.
- [185] E. A. Porai-Koshits, *Phase-Separation Phenomena in Glasses: Proceedings of the first All-Union Symposium on Phase-Separation Phenomena in Glasses, Leningrad, April 16-18, 1968*, The Structure of Glass, Springer, Boston, MA, **1973**.
- [186] C.E. Searight, E.M. Alexander, J.R. Ryan, *Method for Manufacturing Glass Beads, Patent, US 3323888A, Cataphote Corp, 1964*.
- [187] S. Li, L. Nguyen, H. Xiong, M. Wang, T. C.-C. Hu, J.-X. She, S. M. Serkiz, G. G. Wicks, W. S. Dynan, *Nanomedicine : Nanotechnology, Biology, and Medicine* **2010**, 6(1), 127–136.
- [188] Evonik Resource Efficiency GmbH, „AEROSIL - Fumed Silica: Technical Overview“, unter: <https://www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/Technical-Overview-AEROSIL-Fumed-Silica-EN.pdf> (Abgerufen am 07.03.2020), **2015**.
- [189] T. Addona, R. J. Munz, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1999**, 38(6), 2299–2309.
- [190] C. Schnell, M. Wissler, K. Hengartner, *Verfahren zur Herstellung von Siliciumdioxid mit Stark Verdickend und Thixotropierend Wirkenden Eigenschaften: DE2337495A1, 1973*.

- [191] O. W. Flörke, H. A. Graetsch, F. Brunk, L. Benda, S. Paschen, H. E. Bergna, W. O. Roberts, W. A. Welsh, C. Libanati, M. Ettliger, D. Kerner, M. Maier, W. Meon, R. Schmoll, H. Gies, D. Schiffmann (Hrsg.: ), *Silica*, Bd. 236, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**.
- [192] A. Lazaro, M. C. van de Griend, H. Brouwers, J. W. Geus, *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *181*, 254–261.
- [193] L. T. Zhuravlev, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *173*(1-3), 1–38.
- [194] L. Žagar, D. H. Höfgen, H. F. Jordan, H. J. Kubuschok, *Untersuchung der Beschaffenheit von Glasoberflächen mit Hilfe der Sorptionstechnik*, Bd. 2941 von *Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen, Fachgruppe Bau / Steine/Erden*, VS Verlag für Sozialwissenschaften, Wiesbaden, **1980**.
- [195] F. Bauer, H. Ernst, U. Decker, M. Findeisen, H.-J. Gläsel, H. Langguth, E. Hartmann, R. Mehnert, C. Peuker, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, *201*(18), 2654–2659.
- [196] D. Kerner, V. Leiner, *Colloid and Polymer Science* **1975**, *253*(11), 960–968.
- [197] J. Mathias, G. Wannemacher, *Journal of Colloid and Interface Science* **1988**, *125*(1), 61–68.
- [198] M. J. D. Low, N. Ramasubramanian, *The Journal of Physical Chemistry* **1967**, *71*(9), 3077–3081.
- [199] S. Dash, S. Mishra, S. Patel, B. K. Mishra, *Advances in Colloid and Interface Science* **2008**, *140*(2), 77–94.
- [200] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2006**, *45*(20), 3216–3251.
- [201] F. Bauer, S. Czihal, M. Bertmer, U. Decker, S. Naumov, S. Wassersleben, D. Enke, *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *250*, 221–231.
- [202] S. Czihal, Dissertation, Universität Leipzig, **2018**.
- [203] F. Bauer, H. Ernst, D. Hirsch, S. Naumov, M. Pelzing, V. Sauerland, R. Mehnert, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, *205*(12), 1587–1593.

- [204] T. Kikukawa, K. Kuraoka, K. Kawabe, K. Yasuda, K. Hirao, T. Yazawa, *Journal of the American Ceramic Society* **2004**, *87*(3), 504–506.
- [205] S. Faramawy, A. M. El-Fadly, A. Y. El-Naggar, A. M. Youssef, *Surface and Coatings Technology* **1997**, *90*(1-2), 53–63.
- [206] Merck KGaA, „Modified Silica Gels“, unter: <https://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-products.html?TablePage=9657304> (abgerufen am 04.03.2020), **2020**.
- [207] M. Wu, Y. Chen, R. Wu, R. Li, H. Zou, B. Chen, S. Yao, *Journal of Chromatography. A* **2010**, *1217*(26), 4389–4394.
- [208] H. Mögelin, G. Yao, H. Zhong, A. R. dos Santos, A. Barascu, R. Meyer, S. Krenkel, S. Wassersleben, T. Hickmann, D. Enke, T. Turek, U. Kunz, *Journal of Power Sources* **2018**, *377*, 18–25.
- [209] K. Kuraoka, *Journal of Membrane Science* **2001**, *182*(1-2), 139–149.
- [210] Ivoclar Vivadent GmbH, „Monobond Plus - Wissenschaftliche Dokumentation“, unter: <http://downloads.ivoclarvivadent.com/zoolu-website/media/document/996/Monobond+Plus> (Abgerufen am 04.03.2020).
- [211] A. McClellan, H. Harnsberger, *Journal of Colloid and Interface Science* **1967**, *23*(4), 577–599.
- [212] M. A. Tshabalala, *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *65*(5), 1013–1020.
- [213] F. Cakar, H. Ocak, E. Ozturk, S. Mutlu-Yanic, D. Kaya, N. San, O. Cankurtaran, B. Bilgin-Eran, F. Karaman, *Liquid Crystals* **2014**, *41*(9), 1323–1331.
- [214] P. H. Emmett, S. Brunauer, *Journal of the American Chemical Society* **1937**, *59*(8), 1553–1564.
- [215] T. E. Everhart, R. F. M. Thornley, *Journal of Scientific Instruments* **1960**, *37*(7), 246–248.
- [216] S. Lowell, J. E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*, Bd. 2 von *Powder Technology Series*, third edition Aufl., Springer Netherlands, Dordrecht and s.l., **1991**.
- [217] Porotec - Vertrieb von wissenschaftlichen Geräten GmbH, „Gas Pyknometrie“, unter: [https://www.porotec.de/dichte/gas\\_pyknometrie.html](https://www.porotec.de/dichte/gas_pyknometrie.html) (Abgerufen am 30.07.2020).

- [218] G. Eshel, G. J. Levy, U. Mingelgrin, M. J. Singer, *Soil Science Society of America Journal* **2004**, *68*(3), 736–743.
- [219] J. Fahrenfort, *Spectrochimica Acta* **1961**, *17*(7), 698–709.
- [220] M. J. Duer, *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*, Blackwell, Oxford, **2004**.
- [221] H. Friebolin, C. M. Thiele, *Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [222] D. K. Owens, R. C. Wendt, *Journal of Applied Polymer Science* **1969**, *13*(8), 1741–1747.
- [223] Adscientis, „Smart inverse Chromatography - Software“, **2016**.
- [224] The MathWorks Inc., „MATLAB; Release 2017a“, **2017**.
- [225] Universität München - Fakultät für Chemie und Pharmazie, „Density Functional Theory“, unter: <https://www.cup.uni-muenchen.de/ch/compchem/energy/dft1.html> (Abgerufen am 18.07.2020).
- [226] Lee, Yang, Parr, *Physical Review. B, Condensed Matter* **1988**, *37*(2), 785–789.
- [227] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*(7), 5648–5652.
- [228] Jaguar, „Jaguar 7.6“, **2009**.
- [229] K. Chabrol, M. Gressier, N. Pebere, M.-J. Menu, F. Martin, J.-P. Bonino, C. Marichal, J. Brendle, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*(43), 9695.
- [230] A. K. Mishra, S. Allauddin, R. Narayan, T. M. Aminabhavi, K. Raju, *Ceramics International* **2012**, *38*(2), 929–934.
- [231] F. Bauer, V. Sauerland, H. Ernst, H.-J. Gläsel, S. Naumov, R. Mehnert, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, *204*(3), 375–383.
- [232] S. Mitchell, A. Bonilla, J. Pérez-Ramírez, *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *127*(1-2), 278–284.
- [233] University of Washington, „Dielectric Constant of Common solvents“, unter: [https://depts.washington.edu/eo optic/linkfiles/dielectric\\_chart%5B1%5D.pdf](https://depts.washington.edu/eo optic/linkfiles/dielectric_chart%5B1%5D.pdf) (Abgerufen am 22.07.2020).

- [234] Technische Universität Kreta, „Methyl ethyl keton“, unter: <http://www.microkat.gr/msdspd90-99/Methyl%20ethyl%20ketone.html> (Abgerufen am 22.07.20).
- [235] G. Castello, S. Vezzani, G. D'Amato, *Journal of Chromatography A* **1997**, 779(1-2), 275–286.
- [236] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, H. Butenschön, B. Elvers, *Organische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [237] I. A. Starostina, N. V. Makhrova, O. V. Stoyanov, I. V. Aristov, *The Journal of Adhesion* **2012**, 88(9), 751–765.
- [238] C. Della Volpe, D. Maniglio, S. Siboni, M. Morra, *Journal of Adhesion Science and Technology* **2003**, 17(11), 1477–1505.
- [239] F. M. Flores, M. Gamba, R. T. Sánchez, E. Brendlé, J. Brendlé, *Applied Clay Science* **2016**, 134, 83–88.
- [240] E. Papirer, *Adsorption on Silica Surfaces*, Bd. v.90 von *Surfactant Science Ser.*, Chapman and Hall/CRC, Boca Raton, **2000**.
- [241] H. Ridaoui, J.-B. Donnet, H. Balard, H. Kellou, B. Hamdi, H. Barthel, T. Gottschalk-Gaudig, A.-P. Legrand, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 330(1), 80–85.
- [242] Adscientis - Smart Inverse Chromatography, „Extension of the IGC analytical techniques to flat solid surfaces: feasibility study“, unter: [https://www.adscientis.com/this\\_site\\_user\\_upload/application/document/an-4\\_flatsurf.pdf](https://www.adscientis.com/this_site_user_upload/application/document/an-4_flatsurf.pdf) (Abgerufen am 18.08.2020).