

# Montanuniversität Leoben

## Sorptionsinduzierter Verformung hierarchisch porösen Materialien

Untersuchungen mittels in-situ Röntgen und Neutronen  
Kleinwinkelstreuung



### Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Montanistischen Wissenschaften  
an der Montanuniversität Leoben

**Dipl.-Ing. Roland Johann Morak**



Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physik der  
Montanuniversität Leoben durchgeführt.

Leoben, 17.10.2017



## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

## **AFFIDAVIT**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

---

Datum

---

Unterschrift



# Danksagung

In erster Linie möchte ich mich bei Professor Oskar Paris für die Chance an diesem Thema arbeiten zu können bedanken. Die regelmäßigen wissenschaftlichen Gespräche und die zahlreichen spontanen Diskussionen, für die er immer Zeit gefunden hat, ermöglichten mir das notwendige Verständnis zu erlangen und die grundlegenden Fragen dieser Arbeit zu beantworten. Die Unterstützung durch Professor Paris endete jedoch nicht bei Problemen des theoretischen Verständnisses, sondern reichte bis hin zu nächtlichen, schlafraubenden Experimenten, wofür ich mich herzlichst bedanken möchte.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Projektpartnern, im speziellen bei Florian Putz, Christian Balzer, Stephan Braxmeier, Nicola Hüsing und Gudrun Reichenauer für die angeregte Zusammenarbeit und die wertvollen Beiträge zu dieser Arbeit. Nur mit ihrer Hilfe war es möglich die wichtigen Zusammenhänge zu erkennen.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Kollegen für eine wunderbare Zeit bedanken. Bei Peter Moharitsch und Heinz Pirker für die präzise, technische Umsetzung meiner Ideen, bei Gerhard Popovski für die Programmierung der Steuersoftware, ohne die meine Anlage nicht funktionieren würde und bei Christian Koczvara für die Unterstützung, die Studenten zum Lernen zu motivieren. Bei Rainer Lechner und Christian Prehal möchte ich mich für die Unterstützung im Finish meiner Arbeit und bei Lukas Ludescher für die Unterstützung bei den teils endlosen Messzeiten bedanken.

Mein herzlicher Dank gilt auch Heide Kirchberger für den bürokratischen Beistand und die stetigen Erinnerungen, ohne die ich vieles vergessen hätte.

Mein größter Dank jedoch gilt meiner Familie. Meinen Eltern Gabriele und Maximilian, die mich schon zu Schulzeiten tatkräftig unterstützten und während meines Studiums immer die richtige Art und Weise der Motivation für mich fanden. Meinen Schwestern, Marie-Luise und Simone, die mir mit einem offenen Ohr und Rat, den man nur von seinen Schwestern erhalten kann, zur Seite standen.

Hervorheben möchte ich noch meine Lebensgefährtin Petra, die viel Geduld und Verständnis zeigen musste, mich trotzdem immer unterstützte und mir die Möglichkeit bot meine Gedanken auch einmal von der Arbeit zu lösen.



# Inhalt

Zusammenfassung

Abstract

|  |    |
|--|----|
| 1. Motivation .....  | 1  |
| 2. Grundlagen.....   | 5  |
| 2.1. Poröse Materialien.....   | 5  |
| 2.2. Gassorption in porösen Medien.....                                  | 8  |
| 2.2.1. Sorptionsmodelle.....   | 12 |
| 2.2.2. Sorption in mesoporösen Materialien .....                         | 17 |
| 2.2.3. Sorptionsinduzierte Verformung .....                              | 19 |
| 2.3. Kleinwinkelstreuung.....  | 25 |
| 2.3.1. Arten von Strahlung.....  | 25 |
| 2.3.2. Wechselwirkung von Röntgen- und Neutronenstrahlung mit Materie..  | 26 |
| 2.3.3. Kleinwinkelstreuung an Materialien mit geordneter Mesoporen ..... | 31 |
| 2.3.4. In-situ Kleinwinkelstreuung.....                                  | 39 |
| 3. In-situ Sorptions– und Streueinheiten.....                            | 42 |
| 3.1. Setup für in-situ SANS Experimente.....                             | 43 |
| 3.2. Setup für in-situ SAXS Experimente (ISSU) .....                     | 48 |
| 3.2.1. Gasdosierungssystem .....   | 48 |
| 3.2.2. Temperierungssysteme für die Probenzelle .....                    | 51 |
| 3.2.3. Probenzelle: .....  | 56 |
| 3.3. In-situ Versuche mit ISSU.....                                      | 58 |
| 3.3.1. Durchführung einer Messung .....                                  | 59 |
| 4. Experimente und Datenauswertung.....                                  | 62 |
| 4.1. Proben .....  | 62 |
| 4.2. Sorption .....  | 66 |
| 4.2.1. N <sub>2</sub> Sorptionsisotherme.....                            | 66 |
| 4.2.2. H <sub>2</sub> O Sorptionsisotherme .....                         | 66 |
| 4.3. Ex-situ SAXS .....  | 67 |
| 4.4. In-situ Streuexperimente und Dilatometrie.....                      | 71 |
| 4.4.1. Simultane in-situ Dilatometrie- und SANS Messungen.....           | 71 |
| 4.4.2. In-situ SAXS .....  | 75 |

|  |     |
|--|-----|
| 5. Resultate und Diskussion.....         | 77  |
| 5.1. Ex-situ Strukturanalyse .....       | 77  |
| 5.1.1. N <sub>2</sub> Sorption .....     | 77  |
| 5.1.2. H <sub>2</sub> O Sorption.....    | 79  |
| 5.1.3. SAXS .....                        | 80  |
| 5.2. In-situ SANS und Dilatometrie ..... | 94  |
| 5.3. In-situ SAXS vs. in-situ SANS.....  | 109 |
| 6. Ausblick.....                         | 119 |
| Literatur .....                          | 123 |



# Zusammenfassung

Sorption in porösen Materialien führt zu Verformungen, deren Erforschung nicht nur von wissenschaftlichem Interesse ist, sondern auch von immer größerer Bedeutung für industrielle Anwendungen zu sein scheint. Bisher fanden poröse Materialien Einsatz in Katalyse bzw. Separationsprozessen, oder klassisch im Leichtbau. Die wichtigste Eigenschaft der Materialien für diese Anwendungen ist die Porosität. Für den Einsatz poröser Materialien im Bereich der Sensorik, Aktuatorik oder auch in der Medizintechnik, ist es notwendig, den Prozess der sorptionsinduzierten Verformung zu verstehen, um diesen auch gezielt beeinflussen und steuern zu können. Dafür müssen die Poren hierarchisch poröser Materialien zumindest auf einer Ebene geordnet sein.

Für diese Arbeit wurde zur Untersuchung der sorptionsinduzierten Verformung Silika mit hexagonal angeordneten Mesoporen verwendet. Die Porenbündel bilden darin Streben, die sich tetragonal bis Sternförmig in Knotenpunkten anordnen und dadurch ein Netzwerk bildet, das zu einem mechanisch stabilen Monolithen führt. Die Freiräume zwischen den Streben bilden dabei die Makroporen und in den Mesoporenwänden befinden sich Mikroporen.

Ziel dieser Arbeit ist das Verständnis der sorptionsinduzierten Verformung in hierarchisch porösen Materialien zu erweitern und die Wechselwirkung der Poren unterschiedlicher Größenordnung, sowie den Einfluss der Poren verschiedener hierarchischer Ebenen, auf die Verformung zu untersuchen. Dafür wurden vier verschiedene Proben verwendet: 1. Proben mit hierarchischer Porosität inklusive organischer Reste an den Mesoporenwänden und in den Mikroporen (Probe A), 2. Proben mit hierarchischer Porosität mit frei zugänglichen Mikroporen, ohne organischer Reste (Probe C) und 3. Proben die Makroporen und Mesoporen jedoch keine bzw. kaum Mikroporen aufweisen (Probe S). Die vierte Probenvariante weist eine Vorzugsorientierung der Streben entlang der axialen Richtung des Monolithen auf (Probe AA) und ermöglicht somit die Klärung der Frage, ob sich die Sorptionsinduzierte Verformung auch in ihrer Richtung beeinflussen lässt.

Die strukturelle Charakterisierung der Proben mittels Stickstoff- und Wassersorption, sowie Röntgenkleinwinkelstreuung bestätigt, dass sich organische Reste in den Mikropore und an den Mesoporen der Probe A befinden dürften, dass Probe S keine bzw. kaum noch Mikroporen aufweist. Mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung kann auch gezeigt werden, dass der Synthetisierungsprozess für Probe AA zu einer bevorzugten Richtung der Streben führt. Die Orientierung der Streben führt jedoch scheinbar nicht zu einer richtungsabhängigen Verformung des Silikamonolithen.

Um den Einfluss der verschiedenen Porenhierarchien auf den sorptionsinduzierten Verformungsprozess ermitteln zu können, wurden in-situ Dilatometrie, in-situ SANS und zum Vergleich in-situ SAXS Experimente

durchgeführt. Dazu war es nötig konstruktive Lösungen für eine simultane in-situ SANS und Dilatometrie Messung mit 0 Streulängendichte Wasser zu finden, als auch eine komplettes Sorptionsanlage zu bauen und in eine SAXS Laboranlage zu integrieren.

Die Ergebnisse der in-situ Experimente zeigen, dass die sorptionsinduzierte Verformung quantitativ am stärksten durch die Mikroporen beeinflusst wird. Organische Reste in den Mikroporen können die Verformung noch zusätzlich steigern und höchstwahrscheinlich auch steuern.

Der Vergleich der in-situ SANS und Dilatometrie Daten zeigt, dass die maximale Verformung, bei komplett gefüllten Mesoporen, für beide Methoden denselben Wert ergibt. Das bedeutet, dass die Verformung der Mesoporen, bei vollständiger Füllung, der makroskopischen Verformung des Silikamonolithen entspricht. Im Bereich der Kapillarkondensation, unterscheiden sich die Verformungsverhalten dieser unterschiedlichen hierarchischen Ebenen. Das Ergebnis bestätigt jüngst publizierte theoretische Ergebnisse. Es hat sich auch gezeigt, dass es möglich ist, aus den SANS Daten, die Sorptionsisotherme zu rekonstruieren und somit zu überprüfen bzw. auch zu ersetzen.

Der Vergleich der in-situ SAXS Messungen mit den in-situ SANS und Dilatometrie Ergebnissen, lässt erkennen, dass die maximale Dehnung, berechnet aus den SAXS Daten, nicht dem Wert der beiden anderen Methoden entspricht. Der Grund dafür lässt sich auf Kontraständerungen während der Sorption zurückführen, die vom Adsorbat (Streulängendichte kann nicht Null sein) bei SAXS Messungen verursacht werden und die Dehnungsisotherme in Form so genannten Pseudodehnungen stark beeinflussen können. Der Vergleich der Daten der in-situ SANS mit den in-situ SAXS Messungen ermöglicht, das Verständnis bezüglich der auftretenden Pseudodehnungen zu verbessern.

# Abstract

Sorption induced deformations in porous materials, today, is not just a field of interest for scientific research but also important to industrial applications. So far only the porosity of the materials mattered for the use in catalytic or separation processes or in the field of lightweight construction. The usage of porous materials in sensors or actuators, however, requires the understanding of the mechanisms of the sorption induced deformation to be able to influence and control the process. The materials to be used for such applications have to have ordered pores at least on one hierarchical level.

The silica material used in this thesis has hexagonally ordered mesopores which form tetragonally or star like linked struts connecting into a framework building a silica monolith. The free space between the struts forms the macropores and inside the mesopore walls micropores can be found.

The goal of this thesis is to gain deeper understanding of the sorption induced deformation on the different hierarchical levels and how each level influences the whole process. Four different samples were used for this purpose. First sample (sample A) is a hierarchical porous silica monolith with organic residues still inside the micropores and at the mesopore walls. In the second sample (sample C) the organic residues have been eradicated to gain accessibility to the micropores. In the third sample (sample S) hardly any micropores are detectable and in the fourth sample (sample AA) the struts show a preferred orientation to the axial direction of the monolith and allow us to comment on the question, whether a preference in the orientation of the struts results in a preference in the orientation of the deformation.

The structural characterisation of the samples was done by nitrogen and water sorption as well as with small angle X-ray scattering (SAXS). The results confirm the existence of organic residues in sample A, the accessibility of the micropores in sample C and the lack of micropores in sample S. A preference in the orientation of the struts was shown by SAXS measurements, however, further experiments could not confirm the hypothesized preference in the orientation of the deformation.

The influence of the different pore hierarchies could only be detected by developing set ups for simultaneously in-situ dilatometry and small angle neutron scattering (SANS) experiments with a zero scattering length density adsorptive. In order to repeat those experiments with SAXS a whole sorption system set up had to be developed, constructed and implemented in a laboratory SAXS system.

The results of the in-situ experiments show that the micropores have the largest impact on the sorption induced deformation of a hierarchical porous material. Organic residues inside those micropores can even enhance the effect and might give the opportunity to control the magnitude of the sorption induced deformation.

The comparison of the in-situ SANS and dilatometry data features that the maximum strain of the fully filled sample is the same for both methods. This indicated that the radial deformation of the mesopores equals the macroscopic deformation of the whole monolith. In the area of capillary condensation, however, the deformations of both methods differ. Further findings show that it is possible to reconstruct the sorption isotherm from the SANS data to check the sorption isotherm measurements or to replace those.

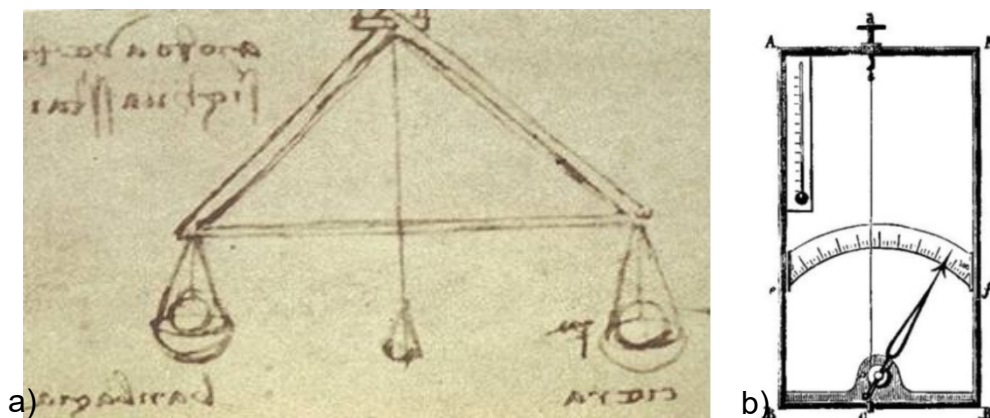
If the in-situ SAXS and in-situ SANS measurements are compared to each other, it can be shown that the maximum deformation for both experiments show different values. The reason for this can be found in a contrast variation of the SAXS measurements due to the sorption of the adsorbate, which leads to so called pseudo strains. These can influence the detected sorption induced deformation quite strongly. The comparison of the data allows an increase of knowledge due to the pseudo strain effects.

# 1. Motivation

*... wo die Natur aufhört Ihre Abbilder zu schaffen, dort beginnt der Mensch aus den natürlichen Dingen mit Hilfe der Natur unendliche Bilder zu machen...*

*Leonardo da Vinci (übersetzt von Marie Hersfeld)*

Schon Leonardo da Vinci erkannte, dass der Mensch versucht natürliche Prozesse und Ressourcen zu nutzen um Neues zu schaffen, oder Altes zu verbessern. Natürlich ließ auch er sich von der Natur zu vielen seiner Erfindungen und Konzepten inspirieren, woraus unter anderem das erste Hygrometer hervorgegangen ist. Die Originalskizze in Abbildung 1 a) zeigt, dass es sich dabei um eine Waage handelte, die mit zwei Kugeln beladen ist. Eine dieser Kugeln wird mit Wolle umwickelt, wodurch bei Zunahme der Feuchtigkeit ein Ungleichgewicht entsteht, das die Änderung anzeigt.



**Abbildung 1:** Links: Originalskizze von Leonardo da Vinci für einen Hygrometer; Rechts: Haarhygrometer nach Saussure [1]

Eine weitaus präzisere Messapparatur wurde vom Schweizer Horace Bénédict de Saussure 1783 erfunden [1]. Er nutzte für seine Zwecke die sorptionsinduzierte Verformung eines einzelnen menschlichen Haares, das, wie in Abbildung 1 b) dargestellt, mit einem Zeiger verbunden ist, und so die relative Feuchtigkeit auf einer Skala anzeigen kann.

Doch nicht nur im Bereich der Feuchtigkeitsmessung spielt die sorptionsinduzierte Verformung von Materialien eine wichtige Rolle, weshalb sie in vielen anderen Gebieten beobachtet und untersucht wurde. Eine ausführliche Zusammenfassung über die Forschung an sorptionsinduzierter Verformung bietet die Arbeit von Gor und Huber [2].

Pionierarbeit auf diesem Gebiet leisteten 1927 McBain und Ferguson [3] um die Auswirkung relativer Luftfeuchte auf verschiedene Baumaterialien zu testen. Diese Versuche inspirierten Meehan [4], der im selben Jahr begann das

Verformungsverhalten von Holzkohle bei Adsorption von Kohlendioxid zu bestimmen, indem er erstmals die tatsächliche Dehnung in-situ, also während des Sorptionsprozesses, mitgemessen hat. Zu den bekanntesten Persönlichkeiten auf dem Gebiet der sorptionsinduzierten Verformung zählt D. H. Bangham. Er führte, aufbauend auf der Arbeit der Pioniere McBain und Ferguson, Untersuchungen an Holzkohle mit verschiedenen Adsorptiven, sowie unterschiedlicher Temperaturen durch [5]. Dabei beobachtet er sowie Briggs und Sinha [6] die Dehnung der Oberflächen bei Zunahme der relativen Feuchte. Dies führte zur Schlussfolgerung, dass aufgrund der Abnahme der Oberflächenenergie durch Adsorption eines Gases, auch die Spannungen im Adsorbenten reduziert werden und es deshalb zu einer Expansion der Oberfläche kommt. Dieser Effekt ist heutzutage bekannt als Bangham Effekt, wobei zu beachten ist, dass es sich bei diesem Effekt um die Interaktion von adsorbierten Gasen an freien Oberflächen handelt und somit nicht für stark begrenzte Räume wie Mikroporen gilt. 1947 zeigten Haines und McIntosh [7] bei der Untersuchung von Zinkchlorid aktivierter Holzkohle, dass es im Bereich niedriger Drücke und somit sehr niedriger relativer Feuchten der Bangham Effekt nicht auftritt und es anstatt einer Expansion zu einer Kontraktion kommt. Dies lässt sich auf die Füllung der Mikroporen der Aktivkohlen zu diesem Zeitpunkt zurückführen, die zuallererst die Poren kontrahieren lassen. Die verantwortlichen Effekte und die Auswirkungen werden im Laufe dieser Arbeit noch genauer betrachtet.

Um die Ursachen, die zu den Verformungserscheinungen führen bestimmen zu können, war es notwendig, präzise Messungen während eines Sorptionszykluses durchzuführen. Zu Beginn wurde die Dehnung mit Hilfe eines optischen Hebels für jeden Druckschritt bestimmt. 1947 wurde erstmals der Vorteil eines Dilatometers genutzt, um die Verformung von aktivierter Holzkohle zu detektieren [7]. In den 1950er Jahren untersuchten Amberg und McIntosh [8] poröses Glas (Vycor) mit Hilfe der Dilatometrie, um Adsorptionshysteresen zu untersuchen, die bei mesoporösen Materialien auftreten. Diese Untersuchungsmethode, die bis 1995 als Stand der Technik gelten sollte, ist bis zum heutigen Tag aus vielen Bereichen der Technik nicht mehr weg zu denken. So gelang es kurz nach der Jahrtausendwende, zum Beispiel Reichenauer und Scherrer [9–11], den Einfluss höchster Porosität in Form von Aerogelen auf die Verformung nachzuweisen. Ihnen gelang der Nachweis, dass es bei einem Porenanteil von 90-99% zu einer gravierenden Reduzierung des elastischen Moduls kommt, wodurch Dehnungen bis 30% erreicht werden können. Heutzutage ist es mit Hilfe der Dilatometrie möglich Dehnungen im Bereich von  $10^{-4}$  und kleiner zu bestimmen, wodurch diese Methode in Punkto Auflösung bei in-situ Versuchen unübertroffen ist. Messungen an makroskopischen Proben liefern jedoch immer nur Informationen über das Verformungsverhalten der gesamten Probe.

Besteht jedoch der Wunsch Dehnungen der inneren Struktur der Probe betrachten, ist es notwendig auf eine andere Messmethode auszuweichen. Im

Bereich der Mesoporen bietet sich dabei die Streuung (Röntgen bzw. Neutronen) an, die besonders sensitiv auf Strukturen im Größenbereich von 1-100 nm ist. Vorreiter in der Benützung von Streuung, speziell im Fall von mesoporösen Materialien, waren Donlino und Koautoren [12] 1995, die die Dehnung von porösen Silizium bei Adsorption untersucht haben. Dafür nutzen sie Röntgendiffraktion, um die Abweichung des Gitterparameters, der durch die Sorption von Pentan verursacht wird, zu detektieren. An mesoporösen Silika, wie im Falle dieser Arbeit, haben erstmals Albouy und Koautoren 2002 [13] die sorptionsinduzierte Verformung mit in-situ Röntgendiffraktion (XRD) untersucht. 2008 befassten sich Zickler und Koautoren [14] und später Prass und Koautoren [15–17] mit der sorptionsinduzierten Verformung von hexagonal geordneten mesoporösen Materialien, sowohl mit als auch ohne Mikroporen und verwendeten dazu in-situ Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS). Im selben Jahr befassten sich Dourdain und Koautoren [18] mit der Verformung dünner poröser Schichten auf einem Substrat während der Sorption von Wasser. Um diese Wechselwirkung betrachten zu können, ohne dass das Streusignal vom starken Untergrund des Substrates überstrahlt wird, wurde in diesem Fall die Reflexionsgeometrie der Röntgenstrahlung, unter streifenden Einfall, an der Probenoberfläche (GISAXS) genutzt. Eine ähnliche Fragestellung bearbeitete auch Sharifi 2012 [19], die die feuchtigkeitsabhängige Verformung von dünnen porösen Schichten für den Einsatz als Aktuatoren in der Medizin genauer betrachtete.

Zu Beginn dieser Arbeit wurde die Verformung an hierarchisch porösen Materialien erstmals makroskopisch mit Dilatometrie und mikroskopisch mit SAXS gemessen, verglichen und dabei bemerkt, dass die verschiedenen Messmethoden unterschiedliche Ergebnisse aufwiesen [20]. Dieser Unterschied führte zu folgenden Fragen, die die weitere Grundlage dieser Doktorarbeit bildeten:

- Unterscheiden sich die Verformungen auf die verschiedenen hierarchischen Ebenen des Materials, im Verlauf eines Sorptionsprozesses, voneinander?
- Welchen Einfluss besitzen Poren der unterschiedlichen hierarchischen Ebenen auf die Verformung?
- Kann die Verformung in Größe und Richtung gezielt beeinflusst werden?

Dazu wurden für diese Arbeit Silika ( $\text{SiO}_2$ ) Proben mit einer hierarchischen Porengrößenverteilung untersucht, deren Netzwerk aus porösen Streben mit tetraedischer bis sternförmiger Anordnung besteht. Dieses Netzwerk bietet einerseits eine hohe mechanische Steifigkeit und andererseits auch eine sehr geringe Dichte aufgrund der hohen Porosität. Diese Eigenschaften führen dazu, dass diese Proben ein interessantes Modellsystem für tatsächliche Applikationen darstellen, die nicht nur von wissenschaftlichem Interesse sind, sondern auch Einsatz in der Industrie im Bereich der Sensorik und Aktuatorik finden könnten.

Um sicher gehen zu können, dass die Experimente der Dilatometrie und der Kleinwinkelstreuung miteinander verglichen werden können, ist es notwendig, dass diese unter denselben Bedingungen durchgeführt werden. Aus diesem Grund kam die Idee auf, beide Messmethoden, sowohl die in-situ Dilatometrie, als auch die in-situ Kleinwinkelstreuung, simultan durchzuführen. Dazu sind jedoch spezielle Messaufbauten notwendig, die ein solches Experiment überhaupt ermöglichen. Da in diesem Bereich keine kommerzielle Anlage zu erstehen ist, wurde in dieser Arbeit auch ein großes Augenmerk auf die Entwicklung von Messzellen zur simultanen Messung von in-situ Kleinwinkelstreuung und Dilatometrie gelegt. Auch der Einsatz von Standardgasen, wie Stickstoff für die in-situ Sorption bei Streuexperimenten im Labor, wurde bisher noch nicht realisiert. Deshalb stellte die Konstruktion und Implementierung einer solchen Versuchsanlage in einem Labormessgerät für die Röntgenkleinwinkelstreuung ein weiteres, wichtiges technisches Teilziel dieser Arbeit dar.

Zur Beantwortung all dieser Fragen mit Hilfe unterschiedlichster Messmethoden, sowie für die konstruktiven Lösungen der verschiedenen Messaufbauten, hat an diesem Thema ein Team, bestehend aus drei verschiedenen Forschungsgruppen, gearbeitet. Dazu zählt die Forschungsgruppe des Fachbereichs für Chemie und Physik der Materialien der Paris Lodron Universität Salzburg, unter der Leitung von Professor Nicola Hüsing. Ihr Dissertant, Florian Putz, war in dieser Zusammenarbeit für die Synthese aller Proben verantwortlich. Das Zentrum für angewandte Energieforschung in Würzburg stellt die zweite Partnergruppe dar, die sich aus Christian Balzer, Stephan Braxmeier und der Hauptverantwortlichen Gudrun Reichenauer zusammensetzt. Diese Gruppe zeigte sich für die thermische Behandlung der Proben, der in-situ Dilatometrie, der Stickstoff- und Wassersorptionsmessungen, sowie teilweise für die Konstruktion und den Bau der Messzelle für die Neutronenexperimente verantwortlich. Das Team wurde komplimentiert von der Gruppe des Physik Instituts der Montanuniversität Leoben bestehend aus Professor Oskar Paris, Lukas Ludescher, den Technikern Peter Moharitsch und Heinz Pirker sowie meiner Person. Der Aufgabenbereich unserer Gruppe umfasste die in-situ SANS und in-situ SAXS Experimente, sowie die Konzeptionierung, die Planung und den Bau des in-situ SAXS Aufbaues. Auch die Planung für das SANS Setup stellte einen Aufgabenbereich dar, ebenso wie ein Teil der dilatometrischen Messungen. Durch dieses Team hat sich das Verständnis der sorptionsinduzierten Verformung von Porösen Materialien und den bedeutendsten Einflussfaktoren wieder um ein Stück verbessert.



## 2. Grundlagen

### 2.1. Poröse Materialien

Ein Material wird als porös bezeichnet, wenn es innere Oberflächen besitzt, die entweder in sich geschlossen sind und somit unzugängliche (geschlossene) Poren formen, oder mit der äußeren Oberfläche des Materials verbunden sind und so Zugang zu den (offenen) Poren ermöglichen. Über diesen Zugang können Gase und Flüssigkeiten vom Material aufgenommen werden. Natürlich sind auch Mischvarianten von geschlossenen und offenen Poren eine Möglichkeit. Der Grad an Porosität  $\Phi$ , der dem volumetrischen Anteil der Poren einer Probe entspricht, wird bestimmt mit:

$$\Phi = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{V}{V_g} \quad (1)$$

Hierbei entspricht  $\rho$  der Dichte des porösen Materials,  $\rho_0$  der Dichte des nicht porösen Matrixmaterials (gleiches Material innere Oberflächen),  $V$  dem Volumen der Poren und  $V_g$  dem gesamten Volumen der betrachteten Probe. Als weitere Charakterisierungsgröße wird häufig auch die spezifische Oberfläche  $\sigma$  herangezogen ( $\sigma = A/V_g$ ), die sich aus der gesamten Oberfläche  $A$  und dem Volumen  $V_g$  zusammensetzt. Bei dieser Größe ist darauf zu achten, dass bei der Bestimmung der gesamten Oberfläche, die Oberflächen der geschlossenen Poren vernachlässigt werden könnte. Wird zum Beispiel die Oberfläche mit Hilfe von Sorption eines Adsorptivs in der porösen Probe ermittelt, kann das Adsorptiv nicht in geschlossenen Poren eindringen und die spezifische Oberfläche fällt geringer aus als sie tatsächlich ist. Das ist jedoch kein Problem, da die Zugänglichkeit für die meisten Verwendungszwecke von äußerster Wichtigkeit ist und dadurch die spezifische zugängliche Oberfläche zumeist den informativeren Charakterisierungswert darstellt. Um die Anwendbarkeit eines porösen Materials abschätzen zu können, ist es auch notwendig die Porengrößen zu kennen, da sich mit diesen die Wechselwirkungseffekte stark verändern. Die Porengröße ist in die drei Klassen Mikroporen, Mesoporen und Makroporen unterteilt. In der Klasse der Mikroporen befinden sich alle Poren deren Porengröße kleiner als 2 nm ist. Die Klasse der Mesoporen erstreckt sich von 2 nm bis 50 nm und die der Makroporen über den Bereich größer als 50 nm. Diese Nomenklatur wurde von der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) festgelegt und ist in Tabelle 1 noch einmal zusammengefasst.

**Tabelle 1: Porengrößen nach IUPAC**

|            |           |
|------------|-----------|
| Mikroporen | < 2 nm    |
| Mesoporen  | 2 – 50 nm |
| Makroporen | > 50 nm   |

Der Beginn der Forschung an porösen Materialien kann aufgrund der jahrhundertlangen Verwendung von natürlich porösen Werkstoffen nicht genau datiert werden. Eine der ersten bekannten Veröffentlichungen wurde im 18. Jahrhundert publiziert, als es Reinhard Woltram gelang die partiellen Dichten von trockener Erde und Wasser in Schlamm zu bestimmen, sowie mathematisch zu formulieren [21]. Seither ist sehr viel Zeit vergangen und auch die Wirtschaft ist nun nicht mehr nur an Stoffen mit geringer Dichte für den Leichtbau, oder als Isolierstoff interessiert, sondern auch an komplexen porösen Materialien, die sich zum Beispiel für die Katalyse [22], für Separationsprozesse [23], für die Energiespeicherung [24], für medizinische Applikationen [25], sowie für die Sensorik und Aktuatorik eignen.

Um eine solche Vielfalt an Anwendungen und Eigenschaften einer Materialklasse zu erreichen, ist es notwendig diese auf synthetischem Weg herzustellen. Damit ist es möglich die charakteristischen Größen, je nach gewünschter Eigenschaft, einzustellen. Anfänglich bestand die Hauptaufgabe darin eine einheitliche Porengröße zu erhalten, eine Herausforderung die am einfachsten in der Größenordnung von Mikroporen erreichbar war und vor allem zur Synthetisierung von Zeolithen, unter der Ausnützung von Templaten, führte [26]. So werden für die Herstellung von Zeolithen meist Alumosilikate, mit Alkylalminen als Template, verwendet, die zu Poren von nur wenigen Angstrom führen. Erst 1988 gelang es Davis et al [27] mikroporöse kristalline Materialien mit Poren größer als 1 nm zu synthetisieren. Einen weiteren Weg zur Herstellung von porösen Materialien bietet das Sol-Gel Verfahren, das zu Aero- und Xerogelen führen kann, die eine Porosität von über 90 % aufweisen können. Dabei wird das Ausgangsmaterial (Precursor) mit einer bestimmten Menge an Wasser in einem Lösungsmittel gelöst, wobei zwei Prozesse gleichzeitig ablaufen: Zum einen die Hydrolyse und zum anderen die Kondensation, die zur Bildung von Feststoffen führt, die sich untereinander vernetzen und so ein Gel bilden. Essentiell für die Porosität ist, die darauf folgende Trocknung, bei der das Matrixmaterial durch Kapillarkräfte komprimiert wird. Dadurch kommt es zur Bildung von Poren mit einem Volumenanteil von ca. 50 %. Wird das Gel überkritisch getrocknet, so ist es auch möglich Werte über 90 % zu erhalten [28].

1992 gelang es Mobil Com. Mitarbeitern Beck et al [29], erstmals ein Material mit geordneten Mesoporen, mit Hilfe eines Templierungsprozesses, zu erzeugen. Schon zuvor war es gelungen mesoporöse Materialien zu erzeugen, jedoch noch nie mit geordneten Poren, wie es Beck mit der Materialgruppe M41S gelang. Dessen bekanntestes Mitglied MCM-41 weist eine zweidimensionale, hexagonale Ordnung der zylindrischen Mesoporen auf. Neben der Porengröße unterscheiden sich diese Werkstoffe von den mikroporösen Materialien besonders darin, dass sie keine Kristallinität mehr besitzen, mit wenigen Ausnahmen wie etwa dem synthetisierten Benzensilika (Inagaki et al. [30]). Dieser Umstand führt dazu, dass die mesoporösen Materialien thermisch wie auch hydrothermisch nicht stabil

sind, weshalb in der Chemie ein großes Augenmerk darauf gelegt wird kristalline Proben zu synthetisieren.

Es wurden in jüngster Zeit auch Materialien mit hierarchischer Porengrößenverteilung (Mikroporen bis Makroporen) produziert, um mehrere, größenabhängige Effekte gleichzeitig auszunützen. Auch diese werden häufig über gleichen Weg wie rein mesoporöse Werkstoffe hergestellt, indem Tenside als strukturdefinierende Mittel eingesetzt werden [31]. Durch die Kombination der Porengrößen werden die Anwendungsgebiete breiter. So wurden bis vor kurzem die porösen Materialien hauptsächlich als molekulare Siebe, aufgrund ihrer einstellbaren Porengröße, oder für die Katalyse, unter Ausnützung der großen spezifischen Oberfläche, sowie für den Ionenaustausch bei der Ionenchromatographie verwendet. Nun nehmen die Anwendungen auch in anderen, wie schon zuvor erwähnten, Gebieten zu. Zur Nutzung in der Sensorik oder Aktuatorik wird nun versucht vor allem die Verformungseffekte bei der Sorption auszunützen.

Zu Beginn der Synthetisierung geordneter mesoporöser Materialien spielte zumeist Silika ( $\text{SiO}_2$ ) eine wesentliche Rolle und wird auch nach wie vor im großen Ausmaß genutzt, auch wenn sich Kohlenstoff [32], verschiedene Phosphate [33, 34] und viele andere immer stärker in den Vordergrund drängen.

Eine ganz andere Art von porösen Materialien bilden die so genannten Metal Organic Frameworks kurz MOFs, die aus komplexen Übergangsmetallen, wie Kupfer, Zink, Nickel oder Kobalt und organischen Molekülen, bestehen. Dabei bilden die Metalle die Knotenpunkte des entstehenden Gerüsts, und die organischen Moleküle die Verbindungen. Diese Materialien eignen sich besonders gut als Katalysatoren aufgrund ihrer großen Oberfläche (bis zu  $4500 \text{ m}^2/\text{g}$  [35]), oder auch als molekulare Siebe, durch die exakte Einstellbarkeit der Porengröße. Nachteilig erweist sich jedoch die bedingte thermische Stabilität dieser Materialien [36].

## **2.2. Gassorption in porösen Medien**

Der Inhalt dieses Kapitels stammt hauptsächlich aus Werken von Lowell [37], Sing [38–40], Langmuir [41], Brunauer, Emmett und Teller [42], Frenkel, Halsey und Hill [43–45], und Neimark [46–48].

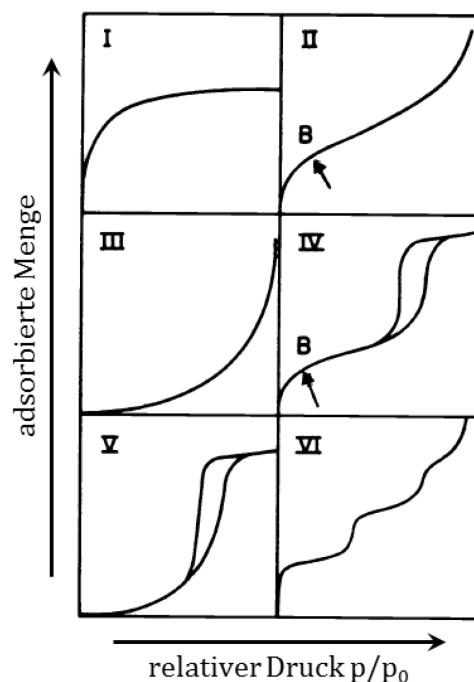
Im Allgemeinen kann die Adsorption in die Chemisorption und in die Physisorption, je Art und Weise der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbent, eingeteilt werden. Als Adsorbat wird der an einer Oberfläche adsorbierte Stoff (Gas oder Flüssigkeit) und als Adsorbent der Festkörper, an dem bzw. in dem die Adsorption stattfindet, bezeichnet. Ist es noch zu keiner Wechselwirkung des Adsorbats mit der Oberfläche gekommen, so wird die Bezeichnung Adsorptiv verwendet. Bei der Chemisorption, auch irreversible Sorption genannt, kommt es zu starken Interaktionen des Adsorbats mit der Oberfläche, die auf tatsächliche chemische Bindungen zurückzuführen sind. Charakteristisch dabei sind die sehr hohen Wechselwirkungspotentiale, sowie die daraus resultierend hohe Adsorptionswärme. Aufgrund des chemischen Prozesses findet diese Sorptionsart meist bei Temperaturen über der kritischen Temperatur des Adsorptivs statt, da es notwendig ist, die dafür benötigte Aktivierungsenergie bereit zu stellen. Ein wichtiges Merkmal der Chemisorption ist die Limitierung auf eine Monolage des Adsorbats an der Oberfläche. Die vollständige Belegung der Oberfläche ist jedoch davon abhängig, wie viele freie Bindungspartner vorhanden sind. Die gebundenen Moleküle bzw. Atome bei der Chemisorption sind weit weniger flexibel beweglich, als bei der Physisorption, weshalb es auch zu einer verhältnismäßig geringeren Belegung der Oberfläche kommt. [37, 49, 50]

Bei der Physisorption, die auch als reversible Sorption bekannt ist, entsteht nur eine geringe Adsorptionswärme, ohne dass es zu irreversiblen Änderungen der Oberfläche kommt. Die Dicke der adsorbierten Schicht ist dabei nur von der Geometrie der Oberfläche limitiert. So können zum Beispiel Poren komplett von einem Adsorbat gefüllt werden. Dieser Umstand wird auch in dieser Arbeit, genutzt, um poröse Materialien bezüglich ihrer freien Oberfläche, ihrer Porosität, der Porengröße und ihrer Verteilung zu charakterisieren. Im Vergleich zu der Chemisorption, läuft die Physisorption zeitlich gesehen schnell ab und es kommt somit rasch zu einem Gleichgewichtszustand zwischen Adsorbat und Adsorbent. Diese Aussage stimmt im Allgemeinen für freie Oberflächen, da die Aktivierungsenergie relativ gering für diesen Prozess ist. Bei kleinen Poren jedoch, kann die Äquilibrierungsdauer von Diffusionsprozessen bestimmt werden, die zeitlich gesehen ähnlich lange dauern, wie die Chemisorption. Wie schon der Name reversible Sorption verrät, ist dieser Prozess vollkommen umkehrbar, weshalb es bei der Physisorption möglich ist Adsorption, wie auch Desorption zu untersuchen. [37, 49, 50]

Hauptverantwortlich für das Auftreten von Physisorption zeichnen sich die van der Waals Wechselwirkungen [51], die zu den schwachen, nicht kovalenten Wechselwirkungen zählen. Dazu gehören die Dispersionskräfte, Ionen-Dipol Wechselwirkung, Ionen – induzierter Dipol-Wechselwirkung, Dipol – Dipol Wechselwirkung und die Quadrupol-Wechselwirkung. Die Dispersionskräfte [52] entstehen aufgrund der Elektronenbewegung, die temporäre schnell oszillierende Dipolmomente erzeugen. Diese können in benachbarten Molekülen antiparallele Dipolmomente induzieren, wobei Kräfte (Dispersionskräfte) auftreten die mit dem  $1/r^6$  abfallen. Bei der Ionen – Dipol Wechselwirkung handelt es sich um die Interaktion eines Adsorbenten mit ionischer Bindung und einem polaren, jedoch elektrisch neutralen Adsorbat. Die Wechselwirkung eines polaren Adsorbenten mit einem polarisierbaren Adsorbaten wird mit ioneninduzierter Dipol-Wechselwirkung bezeichnet. Die Dipol-Dipol Wechselwirkung findet zwischen einem polaren Adsorbenten und einem Polaren Adsorbat statt. Die Quadrupol-Wechselwirkung tritt auf bei der Interaktion von symmetrischen Molekülen mit einem Quadrupol, wie etwa Stickstoff ( $N_2$ ) oder Kohlendioxid ( $CO_2$ ), und einer polaren Oberfläche. [37, 49, 50]

### **Klassen der Sorptionsisothermen [39]**

Die kontinuierliche Adsorption (Physisorption) von Gasen in Materialien, im Bereich von 0-1 relativen Drucks, kann mit Hilfe von Sorptionsisothermen dargestellt werden, die zur Berechnung der schon erwähnten Parameter, freie Oberfläche, Porosität, Porengröße und ihre Verteilung, herangezogen werden. Die IUPAC klassifizierte sechs Sorptionsisothermen [40], die in Abbildung 2 dargestellt sind.



**Abbildung 2:** IUPAC Klassifikation von Sorptionsisothermen Nachdruck mit Erlaubnis von © 2013 Walter de Gruyter GmbH [40]

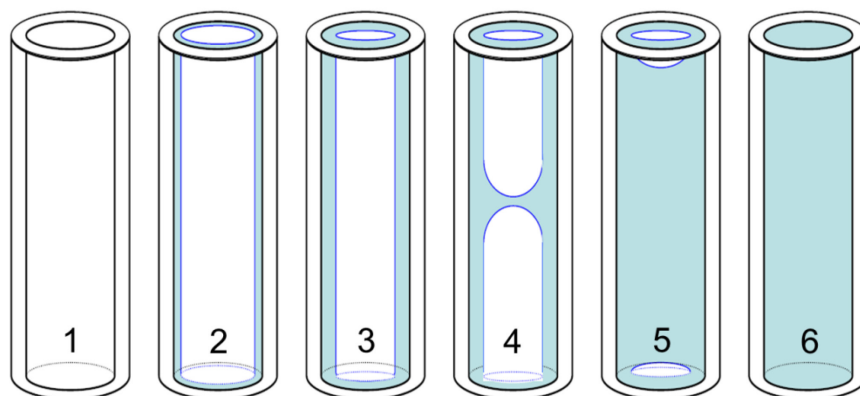
Zu den Einflussgrößen, die zu diesen sehr verschiedenen Sorptionsisothermen führen, gehört die Stärke des Adsorptionspotentials zwischen dem Adsorbat und der Porenwand, im Verhältnis zum Wechselwirkungspotential der Adsorbatmoleküle untereinander. Des Weiteren beeinflusst die Oberflächenbeschaffenheit der Porenwand, als auch die Porosität, die Porengrößenverteilung und die Vernetzung bzw. Zugänglichkeit des Porensystems, die Isotherme enorm. Ein ebenso entscheidender Faktor stellt die Temperatur dar, bei der die Sorption abläuft.

Die Sorptionsisotherme der Klasse I beschreibt entweder die Monolagenbildung eines Adsorbats bei Chemisorption, oder die Füllung eines mikroporösen Materials. Diese Poren füllen sich bereits bei sehr niedrigen, relativen Drücken aufgrund der kleinen Porenradien und hohen Adsorptionspotentiale komplett, wodurch es bei höheren relativen Drücken zu keiner weiteren Aufnahme des Adsorptivs kommt.

Die Klasse II wird gemessen bei nicht porösen bzw. makroporösen Materialien. Der Anstieg zu Beginn der Isotherme lässt sich auf die Mono- bzw. Multilagenbildung des Adsorbats an den äußeren Oberflächen zurückführen. Dabei gibt der Punkt B die vollständige Belegung dieser Flächen mit einer Monolage des Adsorbats an.

Klasse III hat aufgrund seiner konvexen Form keinen Punkt B und ergibt sich nur in dem Fall, dass bei nicht porösen Materialien die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbent klein und die intermolekulare Wechselwirkung groß ist. Für gewöhnlich wird diese Form nicht beobachtet, jedoch für Ausnahmen, wie der Adsorption von  $N_2$  an Polyethylen oder Wasserdampf an der Basalebene von Graphit, kann eine solche Isotherme auftreten.

Klasse IV wird bei mesoporöse Systemen erhalten und besitzt auch wieder einen Punkt B, der den Abschluss der Monolagenbildung signalisiert. Dieser Zustand ist in Abbildung 3, im Teilbild mit der Nummer 2, dargestellt. Die vorherrschenden Kräfte, die zu diesem Zeitpunkt der Mesoporenfüllung auftreten, sind Wechselwirkungskräfte zwischen der adsorbierten flüssigen Phase und der Oberfläche der Poren.

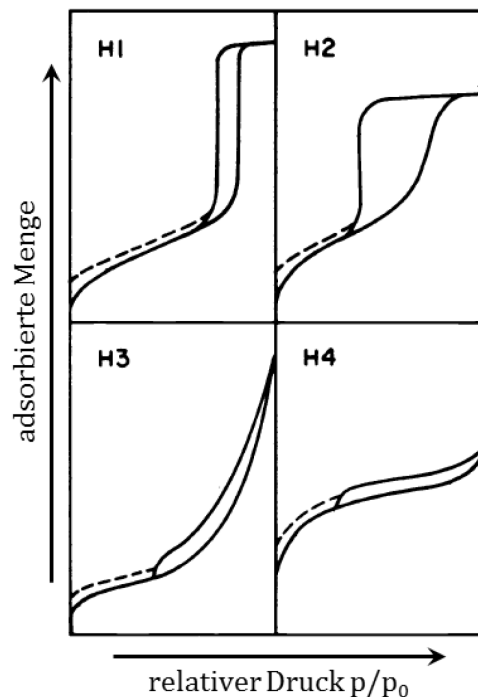


**Abbildung 3:** Schematische Darstellung der Füllung von Mesoporen [53]

Nach der Monolagenbildung besteht der nächste Schritt darin, dass sich auf der bereits bestehenden Lage eine weitere bildet, deren Moleküle keinen direkten Kontakt zum Adsorbenten besitzen und somit die bindenden Kräfte schwächer werden (Teilbild 3). So entstehen Multilagen, die bei fortschreitender Adsorption Flüssigkeitsbrücken bilden, da die gegenseitige Anziehung der gegenüberliegenden Sorptionslagen in einer Pore, bei geringer werdenden Abstand, die Anziehungskräfte zur Porenoberfläche übersteigt und somit eine komplette Füllung dieser verursacht (Teilbild 4 und 5). An den Enden der Poren kommt es zur Bildung von Menisken, die vom Benetzungswinkel zwischen Adsorbat und Adsorbent abhängig sind (Teilbild 5).

Isothermen der Klasse V liegen geringe Wechselwirkungskräfte wie bei der Klasse III zwischen Adsorbat und dem Adsorbent zugrunde. Die Isotherme ist mit der Klasse III vergleichbar, bis auf Unterschied, dass das Material der Klasse V mesoporös ist.

Die Isotherme der Klasse VI entspricht dem Spezialfall der stufenweisen Multilagenadsorption an glatten, nicht porösen Oberflächen, vor allem bei der Adsorption kugelsymmetrischer, nicht polarer Adsorptivmoleküle.



**Abbildung 4:** IUPAC Klassifikation von Hystereseschleifen Nachdruck mit Erlaubnis von © 2013 Walter de Gruyter GmbH [40]

Die Klasse IV der Sorptionsisothermen wird sehr häufig mit unterschiedlichster Form der Hystereseschleife beobachtet, weshalb es eine weitere Unterteilung dieser Klasse gibt. Diese ist in Abbildung 4 dargestellt und wird in weiter 4 Klassen, H1 bis H4, gegliedert, deren Formen mit der Textur und Form der Poren verbunden sind.

So ergibt sich die Form der H1 Hysterese dann, wenn es zur Adsorption in einem Material mit zylindrischen Poren kommt. Dabei ist es wichtig, dass einerseits die Porengrößen sehr ähnlich sind, also die Porengrößenverteilung sehr schmal ausfällt und andererseits die Porenoberfläche eine geringe Rauigkeit aufweist.

Die Klasse H2 kann mit komplexen Porenstrukturen und Netzwerken in Verbindung gebracht werden, in denen Effekte wie Porenperkolation bzw. blockierte Poren auftreten. Dieser Effekt wird noch später beschrieben, und wird auch Bottleneck Effekt genannt.

Die Hystereseform H3 kann bei plattenartigen Adsorbentenstrukturen auftreten, wobei diese kaum zuverlässige Informationen bezüglich der Porengrößen bzw. Porenvolumen beinhalten.

H4 Hystereseformen können für Strukturen mit einem großen Anteil an schlitzförmigen Meso- wie auch Mikroporen mit geringem Ordnungsgrad erwartet werden. Zu beobachten ist dabei der charakteristische stufenartige Abfall des Desorptionsastes.

In dieser Arbeit werden ausschließlich Isothermen der Klasse IV mit einem Hystereseverlauf der Klassen H1 und H2 beobachtet, was auf die streifenförmige Struktur der Mesoporen mit eingelagerten Mikroporen zurück zu führen ist.

### ***2.2.1. Sorptionsmodelle***

Einer der wichtigsten Parameter, den es mit Hilfe der Messungen von Sorptionsisothermen zu bestimmen gilt, ist die effektive Oberfläche des Adsorbenten. Diese schließt ausschließlich zugängliche Oberflächen mit ein. Dafür gibt es viele verschiedene Theorien, die davon abhängig sind, wie viele adsorbierte Moleküle des Adsorbats benötigt werden, um die Oberfläche des Adsorbenten vollständig zu bedecken. Dazu ist es natürlich notwendig die Querschnittsfläche der Moleküle zu kennen und bei nicht sphärischen Molekülen den Bindungswinkel mit der Oberfläche abschätzen zu können. Ein weiterer wichtiger Parameter stellt die Porengröße und das damit verbundene Porenvolumen dar. Für die genaue Bestimmung werden komplexere Theorien benötigt, um auch alle auftretenden Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Es werden nun folgend einige der wichtigsten Theorien einschließlich ihrer Anwendungsgebiete kurz besprochen.

#### **Die Langmuir Isotherme [41]**

Die Theorie von Langmuir beschreibt die Sorptionsisotherme der Klasse I unter der Annahme, dass es nur zur Bildung einer (1) Monolage des Adsorbats an der Oberfläche kommt. Diese Annahme tritt vorrangig bei der Chemisorption auf, weshalb es schwierig ist aus gemessenen Isothermen der Klasse I die exakte Oberfläche des Adsorbenten zu bestimmen. Bei der Chemisorption kommt es nämlich darauf an, wie dicht die Bindungspartner des Adsorbats an der



Oberfläche verteilt sind. Ist die Dichte gering, wird die, anhand der Querschnittfläche der Adsorbatmoleküle, berechnete Oberfläche kleiner ausfallen, als die tatsächliche Größe, da die Moleküle nicht die vollständige Oberfläche bedecken. Langmuir nutzte zur Berechnung der Oberfläche die kinetische Gastheorie, laut der  $N$  Moleküle pro Sekunde auf eine Einheitsfläche treffen. Die Anzahl der adsorbierten Moleküle an der Oberfläche  $N_{ads}$  ergibt sich aus:

$$N_{ads} = kP\theta_0A_1. \quad (2)$$

$P$  entspricht dabei dem Adsorptionsdruck,  $\theta_0$  dem unbelegten Anteil der Oberfläche,  $A_1$  dem Kondensationskoeffizienten und  $k$  einer Konstanten, die den Zusammenhang zwischen  $N$  und  $P$  berücksichtigt. Die Anzahl der Moleküle, die sich pro Zeiteinheit wieder von der Oberfläche ablösen, also desorbieren, wird folgendermaßen bestimmt.

$$N_{des} = N_m\theta_1v_1e^{-E/RT} \quad (3)$$

Die Variabel  $N_m$  gibt die Anzahl der Moleküle an, die für eine Monolage benötigt werden,  $\theta_1$  steht für den Anteil der schon belegten Oberfläche,  $v_1$  entspricht der Schwingungsfrequenz des Adsorbats normal zu Oberfläche und  $E$  der Sorptionsenergie.

Wird die Gleichungen (2) und (3) für den Fall eines Gleichgewichtes gleichgesetzt,  $N_{ads} = N_{des}$  so ergibt sich durch geschicktes umformen der Ausdruck:

$$\theta_1 = \frac{N}{N_m} = \frac{W}{W_m} = \frac{KP}{1 + KP} \quad (4)$$

Diese Formel entspricht der Langmuirgleichung für die Sorptionsisotherme der Klasse I. Umgeformt ergibt sie:

$$\frac{P}{W} = \frac{1}{KW_m} + \frac{P}{W_m} \quad (5)$$

$W$  und  $W_m$  entsprechen den Massen der adsorbierten Moleküle und aller Moleküle, die für eine Monolage benötigt werden und  $K$  einer Konstanten die sich zusammensetzt aus  $K = kA_1/N_mv_1e^{-E/RT}$ . Wird nun in einem Graph der Wert  $P/W$  gegen  $P$  aufgetragen, so ergibt sich eine Gerade der Steigung  $1/W_m$  und einer Ordinaten von  $1/KW_m$ . Mit diesen Werten lässt sich die Oberfläche des Adsorbenten  $S_t$  berechnen:

$$S_t = N_mA_x = \frac{W_mN_AA_x}{\bar{M}} \quad (6)$$

Hier entspricht  $A_x$  der Querschnittsfläche der Adsorbatmoleküle,  $\bar{M}$  dem Molekulargewicht des Adsorbats, und  $N_A$  der Avogadro Zahl.

Diese erste Theorie zur Berechnung der Oberfläche bei Bildung einer Monolage beschreibt manchmal zutreffend Klasse I der Sorptionsisothermen, schafft es aber weder für Chemisorption noch für Physisorption exakte Werte zu generieren.

### **Brunauer, Emmett und Teller (BET) Theorie [42]**

Die BET Theorie baut auf die Erkenntnisse der Langmuir Isotherme auf, berücksichtigt aber, dass die Bildung einer einzelnen Monolage in der Physisorption nicht möglich ist. Nach Belegung eines Großteils der Oberfläche des Adsorbenten ist es wahrscheinlicher, dass die auf den Adsorbenten treffenden Moleküle sich an die bereits adsorbierten Moleküle binden, obwohl die Bindung an Orte mit höherer Energie bevorzugt wird. Dies ist auch der Grund weshalb Mikroporen anfänglich gefüllt werden, da ihre Oberflächenpotentiale überlappen und somit ihre ortsbezogene Energie am größten ist. Das wiederum bedeutet jedoch nicht, dass es zu keiner Adsorption an anderen Orten kommen kann.

Die Stärke der BET Theorie ist daher, dass sie trotz teilweiser Multilagenbildung im Stande ist, die für eine komplette Monolage benötigten Moleküle experimentell zu bestimmen und somit die freie Oberfläche zu berechnen. Um dies zu erreichen wird angenommen, dass die oberste Schicht an Molekülen immer im dynamischen Gleichgewicht mit dem Adsorptiv ist, und dass jede Lage ab der zweiten Schicht sich in der Flüssigphase befindet. Die letztere Annahme dürfte jedoch fraglich sein, da die Moleküle in Lagen nahe der Oberfläche, aufgrund von Polarisationskräften gebunden sein dürften und dies nicht dem Zustand in der Flüssigphase entspricht. Wird nun, wie bei der Langmuir Theorie, mit dem Gleichgewicht zwischen der Anzahl an adsorbierten und desorbierten Molekülen in den verschiedenen Lagen begonnen, so führt dies schließlich zur BET Gleichung:

$$\frac{W}{W_m} = \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{C} \left(\frac{P}{P_0} + \frac{P_0}{P} - 2\right) \quad (7)$$

Das Verhältnis  $\frac{W}{W_m}$  beschreibt die adsorbierte Masse normiert auf die Masse einer Monolage des Adsorbenten und wird durch den relativen Druck errechnet. Einen starken Einfluss auf das Ergebnis und somit auf die Form der Isotherme, hat die BET-Konstante C, die von der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbent abhängig ist und im Bereich von 3 bis 1000 die Mehrheit der Isothermen abdeckt.

### **Frenkel-Hasley-Hill Multilagen-Adsorptionstheorie [43-45]**

Da die BET-Theorie nur die Adsorption von ein paar wenigen Lagen des Adsorbenten zufriedenstellend beschreibt, braucht es für dicke adsorbierte Schichten die Frenkel-Hasley-Hill (FHH) Theorie. Diese setzt voraus, dass nach der Adsorption von mehreren Lagen die Oberflächenunebenheiten ausgeglichen

werden, und somit das Adsorbat als ebene, flüssige Schicht angesehen werden kann. Dieser Schicht werden dieselben Eigenschaften wie der Bulk-Flüssigkeit (Standarteigenschaften von der Flüssigkeit ohne von umgebender Geometrie beeinflusst zu sein), bei gegebener Temperatur, zugeschrieben. Bei der Adsorption wirken Adsorptionskräfte auf die adsorbierte Flüssigkeit.

Die Differenz der chemischen Potenziale  $\Delta\mu$  zwischen der adsorbierten Flüssigkeit  $\mu_a$  und der Bulkflüssigkeit  $\mu_0$  (bei Gleichgewicht mit der Gasphase) wird wie folgt geschrieben:

$$\Delta\mu = \mu_a - \mu_0 = -RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\alpha t^{-m} \quad (8)$$

Alternativ kann die FHH Gleichung (8) auch mit dem empirischen Parameter  $\alpha$  angeschrieben werden, der durch Multiplikation mit der Schichtdicke  $t$ , die mit dem Faktor  $m$  potenziert wird, die Potentialdifferenz ergibt. Dabei handelt es sich bei  $m$  um eine Konstante, die von der Interaktion zwischen der Gasphase und dem Festkörper (Adsorptionskräfte) abhängt. So ergibt sich für unbeeinflusste van-der-Waals Wechselwirkungen für  $m$  der theoretische Wert 3, da die Wechselwirkungsenergie der van-der-Waals Kräfte indirekt proportional zur dritten Potenz des Abstandes der Moleküle zur Oberfläche sind. Bei niedrigen Temperaturen (z.B. Stickstoffsorption bei 77K) kann die Sorption als Zweiphasensystem analysiert werden, in der eine klar definierte adsorbierte Phase und eine Bulk-Gasphase, mit niedriger Dichte, existieren. Dann ist es auch möglich die Dicke der adsorbierten Schicht zu berechnen, die ebenso abhängig vom relativen Druck angeschrieben werden kann:

$$t = \frac{V_{liq}}{S}. \quad (9)$$

Daraus folgt:

$$-RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\alpha \frac{V_{liq}}{S}^{-m}. \quad (10)$$

Die Oberfläche  $S$  entspricht hierbei der gesamten Porenoberfläche und  $V_{liq}$  dem Volumen des adsorbierten Adsorptivs in flüssiger Form. Experimentell stellt sich heraus, dass der idealisierte Wert für  $m = 3$  nie erreicht wird und sich meist im Bereich zwischen 2.5 und 2.7 für stark adsorbierende Materialien, wie zum Beispiel Graphit, bewegt.

### **Gurvich Regel**

Mit Hilfe der Gurvich Regel [54] lässt sich das gesamte Porenvolumen der Mesoporen und Mikroporen, aus der Sorptionsisotherme, bestimmen. Dafür ist jedoch ein Plateau bei hohen relativen Drücke (Klassen I, IV, V) notwendig, da es sonst kaum möglich ist abzuschätzen, ob die Mesoporen schon vollständig gefüllt sind. Ist das Plateau und der Sättigungsdampfdruck erreicht kann auch die Masse des Adsorbenten  $W_a$  in Gramm bei vollkommen gefüllten Poren (Mikro-

und Mesoporen) bestimmt werden. Die Gurvich Regel für das adsorbierte Volumen in den Poren  $V_p$  kann wie folgt angeschrieben werden:

$$V_p = \frac{W_a}{\rho_l} \quad (11)$$

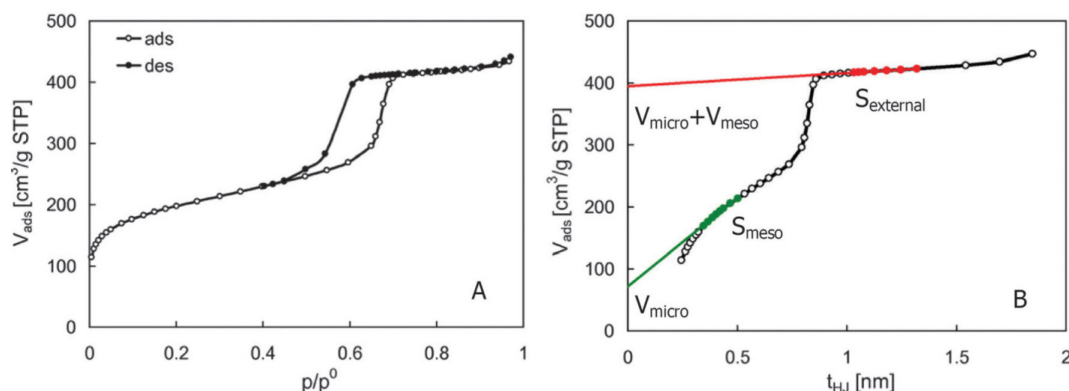
Um das gesamte Porenvolumen (auch Gurvich Volumen genannt) so zu berechnen, wird angenommen, dass die Dichte des Adsorbaten  $\rho_l$ , der der Bulkflüssigkeit entspricht. Wird nun angenommen, dass die Oberfläche ausschließlich durch zylindrische Porenwände gegeben ist, kann mit Hilfe der Gurvich Regel auch ein durchschnittlicher Porenradius  $r_p$  abgeschätzt werden:

$$r_p = \frac{2V_p}{S_{BET}} \quad (12)$$

Die Oberfläche der Porenwände wird hierfür mit Hilfe der BET Methode (wie schon zuvor erklärt) berechnet. Der Porenradius ist somit nicht nur von der angenommenen Geometrie der Poren abhängig, wie im Falle des Porenvolumens, sondern auch noch von der Genauigkeit der Bestimmung der.

### **t-Plot [55]**

Diese Methode wird angewendet, um aus Sorptionsisothermen den Anteil der Mikroporenoberfläche, sowie des Mikroporenvolumens bestimmen zu können. Dazu wird die adsorbierte Schichtdicke für jeden gemessenen relativen Druck wie in Gleichung (9), mit Hilfe der FHH Theorie, bestimmt ( $t = \frac{V_{liq}}{S}$ ). Die Variable  $V_{liq}$  stellt dabei, wie schon erwähnt, das liquide adsorbierte Volumen, bezogen auf einen bestimmten relativen Druck, dar. Ist das adsorbierte Volumen automatisiert auf Standard Temperatur und Druck normiert, muss dieses noch bezüglich der vorherrschenden Bedingungen (Temperatur und Sättigungsdampfdruck) korrigiert werden. Der Umrechnungsfaktor ergibt sich durch die vorherrschende Temperatur, sowie dem Druck, als auch dem verwendeten Adsorptiv. Für Stickstoff bei 77 K ergibt sich zum Beispiel ein Umrechnungsfaktor von 15.47.



**Abbildung 5:** Schema der t-Plot Methode an einer Isotherme der Klasse IV Nachdruck mit Erlaubnis von © Royal Society of Chemistry [56]

Das adsorbierte Volumen mit Standard Temperatur und Druck wird dann über die Schichtdicke aufgetragen, und die Steigungen der einzelnen Bereiche abgelesen. In Abbildung 5 ist eine schematische Sorptionsisotherme einer t-Plot Auftragung gegenüber gestellt. Die Steigungen sind in rot für den oberen Bereich (upper) bei gefüllten Mikroporen und grün für den unteren Bereich (lower) der Mikroporenfüllung eingezeichnet. Aus diesen Steigungen lässt sich dann die Oberfläche der Mikroporen errechnen.

$$S_{micro} = S_{external} - S_{meso} = \left(\frac{V_{liq}}{t}\right)_{lower} - \left(\frac{V_{liq}}{t}\right)_{upper} \quad (13)$$

Die schematische Darstellung der t-Plot Methode in Abbildung 5 B zeigt, dass die Ordinatenabschnitte der beiden eingezeichneten Steigungen zu den Werten für Mikroporenvolumen und für das gesamte Porenvolumen (Mesoporen + Mikroporen), führen.

Bei geringen Datenmengen im Bereich kleiner relativer Drücke, kann die externe Oberfläche durch die BET Oberfläche ersetzt werden führt zu:

$$S_{micro} = S_{BET} - S_{meso} = S_{BET} - \left(\frac{V_{liq}}{t}\right)_{upper} \quad (14)$$

### 2.2.2. Sorption in mesoporösen Materialien

Die bisher präsentierten Sorptionsmodelle beziehen sich auf die Sorption an planaren Flächen und berücksichtigen somit nur die Interaktion zwischen dem Adsorbat und dem Adsorbenten. Bei Sorption in mesoporösen Materialien hingegen muss auch noch die anziehende Wechselwirkung zwischen den Flüssigkeitsmolekülen berücksichtigt werden, sowie der Umstand, dass es zu keiner unendlich dicken Schichtbildung kommen kann. Diese Einschränkung verändert die die Änderung des chemischen Potentials wie folgt:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_a + \Delta\mu_c \quad (15)$$

Der erste Faktor  $\Delta\mu_a$  entspricht dabei der Änderung des chemischen Potentials bei multilagigen Sorption für geringe Schichtdicken, weshalb die Formulierung der Gleichung (15) ( $\Delta\mu_a = -\alpha l^{-m}$ ) entspricht. Bei Erhöhung der Schichtdicke wird die Änderung des chemischen Potentials hauptsächlich durch den zweiten Parameter  $\Delta\mu_c$  beeinflusst, der für zylindrische Poren wie folgt gegeben ist:

$$\Delta\mu_c = -\left(\frac{\gamma}{a\Delta\rho}\right) \quad (16)$$

Hierbei entspricht  $a$  dem Kernradius, der sich aus dem Porenradius, abzüglich der Schichtdicke, ergibt. Die Oberflächenspannung der flüssigen Schicht spiegelt sich im Parameter  $\gamma$  wieder, mit demselben Wert, wie die Bulkflüssigkeit. Der Faktor  $\Delta\rho$  gibt in der Formel den Unterschied zwischen der Dichte des flüssigen Adsorbenten und des gasförmigen Adsorptivs an. Wird eine kritische Filmdicke  $l_c$  erreicht, kommt es zur Kapillarkondensation und dabei zu einer schlagartigen

Füllung der Poren. Dieser Phasenübergang zwischen einer quasi leeren Probe und einer vollen Probe ist in der Sorptionsisotherme als, mehr oder weniger, senkrechter Sprung zu erkennen. Dasselbe Phänomen ist auch bei der Desorption zum Zeitpunkt der Kapillarevaporation zu beobachten, jedoch unterscheiden sich die relativen Drücke bei denen die Kapillarkondensation und Evaporation auftreten. Dadurch kommt es, wie in Abbildung 4 gezeigt, zur Bildung einer Hysterese in der Sorptionsisotherme. Die Form und Position der Hysterese kann bekanntlich bereits Auskunft über die Porengrößenverteilung, der Porengeometrie, sowie der Vernetzung der Poren geben.

Die Isothermen H1 und H2 in Abbildung 4 sind für diese Arbeit entscheidend, weshalb hier auch näher auf die Bildung und Ursachen für die Hysteresen eingehen. Es gibt verschiedene Modelle, warum es zur Bildung einer Hysterese kommen kann, wobei hier auf das unabhängige Porenmodell, und auf das Netzwerkmodell kurz eingegangen wird.

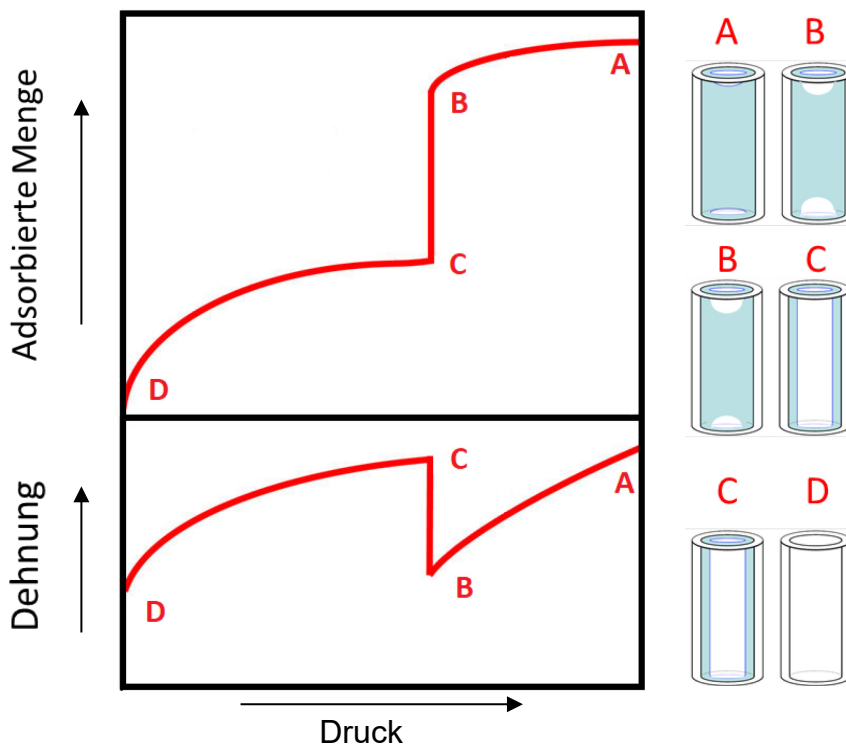
Die Hysterese des unabhängigen Porenmodells entspricht der Klasse H1. Dabei wird die Hysterese als intrinsische Eigenschaft des Phasenübergangs, in einer einzelnen idealisierten Pore, angesehen. Diese Eigenschaft spiegelt die Existenz metastabiler Zustände des gasförmigen Adsorptivs wieder. Die Theorie zur Hysteresebildung von Forster [57], Cassell [58], Everett [59], Cole und Saam [60], sowie Ball und Evans [61] besagt, dass diese möglicherweise durch die Entstehung von metastabilen Zuständen des flüssigen Adsorbats verbunden mit dem Phasenübergang der Kapillarkondensation verursacht wird. Grund dafür soll die Keimbildung der flüssigen Phase in der Pore sein, die die Kondensation verzögern soll, und somit für die Hysterese verantwortlich ist. Neimark et al [62, 63] konnte diese Idee kürzlich durch Non Local Density Functional Theory (NLDFT) Berechnungen bestätigen. Die Resultate zeigen, dass es zu metastabilen Zuständen, die die Kapillarkondensation verzögern, auch bei der Desorption kommen kann. Dies entspricht dem klassischen van der Waals Bild, dass der metastabile Adsorptionsast direkt an gasförmig-flüssig Spinodale endet, an der es zum spontanen Phasenübergang kommt. Demnach ist es theoretisch auch möglich, dass der Desorptionsast ebenso an einer Spinodale endet. Experimentell jedoch wird ein solches Verhalten nicht beobachtet und damit erklärt, dass der Phasenübergang in der Pore langsam durch die Bildung eines Meniskus an den Porenden abläuft und deshalb auch einem stabilen Zustand entspricht.

Der Hysterese Klasse H2 wird, wie schon gesagt, meist durch das Netzwerkmodell erklärt. Dabei wird davon ausgegangen, dass es eine gewisse Breite in der Porengrößenverteilung gibt, und dass die großen Poren hauptsächlich über die kleineren Poren für das Adsorptiv zugänglich sind. Bei der Adsorption spielt dieser Umstand keine Rolle, jedoch bei der Desorption können die großen Poren erst entleert werden, wenn der relative Druck erreicht wird, der zu Entleerung der kleineren Poren führt. Durch diesen so genannten Bottleneck

(Flaschenhals) Effekt [64] verzögert sich die Desorption hin zu kleineren relativen Drücken. Deshalb entsteht die Hystereseschleife.

### 2.2.3. Sorptionsinduzierte Verformung

Die Verformungseffekte, die in mesoporösen Materialien bei Sorption auftreten, werden in Abbildung 6 schematisch anhand einer Sorptionsisotherme und einer Dehnungsisotherme dargestellt. Sie sind in Form einer dabei ist zu erkennen, dass die Verformung stark vom relativen Druck und somit vom Sorptionsstadium indem sich die Probe befindet abhängt. Dadurch kann auch die Verformung bei Desorption in die drei Bereiche Bildung von halbkugelförmigen Menisken an den Porenden (Bereich A-B in Abbildung 6), Kapillarkondensation (Bereich B-C) und Mono- Multilagenbildung (Bereich C-D) eingeteilt werden.



**Abbildung 6:** Vergleich des schematischen Desorptionsastes einer Sorptionsisotherme mit einer Dehnungsisotherme; der Füllgrad der Poren für bestimmte Punkte ist angegeben und nebenstehend skizziert.

Die Kontraktion, die im ersten Bereich (A-B) entsteht, ist auf den Kapillardruck zurückzuführen, der durch die Meniskusbildung entsteht. Dieser wird beschrieben durch die so genannte Young-Laplace Gleichung [65, 66]

$$p_c = \frac{2\gamma \cos(\theta)}{r_c}. \quad (17)$$

Dabei gibt  $\gamma$  den Wert für die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas an,  $\theta$  den Benetzungswinkel und  $r_c$  den Radius der Kapillare. Wird eine Sorptionsisotherme gemessen, so lässt sich daraus mit Hilfe der **Kelvingleichung** [67] der Radius der Poren berechnen.

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{-2v\gamma}{r_s RT} \quad (18)$$

Der Radius  $r_s$  in dieser idealisierten Gleichung entspricht nur dann dem Porenradius, falls der Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Porenwand dem Wert Null (0) entspricht und wird für den relativen Druck zum Zeitpunkt der Kapillarevaporation berechnet. Die Variablen  $v$ ,  $R$  und  $T$  entsprechen dem molaren Volumen des Adsorptivs, der idealen Gaskonstante und der Temperatur während des Versuches. Zu beachten ist, dass der so berechnete Wert  $r_s$  noch unterschätzt wird, da sich zum Zeitpunkt der Kapillarevaporation noch immer eine adsorbierte Multilage des Adsorbats an der Mesoporenwand befindet. Deshalb wird auch der berechnete Wert für den Porenradius den tatsächlichen Wert unterschätzen.

Während des zweiten Bereiches (B-C) der Kapillarevaporation kommt es zu einer schlagartigen Expansion der Poren, die auf die vollständige Entleerung durch das plötzliche Aufbrechen der Flüssigkeitsbrücke zwischen den Porenwänden zurückzuführen ist. Es kommt also zu einem Übergang zwischen einer gefüllten Pore und einer Pore mit Multilagungen des Sorbenten.

Der dritte Bereich (C-D) wird von stetiger Kompression der Poren mit abnehmendem Druck geprägt, die mit der Abnahme der adsorbierten Moleküle einhergeht und wird meistens vereinfacht mittels des Bangham Gesetzes [68, 69] beschrieben. Dieses Gesetz nimmt einen linearen Zusammenhang zwischen der Dehnung  $\varepsilon$  und der Änderung der Oberflächenenergie  $\Delta\gamma$  an.

$$\varepsilon \propto \Delta\gamma \quad (19)$$

Die Oberflächenenergie bei der Desorption steigt laut Gibbs mit abnehmender Dicke der adsorbierten Schicht und kann wie folgt ausgedrückt werden.

$$d\gamma = -\Gamma d\mu \quad (20)$$

wobei hier  $\Gamma$  die Zugänglichkeit des Adsorptivs zur Oberfläche angibt und  $\mu$  das chemische Potential.

Die Ausnützung der idealen Gasgleichung führt zu dem Ausdruck:

$$\Delta\gamma = \gamma - \gamma(0) = RT \int_0^p \Gamma d \log p \quad (21)$$

Die Differenz der Oberflächenenergie zwischen leerem und gefülltem Zustand  $\Delta\gamma$  wird oft als Druckverteilung bezeichnet und ist dementsprechend immer negativ. Die negative Druckverteilung entspricht der positiven monotonen Dehnung  $\varepsilon$  und ist umso größer, je dicker die Adsorbentenlage auf der Porenwand ist und umso größer der relative Druck ist, obwohl die Oberflächenenergie abnimmt.

Es gibt noch einen weiteren Bereich in der Sorptionsisotherm, auf den in der Abbildung 6 nicht näher eingegangen wird. Dieser beschreibt den Verlauf der Kurve bei sehr niedrigen Drücken, den das Bangham Gesetz nicht beschreiben



kann, da dieses genau genommen für freie „ebene“ Oberflächen gilt und somit nicht für sehr kleine Poren, deren Krümmungsradius eine Vereinfachung auf eine ebene Fläche nicht mehr zulässt. In diesem Bereich kommt es üblicher Weise vorerst zu einer Kontraktion der Poren. Besser gesagt der Mikroporen, da deren Porenwände so nahe aneinander liegen, dass die adsorbierten Moleküle dazwischen Brücken bilden können, die zu Zugspannungen zwischen den Porenwänden führen und damit zu Kontraktion der Probe [70]. Bei erhöhtem relativem Druck kommt es zur Entspannung dieser Kontraktion und zu einer vollkommenden Füllung der Mikroporen. Danach, zu Beginn der Mesoporenfüllung kann die Vereinfachung einer ebenen Fläche wieder angewandt werden, weshalb das Bangham Gesetz wieder gilt.

### **Neuere theoretische Modelle der sorptionsinduzierten Verformung [46-48]**

Um die mechanische Reaktion von porösen Materialien bei Sorption verschiedener Gase vorherzusagen und über den gesamten Druckbereich auch zu erklären bzw. zu untersuchen, gibt es neben den schon erwähnten thermodynamischen Ansätzen von Bangham, Laplace und Young oder Lakhanpal und Flood auch noch neue Techniken wie dem so genannte Molecular Modeling das die Dehnung bei Adsorption bzw. Desorption vorhersagt oder aber rein analytische Theorien, welche auf den klassischen Theorien aufbaue. Zu den Molecular Modeling Techniken gehören zum Beispiel die Monte Carlo Simulation und die häufig angewandte Dichtefunktional-Theorie (DFT).

Eine rein analytischen Theorie stammt von Gor und Neimark [71], die darauf beruht den Solvationsdruck  $f_s = \sigma_s - P$ , der sich allgemein aus dem Adsorptionsdruck  $\sigma_s$  und dem Umgebungsdruck  $P$  zusammensetzt, zu berechnen. Der Adsorptionsdruck entspricht dem Anteil des Drucktensors, der normal auf die Porenwand steht. Dazu sind einige Annahmen notwendig, wie etwa, dass die Pore ein steifes Verhalten aufweisen muss, sich die freie Energie der adsorbierten Phase nicht von der elastischen freien Energie beeinflussen lässt, die Beziehung von Spannung und Dehnung dem Hook'schen Gesetz folgt, und dass die Verformung isotrop ist. Das bedeutet, dass die Dehnung ausschließlich von der Volumenänderung abhängt und auch ausgedrückt werden kann durch:  $\varepsilon_V = \Delta V/V_0$ . Die Adsorptionsspannung wird wie folgt beschrieben:

$$\sigma_s = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{\mu, T} \quad (22)$$

Die Variable  $\Omega$  steht für das großkanonische thermodynamische Potential einer steifen Pore,  $V$  das Volumen des adsorbierten Adsorptivs bei konstantem chemischen Potential und konstanter Temperatur. Das großkanonische Potential lässt sich zum Beispiel mit DFT berechnen wie zum Beispiel von Ravikovitch und Neimark für kugelförmige Poren schon zeigten [72].

Um alle Bereiche einer Sorptionsisotherme beschreiben zu können verbanden Gor und Neimark ihren Ansatz Derjaguin-Broekhoff-de Boer Theorie. Diese baut

auf der allerersten Theorie zur Adsorption in mesoporösen Materialien von Derjaguin auf und beschreibt eine Sorptionsisotherme inklusive der Kapillarkondensation, ohne jedoch die Wechselwirkungsenergien zwischen der Oberfläche und der Flüssigkeit zu berücksichtigen, die essentiell für die Form der Isotherme sind. Derjaguin führte den Begriff des Disjoining Pressure  $\Pi$  ein, der direkt in Zusammenhang mit dem Unterschied des chemischen Potentials des Bulk-Adsorbats und dem Adsorbenten im inneren einer Pore bei gleichbleibender Dichte steht, also die Wechselwirkung zwischen Feststoff und Flüssigkeit beschreibt und von der Filmdicke  $h$  an der Porenwand abhängig ist.

Damit es möglich ist, eine Dehnungs- bzw. Sorptionsisotherme zu berechnen, wird diese in drei Abschnitte unterteilt. Der erste Abschnitt beschreibt die Filmbildung bis kurz vor der Kapillarkondensation, der Zweite die Kapillarkondensation und der dritte Abschnitt die Füllung der Poren. Die Adsorptionsdrücke der drei Bereiche sind den nachfolgenden Formeln zu entnehmen:

$$\sigma_S^f(P) = -\frac{\gamma_s - \gamma}{r} - \frac{\gamma}{r-h} - \frac{h}{r} \Pi(h) + \frac{1}{r} \int_0^h \Pi(h') dh' \quad (23)$$

$$\sigma_S^f(P) = -\frac{\gamma_{sl}}{r} - \frac{\gamma}{r-h} - \frac{h}{r} \Pi(h) - \frac{1}{r} \int_h^\infty \Pi(h') dh' \quad (24)$$

$$\sigma_S(P) = -\frac{\gamma_{sl}}{r} + \frac{RT}{V_l} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (25)$$

In den Formeln (23)-(25) entsprechen die Variablen  $\gamma_s$ ,  $\gamma$  und  $\gamma_{sl}$  der Oberflächenenergie der trockenen Pore, der Wechselwirkungsenergie zwischen flüssiger und dampfförmiger Phase des Adsorbats und der Wechselwirkungsenergie der Porenoberfläche und dem Adsorptiv. Das Integral entspricht der Disjoining Isotherme, die die Änderung des disjoining pressures mit zunehmender Schichtdicke entspricht. Die Variable  $r$  repräsentiert den Porenradius und  $V_l$  das adsorbierte Volumen.

Diesen Ansatz von Gor und Neimark, kann auch benutzt werden, um nicht nur Dehnungs- und Sorptionsisothermen einer einzelnen zylindrischen Pore zu berechnen, sondern auch für Netzwerke, bestehend aus Porenbündel. Dazu ist es notwendig, die Adsorptionsspannung in die radiale Richtung, wie auch in die axiale Richtung zu kennen. Balzer und Koautoren [73] zeigen dass sich die Spannungen in die beiden Richtungen wie folgt voneinander unterscheiden:

$$\sigma_{S radial}^f = -\frac{2\gamma_s}{r} - \frac{h}{r} \Pi(h) + \frac{1}{r} \int_0^h \Pi(h') dh' \quad (26)$$

$$\sigma_{S radial} = -\frac{\gamma_{sl}}{r} + \frac{\gamma}{r} + \frac{1}{r^2} \int_0^R (r-h) \Pi(h') dh' + \frac{RT}{V_l} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (27)$$

$$\sigma_{S axial}^f = -\frac{2\gamma_s}{r} + \frac{h^2}{r^2} \Pi(h) - \frac{h^2}{r^2} \frac{\gamma}{r-h} - \frac{2}{r^2} \int_0^h h' \Pi(h') dh' \quad (28)$$

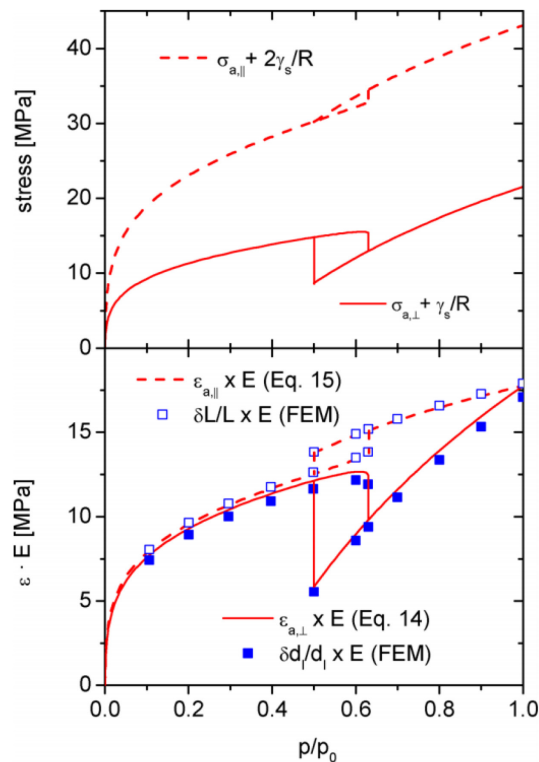
$$\sigma_{S axial} = -\frac{2\gamma_{sl}}{r} + \frac{2\gamma}{r} + \frac{2}{r^2} \int_0^R (r-h)\Pi(h') dh' + \frac{RT}{V_l} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (29)$$

In den Gleichungen entsprechen  $\sigma_S^f$  und  $\sigma_S$  den Adsorptionsspannungen bei der Filmbildung und bei gefüllten Poren, wobei  $\sigma_S$  die beiden Gleichungen (24) und (25) zusammenfasst. Die Gleichungen für  $\sigma_{S radial}$  und  $\sigma_{S axial}$  lassen erkennen, dass sich diese hauptsächlich um den Faktor 2 unterscheiden (bis auf den gleichbleibenden disjoining pressure), ein Wert, der schon aufgrund der sogenannten Kesselformeln zu erwarten ist. Diese geben die Spannungen eines dünnwandigen Rohres an, das unter einem gewissen Innendruck steht. Sie zeigen, dass die axiale Spannung mindestens um einen Faktor 2 größer ist, als die radiale Spannung. Der Unterschied wird wie auch bei den Adsorptionsspannungen in axiale und radiale Richtung durch die verschiedenen Flächen, auf die sie wirken, verursacht. So wirkt die Adsorptionsspannung in radiale Richtung auf die innere Mantelfläche der Mesoporen, und in axiale Richtung auf die Querschnittsfläche. Mit Hilfe der angegebenen Adsorptionsspannungen lassen sich dann auch noch die jeweiligen Dehnungen errechnen, die folgendermaßen formuliert werden:

$$\varepsilon_{S radial} = \frac{\Delta r}{r} = \frac{1}{E} \frac{\phi}{1-\phi} (2\sigma_{S radial} - \nu \sigma_{S axial}) \quad (30)$$

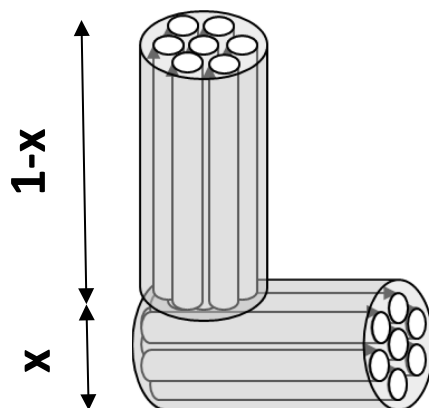
$$\varepsilon_{S axial} = \frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{E} \frac{\phi}{1-\phi} (\sigma_{S axial} - \nu 2\sigma_{S radial}) \quad (31)$$

Dabei entspricht  $E$  dem E-Modul,  $\phi$  der Porosität,  $\nu$  der Poissonzahl, und  $l$  der Länge der Pore bzw. der Porenbündel. Wird nun mit diesen Gleichungen ((26)-(31)) die dazugehörigen Spannungs- und Dehnungsisothermen errechnet, so so ergeben sich Ergebnisse wie in Abbildung 7 von Balzer und Koautoren.



**Abbildung 7:** Theoretische Berechnungen der Spannungs- und Dehnungsisothermen; Die Dehnungsisothermen werden mit finite Elemente Berechnungen verglichen; Nachdruck mit Erlaubnis von © Langmuier

Die Isothermen zeigen, dass sich zwar die Spannungsisothermen ( $\sigma_{S radial} = \sigma_{a,perp}$  und  $\sigma_{S axial} = \sigma_{a,||}$ ) stark in allen Bereichen unterscheiden, ein Verhalten, das die Dehnungsisothermen widerspiegeln, aber denselben maximale Wert aufweisen.



**Abbildung 8:** Netzwerkmodel von Porenbündel

Wird nun die Gesamtdehnung zweier verbundenen Porenbündel berechnen, wie in Abbildung 8 dargestellt, so ergibt sich:

$$\epsilon_{S gesamt} = x \epsilon_{S radial} + (1 - x) \epsilon_{S axial} \tag{32}$$

wobei  $x$  das Verhältnis zwischen Bündellänge und Bündeldicke angibt.

## **2.3. Kleinwinkelstreuung**

Dieses Kapitel solle einen Überblick über die Theorie der Streuung mit dem Fokus auf die Kleinwinkelstreuung zur Untersuchung von Materialien geben. Im speziellen wird hier auch auf den Unterschied zwischen den, in dieser Arbeit verwendeter Neutronen- bzw. Röntgenstrahlung eingegangen, um die Vorzüge beider Strahlungsarten hervorzuheben.

Die Informationen für diese Kapitel stammen hauptsächlich aus den Büchern von Melnichenko [74], Glatter und Kratky [75], Lovesey [76, 77], Lindner [78], und Warren [79].

Streuung bietet die Möglichkeit, den Aufbau von Materie in der Größenordnung von Nanometern oder sogar Subnanometern bis hin zu hunderten Mikrometern zu untersuchen, abhängig von der Wellenlänge der Strahlung und der verwendeten Strahlungsart. Ebenso ist es möglich, strukturelle Änderungen wie zum Beispiel Phasenumwandlungen oder Verformungen zu detektieren. Dieser Vorteil ist darauf zurückzuführen, dass nicht nur die Oberfläche der Probe untersucht werden kann, wie es bei bildgebenden Verfahren wie der Rasterelektronenmikroskopie (REM) oder der Rasterkraftmikroskopie (AFM) der Fall ist, sondern dass auch das im Strahl befindliche Volumen betrachtet wird. Aufgrund dieser Möglichkeiten und dem Umstand, dass es sich bei Streuung um eine nicht Proben zerstörende Methode handelt wird sie nicht nur in der Wissenschaft zur Untersuchung von Materie und komplizierten Prozessen angewandt, sondern auch in der Industrie zum Beispiel zur Qualitätskontrolle oder zur Schadensanalytik eingesetzt.

Da es sich bei der Streuung um eine nicht bildgebende Methode handelt, ist neben der Auswertung auch Interpretation der Daten deutlich aufwendiger und nicht eindeutig. Sie erfordert ein großes Maß an Erfahrung, ermöglicht jedoch zahlreiche in-situ Prozesse zu beobachten, die kaum bis gar nicht durch andere Methoden untersucht werden können. Einer dieser Prozesse ist die sorptionsinduzierte Verformung von porösen Materialien, wie im Falle dieser Arbeit. Für diese Untersuchungen wurde die elastische Streuung von Neutronen und Röntgenstrahlung im Kleinwinkelbereich genutzt, um die strukturellen Änderungen zu detektieren.

### **2.3.1. Arten von Strahlung**

Für die Untersuchung von Materialien und Prozessen werden, je nach Fragestellung, entweder elektromagnetische Strahlung, zu der die Röntgenstrahlung wie auch die Gammastrahlung gehören, oder Teilchenstrahlung, wie etwa Neutronen-, Ionen-, oder Elektronenstrahlung verwendet. Sollen zum Beispiel Massen und geometrische Positionen von Atomen an festen Oberflächen ermittelt werden, so ist es möglich dies mit Hilfe der Ionen-Rückstreuungsspektroskopie durchzuführen, wie von Taglauer und

Koautoren beschrieben [80–82]. Um die Dichte bzw. den Mineralgehalt von Knochen zu ermitteln wird gerne auf Gammastrahlung zurückgegriffen, wobei einerseits die Comptonstreuung und andererseits die Schwächung der Gammastrahlung aufgrund von Positron-Elektron Paarbildung genutzt wird [83–85]. Diese Verfahren zählen jedoch zu den exotischen Methoden und werden im Allgemeinen nicht als Standarduntersuchungsmethode eingesetzt. Der Einsatz von Elektronen ist vor allem infolge der Nutzung für das Rasterelektronenmikroskop und das Transmissionselektronenmikroskop einem breiten Spektrum ein Begriff, aber auch Elektronenstreuung wird angewandt um beispielsweise die Struktur verschiedener Nuklei zu bestimmen [86, 87].

Die in dieser Arbeit verwendeten Strahlungen sind die Röntgen- und Neutronenstrahlung und werden deshalb in den weiteren Unterkapitel genauer beschrieben und auf den Unterschied eingegangen.

### 2.3.2. Wechselwirkung von Röntgen- und Neutronenstrahlung mit Materie

Röntgen- und Neutronenstrahlung unterscheiden sich grundsätzlich in ihrer Wechselwirkung mit Materie. Die Röntgenstrahlung wird an den Elektronen des zu untersuchenden Materials gestreut, während die Neutronenstrahlung mit den Atomkernen wechselwirkt.

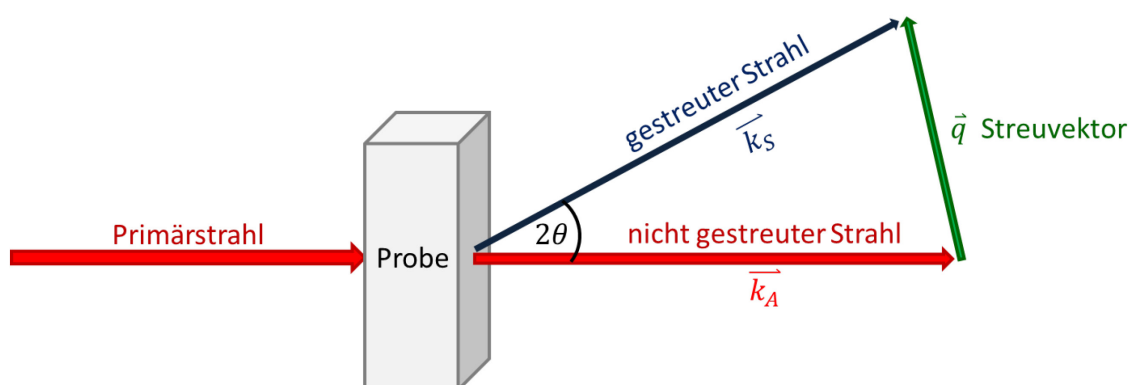


Abbildung 9: Wechselwirkung von Strahlung mit Materie.

Trifft nun ein Strahl auf eine Probe, so wird dieser zum größten Teil die Probe ungehindert durchqueren, während ein kleiner Teil wechselwirkt. Zu dieser Wechselwirkung zählen die Streuung und die Absorption. Die Streuung kann als Impulsübertrag betrachtet werden, der sich wie folgt anschreiben lässt:

$$\hbar\vec{q} = \hbar(\vec{k}_s - \vec{k}_A). \quad (33)$$

In Gleichung (33) entspricht  $\hbar$  dem Plankschem Wirkungsquantum und  $\vec{q}$  dem Streuvektor, der sich aus der Differenz der Wellenvektoren des Primärstrahls  $\vec{k}_s$  und des gestreuten Strahls  $\vec{k}_A$  ergibt (siehe Abbildung 9). Entspricht die Energie des gestreuten Strahls der Energie des Primärstrahls, so wird von elastischer

Streuung, bei unterschiedlicher Energie von inelastischer Streuung gesprochen. Für die elastische Streuung gilt,

$$|\vec{k}_A| = |\vec{k}_S| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (34)$$

und die Größe des Streuvektors lässt sich berechnen mit

$$|\vec{q}| = |\vec{k}_S - \vec{k}_A| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta), \quad (35)$$

wobei es sich bei  $\lambda$  um die Wellenlänge des Primärstrahls und bei  $\theta$  um den halben Streuwinkel handelt. [78]

Da für die in dieser Arbeit verwendete Kleinwinkelstreuung hauptsächlich die elastische Streuung von Bedeutung ist, wird hier nicht auf die inelastische Streuung eingegangen. Aus demselben Grund wird auch die Wechselwirkung des magnetischen Moments der Neutronen mit den Atomkernen nicht erklärt, die genutzt werden kann um etwa statische oder dynamische magnetische Materialeigenschaften zu bestimmen.

### Streulänge

Bei der elastischen Streuung von Röntgenstrahlung kommt es zum Energietransfer von Photonen auf stark gebundene Elektronen, die dadurch zu einer oszillierenden Bewegung mit der Frequenz des absorbierten Photons angeregt werden. Dabei emittieren diese Elektronen wiederum Photonen deren Energie und Wellenlänge, nicht aber deren Richtung jener der einfallenden Photonen entspricht. Jedes Elektron hat dieselbe Streuamplitude, besser bekannt ist als Streulänge, weshalb jedes Element proportional zu seiner Kernladungszahl  $Z$  mit der Streulänge  $b_X$  streut:

$$b_X = \sum_{i=1}^n b_0 Z. \quad (36)$$

In Gleichung (36) entspricht  $b_0$  dem Thomson Streufaktor eines einzelnen Elektrons mit dem Wert  $b_0 = 0.282 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ , wodurch sich ergibt, dass die Streulänge für Röntgenstrahlung immer positiv ist. Die Streuung nimmt mit zunehmender Kernladungszahl stark zu, was bedeutet, dass schwere Atome einen stärkeren Einfluss als leichtere Atome auf die Streuung haben. In Tabelle 2 sind Streulängen wichtiger Elemente angegeben.

Bei elastischer Streuung von Neutronenstrahlung kommt es, wie schon erwähnt, zur Wechselwirkung von Neutronen mit den Atomkernen, die als elastischer Stoß angesehen werden kann. Jedes Atom hat eine charakteristische Streulänge  $b_N$  für Neutronen, von der es abhängt wie stark die Neutronen gestreut werden. Das Vorzeichen der Streulänge  $b_N$  gibt an ob der Neutronenstrahl gleichphasig also kohärent (+) oder gegenphasig, sprich inkohärent (-) zum Primärstrahl gestreut wird und ist vom Spin-Zustand des Kern-Neutron Systems abhängig [74].

Deshalb nimmt die Streulänge für Neutronen auch verschiedene Werte für die einzelnen Isotope an und variiert unregelmäßig über das Periodensystem. Für Neutronenstreuung gilt, dass sich die Streulänge komplexer Streuobjekte aus der Summe der Streulängen  $b_N$  der verschiedenen Atome, des Streuobjekts zusammensetzt.

$$b_N = \sum_{i=1}^n b_i . \tag{37}$$

Sie kann auch angegeben werden mit

$$b_N = \langle b \rangle \pm \Delta b . \tag{38}$$

In Gleichung 6 entspricht  $\langle b \rangle$  dem kohärenten Durchschnittswert der Streulänge über alle Isotope und Spin-Zustände und  $\Delta b$  dem inkohärentem Anteil, der sich aus der Wurzel des quadratischen Mittelwerts der Streulänge  $b_N$  ergibt. Die Streulänge der einzelnen Elemente für Neutronen kann mit Hilfe der Quantenchromodynamik bestimmt werden (siehe Tabelle 2 [74]).

**Tabelle 2:** Kohärente Streulängen der Röntgen- ( $b_X$ ) und Neutronenstreuung ( $b_N$ ), kohärenter, Streuquerschnitt Röntgen ( $\sigma_{strX}$ ), kohärenter und inkohärenter Streuquerschnitt Neutronen ( $\sigma_{koh}$ ,  $\sigma_{ink}$ ) und Absorptionsquerschnitt für Röntgen und Neutronen ( $\sigma_{absX}$ ,  $\sigma_{absN}$ )

| Element | $b_X$<br>( $10^{-12}$ cm) | Z  | $\sigma_{strX}$<br>( $10^{-24}$ cm <sup>2</sup> ) | $\sigma_{absX}$<br>( $10^{-24}$ cm <sup>2</sup> ) | $b_N$<br>( $10^{-12}$ cm) | $\sigma_{koh}$<br>( $10^{-24}$ cm <sup>2</sup> ) | $\sigma_{ink}$<br>( $10^{-24}$ cm <sup>2</sup> ) | $\sigma_{absN}$<br>( $10^{-24}$ cm <sup>2</sup> ) |
|---------|---------------------------|----|---|---|---------------------------|--|--|---|
| H       | 0.282                     | 1  | 0.999   | 0.655   | -0.374                    | 1.76   | 79.7   | 0.331   |
| D       | 0.282                     | 1  | 0.999   | 0.655   | 0.667                     | 5.59   | 2.01   | 0.0005  |
| C       | 1.69                      | 6  | 35.9  | 89.9  | 0.665                     | 5.61   | 0  | 0.0035  |
| N       | 1.97                      | 7  | 48.8  | 173   | 0.941                     | 11.1   | 0.3  | 1.91  |
| O       | 2.26                      | 8  | 64.2  | 304   | 0.581                     | 4.23   | 0  | 0.0002  |
| Si      | 3.95                      | 14 | 196   | 2970  | 0.415                     | 2.16   | 0  | 0.171   |

**Wirkungsquerschnitt / Streuquerschnitt**

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Strahl von einer Probe gestreut bzw. absorbiert wird, kann mit dem so genannten Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{ges}$  angegeben werden. Dieser entspricht der gedachten Kugelgröße um ein Streuzentrum (zum Beispiel Atom), die der Strahl durchqueren muss, damit es zu einer Wechselwirkung kommt. Je Größer der Streuquerschnitt ist, desto wahrscheinlicher wird ein Strahl gestreut bzw. absorbiert. Der Wechselwirkungsquerschnitt ergibt sich aus dem Streuquerschnitt und dem Absorptionsquerschnitt:

$$\sigma_{ges} = \sigma_{str} + \sigma_{abs} . \tag{39}$$

Der Streuquerschnitt wird aus dem Quadrat der Streulänge (Kugelradius) wie folgt gebildet:



$$\sigma_{str\ X,N} = 4\pi b_{X,N}^2 . \quad (40)$$

Der Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{abs}$  ist definiert als die Anzahl an Photonen bzw. Neutronen, die pro Sekunde bei der Wechselwirkung mit Elektronen bzw. Kernen absorbiert werden, dividiert durch den Fluss des auftreffenden Strahls, also durch die Anzahl der Teilchen, die pro Sekunde die Querschnittsfläche des Strahls passieren. Der Transmissionskoeffizient dagegen gibt den Anteil an Photonen bzw. Neutronen an, die die Probe durchdringen und wird wie folgt angegeben:

$$\tau = \frac{\Phi_t}{\Phi_0} = e^{-\mu d_P} . \quad (41)$$

In der Gleichung (41) entspricht  $\Phi_t$  dem Fluss, also der transmittierten Photonen pro Sekunde und Strahlquerschnittsfläche, der ohne Wechselwirkung mit der Probe diese durchquert und  $\Phi_0$  dem Fluss des Primärstrahls. Die Variable  $d_P$  gibt die Dicke der Probe und  $\mu$  den linearen Absorptionskoeffizienten an. Der Transmissionskoeffizient ist somit ein einheitenloses Maß für den nicht gestreuten Anteil des primären Flusses.

Bei der Neutronenstreuung, kann der Streuquerschnitt  $\sigma_{str\ N}$  wie auch schon die Streulänge in einen kohärenten und in einen inkohärenten Anteil aufgespalten werden:

$$\sigma_{koh} = 4\pi \langle b \rangle^2 \quad (42)$$

$$\sigma_{ink} = 4\pi \langle \Delta b \rangle^2 \quad (43)$$

Auch dafür sind einige Werte in Tabelle 2 angegeben. Wie daraus ersichtlich, gibt es für einige Elemente keinen inkohärenten Streuquerschnitt. Der Grund dafür ist der fehlende Spin weshalb es zu keiner inkohärenten Streuung kommt. Die kohärente Streuung beinhaltet Informationen bezüglich der Struktur der Probe, während die inkohärente Streuung einen isotropen Untergrund bildet, der, wie noch später gezeigt, wichtige Informationen beinhalten kann, meist jedoch nur vom gemessenen Streuquerschnitt abgezogen wird.

Die inkohärente Röntgenstrahlung bei der Kleinwinkelstreuung basiert auf anderen Effekten als bei der Neutronenstreuung und ist bei der Kleinwinkelstreuung vernachlässigbar klein [75] weshalb nicht näher darauf eingegangen wird. Jedoch wird auch von den SAXS Daten ein Untergrund abgezogen, der durch die diffuse Streuung verursacht wird. Die diffuse Streuung ist auch Teil des Untergrunds bei Neutronenstreuung und kann zum Beispiel durch Streuung an ungeordnete Mikroporen verursacht werden

### **Differenzieller Streuquerschnitt**

Wird nun ein Strahl, der als ebene Welle angenommen wird, an einer Probe gestreut und trifft die Sekundärstrahlung, die einer Kugelwelle entspricht, auf einen Detektor, so kann als Maß für die Intensitätsverteilung über den Raumwinkel der differenzielle Streuquerschnitt  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  angegeben werden. Dieser

entspricht dem Verhältnis der gestreuten Teilchen (Photonen oder Neutronen) pro Raumwinkeleinheit und Zeiteinheit (Kugelwelle) und der auf die Probe treffenden Teilchen pro Flächeneinheit und Zeiteinheit (ebene Welle). Üblicher Weise wird so der differenzielle Streuquerschnitt mit der Einheit  $\left(\frac{cm^2}{sterad}\right)$  angegeben.

Wird der differenzielle Streuquerschnitt  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  über den kompletten Raumwinkel integriert, so ergibt sich der Streuquerschnitt:

$$\sigma_{str} = \int \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) d\Omega \tag{44}$$

Wird der Ausdruck  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  noch zusätzlich mit dem Faktor  $1/V$  wie in Formel (46) normalisiert,

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) \left(\frac{1}{cm\ sterad}\right) \tag{45}$$

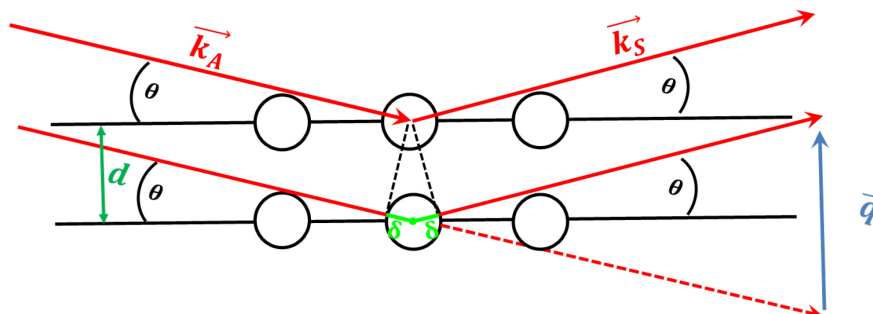
so führt dies zum differenziellen Streuquerschnitt pro, vom Strahl beleuchtetem Probenvolumen  $V$ . Diese Formulierung ist notwendig für einen Vergleich verschiedener Proben, da selbst ein und dieselbe Probe mit unterschiedlicher Dicke einen unterschiedlichen Streuquerschnitt aufweist.

**Bragg Gesetz**

Bei Proben wie zum Beispiel einem Kristall weisen die Streuzentren eine geometrische Ordnung auf. Durch diese kommt es dazu, dass die Sekundärstrahlen der einzelnen Streuzentren ein bestimmtes Phasenverhältnis zueinander haben. Es gilt somit das Bragg Gesetz [78]:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta). \tag{46}$$

Dabei entspricht  $\lambda$  der Wellenlänge der Primärstrahlung,  $\theta$  dem halben Streuwinkel (wie schon in Gleichung (35)) und  $d$  zum Beispiel dem Gitterebenenabstand eines Kristalls, wie in Abbildung 10 dargestellt.



**Abbildung 10:** Prinzip der Streuung an einem Kristallgitter

Das Bragg Gesetz ergibt sich daraus, dass der Gangunterschied  $\delta$  für die konstruktive Interferenz der gestreuten Strahlung an der unteren Kristallebene (Abbildung 10) ein Vielfaches der Wellenlänge des Primärstrahls sein muss.

$$2\delta = n\lambda \quad (47)$$

Der Gangunterschied kann auch mit Hilfe des Gitterebenenabstandes wie folgt ausgedrückt werden

$$\delta = d \sin(\theta) \quad (48)$$

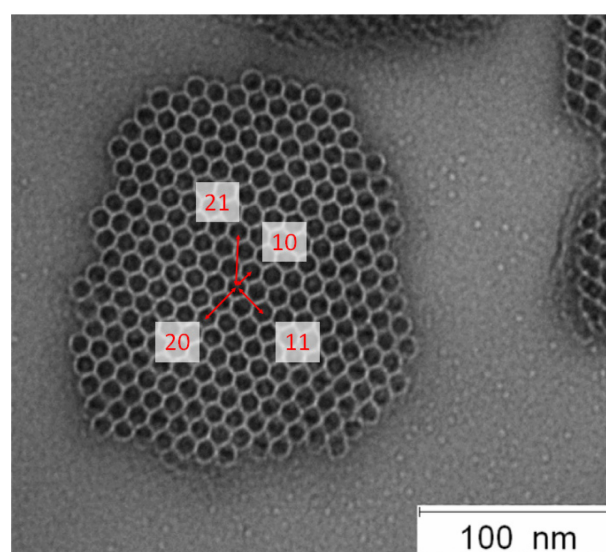
und führt durch einsetzen der Gleichung (48) in Gleichung (47) somit zur Gleichung (46), die nur gilt, wenn die auf die Gitterebene treffende Strahlung denselben Eintritts- und Austrittswinkel besitzen.

Wird das Interferenzmuster, das durch die interferierenden Sekundärstrahlen entsteht auf einem Detektor abgebildet, so können daraus Informationen über den strukturellen Aufbau des Kristalls gewonnen werden. Dies wird durch das Einsetzen der Gleichung (46) in Gleichung (35) verdeutlicht, das zum Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand des Gitters  $d$  und der Größe des Streuvektors  $|\vec{q}|$  führt:

$$d = \frac{2\pi}{|\vec{q}|} \quad (49)$$

### 2.3.3. *Kleinwinkelstreuung an Materialien mit geordneter Mesoporen*

Für die Kleinwinkelstreuung wird angenommen, dass die Röntgen- bzw. Neutronenstrahlung elastisch gestreut wird. Der Begriff Kleinwinkelstreuung wird verwendet, wenn die Distanz zwischen den einzelnen Streuzentren groß im Verhältnis zur Wellenlänge ( $\gg \lambda$ ), und somit der Streuwinkel klein ist. Bei Streuung an poröser Materialien wie in dieser Arbeit, ist darauf zu achten, dass es sich dabei um ein zwei Phasen System handelt. Die erste Phase entspricht dem Matrixmaterial (z.B. Silika) und die zweite Phase den Poren.



**Abbildung 11:** Porenbündel mit hexagonal angeordneten Poren und den eingezeichneten Abständen (Ordnungen) einer Pore zu ihren nächsten Nachbarn

Der differentielle Streuquerschnitt eines solchen Materials (siehe Abbildung 11) ist direkt proportional zum Kontrast und zu der räumlichen Anordnung zwischen den beiden Phasen. Deshalb können die Poren als Streuzentren angesehen die durch ihre Ordnung zu Braggreflexen führen können, wie die Atome eines Kristallgitters. Der Streukontrast  $(\Delta\rho)^2$  ergibt sich aus der Differenz der Streulängendicht (SLD)  $\rho_1$  der ersten Phase und  $\rho_2$  der zweiten Phase. Dadurch lässt sich schreiben:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) \sim (\Delta\rho)^2 = (\rho_1 - \rho_2)^2. \quad (50)$$

Dieser Zusammenhang gilt sowohl für Röntgen-, als auch Neutronenstreuung, wobei sich die einzelnen Streulängendichten für Röntgen und Neutronen aus der Summe aller Streulängen einer Phase, normiert auf ein Referenzvolumen, ergeben:

$$\rho_X = \frac{\sum_{i=1}^n b_0 Z}{v} \quad (51)$$

$$\rho_N = \frac{\sum_{i=1}^n b}{v} \quad (52)$$

Das Referenzvolumen  $v$  setzt sich zusammen aus:

$$v = \frac{\sum_{i=1}^n M_i}{N_A \rho^*}. \quad (53)$$

Hier entspricht  $M_i$  der Atommasse der einzelnen Phase,  $\rho^*$  der dazugehörigen physikalischen Massendichte und  $N_A$  der Avogadro-Zahl.

In Tabelle 3 sind die für diese Arbeit Streulängendichten für Neutronen wie auch für Röntgenstrahlung der wichtigsten Phasen angegeben. So lässt sich die SLD von Silika ( $\text{SiO}_2$ ) in der Tabelle wiederfinden, wie auch für Wasser und schwerem Wasser, die als Adsorptiv dienen und somit die SLD der gefüllten Pore repräsentieren. Da sich bei den Messungen der Probe im leeren Zustand diese im Vakuum befindet, ist die SLD der leeren Pore 0. Des weiterem befinden sich in Tabelle 3 auch noch die Werte für die physikalischen Massendichten dieser Phasen. Weitere Streulängendichten können online mit einem Kalkulator berechnet werden [88], der vom National Institute of Standards and Technology (NIST) frei zur Verfügung gestellt wird.

**Tabelle 3:** Vergleich der Streulängendichten von Neutronen- und Röntgenstrahlung [88]

|                      | Physikalische Dichte<br>$\rho^*$ ( $\text{g cm}^{-3}$ ) | SLD $\rho_N$ (Neutronen)<br>( $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) | SLD $\rho_X$ (Röntgen)<br>( $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) |
|----------------------|---|---|---|
| $\text{H}_2\text{O}$ | 1.00  | -0.56   | 9.47  |
| $\text{D}_2\text{O}$ | 1.11  | 6.39  | 9.45  |
| $\text{SiO}_2$       | 2.20  | 3.47  | 18.87   |

Wie schon bei den Streulängen unterscheiden sich auch die Streulängendichten von Wasser  $H_2O$  und schweren Wasser  $D_2O$  im Vorzeichen. Wird  $H_2O$  und  $D_2O$  so im Verhältnis gemischt, dass die Differenz 0 ergibt, streut die Mischung nicht mehr kohärent. Dieser Effekt wird für diese Arbeit genutzt, indem eine solche Wassermischung in den Poren adsorbiert wird. Dadurch ist es möglich ausschließlich die Reaktion der Poren und des Matrixmaterials auf den Sorptionsprozess beobachten. Das kohärent gestreute Signal beinhaltet somit nur strukturelle Informationen des porösen Probenmaterials und wird nicht von Strukturinformationen des Wassers beeinflusst.

Bei der Streuung an einem Bündel zylindrischer, hexagonal geordneter Poren mit enger Porengrößenverteilung wie in Abbildung 11 gezeigt, entstehen durch die Interferenz der Sekundärstrahlung Punktreflexe (Braggreflexe), die auf die verschiedenen Abstände der Streuzentren zueinander (Ordnungen) zurückzuführen sind und auf einem Detektor abgebildet werden können. Die Reflexe der verschiedenen Ordnungen werden für gewöhnlich mit den Millerschen Indizes, beschrieben [89]. Diese geben die Richtung im Reziproken Raum an, der dem Fourierraum des Gitters entspricht, indem das Gitter durch Streuung abgebildet wird.

### **Formfaktor und Strukturfaktor**

Die Intensität dieser Braggreflexe kann in einen Formfaktor  $F(q)$  und in einen Strukturfaktor  $S(q)$  sowie einer Konstante  $K$  zerlegt werden. Diese Konstante ist direkt proportional zum Streukontrast  $(\Delta\rho)^2$ .

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = K|F(q)|^2 S(q). \quad (54)$$

Die Funktionen  $F(q)$  kann für eine zylindrische Pore mit Radius  $R$  angegeben werden [90] mit:

$$F_z(qR) = \frac{2 J_1(qR)}{qR}. \quad (55)$$

Dabei entspricht  $J_1$  der Besselfunktion erster Art und erster Ordnung. Der Strukturfaktor  $S(q)$  kann als Dirac'sche Deltfunktion  $\delta$  eines unendlichen Gitters angenommen werden:

$$S(q) = \frac{1}{q^2} M_{hk} \delta(q - q_{hk}). \quad (56)$$

Die Variable  $M_{hk}$  gibt die Anzahl an äquivalenter Netzebenen, die zu einem Braggreflex beitragen an. Der Streuvektor  $q_{hk}$  entspricht der Position des Braggreflexes.

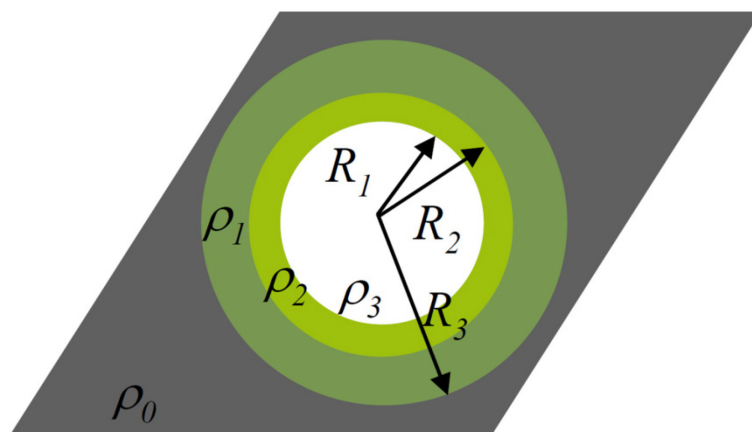
Der Gitterparameter  $a$  ist indirekt proportional zur Position des Braggreflexes  $q_{hk}$  und repräsentiert bei den untersuchten Proben den kürzesten Abstand zweier Poren zueinander. Damit ist er ein Maß für die Porengröße und kann für hexagonal angeordneten Poren wie folgt berechnet werden [78]:

$$q_{hk} = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \sqrt{h^2 + k^2 + hk} \quad (57)$$

Zur Beschreibung von Sorptionsprozessen und der damit einhergehenden Änderung von  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)$  muss der Formfaktor eines einzelnen Zylinder  $F_Z(qR)$  erweitert werden. In der Arbeit von Imp  rator-Clerc und Koautoren [91] wurde diese Anpassung mit Hilfe eines Schalenmodells durchgeführt. Dabei werden die Formfaktoren mehrerer konzentrischer Zylinder mit den Radien  $R_i$  und den Streulängendichten  $\rho_i$  überlagert. Es ergibt sich:

$$F(q) = \frac{\sum_{i=1}^N (\rho_i - \rho_{i-1}) R_i^2 F_Z(qR_i)}{\sum_{i=1}^N (\rho_i - \rho_{i-1}) R_i^2}. \quad (58)$$

wobei  $N$  der Anzahl an Radien entspricht und  $\rho_0$  der Streulängendichte des nicht porösen Matrixmaterials (Bulkmaterial). Zickler und Koautoren [92] fanden heraus, dass sich für Sorptionsprozesse in hierarchisch porösen Materialien ein Vierdichtenmodell am besten eignet.

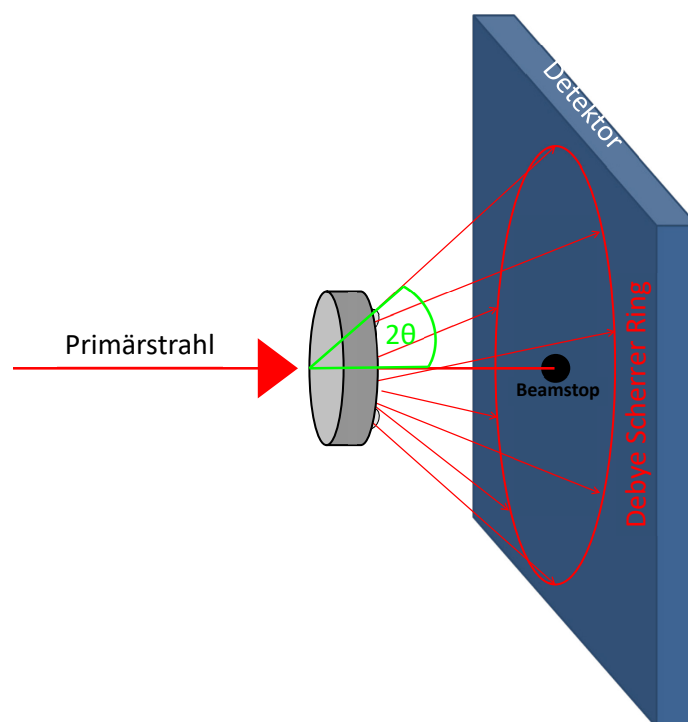


**Abbildung 12:** Vierdichtenmodell einer Mesopore [93]

In Abbildung 12 ist das Vierdichtenmodell anhand einer Mesopore gezeigt. Es wird angenommen, dass im Bereich  $\rho_0$  keine Mikroporen vorhanden sind und somit dieser Bereich die Eigenschaften des Bulkmaterials besitzt. Der Bereich mit der Dichte  $\rho_1$  stellt den Anteil der Mesoporenwand mit Mikroporen (Corona) dar und der Bereich der Dichte  $\rho_2$  entspricht dem sich ändernden adsorbierten Flüssigkeitsfilm bei der Sorption. Mit Hilfe dieses Modells ist es möglich Aussagen über die Mikroporensorption, über den Filmwachstum an der Porenwand und über die Kapillarkondensation zu treffen [16, 92, 94], wie noch später gezeigt wird.

Besteht eine Probe aus zahlreichen Porenbündeln, die in der Probe isotrop in alle Richtungen verteilt sind, so wird auch die Sekundärstrahlung in alle Richtungen gestreut. Dabei bleibt der Streuwinkel für jede Ordnung konstant und die Reflexe der einzelnen Porenbündel bilden einen Streukegel. Werden diese Reflexe auf einem zwei-dimensionalen Detektor abgebildet, wie in Abbildung 15 gezeigt, entsteht als Streubild Ringe, wobei diese Ringe einzelnen Ordnungen (Schnitt

durch den Streukegel) entsprechen. In Abbildung 15 wird die Streuung einer Probe mit isotrop verteilten Porenbündeln schematisch für eine Ordnung dargestellt.



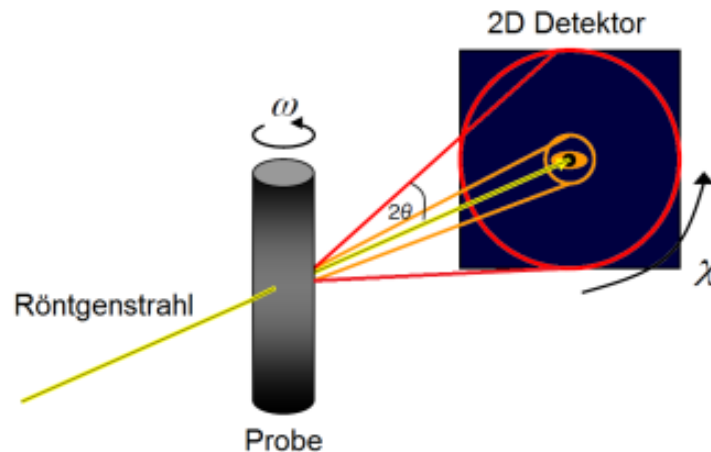
**Abbildung 13:** Schematische Darstellung der Streuung an einer Probe mit isotrop verteilten Porenbündeln

### **Radiale Mittelung**

Um aus einem zweidimensionalen Streubild eine eindimensionale Streukurve ( $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)$  über  $q$ ) zu erhalten, wird üblicher Weise sphärisch über das Streubild integriert:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q, \chi, \omega) \sin\chi \, d\chi \, d\omega. \quad (59)$$

Dies ist notwendig, wenn es eine Rolle spielt, wie die Probe zum Detektor orientiert ist (siehe schematische Darstellung in Abbildung 14).



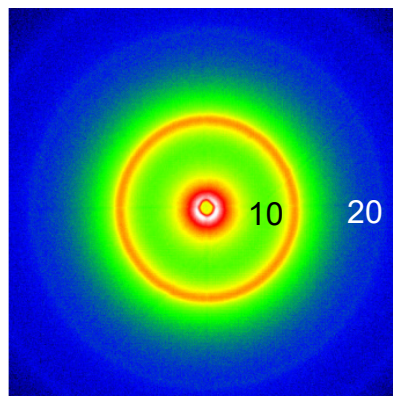
**Abbildung 14:** Richtungsabhängigkeit der Streuung von der Probenorientierung [53, 95]

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben mit isotroper Verteilung der Porenbündel, spielt die Orientierung der Probe zum Detektor keine Rolle, weshalb sich Gleichung 59 zu

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q, \chi) d\chi \quad (60)$$

reduziert. Gleichung (60) entspricht dabei einer azimuthalen Integration, die nur mehr vom Winkel  $\chi$  abhängig ist.

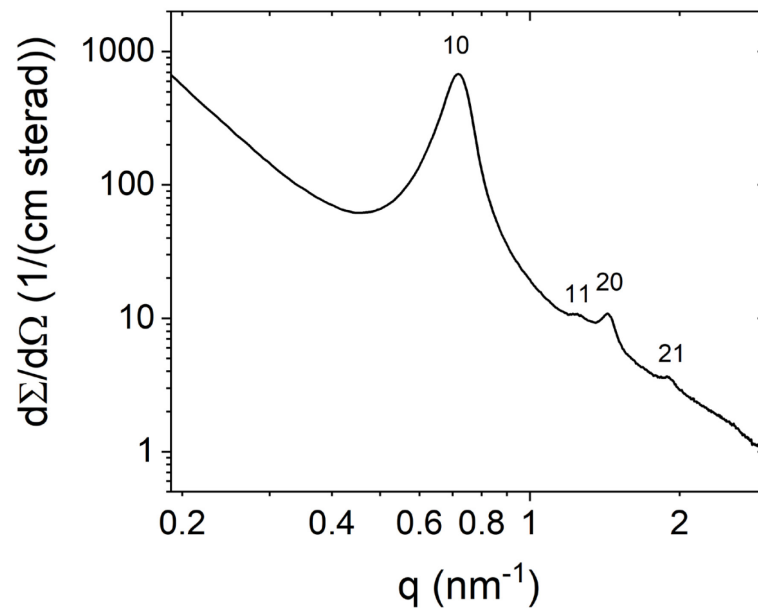
Bei gemessenen Streubildern wie in Abbildung 15 gezeigt, bietet sich zur Steigerung der Statistik eine azimuthalen Integration über den gesamten Winkelbereich  $2\pi$  an.



**Abbildung 15:** Gemessenes Streubild einer Probe mit isotrop verteilten Porenbündeln. Deutlich zu erkennen sind darin die Ordnung 10 und 20

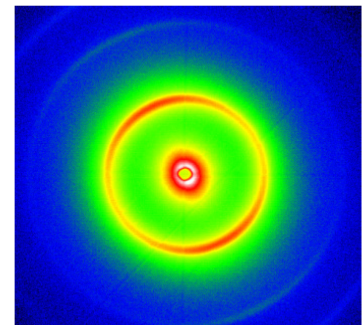
Das Ergebnis der azimuthalen Integration ist in Abbildung 17 in einer log/log Darstellung des differentiellen Streuquerschnitts pro Volumen  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)$  und dem Streuvektor  $q$  wiedergegeben.





**Abbildung 17:** Streukurve durch azimuthale Integration des Streubildes in Abbildung 15

Bei Proben, bei denen ein signifikanter Teil der Porenbündel eine Vorzugsorientierung zur Strahlrichtung aufweist, wodurch die Orientierung der Probe zum Detektor relevant ist, verliert das Detektorbild (siehe Abbildung 16) die Rotationssymmetrie. Um  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)$  zu berechnen müsste sphärisch integriert werden. Wird die Probe für die Messung jedoch so orientiert, dass die Porenbündel mit Vorzugsorientierung senkrecht auf die Strahlrichtung ausgerichtet sind und somit parallel zur Detektorebene, kann trotzdem azimuthal integriert werden.



**Abbildung 16:** Streubild einer Probe mit anisotroper Verteilung der Porenbündel

### Porod Gesetz

Für zwei Phasen Systeme mit scharfer Grenzfläche, wie zum Beispiel poröse Materialien, zählt das Porod Gesetz bei der Evaluierung von Streudaten zu den wichtigsten Methoden, um die spezifische Oberfläche, auszuwerten. Dem Gesetz folgend, das nur im Bereich großer  $q$  gilt, setzt sich die Streuintensität wie folgt zusammen:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = 2\pi(\rho_1^* - \rho_2^*)^2 \frac{S}{V} \frac{1}{q^4} = \frac{P}{q^4}. \quad (61)$$

Die Porod-Konstante  $P$  setzt sich dabei aus dem Streukontrast und der spezifischen Oberfläche pro bestrahltem Volumen zusammen. In Abbildung 18 ist die Streuintensität multipliziert mit  $q^4$  über  $q^4$  aufgetragen. Im Bereich größerer  $q$  weist die Kurve eine lineare Abhängigkeit auf. Diese kann mit der Geradengleichung  $P + Bq^4$  beschrieben werden, wobei die Steigung  $B$  dem konstanten Anteil des Streuuntergrunds entspricht.

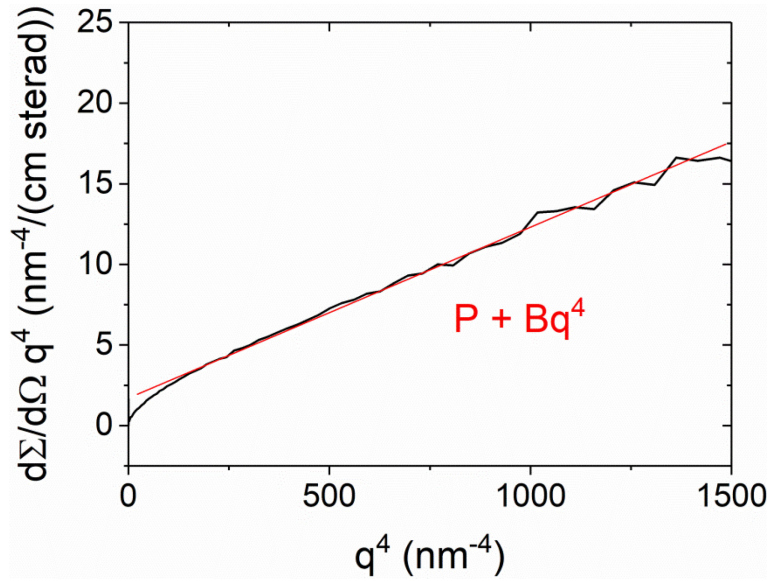


Abbildung 18: Porod Plot

**Porod-Invariante**

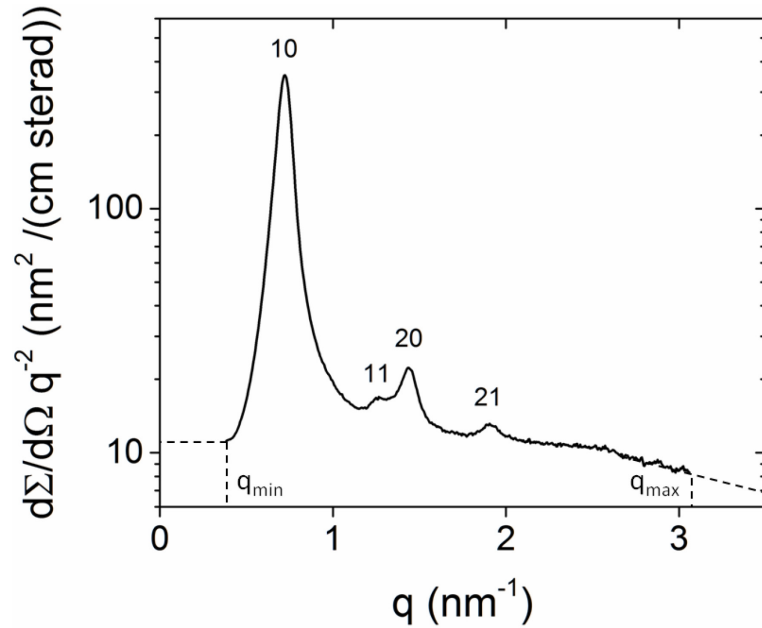
Die Porod-Invariante wird zumeist verwendet um die Phasenanteile eines zwei Phasensystems bei bekannten Elektronendichten, bzw. Streulängen, zu berechnen. Im Falle poröser Materialien kann somit die Porosität bestimmt werden. Die Invariante  $\frac{\widetilde{d\Sigma}}{d\Omega}(q)$  ergibt sich dabei durch die Integration des mit  $q^2$  multiplizierten differentiellen Streuquerschnitts  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)$  über den Bereich  $q = 0$  bis  $q = \infty$ .

$$\frac{\widetilde{d\Sigma}}{d\Omega}(q) = \int_0^\infty \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) q^2 dq = 2\pi^2(\rho_1^* - \rho_2^*)^2 \phi_1(1 - \phi_1) \tag{62}$$

Gleichung (62) zeigt die Abhängigkeit vom Streukontrast  $(\rho_1^* - \rho_2^*)^2$  und dem Anteil der zwei Phasen  $\phi_1$  und  $\phi_2 = 1 - \phi_1$ . Da es nicht möglich ist, bis zu den Integrationsgrenzen zu messen, wird zu kleinen wie auch zu großen  $q$  Werten Extrapoliert. Für kleine  $q$  wird angenommen, dass  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)$  konstant dem Wert  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q_{min})$  entspricht. Dabei stellt  $q_{min}$  den kleinsten Wert der experimentellen Daten dar. Für große  $q$  wird mit Hilfe des Porod Gesetzes extrapoliert. So ergibt sich für die Invariante:

$$\frac{\widetilde{d\Sigma}}{d\Omega}(q) = \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q_{min}) \cdot q_{min}^3 + \int_{q_{min}}^{q_{max}} \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) q^2 dq + \frac{P}{q_{max}} \tag{63}$$

Die Invariante kann auch graphisch mit Hilfe eines Kratky Plots veranschaulicht werden und entspricht dabei der Fläche unter der Kurve  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) q^2$  über  $q$  wie in Abbildung 19 dargestellt.



**Abbildung 19:** Kratky Plot  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) q^2$  über  $q$  mit den angedeuteten Extrapolationen zu großen und kleinen  $q$

Die Invariante leitet sich aus der von Porod, sowie Debey, Anderson und Brumberger [96] unabhängig voneinander gefundene Korrelationsfunktion für zufällige Zwei-Phasen Systeme ab.

$$\gamma(r) = [2\pi^2(\rho_1^* - \rho_2^*)^2 \phi_1(1 - \phi_1)]^{-1} \int_0^\infty \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) q^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dq \quad (64)$$

Da  $\left[\frac{\sin(qr)}{qr}\right]_{r \rightarrow 0} = 1$  und nach Definition  $\gamma(r = 0) = 1$  ergibt sich für das Zweiphasensystem Gleichung (62).

### 2.3.4. *In-situ Kleinwinkelstreuung*

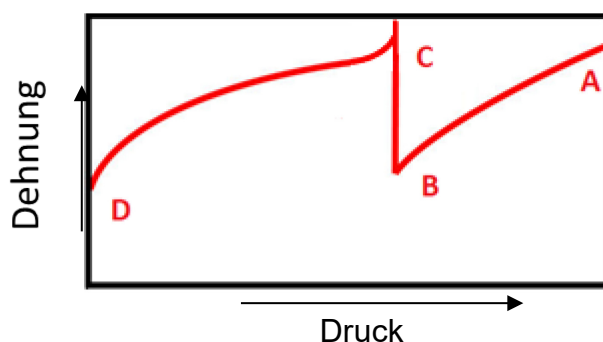
Bei Streuung an porösen Materialien mit geordneter Mesoporenstruktur während eines Sorptionsprozesses, kann anhand der erhaltenen Daten auch die sorptionsinduzierte Verformung der Mesoporen, wie sie in Kapitel 2.2.3 beschrieben wird, berechnet werden. Dazu ist es notwendig, den Schwerpunkt eines Bragg Peaks aus den Streudaten, für jeden gemessenen Druckschritt, zu bestimmen. Daraus lässt sich dann die Dehnung wie folgt bestimmen [15]:

$$\epsilon_{SANS}(p/p_0) = \frac{\bar{q}_0 - \bar{q}}{\bar{q}} \quad (65)$$

Hier entspricht  $\bar{q}_0$  dem Schwerpunkt des Bragg Peaks bei vollkommen entgaster Probe und  $\bar{q}$  der Peakposition für die verschiedenen Druckschritte. Werden die erhaltenen Werte über dem relativen Druck aufgetragen, ergibt sich eine Dehnungsisotherme, wie in Abbildung 6 gezeigt.

**Pseudostrain**

Werden zur Berechnung der Dehnungsisotherme SAXS Daten herangezogen, so kann kurz vor der Kapillarkondensation eine expansive Verschiebung in Form eines Peaks beobachtet werden. Diese expansive Verschiebung wird in Abbildung 20 dargestellt und ist von verschiedenen Parametern abhängig. So können verschiedene Adsorptive, oder auch die Auswertung von Bragg Peaks verschiedener Ordnung für dasselbe Adsorptiv, zu unterschiedlich stark ausgeprägten expansiven Verschiebungen führen. Es ist auch möglich, dass die expansive Verschiebung gar nicht zu beobachten ist. Aus diesem Grund kann es sich bei der expansiven Verschiebung nicht um eine reale Dehnung handeln, weshalb von einer scheinbaren bzw. einer Pseudo-Dehnung gesprochen wird.



**Abbildung 20:** Schematische SAXS Dehnungsisotherme mit expansiver Verschiebung

Die expansive Verschiebung wird in den Doktorarbeiten von Johannes Prass [97] und Dirk Mütter [98] auf einen sorptionsbedingten Streukontrastunterschied zwischen leeren und gefüllten Poren zurückgeführt. Des Weiteren wird die Bragg Peakverschiebung von der Peakbreite, als auch von der Porengrößenverteilung beeinflusst. Dabei beeinflusst der Streukontrastunterschied den Formfaktor, der sich aus dem Formfaktor für leere Poren und dem Formfaktor für volle Poren zusammensetzt [99]:

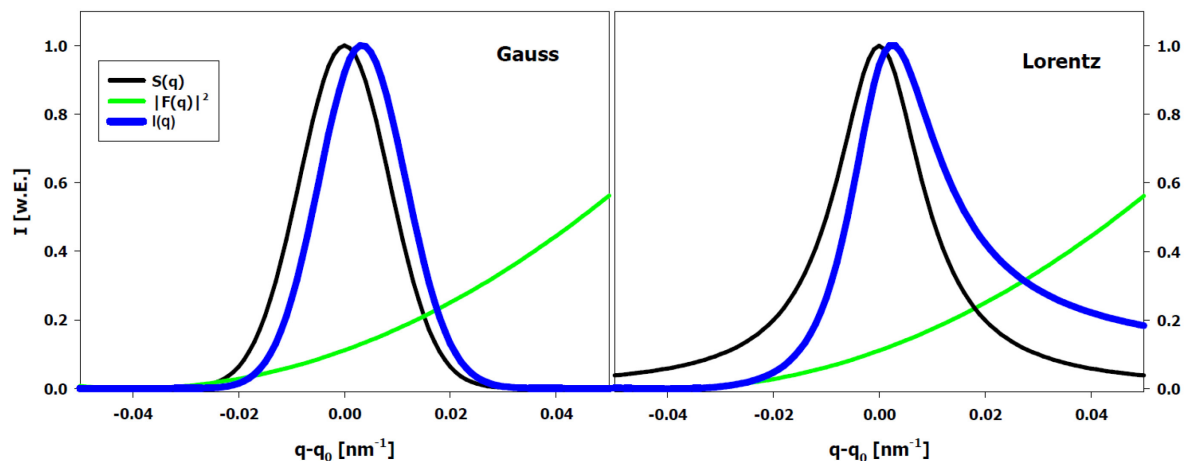
$$F(q, \phi) = (1 - \phi) \Delta\rho_l A_l(q, \phi) + \phi \Delta\rho_v A_v(q, \phi) \quad (66)$$

Dabei entsprechen  $\Delta\rho_{l,v}$ , den Streulängendichten,  $A_{l,v}(q, \phi)$  Streuamplituden bei leeren ( $l$ ) bzw. vollen ( $v$ ) Poren und  $\phi$  dem Füllfaktor.

Bei der Kapillarkondensation werden die Poren der Porengrößenverteilung nach gefüllt, wobei die bereits gefüllten Poren mit kleinerem Durchmesser einen geringeren Streukontrast aufweisen ( $\Delta\rho_v^2 = (\rho_{Matrix} - \rho_{Adsorbent})^2$ ) als die noch leeren größeren Poren ( $\Delta\rho_l^2 = (\rho_{Matrix})^2$ ). Daher ist der Streuanteil der leeren großen Poren größer als jener der gefüllten kleinen Poren, weshalb es zu einer Verschiebung des Bragg-Peaks zu kleineren Werten kommen kann, die einer expansiven Pseudodehnung entsprechen würde.

Die Breite des Bragg Peaks, die ebenso als Einflussgröße auf die expansive Verschiebung genannt wird, ist von der Form des Strukturfaktors abhängig. So kann es zu einer deutlich stärkeren Verschiebung des Bragg Peaks kommen,

wenn die Peakform mehr einer Lorentzkurve, als einer Gaußkurve ähnelt. Dies ist in Abbildung 21 schematisch dargestellt.



**Abbildung 21:** Einfluss der Form des Strukturfaktors  $S(q)$  auf die Form des Braggpeaks  $I(q)$  [97]

Erkennbar ist, dass bei einem Strukturfaktor in Form einer Gaußkurve der Peak ( $I(q)$ ) nur verschoben zu sein scheint. Bei einem lorentzförmigen Strukturfaktor hingegen wird Peak zusätzlich asymmetrisch und die Halbwertsbreite nimmt zu. Das führt dazu, dass der Peak, zusätzlich zu der Verschiebung aufgrund der Änderung des Formfaktors während der Kapillarkondensation, auch noch durch die Änderung des Schwerpunktes, verursacht durch die Asymmetrie, in seiner Position beeinflusst wird. Somit kann die Peakform, repräsentiert durch die Peakbreite, auch einen starken Einfluss auf die Pseudodehnung haben.

Nach der Kapillarkondensation sind die Poren gefüllt, das heißt es gibt nur noch einen Streukontrast weshalb auch keine Pseudodehnung mehr auftreten sollte.

Die Ergebnisse der Arbeit von Prass und Mütter beziehen sich ausschließlich auf den Bereich der Kapillarkondensation. Der Einfluss der Schichtbildung und damit einhergehend die scheinbare Verengung der Poren, wird in den Arbeit als vernachlässigbar angenommen.

### 3. In-situ Sorptions- und Streueinheiten

In-situ Sorption in Kombination mit Kleinwinkelstreuung ist, wie schon erklärt eine ideale Methode um die Verformung von Materialien mit geordneter Porosität untersuchen zu können. Um die verschiedenen relativen Drücke des Adsorptivs im Probenraum einstellen zu können, gibt es mehrere Methoden, die sich für den Einsatz in einer SAXS Laboranlage, oder an einer Großforschungsanlage eignen. Jede dieser Methoden weist Vor- und Nachteile auf, die mitbestimmend sind, bei welchen Versuchen es sinnvoll ist, die eine oder die andere Methode anzuwenden.

Zu diesen Methoden zählen zum Beispiel für Wasser als Adsorptiv, das Erreichen verschiedener Dampfdrücke durch die Erniedrigung des Sättigungsdampfdruckes mit Hilfe von Salzen [100]. Der Nachteil dieser Methode ist, dass für jeden zu messenden Dampfdruck eine eigen Lösung notwendig ist, in deren abgeschlossenen Atmosphäre die Probe zuerst gelagert, und dann auch noch gemessen werden muss. Soll nur eine einzige Probe bei verschiedenen Dampfdrücken gemessen werden, müsste die Probe zwischen jeder Messung zuerst ausgeheizt werden (zu vollkommenen Entleerung der Poren) um anschließend in der neuen Wasserdampfatmosphäre gelagert werden zu können. Natürlich ist es auch möglich eine große Probe in viele kleine Proben in die Anzahl der gewünschten Dampfdrücke aufzuteilen, und so jedes Probenstück gleichzeitig in der jeweiligen Wasserdampfatmosphäre zu lagern. Diese Methode kann unter Umständen sehr nützlich sein, falls die Versuchsanlage es nicht ermöglicht eine Gaszuleitung der Probenzelle zu zuführen. Jedoch verhindert diese Methode grundsätzlich die Möglichkeit den Desorptionsast der Sorptionsisotherme zu untersuchen.

Weitaus häufiger verwendet werden Aufbauten, die eine direkte Steuerung des Dampfdruckes in der Messzelle erlauben. Diese Anlagen können entweder durch die Kontrolle des Druckes in der Messzelle [92, 95, 101, 102], oder aber auch durch die Einbringung einer Mischung aus dem Adsorptiv und einem trockenen Trägergas, die einem speziellen relativen Dampfdruck entspricht [103–106], gesteuert werden. Frühere Messungen haben uns gezeigt, dass bei der Messung der Desorption die Trägergasmethode von Nachteil ist, da bei Erniedrigung der Feuchtigkeit im Trägergasstrom die Gleichgewichtszustände abhängig von der Diffusionsrate des Adsorbates aus der Probe sind. Dem entsprechend lange müssen dann auch die Zeiten für die Äquilibrierung gewählt werden. Ein weiterer Nachteil sind auch die Feuchtigkeitssensoren, die meist vor und nach der Probenzelle angebracht sind und bei Tropfenbildung in der Probenzelle bzw. nahe dieser Sensoren für längere Zeit keine zuverlässigen Werte mehr messen können. Da die meisten kommerziellen Sorptionsgeräte auf diese Technik aufbauen, werden meist auch nur Sorptionsisothermen im relativen Druckbereich von typischer Weise bis  $p/p_0 \approx 0.95$  gemessen, um eine Tropfenbildung zu

verhindern. Aus diesen Gründen wurde, im Rahmen dieser Arbeit, eine druckgesteuerte Anlage entwickelt, die es ermöglicht zuverlässig exakte Dampfdrücke einzustellen und die Gleichgewichtszustände in kürzest möglicher Zeit zu erreichen. In den folgenden Unterkapitel werden die beiden, im Rahmen dieser Arbeit selbst gebauten Anlagen beschrieben, die zum einen für die in-situ SANS Experimente und zum anderen für die in-situ SAXS Experimente verwendet wurden.

### 3.1. Setup für in-situ SANS Experimente

Das experimentelle Setup des Gasdosierungssystems, das für die in-situ SANS Experimente verwendet wurde, stammt ursprünglich von Maxim Erko [107], der das Dosiersystem während seiner Doktorarbeit für in-situ Messung in einer Labor SAXS Anlage, dem Bruker Nanostar konzipiert hatte. Dieses ursprüngliche System ist in Abbildung 22 dargestellt und zeigt die wichtigsten Komponenten. Dazu gehören Ventile, ein Anschluss zu einer Vakuumpumpe, ein Reservoir für das Adsorptiv, ein Extravolumen, sowie mehrere Anschlussstellen für Drückmessdosen mit verschiedenen Druckbereichsempfindlichkeiten.

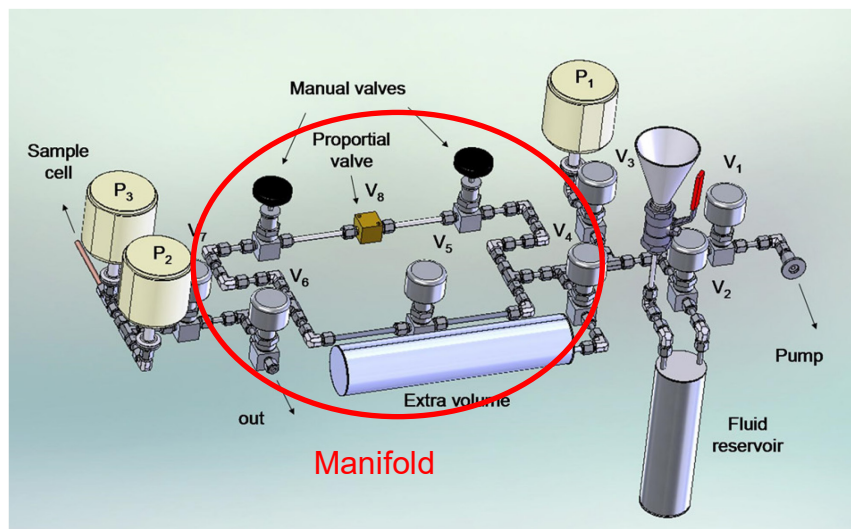
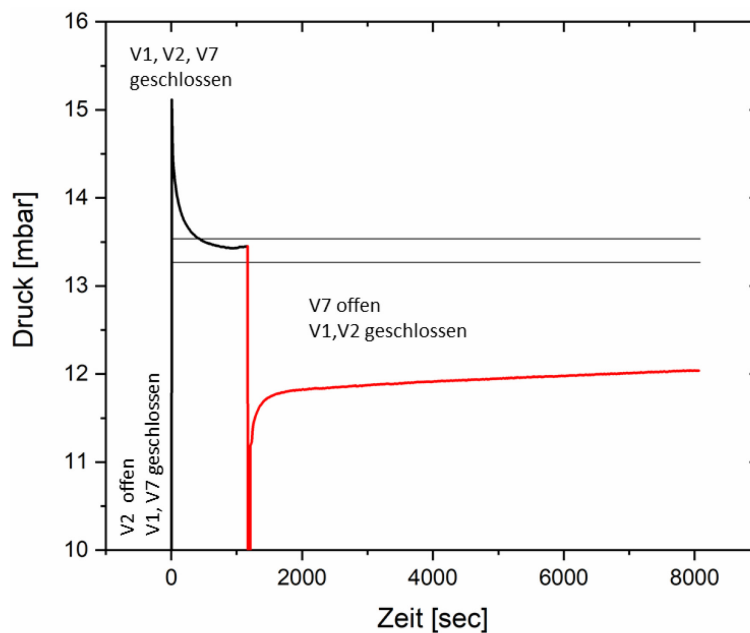


Abbildung 22: Gasdosierungssystem nach Erko [107]

Dieser Aufbau kann auf zwei verschiedene Arten verwendet werden, zum einen indem die Handventile (Manual Valves) geschlossen sind und eine Dosierung des Adsorptivs zur Probe schrittweise vorgenommen wird. Dazu wird zuerst der gewünschte Solldruck im Sammelvolumen (Manifold), das dem Volumen zwischen den Ventilen V1 und V7 entspricht (grau eingefärbter Bereich), eingestellt und auf einen Gleichgewichtszustand gewartet. Danach wird das Ventil (V7) zur Probe hin geöffnet und wiederum auf ein Gleichgewicht des Druckes gewartet. In Abbildung 23 ist ein solcher Dosierschritt dargestellt, wobei der schwarze Teil der Kurve dem eingestellten Solldruck im Sammelvolumen entspricht, und der Rote Teil dem gemeinsamen Druck von dem Sammelvolumen verbunden mit der Probenzelle. Die Abbildung veranschaulicht, dass ein

konstanter Druck im Sammelvolumen in kurzer Zeit erreicht wird, ein Indiz dafür, dass der Druck überall im Sammelvolumen gleich groß ist, die Temperatur des Adsorptivs stabil der jeweiligen Raumtemperatur entspricht und somit der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Für Experimente wird eine Zeit definiert, die der Druck, mit einer prozentuellen Abweichung, konstant bleiben muss, bevor der nächste Schritt durchgeführt werden darf (Werte werden für jedes Experiment, und Adsorptiv neu gewählt). Wird nun das Ventil zu Probenzelle geöffnet, sinkt zuerst der Druck stark ab und steigt dann wieder auf einen Wert, der zwischen dem Sollwert und dem zuvor herrschendem Druck in der Probenzelle liegt. Ist dieser Druckunterschied groß, so wird der Druck, der sich nach dem Zusammenschluss der Probenzelle mit dem Sammelvolumen einstellt auch deutlich niedriger als der Solldruck sein. Dies ist der Fall in Abbildung 23, die auch zeigt, dass das Erreichen eines Gleichgewichts in der Probenzelle viel länger dauert als zuvor im Sammelvolumen. Grund dafür ist, dass die Probe mit dem Adsorptiv interagiert, und im Falle von porösen Proben (wie im gezeigten Beispiel) einiges des Adsorptivs von der Probe aufgenommen werden kann. Dieser Umstand verlängert noch zusätzlich die Zeit, bis der Druck einen konstanten Wert aufweist, und somit wiederum das Gleichgewicht erreicht wird. Auch hier wird eine Zeitspanne gewählt, in der der Druck, mit prozentueller Abweichung, konstant sein muss, die jedoch nicht der Zeit des Sammelvolumens entspricht, da die Interaktion des Adsorptivs mit der Probe, wie schon erwähnt, länger dauert. Danach wird der Solldruck mit dem erreichten Druck verglichen, wobei der soeben beschriebene Schritt wiederholt wird, wenn der erreichte Druck nicht dem Solldruck bzw. dem Solldruck mit einer bestimmten Abweichung entspricht.



**Abbildung 23:** Erster Dosierschritt um den Solldruck von 13.5 mbar zu erreichen. Schwarze Linie zeigt den Druck im Sammelvolumen, rote Linie zeigt Druck des Sammelvolumens verbunden mit der Probenzelle. Dünne Linien zeigen den Toleranzbereich des Solldrucks (hier  $\pm$  1%)



Damit dieser Schritt bis zum Erreichen des Solldrucks nicht zu oft wiederholt werden muss, ist an das Sammelvolumen noch ein Extravolumen angebracht, das stark adsorbierenden Proben genügend Adsorptiv zur Verfügung stellt. Bei dieser Anlage müssen über diese Methode alle gewünschten Druckschritte manuell eingestellt werden und nach Erreichen eines Solldruckes muss anschließend eine SAXS bzw. SANS Messung gestartet werden. Bei der zweiten Art der Messung mit dieser Anlage wird der Druck kontinuierlich mit Hilfe eines Proportionalventils (Proportional Valve) langsam erhöht. Die Geschwindigkeit der Dosierung wird über die Größe der Öffnung des Nadelventils bestimmt, die über eine bestimmte Spannung am Ventil eingestellt werden kann. Die Streumessungen werden bei dieser Art der Dosierung parallel gestartet und wiederholen sich in einem konstanten Zeitintervall. Diese Art von Versuch kann vollständig automatisiert ablaufen, ergibt jedoch Resultate, die bei Nichtgleichgewichtszuständen gemessen werden, weshalb sich die Interpretation bei Adsorptiven mit langer Äquilibrierungsdauer (z.B. Wasser) schwierig gestaltet. Wird die Dosiergeschwindigkeit, mit der der Druck erhöht wird, sehr klein gewählt, dann kommt es zur langsamen Annäherung an einen Gleichgewichtszustand. Die minimale Dosiergeschwindigkeit, wird jedoch von der Leck-Rate des Systems bestimmt, und sollte zumindest 100 mal größer sein, damit die Messung zu maximal 1 % von anderen Gasen, als dem Adsorptiv, beeinflusst wird.

Für die SANS Experimente dieser Arbeit wurde der Aufbau des Dosiersystems nach Erko wie in Abbildung 24 dargestellt verändert. Es kann sofort erkannt werden, dass dieses System nur noch eine schrittweise Dosierung des Adsorptivs zulässt. Vor dem Experiment wird das Dosiersystem mit der Probe Verbunden (V1 und V6 geschlossen, alle anderen Ventile offen) und für einige Zeit (genauere Info in Kapitel 4.4.1), mit Hilfe der Pumpe, evakuiert. Danach wird V7 geschlossen und V1 solange geöffnet, bis der gewünschte Solldruck, gemessen mit Hilfe von P1 und P2, erreicht wird.

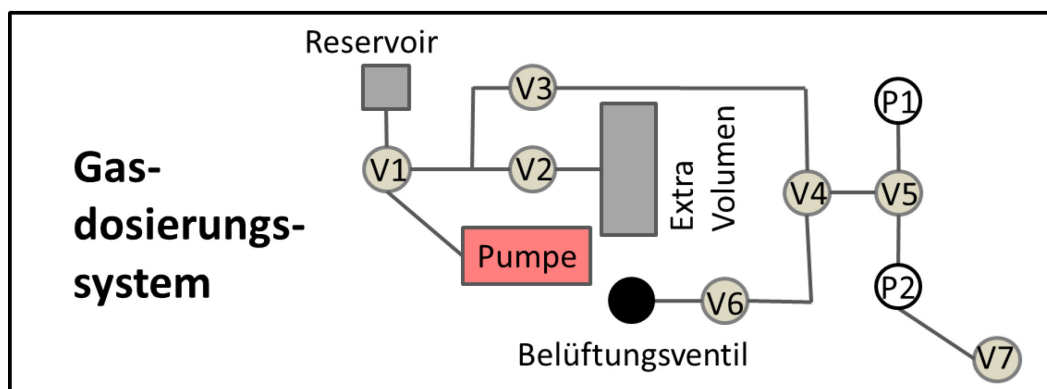
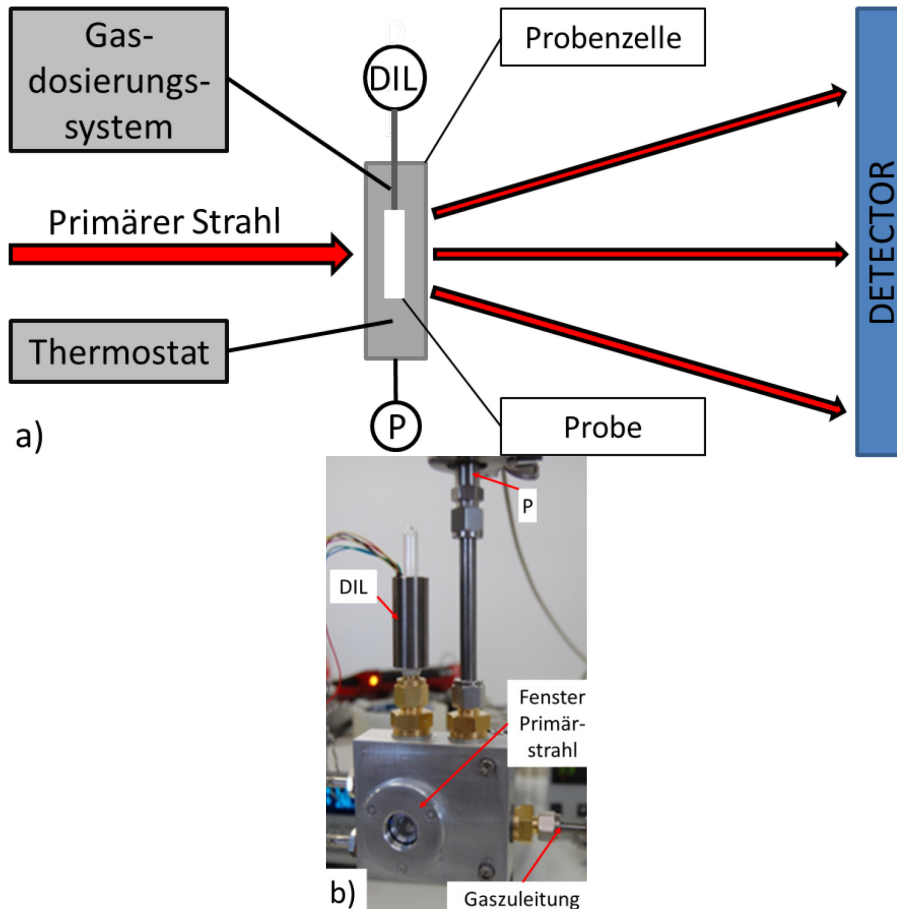


Abbildung 24: Gasdosierungssysteme für in-situ SANS Experimente

Die Äquilibrierung des Sammelvolumens wird dann über den Druck kontrolliert, der über einen bestimmten Zeitraum (häufig 10 min) sich nur mehr um maximal 1 % ändern darf. Ist das Gleichgewicht eingestellt, wird das Ventil V7, das direkt an

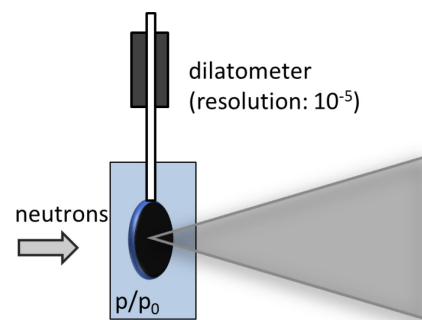
der Probenzelle angebaut ist, geöffnet und wiederum auf einen Gleichgewichtsdruck gewartet. Fällt der Druck im Gesamtsystem, aufgrund der Adsorption der Probe zu stark, wird das Ventil V7 wieder geschlossen und der Vorgang wiederholt. Befindet sich das Gesamtsystem hingegen im Gleichgewicht, bei gewünschtem Solldruck (mit einer prozentuellen Abweichung z.B. von  $\pm 2\%$ ), wird eine Streumessung gestartet.

Das Gasdosierungssystem (siehe Abbildung 25b)) ist mit einer Messzelle und einem Thermostaten zur Temperierung auf 17°C verbunden.



**Abbildung 25:** a) Messaufbau der simultanen in-situ Dilatometrie und in-situ SANS Messung mit Dilatometer (DIL) und Druckmessdose (P) [108] b) Foto der Messzelle

Direkt an die Messzelle angeschlossen ist ein Dilatometer (DIL), das über eine Schubstange direkt mit der Probe verbunden ist, sowie eine Druckmessdose (P), die eine direkte Überwachung des Druckes innerhalb der Messzelle erlaubt. Der genaue Aufbau innerhalb der Messzelle ist in Abbildung 26 schematisch gezeigt. Die Schubstange des Dilatometers wird direkt auf die obere Kante der scheibenförmigen Probe gesetzt, die sich ansonst freistehend im Zentrum der Messzelle befindet



**Abbildung 26:** Schema des inneren Aufbaues der Messzelle

Die Zelle ist in Zusammenarbeit mit Stephan Braxmeier vom ZAE Bayern entstanden und bietet die Möglichkeit Proben mit einer Dicke von 200  $\mu\text{m}$  bis 2 mm zu messen. Bei scheibchenförmigen Proben ist es notwendig, dass der Probenquerschnitt dem Maße von 10 mm  $\pm$  3 mm entspricht. Bei Messungen ohne simultane Dilatometrie ist es auch möglich 3 Proben gleichzeitig in die Messzelle einzubauen. Für die Kleinwinkelneutronenstreuung ist die Messzelle auf der Strahl zugewandten Seite mit einem Quarzfenster bestückt und auf der Detektorseite mit einem 0.1 mm dicken, reinem Aluminiumfenster, das minimal mit dem von der Proben gestreutem Strahl wechselwirkt und insbesondere im Kleinwinkelbereich vernachlässigbar streut.

### **3.2. Setup für in-situ SAXS Experimente (ISSU)**

In diesem Kapitel wird ein neues Design für eine Kombination aus druckkontrollierter Sorptionsanlage und Labor Kleinwinkelstreuanlage vorgestellt (In-situ **S**orption and **S**cattering **U**nit = **ISSU**). Die Innovation, die dieses Setup bringen soll, liegt in der Anwendbarkeit unterschiedlichster Adsorptive, sowie verschiedener, voll automatischer Versuchsdurchführungen. Bei der SAXS Anlage, in die das System integriert wurde, handelt es sich um den N8 Horizon der Firma Bruker AXS (Karlsruhe, Deutschland), der ersten vertikalen SAXS Anlage weltweit. Die Anlage ist mit einer Kupfer Mikrofokus-Röntgenquelle  $\text{I}\mu\text{S}^{\text{High-Brilliance}}$  ausgestattet, und ermöglicht bei einem fixierten Proben-Detektor Abstand von ca. 650 mm und nichtstreuender 500  $\mu\text{m}$  Scatex Lochblenden der Firma Incoatec, einen Streuvektorbereich zwischen  $0.1 \text{ nm}^{-1}$  und  $3.8 \text{ nm}^{-1}$ . Das entspricht einer untersuchbaren Strukturgröße zwischen 65 nm und 1.65 nm. Das gestreute 2D Spektrum wird von einem VÅNTEC-500<sup>TM</sup> Detektor mit Mikrogap<sup>TM</sup> Technologie der Firma Bruker AXS aufgenommen.

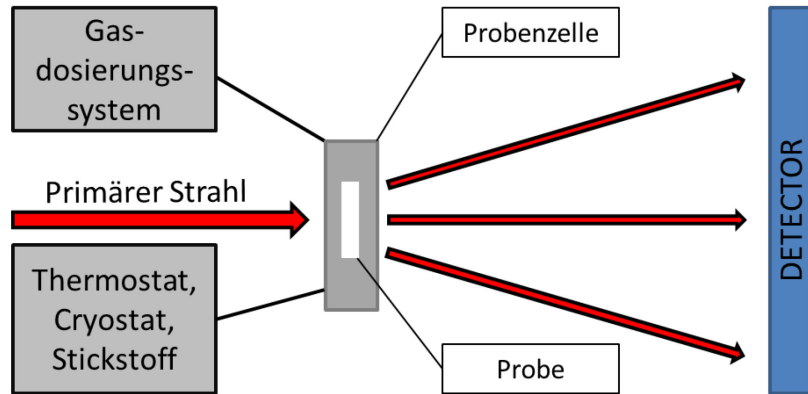
Die Sorptionsanlage einschließlich der dazugehörigen Probenzelle wurde nicht nur für die Anwendung in Kombination mit dem N8 Horizon, sondern auch für einen Einsatz an Großforschungsanlagen wie Synchrotrons oder Neutronenreaktoren konzipiert. Ebenso ist es möglich, anstatt des N8 Horizon eine andere Laborkleinwinkelstreuanlage wie zum Beispiel dem Bruker ASX Nanostar zu verwenden. Dafür sind jedoch kleine Designanpassungen nötig.

Das Konzept für das Sorptionssystem, wie auch für den Probenhalter wurde mit Peter Moharitsch in CAD (Computer-Aided Design) Zeichnungen umgesetzt und konstruktiv verwirklicht. Dieser Zusammenarbeit ist es zu verdanken, dass technische Probleme überwunden und die Zusammenführung des Sorptionssystems mit dem N8 Horizon ermöglicht werden konnte. Die notwendige Steuerelektronik wurde mit industriellem Standard von Ingenieur Heinz Pirker in die Anlage eingebaut.

#### **3.2.1. Gasdosierungssystem**

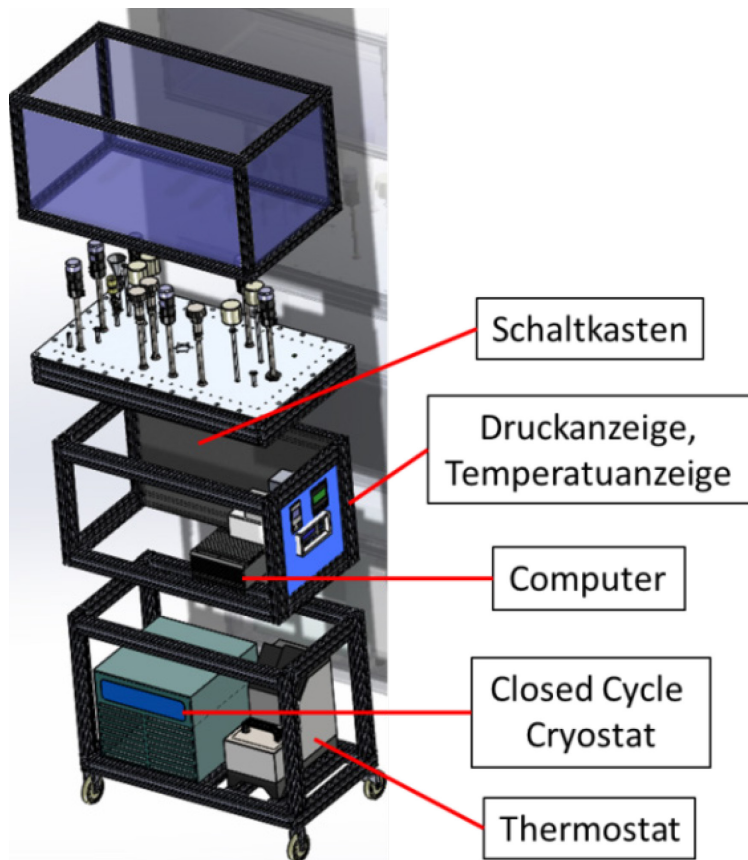
Das Grundprinzip des in-situ Setups für SAXS Messungen entspricht mehr oder weniger dem schon beschriebenen Aufbau des in-situ SANS Experiments. Bei der Kombination einer Dosierungseinheit mit einer Labor SAXS Anlage, treten jedoch einige technische Schwierigkeiten auf. Diese sind auf den limitierten Raum, und auf die Tatsache, dass es sich um Vollschutzgeräte handelt, deren 100 prozentige Strahlenabschirmung nicht unterbrochen werden darf, zurückzuführen. Auch die Ansprüche, die an das neu entwickelte System gestellt werden, führen zu Unterschieden im Aufbau, die in Abbildung 27 zu erkennen sind. Es ist augenscheinlich, dass es für das in-situ SAXS Setup nicht vorgesehen ist, simultan Dilatometrie zu messen, und dass keine Druckmessdose direkt an der Probenkammer angeschlossen ist. Grund dafür ist der limitierte Platz in der Probenkammer, der nur wenige Liter fasst, und es

schon schwer ermöglicht, die Probenzelle selbst unterzubringen. Es sind auch die Motoren des YZ-Tisches zur Probenpositionierung nur für ein geringes Gewicht ausgelegt, das bereits mit der Probenzelle erreicht ist. Des Weiteren wird die Zelle nicht mehr nur mittels Thermostaten temperiert, sondern kann auch noch mit Hilfe eines Closed Cycle Cryostate CCS 150 der Firma Janis Research Co. Inc. oder mit flüssigem Stickstoff auf tiefe Temperaturen (mindestens 77K) gekühlt werden.



**Abbildung 27:** Messaufbau der simultanen in-situ Dilatometrie und in-situ SANS Messung

Auch das Gasdosierungssystem wurde an die gewünschten Eigenschaften angepasst und ermöglicht neben einer schrittweisen Dosierung der Adsorptivs wie für die SANS Messungen auch noch eine kontinuierliche Zudosierung. Für den leichteren Transport, ist das komplette Setup aus stapelbaren Einzeleinheiten zu einem Gesamtgerät zusammengefasst.

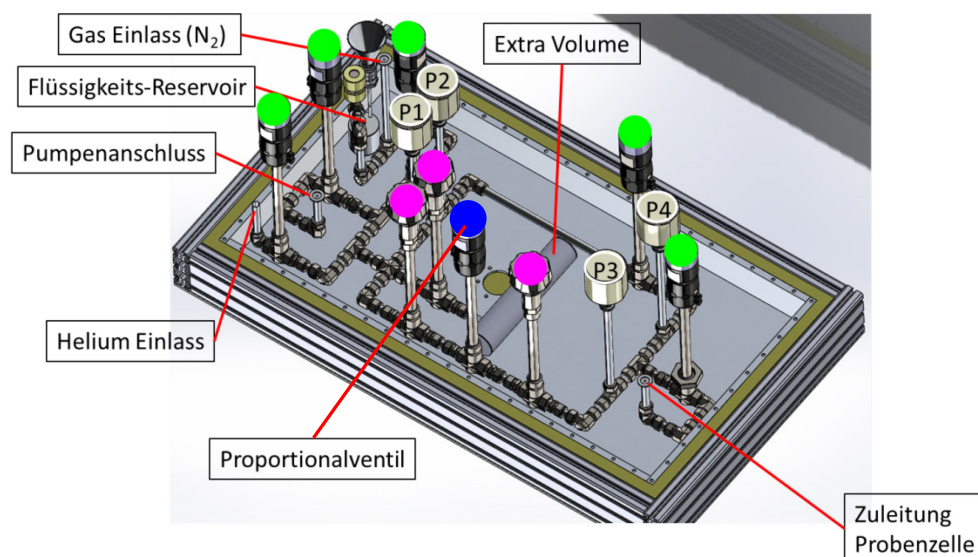


Die bodennahe Einheit in Abbildung 28 bietet für alle zur Temperierung notwendigen Geräte Platz (Cryostat, Thermostat), sowie für den hier an der Rückseite angebrachten, nicht erkennbaren, Vakuumpumpenstand. Die zweite Einheit beinhaltet die gesamte Elektronik, den Steuercomputer, alle

**Abbildung 28:** Gasdosierungssystem, verbunden mit Auslese- und Temperierungseinheiten.

Druckauslesegeräte, sowie die Temperatursteuerung und die für die Arbeitssicherheit notwendigen Sicherungen und Notausschalter. Als letztes folgt das Gasdosierungssystem integriertem Wärmebad.

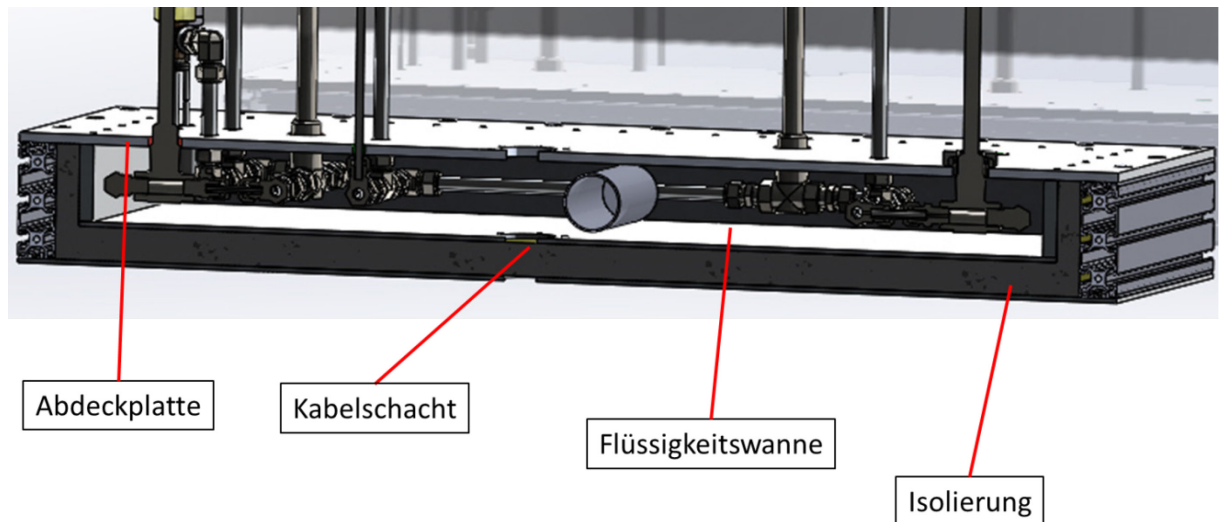
Zu den schon erwähnten Anforderungen an die neu konzipierte Anlage zählen die Einsetzbarkeit von unterschiedlichen flüssigen Adsorptiven, wie etwa Wasser, Pentan, Perflurpentan usw. und gasförmigen Adsorptiven, wie Stickstoff, Argon oder auch Kohlendioxid. Um das Volumen der einzelnen Teile der Anlage bestimmen zu können, gibt es auch einen Heliumanschluss.



**Abbildung 29:** Aufbau des Gasdosierungssystems von ISSU, mit den Druckmessdosen (P1-P4), den Druckluft gesteuerten Ventilen (grün markiert), den manuellen Handventilen (magenta markiert) und dem zusätzlichen Proportionalventil (blau markiert).

Alle erwähnten Anschlüsse sind in Abbildung 29 eingezeichnet, sowie alle Luftdruckventile (grün) bzw. alle manuellen Handventile (magenta) und das Proportionalventil blau hervorgehoben. Die einzelnen Druckmessdosen sind beschriftet mit P1-P4.

Eine weitere, sehr wichtige Anforderung an die Anlage besteht darin, nicht nur bestimmte Dampfdrücke in der Probenzelle einstellen zu können, sondern auch die quantitative, volumetrische Sorptionsisotherme mitmessen zu können. Dazu wird das Gasdosierungssystem mittels Wärmebad (siehe Abbildung 30) auf konstanter Temperatur gehalten. Diese wird mit dem Thermostaten Ministat 125w der Firma Huber gesteuert, und kann einen Bereich von 5°C bis 90°C, bei Verwendung von Wasser als Temperiermedium, abdecken. Wird jedoch zum Beispiel Monoethylenglycol verwendet, so ist es möglich den maximalen Temperaturbereich zwischen -25°C und 150°C auszunützen.



**Abbildung 30:** Schnitt des Wärmebades für das Gasdosierungssystem.

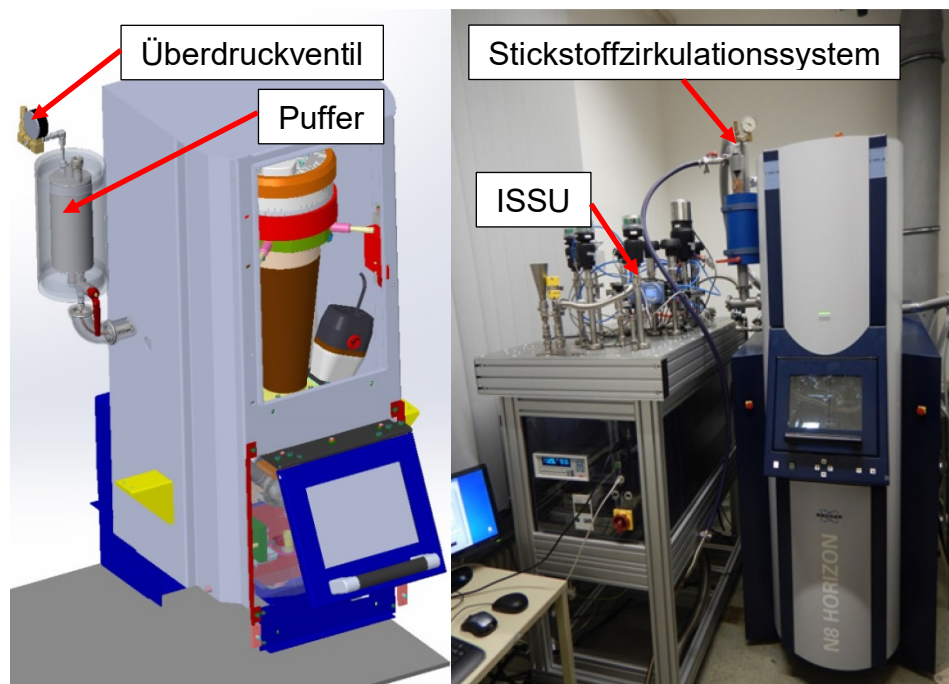
Die Dimensionen des Wärmebades liegen bei 120x80x15 cm und übersteigen somit handliche Dimensionen. Grund dafür ist die Halbzollstärke der verwendeten Rohrleitung für das Dosierungssystem, die notwendig sind, um das Blockieren der Leitungen durch Tropfenbildung zu verhindern. Dieses Phänomen wurde bereits häufig bei Anlagen mit zu kleinem Leitungsdurchmesser, vor allem bei Wasser als Adsorptiv beobachtet, was dazu führt, dass die Messungen des Dampfdrucks in der Probenzelle nicht mehr funktioniert. Des Weiteren gibt es kaum Luftdruckventile für kleine Leitungsdurchmesser, die gegen das Einfrieren des Öffnungs-/Schließmechanismus geschützt sind, eine Eigenschaft, die bei Stickstoff- und Argonmessungen sehr nützlich ist, da einerseits das verwendete Gas tiefe Temperaturen aufweist, und andererseits die Temperierung des Dosierungssystems für diese Gase minimiert wird.

### ***3.2.2. Temperierungssysteme für die Probenzelle***

Das Gasdosierungssystem ist über den kürzest möglichen Weg mit dem N8 Horizon und der darin befindlichen Probenzelle Verbunden. Diese kann über zwei verschiedene Systeme auf eine gewünschte Temperatur gebracht werden. Einerseits über ein Zirkulationssystem, das entweder mit Wasser (Temperaturkontrolle mit Thermostaten) bzw. mit flüssigem Stickstoff betrieben wird, oder andererseits mit Hilfe eines Closed Cycle Cryostat der Firma Cryophysics.

#### **Zirkulationssystem**

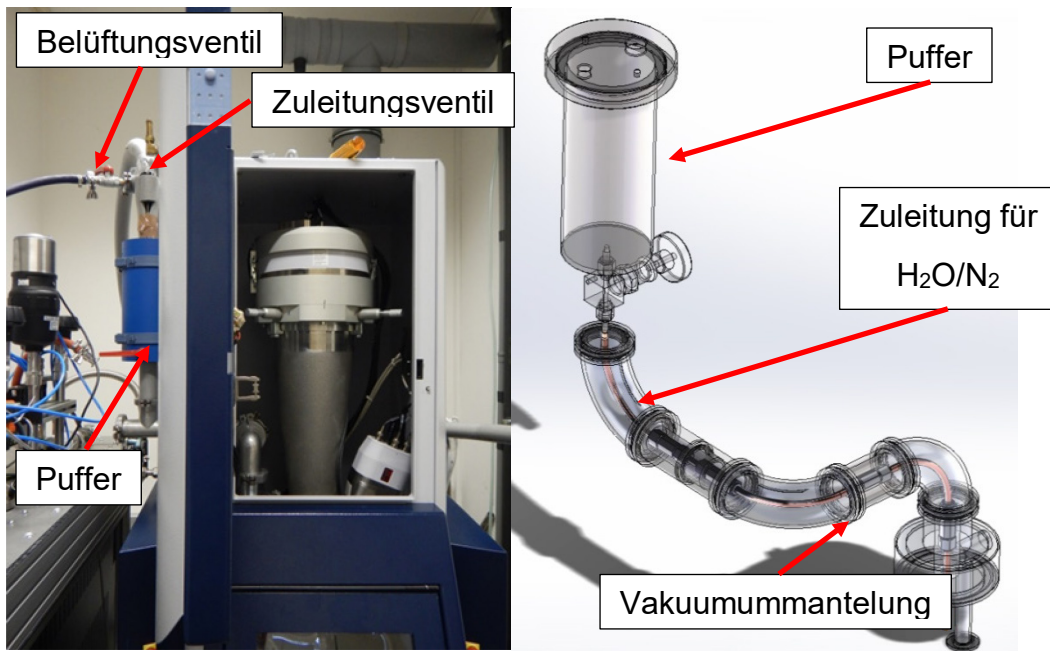
In Abbildung 31 ist der Aufbau des Gasdosierungssystem mit dem N8 Horizon und dem Zirkulationssystem so dargestellt, wie dieser zurzeit im Labor realisiert ist.



**Abbildung 31:** Anbau des Gasdosierungssystems und des Stickstoffzirkulationssystems an den N8 Horizon.

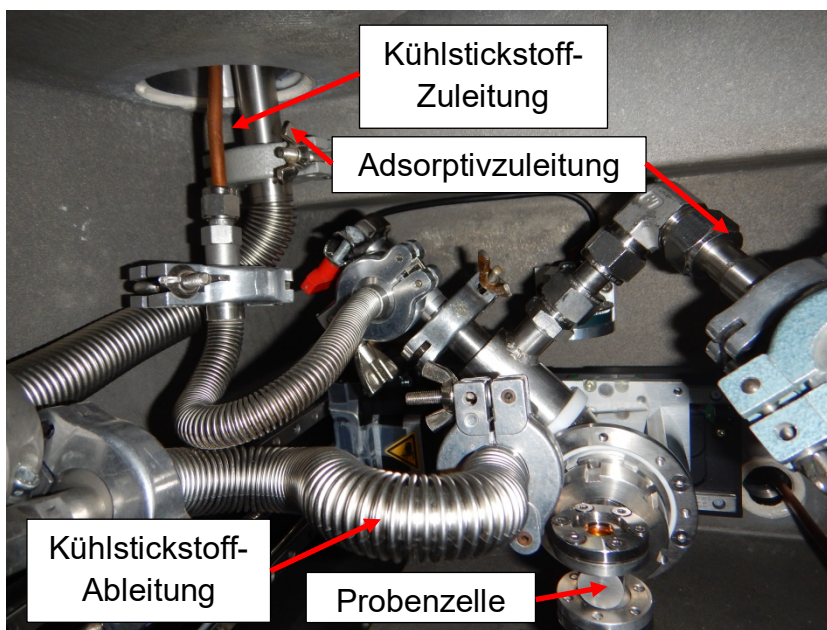
In Abbildung 32 sind die Hauptbestandteile des Zirkulationssystems gut zu erkennen, das aus einem isolierten Pufferspeicher für Stickstoff und der Zu- bzw. Ableitung, zur Probenzelle besteht, die mit einem Vakuumrohr außerhalb der Probenkammer ummantelt ist (siehe Detailzeichnung Abbildung 32). Der Grund für die Vakuumhülle ist die Vermeidung von Kondensat an der Leitung und damit einhergehende freie Flüssigkeit im N8 Horizon, die die empfindliche Elektronik schädigen könnte. Es wird bei der Kondensation auch Kondensationswärme frei, die das Erreichen der Leitungstemperatur von flüssigen Stickstoff (77K) verzögert, und damit auch das Erreichen derselben Proben temperatur. Am oberen Ende des Pufferspeichers ist ein Überdruckventil angebracht, das zu hohe Gasdrücke beim Verdampfen des Stickstoffes in der Anlage verhindert. Der Stickstoff wird durch das Öffnen des Ventils eines Stickstofftanks in das System geleitet, bis am zusätzlichen Belüftungsventil flüssiger Stickstoff austritt. Danach wird sowohl das Zuleitungsventil als auch das Belüftungsventil geschlossen.





**Abbildung 32:** Puffer und Leitung für Flüssigstickstoff zur Kühlung der Probe

In der Probenzelle (siehe Abbildung 33) befindet sich so lange flüssiger Stickstoff, bis der Pufferspeicher aufgebraucht ist. Das entstehende Gas entweicht bei zu hohem Druck über das Überdruckventil. Um die Temperatur dauerhaft in der Probenzelle auf jener von flüssigem Stickstoff (77K) halten zu können, ist es wichtig in regelmäßigen Abständen den Pufferspeicher wieder vollständig zu füllen. Momentan wird diese Wiederbefüllung manuell alle 10 min durchgeführt. In Zukunft jedoch wird dies wahrscheinlich von einem zeitlich steuerbaren Zuleitungsventil übernommen.

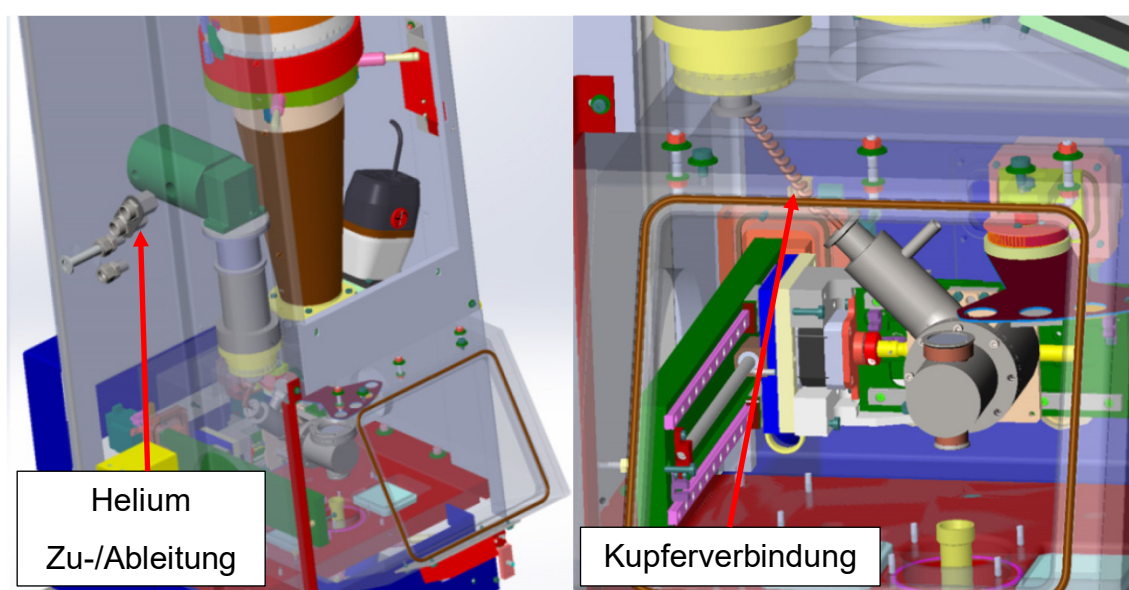


**Abbildung 33:** Leitungssystem in der Probenkammer, verbunden mit der Probenzelle

Wird das Zirkulationssystem mit Wasser verwendet, wird zuerst das Überdruckventil abgebaut, und dann die Zuleitung und das Belüftungsventil mit einem Thermostaten (auch Huber) verbunden und über diesen dann mit Wasser gefüllt. Hierbei ist es nicht notwendig ständig manuell nachzufüllen, da bei der Zirkulation des Wassers vom Thermostaten in die Probenzelle und wieder zurück kaum Wasser verdampft. So ist es möglich die Probenzelle über Wochen bei konstanter Temperatur zu halten. Im Gegensatz dazu muss der Stickstoffstofftank bei laufenden Messungen einmal pro Woche nachgefüllt werden. Da jedoch die Stickstoffmessungen zeitlich deutlich kürzer sind als zum Beispiel Wassermessungen, führt dieser Umstand zu keinen Problemen.

### Kryostat System

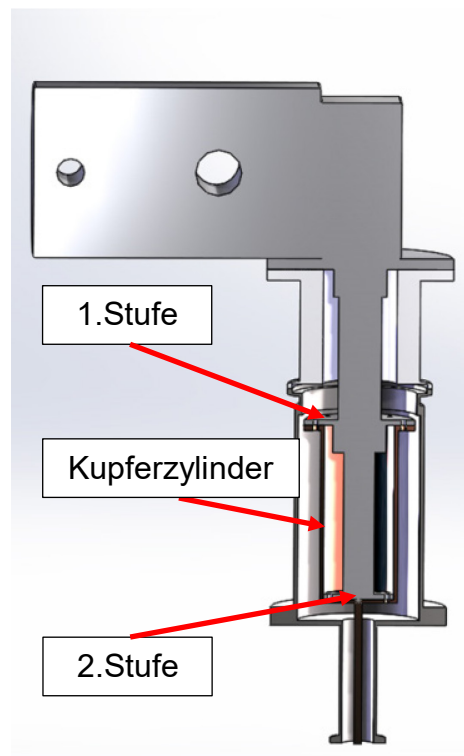
Das zweite System, das genutzt werden kann um die Probe zu temperieren, beinhaltet wie schon erwähnt einen closed cycle Helium Kryostaten, der anstelle der Stickstoffzuleitung eingebaut wird. Die genaue Assemblierung kann aus Abbildung 34 entnommen werden. In der schematischen Abbildung sind schon die Zu- und Ableitung für das Helium eingezeichnet, jedoch nicht die Verbindung zwischen den Anschlüssen an der Außenseite des N8 Horizon und mit dem Pumpenkopf (grün in der Abbildung) des Kryostaten.



**Abbildung 34:** Assemblierung des Closed Cycle Cryostaten im N8 Horizon

Im rechten Teilbild ist auch noch eine Möglichkeit der Verbindung zwischen Kryostaten und der Probenzelle dargestellt. Die Spiralförmige Kupferverbindung soll eine flexible Verbindung ermöglichen, damit auch noch die Probenzelle verfahren werden kann. Da das Erreichen von sehr niedrigen Temperaturen mit einem Cryostaten nur bei Hochvakuum möglich ist ( $10^{-5}$  mbar), wird diese Verbindung noch mit einem Vakuumschlauch umgeben und darin zentriert. Dies ist notwendig, aufgrund des zu hohen Drucks in der Probenkammer des N8 Horizon von  $\approx 10^{-2}$  mbar. Die Zentrierung muss mit äußerster Sorgfalt

durchgeführt werden, damit es zu keinem Kontakt mit der Schlauchwand kommt und einem einhergehenden Energieverlust, der durch die zusätzliche Kühlung der Schlauchwand verursacht wird. Trotz allen Vorkehrungen für eine optimale Temperaturübertragung, ist es auch noch notwendig, dass die gesamte Leistung des Kryostaten genutzt wird, um Temperaturen zum Beispiel für die Stickstoffsorption von 77 K erreichen zu können. Dafür müssen die 2 Stufen, die zur Kühlung beitragen miteinander verbunden werden. Diese Verbindung ist in Abbildung 35 dargestellt und zeigt, dass die erste Stufe des Kaltfingers mit Hilfe eines Kupferzylinders mit der zweiten Stufe gekoppelt ist und an diese dann die Verbindung zur Probenzelle angebracht ist.



**Abbildung 35:** Innerer Aufbau der Kaltfingerverlängerung des Closed Cycle Cryostaten

### 3.2.3. Probenzelle:

Die Probenzelle ist so konzipiert, dass sie mit beiden Temperierungssystemen gekühlt werden kann. Allgemein ist diese wie in Abbildung 36 aufgebaut und weist im oberen Bereich, indem sich auch die Probe befindet, zwei übereinander gestülpte Zylinder mit speziellen Probenfenstern auf.

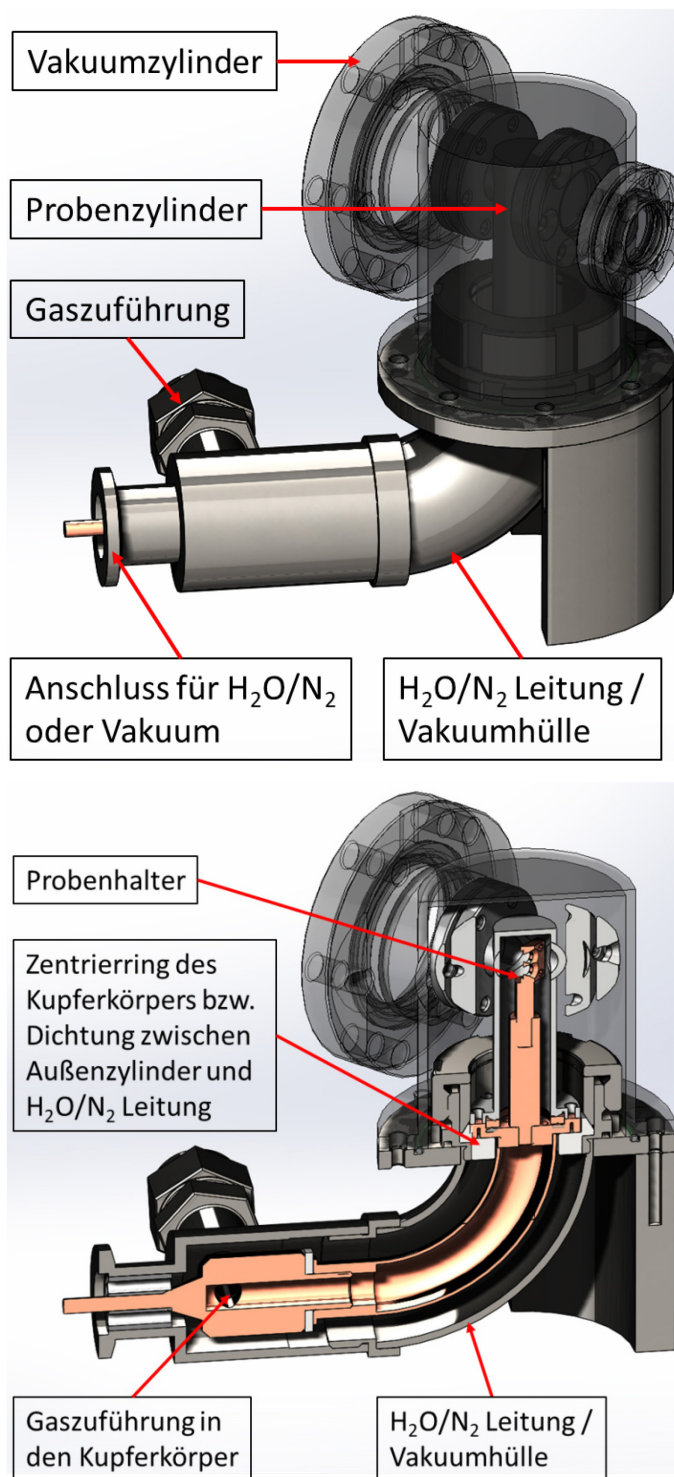
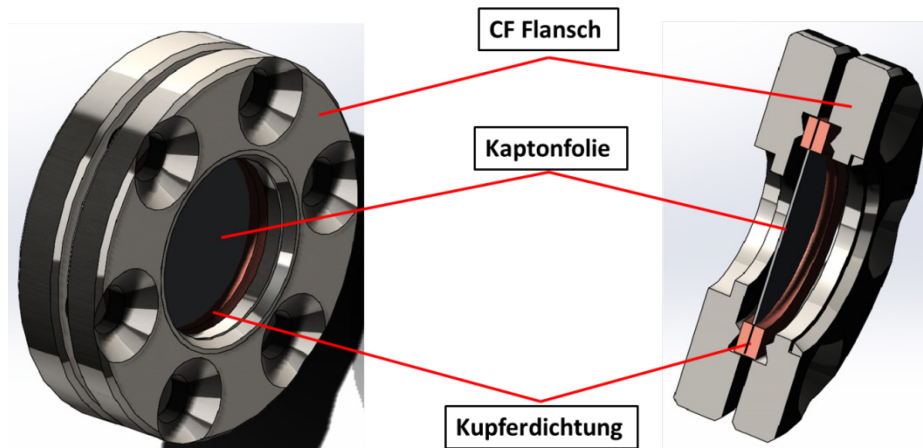


Abbildung 36: Äußerer und innerer Aufbau der Probenzelle.

Diese sind mittels CF Flansche und zweier Kupferdichtungen (pro Fenster) realisiert, zwischen denen eine Kaptonfolie geklemmt wird (siehe Abbildung 37).



**Abbildung 37:** Aufbau der Probenfenster aus einem CF Flansch, 2 Kupferdichtungen und Kaptonfolie

Der untere Bereich enthält die Gaszuführung aus Kupfer, die auch zur Temperaturleitung verwendet wird und ebenso wie die Kaltfingerverlängerung eine Ummantelung für Hochvakuum (Vakuumschleife) aufweist. Die Gaszuführung in den Probenzylinder wird mittels Bohrungen durch den Kupferkörper in den Innenbereich des Probenzylinders realisiert, wobei die Dichtung zwischen der Gaszuführung und dem Probenzylinder erreicht wird durch eine selbst konstruierte CF-Verbindung. Diese besitzt einen hart eingelöteten Schneidring aus rostfreiem Stahl im Kupferkörper damit Kupferschneidringdichtungen verwendet werden können.

Die Ummantelung der Gaszuführung ist für beide Temperierungssysteme notwendig und dient beim Zirkulationssystem als Bereich, in den das Wasser bzw. der flüssige Stickstoff gelangt. Dieser erreicht eine Füllhöhe bis die Dichtung zwischen Außenzylinder und der H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> Leitung. Der Kupferkörper der Gaszuführung leitet ab da die Wärme bis zur Probe, die auf einem anwendungsspezifischen Probenhalter aus Kupfer angebracht ist. Das Wasser bzw. der Stickstoff gelangt dabei über einen KF Flansch (Anschluss für H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> oder Vakuum) in den unteren Bereich des Probenhalters und verlässt diesen wieder über eine nicht eingezeichnete Ableitung. Bei Verwendung des Zirkulationssystems wird nur der Probenzylinder verwendet, da kein Hochvakuum um den Probenzylinder herum notwendig ist.

Wird der Cryostat für die Kühlung eingesetzt, dann wird zuerst die Ableitung dicht verschlossen, sowie die Verlängerung des Kaltfingers direkt mit dem Kupferkörper der Gaszuführung verbunden und anstatt des flüssigen Stickstoff ein Hochvakuum in der Vakuumschleife erzeugt. In diesem Fall wird die Dichtung zum Außenzylinder durch eine löchrige Zentrierung aus Teflon ersetzt, damit auch der Bereich zwischen den Zylindern (hier sind beide im Einsatz) evakuiert wird, es jedoch nicht zu einem Wärmeübertrag zu den umhüllenden Elementen

kommt (Teflon besitzt sehr schlechte Wärmeleiteigenschaften). Bei diesem Temperierungssystem ist diese Maßnahme notwendig, da auch schon geringste Wärmeleitung bzw. Kondensation an Oberflächen dazu führt, dass die Kühlleistung des Kryostaten nichtmehr ausreicht und somit Temperaturen  $<200\text{K}$  nicht mehr erreicht werden können. Auch wenn die Temperierung mit dem Kryostaten weitaus komplizierter und aufwendiger zu realisieren ist, so bringt sie den Vorteil, dass durch die vorhandene Heizung beliebige Temperaturen im Bereich von  $10\text{K}$  bis  $400\text{K}$  eingestellt werden können.

Für die Realisierung von ISSU war es notwendig einige spezielle Bauteile zu entwickeln die hier nur erwähnt sind. Zu diesen Bauteilen zählen: die Gaszuführung aus Teflon in die Probenzelle, die Schneidringverbindung zwischen dem inneren Zylinder und dem Kuppelkörper der Gaszuführung, und die Quetschdichtungen um das Auslaufen des Wassers aus dem Wärmebad entlang der der Luftdruckventile und Anschlussstellen für die Druckmessdosen zu verhindern.

### ***3.3. In-situ Versuche mit ISSU***

In diesem Unterkapitel werden die zwei unterschiedlichen Arten von Messungen einer porösen Probe mit ISSU verbunden mit dem N8 vorgestellt. Einerseits ist es möglich den Druck bei der Sorption voll automatisch kontinuierlich und andererseits schrittweise zu verändern. Die kontinuierliche Dosierung des Adsorptivs zur Probe empfiehlt sich für rasche Messungen mit vielen Messpunkten bei Adsorptiven, deren Äquilibrierungsdauer sehr kurz im Verhältnis zur konstanten Dosierungsgeschwindigkeit ist, da ansonsten die Abweichung von tatsächlichen Gleichgewichtszuständen zu groß ist. Bei einer kontinuierlichen Messung befindet sich die Probe nämlich nie im tatsächlichen Gleichgewicht, die Abweichung wird jedoch minimiert indem die Dosierungsrate, die durch das Proportionalventil eingestellt werden kann, so klein gehalten wird wie möglich und nötig. Deshalb eignen sich flüchtige Gase relativ gut für eine kontinuierliche Messung, Adsorptive wie Wasser jedoch kaum. Auch für quantitativ exakte Resultate ist es notwendig auf die kontinuierliche Messung zu verzichten, da sich die Abweichung vom Gleichgewichtszustand für jedes Adsorptiv und jede Dosierungsrate ändert. Aus diesem Grund gibt es auch noch die schrittweise Dosierung, die es einem erlaubt, so lange wie nötig auf einen Gleichgewichtszustand zu warten. Bei dieser Methode ist es auch noch zusätzlich möglich, das adsorbierte Volumen für jeden Druckschritt zu berechnen und somit die Sorptionsisotherme zu erhalten.

### 3.3.1. Durchführung einer Messung

#### Bestimmung der zu messenden Drücke:

Zu Beginn einer jeden Messung müssen die Drücke bestimmt werden, für die SAXS Messungen durchgeführt werden sollen. Dies geschieht mit der von Gerhard Popovski entwickelten Steuersoftware, die es ermöglicht das komplette Dosierungssystem wie auch die Messungen mit dem N8 Horizon entweder manuell oder vollautomatisch durchzuführen.

Wird die Durchführung einer Messung mit kontinuierlicher Dosierung des Adsorptivs zur Probe gewählt, so wird im Fenster Experiment Design des User Interface auf der rechten Seite unter Settings of Proportional Protocol (siehe Abbildung 38) mit dem Button „New“ eine Tabelle freigeschaltet, in der alle Drücke, für die eine SAXS Messung durchgeführt werden soll eingetragen werden, sowie die Zeit, in der der jeweilige Druck erreicht werden soll. Diese Zeit bestimmt dann die Größe der Ventilöffnung, die vom Proportionalventil (siehe Abbildung 29) eingestellt wird. Wird zur Temperierung der Probe der Kryostat verwendet, so ist es auch möglich, die Temperatur direkt in diesem System zu wählen, und diese auch noch für jeden Druckschritt zu ändern. Bei der Verwendung des Zirkulationssystems wird die Temperatur entweder durch den Thermostaten für oder durch den flüssigen Stickstoff vorgegeben.

The screenshot shows the 'Experiment Design' window of the ISSU software. It is divided into two main panels: 'Settings of Step-Wise Protocol' on the left and 'Settings of Proportional Protocol' on the right. The top bar includes tabs for 'Measurement Status', 'Experiment Design', 'Manual Control', and 'Instrument Settings', along with the version 'Kal.Dec.MMDCCCLXVIII.a.u.c.' and a 'Quit program' button.

**Settings of Step-Wise Protocol:**

- p-initial:** 17 mbar
- p-final:** 0.1 mbar
- Use steps imposed by sample:**  (checked)
- Recalculate ramp:**
- Deviation p:** 0.5 mbar
- Stability p:** 5 %
- Ramp data table:**

| t [s]   | p [mbar] |
|---------|----------|
| 7.98667 | 290      |
| 7.42333 | 290      |
| 6.86    | 290      |
| 6.29667 | 290      |
| 5.73333 | 290      |
| 5.17    | 290      |
- T-initial:** 290 K
- T-final:** 290 K
- Max. dev. T:** 5 K
- Number of steps:** 30
- Holding time:** 2400 s
- Meas. time:** 60 s
- Buttons:** New, Add ramp, Save, Open
- Summary table:**

| t hold [s] | t meas [s] | SAXS | p [mbar] | T [K] |
|------------|------------|------|----------|-------|
| 2400       | 60         | 1    | 17       | 290   |
| 2400       | 60         | 1    | 17       | 290   |
| 2400       | 60         | 1    | 16.43    | 290   |
| 2400       | 60         | 1    | 15.87    | 290   |
| 2400       | 60         | 1    | 15.31    | 290   |
| 2400       | 60         | 1    | 14.74    | 290   |
- Plots:** A graph showing pressure p [mbar] and temperature T [K] over time [s]. The pressure starts at 17 mbar and decreases in steps over time, while the temperature remains constant at 290 K.

**Settings of Proportional Protocol:**

- Table:**

| t [s] | p [mbar] | T [K] |
|-------|----------|-------|
| 0     | 0        | 0     |
| 0     | 0        | 0     |
| 0     | 0        | 0     |
| 0     | 0        | 0     |
| 0     | 0        | 0     |
| 0     | 0        | 0     |
| 0     | 0        | 0     |
| 0     | 0        | 0     |
| 0     | 0        | 0     |
| 0     | 0        | 0     |
- Buttons:** New, Open, Save
- Graphs:** Two small graphs showing pressure p [mbar] and temperature T [K] over time [s].
- Interval for saving p & T data [s]:** 0

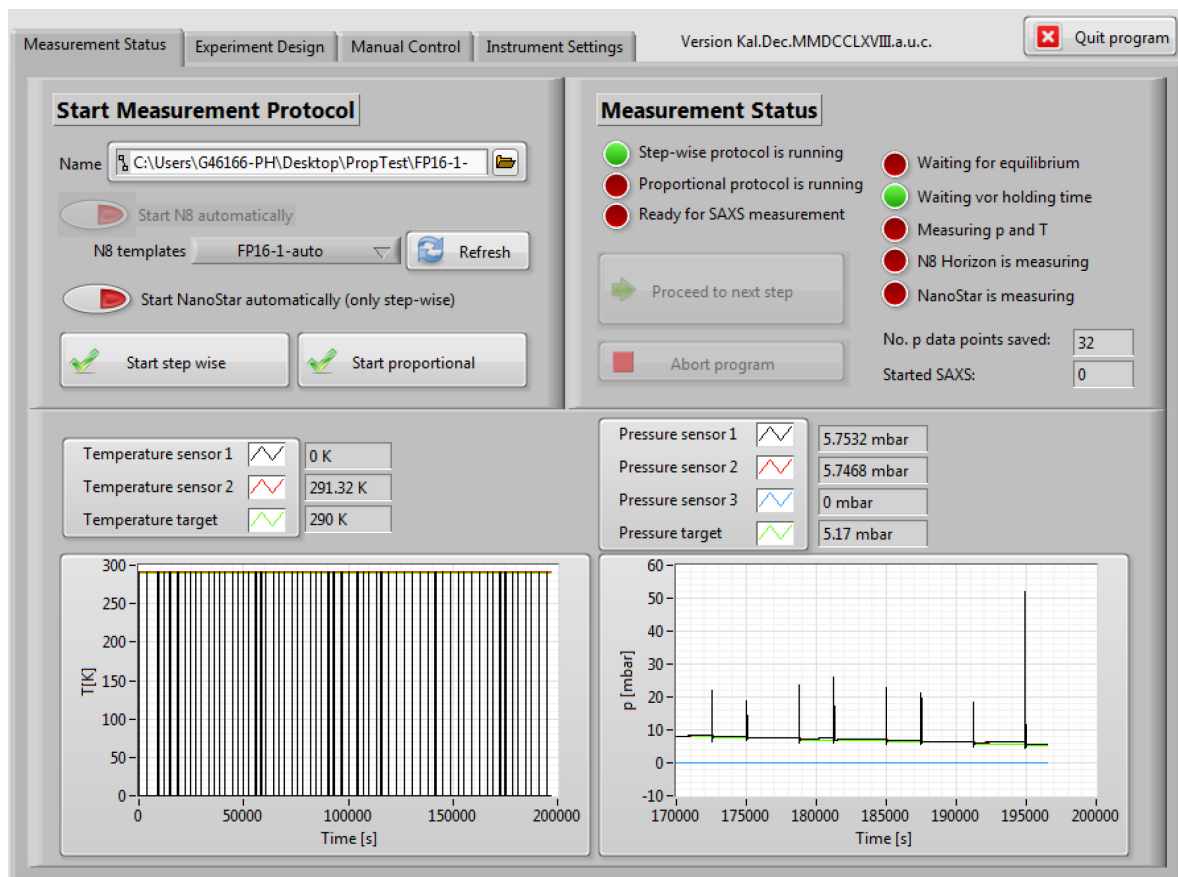
**Abbildung 38:** User Interface zur Bestimmung des Druckprotokolls für schrittweise und kontinuierliche Messungen

Bei der schrittweisen Messung, wird im selben Interface im Bereich Settings of Step-Wise Protocol werden zuerst der Anfangs- und Enddruck der Messung bestimmt ( $p$ -initial;  $p$ -final), sowie die Abweichung, die die tatsächlichen Drücke vom Solldruck haben dürfen (Deviation  $p$ ). Bei einer Dosierung wird dann so lange das Ventil zwischen Manifold (Rohrsystem und Extravolumen zwischen Reservoir und Ventil zur Probenzelle Abbildung 29) und Reservoir geöffnet, bis der Solldruck erreicht wird, und danach wieder geschlossen. Danach wird gewartet, bis der Druck eine gewisse Stabilität erreicht hat, die ebenso in prozentueller Genauigkeit angegeben werden kann (Stability  $p$ ). Entspricht dann der Druck dem Solldruck mit eingestellter Abweichung, so wird das Ventil zur Probenzelle geöffnet. Danach wird eine vorab bestimmte Äquilibrierungsdauer (Holding Time) abgewartet und am Ende der Druck wiederum mit dem Solldruck abgeglichen. Prozedur auch schon in Kapitel 3.1 für manuelle Messungen beschrieben). Ist der Button „Use steps imposed by sample“ im Interface aktiviert, so wird der als nächstes eine SAXS Messung gestartet. Der Druck sowie die Temperatur, die während der SAXS Messung vorherrschen werden in einem Protokoll festgehalten. Ist der Button „Use steps imposed by sample“ nicht aktiviert, und der Druck in der Probenzelle entspricht nicht dem des Solldrucks samt Abweichung, so wird das Ventil zur Probenzelle wieder geschlossen und der Solldruck im Manifold wieder eingestellt. Diese Prozedur wird so oft wiederholt, bis der tatsächliche Druck in der Probenzelle dem Solldruck mit Abweichung entspricht. Wie viele Druckpunkte gemessen werden, wird im Settings of Step-Wise Protocol Interface im Bereich „Nuber of steps“ eingestellt. Um die eingestellten Parameter für eine Messung zu übernehmen, muss zuerst der Button „Recalculate ramp“ angeklickt werden und daraufhin „Add ramp“. Dann erscheint in der Graphik Druck über Zeit die gewünschte Druckrampe, der noch weitere Rampen zugefügt werden können, sowie schon bei der kontinuierlichen Messung Temperatureinstellungen. Damit ein und dieselbe Rampe öfters hintereinander gemessen wird, kann in der „cycle“ Einstellung die gewünschte Anzahl gewählt werden. Danach muss die erzeugte Rampe nur noch abgespeichert werden (Save). Zur Wiederholung eines bereits durchgeführten Experiments, muss das entsprechende Protokoll wieder öffnet (Open).

### **Start der Messung:**

Um nun eine kontinuierliche bzw. schrittweise Messung zu starten, wird im Interface „Start Measurement Protocol“ zuerst ein Name und ein Ort für die Speicherung der Messdaten kreiert. Danach wird ausgewählt, ob es sich bei der SAXS Laboranlage um den N8 Horizo, oder um den Nanostar handelt (Dosierungssystem kann in beide Geräte integriert werden).





Bei der Verwendung des N8 Horizon wird dann noch das Messtemplate aufgerufen, nach dem die Proben gemessen werden sollen. Darin werden die genauen Messpositionen und Messdauern angegeben, die zuvor mit Hilfe eines Scans über die gesamte Probe bestimmt werden. Wurde das richtige Template ausgewählt, so wird die Messung entweder mit dem Button „Start step wise“ oder mit dem Button Start proportional gestartet. Für die Messung wird dann immer das Protokoll herangezogen, das im Interface Experiment Design zu diesem Zeitpunkt gerade vorliegt.

## 4. Experimente und Datenauswertung

Die in Kapitel 4 gezeigten Verfahren und Methoden sind zum Teil in gekürzter Weise in den Publikationen Morak et al. [108], Putz et al. [109] präsentiert.

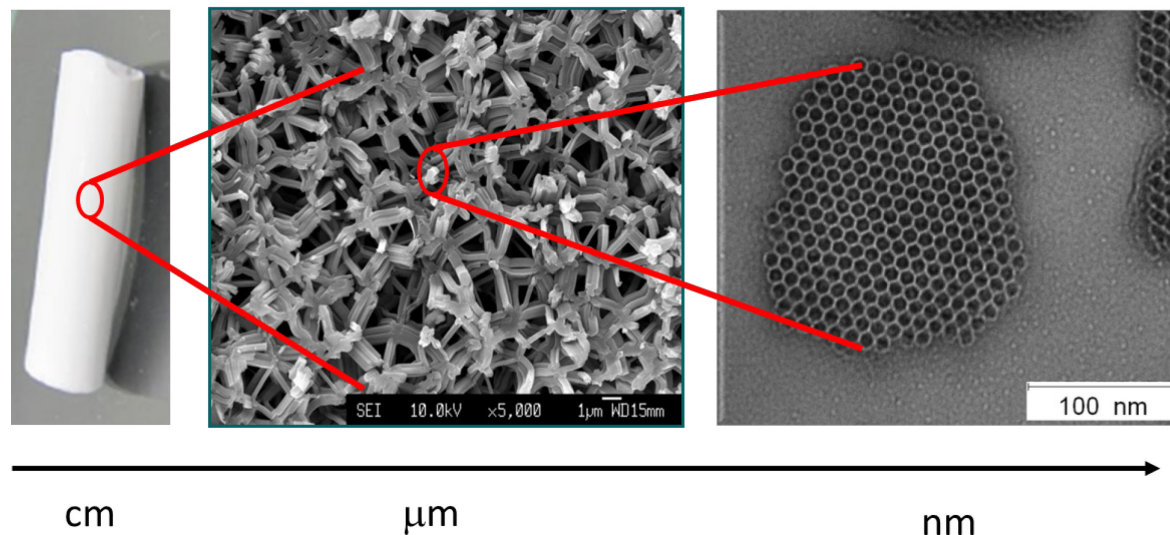
### 4.1. Proben

Für die Beantwortung der Fragen, auf die diese Arbeit aufbaut, sind Silikaprobe in Form von hierarchisch porösen Monolithen verwendet worden. Die Herstellung dieser Proben ist, wie schon erwähnt, von Florian Putz im Rahmen seiner Doktorarbeit im gemeinsamen FWF DACH Projekt DIANA übernommen worden. Er gehört zum Fachbereich Chemie und Physik der Materialien der Paris-Lodron Universität Salzburg, geleitet von Nicola Hüsing. Die hier gezeigten REM und TEM Aufnahmen der für diese Arbeit verwendeten Proben, wurden für diese Arbeit von Florian Putz zur Verfügung gestellt.

Die grundlegende Synthesevorschrift für die Proben stammt von Doris Brandhuber [110] und kombiniert die Prozesse der Templierung mit Hilfe von Blockkopolymeren und dem Sol-Gel Verfahren [111, 112], die schon in Kapitel 2.1 einzeln beschrieben wurden. Der Vorteil dieses Ansatzes liegt darin, hierarchisch poröse Monolithen mit hochgeordneten Mesoporen zu erhalten. Dafür wurde das bis dahin bekannte Herstellungsverfahren von Nakanishi [113] und Lindén [114] stark vereinfacht. Die neue Variante ermöglicht eine Synthese der Monolithen mit Polyol modifiziertem Silan und nicht ionischen Blockkopolymeren, ohne den Einsatz von zusätzlichen Polymeren für die Phasenseparation.

Um die hierarchisch porösen Silikamonolithen zu erhalten, sind zu allererst Nassgele, durch die Vermischung von Tetrakis(2-hydroxyethyl)orthosilicate mit einer wässrigen Lösung von Pluronic P123 in 1 molarer Salzsäure (HCl), hergestellt worden. Das Massenverhältnis dabei beträgt  $\text{Si/P123/HCl} = 8.4/30/70$ . Das homogenisierte Gel wird danach meist in zylindrischen Formen, mit Durchmessern zwischen wenigen Millimetern und einem Zentimeter, gegeben und bei 313 K sieben Tage gealtert. Nach dieser Zeit und dem dabei durchlaufenen Phasenübergang werden die Gele aus ihrer Form gegeben, in Ethanol fünfmal innerhalb von drei Tagen gewaschen und anschließend mit superkritischem  $\text{CO}_2$  ( $T_c = 304.18 \text{ K}$ ,  $p_c = 7.38 \text{ MPa}$ ) getrocknet. Die Monolithen können auch erhalten werden, indem das gealterte Gel an Luft langsam getrocknet wird. Die repräsentative Dichte des Monolithen der 16-ten Herstellungsreihe von Florian Putz (FP16) beträgt  $0.42 \text{ g/cm}^3$  mit einer Oberfläche von  $211 \text{ m}^2/\text{g}$  und einem Mesoporendurchmesser von rund 5 nm. Diese Parameter können mit Hilfe von Stickstoffsorption erhalten werden und werden in Kapitel 5.1.1 noch einmal für alle Proben exakt angegeben.

Die innere Struktur sowie der hierarchische Aufbau der Proben sind in Abbildung 39 in Form von einer makroskopischen Digitalaufnahme, einer REM Aufnahme und einer TEM Aufnahme dargestellt. Die schon erwähnte Strebenform ist dabei sehr gut zu erkennen, wie auch die hexagonale Anordnung der Mesoporen in den Streben und ebenso die räumlich isotrope Ausrichtung der Streben.



**Abbildung 39:** Hierarchischer Aufbau von Silika-Monolithen. Von Links nach Rechts: Photo eines Silika-Monolithen mit einer Länge von ca. 2.5 cm; REM Aufnahme von dem strebenförmigen Aufbau des Silika-Monolithen, Hohlräume zwischen den Streben bilden die Makroporen; TEM Aufnahme: Streben werden von hexagonal angeordneten Poren gebildet. Nachdruck mit Genehmigung von © 2013, Royal Society of Chemistry [115].

Wird jedoch das Gel nach der Mischung, sowie einer Alterung von 3 Stunden bei 313 K in eine Spritze gegeben und ein Teil des Gels mit einer bestimmten Geschwindigkeit extrudiert, so bleibt Probenmaterial in der Spritze zurück, dessen Strebenstruktur eine präferierte räumliche Ausrichtung aufweisen sollte. Auf die Richtung und die möglichen Ursachen für eine solche anisotrope Orientierung wird in Kapitel 5.1.3 eingegangen.

Alle Proben, die mit Hilfe der beschriebenen Herstellungsmethode nach Brandhuber synthetisiert wurden, sollten Mikroporen in den Mesoporenwänden aufweisen. Diese könnten jedoch mit organischen Resten der verwendeten Polymere gefüllt sein, die sich ebenso an den Mesoporenwänden anlagern könnten. Um dies zu überprüfen und um Proben zu erhalten, deren Sorptionsverhalten nicht von organischen Resten beeinflusst werden könnte, erfuhren die Proben anschließend an die Synthese drei verschiedene Wärmebehandlungen. Diese thermischen Behandlungen wurden für diese Arbeit an der Probenserie FP16 von den Projektpartnern des Zentrums für angewandte Energieforschung Bayern, rund um Christian Balzer, durchgeführt.

Die erste Behandlung der Proben hatte zum Ziel, ein hydrothermisch konstantes Verhalten der Proben zu erreichen (wie in Kapitel 2.1 beschrieben sind die Proben nicht stabil). Da sich die Proben vor allem kurz nach der Synthese an Luft

am stärksten verändern (altern), sollte dieser Prozess durch die Lagerung der Proben in gesättigter Wasseratmosphäre über 3 Wochen bei 50°C beschleunigt werden und dazu führen, dass sich die Proben über die Zeit nicht mehr ändern. Durch eine Lagerung der Proben bei Raumtemperatur und 40-50 % Luftfeuchtigkeit würde die Alterung der Probe Monate dauern.

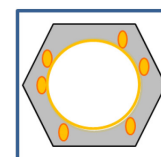
Zu den thermischen Behandlungen zählt auch die Kalzinierung bei 500°C, um die möglichen organischen Reste und auch deren Einfluss auf das Sorptionsverhalten zu eliminieren. Dadurch soll ermöglicht werden den kombinierten Effekt der sorptionsinduzierten Verformung von Mikroporen und Mesoporen zu detektieren und auszuwerten. Bei dieser thermischen Behandlung mit 500°C kann es jedoch dazu kommen, dass nicht nur allfällige Organik aus dem Probenmaterial entfernt wird, sondern dass die Silikamatrix durch die hohen Temperaturen einen Sinterungsprozess durchlaufen, der zur Folge haben könnte, dass es zu einer volumetrischen Schrumpfung der Proben kommt [116]. Dabei bliebe der grundlegende Aufbau der Proben erhalten, die Porengrößen würden jedoch geringfügig kleiner.

Um die Frage nach dem Einfluss der verschiedenen Porentypen (Mikroporen und Mesoporen) auf die Gesamtverformung beantworten zu können wurde ein Teil der kalzinierten Proben anschließend auch noch bei 750°C gesintert. Dabei soll sich der prozentuale Anteil an Mikroporen und somit der Einfluss der Mikroporen auf das Verformungsverhalten verringern, wodurch es zur Erhöhung der Porenwanddicke kommen dürfte und somit zu differenzierten mechanischen Eigenschaften der Proben [116]. Natürlich könnte sich auch bei diesem thermischen Prozess die strukturellen Parameter, ähnlich wie bei der Kalzinierung nur verstärkt (höhere Temperatur) ändern.

### Probe FP16:

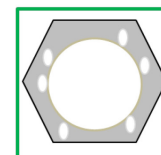
- **Gealtert** in Wasser für 3 Wochen bei 50°C
- **Anisotrop** in Wasser für 3 Wochen bei 50°C

Organische Reste befinden sich in den Mikroporen sowie an den Mesoporenwänden



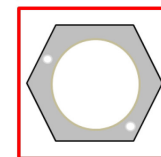
- **Kalziniert** bei 500°C nach dem Alterungsprozess

Durch die Kalzinierung werden die organischen Reste aus den Mesoporen entfernt und die Mikroporen zugänglich



- **Gesintert** bei 750°C

Die Sinterung bewirkt eine Schrumpfung der Mesoporenwände und eine damit einhergehende Minimierung der Mikroporen



**Abbildung 40:** Schematische Darstellung der verwendeten Proben und die Struktur der Meso- und Mikroporen, sowie die erwarteten Auswirkungen der verschiedenen thermischen Behandlungen.

In Abbildung 40 sind alle für diese Arbeit verwendeten Proben der Probenserie FP16, sowie die thermischen Behandlungen mit den zu erwartenden Resultaten, angeführt. Der verwendete Farbcodierung für die verschiedenen Proben wird sich in weiteren Abbildungen, in Kapitel 5, wiederfinden. So wird die Farbe Blau für die gealterte, sowie für die anisotrope gealterte Probe, Grün für die kalzinierte Probe und Rot für die gesinterte Probe verwendet. Abbildung 40 weist auch darauf hin, dass die anisotrope Probe, der Probenserie FP16 nur den Alterungsschritt durchlaufen hat, danach jedoch weder kalziniert, noch gesintert wurde.

Für den weiteren Verlauf dieser Arbeit wird die in der folgenden Tabelle dargestellte Nomenklatur für die Proben verwendet:

**Tabelle 4:** Probenbezeichnungen

| Probenbezeichnung original:                    | Probenbezeichnung Doktorat: |
|--|-----------------------------|
| FP16-1 aged (gealtert)                         | A                           |
| FP16-2 anisotropic, aged (anisotrop, gealtert) | AA                          |
| FP16-1 calzined (kalziniert)                   | C                           |
| FP16-1 sinterd (gesintert)                     | S                           |

An dieser Stelle sein noch einmal der Grund für die verschiedenen Proben im Zusammenhang mit den Fragen, die dieser Arbeit zugrunde liegen, erwähnt. Mit Hilfe der Probe AA soll untersucht werden, ob es möglich ist, die Orientierung der Mesoporenbündel und somit die Verformung in Größe und Richtung gezielt zu beeinflussen. Die Untersuchungen der Proben A, C und S sollen zeigen welchen Einfluss die Poren unterschiedlicher hierarchischer Ebenen auf die Verformung haben können, und ob sich die hierarchischen Ebenen unterschiedlich während eines Sorptionsprozesses verformen.

## 4.2. Sorption

Die Charakterisierung der Proben bezüglich ihrer Porosität, und den damit verbundenen Eigenschaften, wie der Oberfläche, dem Porenvolumen oder der Volumenanteile der verschiedenen Porenklassen, wurde mit Hilfe von Stickstoffsorption von unseren Projektpartnern des ZAE Bayern (im speziellen Stephan Braxmeier und Christian Balzer) durchgeführt. Es wurden diese Versuche auch noch mit Wasser als Adsorptiv wiederholt, um die Reaktion der Proben darauf zu beobachten, damit bereits vor den in-situ SANS Versuchen die aussagekräftigen Druckbereiche, wie zum Beispiel der Bereich der Kapillarkondensation, bekannt waren. Diese Informationen ließen es zu, genaue Messprotokolle für bestimmte Drücke des Adsorptivs zu generieren und somit die Messzeiten an der Großforschungsanlage FRM2 in Garching (siehe Kapitel 4.4) so optimal wie möglich zu nutzen.

### 4.2.1. $N_2$ Sorptionsisotherme

Die Stickstoffsorption wurde bei 77 K mit der volumetrischen Sorptionsanlage ASAP 2020 der Firma Micromeritics (Norcross GA, USA) durchgeführt, die im Druckbereich zwischen  $10^{-7}$  und 1332,2 mbar eine Auflösung von  $10^{-7}$  mbar bei niedrigen Drücken ( $<10^{-1}$  mbar) gewährleistet und eine Lesegenauigkeit von  $\pm 0,15$  % ermöglicht. Für die Entgasung des Materials können Temperaturen bis zu  $450^\circ\text{C}$  eingestellt werden. Die verwendeten Proben wurden bei  $80^\circ\text{C}$  und  $10^{-3}$  mbar für drei Tage in der Anlage entgast. Der Sättigungsdampfdruck  $p_0$  des Adsorbats wurde in periodischen Intervallen alle 5 Stunden in der Anlage selbst bestimmt, um etwaige Änderungen der Temperatur durch tageszeitbedingte Schwankungen im klimatisierten Raum zu korrigieren. Die Sorptionsisotherme wurde mit stufenweiser Erhöhung des relativen Drucks  $p/p_0$  von 5% bestimmt.

### 4.2.2. $H_2O$ Sorptionsisotherme

Für die Bestimmung der Sorptionsisotherme mit Wasser wurde mit dem Sorptionsprüfsystem SPS11-10 $\mu$  der Firma proUmid GmbH & Co. KG bei einer Temperatur von  $17^\circ\text{C}$  durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein Trägergassystem mit einem Feuchtigkeitsbereich von 0 % - 98 % und einer Auflösung von 10  $\mu\text{g}$ . Die Größe der Feuchtigkeitsschritte betrug 5 % wodurch sie gleich groß, wie die relativen Druckschritte bei der Stickstoffsorption waren. Die gemessenen Proben entsprachen den für die Stickstoffsorption verwendeten, um auch direkte Vergleiche zwischen den Ergebnissen anstellen zu können, ohne strukturelle Inhomogenitäten zweier gleicher Proben in Betracht ziehen zu müssen.

Sowohl die Stickstoffsorptionsdaten, als auch die Wassersorptionsdaten, wurden mit Hilfe der BET-Methode, der Gurvich Regeln, als auch mit dem t-Plot ausgewertet (siehe Kapitel 2.2).

### 4.3. *Ex-situ SAXS*

Die Struktur in der Größenordnung von Nanometern bis Mikrometern wurde mit SAXS untersucht, um die Ordnung der Mesoporen zu überprüfen, den Abstand der Mesoporen zueinander zu bestimmen und die strukturellen Einflüsse der thermischen Behandlungen zu untersuchen. Die SAXS Messungen zur strukturellen Charakterisierung der Proben auf der Nanometerebene wurden mittels eines Nanostars der Firma Bruker ASX (Karlsruhe, Deutschland) durchgeführt. Dieser ist mit einer Mikrofokus-Kupfer-Röntgenquelle, die eine charakteristischen Wellenlänge  $\text{CuK}\alpha$  von 0.15418 nm besitzt, ausgestattet. Der Röntgenstrahl wird mit Hilfe einer Montel-Optik monochromatisiert und fokussiert [117], sowie von einer Anordnung von zwei nicht streuenden Lochblenden (Scatex) in Form und Größe an der Probenposition bestimmt. Im Falle dieser Arbeit war es auch wichtig eine gute Ortsauflösung zu erhalten, um etwaige Inhomogenitäten der Proben detektieren zu können, weshalb der Durchmesser der Lochblenden 300  $\mu\text{m}$  betrug und nicht, wie für den Fall eines maximalen Flusses (maximale Zahl an Photonen), 500  $\mu\text{m}$ . Die Streubilder werden von einem VANTEC 2000 Detektor mit Mikrogap<sup>TM</sup> Technologie und einer Pixelgröße von 68  $\mu\text{m}$ , bei einer Probe-Detektor Distanz von 710 mm, aufgenommen. Die Proben für diese Messung waren scheibenförmig, mit einer Dicke von ca. 1 mm, und wurden 5 Stunden vor der Messung zum Entgasen in der Probenkammer, bei einem Druck von  $10^{-1}$  mbar und einer Temperatur von ca. 35°C gelagert. Das Messprotokoll umfasste eine 1800 Sekunden Messung an der gewünschten Probenposition, gefolgt von einer 180 Sekunden dauernden Messung von glasförmigen, amorphen Kohlenstoff (Glassy Carbon), der zusätzlich zur Probe in den Strahl gegeben wurde, sowie einer reinen Messung des Glassy Carbons Standards [118] ohne Probe. Daraus kann der Transmissionskoeffizient  $\tau$  (siehe Kapitel 2.3.2) der Probe errechnet werden. In diesem Fall setzt sich  $\tau$  aus Streuintensitäten (Anzahl der gestreuten Photonen) der Probe mit Glassy Carbon ( $I_{P+GC}$ ) und aus der Messung ohne Probe ( $I_{GC}$ ) zusammen.

$$\tau = \frac{I_{P+GC}}{I_{GC}} \quad (67)$$

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) \propto \frac{I_P}{\tau \cdot V_P} \quad (68)$$

Der differentielle Streuquerschnitt pro Volumen ( $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)$ ) ist direkt proportional zur gestreuten Intensität der Probe ( $I_P$ ), dem Probenvolumen im Strahl ( $V_P$ ) und  $\tau$ .

Für diese Berechnung von  $\tau$  wird angenommen, dass das Glassy Carbon deutlich stärker streut als die Probe. Die in dieser Arbeit verwendeten Proben streuen jedoch sehr stark, weshalb die Transmission noch auf eine andere Art bestimmt wurde:

$$\tau = \frac{I_{P_p}(q=0)}{I_0}. \quad (69)$$

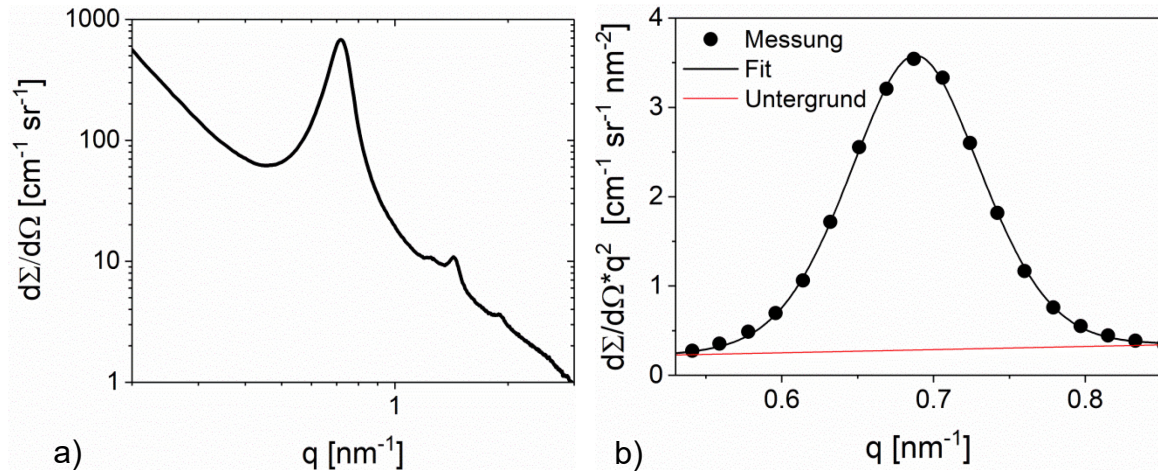
Dabei entspricht  $I_{P_p}(q=0)$  dem transmittierten ungestreuten Anteil der Intensität des Primärstrahls  $I_0$ . Die Messungen werden dafür ohne Beamstop, jedoch mit einem Absorber (Kupfer um den Detektor nicht zu beschädigen) durchgeführt. Es hat sich gezeigt, dass sich das Verhältnis von  $\tau$  der Einzelnen Proben zueinander, für die verschiedenen Ermittlungsmethoden, nicht ändert. Aus diesem Grund wurde  $\tau$  für diese Arbeit ausschließlich mit Hilfe von Messungen mit Glassy Carbon ermittelt, da diese Methodik automatisiert (in den Laboranlagen) und zeitsparend durchführbar ist.

Die Auswertung der zweidimensionalen Streudaten (wie in Kapitel 2.3.3 gezeigt), wurde mit Hilfe einer von Gerhard Popovski [119] selbst entwickelten Software durchgeführt. Dabei wird bei den 2D Streubildern zuerst der Mittelpunkt des Streuzentrums iterativ, mit der Genauigkeit von  $10^{-2}$  Pixel, bestimmt. Um die genaue Proben-Detektor Distanz zu bestimmen wird meist die Standardmessung von Silberbehenat (AgBh) [120, 121] verwendet. Danach wird der Bereich, über den azimuthal integriert werden soll bestimmt. Das Ergebnis wird dann in ein ASCII File geschrieben, um diese mit anderen Auswerteprogrammen, wie zum Beispiel Sigma-Plot oder Origin, auswerten zu können. Die erhaltenen Kurven wurden anschließend, wie oben gezeigt, transmissions- sowie Probendicken korrigiert und die Peakposition der Bragg-Reflexion 1. Ordnung bestimmt. Diese gibt Auskunft über die Gitterkonstante und somit über den Porenradius, wie auch über die Verformung der Poren bei in-situ Sorptionsmessungen. Darauf wird noch im folgenden Kapitel näher eingegangen. Um die Peakposition zu erhalten, wurde jede Streukurve mit einer Pseudo-Voigt Funktion, inklusive eines Untergrundes in Form eines Potenzgesetzes, gefittet, die von 6 Parametern abhängig ist.

$$f_{pseudo-voigt}(q) = \frac{C}{q^\alpha} + A \left( v \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{q - q_0}{w}\right)^2} + (1 - v) \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{q - q_0}{w}\right)^2} \right) \quad (70)$$

Der Faktor  $\alpha$  gibt die Potenz an, mit der die Streukurve im Bereich des Bragg Peaks erster Ordnung abfällt (siehe Abbildung 41a). Die Variable C entspricht dem konstanten Untergrund (hervorgerufen durch die diffuse Streuung) und wird so gewählt, dass die Streukurve bei großen  $q$  einen Abfall von  $10^{-4}$  aufweist und so das Porodgesetz erfüllt. Der Parameter A entspricht der maximalen Amplitude des Peaks und  $w$  der Breite des Peaks bei halber Amplitude. Der Faktor  $v$ , der Voigt Parameter; entspricht dem Verhältnis zwischen dem Gauss- und Lorenzanteil der Fitfunktion und wurde bei der Auswertung für die leere Probe bestimmt und für die restlichen Druckschritte bei der Sorption konstant gehalten.





**Abbildung 41:** Darstellung des Pseudo-Voigt Fits an Messdaten, inklusive des Untergrunds

In Abbildung 41 b) ist zu erkennen, dass der Pseudo-Voigt Fit sehr gut mit den Messdaten des 10 Peaks übereinstimmt. Der Bereich des Peaks, an den die Funktion gefittet wird, wurde nach demselben Prinzip gewählt, wie schon in der Doktorarbeit von Johannes Prass [97]. Die Grenzen, in denen der Peak gefittet wird, werden so festgelegt, dass die Fläche unter der Kurve bei kleiner Verschiebung der Grenzen sich kaum ändert. Dabei entspricht  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}$  der linken und rechten Grenze nach Abzug des gesamten Untergrunds  $\frac{c}{q^d}$  Null. In der Abbildung 41 b) ist  $\frac{c}{q^d}$  als rote Linie dargestellt, die aufgrund der Darstellung der Daten in Form eines Kratky-Plots beinahe linear ist, und somit zeigt, dass die Streukurve mehr oder weniger mit  $q^2$  im Bereich des 10 Peaks abfällt.

Diese Art der Auswertung ist aufgrund der geringen Intensität und Schärfe der Peaks nur für den 10 Peak möglich. Die Peakpositionen der erkennbaren Peaks höherer Ordnung wurden für die Ermittlung des mittleren Radius  $\bar{R}$  aus der Beziehung des Streuvektors und des Gitterparameters für ein hexagonales Gitter (Glg (57)) berechnet und mit den tatsächlichen Positionen verglichen, um die hexagonale Anordnung der Poren zu überprüfen. Der mittlere Radius wird mit Hilfe des Dichtestufenmodell von Susanne Jähnert [92] (siehe Kapitel 2.3.3) und unter Verwendung der Peakposition, der integralen Intensität der Peaks unterschiedlicher Ordnungen und eines Formfaktorfits ermittelt.

$$\bar{R}^2 = R_3^2 + (1 - \alpha^*)(R_2^2 - R_3^2) \quad (71)$$

Dabei entspricht, wie in Abbildung 12 gezeigt,  $R_2$  dem inneren Radius und  $R_3$  dem äußeren Radius der Corona, und der Faktor  $\alpha^*$  dem Reduktionsfaktor der Dichte für diese Corona ( $\alpha^* = \rho_{porewall}/\rho_{bulk}$ ;  $\rho$  entspricht den jeweiligen Elektronendichten). Wird nun der mittlere Radius  $\bar{R}$  mit dem Gitterparameter  $a$  für ein zweidimensionales hexagonales Gitter kombiniert, so ist es möglich aus reiner geometrischer Überlegung den Mesoporenanteil  $\phi_{meso}$  wie folgt zu erhalten:

$$\phi_{meso} = \frac{2\pi\bar{R}^2}{\sqrt{3} a^2} \quad (72)$$

Mittels des so errechneten Mesoporenanteils und dem Mesoporenvolumen  $V_{meso}$  ( $V_{meso} = V_{Gurvich} - V_{micro}$ ) aus der Stickstoffsorptionsmessung, folgt für die Dichte der Mesoporenwand  $\rho_{MPW}$ :

$$\rho_{MPW} = \frac{1}{V_{meso}} \frac{\phi_{meso}}{(1 - \phi_{meso})} \quad (73)$$

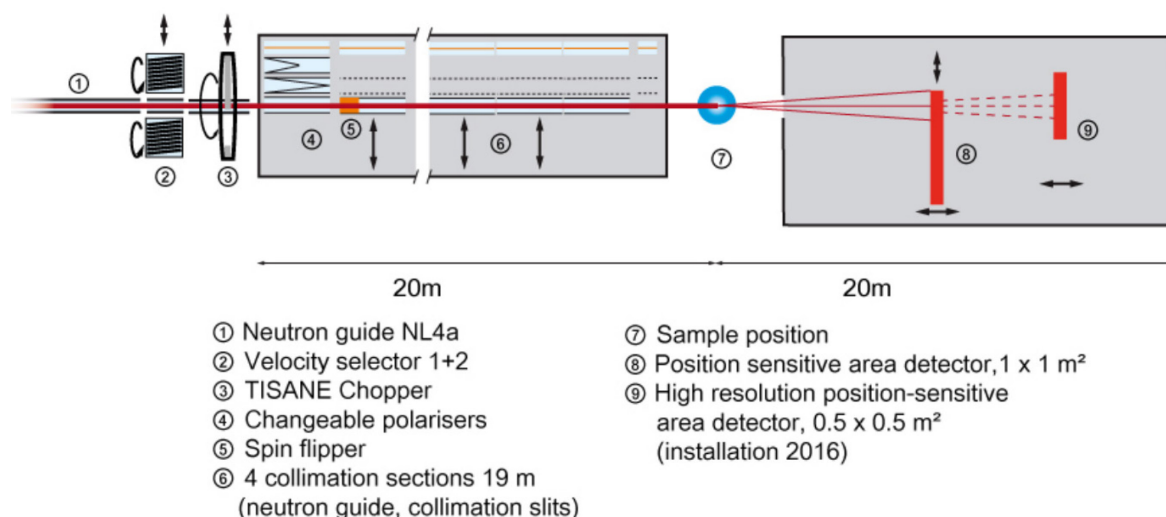
Ein weiterer Parameter, der aus den Braggreflexen der Streukurven gewonnen werden kann, ist die Scherrbreite  $D = 2\pi K/\Delta q$  [122, 123], die sich aus einer Konstanten  $K$ , die von der Form des Streuobjekts abhängt (wird hier mit 0.9 angenommen) und der korrigierten Breite auf halber Höhe  $\Delta q$  des Peaks zusammensetzt. Die Scherrbreite ist ein Parameter, der die Dicke der Porenbündel widerspiegelt. Dazu wurde die gemessene Breite auf halber Höhe  $\Delta q_{peak}$  bezüglich der Auflösung  $\Delta q_{Auflösung}$  des Messgerätes korrigiert, wozu die Messung einer Collagenfibrille (Rattenschwanzsehne) verwendet wurde. Die korrigierte Breite auf halber Höhe ergibt sich dann durch  $\Delta q = \Delta q_{peak} - \Delta q_{Auflösung}$ , wie in Paris et al. 2007 beschrieben wird [124].

## 4.4. In-situ Streuexperimente und Dilatometrie

Alle Untersuchungen dieser Arbeit bezüglich der sorptionsinduzierten Verformung sind entweder mit Hilfe von Kleinwinkelstreuung und/oder Dilatometrie durchgeführt worden

### 4.4.1. Simultane in-situ Dilatometrie- und SANS Messungen

Der Messaufbau, der für die simultane in-situ Dilatometrie und in-situ SANS Messung verwendet wurde, wird in Kapitel 3.1 gezeigt und erklärt. Dieser wurde am SANS1 Instrument [125] an der Heinz Maier-Leibnitz Neutronen Quelle (FRM 2) in Garching bei München aufgebaut. Das Instrument ist in Abbildung 42 dargestellt, wobei die linke Seite der Anlage dafür zuständig ist, dass der Neutronenstrahl eine bestimmte Wellenlänge besitzt (monochromatischer Strahl), wofür der Geschwindigkeitsselektor (Nummer 2) zuständig ist. Danach werden die Neutronenstrahlen kollimiert, d. h. es wird mit Hilfe einer Schlitzblende (Nummer 6) nur jener Teil der Neutronenstrahlung durchgelassen, in dem sich die Neutronen parallel zueinander und zur Ausbreitungsrichtung bewegen. Danach treffen diese Neutronenstrahlen auf die Probe (Nummer 7). Die Kollimationslänge beeinflusst die Auflösung des Instrumentes, und muss umso länger gewählt werden, je größer die Distanz zwischen Probe und Detektor ist. Nach der Probe tritt der gestreute Strahl in eine evakuierte Röhre ein, in der sich zwei Detektoren befinden, die einen Proben-Detektor Abstand von 1.1 m bis 20 m ermöglichen, und so einen  $q$ -Bereich zwischen  $0.005 \text{ nm}^{-1}$  und  $10 \text{ nm}^{-1}$  abdecken.



**Abbildung 42:** Schematische Darstellung des SANS 1 Instrumentes; Nachdruck mit Genehmigung durch © Journal of large-scale research facilities [125].

Bei der ersten Messzeit an diesem Instrument wurde versucht den kompletten  $q$ -Bereich zu nützen um den maximalen Bereich der Strukturgrößen (Mikroporen, Mesoporen, Porenbündel) untersuchen zu können. Deshalb waren auch 3 Detektorpositionen notwendig. Die schrittweise Sorption musste zu diesem

Zeitpunkt noch manuell durchgeführt werden. Da die in-situ Streumessungen und den in-situ Dilatometermessungen nicht von einem Messprogramm gesteuert wurden, musste darauf geachtet werden, dass die einzelnen Steuerprogramme synchron gestartet wurden, um einen zeitlichen Abgleich der Daten ermöglichen zu können. Für die zweite Messzeit wurde dann die Dosieranlage so umgerüstet, dass eine automatische, schrittweise Sorption möglich war. Die Steuerung wurde dann auch so gestaltet, dass ein Triggersignal das Skript der Streumessung startete, nachdem ein Gleichgewichtsdruck in der Probenzelle eingestellt war. Die Wartedauer für die Äquilibration konnte aus den Erfahrungswerten des ersten Experiments richtig gewählt werden.

Das Adsorptiv für beide Messzeiten, entsprach einer Mischung aus Wasser (H<sub>2</sub>O ISO3696:1987) und Deuterium (D<sub>2</sub>O AcroSeal, Acros Organics mit einer Reinheit von 99.95%) im Mischungsverhältnis von 91.95 wt% H<sub>2</sub>O und 8.05 wt% D<sub>2</sub>O. Dieses Verhältnis ergibt eine Streulängendichte von Null, weshalb auch keine kohärente Streuung der Wassermischung beobachtbar sein sollte. Einige Wochen vor den einzelnen Experimenten, wurden alle Proben in die gesättigte Wasserdampf-atmosphäre dieser Mischung gegeben, damit etwaige gebundene Wasserstoffmoleküle an den Porenwänden teilweise durch schweres Wasser ausgetauscht werden, um dasselbe Verhältnis von H<sub>2</sub>O zu D<sub>2</sub>O wie im Adsorptiv zu erhalten. In Tabelle 5 sind alle relevanten Parameter für beide Messzeiten noch einmal zusammengefasst.

**Tabelle 5:** Ablauf der SANS Experimente

|   |  |
|---|--|
| 1. Messzeit: SANS 1 Instrument an der Heinz Maier-Leibnitz Neutronen Quelle (FRM 2) |  |
| Vorbehandlung der Proben  | Ursprungsprobe in Scheiben geschnitten<br>Thermische Behandlung: Alterung, Kalzinierung, Sinterung<br>Probedicke: A = 0.943 mm; C = 0.796 mm; S = 0.861 mm<br>Konditionierung 2 Wochen alle Proben in H <sub>2</sub> O/D <sub>2</sub> O Mischung<br>Entgasung >1 h bei 100°C und 10 <sup>-3</sup> mbar in Ofen (Büchi B580)<br>Entgasung 30 min – 1 h bei 50°C und 10 <sup>-3</sup> mbar im Probenhalter<br>Abkühlung auf 17°C in Probenhalter bei 10 <sup>-3</sup> mbar |
| Konfiguration des Instruments   | Proben-Detektor Distanz (PDD):<br>1,1 m , 5,0 m und 20 m<br>Wellenlängen:<br>0.55 nm (für 1,1 m und 5 m PDD)<br>1,7 nm (für 20 m PDD)<br>Kollimation:<br>6 m (für 1,1 m PDD)   |

|                                |   |
|--------------------------------|---|
|                                | 8 m (für 5,0 m PDD)<br>17 m (für 20 m PDD)<br>q-Bereich: 0.01-5 nm <sup>-1</sup>  |
| Messung pro Druckschritt:      | Manuelles einstellen des Solldruckes<br>Äquilibrierung: Druck konstant (max. Schwankung von 1%) über 10 min<br>1200 sec. Messung für alle drei Konfigurationen<br>+ 120 sec. Transmission   |
| 2. Messzeit: SANS 1 Instrument |   |
| Vorbehandlung der Proben       | Ursprungsprobe in Scheiben geschnitten<br>Thermische Behandlung: Alterung, Kalzinierung, Sinterung<br>Probedicke: A = 0.303 mm; C = 0.272 mm; S = 0.185 mm<br>Konditionierung 2 Wochen aller Proben<br>Entgasung >1 h bei 100°C und 10 <sup>-3</sup> mbar in Ofen (Büchi B580)<br>Entgasung 30 min – 1 h bei 50°C und 10 <sup>-3</sup> mbar im Probenhalter<br>Abkühlung auf 17°C in Probenhalter bei 10 <sup>-3</sup> mbar |
| Konfiguration der Instrument   | Proben-Detektor Distanz (PDD):<br>5,0 m<br>Wellenlängen:<br>0.55 nm (für 1,1 m PDD)<br>Kollimation:<br>6 m (für 1,1 m PDD)<br>Detektorzentrum senkrecht zum Strahl verschoben, sodass der Beamstop noch am Detektor zu sehen war, um q-Bereich für diese Konfiguration zu maximieren.<br>q-Bereich: 0.15-2.2 nm <sup>-1</sup>   |
| Messung pro Druckschritt:      | Automatisches einstellen des Solldruckes (2% Abweichung wurden toleriert)<br>Äquilibrierung: 30 min nach Erreichen des Solldruckes<br>1500 sec. Messung 200 sec. Transmission   |

Die so durchgeführten Messungen haben bei der ersten Messzeit zu zwei verschiedenen Datensätzen geführt, die zum einen von der Dilatometrie und zum anderen von den Streumessungen stammen.

Bei den Dilatometerdaten handelt es sich um ein Spannungssignal ( $U [V]$ ), das mit Hilfe eines Umrechnungsfaktors ( $A \left[ \frac{mm}{V} \right] = 0,10679 \pm 1.3 \cdot 10^{-4}$ ) direkt in eine

Länge in Millimeter umgerechnet werden kann.  $L = A \left[ \frac{mm}{V} \right] \cdot U [V]$  Die Differenz der so erhaltenen Daten ( $L$ ) und der Länge zu Beginn, bei vollkommen leerer Probe ( $L_0$ ), wird dann nur noch auf die Länge der leeren Probe  $L_0$  normiert und führt somit zur makroskopischen Dehnung der Probe:

$$\varepsilon_{DIL}(p/p_0) = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (74)$$

Die Auswertung der SANS Messungen gestalten sich vergleichsweise schwierig und wurden mit der Software BERSANS [126] durchgeführt. Dabei werden zu allererst der Beamstop in den zweidimensionalen Streubilder maskiert, um anschließend die Daten auf den, ausschließlich von der adsorptionsinduzierten Verformung bedingten Anteil zu reduzieren.

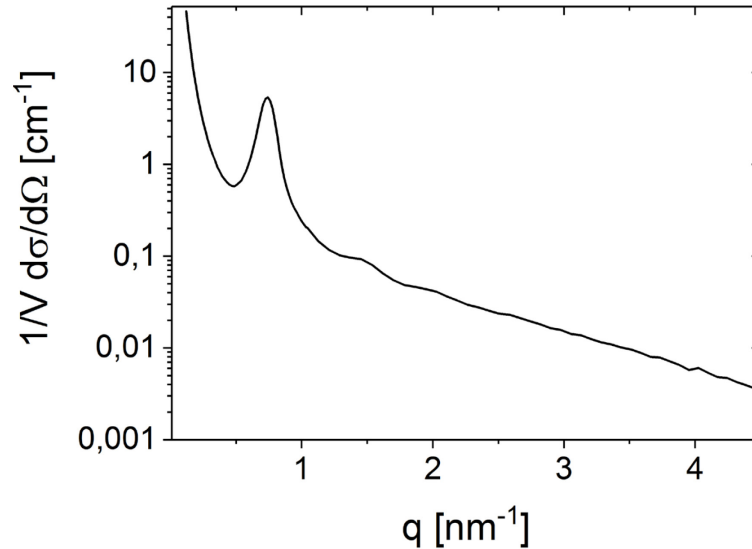
$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = \frac{\left( \frac{S_{ij} - Cd_{ij}}{\tau(S)} \right) \cdot A(S) - \left( \frac{SB_{ij} - Cd_{ij}}{\tau(SB)} \right) \cdot (1 - p(S))}{W_{ij}/\tau(W)} * \frac{ScalingFactor(W)}{ScalingFactor(S)} \quad (75)$$

Die Gleichung (75) beschreibt die genaue Reduzierung der Daten, um den differentiellen Streuquerschnitt  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)$  pro Volumen zu erhalten. In der Gleichung beschreiben die Indizes  $i$  und  $j$  die Position der Pixel am Detektor, die Variabel  $S_{ij}$  für die Streuintensität der Probe,  $Cd_{ij}$  für die Streuintensität der Kadmiumblende,  $SB_{ij}$  für die Untergrundstreuung und  $W_{ij}$  für die Streuintensität des Wasserstandards. Die Variable  $\tau(\cdot)$  entspricht wie schon zuvor der Transmission,  $A(S)$  dem Attenuierungsfaktor,  $p(S)$  dem Wahrscheinlichkeitsfaktor für Mehrfachstreuung (ausgelöst durch große Wellenlängen bzw. dicke Proben) und  $ScalingFactor(\cdot)$  dem jeweiligen von der Probengeometrie abhängigen Skalierungsfaktor.

Bei der Reduzierung werden also von der Intensität gestreuter Neutronen pro Pixel, die Intensität einer Cadmiummessung abgezogen und diese bezüglich der Transmission, sowie der Attenuierung korrigiert. Davon wird der auf selber Basis korrigierte Untergrund abgezogen und das Resultat mit der transmissionskorrigierten Standardmessung von Wasser normiert. Schlussendlich fließt auch noch die Probendicke über die Skalierungsfaktoren in die Korrektur mit ein. Die dadurch erhaltenen zweidimensionalen Daten werden anschließend azimuthal integriert und ergeben Streukurven des differentiellen Streuquerschnittes pro Volumen. Da Cadmium alle Neutronen des Primärstrahls absorbieren soll, ist die Streuintensität  $Cd_{ij}$  ein Maß für Fehler, wie etwa elektronischem Rauschen, Neutronen die von fremden Experimenten den Weg auf den Detektor finden, oder Neutronen, die von der Strahlenschutzummantelung des Instruments auf den Detektor gestreut werden.

In Abbildung 43 ist eine Streukurve dargestellt, die nicht nur die oben erwähnten Korrekturen durchlaufen ist, sondern der auch noch der vom Wasser stammende inkohärente Untergrund abgezogen wurde. Dies geschieht indem der konstante,

mittlere differentielle Streuquerschnitt im Bereich großer  $q$ -Werten ermittelt wird und anschließend von  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)$  subtrahiert wird.



**Abbildung 43:** Beispiel einer SANS Streukurve gemessen an einem mesoporösen Material mit hexagonaler Anordnung der Mesoporen

Um nun die Dehnung bei sich ändernder Feuchtigkeit bestimmen zu können, ist es vor allem wichtig die Position des Bragg-Peaks erster Ordnung genau zu kennen. Die Verformung wird wie in Gleichung (65) bestimmt. Dabei entspricht  $\bar{q}_0$  der Peakposition des Bragg Peaks erster Ordnung bei vollkommen entgaster Probe und  $\bar{q}$  der Peakposition bei unterschiedlichen Dampfdrücken, die wie im vorangegangenen Kapitel mit Hilfe der Pseudo-Voigt Funktion (Gleichung (70)) ermittelt wurden. Der Grund, weshalb für den Fit der Bragg Peak erster Ordnung verwendet wird liegt darin, dass, wie aus Abbildung 43 ersichtlich, die Peaks höherer Ordnung nur vage erkennbar sind und sich durch ihre geringe Intensität und Schärfe nicht für einen Fit eignen.

#### 4.4.2. *In-situ SAXS*

Die in-situ Sorptionsmessungen kombiniert mit SAXS wurden sowohl mit der, in Kapitel 3.2 beschriebenen, Anlage ISSU durchgeführt, als auch mit dem Gasdosierungssystem der in-situ SANS Experimente (siehe Tabelle 6). Dabei wurden dieselben Konfigurationen für die SAXS Messungen gewählt, die auch schon für die Charakterisierung der Proben verwendet worden sind. Bei den Messungen mit ISSU handelte es sich bei der Röntgenkleinwinkelstreuanlage natürlich nicht um den Bruker Nanostar, sondern um den Bruker N8 Horizon, der schon in Kapitel 3.2. beschrieben wurde. Der Proben-Detektor Abstand beträgt in diesem Gerät 683 mm und unterscheidet sich somit kaum von den 710 mm im Bruker Nanostar. Vor den einzelnen Messungen für die in-situ Sorption wurden die Proben im Probenhalter mindestens 5 Stunden bei einem Druck von  $10^{-4}$  mbar entgast. Danach wurden immer die Adsorption und die Desorption gemessen, wobei die Punktdichte, der gemessenen Drücke, von der

gewünschten Genauigkeit abhängig war. Die Einstellung der Drücke erfolgte bei allen in-situ SAXS Messungen am Bruker Nanostar manuell. Dabei wurde für die Adsorption und für die Desorption der gewünschte Druck im Manifold eingestellt, nach einer kurzen Äquilibrierungsdauer das Ventil zur Probe geöffnet und wiederum äquilibriert. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis der gewünschte Druck erreicht wurde. Diese Methode verhindert, dass ein Druck eingestellt wird, der über bzw. unter dem gewünschten Solldruck liegt. Die Temperatur bei der Messung betrug 17°C. Die Äquilibrierungsdauer nach Erreichen des gewünschten Solldrucks hat pro Druckschritt 2 Stunden betragen, gefolgt von einer Messdauer von 600 Sekunden für die Probe, sowie 60 Sekunden für die Probe gemeinsam mit Glassy Carbon zur Bestimmung der Transmission. Die Messdaten wurden, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, korrigiert.

Die Messungen mit ISSU wurden voll automatisch (siehe Kapitel 3.3.1 schrittweise Messung) und mit einer größeren Dichte an Druckschritten durchgeführt. Aufgrund der Erfahrungen, die durch die zuvor durchgeführten Messungen am Bruker Nanostar gewonnen wurden, konnte die Äquilibrierungsdauer auf 40 Minuten reduziert werden. Die restlichen Parameter der Messung und Auswertemethoden entsprachen jener der in-situ Messungen am Bruker Nanostar mit dem Dosierungssystem der ersten Messzeit. Zur Verdeutlichung, an welchen Proben mit welcher Anlage in-situ Messungen durchgeführt wurden, ist dies in Tabelle 6 noch einmal zusammengefasst.

**Tabelle 6:** In-situ Versuche an verschiedenen Instrumenten

| Probe / Instrument | A          | AA       | C        | S         |
|--------------------|------------|----------|----------|-----------|
| Nanostar           |            | <b>x</b> | <b>x</b> | <b>x*</b> |
| N8 Horizon         | <b>x</b>   |          | <b>x</b> | <b>x</b>  |
| 1. MZ SANS1        | <b>x**</b> | <b>x</b> | <b>x</b> | <b>x</b>  |
| 2. MZ SANS2        | <b>x</b>   |          | <b>x</b> | <b>x</b>  |

\*zu wenige Datenpunkte; \*\*Datensatz unbrauchbar

Wie aus Tabelle 6 zu erkennen ist, konnten die Messdaten der ersten SANS Messzeit der Probe A nicht für die Interpretation herangezogen werden, da die Ergebnisse nicht nur unerwartet waren, sondern jedweder Logik und Sinnhaftigkeit widersprachen, weshalb diese auch nicht für eine Interpretation in Kapitel 5.2 herangezogen wurden.



## 5. Resultate und Diskussion

Der Inhalt dieses Kapitels, sowie Teile der gezeigten Daten und Abbildungen sind in kürzerer Form veröffentlicht in Morak et al. [108], Putz et al. [109] sowie Balzer et al. [20].

### 5.1. Ex-situ Strukturanalyse

#### 5.1.1. $N_2$ Sorption

Die Stickstoffsorptionsmessungen, die von Christian Balzer durchgeführt und ausgewertet wurden sind in Abbildung 44 dargestellt. Diese bestätigen die vermuteten Eigenschaften der verschiedenen Proben A, C und S, die auf die Herstellung und auf die folgenden thermischen Behandlungen zurückzuführen sind.

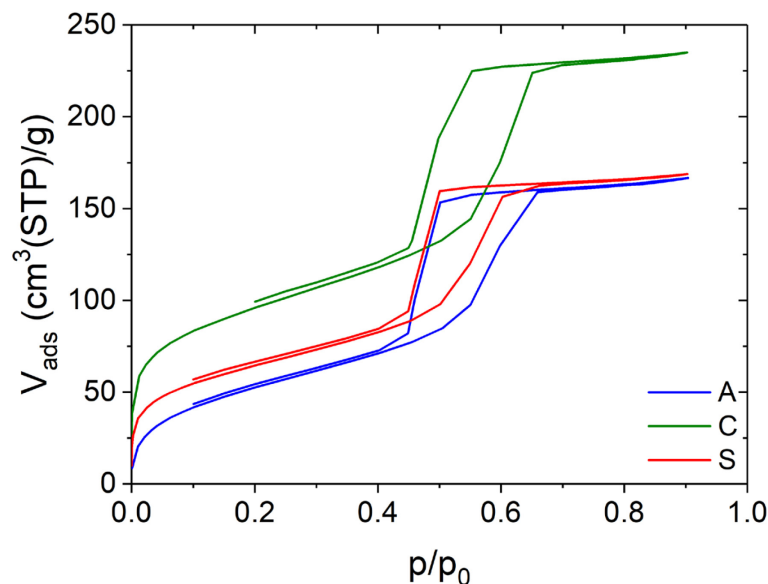


Abbildung 44: Stickstoff-Sorptionsisotherme für die Proben A, C und S

So kann schon aus den Sorptionsisothermen in Abbildung 44 gefolgert werden, dass Probe A aufgrund des geringen Anstieges des adsorbierten Volumens im Bereich kleiner relativer Drücke ( $<0.1 p/p_0$ ) keine bzw. kaum Mikroporen aufweist. Somit kann das adsorbierte Volumen in diesem Bereich hauptsächlich der Monolagenbildung des Adsorbats, an den freien, zugänglichen Oberflächen, zugeschrieben werden (siehe Kapitel 2.2). Die deutlich ausgeprägte Hysterese, mit steilem Anstieg in der Adsorption und steilem Abfall in der Desorption, lässt folgern, dass es sich um ein mesoporöses Material handelt (Klasse IV Isotherme). Wird Probe A mit den anderen Proben verglichen, kann angenommen werden, dass die Interpretationen der Sorptionsisotherme für Probe A auch für Probe S gelten. Der Unterschied zwischen diesen beiden Proben liegt im Anteil des adsorbierten Volumens im Bereich kleiner Drücke, der darauf zurückzuführen sein dürfte, dass sich in Probe S mehr Mikroporen

befinden könnten, als in Probe A, auch wenn der absolute Anteil immer noch gering ist. Wird nun die Probe C betrachtet, so fällt einem sofort das verhältnismäßig große, adsorbierte Volumen bei kleinen Drücken auf, das auf einen signifikanten Anteil an Mikroporen schließen lässt. Der restliche Verlauf der Kurve scheint ähnlich jenem der beiden anderen Proben zu sein.

Mit Hilfe der Gurvich Regel und Gleichung (12) lässt sich der Mesoporenradius  $r_{p\ meso}$  für alle 3 Proben berechnen. Da die Sorptionsisothermen für alle Proben sehr ähnlich sind, kann vermutet werden, dass sich auch die Mesoporenradien nur geringfügig unterscheiden werden. Die Werte in Tabelle 7 belegen diese Vermutung und werden auch durch die Berechnung des Mesoporenradius mit Hilfe der Kelvingleichung (Gleichung (18))  $r_s$  bestätigt. Dabei wird zum Wert des Mesoporenradius der Gleichung (18) noch die doppelte Schichtdicke  $t$  (Gleichung (9)) dazu addiert, um auch die Multilagen des Adsorbats nach der Kapillarevaporation zu berücksichtigen. Es zeigt sich, dass aufgrund der quasi einheitlichen Position der Kapillarevaporation,  $r_s$  für alle drei Proben den gleichen Wert ergibt. Der Mesoporenradius  $r_{p\ meso}$  hingegen zeigt einen leicht größeren Wert für Probe C. Dieser rund 5 % größere Wert kann darauf zurückgeführt werden, dass der Radius  $r_{p\ meso}$ , der mit Hilfe der Gurvichregel bestimmt wird, genaugenommen nur für rein mesoporöse Materialien gilt. Deshalb ist es leicht möglich, dass es, aufgrund der fehlenden Berücksichtigung der Mikroporosität, zur Abweichungen der Werte kommt.

**Tabelle 7:** Charakteristische Parameter : Dichte  $\rho$ , Gurvich Volumen  $V_{Gurvich}$ , externe Oberfläche  $S_{ext}$ , Mesoporenvolumen  $V_{meso}$ , Mikroporenvolumen  $V_{micro}$ , Mesoporenradius nach Gurvich  $r_{p\ meso}$ , Mesoporenradius nach Kelvingleichung  $r_s$ , Matrixdichte bestimmt mittels Heliumpyknometrie  $\rho_{He}$

| Probe | $\rho$<br>[g/cm <sup>3</sup> ] | $V_{Gurvich}$<br>[cm <sup>3</sup> /g] | $S_{ext}$<br>[m <sup>2</sup> /g] | $V_{meso}$<br>[cm <sup>3</sup> /g] | $V_{micro}$<br>[cm <sup>3</sup> /g] | $r_{p\ meso}$ | $r_s$ | $\rho_{He}$ |
|-------|--------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------|-------|-------------|
| A     | 0.421                          | 0.258                                 | 211                              | 0.258                              | 0                                   | 2.45          | 2.50  | 1.74        |
| C     | 0.372                          | 0.364                                 | 243                              | 0.314                              | 0.05                                | 2.58          | 2.50  | 2.21        |
| S     | 0.465                          | 0.261                                 | 197                              | 0.241                              | 0.02                                | 2.45          | 2.50  | 2.21        |

Bei den angegebenen Parametern in Tabelle 7 handelt es sich um die Dichte der Probe  $\rho$ , der Dichte des Bulksilikas  $\rho_{He}$  (Dichte des nicht porösen Silikas bestimmt mittels Heliumpyknometrie), dem Gurvich Volumen  $V_{Gurvich}$  (Porenvolumen zusammengesetzt aus Mesoporenvolumen und Mikroporenvolumen), der gesamten Oberfläche  $S_{ext}$  der Poren, dem Mesoporenvolumen  $V_{meso}$ , dem Mikroporenvolumen  $V_{micro}$  und dem mittleren Mesoporenradius  $r_{meso\ N_2}$ . Bis auf die beiden Dichten  $\rho$  bzw.  $\rho_{He}$  werden alle Parameter aus den Stickstoffisothermen bestimmt.

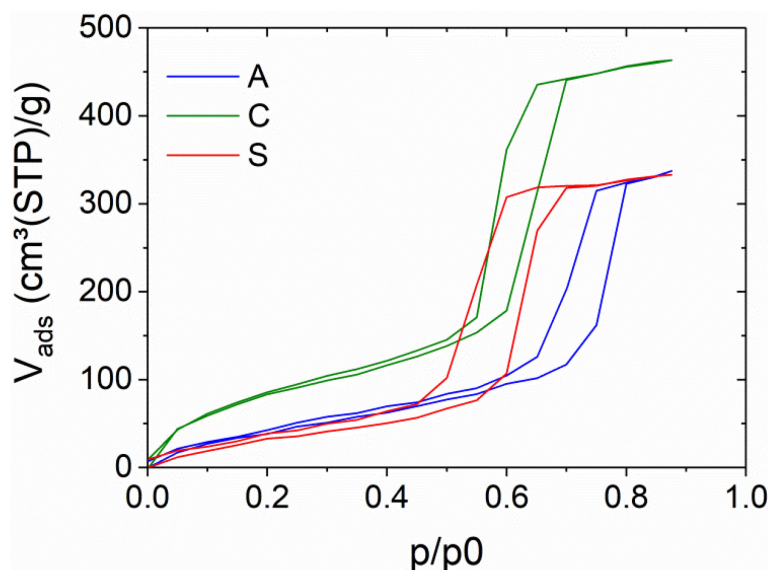
Aus Tabelle 7 lässt sich erkennen, dass durch die Kalzinierung scheinbar Mikroporen im Material gebildet werden. Da es sich bei der Kalzinierung lediglich um eine Wärmebehandlung handelt, die bei Silika Proben nicht zu einer Bildung

von Poren führen kann, darf davon ausgegangen werden, dass die Mikroporen schon in Probe A existieren. Da jedoch Probe A kein Mikroporenvolumen aufweist, kann gefolgert werden, dass in dieser Probe die Poren blockiert bzw. gefüllt sind. Der Kalzinierungsprozess führt dann zur Freilegung dieser Poren. Nachdem in der Herstellung Blockkopolymere involviert sind, ist zu vermuten, dass sich in Probe A noch organische Reste in den Mikroporen befinden dürften. Ist dies der Fall, so ist davon auszugehen, dass sich organische Reste auch an den Oberflächen der Mesoporen anlagern. Ein Indiz für die Richtigkeit dieser Vermutung kann die Dichte  $\rho$  der Probe sein, die für Probe C um 10% geringer ausfällt als für Probe A, was bedeutet, dass es durch die Kalzinierung zu einer Zunahme der Porosität gekommen sein muss. Auch die Bulkdichte  $\rho_{\text{He}}$  zeigt, dass es sich bei Probe A nicht um reines Silika handeln kann, da dieses eine Dichte von  $2.21 \text{ g/cm}^3$  besitzt (wie Probe C und S) und somit noch ein weiterer Stoff im Matrixmaterial vorhanden sein muss. Bei der Sinterung mit  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  verschwindet ein Teil der Mikroporen wieder und die Dichte  $\rho$  steigt. Sie übersteigt sogar den Wert der Probe A, der sich aus der Dichte  $\rho$  des porösen Silika mit organischen Resten zusammensetzen sollte.

Die Form der Stickstoffisotherme ist Vergleichbar mit jener der Klasse IV H2 (siehe Kapitel 2.2), woraus gefolgert werden könnte, dass ein gewisser Bottleneck Effekt (siehe Kapitel 2.2.2) auftritt und somit die größeren Mesoporen stark mit kleinere Mesoporen vernetzt sind. Grosman et al. [127, 128] hat jedoch gezeigt, dass der Unterschied zwischen H1 und H2 Hysteresen nicht im Grad der Vernetzung der einzelnen Poren (mit unterschiedlichen Größen) zu finden ist, sondern durch die Porengrößenverteilung erklärbar ist. So weisen Materialien mit einer kleinen Porengrößenverteilung eine Hysterese der Klasse H1 und Materialien mit einer großen Porengrößenverteilung eine Hysterese der Klasse H2 auf. Je größer die Porengrößenverteilung ist, desto breiter fällt auch die Hysterese aus. Demzufolge dürften die verwendeten Proben eine große Porengrößenverteilung aufweisen.

### **5.1.2. *H<sub>2</sub>O Sorption***

Damit schon vorab der in-situ SANS Experimente an der Großforschungseinrichtung FRM II das Sorptionsverhalten der Proben A, C und S eingeschätzt werden konnte, wurden neben den Stickstoffsorptionsmessungen auch noch Sorptionsisothermen mit Wasser gemessen. Wird nun die Stickstoffisotherme in Abbildung 44 mit der Wasserisotherme in Abbildung 45 verglichen, so kann erkannt werden, dass sich die Proben, mit Ausnahme der Probe A, ähnlich auf Wasser, als Adsorptiv, reagieren. Es ist wiederum zu erkennen, dass nur Probe C Wasser bei kleinen Drücken adsorbiert und somit Wasser in den Mikroporen aufnimmt.



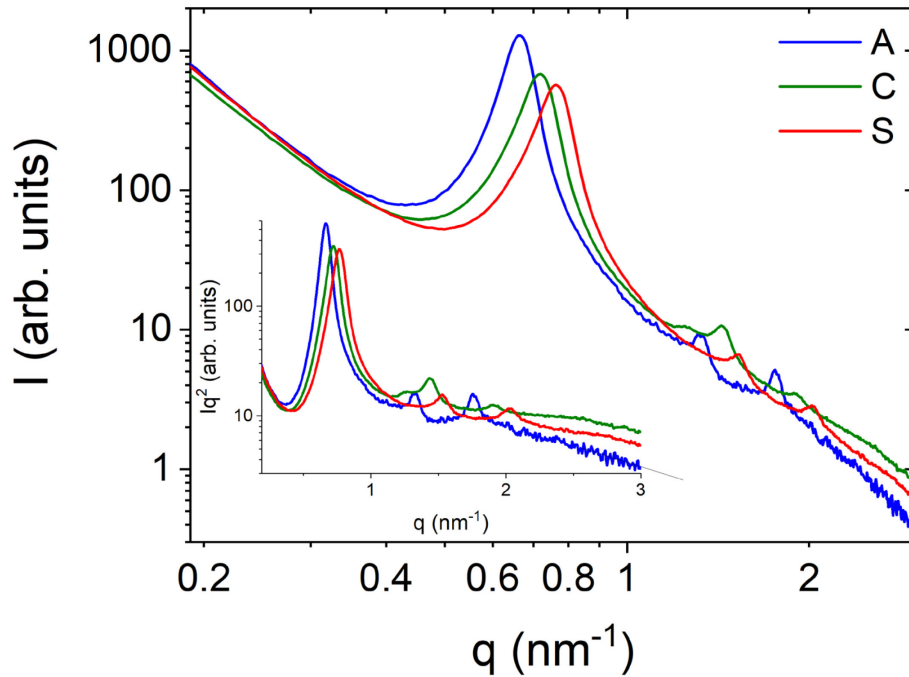
**Abbildung 45:** Wasserisothermen der Proben Aged, Calcined und Sintered

Die Verschiebung der Hysterese der Probe A würde suggerieren, dass es sich um eine Probe mit größeren Mesoporen handelt, als jene die mit Stickstoff gemessen wurde (Kelvingleichung (18)). Da es sich jedoch um ein und dieselbe Probe handelt, weist die Verschiebung auf ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten der Probe zwischen Stickstoff und Wasser hin. Die Wasserisotherme zeigt, dass Wasser erst bei höheren Drücken in der Probe eingelagert wird, was auf ein Benetzungsverhalten des Adsorptivs in den Poren hinweist, das von einer vollkommenen Benetzung (Benetzungswinkel zwischen Adsorbat und Adsorbent ist Null) abweicht. Deshalb benötigt es höhere Drücke, bis es zu einer physikalischen Benetzung der Porenoberfläche kommt. Wie schon in Kapitel 5.1.1 beschrieben, dürften sich in Probe A noch organische Reste befinden, die, wie es scheint, nur eine geringe Menge Wasser bei kleinen Drücken einlagern bzw. binden können. Dies dürfte der Grund sein, weshalb die Hysterese zu höheren relativen Drücken verschoben ist. In den folgenden Kapiteln wird noch näher auf die Auswirkung der organischen Reste wie auch der Mikroporen auf das Adsorptionsverhalten und folgend auf die Verformung der Proben eingegangen.

### 5.1.3. SAXS

#### Proben A, C und S

Die Charakterisierung der Proben A, C und S mittels SAXS wurde zur Kontrolle der erwarteten mesoporösen Struktur gemacht und ermöglicht Parameter zu erhalten, die mit jenen aus der Sorption verglichen werden können. Die aus den Streubildern gewonnenen Streukurven sind in Abbildung 46 dargestellt



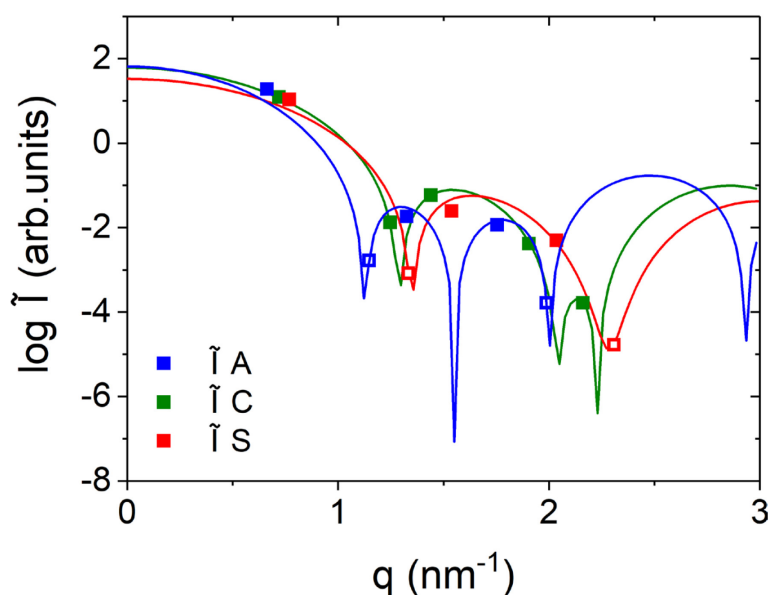
**Abbildung 46:** Streukurven der leeren Proben zur Charakterisierung der Porenstruktur

Anhand der sehr scharfen Peaks kann geschlossen werden, dass der Ordnungsgrad der Mesoporen sehr hoch ist. Die Positionen der Peaks aller sichtbaren Ordnungen 10, 20 und 21 (siehe Gleichung 57) bestätigen die hexagonale Anordnung der Mesoporen in den Streben. Die Kurven in Abbildung 46 sind alle bereits auf ihre Dicke normiert und mit dem Transmissionskoeffizienten  $\tau$  korrigiert. Es wurde auch der konstante Untergrund abgezogen, so dass der Verlauf der Streukurven im Bereich großer  $q$  dem Porodgesetz folgen (siehe Kapitel 2.3.3 und 4.3). Es ist vor allem im Kratky Plot (siehe Teilbild) gut zu erkennen, dass die Intensitätswerte von Probe C im Bereich großer  $q$  über jenen der anderen Proben liegt. Dieses Verhalten belegt, dass es deutlich mehr Mikroporen in dieser Probe gibt, als bei den beiden anderen Proben. Die Mikroporen führen zu diffuser Streuung, die dominant erst bei großen  $q$  auftritt, da die Intensität der diffusen Streuung im Verhältnis zur Intensität des 10 Bragg Peaks gering ist.

Eine weitere Information, die aus den Streukurven gewonnen werden kann, ist die Intensität der Peaks unterschiedlicher Ordnungen von den verschiedenen Proben. Werden diese integralen Peakintensitäten mit dem Formfaktor Stufenmodell von Zickler und Jähnert [92] (siehe Kapitel 2.3.3) gefittet, so lassen sich die verschiedenen Porenradien errechnen, die wiederum zum mittleren Radius führen (siehe Kapitel 4.3). In Gleichung (71) ist der mittlere Radius zum Quadrat bereits für das Zweiphasensystem für trockene Proben angeschrieben. In das Formfaktormodell (Gleichung 58) werden drei verschiedene Dichten  $\rho_0$ ,  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  eingesetzt, die der Bulkdicke des Silikas  $\rho_0$ , der Dichte der porösen Porenwand  $\rho_1$  und der Dichte der leeren Probe  $\rho_2 = 0$  entsprechen.  $R_2$  und  $R_3$  in Gleichung (71) stehen einerseits für den Radius vom Zentrum der Probe bis zur

dichten Silikamatrix im inneren der Porenwand und andererseits für den Radius bis zur Oberfläche der porösen Porenwand. Der Bereich zwischen diesen beiden Radien wurde als Corona bezeichnet, ein Ausdruck, der auch in dieser Arbeit noch verwendet werden wird.

In Abbildung 47 ist der Fit an die Integralintensitätsdaten für die einzelnen Proben gezeigt. Dabei ist zu erwähnen, dass die Werte in den Minima des Formfaktorfits (leere Symbole) Abschätzungen des maximalen Wertes der Peakintensität entsprechen und nur zur Stabilisierung des Fits dienen.



**Abbildung 47:** Formfaktorfit der Streudaten für alle Proben zur Errechnung des mittleren Mesoporenradius

**Tabelle 8:** Parameter des mittleren Radius  $\bar{R}$

| Proben: | R3 (nm) | R2 (nm) | $\rho_0$ ( $10^{23} \text{e-}/\text{cm}^3$ ) | $\rho_1$ ( $10^{23} \text{e-}/\text{cm}^3$ ) | $\rho_2$ ( $10^{23} \text{e-}/\text{cm}^3$ ) | $\alpha^*$ | $\bar{R}_{SAXS}$ (nm) |
|---------|---------|---------|--|--|--|------------|-----------------------|
| A       | 4.49    | 2.44    | 6.52   | 3.86   | 0  | 0.59       | 3.43                  |
| C       | 3.84    | 2.24    |  | 3.85   |  | 0.59       | 3.00                  |
| S       | 3.63    | 2.16    |  | 3.82   |  | 0.59       | 2.86                  |

In Tabelle 8 sind die Werte für die verschiedenen Radien, Dichten, dem Reduktionsfaktor  $\alpha^*$  und dem mittleren Radius angegeben. Die errechneten Mesoporenradien  $\bar{R}_{SAXS}$ , sind systematisch größer als jene, die mit Hilfe der Stickstoffsorptionsisothermen errechnet wurden ( $r_s$  Tabelle 7). Hier ergibt sich, anders als bei der Auswertung der Stickstoffisothermen, dass der größte Mesoporenradius der Probe A zuzuschreiben ist, gefolgt von Probe C und Probe S.

Der Grund für diesen Unterschied liegt darin, dass der, mit Hilfe des Formfaktorfits errechnete, Mesoporenradius mögliche organische Reste auf eine andere Art und Weise berücksichtigt als die Kelvingleichung. Bei Verwendung der Kelvingleichung wird der Radius durch den Druck bestimmt, bei dem die Kapillarevaporation auftritt. Dieser ist umso kleiner, je kleiner die gebildeten

Mesoporen der Siliamatrix sind und umso stärker diese von organischen Resten an den Mesoporenwänden verengt werden. Bei der Bestimmung des mittleren Radius  $\bar{R}_{SAXS}$  hingegen wird ein innerer Radius und ein äußerer Radius (wie oben beschrieben) definiert, zwischen denen sich  $\bar{R}_{SAXS}$  befindet. Somit ist der innerste Radius  $R_2$  am ehesten mit dem  $r_s$  (siehe Tabelle 7) vergleichbar. Es ist beim Vergleich erkennbar, dass die Werte größenordnungsmäßig viel besser zueinander passen. Aus den SAXS Daten geht hervor, dass sich die Porengrößen der einzelnen Proben von einander unterscheiden. Dies ist bei der reinen Betrachtung der Silikamatrix zu erwarten, da diese bei der Kalzinierung sowie Sinterung auch schrumpfen sollte und somit auch die Poren.

**Tabelle 9:** Charakteristische Parameter SAXS

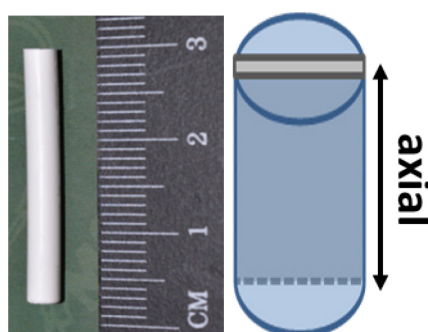
|   | $a_{SAXS}$<br>(nm) | $\bar{R}_{SAXS}$<br>(nm) | $\Phi_{SAXS}$ | $V_{meso}$<br>(cm <sup>3</sup> /g) | $\rho_{MPW}$ (SAXS)<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | $\rho_{He}$<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|---|--------------------|--------------------------|---------------|------------------------------------|---|-------------------------------------|
| A | 10.95              | 3.43                     | 0.356         | 0.258                              | 2.14  | 1.74                                |
| C | 10.1               | 3.0                      | 0.32          | 0.314                              | 1.50  | 2.21                                |
| S | 9.4                | 2.86                     | 0.329         | 0.241                              | 2.03  | 2.21                                |

In Tabelle 9 sind alle wichtigen Parameter angegeben, die aus der Streukurve, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, gewonnen wurden. In der Tabelle sind auch die Bulkdichten der Proben aus der Heliumpyknometrie  $\rho_{He}$  angegeben, um diese leichter mit den, aus Gleichung (73) berechneten, Mesoporenwanddichten  $\rho_{MPW}$  zu vergleichen. Dabei lässt sich erkennen, dass in diesem Falle nur die Werte  $\rho_{MPW}$  und  $\rho_{He}$  für Probe S annähernd übereinstimmen. Die Werte der anderen beiden Proben weichen deutlich voneinander ab. Der Grund für den Unterschied zwischen  $\rho_{MPW}$  und  $\rho_{He}$  für Probe C liegt darin, dass die Bulkdichte  $\rho_{He}$  die Mikroporosität nicht berücksichtigt, weshalb es die Mesoporenwanddichte  $\rho_{MPW}$  deutlich kleiner ist. Mit Hilfe dieser Erklärung ist auch der geringe Unterschied zwischen  $\rho_{MPW}$  und  $\rho_{He}$  der Probe S zu erklären. Die Differenz der Werte von  $\rho_{MPW}$  und  $\rho_{He}$  der Probe A bestärkt wiederum die Annahme, dass sich noch organische Reste in den Mikroporen und an den Mesoporenwänden befinden. Die Corona sollte in diesem Fall deutlich dicker ausfallen, als bei den anderen Proben, da beim vier Dichten Modell zwischen der porösen Mesoporenwand und organischen Resten nicht unterschieden wird und somit beide Phasen zusammen die Corona bilden. Wird die Differenz zwischen  $R_3$  und  $R_2$  für alle Proben gebildet, bestätigen die Werte, dass die Corona der Probe A tatsächlich dicker ausfällt. Das Einsetzen der Werte  $R_3$  und  $R_2$  in Gleichung (71) (Kapitel 4.3) führt zu einem großen mittleren Radius  $\bar{R}_{SAXS}$  für Probe A, der zu einem großen Mesoporenanteil (Gleichung (72)), trotz geringem Mesoporenvolumen, führt. Die Kombination der beiden Werte führt dann zu einer großen Mesoporenwanddichte (Gleichung (73)), die auch den Wert der Bulkdichte  $\rho_{He}$  der Probe A übersteigt und sich der Bulkdichte des reinen Silikas annähert.

### Probe AA

Ein besonderes Augenmerk bei der Charakterisierung der Proben wurde auf die Probe AA mit anisotroper Orientierung der Streben, gelegt um den Erfolg der präferierten Orientierung zweier hierarchischer Levels nachweisen zu können. Durch den Scherprozess in der Herstellung (siehe Kapitel 4.1) soll es zu einer Orientierung der Streben kommen, die eine präferierte Ausrichtung der Mesoporen sowie des makroskopischen Netzwerkes inkludiert. Diese Anisotropie ist eine Voraussetzung um die Verformung von Proben gezielt in ihrer Richtung beeinflussen zu können. Somit dient eine genaue mesoskopische, wie auch makroskopische Untersuchung dieser Proben zur Beantwortung einer der primären Fragen, die dieser Arbeit zu Grunde liegen.

Zur Verifizierung der unidirektionalen Ausrichtung der Mesoporen, wie auch der Streben, wurde aus der Mitte eines zylindrischen Silika-Monolithen mit einer Diamantsäge eine Scheibe geschnitten (siehe Abbildung 48).

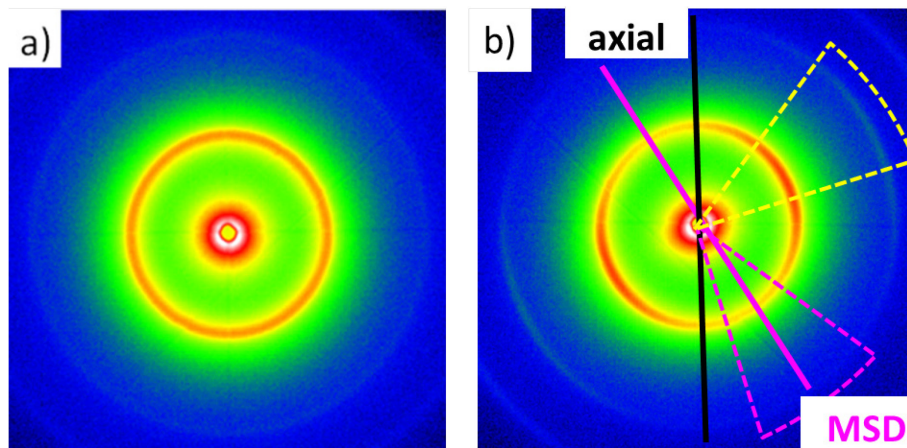


**Abbildung 48:** a) Silika-Monolith der anisotropen Probe AA, b) Entnahmestelle des Probenplättchens für die SAXS-Charakterisierung mit markierter axialer Richtung

Diese wurde mit Hilfe der Kleinwinkelstreuung, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, charakterisiert. In Abbildung 49 a) und b) werden die Streubilder der isotropen Probe A mit der anisotropen Probe AA verglichen. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Streubild der Probe AA die Rotationssymmetrie verloren hat, und dass deutlich zwei Richtungen mit unterschiedlicher Intensität erkennbar sind, die in Abbildung 49 b) als Kreissegment magenta und gelb strichliert markiert sind. Grund dafür ist, dass durch die anisotrope Orientierung der Streben auch die Strahlung nicht mehr isotrop in alle Richtungen gleich gestreut wird. Durch den Anteil an Streben mit präferierter Richtung wird auch die Strahlung anteilmäßig in eine bestimmte Richtung stärker gestreut, weshalb auch die Rotationssymmetrie verloren geht. Die axiale Richtung des Probenplättchens wurde für den Versuch exakt vertikal ausgerichtet, um die Richtung, in die die Streben orientiert werden im Verhältnis zur axialen Richtung des Monolithen bestimmen zu können. Der gelb markierte Bereich im Streubild der Abbildung 49 b) wird von der Streuung

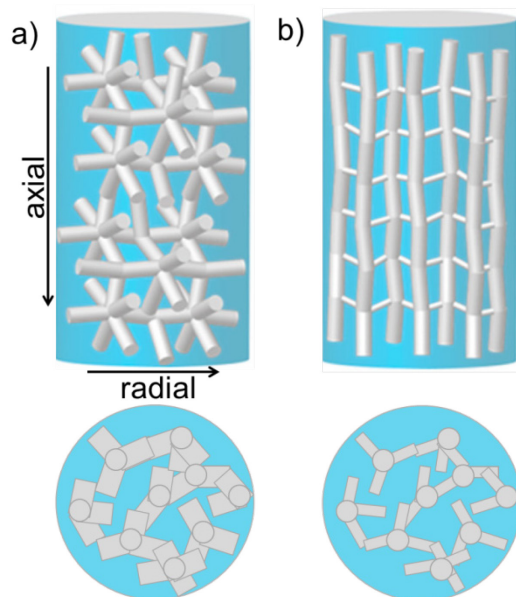


der Poren in den bevorzugt orientierten Streben hervorgerufen. Die tatsächliche bevorzugte Strebenrichtung (MSD...main strut direction) zeigt aufgrund der Wechselwirkung von Strahlung mit Materie jedoch in die um 90° verschobene Richtung, ein Resultat des reziproken Raums (siehe Kapitel 2.2). Außerdem ist in Abbildung 49 b) zu erkennen, dass die MSD Richtung nicht in die axiale Richtung des Silikamonolithen zeigt. Dieses Ergebnis entspricht nicht der erwarteten Struktur, die in Abbildung 50 b) abgebildet ist und eine bevorzugte Orientierung der Streben parallel zur axialen Richtung des Monolithen zeigt. Mögliche Gründe, weshalb es zu dieser Ausrichtung kommt, werden noch im Laufe dieses Kapitels besprochen.



**Abbildung 49:** a) Streubild der isotropen Probe A b) Streubild der anisotropen Probe AA; die schwarze Linie repräsentiert darin die axiale Richtung des zylindrischen Monoliths, aus der die Probe extrahiert wurde; die magenta Linie entspricht der präferenzierten Ausrichtung der Streben.

Das Streubild der anisotropen Probe AA wurde sowohl in die magenta markierte Richtung, als auch in die gelb markierte Richtung ausgewertet. Damit klar

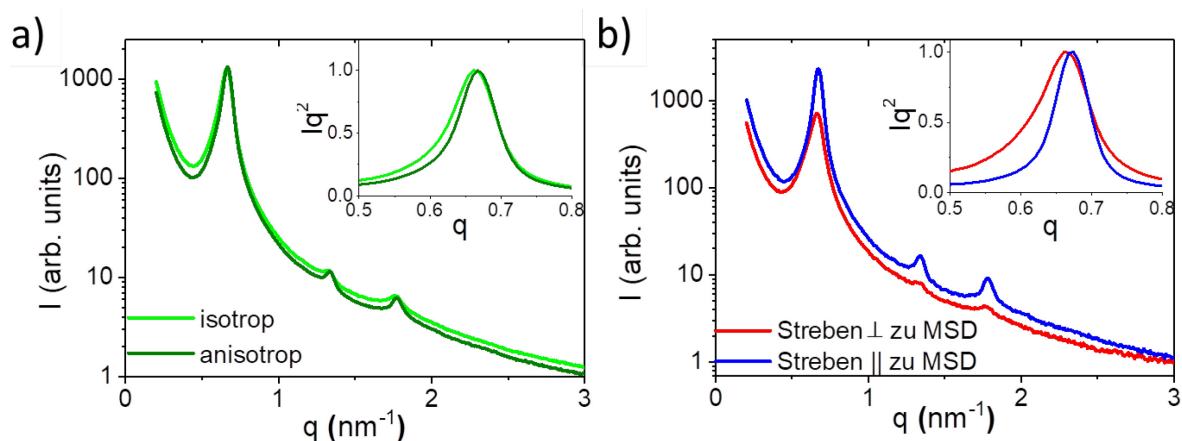


**Abbildung 50:** Schematisches Bild der Strebenstruktur der isotropen Probe A und der anisotropen Probe AA

verständlich ist, welche Orientierung die Poren haben, die zum einen oder zum anderen Segment des Streubildes (Abbildung 51 b)) hauptsächlich beigetragen, wurde die Nomenklatur parallel zur Hauptstrebenrichtung ( $\parallel$  to MSD) und senkrecht zur Hauptstrebenrichtung ( $\perp$  to MSD) eingeführt. Der Begriff Hauptstrebenrichtung bezieht sich auf die Richtung, in die die Streben mehrheitlich ausgerichtet sind. In Abbildung 50 ist schematisch die Probe A und die Probe AA dargestellt und zeigt, dass die Orientierung der Streben nur in axiale Richtung anisotrop, in radialer Richtung jedoch nach wie vor isotrop sein sollte.

Um ein Gefühl dafür zu erhalten, ob sich bei Probe AA die Mesoporen im Mittel strukturell ändern, wurde zu aller erst das Streubild der Abbildung 49 b) radial integriert, obwohl es keine Rotationssymmetrie mehr gibt. Das Resultat dieser Integration liefert strukturelle Informationen, die einem Mittelwert über alle Poren in alle Richtungen entsprechen. In Abbildung 51 a) wird die so erhaltene Streukurve der Probe AA (dunkelgrün) mit der Streukurve der isotropen Probe A verglichen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Peaks der Probe AA schärfer als jene der Probe A sind. Daraus lässt sich schließen, dass im Mittel die Streben der anisotropen Probe AA etwas breiter sind als jene der isotropen Proben A, da die Peakbreite indirekt proportional zur Strebenbreite ist (siehe Kapitel 4.3).

Wird nun das Streubild der Probe AA in die Richtung II zu MSD und  $\perp$  zu MSD ausgewertet, indem nur über die in Abbildung 49 b) markierten Bereiche integriert wird, führt das zu den Streukurven in Abbildung 51 b). Vor allem das Teilbild (Kratky Plot des 10 Peaks) zeigt, den starken Unterschied in der Peakbreite der beiden Richtungen, und die damit verbundenen Unterschiede in der Strebenbreite.

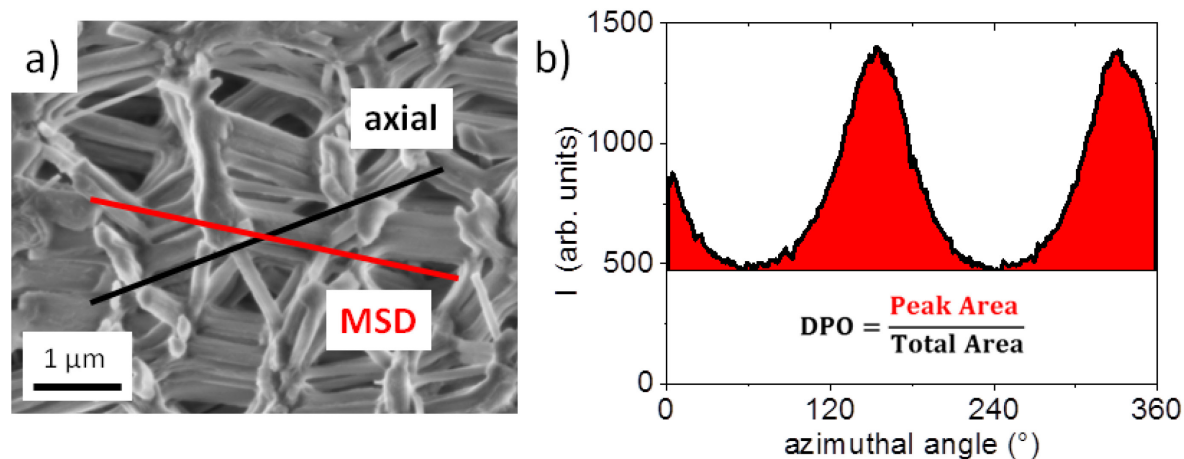


**Abbildung 51:** a) Streukurve der isotropen Probe A verglichen mit dem Streubild der anisotropen Probe AA; beide Streubilder wurden für diese Streukurven radial über  $360^\circ$  gemittelt; b) Streukurven der Probe AA, partiell integriert in die Richtung II zu MSD und  $\perp$  zu MSD

Die mit Hilfe der Scherrer Formel (siehe Kapitel 4.3) errechneten Strebenbreiten sind in Tabelle 10, Spalte 4 angegeben. Hier wird ersichtlich, dass die Streben der anisotropen gealterten Probe parallel zur Hauptstrebenrichtung wesentlich dicker sind als jene der Probe A, senkrecht zur Hauptstrebenrichtung jedoch dünner.

Werden nun die Streben der Probe A parallel und senkrecht zur Hauptstrebenrichtung verglichen, so lässt sich auch hier erkennen, dass diese sich um beinahe einen Faktor fünf unterscheiden. Auch im REM Bild (Abbildung 52a) ist augenscheinlich, dass die Streben II zu MSD Richtung miteinander dicke Strebenbündel bilden, während die Streben senkrecht dazu vielfach dünner ausfallen.

Wird im Streubild (Abbildung 49 b)) radial nur den Bragg Reflex 1. Ordnung integriert, so führt dies zur Kurve in Abbildung 52 b), die die Intensitätsverteilung in Abhängigkeit des azimutalen Winkels zeigt. Wird der Untergrund, der von den Minima der Kurve bestimmt wird, von der Kurve selbst abgezogen, so wird die Fläche der Peaks erhalten.



**Abbildung 52:** a) REM Bild der anisotropen gealterten Probe FP16-2 mit der eingezeichneten Hauptachsenrichtung MSD und der axialen Richtung. b) Azimuthale Integration über den Bereich des 10 Peaks der Probe FP16-2 mit der Berechnung des prozentuellen Anteils der Streben mit bevorzugter Orientierung (DPO) Nachdruck mit Erlaubnis von © 2017 American Chemical Society [109].

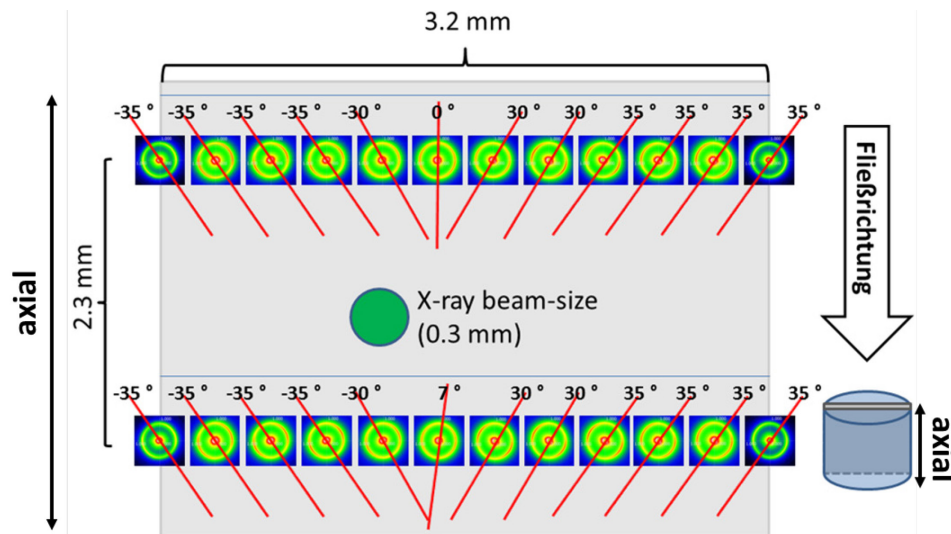
Bei der Division dieser Fläche durch die Gesamtfläche, wird der so genannten Grad der bevorzugten Orientierung (Degree of Preferred Orientation DPO) [129] erhalten. Dieser beträgt für die betrachtete Position der Probe durchschnittlich 40%. Das bedeutet, dass ca. 40% aller Streben in einer bevorzugten Richtung orientiert sind, die hier als  $\parallel$  zu MSD bzw. als Hauptstrebenrichtung bezeichnet wird.

**Tabelle 10:** Parameter der Proben FP16-1 und FP16-2

|                                    | Gitterparameter $a$ (nm) | Poren Radius $R$ (nm) | Strebenbreite $D$ (nm) | Anteil orientierter Streben DPO (%) | Mesoporen Volumen Anteil $\Phi_{meso}$ (%) |
|------------------------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------------------|--|
| Anisotrop Probe AA $\parallel$ MSD | 10.84                    | 3.42                  | 601                    | 0.4                                 | 0.361                                      |
| Anisotrop Probe AA $\perp$ MSD     | 10.96                    | 3.35                  | 137                    |                                     | 0.334                                      |
| Isotrope Probe A                   | 10.98                    | 3.43                  | 196                    | 0                                   | 0.356                                      |

Um die Ausrichtung der Streben positionsabhängig betrachten und auswerten zu können, wurde die Probe über den gesamten Querschnitt mit einer Schrittweite von 0.3 mm abgescannt. Dieser Vorgang wurde für eine weitere Position entlang

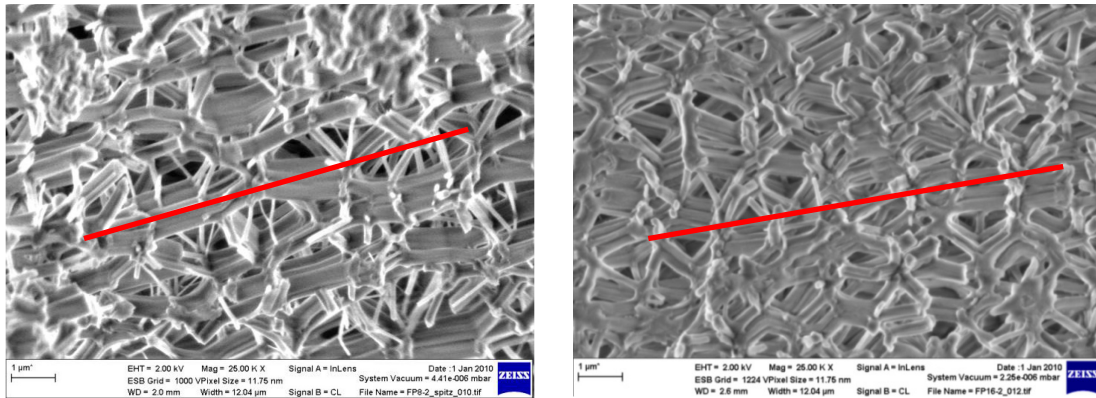
der axialen Richtung wiederholt, um die Homogenität der Probe in axiale Richtung zu überprüfen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 53 dargestellt und zeigen, dass die Hauptstrebenrichtung  $35^\circ$  zur axialen Richtung des zylindrischen Monolithen geneigt ist und zum Mittelpunkt zeigt.



**Abbildung 53:** Positionsabhängige Streubilder zeigen die bevorzugte Richtung der Streben mit einer Orientierung von ca.  $35^\circ$  zur Mitte

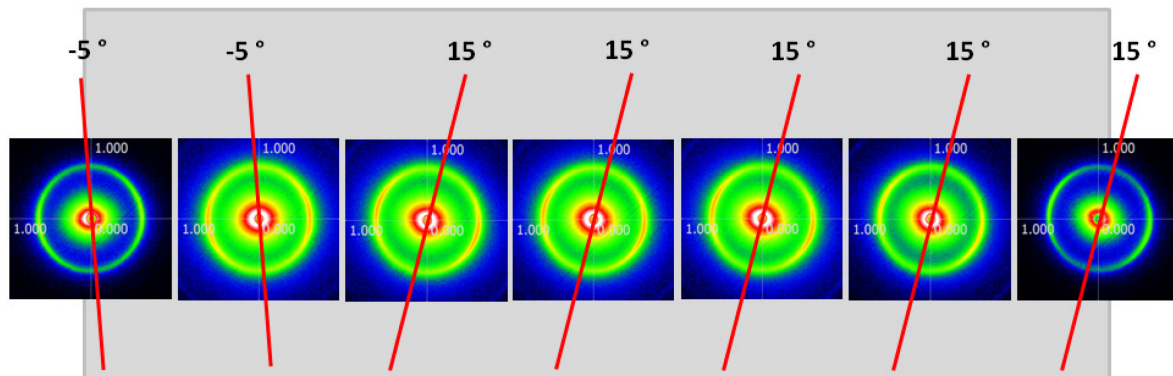
Dies lässt die Vermutung zu, dass die Orientierung von der Fließrichtung des Gels bei der Herstellung, sowie von dessen Strömungsprofil abhängt und die Streben durch Scherprozesse an der Spritzenwand orientiert werden könnten. Diese Abhängigkeit führt zu der Hypothese, dass die Orientierung bezüglich der axialen Richtung mit Hilfe der Fließgeschwindigkeit beeinflusst werden könnte. Der kritischste Parameter ist jedoch die Gelierungsdauer, bevor ein Teil des Gels aus der Spritze gedrückt wird, und somit das Vernetzungsstadium der Streben.

Abbildung 54 zeigt einen Vergleich der Probenserie FP16-2 (Probe AA) mit der Probe FP8-2 (anisotrope Probe der 8-ten Probenserie), die beide anisotrop orientierte Streben aufweisen. Es ist ersichtlich, dass bei der FP8-2 Serie die Streben  $\perp$  zu MSD dünner sind als jene der FP16-2 Serie. Der Grund dafür dürfte ein unterschiedliches Vernetzungsverhalten sein, das durch die Gelierdauer beeinflusst werden kann.



**Abbildung 54:** REM Aufnahmen: links FP8-2, rechts FP16-2 mit MSD rot eingezeichnet

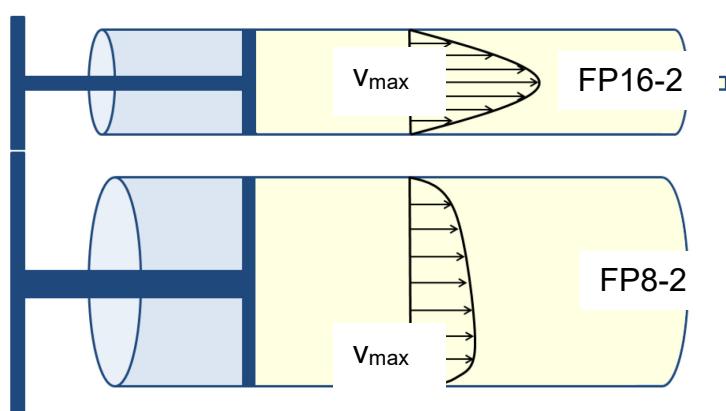
Abbildung 55 zeigt die Positionsabhängigkeit der Orientierung der FP8-2 Probe aus SAXS. Hier lässt sich erkennen, dass es keine rotationssymmetrische Orientierung der Streben bezüglich des Mittelpunktes der Probe gibt. Auch der Winkel der Hauptstrebenrichtung der Probe FP8-2 ist deutlich kleiner bezüglich der axialen Richtung des Monolithen. Das bedeutet, dass die Streben beinahe parallel zur axialen Richtung ausgerichtet sind.



**Abbildung 55:** Positionsabhängige Streubilder der Probenserie FP8 anisotrop

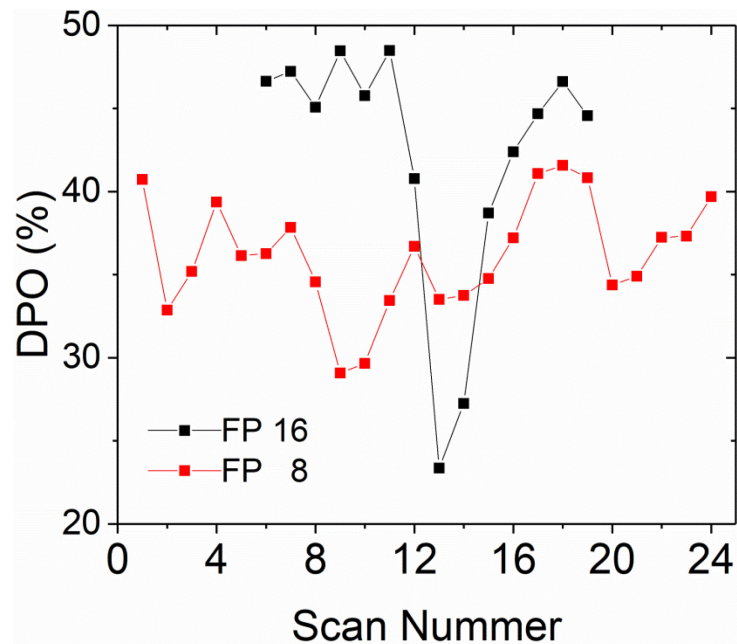
Eine Theorie, die diesen Unterschied erklären würde, könnte einen unterschiedlichen Gelierungszustand der beiden Proben beinhalten. Ist die Gelierung bereits so weit fortgeschritten, dass sich die Streben schon teilweise zu einzelnen tetraedrisch angeordneten Bündeln verbunden und Verbindungen zur Spritzenwand aufgebaut haben, könnte es durch die Extrusion zu Scherprozessen mit der Spritzenwand und zwischen den Porenbündel untereinander kommen. Dadurch wäre dann die Orientierung der Streben von der Extrusionsgeschwindigkeit abhängig. Ist der Gelierungszustand jedoch erst im Anfangszustand, indem sich erst einzelne Verbindungen zwischen den Streben gebildet haben, so könnten diese bei der Extrusion leicht in die Richtung der Strömungsgeschwindigkeit ausgerichtet werden, bevor es nach der Extrusion zu einer stärkeren Vernetzung der Porenbündel untereinander kommt. Diese Annahme würde zur Interpretation führen, dass die Gelierdauer und somit der Grad der Vernetzung der einzelnen Streben für Probe AA bei der Extrusion schon weiter fortgeschritten war als bei Probe FP8-2.

Ein definitiver Unterschied in der Herstellung der beiden Probenserien liegt im Durchmesser der verwendeten Spritzen. Probe AA wurde in einer Spritze mit 5 mm Durchmesser hergestellt und Probe FP8-2 in einer Spritze mit 10 mm Durchmesser. Das führt zu unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeitsprofilen für die einzelnen Proben bei der Extrusion, wie in Abbildung 56 angedeutet. Für Probe AA könnte sich die höchste Strömungsgeschwindigkeit in der Mitte des Querschnitts befinden, ein möglicher Grund für die rotationssymmetrische Orientierung der Proben zur Mitte. Bei Probe FP8-2 dürfte sich die Geschwindigkeit weit weniger über den Querschnitt verändern. Aufgrund des deutlich größeren Querschnitts und der horizontalen Lage der Spritze bei der Extrusion, könnte sich auch noch zusätzlich die Gravitation auf die Ausrichtung der Streben und auf das Geschwindigkeitsprofil auswirken, wie in Abbildung 56 angedeutet.



**Abbildung 56:** Schematisches Geschwindigkeitsprofile für die Proben FP16-2 (dünne Spritze) und FP8-2 (dicke Spritze).

Auch der DPO Parameter in Abbildung 57 spiegelt die zentrumsymmetrische Orientierung der Probe AA wieder und ändert sich bis zur Mitte nur leicht. In der Mitte jedoch fällt der Grad der bevorzugten Orientierung plötzlich stark, auf weniger als die Hälfte, im Vergleich mit dem Randbereich, ab. Dieses Verhalten ist in Abbildung 57 dargestellt und gibt einen Hinweis darauf, dass es in der Mitte, aufgrund der höchsten Strömungsgeschwindigkeiten anscheinend kaum noch zu Scherprozessen kommt und dass nach der Extrusion die Streben in der Mitte die Möglichkeit haben sich frei an andere Streben zu binden. Die Streben, die dennoch ausgerichtet werden, sind dann jedoch perfekt parallel zur axialen Richtung der Spritze orientiert.



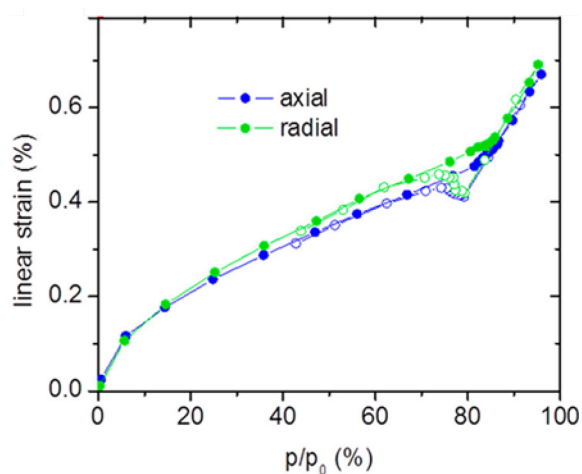
**Abbildung 57:** Grad der präferenzierten Orientierung für den Scan der Probe AA (Probenserie FP16-2) in schwarz und für die Probe der FP8-2 Serie in rot.

Diese Theorie der unterschiedlichen Gelierungszustände wird vom Ergebnis für die FP8 Probenserie unterstützt. Bei dieser Probe (Abbildung 57, rote Symbole) ist zu erkennen, dass es kein spezifisches Minimum des DPO Parameters gibt. Dieser Umstand könnte mit dem angenommenen Strömungsgeschwindigkeitsprofil erklärt werden, indem es kein eindeutiges Strömungsgeschwindigkeitsmaximum geben sollte. Allgemein jedoch ist der DPO niedriger als bei Probe AA der Serie FP16-2. Dieses Ergebnis stimmt auch mit der Annahme für das Geschwindigkeitsprofil überein. Falls bei der Probe FP8-2 die Gelierung tatsächlich erst begonnen haben sollte, so kann der geringere DPO, verglichen mit Probe FP16-2, auch dadurch erklärt werden, dass nach der Extrusion, durch die Bildung der Quervernetzung, die Streben durch den Zusammenschluss in den Knotenpunkten ihre bevorzugte Orientierung teilweise wieder verlieren. Die REM Aufnahme in Abbildung 54 würden jedoch eher einen höheren DPO vermuten lassen. Die REM Aufnahmen zeigen jedoch nur einen sehr kleinen Bereich der Probe, was zeigt, dass eine rein lokale Beurteilung von Elektronenmikroskopiebildern einer einzelnen Aufnahme leicht zu falschen Interpretationen führen kann.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch die angewendete Art und Weise der Herstellung es möglich ist hierarchisch poröse Silikamaterialien mit präferierter Ordnung auf mesoskopischer wie auch auf makroskopischer Ebene herzustellen. Zur Überprüfung dieser Orientierung in Richtung und Ausmaß eignet sich optimal die Röntgenkleinwinkelstreuung, mit der es möglich ist verschiedenste Bereiche einer Probe in kurzer Zeit zu betrachten. Je nach Größe des Strahls ist es dann auch möglich lokale Stellen zu begutachten. Der

Vorteil der SAXS Messungen besteht darin, dass sich im Strahl immer ein bestimmtes Volumen befindet, und so die Informationen der Streuung nicht von einzelnen Streuobjekten, sondern von einer Vielzahl an Streuobjekten abhängig sind. Dadurch ergibt sich immer ein gewisser Mittelwert, der wie im Fall der Orientierung der Streben aussagekräftiger ist, als einzelne Bilder aus demselben Bereich, die, wie gezeigt zu Fehlinterpretationen führen können. Ein weiterer Vorteil der SAXS Messungen ist, dass diese nicht von der Qualität der Probenoberfläche abhängig ist, wie zum Beispiel die Rasterelektronenmikroskopie. Für REM Aufnahmen können nämlich im Falle der Proben A, C und S nur Bruchstücke verwendet werden, da eine Sägeblatt die Oberfläche der Proben so zerstört, dass die Strukturen nicht mehr erkennbar sind. Die untersuchbaren Bruchstücke weisen jedoch keine ebenen Oberflächen auf, weshalb es schwierig ist aus den zweidimensionalen Bildern exakte Richtungen der Streben bezüglich der axialen Richtung des Monolithen zu bestimmen. Um ausschließen zu können, dass die Informationen der REM Bilder nicht durch die Heterogenität der Probe beeinflusst werden, ist es notwendig viele Bruchstücke zu untersuchen, was einen enormen zeitlichen Aufwand nach sich zieht, der durch die Verwendung von SAXS Untersuchungen vermeidbar ist.

Um nun festzustellen, ob auch das Verformungsverhalten der eingestellten Orientierung folgt, wurden von Christian Balzer in-situ Dilatometrieuntersuchungen an der Probe AA durchgeführt. Abbildung 58 zeigt, dass die Verformungen in axiale wie auch in radiale Richtung, mehr oder weniger, ident sind. Das bedeutet, dass trotz der Orientierung der Streben es zu keiner präferierten Richtung der Verformung gekommen ist. Bei wiederholter Betrachtung der Abbildung 53 mit Augenmerk auf den Winkel zwischen MSD und axialer Richtung des Monolithen, ergibt sich ein möglicher Grund für quasi idente Verformung in axialer und radialer Richtung der Probe AA.



**Abbildung 58:** Dehnungsisothermen in radialer und axialer Richtung der Probe AA gemessen mittels Dilatometrie Nachdruck mit Erlaubnis von © 2017 American Chemical Society [109]

Da der Winkel im Bereich mit großem DPO  $35^\circ$  entspricht, ist zu erwarten, dass



der Einfluss der Verformung der Streben in MSD beinahe gleich groß (exakt gleich bei  $45^\circ$ ) in die axiale wie auch in die radiale Richtung sein sollte. Da bis zur Entstehung dieser Arbeit noch keine Dilatometriedaten für weiter anisotrope Proben, wie der schon gezeigten Probe der Charge FP8, vorliegen, konnte jedoch noch nicht verifiziert werden, ob eine Orientierung der Streben parallel zur axialen Richtung einen Unterschied der Verformung in axialer und radialer Richtung bewirken kann, auch wenn dies vermutet wird.

Eine alternative Erklärung, die auch ähnliche Verformungen in axialer und radialer Richtung bei Proben mit einer MSD parallel zur axialen Achse des Monolithen vermuten lassen würde, wird in der Arbeit Putz et al. [109] präsentiert. Diese bezieht sich auf die schematische Darstellung der anisotropen Struktur in Abbildung 50 b), und besagt, dass in axialer Richtung des Monolithen die Verformung von der axialen Verformung der Streben mit Vorzugsorientierung abhängig ist. In radialer Richtung des Monolithen soll es zur Verformung durch die axiale Dehnung der isotrop orientierten Streben in radialer Richtung und durch die radiale Dehnung der Streben mit Vorzugsorientierung kommen. Dabei soll jedoch die axiale Dehnung der isotrop orientierten Streben so stark dominieren, dass die makroskopische Verformung in radialer und axialer Richtung der Probe mehr oder weniger ident sein soll.

Die Ergebnisse der SAXS Charakterisierung, wie auch der in-situ Dilatometrie zeigen, dass es möglich ist, Proben mit präferierter Orientierung der Streben herzustellen. Die exakte Reproduktion solcher Proben bezüglich der Strebenorientierung und dem DPO erweist sich jedoch als durchaus schwierig und ist, wie gezeigt, von einer Vielzahl an Parametern (Geometrie der Spritze, Gelierungsdauer, Extraktionsgeschwindigkeit etc.) abhängig. Es ist also noch einiges an Arbeit notwendig, um eine gezielte Verformung von Proben mit bevorzugter Ordnung mehrerer hierarchischer Ebenen reproduzierend herstellen zu können. Die ersten Schritte zur Erreichung dieses Zieles sind jedoch schon getan.

## 5.2. *In-situ SANS und Dilatometrie*

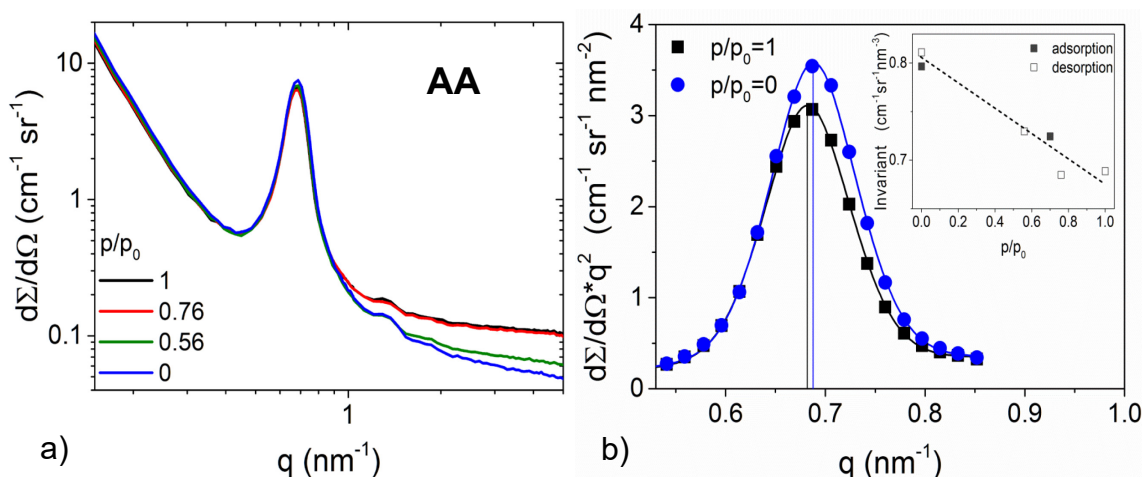
Die Frage, ob sich die sorptionsinduzierten Verformungen der hierarchischen Ebenen im Laufe des Sorptionsprozesses voneinander unterscheiden, führte dazu, dass der Versuch unternommen wurde, die Verformung der Mesoporen mittels in-situ SANS und die makroskopische Verformung mittels in-situ Dilatometrie simultan zu erfassen. Die Wahl Neutronenkleinwinkelstreuung anstatt Röntgenkleinwinkelstreuung dafür zu verwenden, wurde aufgrund des schon erwähnten Vorteils getroffen, dass es möglich ist die Streulängendichte des Adsorptivs für Neutronenstreuung Null werden zu lassen. Somit kann der Einfluss des Adsorptivs auf das Messergebnis ausgeschlossen bzw. minimiert werden. Nachdem die Ergebnisse der ersten SANS Messzeit verifiziert hatten, dass es möglich ist die Verformungen der verschiedenen hierarchischen Ebenen mit Hilfe der in-situ Dilatometrie und in-situ SANS Messungen qualitativ und quantitativ zu detektieren, wurden diese Messungen in einer zweiten Messzeit wiederholt. Die zweite Messzeit diente zum einen dazu, die erhaltenen Ergebnisse zu bestätigen und zum anderen zur Erhöhung der Anzahl an Druckschritten bei der Sorption, um detailliertere Ergebnisse der drei Sorptionsphasen (Mono-, Multilagenbildung, Kapillarkondensation, Mesoporenfüllung) zu erhalten. Damit sollte es nicht nur möglich sein die Frage zu beantworten, ob sich die Verformungen unterschiedlicher hierarchischer Ebenen voneinander unterscheiden, sondern auch welchen Einfluss die Verformungen dieser Ebenen auf die Gesamtverformung haben.

Die Streukurven für die Drücke entlang des Desorptionsastes aller Proben (AA, C, S), die während der ersten Messzeit am SANS1 Instrument (siehe Kapitel 4.4) mit simultaner Dilatometrie gemessen wurden, sind in Abbildung 59 für die Probe AA, in Abbildung 60 a) für die Proben C, und in Abbildung 61 a) für Probe S dargestellt.

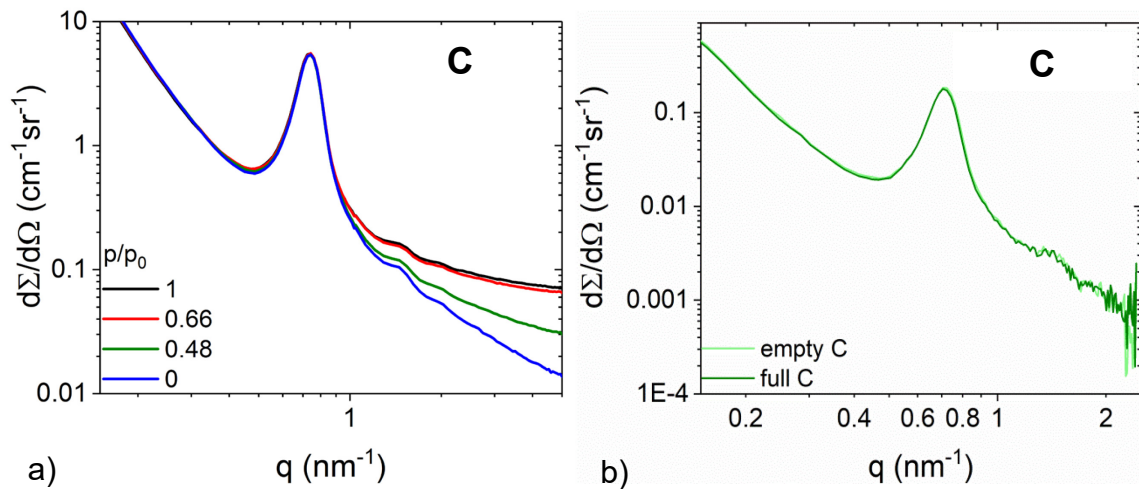
Wie aus Tabelle 6 ersichtlich wurden auch simultane in-situ Versuche an Probe A bei der ersten Messzeit durchgeführt. Bei der Auswertung der Daten hat sich, wie schon erwähnt, heraus gestellt, dass die Resultate völlig unverständlich waren. Grund dafür könnte eine fehlerhafte Durchführung der Versuche sein, oder ein Herstellungsartefakt der Probe. Eine weitere Fehlerquelle könnte sein, dass Probe A bereits im Probenhalter eingebaut zum Experiment geliefert wurde. Das könnte zur Folge gehabt haben, dass die Probe etwaige Schäden durch den Transport erfahren hat. Diese könnten dazu führen, dass die Probe während der Sorption bricht bzw. sich Risse in der Probe bilden (einige Risse waren mit freiem Auge zu erkennen), was zur Folge hätte, dass sich das im Strahl befindliche Probenvolumen ändert und somit die Daten nach der Messung falsch korrigiert wurden. Da die Fehlerquelle nicht genau verifiziert werden kann, wird hier darauf verzichtet, diese Daten zu zeigen und zu interpretieren. Statt dessen werden die Ergebnisse der anisotropen Probe AA zum Vergleich herangezogen.

Die Streubilder der Probe AA wurden wie die Daten aller anderen Proben radial gemittelt. Für die Untersuchung der sorptionsinduzierten Verformung ist es auch nicht nötig, die einzelnen Bereiche des anisotropen Streubildes einzeln auszuwerten, da sich die Poren der Streben mit und ohne Vorzugsorientierung gleich verformen sollten. Somit sollte sich ein Peak, der durch eine radiale Mittelung erhalten wird gleich verschieben, wie ein Peak, der durch die Auswertung eines einzelnen Bereichs erhalten wird. Es konnte auch kein Unterschied von Probe AA zu Probe A bei der Stickstoffsorption festgestellt werden, weshalb es auch legitim erscheint, die Ergebnisse der Probe AA anstatt der Probe A für den Vergleich der Proben mit unterschiedlicher Wärmebehandlung (A, C, S) heranzuziehen.

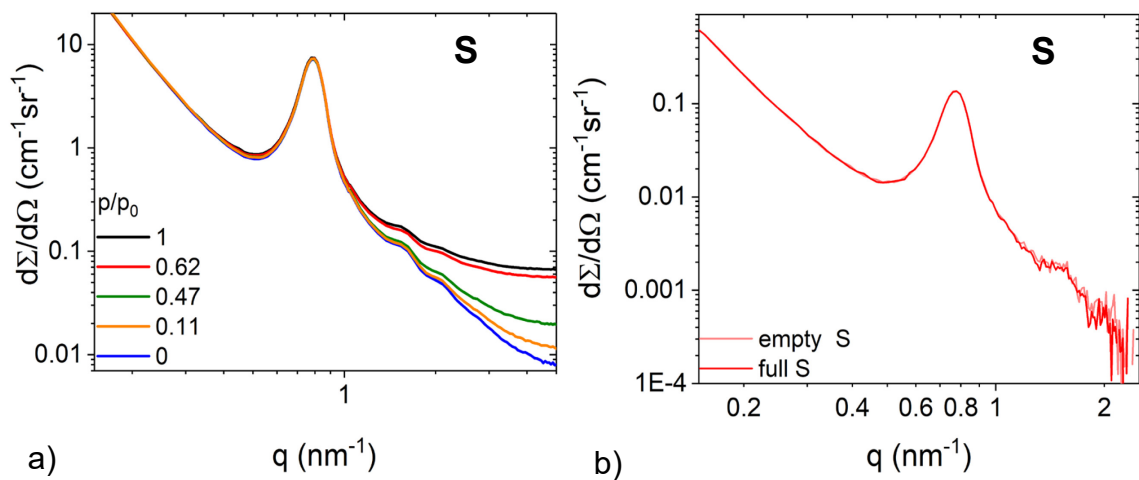
Bei der ersten Messzeit ist für alle Proben der Bragg Peak der Ordnung 10 sehr deutlich, sowie auch die Peaks 20 und 21 zu erkennen. Die Intensitätsänderung des 10 Peaks ist in den Streukurven klein. Dies bestätigt, dass die Streulängendichte der verwendeten H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O Mischung nahezu Null gewesen sein sollte. Bei genauerer Analyse kann bemerkt werden, dass die Probe AA doch einen signifikanten Abfall in der Intensität mit zunehmender Wasseraufnahme aufweist. Besser beobachtet werden kann dies in Form eines Kratky Plots (siehe Kapitel 2.3.3), der in Abbildung 59 b) den Intensitätsunterschied für die volle Probe, verglichen mit der leeren Probe nach Abzug des inkohärenten Untergrunds, verdeutlicht. Das Teilbild zeigt die Porod-Invariante über den gesamten q-Bereich, in Abhängigkeit des relativen Drucks und weist dabei auch auf eine Änderung der Intensität hin. In der Abbildung 59 b) entsprechen die Symbole den gemessenen Werten, und die durchgezogene Linie dem Pseudo-Voigt Fit, der zur Errechnung der Peakposition und somit der Dehnung benutzt wurde (siehe Kapitel 4.4.1). Die Positionsänderung des Peaks wird mit den senkrechten Linien verdeutlicht.



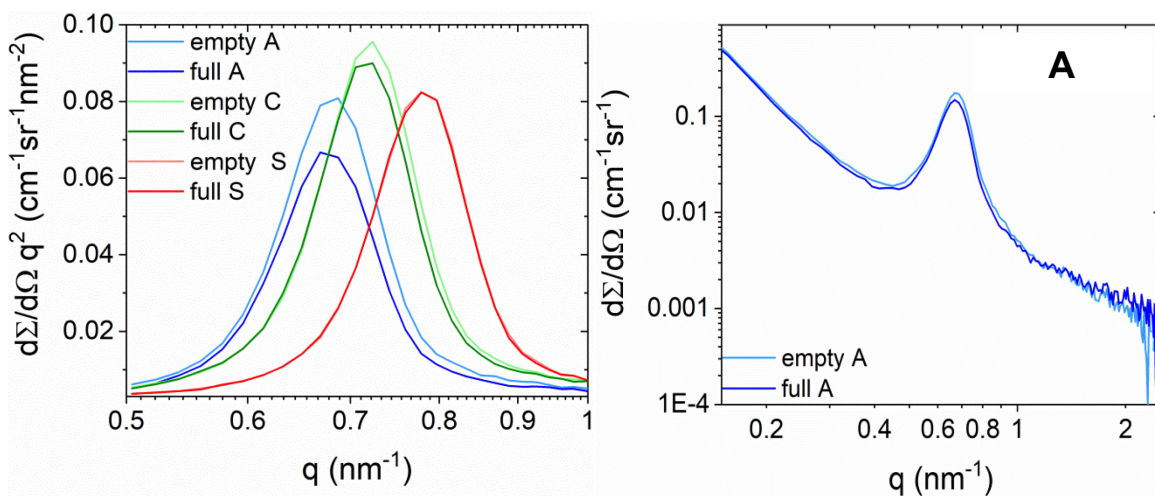
**Abbildung 59:** a) Radial gemittelte SANS Streukurven für alle Desorptionsschritte der Probe AA  
 b) Kratky Plot des 10. Peaks bei voller Probe wie auch bei leerer Probe, Teilbild zeigt die integrale Intensität bei Adsorption wie auch bei Desorption, die nahezu ein lineares Verhalten zeigt Nachdruck mit Erlaubnis von © 2017 International Union of Crystallography [108]



**Abbildung 60:** a) SANS Streukurven aller Desorptionsschritte der ersten Messzeit für Probe C  
 b) SANS Streukurven der leeren und vollen Probe C abzüglich des inkohärenten Untergrunds; zweite Messzeit



**Abbildung 61:** a) SANS Streukurven aller Desorptionsschritte der ersten Messzeit für Probe S  
 b) SANS Streukurven der leeren und vollen Probe S abzüglich des inkohärenten Untergrunds; zweite Messzeit



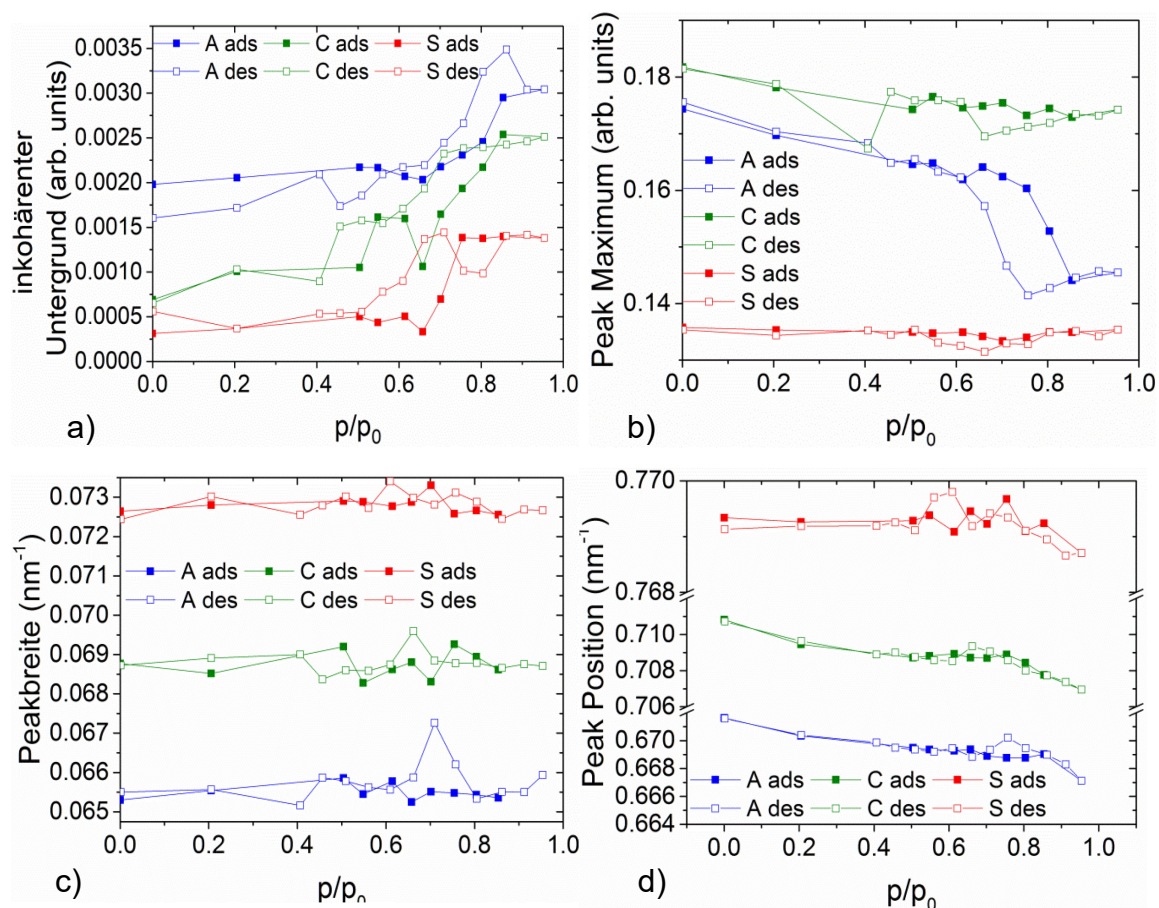
**Abbildung 62:** a) Kratky Plot des 10 Peaks für Proben A, C und S im vollen und leerem Zustand  
 b) SANS Streukurven der leeren und vollen Probe A abzüglich des inkohärenten Untergrunds; zweite Messzeit

In Abbildung 59 a), Abbildung 60 a) und Abbildung 61 a) ist im Bereich von  $q > 1 \text{ nm}^{-1}$  deutlich zu erkennen, dass sich, für die unterschiedlichen relativen Drücke, die Intensität der Streukurven deutlich unterscheiden. Dieses Verhalten wird durch die inkohärente Streuung von  $\text{H}_2\text{O}$  bedingt und weist direkt auf die verschiedenen Stadien der Füllung der Poren hin. Der Anteil der inkohärenten Streuung am gesamten differentiellen Streuquerschnitt entspricht dem konstanten differentiellen Streuquerschnitt bei großen  $q$ -Werten. Abbildung 60 b), Abbildung 61 b) und Abbildung 62 b) zeigen den Vergleich der Streukurven von Probe C, S und A der zweiten Messzeit nach Abzug des inkohärenten Untergrundes. Die korrigierten Streukurven weisen im Bereich großer  $q$ -Werte eine deutlich schlechtere Statistik auf, als jene des ersten in-situ SANS Experiments. Da in diese Fall das Augenmerk auf den 10 Peak gelegt wurde, um möglichst viele Datenpunkte für die Dehnungsisotherme zu erhalten, wurden die Daten nur bis zu einem  $q$ -Wert von  $2.2 \text{ nm}^{-1}$  gemessen. In Abbildung 62 a) sind die Daten in Form eines Kratky Plots dargestellt, um den Unterschied zwischen den vollkommen gefüllten und entleerten Proben zu verdeutlichen. Bei Betrachtung dieser Probe lässt sich sofort der deutliche Intensitätsabfall von Probe A, wie schon im ersten Experiment (siehe Abbildung 59 b)) bei Probe AA, erkennen. Dies würde zu aller erst vermuten lassen, dass die Streulängendichte des Adsorptivs nicht Null ist. Diese Vermutung kann jedoch anhand der Streukurven der Probe S widerlegt werden, die keinerlei Intensitätsunterschied, bei ein und demselben Adsorptiv, aufweisen.

Bei Probe A und AA (siehe Abbildung 64b)) könnten die organischen Reste für den Intensitätsunterschied der Streukurven bei steigendem relativen Druck verantwortlich sein. Wie in Abbildung 59 b) und Abbildung 62 a) gezeigt wird, fällt die Intensität deutlich zwischen leerer und voller Probe. Dieses Verhalten sollte bei einem Adsorptiv mit der Streulängendichte 0 nicht auftreten, vor allem dann nicht, wenn die Probe vorher mit dem Adsorptiv konditioniert worden ist. Die integrale Intensität, die in Abbildung 59 b) im Teilbild dargestellt wird, fällt beinahe linear um 12%, ein Wert der nicht zu erwarten ist. Aufgrund der sorptionsinduzierten Verformung der Poren ist zwar zu erwarten, dass es eine Porenvolumenänderung zwischen dem leeren und dem gefüllten Zustand geben wird, aber werden aus der maximalen radialen Dehnung die Änderung der Querschnittsfläche der Streben berechnet und mit 2 multipliziert, um auf die Volumenänderung zu kommen, ergibt sich ungefähr ein Wert von 3.4%. Der Vergleich mit der Änderung der integralen Intensität lässt den Schluss zu, dass die Intensitätsänderung in diesem Ausmaß nicht ausschließlich von der sorptionsinduzierten Verformung kommen kann. Da dieser Effekt weder bei Probe C, noch bei Probe S in diesem Ausmaß zu beobachten ist, kann gefolgert werden, dass die in Probe A und AA vorhandenen organischen Reste einen entscheidenden Einfluss auf das Sorptionsverhalten wie auch auf die Verformung hat. Damit es zu einer Änderung von 12% der integralen Intensität kommen kann, braucht es einen zusätzlichen Einfluss, wie zum Beispiel dem einer

Streukontraständerung. Diese kann zum Beispiel verursacht werden, wenn schon zu Beginn der Sorption aufgrund von organischen Resten kein zwei Phasensystem vorliegt und es bei der Adsorption das SLD 0 Wasser zu einer Schwellung der organischen Phase kommt. Dadurch würde es zu einer kontinuierlichen Reduzierung des Mesoporenradius kommen und damit einhergehend auch zu einer kontinuierlichen Kontraständerung, die wiederum die Änderung der Intensität bewirken würde. Zusätzlich ist es möglich, dass es zu einer bevorzugten Chemisorption eines einzelnen Isotops der H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O Mischung durch die organische Phase kommt. Dadurch würde es zu einer zusätzlichen Streukontraständerung kommen, da die Streulängendichte des Adsorptivs dadurch nicht mehr Null sein würde. Diese Hypothese wird durch den gleichmäßigen Abfall der integralen Intensität der Probe AA (siehe Teilbild Abbildung 59 b)) mit steigendem relativen Druck unterstützt. Ein geringer Abfall der integralen Intensität aufgrund der Verformung der Proben und der damit einhergehenden Änderung des Streukontrastes (Verhältnis Pore zu Porenwand verändert sich) wäre zu erwarten, jedoch sollte der Verlauf dieser Änderung der Dehnungsisotherme folgen.

Augenscheinlich ist auch, dass ein Intensitätsabfall auch bei Probe C auftritt, wenn auch deutlich geringer. Dieser Umstand könnte, wie schon bei Probe AA und Probe A, auf eine Kontraständerung zurückgeführt werden. Diesmal jedoch wird die Annahme einer Kontraständerung nicht von einer Schwellung einer dritten Phase in den Poren abgeleitet, sondern durch die leichte Verformung der Mesoporenwand der kalzinierten Probe, bedingt durch die sich darin befindlichen Mikroporen. Diese These wird auch durch die Streukurven der Probe S gestützt, die wie schon erwähnt keinerlei Intensitätsänderung aufweisen. Wird aus dem 4 %-tigen Intensitätsabfall die notwendige Verformung der Mesoporenwand errechnet, ergibt sich ein Wert von 1.4 %. Dieser Wert passt gut mit der maximalen Verformung der Mesoporen, sowie der damit einhergehenden Volumenänderung von ca. 2.3 %, zusammen, und bestätigt so die Annahme der Mesoporenwandverformung. Das zeigt, dass der ausschlaggebende Faktor für die Änderung der Intensität bei Probe C, der Mikroporenanteil sein dürfte, da sich die Proben sonst kaum von den Poren in Probe S unterscheiden. Der Kratky Plot zeigt auch jeweils eine deutliche Verschiebung des 10 Peaks zwischen dem gefüllten und leeren Zustand. Zumindest für die Proben A und C lässt sich diese Verschiebung gut erkennen, obwohl die Intensitätsänderung eine asymmetrische Verengung des 10 Peaks suggeriert. Werden die Peaks für alle relativen Drücke die gemessen wurden ausgewertet, so ergibt sich, dass sich die Halbwertbreite der Peaks kaum ändern. Dies ist in Abbildung 63 c) gut zu erkennen und bedeutet, dass durch die Intensitätsabnahme (Abbildung 63 b)) der Peak nur vermeintliche asymmetrisch verengt wird, tatsächlich aber eindeutig verschoben wird.



**Abbildung 63:** Fitparameter des Pseudo Voigt Fits, zur Bestimmung des Dehnungsisotherme a) inkohärenter Untergrund, b) Amplitude des 10 Peaks, c) Halbwertsbreite des Peaks, d) Peakposition

Bei der genaueren Betrachtung von Abbildung 63 a), lässt sich erkennen, dass sich der inkohärente Untergrund ähnlich wie die Sorptionsisothermen verhält. Dieses Verhalten ist aufgrund der Empfindlichkeit der inkohärenten Streuung auf den Grad der Füllung der Poren so zu erwarten und führt zu den in Abbildung 64 präsentierten berechneten Sorptionsisothermen. Abbildung 63 b) zeigt die, anhand des Vergleichs der Streukurven der vollen Probe mit der leeren Probe, schon diskutierte Abnahme der Intensität. Dabei ist die Kurvenform dieser Intensitätsänderung für Probe A auffällig, da diese die Sorptionsisotherme widerspiegelt. Dies kann eine Bestätigung der Annahme der selektiven Isotopsorption in der organischen Phase sein. Dabei könnte, wie schon erwähnt, die Streulängendichte von Null abweichen und dadurch einen Streukontrast verursachen, der mit der Sorptionsisotherme einhergehen sollte. Abbildung 63 d) zeigt die Peakposition, die zur Errechnung der Dehnungsisotherme herangezogen wird. Diese sind in Abbildung 65 dargestellt und bestätigen die Resultate des ersten Experiments, diesmal mit deutlich mehr Messpunkten im Bereich der Kapillarkondensation.

**SANS-Isotherme**

Im Falle dieser Arbeit, wurde der Versuch unternommen aus den Streudaten die Sorptionsisotherme zu rekonstruieren und mit den direkten volumetrischen Sorptionsmessungen zu vergleichen, welche schon in Kapitel 5.1.1 in Abbildung 45 gezeigt wurden. Diese Isothermen waren vor den in-situ Experimenten an den gleichen Proben gemessen worden. Abbildung 64 zeigt für jeden Druckschritt den berechneten Wert des adsorbierten Volumens aus den Daten der inkohärenten Streuung, die zusammen mit den Sorptionsisothermen geplottet wurden. Gleichungen (74-79) zeigt, wie das adsorbierte Volumen und somit die SANS-Isotherme aus den Streudaten berechnet werden kann.

$$d\Sigma/d\Omega_W^{inc} \left( \frac{p}{p_0} \right) = d\Sigma/d\Omega \left( \frac{p}{p_0} \right) - d\Sigma/d\Omega \left( \frac{p}{p_0} = 0 \right) \quad (76)$$

$d\Sigma/d\Omega_W^{inc} \left( \frac{p}{p_0} \right)$  repräsentiert den inkohärenten Streuanteil des Wassers abhängig vom vorherrschenden relativen Druck und normiert auf die inkohärente Streuung von H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O mit einer Dicke von 1 mm. Dieser Anteil wird mit der Probendicke  $d_p$  multipliziert, wodurch sich eine äquivalente Dicke  $d_W$  für das in der Probe adsorbierte Wasser ergibt.

$$\frac{d\Sigma/d\Omega_W^{inc} \left( \frac{p}{p_0} \right)}{d\Sigma/d\Omega_{W1mm}^{inc}} \cdot d_p = d_W \quad (77)$$

Wird  $d_W$  mit der Fläche des Strahls  $A_S$ , der auf Probe trifft, multipliziert, wird das Volumen des adsorbierten Wassers in der Probe  $V_W$  erhalten. Dabei ergeben die Strahlquerschnittsfläche und die Dicke der Probe das im Strahl befindliche Probenvolumen  $V_P$ .

$$d_W \cdot A_S = \frac{d\Sigma^{inc} \left( \frac{p}{p_0} \right)}{d\Sigma^{inc}} \cdot V_P = V_W \quad (78)$$

Wird nun nun das Wasservolumen mit der Dichte  $\rho_W$  multipliziert und durch die molare Masse  $M_W$  der H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O Mischung dividiert, ergibt sich das adsorbierte Volumen  $V_{ads}$  des Wasserdampfes pro Gramm Probe bei Standard Temperatur und Druck.

$$\frac{V_W \rho_W}{M_W} = mol \quad (79)$$

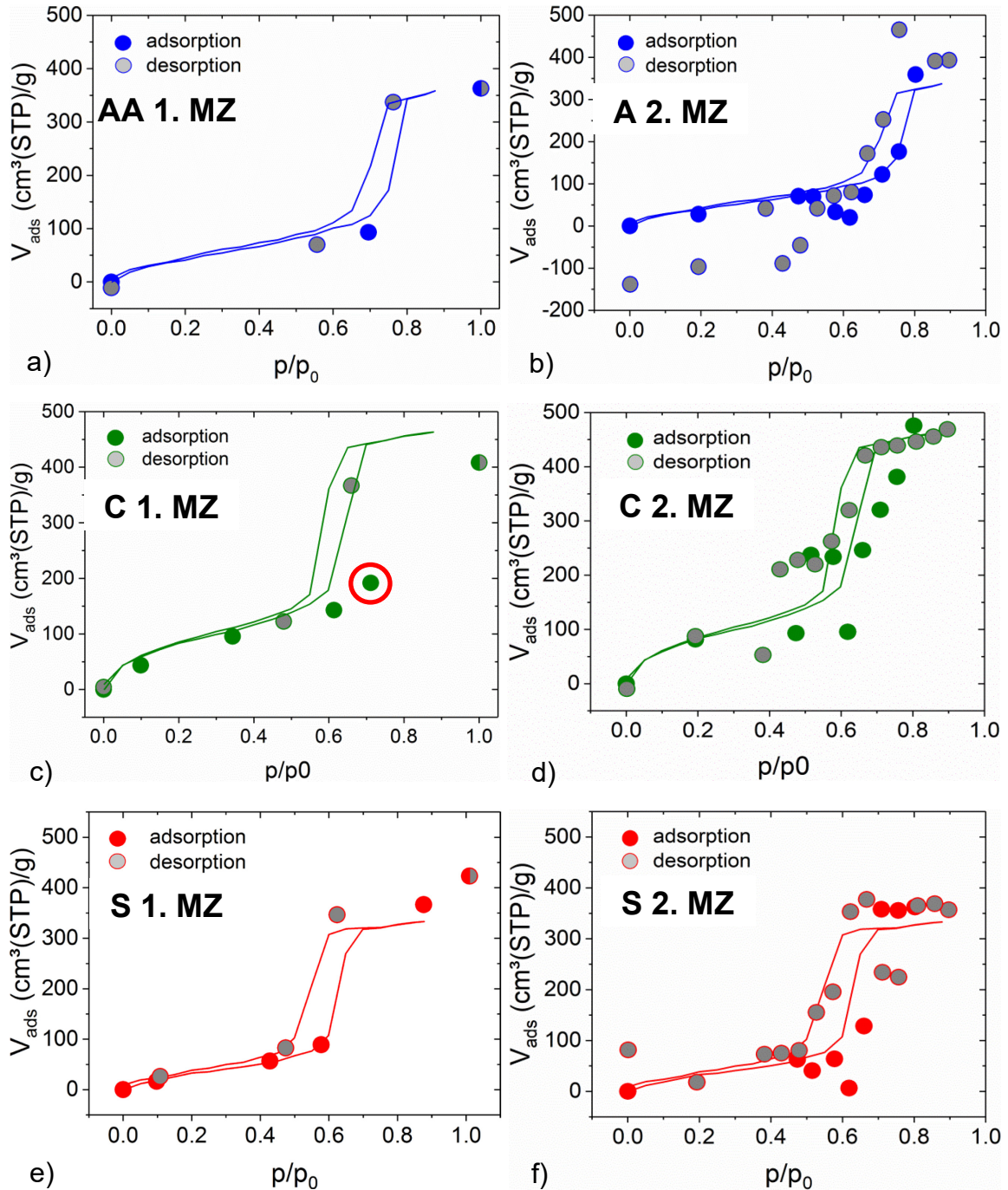
$$mol \cdot V_{mol} = V_{ads} \quad (80)$$

In Gleichung (81) sind die Gleichungen (76)-(80) gekürzt zusammengefasst und es ergibt sich:



$$V_{ads} \left( \frac{p}{p_0} \right) = \frac{1}{\rho_S} \cdot \frac{V_{mol} \rho_W}{M_W} \cdot \frac{d\Sigma/d\Omega_W^{inc} \left( \frac{p}{p_0} \right)}{d\Sigma/d\Omega_W^{inc}} \quad (81)$$

Dabei entspricht  $V_{mol}$  (STP, 22414 cm<sup>3</sup>/mol) dem molaren Volumen und  $\rho_W$  der Dichte (1.01g/cm<sup>3</sup>) von der H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O Mischung,  $M_W$  (18.18 g/mol) der molaren Masse der H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O Mischung und  $\rho_S$  (0.421 g/cm<sup>3</sup>) der Dichte der Probe.



**Abbildung 64:** a) - f) Sorptionsisothermen der Proben A,AA, C und S mit den errechneten Werten aus der inkohärenten Streuung des adsorbierten Wassers sowohl für die 1. Messzeit (1. MZ) an dem SANS 1 Instrument, als auch für die 2. MZ; die Resultate der ersten Messzeit befinden sich auf der linken Seite und die der zweiten Messzeit auf der rechten Seite.

Die Resultate für die erste Messzeit (1.MZ) in Abbildung 64 a), c) und e) zeigen, dass diese Methode funktioniert und die SANS-Isothermen mit den Sorptionsisothermen zumindest für die Probe AA und für die Probe S recht gut übereinstimmen. Bei diesen beiden Proben liegen die Punkte der SANS-Isothermen beinahe perfekt auf den dazugehörigen Sorptionsisothermen, wobei sich herausstellt, dass es bei Probe S nicht nur zur vollkommenen Füllung der Mesoporen gekommen ist, sondern auch die Makroporenfüllung bereits begonnen hat. Dies ist auf die deutliche Zunahme des adsorbierten Volumens bei  $p/p_0 = 1$  zurückzuführen.

Bei der Auswertung für die Probe C (1.MZ Abbildung 64 c)) zeigt sich, dass die Werte mit der Isotherme nicht sehr gut übereinstimmen. Es hat den Anschein als wäre die Hysterese der SANS-Isotherme zu höheren Werten des relativen Drucks verschoben, und dass die Probe nicht mehr dieselbe Menge an Wasser adsorbieren kann. Nachdem für dieses Experiment alle Proben einzeln gemessen wurden, ist es denkbar, dass die Verschiebung der Hysterese auf fehlende Gleichgewichtseinstellungen zurückzuführen ist. Diese Annahme wird vor allem von dem markierte Punkt in Abbildung 64 c) suggeriert, kann jedoch durch die Auswertung der zweiten Messzeit, die mit denselben Parametern, nur mit größerer Anzahl an Druckschritten durchgeführt wurde, widerlegt werden. Die Abbildung 64 d) bestätigt eine Verschiebung der Hysterese zu höheren Werten des relativen Drucks. Somit dürften entweder Fehler bei der Bestimmung der Sorptionsisotherme oder der SANS-Isotherme aufgetreten sein. Eine mögliche Fehlerquelle beider Methoden ist die Temperierung der Proben, die direkt den Wert des Sättigungsdampfdrucks beeinflusst. Bei instabiler Temperierung bzw. bei ungenauer Detektierung der Temperatur kann es zu einer Verschiebung der Hysterese kommen. Die Messung der Sorptionsisotherme wird jedoch wie in Kapitel 4.2 beschrieben mit einer kommerziellen Anlage durchgeführt, die regelmäßig gewartet und überprüft wird, weshalb die Wahrscheinlichkeit gering ist, dass es zu Abweichungen der Sorptionsisotherme, aufgrund von messtechnischen Problemen, kommt. Diesbezüglich ist das selbstgebaute Setup anfälliger und könnte den Unterschied der Isothermen verursacht haben. Da sich bei der zweiten Messzeit alle drei Proben gleichzeitig in der Probenkammer befunden haben, und die Position der Hysteresen aus den SANS Daten für die Proben A und S sehr gut mit jener der Sorptionsisothermen zusammenpassen, kann auch für die SANS-Isotherme ein messtechnisches Problem ausgeschlossen werden. Es ist jedoch möglich, dass, aufgrund einer gewissen Heterogenität des Silikamonolithen, das Probenstück für die Sorptionsmessung eine geringfügig unterschiedliche Porengrößenverteilung aufweist, als jenes für die SANS Messungen. Dadurch ist eine unterschiedliche Position der Hysteresen erklärbar. Auch die ungefähr 10 prozentige Abweichung des adsorbierten Volumens bei völlig gefüllten Mesoporen zwischen der Sorptionsisotherme und der SANS-Isotherme für Probe C 1. MZ, könnte durch den möglichen strukturellen Unterschied der gemessenen Proben erklärt werden.

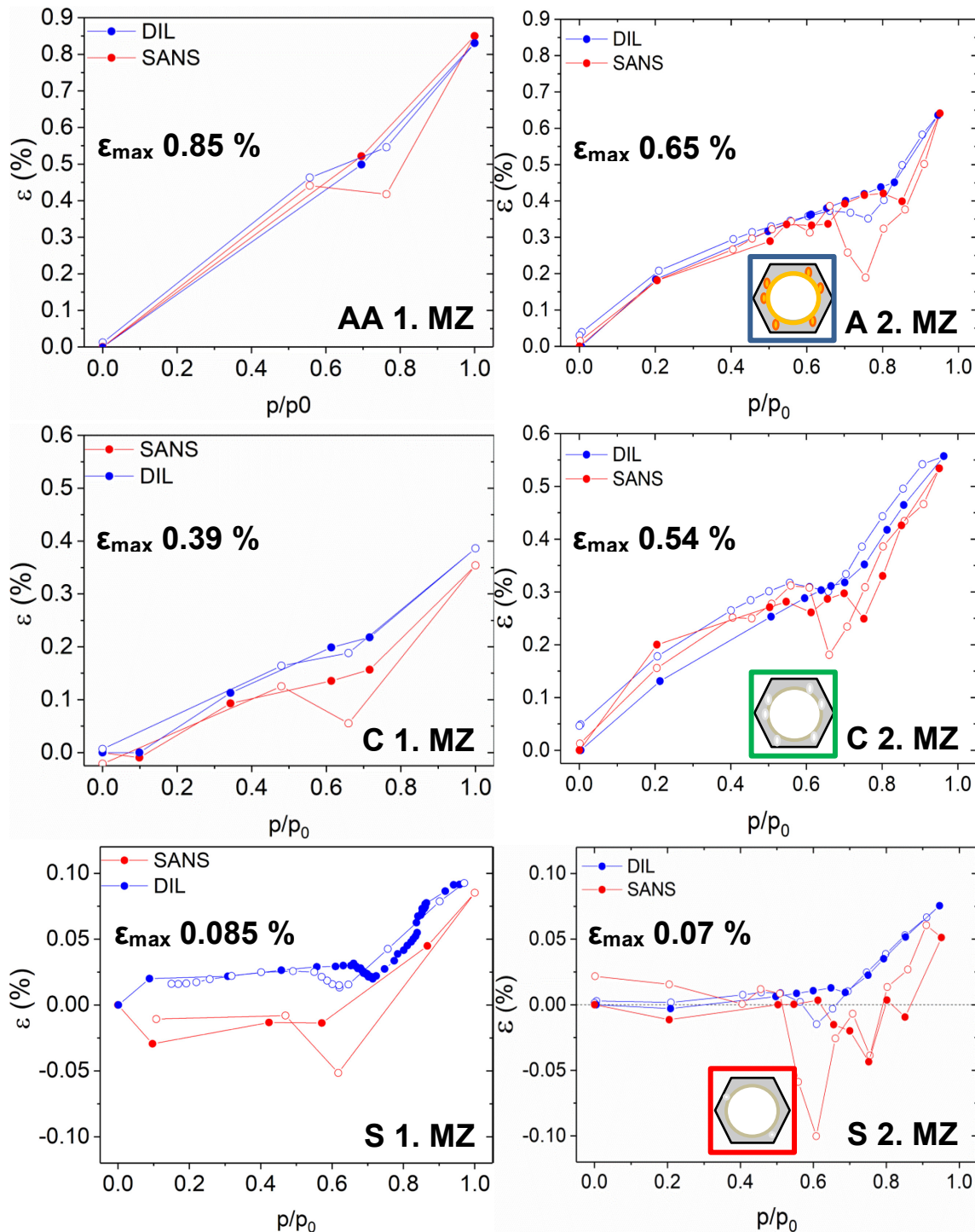
Die Annahme, dass die Proben eine gewisse strukturelle Heterogenität und damit verbunden leicht unterschiedliche Sorptionsverhalten aufweisen könnten, kann durch den Vergleich der Resultate der ersten und zweiten Messzeit unterstützt werden. Probe A (bzw. AA) und C weisen gewisse Unterschiede in der maximal adsorbierten Menge auf, die für Probe AA (1.MZ) der Menge der Sorptionsisotherme entspricht, für Probe A (2.MZ) jedoch um ca. 10% größer ausfällt. Bei Probe C hingegen entspricht das adsorbierte Volumen bei Messzeit 2 jenem der Sorptionsisotherme und bei der ersten Messzeit, wie besprochen, nicht. Nur die SANS-Isothermen der Probe S scheinen quasi ident zu sein, die jedoch beide die Werte der Sorptionsisotherme leicht übersteigen.

Bei Betrachtung der SANS-Isothermen der zweiten Messzeit (Abbildung 64 b), d), f)) ist zu erkennen, dass mehrere Messpunkte stark von der Sorptionsisotherme abweichen. Vor allem im Bereich der Kapillarkondensation bzw. Evaporation ist zu erkennen, dass einige Werte der SANS-Isotherme für alle Proben Abweichungen aufweisen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Separation des inkohärenten Untergrundes nicht gut geklappt hat. Grund dafür ist die geringe Statistik bei großen  $q$ -Werten, wie sie in Abbildung 60 b), Abbildung 61 b) und Abbildung 62 a) zu erkennen ist. Bei Probe A ist noch zu erkennen, dass starke Abweichungen auch im Bereich kleiner relativer Drücke des Desorptionsasts vorhanden sind. Diese Ergebnis lässt suggeriert, dass mehr Wasser aus der Probe desorbiert, als zuvor adsorbiert wurde. Dies könnte mit der organischen Phase zusammenhängen, in der möglicher Weise gebundenes Wasser vor der Messung vorhanden war, das erst durch die Desorption entweichen konnte.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es möglich ist, aus der inkohärenten Streuung von in-situ SANS Messungen, die Sorptionsisotherme zu qualitativ und quantitativ zu rekonstruieren. Dabei ist es von Vorteil, eine  $q$ -Bereich bis ca.  $5 \text{ nm}^{-1}$  mit hoher Statistik abzudecken um die Separation der inkohärenten Streuung bestmöglich durchführen zu können.

**Sorptionsinduzierte Verformung**

Werden die oben gezeigten Streudaten wie in Kapitel 4.3 beschrieben korrigiert und mit Hilfe der Pseudo-Voigt Funktion ausgewertet, so ergeben sich die Dehnungsisothermen wie in Abbildung 65 gezeigt. Es ist sofort ersichtlich, dass die maximale Dehnung für beide Messmethoden, in-situ Dilatometrie (DIL) und in-situ SANS für alle drei Proben sehr gut übereinstimmen.



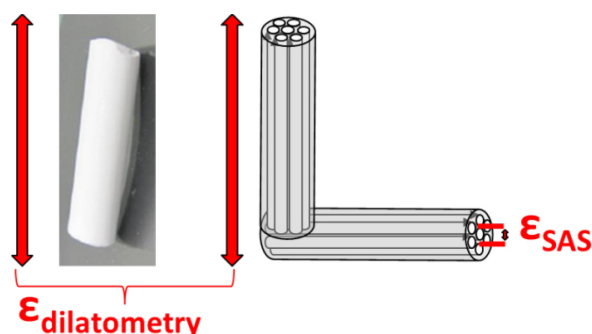
**Abbildung 65:** Dehnungsisothermen der Proben Anisotrop gealtert, Kalziniert und Gesintert, sowie der Darstellung der gemessenen Dehnungen mit Dilatometrie und Kleinwinkelstreuung.

Der große Unterschied in den beiden Methoden lässt sich jedoch im Verlauf der Kurven erkennen. Vor allem im Bereich der Kapillarkondensation ist ein deutlicher Unterschied ersichtlich. Da die Anzahl der Messpunkte bei für die drei Proben bei der ersten Messzeit sehr gering war, wurden die Proben ein weiteres Mal mit in-situ SANS untersucht. Damit eine größere Anzahl an Druckschritten gewählt werden konnte um den Bereich der Kapillarkondensation genauer abzubilden, wurde auf die simultane Dilatometrie verzichtet und stattdessen, alle 3 Proben (A, C, S) gleichzeitig in den Probenhalter eingebaut. Dadurch konnten 24 relative Drücke gemessen werden (12 Schritte Adsorption, 12 Schritte Desorption), wodurch es möglich war den Einfluss der organischen Reste, sowie jenen von Mikroporen auf die Verformung insbesondere im Bereich der Kapillarkondensation näher zu untersuchen. Da bereits mit Hilfe des ersten Versuchs gezeigt werden konnte, dass in-situ SANS und in-situ Dilatometrie vergleichbare Werte zeigen, wurde die Dilatometrie nach dem SANS Experiment im gleichen Probenhalter, unter denselben Bedingungen (Temperatur, Druckschritte, Probenhalter), wie schon in der ersten Messzeit, gemessen. Wie schon in Kapitel 4.4.1 beschrieben wurde aus zeitlichen Gründen nur eine Konfiguration gewählt, die zu Streukurven führt, wie sie in a), für die verschiedenen leeren Proben, dargestellt sind.

Der Vergleich der Dehnungsisothermen der Dilatometrie mit jenen der SANS Experimente zeigt erneut, dass die maximale Verformung der beiden Methoden übereinstimmt, der Bereich der Kapillarkondensation jedoch Unterschiede aufweist. Liegt der Fokus zuerst auf der maximal gemessenen Dehnung  $\varepsilon_{\max}$ , bei einem Wert des relativen Drucks von 0.95, so lässt sich erkennen, dass die Probe A die größte Verformung aufweist mit 0.65% gefolgt von Probe C mit 0.54% und Probe S mit 0.07%. Diese Reihenfolge der maximalen Verformung entspricht jener der ersten Messzeit, auch wenn die quantitativen Werte geringfügig kleiner für Proben A und S ausfallen. Dieser Umstand kann einerseits darauf zurückgeführt werden, dass der maximale relative Druck der ersten Messzeit 1 betrug und bei der zweiten Messzeit nur noch  $0.95 p/p_0$ . Andererseits bestätigt die Abnahme von  $\varepsilon_{\max}$  auch noch die Vermutung, dass die Proben gewisse Heterogenitäten aufweisen, die sich nicht nur auf das adsorbierte Volumen auswirken können, sondern auch auf die maximale Verformung. Abgesehen von diesem leichten, quantitativen Unterschied zeigen die Resultate beider Messzeiten, dass die Größe der Verformung, nicht wie angenommen, hauptsächlich von den Mesoporen abhängig ist, sondern sehr stark von den Mikroporen bzw. allgemeiner, von den Eigenschaften der Porenwand beeinflusst zu sein scheint. Deshalb weist Probe C (Kombination Mesoporen und Mikroporen) eine ungefähr achtmal so große Dehnung auf wie Probe S (hauptsächlich Mesoporen). Diese Steigerung in der Verformung kann dann auch noch mittels organischer Reste in den Mikroporen und an den Mesoporenwänden, wie es bei Probe A der Fall ist, erhöht werden.

Wird der Bereich niedriger relativer Drücke von allen Proben miteinander verglichen, so fällt auf, dass es bei Probe A, sowie bei Probe C eine deutliche Verformung gibt, und Probe S in diesem Bereich kaum eine Reaktion zeigt. Dieses Verhalten der Probe S kann mit dem fehlenden Mikroporenanteil erklärt werden. Probe S enthält im Vergleich zu Probe C kaum Mikroporen, weshalb es auch, aufgrund dieser zu kaum einer Verformung kommen kann. Die Probe sollte sich jedoch aufgrund des Adsorptionsdrucks auch im Bereich niedriger Drücke, verformen. Diese Verformung dürfte jedoch so gering sein, dass diese nicht merkbar sind. Im Bereich kleiner Drücke zeigen Proben A und C ein ähnliches Verhalten, das anfänglich so nicht zu erwarten war. Die Sorptionsisotherme hat anfangs vermuten lassen, dass Probe A aufgrund der schlechter zu benetzenden organischen Reste ein beeinträchtigtes Adsorptionsverhalten zeigen sollte, weshalb sich auch die Kapillarkondensation zu verzögern scheint (Kapitel 5.1.1). Die SANS Messungen und vor allem die Dehnungsisothermen zeigen jedoch, dass es sehr wohl zu einer Aufnahme von Wasser in Probe A kommt, insbesondere auch bei kleinen Drücken. Ein wichtiges Indiz dafür ist die schon besprochene Änderung der Intensität, die durch eine Verformung der organischen Phase auftreten kann, ausgelöst durch die Chemisorption des Adsorptivs. Die Dehnungsisotherme in Abbildung 65 weist somit darauf hin, dass es schon zu Beginn der Adsorption zur Verformung kommt. Wird dieses Ergebnis mit dem Verhalten der Wasser-Sorptionsisotherme verglichen, so kann daraus geschlossen werden, dass die organischen Reste eine geringe Menge an Wasser binden können, und eine weitere Adsorption in Form der Schichtbildung an den Porenwänden durch eine geringe Benetzbarkeit verzögert wird, weshalb die Kapillarkondensation auch zu höheren Drücken verschoben ist.

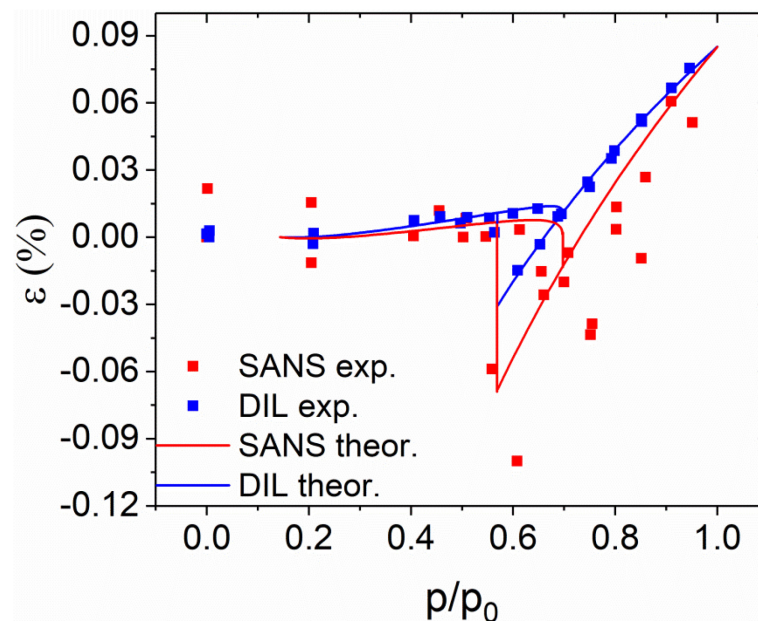
Den größten Unterschied zwischen den Dehnungsisothermen aus der Dilatometrie und SANS kann man, wie schon bei den Daten der ersten Messzeit, im Bereich der Kapillarkondensation erkennen. In allen Graphen der Abbildung 65 ist zu erkennen, dass die Kompression bei der Adsorption, bzw. die Relaxation bei der Desorption für die SANS Messungen viel stärker ausgeprägt ist, als bei jenen der Dilatometrie. Der Grund dafür ist die unterschiedliche geometrische Dehnung, die mit den beiden Messmethoden ermittelt werden (siehe Abbildung 66) und wird im Detail in Kapitel 2.2.3 erklärt.



**Abbildung 66:** Dehnungen, die mit Dilatometrie und SAS gemessen werden

Mit der Dilatometrie wird die lineare Längenänderung der makroskopischen Probe detektiert und somit hauptsächlich die axiale Dehnung der Streben, da das Längen-Breiten Verhältnis der Streben ca. 4:1 ist (siehe Abbildung 66), weshalb die makroskopische Dehnung in erster Näherung um eine Faktor 4 stärker von der Längenänderung als von der Breitenänderung der Streben abhängt, wie schon in Kapitel 2.2.3 gezeigt. Mit den SANS Experimenten hingegen werden Informationen bezüglich der Änderung des Mesoporenabstandes erhalten. Da sich diese Änderung auf die Breite der Streben auswirkt, beziehen sich die Dehnungsdaten aus der Streuung auf die radiale Dehnung der Streben auf mesoskopischer Ebene und führen, wie aus der Arbeit von Balzer und Koautoren [73] hervorgeht, im Bereich der Kapillarkondensation zu diesem deutlichen Unterschied für alle Proben. Die maximale Dehnung der vollkommen gefüllten Probe sollte nach der Theorie nicht von der Richtung bzw. Messmethode abhängen, wie es auch die Messdaten bestätigen.

Um nun zu überprüfen, ob die gemessenen Daten mit der Theorie übereinstimmen, schätzte Christian Balzer die Dehnungsisothermen für Dilatometrie und SANS, unter Berücksichtigung von Wasser als Adsorptiv, ab. Der Vergleich seines Ergebnisses mit den gemessenen Daten der Probe S ist in Abbildung 67 dargestellt. Es zeigt sich, dass eine relativ gute Übereinstimmung mit den Daten besteht.



**Abbildung 67:** Vergleich der gemessenen Dehnungsdaten der Probe S (Symbole) mit den theoretischen Berechnungen der Dehnung eines Porennetzwerkes (Linie) von Christian Balzer

Der Grund weshalb für diesen Vergleich die Probe S herangezogen wurde, besteht darin, dass diese dem reinen Mesoporen-Modellsystem durch die Sinterung und dem damit verbundenen geringen Mikroporenanteil, am nächsten kommt. Diese gute Übereinstimmung bestätigt wiederum die Annahme, dass die deutlich größere Dehnung der Probe C durch den erhöhten Anteil an Mikroporen verursacht wird.

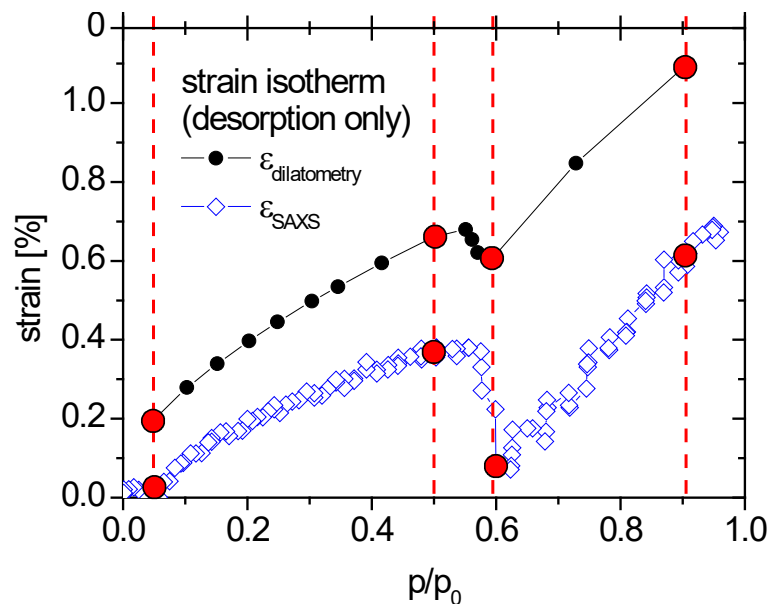
Die wiederholten in-situ Messungen an den Proben A, C und S haben gezeigt, dass die Ergebnisse aus den SANS Daten und aus der Dilatometrie qualitativ, als auch quantitativ vergleichbar sind. Das bedeutet, dass bei der Sorption die maximale Verformung bei komplett gefüllten Poren denselben Wert für beide Messmethoden ergibt. Die absoluten Werte der maximalen Dehnung zeigen, dass das Ausmaß der Verformung von hierarchisch porösen Materialien nicht, wie anfänglich vermutet, hauptsächlich von den Mesoporen, sondern vor allem vom Mikroporenanteil abhängig ist. Der Vergleich zwischen Probe C (mit Mikroporen) und S (ohne Mikroporen) zeigt, dass die Verformung für Probe C um einen Faktor 6 bis 7 größer ist als jene der Probe S. Dieser Effekt kann noch durch Sorption des Adsorptivs in den organischen Resten, die sich in den Mikroporen und an den Mesoporenwänden wie bei Probe A befinden können, verstärkt werden. Bei der genaueren Untersuchung des Bereichs der Kapillarkondensation hat sich ergeben, dass sich die Verformungen in diesem Bereich für beide Methoden unterscheiden. Dieses Ergebnis kann darauf zurückgeführt werden, dass die Dehnung der makroskopischen Ebene durch die axiale und radiale Dehnung der Porenbündel bestimmt wird, und im Gegensatz dazu die Dehnung der Mesoporen nur von der radialen Richtung abhängig ist. Dabei dominiert für die makroskopische Dehnung der Effekt der axialen Dehnung der Streben, die, wie schon einfache Konzepte (Kesselformel) zeigen, geringer ist, als die radiale Dehnung, weshalb auch die Kontraktion bei der Adsorption größer für die Mesoporen, als für die makroskopische Probe, ausfällt.

Es hat sich bei der Auswertung der SANS Daten gezeigt, dass es auch möglich ist, aus dem inkohärenten Anteil der Streuung, die Sorptionsisotherme zu rekonstruieren. Damit ist es möglich Sorptionsisothermen, die mit kommerziellen Geräten gemessen wurden, zu verifizieren bzw. Parameter bezüglich der Porosität direkt aus den SANS Daten zu gewinnen, ohne komplementäre Messungen durchführen zu müssen.



### 5.3. *In-situ SAXS vs. in-situ SANS*

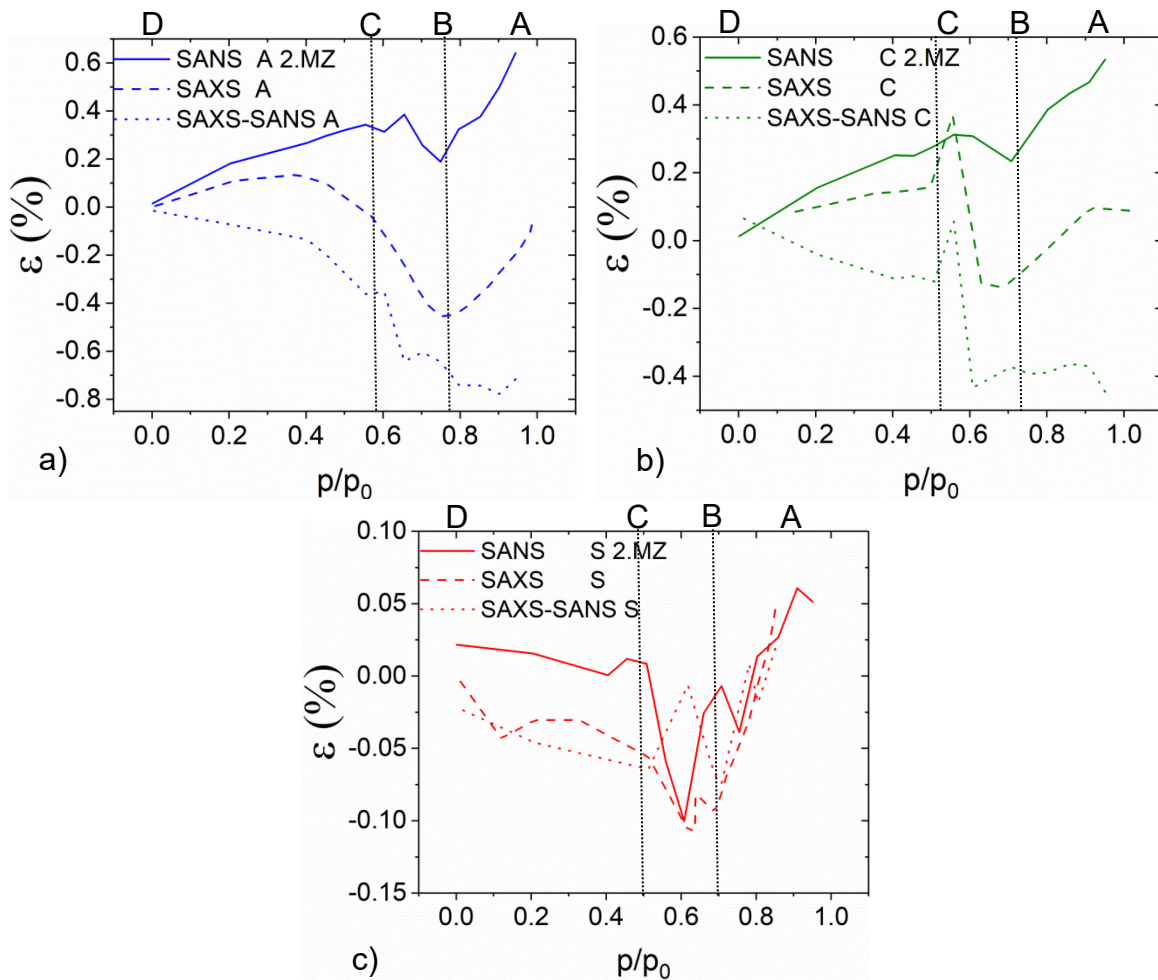
Die Resultate des vorherigen Kapitels zeigen, dass in-situ SANS Messungen und die daraus folgenden Informationen über die sorptionsinduzierte Verformung, qualitativ die einzelnen Bereiche der Sorption, wie auch quantitativ die absoluten Werte, verlässlich und reproduzierbar wiedergeben. Werden die in-situ Versuche jedoch mit SAXS anstatt mit Neutronen wiederholt, so bemerkt man, dass die Größe der Verformungen nicht mit jenen der Dilatometrie übereinstimmen. Dies zeigten auch schon frühere Experimente an ähnlichen Proben. Eines dieser Experimente wurde zeitlich zu Beginn dieser Doktorarbeit durchgeführt und ist detailliert in Balzer et al (2015) [20] beschrieben. Das Ergebnis dieser Arbeit ist in Abbildung 68 dargestellt. Der Unterschied des qualitativen Verlaufs der beiden Dehnungsisothermen und des quantitativen maximalen Wertes von ca. 2 bei gefüllten Poren, wurde durch die unterschiedlichen Spannungen der zylindrischen Poren in die axiale und in die radiale Richtung erklärt. Allerdings zeigt die theoretische Arbeit von Balzer et al. (2017) [73] (siehe Kapitel 2.2.3 und Abbildung 67), dass diese Interpretation nicht stimmen kann, da trotz unterschiedlicher Verformung im Bereich der Kapillarkondensation die Dilatometrie und SANS Daten dieselbe maximale Dehnung, bei gefüllten Poren, aufweisen sollten. Diese Arbeit von Balzer et al. (2017) entstand jedoch erst kürzlich, weshalb experimentelle Wege gesucht wurden, um die Unterschiede der Daten zu erklären.



**Abbildung 68:** Dehnungsisotherme erhalten durch Dilatometrie und SAXS, gemessenen an derselben Art von Probe Nachdruck mit Erlaubnis von © 2014 De Gruyter [20]

Der Umstand, dass die verschiedenen Experimente in Abbildung 68 nicht an demselben Probenstück gemessen wurden, führte dazu, die Dilatometrie und die Streumessungen simultan durchzuführen, damit die Messungen nicht nur an derselben Probe durchgeführt werden, sondern auch noch bei denselben

äußeren Bedingungen (Temperatur, Feuchtigkeit, Wärmequellen in der Umgebung, etc.). Die Wahl Röntgenstrahlung durch Neutronen zu ersetzen, ermöglichte auch noch den Einfluss der Adsorptivs mit Hilfe des 0 SLD Wassers auf die Daten zu minimieren, da schon die Doktorarbeit von Johannes Prass [97, 99] gezeigt hat, dass die Dehnungsisothermen, die mit in-situ SAXS Messungen bestimmt werden, eine so genannte Pseudodehnung aufweisen (siehe Kapitel 2.3.4). Der Einfluss dieser scheinbaren Dehnung wurde von Johannes Prass jedoch nur im Bereich der Kapillarkondensation untersucht. Nach der Kapillarkondensation, bei komplett gefüllten Poren, sollte laut den Ergebnissen von Prass, die Pseudodehnung Null sein. Abbildung 68 zeigt jedoch, dass sich die maximalen Werte der Dilatometrie und der SAXS Dehnungsisothermen bei  $p/p_0=1$  um einen Faktor 2 unterscheiden. Aufgrund der Ergebnisse der zuvor gezeigten in-situ SANS und in-situ Dilatometrie Experimente kann ein unterschiedliches Verhalten, bezüglich der maximalen Dehnung der verschiedenen hierarchischen Ebenen, ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund sind zusätzlich zu den in-situ SANS Messungen auch noch in-situ SAXS Messungen an den Proben A, C und S durchgeführt worden. Die Probe A und S sind dafür mit ISSU (siehe Kapitel 3.2) voll automatisch im N8 Horizon untersucht worden, während Probe C im Probenhalter der SANS Experimente im Bruker Nanostar gemessen wurde. Die Ergebnisse der in-situ SAXS Messungen sind in Abbildung 69 a)-c) dargestellt und werden darin mit den in-situ SANS Daten verglichen, da diese, wie zuvor gezeigt, die tatsächliche Dehnung zeigen und auch keinen Kontrasteffekt zwischen Adsorbent und Adsorbat aufweisen sollten. Bei beiden Experimenten wurde 0 SLD Wasser als Adsorptiv verwendet um Unterschiede zu destilliertem H<sub>2</sub>O (z.B. durch Isotopeneffekte) ausschließen zu können. Da, wie in Kapitel 2.2.2 erwähnt, die Adsorption ein metastabiler und die Desorption ein stabiler Prozess ist (siehe Kapitel 2.2), werden in den folgenden Abbildungen ausschließlich die Desorptionsäste der Dehnungsisothermen miteinander verglichen. Dabei ist zu beachten, dass die Diagramme von links nach rechts, dem Desorptionsverlauf folgend, zu lesen sind.



**Abbildung 69:** Vergleich der Desorption-Dehnungsisothermen der in-situ SAXS Messungen (strichlierte Linie) mit den in-situ SANS Messungen (durchgezogene Linie) a) der Probe A, b) der Probe C und c) der Probe S, sowie die aus ihrer Differenz errechnete Pseudodehnung (gepunktete Linie), die den Unterschied zwischen den Neutronendaten und den Röntgendaten beschreibt. Die Bereiche Schichtbildung (C-D), Kapillarevaporation (B-C) und volle Poren bis zur Kapillarevaporation (A-B) sind mit schwarz gepunkteten Linien angedeutet

Es ist zu erkennen, dass die SAXS Dehnungsisothermen für Probe A und C sehr stark von den SANS Dehnungsisothermen besonders in den Bereichen der Schichtbildung (Bereich C-D) und der Kapillarevaporation (Bereich B-C) abweichen. Die Verläufe der SAXS und SANS Dehnungsisothermen zwischen der Kapillarkondensation und den vollkommen gefüllten Poren (Bereich A-B) bei  $p/p_0=1$  sind hingegen parallel und nur durch einen konstanten Faktor zueinander verschoben. Bei der Probe S lässt sich erkennen, dass die SAXS Dehnungsisotherme von der SANS Dehnungsisotherme, hauptsächlich im Bereich der Schichtbildung, unterscheidet und sich die beiden Kurven zum Ende der Kapillarkondensation treffen. Der Bereich der Kapillarevaporation zeigt unerwarteter Weise, eine stärker Expansion der SANS Dehnungsisotherme, als die SAXS Dehnungsisotherme. Im Bereich A-B haben beide Dehnungsisothermen beinahe denselben Verlauf. In der Abbildung 69 sind für alle Proben die Differenz der SAXS und SANS Dehnungsisothermen als gepunktete Linie dargestellt und zeigen die scheinbare Verschiebung der SAXS

Kurve gegenüber der SANS Kurve. Somit verkörpert die gepunktete Kurve die experimentell bestimmte Pseudodehnung aufgrund der SAXS Kontrasteffekte für jede Probe. Diese entspricht jedoch nicht gänzlich dem erwarteten Verlauf, der in Abbildung 70 dargestellt ist.

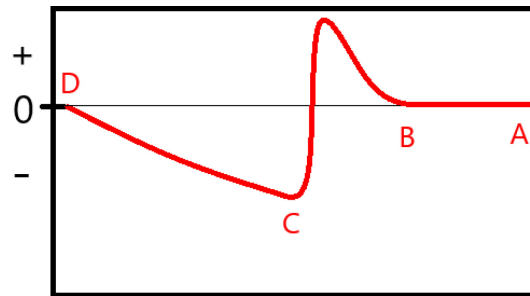


Abbildung 70: schematische Darstellung der Pseudodehnung

Beim Vergleich der experimentell bestimmten Pseudodehnungen und Abbildung 70 kann festgestellt werden, dass im Bereich der Schichtbildung (C-D) alle Proben den erwarteten Verlauf bestätigen. Die Abnahme der Pseudodehnung in diesem Bereich ist dadurch zu erklären, dass sich durch die Abnahme der Schichtdicke bei der Desorption (SAXS), die Porenradien scheinbar vergrößern. Dadurch verändert sich der Formfaktor und der Bragg Peak wird zu kleineren q-Werten verschoben. Diese Verschiebung führt zu einer positiven scheinbaren Dehnung, die im Desorptionsast der Dehnungsisotherme, nach der Kapillarevaporation, zu einer Abnahme der negativen Pseudodehnung von Punkt C bis zu Punkt D (leere Poren) führt. Die Formfaktoränderung bei sich ändernden Mesoporenradius ist in Abbildung 71 a) für zwei sehr unterschiedliche Porengrößen dargestellt, um die damit einhergehende Verschiebung, in Abbildung 71 b), deutlich zu zeigen und den erwarteten Verlauf der Pseudodehnung im Bereich der Schichtbildung zu bestätigen. Für den Strukturfaktor wurde dafür, der Einfachheit halber, eine Gaußkurve verwendet.

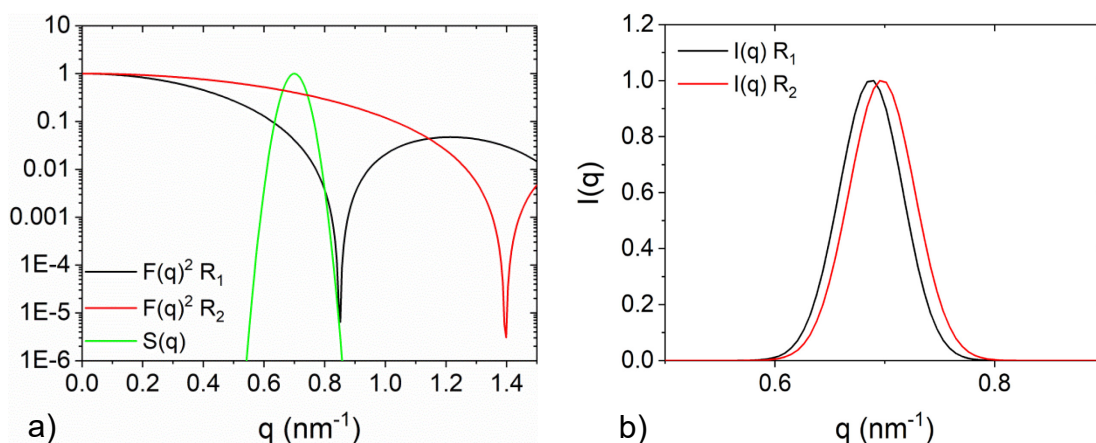
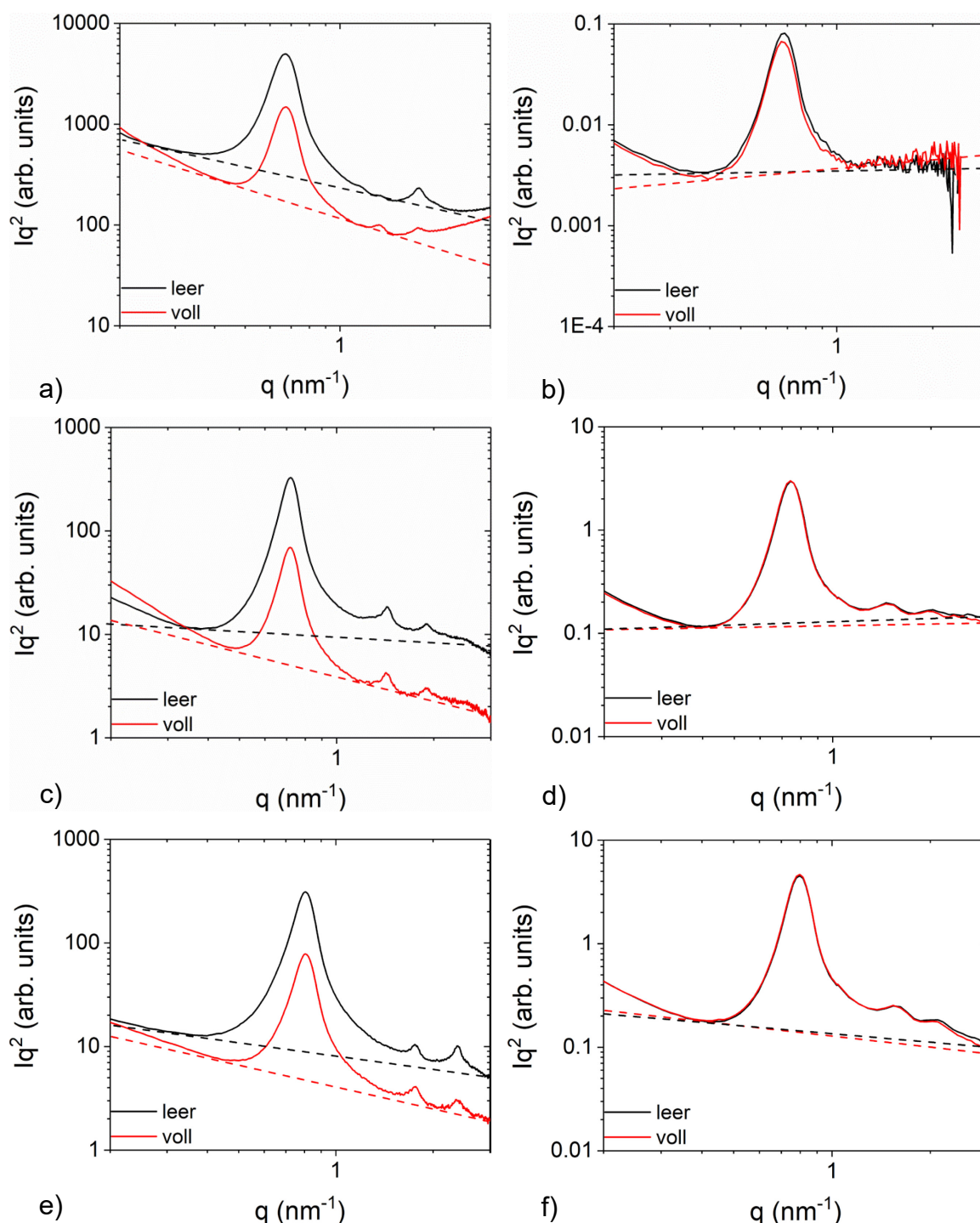


Abbildung 71: a) Formfaktor aus Gleichung (55) für zwei verschiedene Porenradien:  $R_1 > R_2$  und gaußförmiger Strukturfaktor; b) Braggpeak  $I(q)$  für  $R_1$  und  $R_2$  aus  $I(q) = F(q)^2 \cdot S(q)$ ; Peak verschiebt sich bei kleineren Radius zu größeren q-Werten, die zu einer negativen Dehnung führt.

Es ist noch zu erwähnen, dass eine Radienverkleinerung durch eine Multilagenbildung des Adsorbats in diesem Ausmaß für mesoporösen Materialien

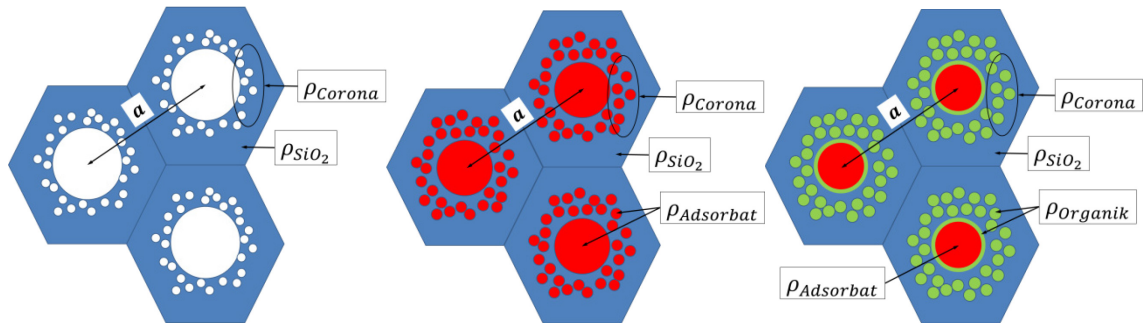
nicht erwartet wird. Die expansive Verschiebung, die in der Arbeit von Prass vor allem bei Materialien mit Mikroporen kurz vor dem Ende der Kapillarevaporation beobachtet wurde (SAB 15), tritt in den SAXS Dehnungsisothermen nur für Probe C deutlich hervor.



**Abbildung 72:** Vergleich des mikroporenbewandten Untergrunds von einer vollen und einer leeren Probe: a) Probe A SAXS; b) Probe A SANS; c) Probe C SAXS; d) Probe C SANS; e) Probe S SAXS; f) Probe S SANS; die strichlierten Linien sollen als Trendlinie dienen und die Erkennbarkeit des diffusen Untergrunds erleichtern

Bei vollkommen gefüllten Poren zeigen die beiden Proben A und C eine stark negative Pseudodehnung, die eine Verschiebung der Dehnungsisotherme und somit eine Gesamtdehnung von Null bei  $p/p_0=1$  zur Folge hat. Dies widerspricht der analytischen Berechnung von Prass, wie auch dem numerischen Modell von Müter, die beide keine Pseudodehnung bei gefüllten Poren erwarteten. Eine Möglichkeit, die die Pseudodehnung bei gefüllten Poren erklären könnte ist der die Streukontraständerung, die durch die Adsorption eines Adsorptivs mit  $SLD \neq 0$  verursacht wird. Diese kann die diffuse Streuung der Mikroporen, als auch auf die Streuung der Mesoporen stark beeinflussen. In Abbildung 72 sind die Streukurven der Proben A, C und S für den leeren und gefüllten Zustand in Form eines Kratky Plots, einerseits für SAXS und andererseits für SANS Messungen, dargestellt. Werden die SAXS Streukurven (Abbildung 72 c) und e)) der Proben mit und ohne Mikroporen (Probe C und S) verglichen, so lässt erkennen, dass der Unterschied zwischen der leeren und der vollen Probe C viel größer ist, als für Probe S. Bei rein mesoporösen Materialien, wären parallele Streukurven für die volle und die leere Probe zu erwarten, lediglich um einen Faktor verschoben, der der Streukontraständerung entsprechen sollte. Der Streukontrast bei leeren Poren entspricht dem Quadrat der Differenz der Streulängen zwischen der mikroporösen Mesoporenwand (Corona) und den leeren Poren ( $\Delta\rho_{meso\ leer}^2 = (\Delta\rho_{Corona} - 0)^2$ ) und bei gefüllten Poren zwischen der Corona und dem Adsorbat ( $\Delta\rho_{meso\ voll}^2 = (\Delta\rho_{Corona} - \Delta\rho_{Adsorbat})^2$ ), wie in Abbildung 73 dargestellt. Bei Mesoporösen Materialien mit Mikroporen hingegen setzt sich die Intensität der Streukurve aus dem Beitrag des mesoporösen Peaks und der diffusen Untergrundstreuung zusammen. Genau genommen müsste auch der Streuanteil der Makroporen berücksichtigt werden, wie im Modell von Gomez et al. [130]. Da der Streuanteil der Makroporen im betrachteten q-Bereich jedoch vernachlässigbar klein ist, wird auf diesen nicht mehr weiter eingegangen. Bei der Streukontraständerung durch das Adsorbat, kommt es dann, zum einen, zur Verschiebung der Intensität, wie bei rein mesoporösen Materialien und zusätzlich zu einer Streukontraständerung zwischen den Mikroporen und der Silikamatrix ( $\Delta\rho_{mikro\ leer}^2 = (\Delta\rho_{SiO_2} - 0)^2$ ;  $\Delta\rho_{mirko\ voll}^2 = (\Delta\rho_{SiO_2} - \Delta\rho_{Adsorbat})^2$ ). Diese kann zur Folge haben, dass, durch die Addition mit der Mesoporenstreuung, der Bragg Peak in seiner Position verschoben wird. Dies könnte der Grund für die Pseudodehnung vor der Kapillarevaporation (bzw. nach der Kapillarkondensation) sein, und somit die konstante Verschiebung zwischen der Dehnung der SAXS und SANS Daten bei gefüllten Poren für Probe A und C sein (siehe Abbildung 69 a) und b) bei  $p/p_0 > 0.65$ ). Die Mikroporen könnten auch eine Schwellung der mesoporösen Wand bei der Sorption verursachen, ohne dass sich diese Verformung auf den Abstand zwischen den Poren auswirkt (siehe Abbildung 73). Dies würde, durch die strukturelle Änderung der Corona, zu einem zusätzlichen Kontrasteffekt führen, der sich auf die Höhe des Bragg Peaks auswirken kann und somit eine Erklärung für die Intensitätsänderung der SANS

Streukurven der Probe C, bei Adsorption des 0 SLD Wassers, sein könnte (siehe Abbildung 63 b)).



**Abbildung 73:** Schwellung der mikroporösen Mesoporenwand bei der Sorption; leere Poren sind weiß, das Adsorbat ( $\Delta\rho^2 > 0$ ) rot und die organische Reste grün dargestellt

Für Probe C in Abbildung 72 c) ist gut zu erkennen, wie stark sich der Untergrund bei leeren Poren vom Untergrund bei vollen Poren unterscheidet (angedeutet durch strichlierte Linien). Bei den SANS Streukurven in Abbildung 72 d) ist dieser Unterschied nur noch sehr gering erkennbar. Da das Adsorptiv bei den SANS Messungen eine Streulängendichte von 0 besessen hat, sollte es zu keiner Kontraständerung aufgrund des Adsorbats kommen. Die Kontraständerung aufgrund einer Schwellung der Mesoporenwand kann jedoch sehr wohl auftreten und könnte wie schon gesagt zur Intensitätsänderung des Bragg Peaks der Probe C (siehe Abbildung 63 b)), sowie zur leichten Änderung des Untergrunds (siehe Abbildung 72 b)) führen. Werden die SAXS Ergebnisse der Probe C mit jenen der Probe S verglichen, lässt sich erkennen, dass Probe C größere Unterschiede zwischen den Kurven für leere und volle Poren, aufgrund der vorhandenen Mikroporen, aufweist. Die SANS Ergebnisse hingegen zeigen einen weitaus geringeren Unterschied zwischen den Kurven der leeren Poren und der vollen Poren, wie auch zwischen Probe C und S. Zu erkennen ist jedoch, dass der Untergrund im Bereich großer q-Werte, größer für die Probe C, als für Probe S, ist. Grund dafür sind wiederum die Mikroporen, deren diffuse Streuung in diesem Bereich deutlich zu erkennen ist. Da sich der Untergrund der SANS Kurven der Probe C nicht so stark ändert wie für die SAXS Kurven, kann gefolgert werden, dass der Kontrastunterschied zwischen den Mikroporen und der Silikamatrix, bedingt durch das Adsorbat, der größte Einfluss auf die Pseudodehnung sein dürfte.

Eine Bestätigung für diese Annahme könnte der Vergleich der SAXS und SANS Streukurven der Probe S, in Abbildung 72 e) und f), sein, der zeigt, dass der Anteil der diffusen Streuung generell für beide Messmethoden geringer ist, als für Probe C. Dieses Ergebnis könnte auf den deutlich geringeren Anteil an Mikroporen in der Probe zurückzuführen sein. Der Verlauf des Untergrunds in den SAXS Daten für leere und volle Poren der Probe S ist deutlich paralleler als für Probe C, wie für rein mesoporöse Materialien angenommen. Auch die SANS Streukurven zeigen einen geringeren diffusen Streuanteil, vor allem im Bereich großer q-Werte, der aufgrund der niedrigeren Intensität stärker von der diffusen

Streuung der Mikroporen beeinflusst wird. Die Dehnungsisotherme für Probe S verdeutlicht die Vermutung, dass die Pseudodehnung im Bereich relativer Drücke oberhalb der Kapillarkondensation von der Mikroporosität abhängt, da der Verlauf der SAXS Dehnungsisotherme der Probe S, die keine Mikroporen aufweist, in Abbildung 69 c) quasi ident mit dem Verlauf der SANS Dehnungsisotherme ist.

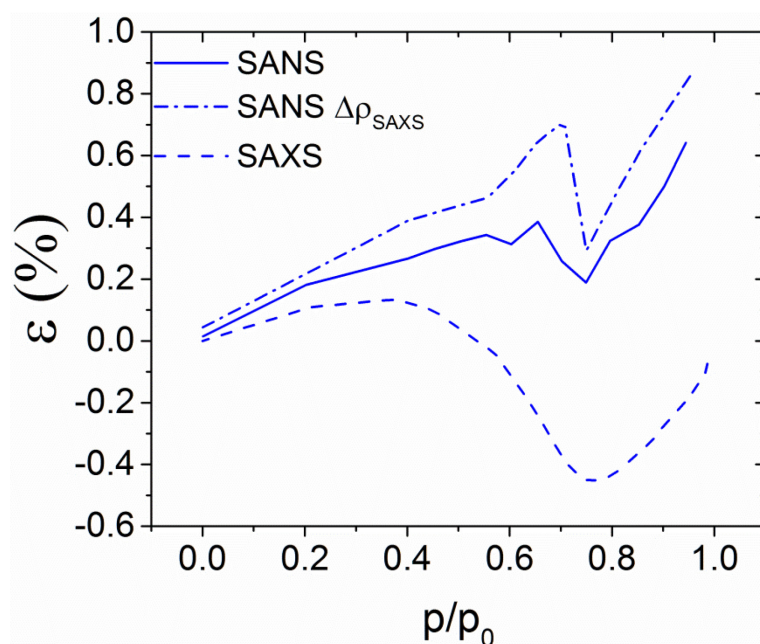
Probe A zeigt ähnliche Tendenzen wie Probe C, mit dem Unterschied, dass die der Anteil an der diffusen Streuung noch höher ist, und der Unterschied zwischen leerer und voller Probe noch größer ausfällt. Dies lässt die Vermutung zu, dass die organischen Reste, als dritte bzw. vierte Phase, einerseits den Kontrasteffekt zwischen Adsorbat und Silikamatrix noch verstärken dürften, und andererseits zu einer stärkeren Schwellung der Porenwand führen könnten. Dadurch wäre der deutlich größere Verschiebung durch die Pseudodehnung in Abbildung 69 a), als bei Probe C in Abbildung 69 b), erklärbar.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass in Dehnungsisothermen von SAS Messungen, mit einem Adsorptiv, das eine  $SLD \neq 0$  aufweist, in den beiden Bereichen, Schichtbildung und Kapillarkondensation, Pseudodehnungen auftreten. Diese werden zum einen verursacht durch die scheinbare Verengung des Porenradius, aufgrund der Schichtbildung an der Mesoporenwand und der damit verbundenen Formfaktoränderung. Zum anderen kommt es bei der Kapillarkondensation in hierarchisch porösen Materialien zu zwei verschiedenen Kontraständerungen, die einander zu verstärken scheinen. Der Unterschied in der Streulänge zwischen Silika und leerer Mesopore bzw. Silika und Adsorbat führt zu Intensitätsabnahme der Streuung und zu einer Füllfaktor-abhängigen Pseudodehnung. Die Kontraständerung zwischen Mikroporen und Silikamatrix bei der Sorption führt hingegen zu einer Änderung des diffusen Untergrunds und somit zu einer Verschiebung des Bragg Peaks. Diese Verschiebung ist auch nach der Kapillarkondensation vorhanden und dürfte der Grund sein, weshalb die maximale Dehnung der SAXS Daten bei  $p/p_0=1$  von jenen der Dilatometrie und SANS Messungen abweichen, wie schon zu Beginn in Abbildung 68 gezeigt. Bei mesoporösen Materialien mit Mikroporen in der Mesoporenwand kann es auch noch zur Schwellung der Porenwand kommen, die aufgrund der strukturellen Änderung der Corona eine Kontraständerung zur Folge hat. Diese kann auch zur Abnahme der Streuintensität beitragen, selbst wenn die Streulängendichte des Adsorbats Null beträgt.

Die bisher präsentierten Ergebnisse der Probe A haben gezeigt, dass sich organische Reste in den Mikroporen und an den Mesoporenwänden befinden. Es hat den Anschein, dass diese sowohl den Sorptionsprozess als auch die sorptionsinduzierte Verformung stark beeinflussen. Um nun ein besseres Verständnis für den Einfluss der Organik auf die Verformung zu bekommen, wurde noch ein weiterer in-situ SANS Versuch durchgeführt. Dazu wurde wieder die Manipulierbarkeit der Streulängendichte von  $H_2O$  für Neutronen durch die Mischung mit  $D_2O$  genützt. Für dieses Experiment wurde die Streulängendichte



so gewählt, dass der Streukontrast zwischen der Silikamatrix und dem Wasser demselben relativen Wert, wie für in-situ SAXS Messungen, entspricht. Dadurch sollten sich die Dehnungsisothermen der SANS und SAXS Daten nur aufgrund des zusätzlichen Streukontrastes der organischen Reste unterscheiden. Die Probe wurde, wie auch schon für die anderen Experimente, zu allererst konditioniert und dann nach demselben Messprotokoll wie Probe A, C und S bei der Sorption von 0 SLD Wasser gemessen. Da die Messzeit zu diesem Zeitpunkt nur noch wenige Punkte zuließ, haben wir uns dazu entschieden, nur die stabile Desorption mit so vielen Punkten wie möglich zu messen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 74 mit der Dehnungsisothermen der SANS Messungen mit 0 SLD Wasser und mit der SAXS Dehnungsisotherme dargestellt.



**Abbildung 74:** Vergleich der Dehnungsisothermen aus den in-situ SANS Messungen mit 0 SLD Wasser und Wasser mit äquivalenten Kontrast von Wasser zu Silika bei SAXS Messungen

Werden die verschiedenen in-situ SANS Messungen in Abbildung 74 verglichen, lässt sich bemerken, dass es zwischen 0 SLD Wasser und Wasser mit der SAXS SLD zu einer Verschiebung zu größeren Werten kommt. Dementsprechend muss die Differenz der SANS Daten mit  $\rho_{SAXS}$  und mit 0 SLD positiv sein. Dieser Effekt war so nicht zu erwarten und muss durch das Vierphasensystem dieser Probe bei der Sorption von Wasser mit SAXS SLD verursacht werden. Natürlich muss hier auch noch berücksichtigt werden, dass der Streukontrast für Neutronen, wie schon beschrieben von Isotopeneffekten beeinflusst sein könnte. Die SANS Dehnungsisotherme mit SAXS SLD zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die die SAXS Dehnungsisotherme im Bereich zwischen der Kapillarkondensation und vollkommener Füllung und ebenso eine deutlich größere Expansion bei der Kapillarkondensation. Diese ist jedoch sprunghaft, wie bei Probe C, und nicht kontinuierlich. Eine Erklärung dafür könnte die geringere Dichte an Druckschritten sein, die dazu führt, dass Poren mehrerer Größen gleichzeitig entleert werden.

Durch die Vernetzung der Poren könnte es dazu kommen, dass auch kleinere Poren vorzeitig entleert werden, die normalerweise erst bei niedrigeren Drücken desorbierbar sind. Bei der anschließenden Äquilibration wäre es möglich, dass diese Poren aufgrund der Relaxation des Materials auch nicht mehr gefüllt werden, obwohl sie es bei dem vorherrschenden Druck sein müssten. Somit wäre dann die Expansion der Poren innerhalb eines Druckschrittes deutlich größer und daher in der Dehnungsisotherme sprunghaft.

Der große Unterschied zwischen den SANS und SAXS Dehnungsisothermen bei Sorption von Wasser mit demselben Streukontrast könnte nun Aufschluss über die Physisorption und auch über die Chemisorption der organischen Reste bringen. Mit Hilfe verschiedener Blockkopolymere wäre es vielleicht möglich über die Herstellung der Proben, auch die Verformung zu steuern. Untersuchungen dazu werden jedoch Bestandteil anderer Arbeiten sein.

## 6. Schlussfolgerung und Ausblick

Zu Beginn dieser Arbeit stellten sich drei Fragen bezüglich der sorptionsinduzierten Verformung hierarchisch poröser Materialien, die es zu beantworten galt.

Die Ergebnisse der in-situ SANS und Dilatometrie Experimente haben gezeigt, dass die maximale Verformung, bei vollkommen gefüllten Mesoporen gleich groß für die SANS Dehnungsisotherme, als auch für die Dehnungsisotherme der Dilatometrie ist. Das bedeutet, dass die radiale Verformung der Mesoporen der Verformung des gesamten Netzwerkes gleicht. Werden die Verläufe der Dehnungsisothermen von SANS und Dilatometrie miteinander verglichen, fällt jedoch auf, dass sich diese im Laufe des Sorptionsprozesses deutlich voneinander unterscheiden. Vor allem im Bereich der Kapillarkondensation weisen die SANS Daten eine deutlich stärkere Kontraktion auf. Dieses Ergebnis kann darauf zurückgeführt werden, dass die axiale Dehnung der Mesoporen deutlich stärker ist als die radiale Dehnung. Die makroskopische Dehnung ist, aufgrund des Längen zu Breitenverhältnisses der Streben, somit ca. viermal so stark von der axialen Dehnung.

Die Ergebnisse der in-situ Messungen zeigen auch, dass die Mikroporen den größten Einfluss auf die Dehnung von hierarchisch porösen Materialien haben. Deshalb weisen die mesoporösen Proben mit Mikroporen eine Dehnung auf, die ein Vielfaches der Dehnung der Probe ohne Mikroporen entspricht. Dieser Effekt kann auch noch erhöht werden, indem die Mikroporen mit organischen Resten gefüllt sind.

Die Untersuchung von Proben, die während ihrer Gelierung Scherprozessen ausgesetzt waren, hat gezeigt, dass es möglich ist eine bevorzugte Orientierung der Streben, und somit der Mesoporen bewirken zu können. Es konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, dass diese Proben auch eine präferierte Orientierung der Verformung aufweist.

Neben der Beantwortung der grundlegenden Fragen konnte auch noch gezeigt werden, dass in-situ SANS Daten bei Sorption von 0 SLD Wasser, die Möglichkeit bieten, die Sorptionsisotherme aus der inkohärenten Streuung quantitativ zu berechnen. Ein weiteres Ergebnis zeigt, dass die in-situ SAXS Dehnungsisothermen sehr stark von einer Pseudodehnung abhängig ist, die aufgrund der Streukontraständerung bei der Sorption eines Adsorptivs mit einer Streulängendichte ungleich Null in Mikroporen auftritt. Diese führt im Gegensatz zu den Streukontraständerungen in den Mesoporen zu einer bleibenden Pseudodehnung, die eine Verschiebung der Dehnungsisotherme bei vollständig gefüllten Poren zur Folge hat.

Mit Hilfe der Ergebnisse dieser Arbeit, könnte in Zukunft versucht werden, die sorptionsinduzierte Verformung mit unterschiedlichen Polymeren zu steuern. Dafür wird es jedoch noch nötig sein, ein gewisses Verständnis bezüglich der Verteilung der organischen Reste in den Poren und die verschiedenen Wechselwirkungen, organische Reste – Adsorbent, bzw. organische Reste-Adsorbat, besser zu verstehen. Dazu könnten in-situ SANS Untersuchungen dienen, indem die Streulängendichte des Adsorptivs variiert wird, um so die genaue Zusammensetzung der organischen Reste, sowie die Änderung dieser Zusammensetzung während der Sorption, eruieren zu können. Damit wäre es möglich präzise die Änderung des Streukontrastes aufgrund der Sorption zu bestimmen, wodurch die Pseudodehnung quantifizieren sein sollte. Damit wäre es machbar Dehnungsisothermen an Labor SAXS Anlagen quantitativ zu messen.

Ein weiteres Zukunftsziel ist die Umsetzung der in-situ Stickstoffsorption mit ISSU im N8Horizon. Die ersten Tests haben bisher gezeigt, dass es möglich ist, die gewünschte Temperatur von flüssigem Stickstoff zu erreichen. Somit können die ersten in-situ SAXS Versuche mit Stickstoff gestartet werden. Der Vorteil dieses Gases liegt in der Vergleichbarkeit der Daten der standardmäßig durchgeführten Stickstoffsorption. Gleichzeitig sollte es mit ISSU auch möglich sein quantitativ die Sorptionsisothermen bestimmen zu können.

Auch Proben mit Vorzugsorientierung dürften weiterhin noch von wissenschaftlichen Interesse sein, da noch die Frage zu klären ist, ob es möglich ist, die Strebenorientierung gezielt nach Wunsch zu beeinflussen und ob die sorptionsinduzierte Verformung dann auch eine Vorzugsorientierung aufweist. Sollte dies gezeigt werden können, so wäre es möglich, in Kombination mit verschiedenen Polymeren die Verformung in Größe und Richtung vorzugeben und somit Applikationen im Bereich der Aktuatorik zu ermöglichen. Es ist auch denkbar, dass bestimmte Wechselwirkungen von Adsorptiven mit den organischen Resten, zum Beispiel für die Detektion spezifischer Gase genutzt werden könnte.

Damit die nun sehr gut charakterisierte hierarchische Porenstruktur in verschiedensten Gebieten eingesetzt werden kann, wird nun versucht, die Struktur in anderen Materialien zu reproduzieren. Dazu zählt Kohlenstoff, der zusätzlich aktivierbar ist, um die Mikroporosität und damit verbunden die sorptionsinduzierte Verformung zu erhöhen. Erste Versuche haben jedoch gezeigt, dass Kohlenstoffe, die mittels Templierung der hierarchisch porösen Silikamonolithen hergestellt wurden, eine sehr starke Heterogenität in der Struktur aufweisen, die die hexagonale Ordnung der Mesoporen stark beeinflusst. Dennoch ist es möglich dieses hierarchisch poröse Material, als Zellenmaterial für Super-Kondensatoren zu verwenden, da in diesem Fall die sorptionsinduzierte Verformung nicht von primärer Bedeutung ist.

Ein weiteres Material von Interesse wäre kristallines Siliziumoxid, das eine thermische, chemische und mechanische Festigkeit besitzt. Beim Versuch Silikamonolithe durch Wärmebehandlung in kristallines  $\text{SiO}_2$  umzuwandeln, hat sich jedoch gezeigt, dass es zumeist nicht nur zu einer Umwandlung der Struktur kommt, sondern auch zum Verlust der Mesoporosität aufgrund von Sinterprozessen. Proben, die dennoch eine Mesoporosität aufweisen sind jedoch mechanisch so steif, dass die Bestimmung der sorptionsinduzierten Verformung mit SAXS oder SANS nicht mehr möglich sein dürfte, da die Auflösungsgrenze womöglich unterschritten wird.

---

**Im Rahmen dieser Arbeit sind folgende Publikationen entstanden:**

R. Morak, S. Braxmeier, L. Ludescher, F. Putz, S. Busch, N. Hüsing, G. Reichenauer and O. Paris , “Quantifying adsorption induced deformation of nanoporous materials on different length scales,” Journal of Applied Crystallography, 2017

F. Putz, R. Morak, M. S. Elsaesser, C. Balzer, S. Braxmeier, J. Bernardi, O. Paris, G. Reichenauer and N. Huesing, “Setting Directions: Anisotropy in Hierarchically Organized Porous Silica,” Chem. Mater., 2017.

C. Balzer, R. Morak, M. Erko, C. Triantafillidis, N. Hüsing, G. Reichenauer and O. Paris, “Relationship Between Pore Structure and Sorption-Induced Deformation in Hierarchical Silica-Based Monoliths,” Zeitschrift für Physikalische Chemie, vol. 229, no. 7-8, 2015.

## Literatur

- [1] H.-B. de Saussure, *Essais sur l'hygrométrie*: chez Samuel Fauche père et fils, 1783.
- [2] G. Y. Gor and P. Huber, "Adsorption-induced deformation of nanoporous materials - A review," *Applied Physics Reviews*, p. 11303, 2017.
- [3] J. W. McBain and J. Ferguson, "On the Nature of the Influence of Humidity Changes upon the Composition of Building Materials," *J. Phys. Chem.*, vol. 31, no. 4, pp. 564–590, 1927.
- [4] F. T. Meehan, "The Expansion of Charcoal on Sorption of Carbon Dioxide," *Roy. Soc. Proc., A*, pp. 199–207, 1927.
- [5] D. H. Bangham and N. Fakhoury, "The Expansion of Charcoal accompanying Sorption of Gases and Vapours," *Nature*, vol. 122, no. 3079, pp. 681–682, 1928.
- [6] H. Briggs and R. P. Sinha, "V.—Expansion and Contraction of Coal caused respectively by the Sorption and Discharge of Gas," *Proc. R. Soc. Edinb.*, vol. 53, pp. 48–53, 1934.
- [7] R. S. Haines and R. McIntosh, "Length Changes of Activated Carbon Rods Caused by Adsorption of Vapors," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 15, no. 1, pp. 28–38, 1947.
- [8] C. H. Amberg and R. McIntosh, "A Study of Adsorption Hysteresis by Means of Length Changes of a Rod of Porous Gass," *Can. J. Chem.*, vol. 30, no. 12, pp. 1012–1032, 1952.
- [9] G. Reichenauer and G. Scherer, "Extracting the pore size distribution of compliant materials from nitrogen adsorption," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 187-188, pp. 41–50, 2001.
- [10] G. Reichenauer and G. Scherer, "Nitrogen sorption in aerogels," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 285, no. 1-3, pp. 167–174, 2001.
- [11] G. Reichenauer and G. Scherer, "Nitrogen adsorption in compliant materials," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 277, no. 2-3, pp. 162–172, 2000.
- [12] G. Dolino, D. Bellet, and C. Faivre, "Adsorption strains in porous silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 24, pp. 17919–17929, 1996.
- [13] P.-A. Albouy and A. Ayrat, "Coupling X-ray Scattering and Nitrogen Adsorption: An Interesting Approach for the Characterization of Ordered Mesoporous Materials. Application to Hexagonal Silica," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 8, pp. 3391–3397, 2002.
- [14] G. A. Zickler, S. Jähnert, S. S. Funari, G. H. Findenegg, and O. Paris, "Pore lattice deformation in ordered mesoporous silica studied by in situ small-angle X-ray diffraction," *Journal of applied crystallography*, vol. 40, no. s1, s522-s526, 2007.

- [15] G. Gunther, J. Prass, O. Paris, and M. Schoen, "Novel insights into nanopore deformation caused by capillary condensation," (eng), *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 8, p. 86104, 2008.
- [16] S. Jähnert *et al.*, "Pore Structure and Fluid Sorption in Ordered Mesoporous Silica. I. Experimental Study by in situ Small-Angle X-ray Scattering," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 34, pp. 15201–15210, 2009.
- [17] J. Prass, D. Mütter, P. Fratzl, and O. Paris, "Capillarity-driven deformation of ordered nanoporous silica," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 8, p. 83121, 2009.
- [18] S. Dourdain, D. T. Britton, H. Reichert, and A. Gibaud, "Determination of the elastic modulus of mesoporous silica thin films by x-ray reflectivity via the capillary condensation of water," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 18, p. 183108, 2008.
- [19] P. Sharifi *et al.*, "Humidity-driven deformation of ordered mesoporous silica films," *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials*, vol. 3, no. 3, pp. 183–190, 2014.
- [20] C. Balzer *et al.*, "Relationship Between Pore Structure and Sorption-Induced Deformation in Hierarchical Silica-Based Monoliths," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 229, no. 7-8, 2015.
- [21] R. Woltman, "Beyträge zur Hydraulischen Architektur," *Dietrich*, vol. 1794, no. 3. Band.
- [22] C. M. A. Parlett, K. Wilson, and A. F. Lee, "Hierarchical porous materials: catalytic applications," (eng), *Chemical Society reviews*, vol. 42, no. 9, pp. 3876–3893, 2013.
- [23] M. E. Davis, "Ordered porous materials for emerging applications," (eng), *Nature*, vol. 417, no. 6891, pp. 813–821, 2002.
- [24] D.-W. Wang, F. Li, M. Liu, G. Q. Lu, and H.-M. Cheng, "3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage," (eng), *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 47, no. 2, pp. 373–376, 2008.
- [25] J. R. Jones, P. D. Lee, and L. L. Hench, "Hierarchical porous materials for tissue engineering," (eng), *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, vol. 364, no. 1838, pp. 263–281, 2006.
- [26] R. M. Barrer, "435. Syntheses and reactions of mordenite," *J. Chem. Soc.*, p. 2158, 1948.
- [27] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, and C. Crowdert, "A molecular sieve with eighteen-membered rings," *Nature*, vol. 331, no. 6158, pp. 698–699, 1988.
- [28] N. Hüsing and U. Schubert, "Aerogele – luftige Materialien: Chemie, Struktur und Eigenschaften," *Angewandte Chemie*, vol. 110, no. 1-2, pp. 22–47, 1998.
- [29] J. S. Beck *et al.*, "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates," *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 10834–10843, 1992.



- [30] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, and O. Terrasaki, "Mesoporous organic-silica hybrid with crystal-like pore walls.," *Nature*, no. 44, pp. 304–307, 2002.
- [31] P. J. Bruinsma, A. Y. Kim, J. Liu, and S. Baskaran, "Mesoporous Silica Synthesized by Solvent Evaporation: Spun Fibers and Spray-Dried Hollow Spheres," *Chem. Mater.*, vol. 9, no. 11, pp. 2507–2512, 1997.
- [32] C. Liang, Z. Li, and S. Dai, "Mesoporous carbon materials: synthesis and modification," (eng), *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 47, no. 20, pp. 3696–3717, 2008.
- [33] Q. Huo *et al.*, "Synthesis and characterization of a novel extra large ring of aluminophosphate JDF-20," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, no. 12, p. 875, 1992.
- [34] G.-Y. Yang and S. C. Sevov, "Zinc Phosphate with Gigantic Pores of 24 Tetrahedra," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 121, no. 36, pp. 8389–8390, 1999.
- [35] H. K. Chae *et al.*, "A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals," (eng), *Nature*, vol. 427, no. 6974, pp. 523–527, 2004.
- [36] S. Kaskel, "Poren per Baukasten," *Nachr. Chem.*, vol. 53, no. 4, pp. 394–399, 2005.
- [37] S. Lowell, *Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density*, 1st ed. Dordrecht: Springer, 2010.
- [38] K. S. Sing, "Assesment of microporosity," *Chem. Ind.*, pp. 829–830, 1967.
- [39] K. S. W. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 54, no. 11, 1982.
- [40] K. S. W. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, no. 4, 1985.
- [41] I. Langmuir, "A new adsorption isotherm," *J. Am. Chem. Soc.*, 1918.
- [42] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [43] J. Frenkel, "Kinetic Theory of Liquids," *Oxford University Press*, 1946.
- [44] Halsey G.D., *J. Chem. Phys.*, vol. 16, p. 931.
- [45] T. L. Hill, "Theory of Physical Adsorption," in *Advances in catalysis and related subjects*, v. 4, *Advances in catalysis and related subjects*, W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky, and E. K. Rideal, Eds., New York: Academic Press, 1952, pp. 211–258.
- [46] A. V. Neimark and P. I. Ravikovitch, "Capillary condensation in MMS and pore structure characterization," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 44-45, pp. 697–707, 2001.

- [47] P. I. Ravikovitch and A. V. Neimark, "Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 187-188, pp. 11–21, 2001.
- [48] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P. I. Ravikovitch, and A. V. Neimark, "Adsorption hysteresis of nitrogen and argon in pore networks and characterization of novel micro- and mesoporous silicas," (eng), *Langmuir*, vol. 22, no. 2, pp. 756–764, 2006.
- [49] D. H. Everett, "Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 31, no. 4, 1972.
- [50] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd ed. Saint Louis: Elsevier Science, 2015.
- [51] J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces," *Academic Press*, 1985.
- [52] F. London, "Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte," *Z. Physik*, vol. 63, no. 3-4, pp. 245–279, 1930.
- [53] M. Erko, "Water properties in confined geometry: a combined scattering study using X-rays, neutrons, and light," Dissertation, Institut für Physik, Montanuniversität, Leoben, 2012.
- [54] L. Gurvich, "Physio-Chemical Attractive Force," *J. Phys. Chem. Soc. Russ*, no. 47, pp. 805–827, 1915.
- [55] B. LIPPENS, "Studies on pore systems in catalysts V. The t method," *Journal of Catalysis*, vol. 4, no. 3, pp. 319–323, 1965.
- [56] W. J. Roth, B. Gil, W. Makowski, B. Marszalek, and P. Eliášová, "Layer like porous materials with hierarchical structure," (eng), *Chemical Society reviews*, vol. 45, no. 12, pp. 3400–3438, 2016.
- [57] A. G. Foster, *Trans. Faraday Soc.*, no. 28, p. 645, 1932.
- [58] H. M. Cassell, *J. Phys. Chem.*, no. 48, p. 195, 1944.
- [59] D. H. Everett, Ed., *In The Solid-Gas Interface Vol.2*. New York: Marcel Decker, 1932.
- [60] M. W. Cole and W. F. Saam, "Excitation Spectrum and Thermodynamic Properties of Liquid Films in Cylindrical Pores," *Physical Review Letters*, vol. 32, no. 18, pp. 985–988, 1974.
- [61] P. C. Ball and R. Evans, "Temperature dependence of gas adsorption on a mesoporous solid: Capillary criticality and hysteresis," *Langmuir*, vol. 5, no. 3, pp. 714–723, 1989.
- [62] A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, and A. Vishnyakov, "Adsorption hysteresis in nanopores," *Phys. Rev. E*, vol. 62, no. 2, R1493-R1496, 2000.
- [63] A. V. Neimark, "Percolation Theory of Capillary Hysteresis Phenomena and Its Application for Characterization of Porous Solids," in *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.62, *Characterization of Porous Solids II*, F.

- Rodriguez-Reinoso, K. K. Unger, and J. Rouquerol, Eds., 1st ed., s.l.: Elsevier textbooks, 1991, pp. 67–74.
- [64] J. W. McBain, *J. Am. Chem. Soc.*, no. 57, p. 699, 1932.
- [65] T. Young, “An Essay on the Cohesion of Fluids,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, no. 95, pp. 65–87, 1805.
- [66] P. S. Laplace, “Traité de Mécanique Céleste,” *Courcier*, no. 4, pp. 1–79, 1805.
- [67] W. Thompson, “Approach caused by vibration. Five letters from Kelvin (WT) to Guthrie,” *Phil. Mag*, vol. 91, p. 423, 1871.
- [68] D. H. Bangham, “The Gibbs adsorption equation and adsorption on solids,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 33, p. 805, 1937.
- [69] D. H. Bangham and N. Fakhoury, “CLXXV.—The translation motion of molecules in the adsorbed phase on solids,” *J. Chem. Soc.*, vol. 0, no. 0, pp. 1324–1333, 1931.
- [70] M. L. Lakhanpal and E. A. Flood, “Stresses and Strains in Adsorbate-Adsorbent Systems: IV. Contractions of Activated Carbon on Adsorption of Gases and Vapors at Low Initial Pressures,” *Can. J. Chem.*, vol. 35, no. 8, pp. 887–899, 1957.
- [71] G. Y. Gor and A. V. Neimark, “Adsorption-induced deformation of mesoporous solids,” (eng), *Langmuir*, vol. 26, no. 16, pp. 13021–13027, 2010.
- [72] P. I. Ravikovitch and A. V. Neimark, “Density Functional Theory of Adsorption in Spherical Cavities and Pore Size Characterization of Templated Nanoporous Silicas with Cubic and Three-Dimensional Hexagonal Structures,” *Langmuir*, vol. 18, no. 5, pp. 1550–1560, 2002.
- [73] C. Balzer *et al.*, “Adsorption-induced deformation of hierarchically-structured mesoporous silica - effect of local anisotropy,” *Langmuir*, no. 33, pp. 5592–5602, 2017.
- [74] Y. B. Melnichenko, *Small-Angle Scattering from Confined and Interfacial Fluids: Applications to Energy Storage and Environmental Science*, 1st ed., 2016.
- [75] O. Glatter and O. Kratky, Eds., *Small angle X-ray scattering*. London: Acad. Pr, 1982.
- [76] S. W. Lovesey, *Polarization effects and magnetic scattering*. Oxford: Clarendon Press, 1987.
- [77] S. W. Lovesey, *Theory of neutron scattering from condensed matter*. Oxford: Clarendon Pr, 1984.
- [78] P. Lindner and T. Zemb, Eds., *Neutrons, X-rays and light: Scattering methods applied to soft condensed matter ; [completely revised 'Bombannes' lectures]*, 1st ed. Amsterdam: North-Holland Elsevier, 2002.
- [79] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*: Dover Publications, 2012.
- [80] E. Taglauer and W. Heiland, “Surface analysis with low energy ion scattering,” *Appl. Phys.*, vol. 9, no. 4, pp. 261–275, 1976.

- [81] E. Taglauer and W. Heiland, "Ion Scattering Spectroscopy," in *ASTM STP*, vol. 699, *Applied surface analysis*, L. E. Davis and T. L. Barr, Eds., Philadelphia, Pa: American Society for Testing and Materials, 1980, 111-111-14.
- [82] E. Taglauer, "Ion Scattering Spectroscopy," in *Methods of Surface Characterization*, vol. 2, *Ion Spectroscopies for Surface Analysis*, A. W. Czanderna and D. M. Hercules, Eds., Boston, MA: Springer, 1991, pp. 363–416.
- [83] R. S. Holt, M. J. Cooper, and D. F. Jackson, "Gamma-ray scattering techniques for non-destructive testing and imaging," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 221, no. 1, pp. 98–104, 1984.
- [84] H. Oikkonen and P. Karjalainen, "A 170Tm gamma scattering technique for the determination of absolute bone density," (eng), *The British journal of radiology*, vol. 48, no. 571, pp. 594–597, 1975.
- [85] P. Puumalainen and A. Uimarihuhta, "Measurement of Bone Mineral Content using Gamma-Ray Attenuation by Pair Production," *Health Physics Pergamon Press*, no. 32, pp. 159–163, 1977.
- [86] M. von Ardenne, "Das Elektronen-Rastermikroskop," *Z. Physik*, vol. 109, no. 9-10, pp. 553–572, 1938.
- [87] R. F. Frosch, J. S. McCarthy, R. E. Rand, and M. R. Yearian, "Structure of the He4 Nucleus from Elastic Electron Scattering," *Phys. Rev.*, vol. 160, no. 4, pp. 874–879, 1967.
- [88] NIST, *Center for Neutron Research*. [Online] Available: <https://www.ncnr.nist.gov/resources/sldcalc.html>.
- [89] W. H. Mill, *A Treatise on Crystallography*. Cambridge, For J. & J. J. Deighton, 1839.
- [90] S. Förster *et al.*, "Scattering curves of ordered mesoscopic materials," (eng), *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 4, pp. 1347–1360, 2005.
- [91] M. Impéror-Clerc, P. Davidson, and A. Davidson, "Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Templated by Triblock Copolymers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, no. 48, pp. 11925–11933, 2000.
- [92] G. A. Zickler *et al.*, "Physisorbed films in periodic mesoporous silica studied by in situ synchrotron small-angle diffraction," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 18, 2006.
- [93] S. Jähnert, "Untersuchung von reinen Stoffen in periodisch mesoporösen Silikamaterialien mit thermophysikalischen Methoden und in-situ Röntgenkleinwinkelstreuung," Dissertation, TU-Berlin, Berlin, 2008.
- [94] G. H. Findenegg, S. Jahnert, D. Muter, J. Prass, and O. Paris, "Fluid adsorption in ordered mesoporous solids determined by in situ small-angle X-ray scattering," (eng), *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 12, no. 26, pp. 7211–7220, 2010.

- [95] M. Erko, D. Wallacher, G. H. Findenegg, and O. Paris, "Repeated sorption of water in SBA-15 investigated by means of in situ small-angle x-ray scattering," (eng), *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, vol. 24, no. 28, p. 284112, 2012.
- [96] P. Debye, H. R. Anderson, and H. Brumberger, "Scattering by an Inhomogeneous Solid. II. The Correlation Function and Its Application," *Journal of Applied Physics*, vol. 28, no. 6, pp. 679–683, 1957.
- [97] J. Prass, "Verformung hexagonal geordneter, mesoporöser Materialien durch die Wechselwirkung mit Fluiden: Untersuchungen mittels Kleinwinkelröntgenbeugung," Doktorarbeit, Humbolt-Universität, Berlin, 2011.
- [98] D. Müter, "Sorption von Fluiden in mesoporösen Silikamaterialien: Modellierung des Sorptionsverhaltens und elastischer Verformungen," Dissertation, Mathematisch-Wissenschaftliche Fakultät I, Humbolt-Universität, Berlin, 2010.
- [99] J. Prass, D. Müter, M. Erko, and O. Paris, "Apparent lattice expansion in ordered nanoporous silica during capillary condensation of fluids," *Journal of applied crystallography*, vol. 45, no. 4, pp. 798–806, 2012.
- [100] H. G. Leopold and J. Johnston, "THE VAPOR PRESSURE OF THE SATURATED AQUEOUS SOLUTIONS OF CERTAIN SALTS," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 49, no. 8, pp. 1974–1988, 1927.
- [101] E. Hoinkis, "Small Angle Neutron Scattering Study of C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> Condensation in a Mesoporous Glass," *Langmuir*, vol. 1996, no. 12, pp. 4299–4302.
- [102] M.-H. Kim, C. J. Glinka, and R. N. Carter, "In situ vapor sorption apparatus for small-angle neutron scattering and its application," *Review of Scientific Instruments*, vol. 76, no. 11, p. 113904, 2005.
- [103] S. Hasegawa and J. W. Little, "The NBS Two-Pressure Humidity Generator, Mark 2," *JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards*, vol. 1977, no. 1, pp. 81–88.
- [104] S. D. Hersee and J. M. Ballingall, "The operation of metalorganic bubblers at reduced pressure," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 8, no. 2, pp. 800–804, 1990.
- [105] S. N. Dhoot and B. D. Freeman, "Kinetic gravimetric sorption of low volatility gases and vapors in polymers," *Review of Scientific Instruments*, vol. 74, no. 12, pp. 5173–5178, 2003.
- [106] R. C. Hedden, H.-J. Lee, and B. J. Bauer, "Characterization of Nanoporous Low- $k$  Thin Films by Small-Angle Neutron Scattering Contrast Variation," *Langmuir*, vol. 20, no. 2, pp. 416–422, 2004.
- [107] M. Erko, "Water properties in confined geometry: a combined scattering study using X-rays, neutrons, and light," Dissertation, Institut für Physik, Montanuniversität, Leoben, 2012.
- [108] R. Morak *et al.*, "Quantifying adsorption-induced deformation of nanoporous materials on different length scales," *J Appl Crystallogr*, vol. 50, no. 5, 2017.

- [109] F. Putz *et al.*, “Setting Directions: Anisotropy in Hierarchically Organized Porous Silica,” *Chem. Mater.*, 2017.
- [110] D. Brandhuber *et al.*, “Glycol-Modified Silanes in the Synthesis of Mesoscopically Organized Silica Monoliths with Hierarchical Porosity,” *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 16, pp. 4262–4271, 2005.
- [111] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*: Academic Press INC., 1990.
- [112] K. Nakanishi and N. Soga, “Phase Separation in Gelling Silica-Organic Polymer Solution: Systems Containing Poly(sodium styrenesulfonate),” *J American Ceramic Society*, vol. 74, no. 10, pp. 2518–2530, 1991.
- [113] K. Nakanishi *et al.*, “Formation of Hierarchical Pore Structure in Silica Gel,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 17, no. 3, pp. 191–210, <https://doi.org/10.1023/A:1008707804908>, 2000.
- [114] J.-H. Smått, S. Schunk, and M. Lindén, “Versatile Double-Templating Synthesis Route to Silica Monoliths Exhibiting a Multimodal Hierarchical Porosity,” *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 12, pp. 2354–2361, 2003.
- [115] C. Triantafyllidis, M. S. Elsaesser, and N. Hüsing, “Chemical phase separation strategies towards silica monoliths with hierarchical porosity,” (eng), *Chemical Society reviews*, vol. 42, no. 9, pp. 3833–3846, 2013.
- [116] H. Salmang, H. Scholze, and R. Telle, Eds., *Keramik*, 7th ed. Berlin: Springer, 2007.
- [117] M. Montel, “Aberrations du Premier Ordre des Systèmes Catoptriques Asymétriques Application au Microscope X à Réflexion Totale,” *Optica Acta: International Journal of Optics*, vol. 1, no. 3, pp. 117–126, 1954.
- [118] R. Perret and W. Ruland, “Glassy carbon as standard for the normalization of small-angle scattering intensities,” *J Appl Crystallogr*, vol. 5, no. 2, pp. 116–119, 1972.
- [119] G. Fritz-Popovski, R. Morak, P. Sharifi, H. Amenitsch, and O. Paris, “Pore shape and sorption behaviour in mesoporous ordered silica films,” (eng), *Journal of applied crystallography*, vol. 49, no. Pt 5, pp. 1713–1720, 2016.
- [120] T. C. Huang, H. Toraya, T. N. Blanton, and Y. Wu, “X-ray powder diffraction analysis of silver behenate, a possible low-angle diffraction standard,” *Journal of applied crystallography*, vol. 26, no. 2, pp. 180–184, 1993.
- [121] T. N. Blanton *et al.*, “JCPDS—International Centre for Diffraction Data round robin study of silver behenate. A possible low-angle X-ray diffraction calibration standard,” *Powder Diffr.*, vol. 10, no. 02, pp. 91–95, 1995.
- [122] R. Zsigmondy, *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1912.
- [123] J. I. Langford and A. J. C. Wilson, “Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size,” *Journal of applied crystallography*, vol. 11, no. 2, pp. 102–113, 1978.

- [124] O. Paris *et al.*, "A new experimental station for simultaneous X-ray microbeam scanning for small- and wide-angle scattering and fluorescence at BESSY II," *Journal of applied crystallography*, vol. 40, no. s1, s466-s470, 2007.
- [125] A. Heinemann and S. Mühlbauer, "SANS-1: Small angle neutron scattering," *JLSRF*, vol. 1, 2015.
- [126] U. Keiderling, *Appl. Phys. A*, no. 74, p. 1455, 2002.
- [127] A. Grosman and C. Ortega, "Nature of Capillary Condensation and Evaporation Processes in Ordered Porous Materials," *Langmuir*, vol. 21, no. 23, pp. 10515–10521, 2005.
- [128] A. Grosman and C. Ortega, "Capillary Condensation in Porous Materials. Hysteresis and Interaction Mechanism without Pore Blocking/Percolation Process," *Langmuir*, vol. 24, no. 8, pp. 3977–3986, 2008.
- [129] S. Rinnerthaler *et al.*, "Scanning Small Angle X-ray Scattering Analysis of Human Bone Sections," *Calcif Tissue Int*, vol. 64, no. 5, pp. 422–429, 1999.
- [130] C. J. Gommers, G. Prieto, and P. E. de Jongh, "Small-Angle Scattering Analysis of Empty or Loaded Hierarchical Porous Materials," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 3, pp. 1488–1506, 2016.