

# Neuartige protonenleitende anorganisch/organische Kompositmaterialien

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation  
von

**Dipl.-Chem. Christoph Hoge**  
geboren am 07.01.1981 in Herford

**2011**

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. F. Renz

Tag der Promotion: 25.08.2011

## **Kurzfassung**

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neues Konzept für protonenleitende Membranen untersucht. Abweichend von den bisher bekannten polymeren Membranen, die auf Polymeren als Trägermaterial setzen, wurde versucht pyrogene Kieselsäuren als Trägermaterial zu verwenden. Die Grundidee bestand darin, chemisch inerte Partikel als Trägermaterial für protonenleitende Phosphonsäure-Gruppen zu verwenden. Dazu wurde die Oberfläche nanoskaliger Partikel mit Hilfe eines von Binnewies *et al.* entwickelten Verfahrens organofunktionalisiert.

Es wurden pyrogene Kieselsäuren mit unterschiedlich langkettigen organischen Phosphon- und Sulfonsäuren funktionalisiert und die erhaltenen Komposite auf deren Protonenleitfähigkeit abhängig von Wassergehalt untersucht.

**Stichworte:** Oberflächenmodifizierung, pyrogene Kieselsäure, saure Protonenleiter

## **Abstract**

The aim of this work was to synthesize a proton conducting material without using a polymer backbone. To this end, a new concept for proton conducting membranes was tested, in which pyrogenic silica particles were used as backbone materials. They were functionalized with organic, phosphonic and sulfonic acids using a method developed by *Binnewies et al.*.

The chain length of the organic spacer was varied and the linkage to the surface was verified by IR-Spectroscopy and thermal analysis. The proton conductivity (of these modified pyrogenic silica particles) was measured by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) under different humidity levels.

**Keywords:** surface modification, fumed silica, proton conducting

*AUCH WENN ES ANDERS GEKOMMEN IST,  
SO IST DAS **B**EWUSSTSEIN,  
ETWAS RECHT UND WAHRHEITSGEMÄSS GEWOLLT ZU HABEN  
EIN GROSSER **T**ROST.*

*Cicero*

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Professor Dr. Binnewies möchte ich sehr herzlich für die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit danken. Besonders für seine stete Bereitschaft Problemstellungen zu diskutieren, auch zwischen „Tür und Angel“.

Herrn Professor Dr. Renz danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Claudia S. gilt mein Dank für ihre engagierte Unterstützung bei der Synthese der Funktionalisierungsreagenzien, sowie der zum Teil sehr kurzfristigen Durchführung von Kohlenstoffmessungen. Auch für die persönliche Zusammenarbeit vielen Dank.

Marc K. war ein unermüdlicher Mitstreiter bei der Durchführung der Phosphorbestimmungen. Für die erfrischende Art die „Leiden“ eines Doktoranden nicht ganz so ernst zu nehmen vielen Dank.

Dr. Frank J. sage ich danke für das tolle Teamspiel, gerade in der Anfangszeit unserer gemeinsamen Doktorandenzeit als „Neue“ im AK Binnewies.

Sonja T. möchte ich herzlich für die aktive Unterstützung bei der Bewältigung so mancher verwaltungstechnischer Fragen und Aufgaben danken.

Der in meiner Zeit am Institut für Anorganische Chemie stets wechselnden Besetzung des AK Binnewies möchte ich für das angenehme und interessante Arbeitsklima danken. Besonders möchte ich mich bei Steffen W., Nils K., Dr. Christian B. und Manuela J. bedanken. Sie waren mir jeder auf seine Weise wertvolle Gesprächspartner und hilfsbereite Kollegen. Für die Einführung in die Kunst des Glasblasens möchte ich mich bei Dr. Benjamin P. bedanken.

Monir S. danke ich für die Unterstützung bei so mancher Frage zur Impedanzmessung und der Messapparatur.

Ein großes Dankeschön auch an die NMR-Abteilung des Instituts für Organische Chemie! Für die zuverlässig durchgeführten Messungen meiner zwischenzeitlich zahlreichen Syntheseprodukte danke ich Monika R. und Dagmar K.. Dr. H. möchte ich herzlich für die mir, als „NMR-Laien“ entgegen gebrachte zeitintensive Unterstützung danken.

Des weiteren gilt mein Dank den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt des ACI für Ihre Tatkraft und Hilfe.

Den Unternehmen Evonik Degussa GmbH, Wacker Chemie AG und Helm AG danke ich für die freundliche Unterstützung durch die Bereitstellung von pyrogenen Kieselsäuren.

Für große und kleine Unterstützungen während meiner Doktorandenzeit möchte ich mich bei Burghard H., Andreas K., Dr. Stefan B. und Daniel E. bedanken.

Für ihre Anteilnahme an meiner Zeit als Doktorand möchte ich meiner Mutter, meiner Schwiegermutter, meinen Brüdern und meinen Großeltern danken.

Für die intensive Begleitung durch die Höhen und Tiefen bei der Erstellung dieser Arbeit gilt meiner Frau Christina mein ganz besonderer Dank.

# Inhaltsverzeichnis

1	Hintergrund und Zielsetzung der Arbeit.....	10
2	Theorie.....	12
2.1	Brennstoffzellentechnik.....	12
2.2	Protonenleitende funktionelle Gruppen.....	18
2.3	Pyrogene Kieselsäuren.....	20
2.3.1	Darstellung.....	20
2.3.2	Eigenschaften pyrogener Kieselsäuren.....	21
2.4	Analytische Methoden.....	24
2.4.1	Leitfähigkeitsmessung.....	24
2.4.2	Optische Atomemissions-Spektroskopie.....	32
2.4.3	Infrarotspektroskopie.....	33
2.4.4	C/S-Messung.....	33
2.4.5	Thermogravimetrie.....	34
2.5	Anbindung funktionaler Reagenzien an die Oberfläche.....	35
3	Experimenteller Teil.....	36
3.1	Einleitung.....	36
3.2	Aktivierung der Oberfläche.....	37
3.3	Bestimmung des Chlorgehalts.....	38
3.4	Spezifische Oberfläche und Funktionalisierungsgrad.....	39
3.5	Funktionalisierung mit Phosphonsäure-Derivaten.....	40
3.5.1	Mehrstufiger Aufbau mit Anbindung über eine Si-O-C-Bindung	40
3.5.2	Einstufiger Aufbau mit Anbindung über eine Si-O-C-Bindung...	42
3.5.3	Mehrstufiger Aufbau mit Anbindung über ein Si-C-Bindung.....	43
3.6	Sulfonsäure-Derivate.....	46
3.6.1	Si-C.....	46
3.7	Synthese der Reagenzien für die Funktionalisierungen.....	47
3.7.1	Allgemeines.....	47
3.7.2	Monobromierte n-Alkohole.....	48
3.7.3	Grignard-Reagenzien.....	49
3.7.4	Diethyl-hydroxyalkylphosphonate.....	50



4	Auswertung.....	53
4.1	Hydrolyseempfindlichkeit der Si-O-C-Bindung.....	53
4.2	Alken- und Bromstufe.....	55
4.2.1	IR-Spektroskopie.....	55
4.2.2	Kohlenstoff-Analyse.....	57
4.2.3	Thermogravimetrie.....	59
4.3	Phosphonsäure-Derivate.....	61
4.3.1	IR-Spektroskopie.....	61
4.3.2	Kohlenstoff-Analyse.....	63
4.3.3	Phosphoranalyse.....	67
4.3.4	Kohlenstoffanalyse als qualitative Alternative zur ICP-OES.....	69
4.4	Sulfonsäure-Derivate.....	71
4.4.1	Schwefel-Analyse.....	72
5	Leitfähigkeitsmessung.....	73
5.1	Präparation der Proben.....	73
5.2	Messaufbau.....	75
5.3	Qualitative Auswertung der Impedanzspektren.....	77
5.3.1	Verlauf der Impedanzspektren und Einfluss von Wasser.....	77
5.3.2	Ausheizen.....	81
5.3.3	Reversibilität der Leitfähigkeit.....	82
5.3.4	Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit.....	83
5.4	Quantitative Auswertung.....	84
5.4.1	Einfluss der Kettenlänge.....	84
5.4.2	Temperaturabhängigkeit.....	87
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	88
7	Literatur.....	90
8	Anhang.....	94
8.1	Abkürzungs- und Zeichenverzeichnis.....	94
8.2	Verwendete Chemikalien.....	96
9	Lebenslauf.....	98

## 1 Hintergrund und Zielsetzung der Arbeit

Der weltweit steigende Energiebedarf führt bei gleichzeitig stagnierenden Fördermengen der bisherigen fossilen Energieträger zu einem Anstieg der Kosten. Da aber die Verfügbarkeit von günstigen Energiequellen, gerade in Zeiten elektronischer Vernetzung, entscheidend für die weitere wirtschaftliche Entwicklung ist, besteht ein großes Interesse an Alternativen. Darüber hinaus fordern Klimaforscher eine deutliche Reduktion des Ausstoßes des klimaschädlichen<sup>[1]</sup> Kohlendioxids.

Eine mögliche Alternative wäre die Verwendung von Brennstoffzellen, da sie nicht mit fossilen Brennstoffen betrieben werden müssen und im Idealfall außer Wärme und Wasser keinerlei Emissionen verursachen. Daher werden Brennstoffzellen häufig als Energielieferant der Zukunft genannt. Für stationäre Anwendungen (dezentrale Stromversorgung) gibt es bereits gute kommerzielle Lösungen. Aber gerade für portable Anwendungen (Computer, Autos) bestehen noch einige Schwierigkeiten. Hauptschwierigkeit im Bereich der portablen Anwendungen ist, neben der ungelösten Frage einer regenerativen Wasserstoffquelle, die Anforderung der eingesetzten Membranen an Feuchtigkeit und Temperatur (vgl. Kap. 1.1).

Abgesehen von den technischen Schwierigkeiten sind auch die Kosten hoch. Die heute verwendeten Materialien für die protonenleitenden Membranen, sowie die durch ihre geringe thermische Stabilität notwendigen Platinkatalysatoren sorgen für hohe Kosten. Der hohe Preis wirkt sich nachteilig auf die Durchsetzung der Technologie auf dem Markt<sup>[2]</sup> aus, da der bisherigen Technik großes Vertrauen entgegen gebracht wird. Ein geringerer oder zumindest vergleichbarer Preis würde die Durchsetzbarkeit des Verfahrens erleichtern. Hinzu kommt, dass es gerade im mobilen Bereich einen nicht unerheblichen Preiskampf gibt.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neues Konzept für protonenleitende Membranen untersucht. Abweichend von den bisher bekannten polymeren Membranen, die auf Polymere als Trägermaterial setzen, wurde versucht pyrogene Kieselsäuren als Trägermaterial zu verwenden. Die Grundidee bestand darin, chemisch inerte Partikel als Trägermaterial für protonenleitende organische Gruppen zu verwenden. Dazu wurde die Oberfläche nanoskaliger Partikel mit Hilfe eines von Binnewies *et al.* entwickelten Verfahrens organofunktionalisiert.<sup>[3]</sup>

Ziel dieser Arbeit war es, neben der Entwicklung eines neuen partikelgebundenen Membransystems auch die möglichen Kosten zu beachten. Also eine Herstellung mit möglichst einfachen Chemikalien zu ermöglichen.

Als Trägerpartikel wurden pyrogene Kieselsäuren<sup>[4]</sup> ausgewählt, da sie im großen Maßstab hergestellt werden und entsprechend kostengünstig zu beschaffen sind. Auch sind pyrogene Kieselsäuren elektrische Isolatoren und chemisch weitgehend inert, sodass sie als Trägermaterial für die protonenleitenden Gruppen in Frage kommen (s. Abschnitt 2.1). Das Fehlen jeglicher Poren begünstigt eine einfache Untersuchung, ohne das Verstopfen der Poren bzw. Sackgassensporen berücksichtigen zu müssen. Neben den fehlenden Poren ist auch der geringe Wassergehalt gegenüber gefällten Kieselsäuren ein entscheidendes Kriterium. Die von Binnewies *et al.* entwickelte Methode zur Oberflächenmodifikation mit Siliciumtetrachlorid und anschließender Organofunktionalisierung ermöglicht den Verzicht auf die sonst üblichen recht teuren organischen Silane.

In der vorliegenden Arbeit wurden pyrogene Kieselsäuren mit unterschiedlich langkettigen organischen Phosphon- und Sulfonsäuren funktionalisiert und die erhaltenen Komposite auf deren Protonenleitfähigkeit abhängig von Wassergehalt untersucht.

## 2 Theorie

### 2.1 Brennstoffzellentechnik

Der größte Teil der heute bereitgestellten elektrischen Energie wird durch eine zweistufige Umwandlung aus fossilen Brennstoffen gewonnen. Im ersten Schritt wird durch Verbrennung des Brennstoffs Wärme erzeugt. Diese wird dann in einem zweiten Schritt in elektrische Energie umgewandelt.

Ein Maß für die Effizienz der Energieerzeugung ist der Wirkungsgrad. Der theoretisch maximal erreichbare Wert ist durch den Carnotschen Wirkungsgrad  $\eta_c$  beschrieben.<sup>[5]</sup>

$$\eta_c = 1 - \frac{T_k}{T_w} \quad \text{Gl. 1}$$

$T_k$ : Temperatur des kälteren Reservoirs;  $T_w$ : Temperatur des wärmeren Reservoirs

Die Überführung der chemischen Energie in Wärme und anschließend in elektrische Energie führt zu schlechten Wirkungsgraden von etwa 40 %.<sup>[6]</sup>

Bei der Energieerzeugung durch Brennstoffzellen wird dieser Umweg vermieden, da die im Brennstoff gebundene chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt wird. Aus der Vermeidung des Zwischenschritts der Wärmeerzeugung resultiert ein Wirkungsgrad von etwa 60 %.<sup>[7]</sup>

Eine typische Brennstoffzelle besteht aus zwei Elektroden, die durch einen ionenleitenden Elektrolyten getrennt sind. An der Kathode wird Sauerstoff reduziert und an der Anode, der Brennstoff (z.B.  $H_2$ ) oxidiert. Sowohl die Brennstoffoxidation als auch die Sauerstoffreduktion laufen spontan an den Elektroden unter Freisetzung bzw. Umsatz von Elektronen und der Freisetzung von Wärme ab.<sup>[8],[9]</sup> In Abb. 1 sind die ablaufenden Prozesse sowie der Aufbau einer Brennstoffzelle schematisch dargestellt.

Die räumliche Trennung der Reduktion und der Oxidation führt zu einer Potentialdifferenz zwischen den Elektroden. Durch elektrische Kontaktierung der Elektroden wird die bei der Reaktion freiwerdende Energie ( $\Delta G^0 = -237 \text{ kJ/mol}$ ) elektrisch nutzbar.<sup>[10]</sup>

Aufgabe des Elektrolyten ist es, den Transport der an der Elektroden-Reaktionen beteiligten Ionen zu gewährleisten und so für eine kontinuierliche Aufrechterhaltung der Potentialdifferenz zu sorgen.



Weitere Varianten werden statt mit Gasen mit Flüssigkeiten (Methanol, Methansäure) betrieben.<sup>[7]</sup>

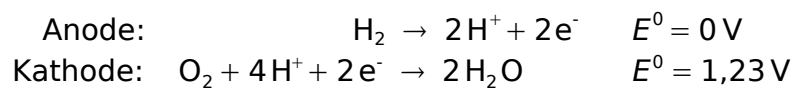
Der Elektrolyt ist das zentrale Bauteil einer Brennstoffzelle. Unabhängig vom Brennstoffzellentyp gibt es eine Reihe von Anforderungen an die Eigenschaften des Elektrolyten:<sup>[9],[8]</sup>

- hohe ionische Leitfähigkeit, um den einfachen und schnellen Transport der jeweiligen ionischen Spezies zu ermöglichen
- geringe Durchlässigkeit für die Edukte der Reaktion, um einen chemischen Kurzschluss zu verhindern
- elektrisch isolierend, um einen elektrischen Kurzschluss zu vermeiden
- chemische und mechanische Langzeitbeständigkeit unter den feuchten, oxidierenden und reduzierenden Bedingungen des Brennstoffzellenbetriebs
- mechanische Festigkeit
- geringe Material- und Herstellungskosten
- Kompatibilität mit den verwendeten Elektroden

### **Protonenleitende Membranen für PEMFC**

Die in dieser Arbeit hergestellten Materialien sind dem Bereich der Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) zu zuordnen. Im Folgenden wird dieser Typ näher erläutert, ein Schwerpunkt wird dabei auf die bisher bekannten Membranmaterialien gelegt.

Namensgeber dieses Typs ist der protonenleitende Elektrolyt, der es ermöglicht, die Zelle mit Wasserstoff und Sauerstoff zu betreiben. Die ablaufende Kathoden- bzw. Anodenreaktion lässt sich durch folgende Gleichungen beschreiben:<sup>[10]</sup>



Daraus ergibt sich eine theoretische Zellspannung von 1,23 V bei 25 °C. Durch kinetische Effekte an den Elektroden sowie ohmsche Verluste im Elektrolyten wird eine nutzbare Zellspannung von 0,5 bis 0,7 V erreicht.<sup>[8]</sup>

Als Membranen werden in heutigen PEMFCs typischerweise perfluorierte sulfonierte Polymere<sup>[6]</sup> verwendet. Sie zeichnen sich durch eine niedrige Betriebstemperatur gegenüber oxidischen Membranen, hohe Energiedichten, hohe Effizienz und hohe Anpassungsfähigkeit an Laständerungen aus.<sup>[9]</sup> Diese Eigenschaften ermöglichen es, PEMFCs im portablen Bereich und als Batterieersatz einzusetzen.<sup>[6]</sup>

Die bisher kommerziell erhältlichen Membranen können nur bei relativ niedrigen Temperaturen (< 90 °C) betrieben werden. Die Gründe liegen im hohen Wasserbedarf der Membranen für eine ausreichende Protonenleitfähigkeit sowie der begrenzten Temperaturstabilität der Materialien.

Als Folge der niedrigen Temperaturen müssen die Elektrodenreaktionen durch Platin bzw. Platinlegierungen katalysiert werden.<sup>[12]</sup> Dies führt zu deutlichen Kostensteigerungen. Zusätzlich wird der Katalysator bei niedriger Temperatur leicht durch Verunreinigungen in den Eduktgasen, wie z.B. Kohlenstoffmonoxid vergiftet.<sup>[7]</sup> Könnten die Zellen bei höheren Temperaturen betrieben werden, würden diese Effekte minimiert. Durch die dann höhere Toleranz gegenüber Verunreinigungen könnten die Anforderungen an die Eduktreinheit gesenkt werden.

Ein weiterer Nachteil der geringen Temperaturbeständigkeit ist die dadurch bedingte niedrige Betriebstemperatur. Die geringe Abweichung der Betriebstemperatur von der Umgebungstemperatur erfordert eine aufwändige Temperatursteuerung.

Da die Membranen eine gewisse Feuchte für eine gute Leitfähigkeit benötigen, ist es notwendig, die Brennstoffzelle mit einem Wassermanagementsystem auszustatten, was den technischen Aufwand und die Kosten weiter erhöht.

Ein Ziel in der Entwicklung neuer Membranmaterialien ist daher, eine höhere Temperaturtoleranz zu erreichen, sowie den Wasserbedarf der Polymere zu reduzieren. Als Nebeneffekt ließen sich auch die Kosten senken.<sup>[9]</sup>

Wie schon die Brennstoffzellen lassen sich auch die PEMFCs nach der Art der verwendeten Polymere in einteilen<sup>[13]</sup>:

- perfluorierte<sup>[7]</sup>,
- partiell- und nichtfluorierte<sup>[14]</sup>,
- sowie Komposit-Membranen.<sup>[8]</sup>

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Komposit-Membranen. Daher wird an dieser Stelle nur auf diese Klasse näher eingegangen. Die bisherigen Ansätze zur Erstellung anorganisch/organischer Kompositmaterialien zielen auf die Verbesserung bereits bekannter Materialien durch Zusatz anorganischer Additive. Die Versuche lassen sich in zwei wesentliche Varianten einteilen.<sup>[8]</sup>

- Einsatz nicht-protonenleitender Zusätze in leitenden Polymeren
- Einsatz protonenleitender Zusätze in nichtleitenden Polymeren

Großen Raum für die Verwendung nichtprotonenleitender Zusätze nimmt der Einsatz anorganischer Oxide in Nafion<sup>®</sup> (vgl. Abb. 3), einem sulfonierten, perfluorierten Polymer, ein. Häufig werden dazu Silicium(IV)oxid oder Titan(IV)oxid verwendet. Sie sollen für eine höhere Wasseraufnahme sorgen und damit eine höhere ionische Leitfähigkeit bei erhöhten Temperaturen ermöglichen.

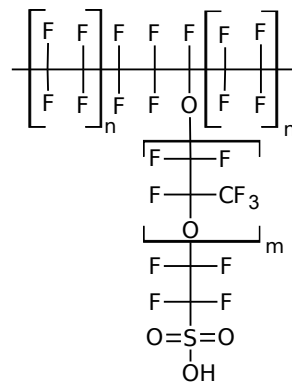
Watanabe *et al.*<sup>[15]</sup> berichten von einer deutlichen Verbesserung der Eigenschaften. Ebenso konnten Adjemian *et al.*<sup>[16]</sup> durch den Zusatz von Siliciumdioxid eine Steigerung der Leistungsfähigkeit erreichen.



Alberti *et al.*<sup>[17]</sup> weisen aber daraufhin, dass es unwahrscheinlich sei, die Verbesserung der Leitfähigkeit auf die erhöhte Wasserbindung zurückzuführen. Ein Masseanteil von 3-10 wt% der Oxide an den Membranen soll zu einer Erhöhung der Wasseraufnahme der Membran von 20 wt% führen. Diese große Steigerung des Wassergehalts wäre aber nur durch eine sehr hohe Wasserbeladung der oxidischen Oberflächen zu erklären. Die Beladung wäre höher als die super-saurer Oberflächen. Alberti *et al.* vermuten daher, dass es zu Strukturänderungen des Polymers durch die Anwesenheit der anorganischen Partikel kommt, die die Leitfähigkeit verbessern.

Als Variante veröffentlichten Watanabe *et al.*<sup>[18]</sup> die Idee einer Kompositmembran, die neben den genannten Füllstoffen auch fein verteilten Katalysator enthält und so von einer zusätzlichen Befeuchtung unabhängig sein soll, da das entstehende Wasser direkt von den anorganischen Partikeln gebunden wird.

Neben den fluorierten Polymeren wie Nafion<sup>®</sup> werden ähnliche Effekte auch von nichtfluorierten Polymeren beschrieben.<sup>[8]</sup>



**Abb. 3:** schematischer Aufbau von Nafion<sup>®</sup><sup>[10]</sup>

## 2.2 Protonenleitende funktionelle Gruppen

Die am häufigsten eingesetzten funktionellen Gruppen zur Protonenleitung (s. Abb. 4) sind die Phosphon-<sup>[19]</sup> und die Sulfonsäuregruppe<sup>[20]</sup>.

Bezüglich der für die Protonen-Leitfähigkeit wichtigen Fähigkeit, Protonen zur Verfügung zu stellen, unterscheiden sich die beiden Gruppen. Ein Maß für diese Fähigkeit ist die Säurestärke, ausgedrückt durch die Säurekonstante  $K_S$ .<sup>[21]</sup> Für organische Phosphonsäuren werden für die erste Säurekonstante ( $pK_{S,1}$ ) Werte von 2-3 und für die zweite ( $pK_{S,2}$ ) Werte von 7-8 gefunden<sup>[22]</sup>. Die Säurekonstante ( $pK_S$ ) der Sulfonsäuren liegt im Bereich der  $pK_S$ -Werte von Mineralsäuren, also bei Werten um 0.<sup>[23],[24]</sup>

Die Sulfonsäuren sind also deutlich saurer als die Phosphonsäuren. Die mit der höheren Säurestärke verbundene größere Bereitschaft, das acide Proton abzugeben, erklärt die höhere Leitfähigkeit der sulfonsauren Membranen.

Hinsichtlich der chemischen und thermischen Stabilität sind die Phosphonsäurederivate deutlich stabiler sind.<sup>[25],[26]</sup> Gerade bei der für einen wirtschaftlichen Betrieb wichtigen höheren Temperaturen ist dagegen bei den Sulfonsäuren mit einer stärkeren Desulfonierung zu rechnen.<sup>[27]</sup>

Größere Unterschiede zwischen den beiden Funktionalitäten zeigen sich im Mechanismus der Protonenleitung. Die Sulfonsäure benötigt für die Leitung von Protonen große Mengen Wasser, da dies als Protonentransportvehikel fungiert. Dies hat zur Folge, dass für eine adäquate Leitfähigkeit ein hoher Wassergehalt notwendig ist. Phosphonsäuren hingegen können auch bei Wasserabwesenheit Protonen leiten und zwar nach einem Grotthus-Mechanismus (Abb. 5)<sup>[28],[29]</sup>. Die ausgeprägte Fähigkeit der Phosphonsäure Wasserstoffbrückenbindungen aufzubauen, erlaubt ihr diesen, auch unter dem Begriff der Strukturdiffusion bekannten Leitungsmechanismus. Für die Sulfonsäure ist ein solcher Mechanismus nicht in einem solchen Umfang möglich.<sup>[25]</sup>

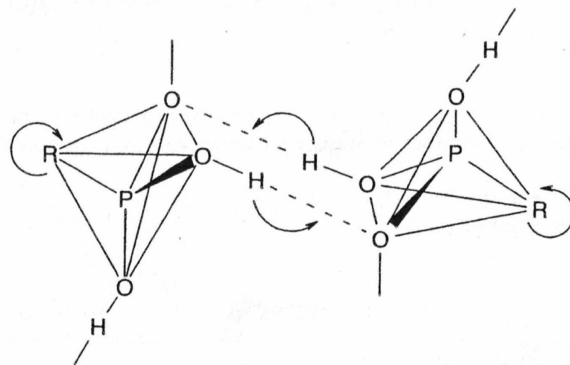


**Abb. 4:** Phosphonsäure (a) und Sulfonsäure (b)

Im feuchten Zustand allerdings ist der hauptsächliche Leitungsmechanismus sowohl bei den Phosphonsäuren, als auch bei den Sulfonsäuren, die molekulare Diffusion unter Nutzung des Vehikelmehanismus.

Als weiterer Vorteil der Phosphonsäuren wird deren gute Wasserrückhaltefähigkeit beschrieben, so können Phosphonsäurederivate noch bei 180 °C Wasser beinhalten. Diese hohe Wasserrückhaltefähigkeit ist ebenfalls auf die starken Wasserstoffbrücken zurück zu führen. Bei Sulfonsäuremembranen verdampft das Wasser bereits deutlich früher.<sup>[25]</sup>

Der weitaus größte Teil der heute bekannten Membranmaterialien nutzt dennoch die Sulfonsäuregruppe als protonenleitende Funktion. Dies liegt nach Rusanov *et al.* vor allem an der chemisch leichter durchzuführenden Sulfonierung und der größeren Bandbreite an verfügbaren Reagenzien für die sulfonsaure Funktionalisierung von Polymeren.<sup>[19]</sup>



**Abb. 5:** Grotthus-Protonen-Leitung der Phosphonsäure (schematisch)<sup>[28]</sup>

## 2.3 Pyrogene Kieselsäuren

Pyrogene Kieselsäuren gehören zur Gruppe der synthetischen röntgenarmorphen Siliciumdioxide ( $\text{SiO}_2$ ). Dazu zählen außerdem die gefällten Kieselsäuren sowie Aerogele und Silicasole.

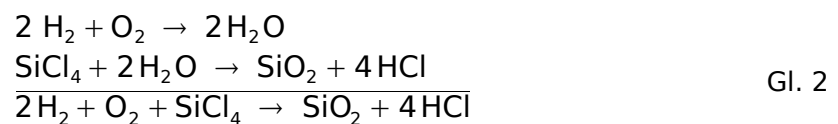
### 2.3.1 Darstellung

Zur großtechnischen Darstellung von pyrogenen Kieselsäuren gibt es im Wesentlichen drei Verfahren<sup>[30]</sup>:

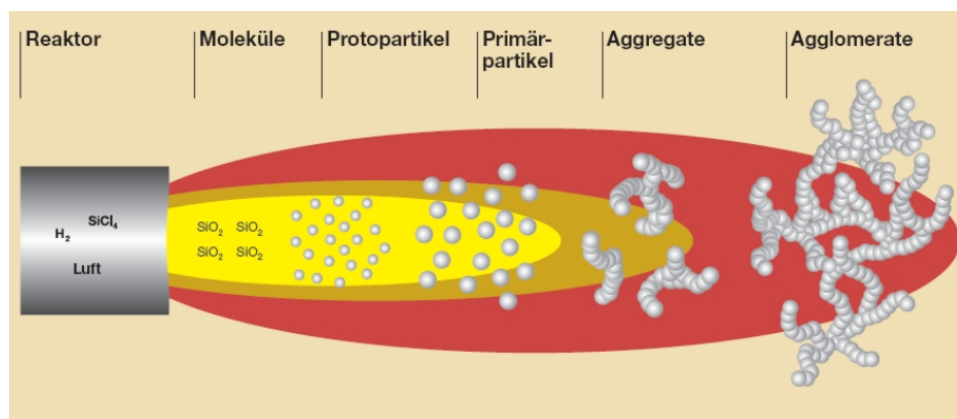
- 1) die Flammenhydrolyse von Siliciumtetrachlorid (Aerosil®-Verfahren)
- 2) die Umsetzung von Quarz mit Kohlenstoff im Lichtbogen
- 3) die Verdampfung von Quarz im Plasmabrenner

Die mit Abstand größte technische Bedeutung hat die Flammenhydrolyse.<sup>[30],[4]</sup>

In diesem Fall wird das Ausgangsmaterial Siliciumtetrachlorid verdampft, mit trockener Luft und anschließend mit Wasserstoff vermischt. Dieses Gemisch wird in einen Brenner geleitet und bei Temperaturen von 1000 - 2500 °C umgesetzt. Bei den hohen Temperaturen reagiert das Siliciumtetrachlorid mit dem intermediär gebildeten Wasser zu Siliciumdioxid (vgl. Gl. 2).<sup>[30]</sup>



In der Flamme bilden sich zunächst 5 - 30 nm große Primärpartikel anschließend verschmelzen diese zu Aggregaten (10 - 1000 nm). Schließlich entstehen beim Abkühlen Agglomerate von bis zu 250 µm (vgl. Abb. 6).<sup>[31]</sup>



**Abb. 6:** Flammenhydrolyse zur Darstellung pygener Kieselsäuren (schematisch)<sup>[31]</sup>

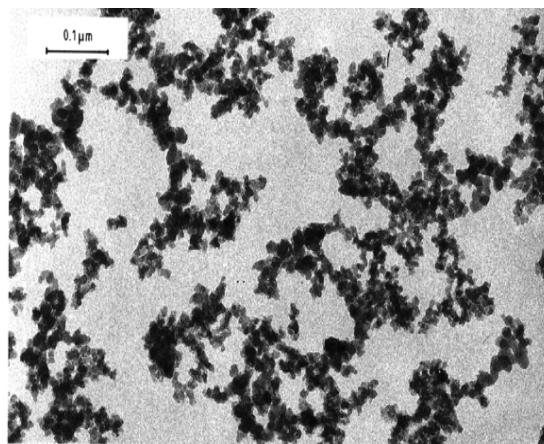
Das verwendete Gasmisch führt zu annähernd gleichen Entstehungs- und Wachstumsbedingungen für die sich bildenden Teilchen. Daraus ergibt sich eine einheitlichen Größenverteilung und gleichmäßige Morphologie. Die spezifische Oberfläche, die Oberflächenbeschaffenheit, die Partikelgröße und deren Verteilung sind in gewissen Grenzen durch die Siliciumtetrachlorid-Konzentration, die Flammentemperatur, den Wasserstoffüberschuss und die Verweilzeit einstellbar.<sup>[30]</sup>

In großtechnischen Anlagen wird der als Nebenprodukt entstehende Chlorwasserstoff wieder zur Herstellung des Ausgangsstoffs Siliciumtetrachlorid verwendet. Als Nebenprodukt wird dabei Wasserstoff freigesetzt, der wiederum zur Synthese verwendet werden kann.<sup>[32]</sup>

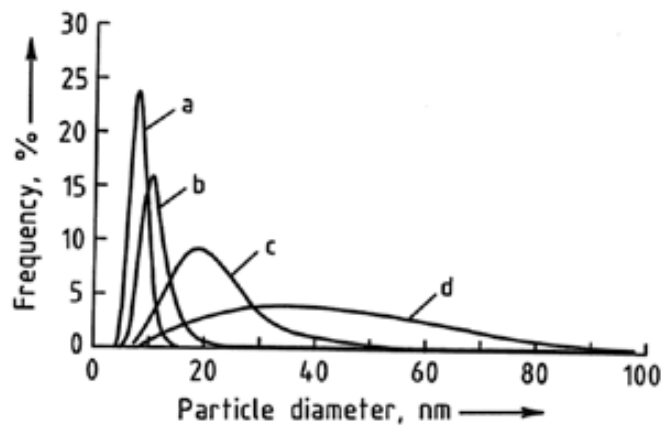


### 2.3.2 Eigenschaften pyrogener Kieselsäuren

Die mittels Flammenhydrolyse dargestellten pyrogenen Kieselsäuren zeichnen sich durch besonders sphärische Primärpartikel mit Durchmessern von 2 - 40 nm aus. Die Größe der Primärpartikel spiegelt sich in der hohen spezifischen Oberfläche von 50 - 400 m<sup>2</sup>/g wider. Dabei handelt es sich ausschließlich um die äußere Oberfläche, da pyrogene Kieselsäuren keinerlei Poren aufweisen.<sup>[31]</sup> Die Primärpartikel verwachsen bereits in der Flamme zu Aggregaten, die dann wiederum durch van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltene Agglomerate (Abb. 7) bilden.



**Abb. 7:** TEM-Aufnahme einer pyrogenen Kieselsäure mit ca. 300 m<sup>2</sup>/g<sup>[4]</sup>

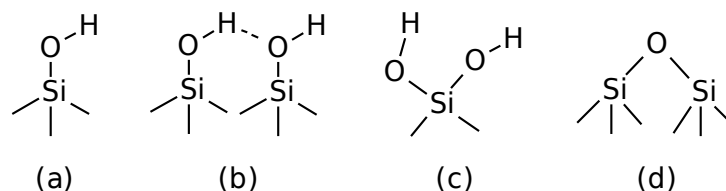


**Abb. 8:** Primärpartikelgrößenverteilung nach spezifischer Oberfläche<sup>[4]</sup>  
 a) 300 m<sup>2</sup>/g; b) 200 m<sup>2</sup>/g; c) 90 m<sup>2</sup>/g, d) 50 m<sup>2</sup>/g

Diese Agglomerate können jedoch durch Mahlen bzw. in Lösung durch Ultraschall bzw. Rührtechnik leicht in ihre Aggregate zerlegt werden. Eine weitere Zerteilung in Primärpartikel ist dagegen nicht möglich.<sup>[30]</sup> Mit sinkendem Primärpartikeldurchmesser wird die Größenverteilung schärfer (vgl. Abb. 8).

Aufgrund ihres herstellungsbedingten Wassergehalts finden sich an der Oberfläche pyrogener Kieselsäuren zwei unterschiedliche funktionelle Gruppen. Zum einen die Silanol-Gruppe und zum anderen die Siloxan-Gruppe. Diese Gruppen bestimmen wesentlich die Oberflächeneigenschaften der pyrogenen Kieselsäure und damit die Anwendungsmöglichkeiten.

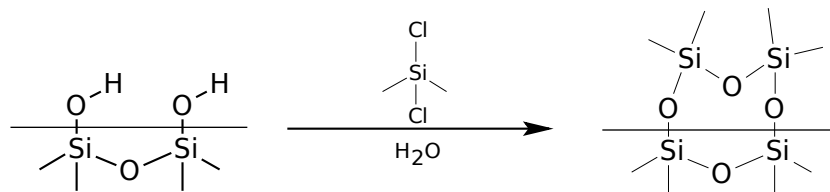
Die Siloxan-Gruppe hat einen eher hydrophoben Charakter wohingegen die Silanol-Gruppe eher hydrophil ist. Abb. 9 zeigt die unterschiedlichen Konfigurationen der Silanol-Gruppe.



**Abb. 9:** Darstellung der verschiedenen Silanolkonfigurationen (frei (a), verbrückt (b), geminal (c)) und der Siloxangruppe (d))<sup>[4]</sup>

Die vorhandenen Silanol-Gruppen ermöglichen es, die Oberfläche der pyrogenen Kieselsäuren zu funktionalisieren.

Großtechnische Anwendung findet die Hydrophobisierung der Oberfläche. Dazu werden die pyrogenen Kieselsäuren entweder in Lösung oder über die Gasphase mit Organochlorsilanen oder Polysiloxanen umgesetzt (Abb. 10).<sup>[32]</sup> Durch chemische Anbindung organischer Gruppen an der Oberfläche wird die Hydrophobisierung der Oberfläche erreicht. Dieses Verfahren eröffnet ein weites Feld an Anwendungsmöglichkeiten für pyrogene Kieselsäuren in Elastomeren, Farben und Lacken, Klebstoffen, Kosmetika und Tonerpulver.<sup>[30],[31]</sup>



**Abb. 10:** Hydrophobisierung der Oberfläche durch Dimethylchlorsilan <sup>[30]</sup>

## 2.4 Analytische Methoden

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit wichtigen Aspekte der verwendeten Analyseverfahren kurz dargestellt. Der Bereich Leitfähigkeitsmessung ist wegen seiner Bedeutung für die Arbeit detaillierter beschrieben, die anderen Verfahren werden entsprechend kürzer behandelt.

Für weitergehende Informationen über die Grundlagen der Verfahren sei auf die in den jeweiligen Abschnitten zitierte Literatur verwiesen.

### 2.4.1 Leitfähigkeitsmessung

Eine klassische Leitfähigkeitsmessung erfolgt durch Kontaktierung des Materials mit zwei Elektroden. Anschließend wird eine Spannung  $U$  angelegt und der fließende Strom  $I$  gemessen. Aus diesen Größen lässt sich nach dem Ohm'schen Gesetz der Widerstand  $R$  berechnen.<sup>[5]</sup>

$$R = \frac{U}{I} \quad \text{Gl. 4}$$

Bei gleichmäßigen Leitern ist der Widerstand proportional zu Länge  $l$  und umgekehrt proportional zu dessen Querschnittsfläche  $A$ . Der Proportionalitätsfaktor  $\rho$  wird als spezifischer Widerstand bezeichnet. Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  ergibt sich aus dessen Kehrwert.<sup>[33]</sup>

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \quad \text{Gl. 5}$$

So lässt sich die Leitfähigkeit leicht durch direktes Messen des Widerstands bestimmen.

Für die vorliegende Arbeit ist das beschriebene Verfahren nicht möglich. Bei der zu untersuchenden Leitfähigkeit handelt es sich nicht um elektronische Leitfähigkeit sondern, um ionische, genauer um die Leitfähigkeit für Protonen.

Dieser Umstand sorgt dafür, dass die Elektroden den zu messenden Strom blockieren, d.h. die Ladungsträger können die Phasengrenze zwischen Elektrode und Material nicht überwinden. Die Folge ist eine Anreicherung der Protonen an der Phasengrenze. Dadurch kommt es zu einem exponentiellen Absinken der Leitfähigkeit während der Messung.



Zu Beginn der Messung können die Protonen noch entlang des Feldes wandern diese Triebkraft nimmt jedoch durch die stetig steigende Polarisierung mit der Zeit ab. Es ist daher nicht möglich mit einer Gleichstrommessung einen zeitunabhängigen Wert für die Leitfähigkeit zu erhalten.<sup>[34]</sup>

Mit einer Wechselstrommessung wird dieses Problem vermieden. Durch den ständigen Feldrichtungswechsel wird der Aufbau von Polarisierungsschichten minimiert.

Für die Messung wird eine Probe zwischen zwei parallelen Elektroden fixiert (s. Abschnitt 5.2). Dieser Aufbau entspricht dem eines Plattenkondensators mit Dielektrikum (Abb. 13).

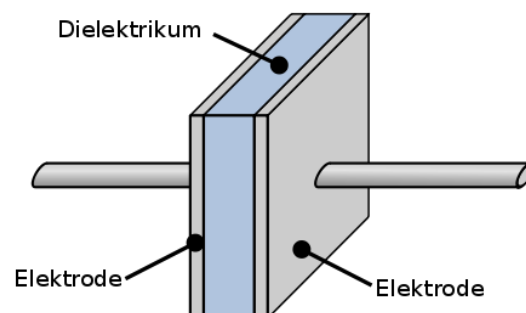
Wird die Probe einem elektrischen Feld ausgesetzt, kommt es zu einer Wanderung der freien geladenen Teilchen. Sie wandern in der Feldrichtung, die ihrer Ladung entgegengesetzt ist. Diese Wanderung führt zum einem Ohm'schen Widerstand  $R$ .

Desweiteren bewirkt das Feld eine schnelle Deformation der Elektronenwolke der Atome und eine Ausrichtung der Moleküle bzw. Molekülteile entsprechend ihrer Polarität. Dabei erfolgen die Veränderungen der Elektronenwolken um Größenordnungen schneller als die Ausrichtung der Moleküle.<sup>[35]</sup>

Hieraus resultiert eine Abschwächung des elektrischen Feldes  $E$  im Kondensator und somit eine Erhöhung dessen Kapazität  $C$ .

Die Erhöhung der Kapazität ist proportional zur Kapazität des leeren Kondensators  $C_0$ . Der Proportionalitätsfaktor wird als Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  bezeichnet.<sup>[5]</sup>

$$C = \epsilon_r \cdot C_0 \quad \text{Gl. 6}$$



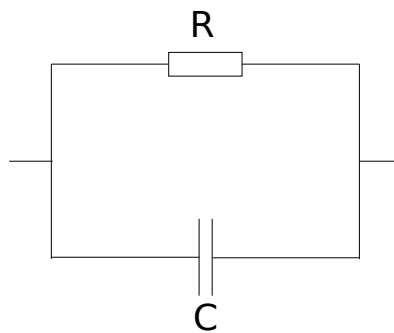
**Abb. 11:** Kondensator mit Dielektrikum

Aus diesen Überlegungen lässt sich ein einfaches Ersatzschaltbild (Abb. 12) für die Probe entwickeln: ein Ohm'scher Widerstand  $R$  wird mit einer Kapazität  $C$  kombiniert. Da die Ionenwanderung und die Polarisation unabhängig voneinander sein sollen, ergibt sich eine Parallelschaltung.

Wird nun eine sinusförmige Wechselspannung  $U(t)$  angelegt und die Amplitude  $I_0$  sowie die Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  des resultierenden Stroms  $I(t)$  gemessen, kann das elektrische Verhalten der Probe bestimmt werden.

$$U(t) = U_0 \cdot \sin(\omega t) \quad \text{Gl. 7}$$

$$I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega t + \Delta\varphi) \quad \text{Gl. 8}$$



**Abb. 12:** einfaches Schaltbild zur Beschreibung der Probe

### **Gleichstromleitfähigkeit aus der komplexen Impedanz<sup>[35]</sup>**

Wechselstromschaltungen können mathematisch durch komplexe Darstellung der elektrischen Größen behandelt werden. Für die Größen Spannung  $U$ , Stromstärke  $I$  sowie für die komplexe Impedanz  $Z$  erhält man:<sup>[33]</sup>

$$U(t) = U_0 \cdot e^{i(\omega t + \varphi_U)} \quad \text{Gl. 9}$$

$$I(t) = I_0 \cdot e^{i(\omega t + \varphi_I)} \quad \text{Gl. 10}$$

$$Z(\omega) = \frac{U_0}{I_0} \cdot e^{i \cdot \Delta \varphi} \quad \Delta \varphi = \varphi_U - \varphi_I \quad \text{Gl. 11}$$

Für die im Ersatzschaltbild Abb. 12 gezeigten parallel geschalteten Impedanzen ergibt sich:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad \text{Gl. 12}$$

Wobei die Impedanz  $Z_R$  dem Ohm'schen Widerstand  $R$  entspricht und  $Z_C$  über eine komplexe Schreibweise mit der Kapazität  $C_{di}$  beschrieben werden kann.

$$Z_R = R \quad \text{Gl. 13}$$

$$Z_C = \frac{1}{i \cdot \omega \cdot C_{di}} \quad \text{Gl. 14}$$

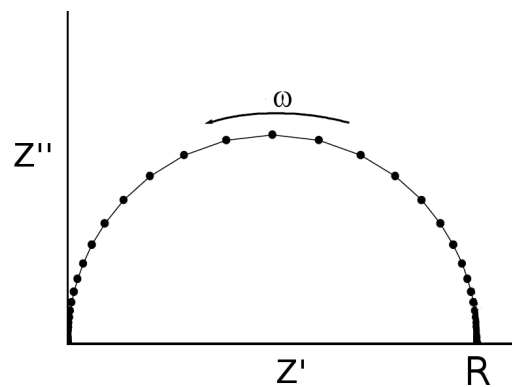
Durch Einsetzen der Ausdrücke Gl. 13 und 14 in Gl. 12 erhält man für  $Z$  Gleichung 15.

$$Z = \frac{1}{R^{-1} + i \cdot \omega \cdot C_{di}} = \frac{R}{1 + (\omega \cdot R \cdot C_{di})^2} - \frac{\omega \cdot R^2 \cdot C_{di}}{1 + (\omega \cdot R \cdot C_{di})^2} \cdot i \quad \text{Gl. 15}$$

Dieser Ausdruck kann in eine Realteil  $Z'$  und einen Imaginärteil  $Z''$  getrennt werden. Sowohl  $Z'$  (Gl. 16) als auch  $Z''$  (Gl. 17) sind experimentell zugänglich und lassen sich für beliebige Frequenzbereiche bestimmen.

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega \cdot R \cdot C_{di})^2} \quad \text{Gl. 16}$$

$$Z'' = -\frac{\omega \cdot R^2 \cdot C_{di}}{1 + (\omega \cdot R \cdot C_{di})^2} \quad \text{Gl. 17}$$

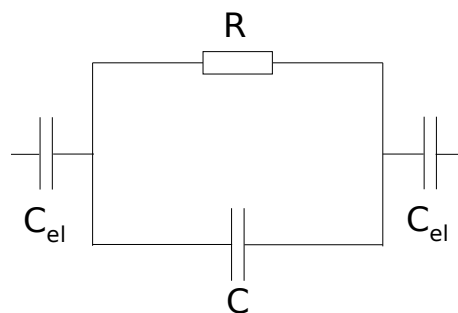


**Abb. 13:** idealer Cole-Cole-Plot

Zur Bestimmung der Gleichstromleitfähigkeit trägt man  $Z''(\omega)$  gegen  $Z'(\omega)$  auf. Diese Art der Auftragung wird auch als Cole-Cole-Plot bezeichnet.

Den idealen Fall des Cole-Cole-Plots zeigt Abb. 13. Der Verlauf des Graphen lässt sich über eine Grenzfallbetrachtung der Ausdrücke Gl. 16 und 17 erklären. Für  $\omega \rightarrow 0$  strebt  $Z'$  gegen  $R$  und für  $\omega \rightarrow \infty$  gegen 0.  $Z''$  strebt für beide Fälle gegen null. Also ergeben sich die Nullstellen  $(0|0)$  und  $(0|R)$ . Aus der zweiten Nullstelle kann also der Gleichstromwiderstand  $R$  bestimmt werden. Die Leitfähigkeit kann nun analog zu Gl. 5, durch Einbeziehung der Querschnittsfläche  $A$  und deren Länge  $l$  aus dem Gleichstromwiderstand berechnet werden.

Für die Beschreibung des in dieser Arbeit hergestellten Materials muss das einfache Ersatzschaltbild etwas erweitert werden. Die oben beschriebene Elektrodenpolarisation tritt auch bei Wechselspannungen auf. Dadurch kommt es an den Elektroden zu einem periodischen Auf- und Abbau einer Doppelschicht. Um diesen Effekt in dem Ersatzschaltbild zu berücksichtigen, wird es um zwei weitere Kapazitäten erweitert (vgl. Abb. 14).



**Abb. 14:** erweitertes Schaltbild unter Berücksichtigung der Elektroden

Die Impedanz des erweitereten Ersatzschaltbildes  $Z_{\text{ges}}$  ergibt sich daher zu:

$$Z_{\text{ges}} = Z_{\text{Probe}} + 2Z_{\text{Elektrode}} \quad \text{Gl. 18}$$

Die Kapazitäten an den Elektroden  $C_{\text{el},1}$  und  $C_{\text{el},2}$  werden zu  $C_{\text{el}}$  zusammengefasst, damit ergibt sich:

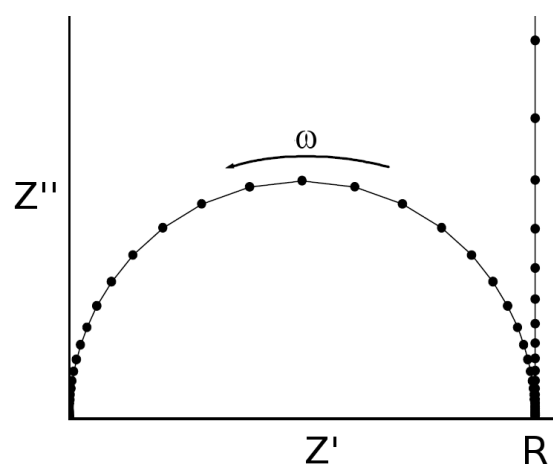
$$2Z_{\text{Elektrode}} = \frac{1}{i \cdot \omega \cdot C_{\text{el}}} \quad \text{Gl. 19}$$

Durch die Kombination der Gleichungen 15, 19 und 18 erhält man für den gesamten Aufbau folgenden Ausdruck für  $Z_{\text{ges}}$ :

$$Z_{\text{ges}} = \frac{R}{1 + (\omega \cdot R \cdot C_{\text{di}})^2} - \left( \frac{\omega \cdot R^2 \cdot C_{\text{di}}}{1 + (\omega \cdot R \cdot C_{\text{di}})^2} + \frac{1}{\omega \cdot C_{\text{el}}} \right) \cdot i \quad \text{Gl. 20}$$

Die Erweiterung verursacht eine Änderung des Cole-Cole-Plots, es kommt zu einem Anstieg der Impedanz bei kleinen Frequenzen (vgl. Abb.15).

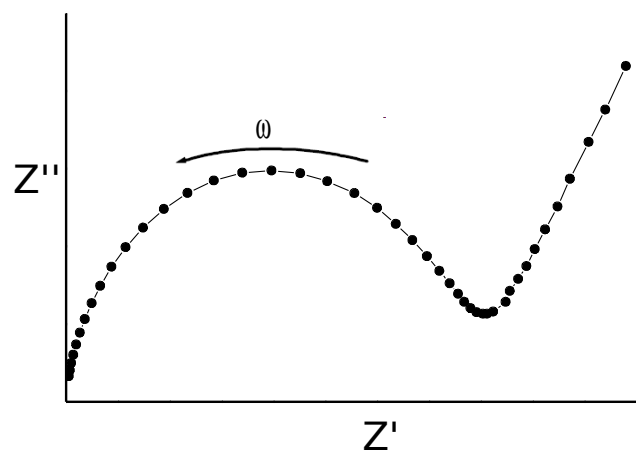
Diese Änderung des Verlaufs lässt sich dadurch erklären, dass die Elektrodenkapazität  $C_{\text{el}}$  sehr viel größer ist als die Probenkapazität  $C_{\text{di}}$ , d.h. bei höheren Frequenzen ist sie vernachlässigbar und der ideale Kurvenverlauf wird nur wenig beeinflusst. Bei niedrigeren Frequenzen ist der Beitrag dagegen nicht vernachlässigbar, da durch den langsamen Feldrichtungswchsel starke Polarisationschichten ausgebildet werden. Bei niedrigsten Frequenzen wird der Kurvenverlauf einzig durch die Elektrodenkapazität bestimmt, was zur Ausbildung einer Geraden führt.



**Abb. 15:** idealer Cole-Cole-Plot unter Berücksichtigung der Elektrodenkapazität

Dieses theoretische Verhalten wird in der Praxis selten beobachtet. In realen Systemen kommt es zu mehr oder weniger starken Abweichungen des beschriebenen idealen Verlaufs. So führt nichtlineares Elektrodenverhalten dazu, dass bei niedrigsten Frequenzen kein linearer Verlauf feststellbar ist. Außerdem wird die Nullstelle ( $R|0$ ) häufig nicht erreicht, sodass auf diesen Wert extrapoliert werden muss, um die Gleichstromleitfähigkeit zu erhalten. Ein Beispiel für eine reale Impedanzaufnahme zeigt Abb. 15. Die Abweichungen vom idealen Verlauf sind offensichtlich, die Nullstellen werden nicht erreicht und bei niedrigen Frequenzen treten deutliche Elektrodeneffekte auf.

Die Ermittlung des Gleichstromwiderstands ist bei realen Systemen nur ungenau möglich. Da durch das Nichterreichen der Nullstellen eine Extrapolation auf die  $Z'$ -Achse nötig ist. Schwierig wird diese Extrapolation zudem, wenn der Anstieg deutlich oberhalb der  $Z'$ -Achse erfolgt.



**Abb. 16:** realer Cole-Cole-Plot am Beispiel für diese Arbeit funktionalisierter Partikel

Um die Schwierigkeiten bei der Auswertung von realen Cole-Cole-Plots zu vermeiden, wurde für die Auswertung der Impedanzspektren ein Bode-Plot<sup>[36]</sup> verwendet. Der Hintergrund dieser Auswertungs-Methode besteht darin, dass der ideale Ohm'sche Widerstand bei Wechselstrom dem bei Gleichstrom entspricht.

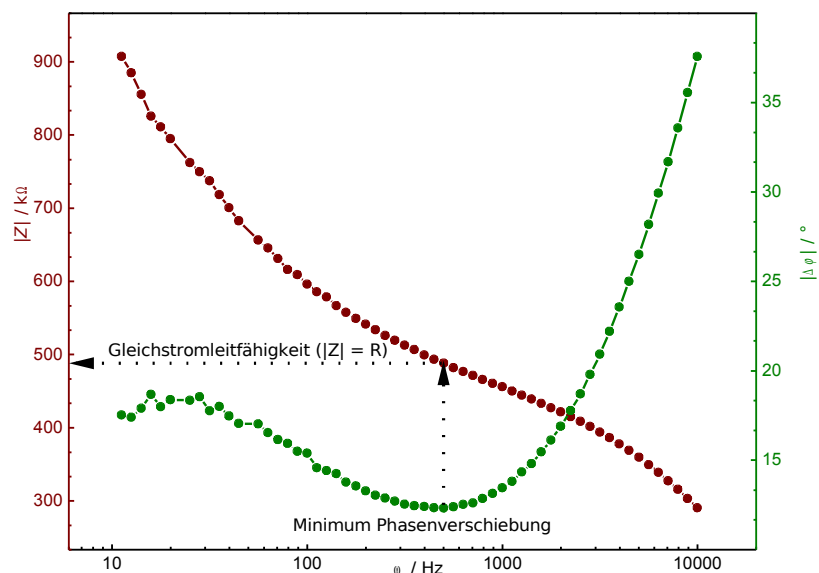
Die Impedanz  $Z$  eines idealen Ohm'schen Widerstands ist daher vom Betrag gleich mit dem Gleichstromwiderstand  $R$ . Die Phasenverschiebung ist null.

$$Z = |Z| = R \quad \text{Gl. 21}$$

Trägt man nun den Betrag der Impedanz  $|Z|$  und die Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  gegen die Frequenz  $\omega$  auf, kann der Gleichstromwiderstand  $R$  am Minimum der Phasenverschiebung abgelesen werden.<sup>[34]</sup>

Dieses Verfahren erleichtert die Auswertung und erhöht zusätzlich die Genauigkeit, da die fehlerbehaftete Extrapolation entfällt. Die Vorgehensweise ist in Abb. 17 beispielhaft erläutert.

Die in dieser Arbeit verwendeten Messparameter sowie der Aufbau sind in Abschnitt 5.2 beschrieben.



**Abb. 17:** Vorgehensweise zur Auswertung eines Bode-Diagramms

### 2.4.2 Optische Atomemissions-Spektroskopie

Grundlage der optischen Atomemissionsspektroskopie (OES) ist die Fähigkeit von Atomen, nach Anregung ein charakteristisches Spektrum zu emittieren. Die Anregung führt zur Anhebung von Elektronen in ein höheres Energieniveau der Elektronenhülle. Die so angeregten Elektronen fallen aber nach kurzer Zeit wieder in ihr ursprüngliches Niveau zurück. Die dabei freiwerdende Energie wird unter Emission elektromagnetischer Strahlung freigesetzt.<sup>[37],[38]</sup> Die Wellenlängen der emittierten Strahlung sind für jedes Element charakteristisch. Mit Hilfe der so erhaltenen Spektren kann der Gehalt des jeweiligen Elements quantifiziert werden. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Atomemissions-Spektroskopie erfolgte die Anregung durch ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP).

Die ICP-OES wurde in der vorliegenden Arbeit zur Bestimmung des Phosphorgehalts verwendet. Zur Herstellung der Probenlösungen wurde das Verfahren, dass nach DIN EN 14672 vorgeschlagen ist, etwas abgewandelt. Statt des nach der DIN verwendeten Gemisches aus konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure wurde nur konzentrierte Salpetersäure verwendet. Durch Tests mit organischen Phosphonaten wurden gleiche Wiederfindungsraten ermittelt.

100 mg der funktionalisierten pyrogenen Kieselsäure wurden mit 5 mL konzentrierter Salpetersäure versetzt, zum Sieden erhitzt und etwa auf die Hälfte eingeeengt. Dieser Prozess wurde dreimal wiederholt. Anschließend wurde zweimal mit 10 mL Wasser versetzt und wiederum auf die Hälfte eingeeengt. Die erhaltene Lösung wurde gegen Phenolphthalein mit 5 molarer Natronlauge neutralisiert. Die Lösung wurde auf 100 mL aufgefüllt und bis zur Analyse im Kühlschrank aufbewahrt.



### 2.4.3 Infrarotspektroskopie

Elektromagnetische Strahlung im Infrarotbereich regt chemische Bindungen zu Schwingungen an, sofern sich das Dipolmoment während der Schwingung ändert. Aus der Absorption können Rückschlüsse auf den Bindungstyp und somit auch auf funktionelle Gruppe geschlossen werden. Für die jeweilige funktionelle Gruppe ist eine bestimmte Absorption spezifisch.

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie ist es möglich, Rückschlüsse auf funktionelle Gruppen zu ziehen.<sup>[39],[38],[40],[41]</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurde die Infrarotspektroskopie dazu verwendet, um aufgebrauchte Funktionalitäten nachzuweisen.

Für die Messungen wurde das FTIR-Tensor 27 von der Firma Bruker verwendet. Für die Messung wurden die funktionalisierten pyrogenen Kieselsäuren im Verhältnis von etwa 1 zu 10 mit trockenem Kaliumbromid im Mörser verrieben. Aus dem Gemisch wurden mit Hilfe einer Hydraulikpresse transparente Tabletten gepresst, die dann von 400 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Schrittweite von 4 nm vermessen wurden. Zur Aufzeichnung der Spektren wurde die Software OPUS 5.0 der Firma Bruker verwendet.

### 2.4.4 C/S-Messung

Für die Analyse des Massenanteils an Kohlenstoff und Schwefel wurde eine eingewogene Menge funktionalisierter pyrogener Kieselsäure im Sauerstoffstrom bei 1350 °C oxidiert. Dabei wird der in der Probe vorhandene Kohlenstoff quantitativ in Kohlendioxid und der enthaltende Schwefel in Schwefeldioxid überführt. Das Reaktionsgas wird dann zu einem Detektor geleitet, der anhand der Infrarotabsorptionen von Schwefel- bzw. Kohlenstoffdioxid die Menge der vorbeiströmenden Dioxide bestimmt.<sup>[42]</sup>

Die Quantifizierung erfolgt durch Kalibrierung des Detektors mit Standardsubstanzen mit genau bekanntem Kohlenstoff- bzw. Schwefelgehalt.

Das verwendete Gerät CS-2000 der Firma Eltra, wurde über die mitgelieferte Software gesteuert und entsprechend kalibriert.

### 2.4.5 Thermogravimetrie

Unter Thermogravimetrie versteht man die Erfassung der Masseänderung einer Probe unter einem definierten Temperaturprogramm und Gasatmosphäre. In der vorliegenden Arbeit wurde die Thermogravimetrie dazu verwendet, um zum einen die chemische Anbindung an die Oberfläche zu bestätigen und zum anderen die Beständigkeit der Anbindung unter reduzierender oder oxidierender Atmosphäre zu prüfen.

Als wichtige Größe bei der Auswertung der Thermogramme wurde die sogenannte Onset-Temperatur  $T_{onset}$  verwendet. Diese Temperatur wird als der Schnittpunkt der Basislinie mit der Tangente an dem Wendepunkt des betrachteten Peaks definiert. Durch die Bestimmung von  $T_{onset}$  werden vergleichbarere Werte erhalten als durch das augenscheinliche Auswerten des Beginns der Massenänderung.<sup>[38],[43],[37]</sup>

Als Standardtemperaturprogramm wurde von 40 °C bis 800 °C mit 5 °C pro Minute aufgeheizt. Verwendet wurde Argon für die Anbindungstests und ein Argon(80%)-Sauerstoff(20%)-Gemisch zur Simulation von oxidierenden Bedingungen.

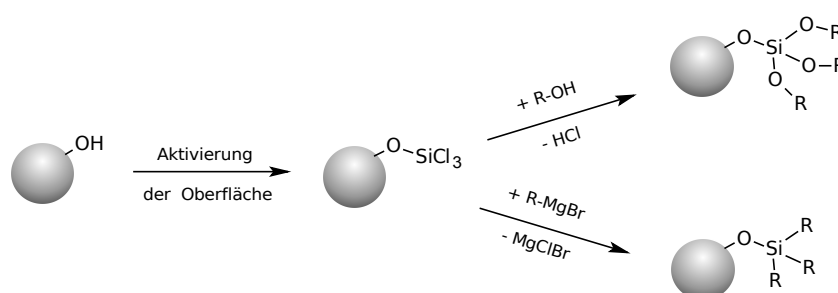
Durchgeführt wurden die Messungen an einer STA 409PC/4/H/CO Luxx® der Firma Netzsch. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe des Programms Netzsch Proteus - Thermal Analysis - Version 5.1.0.

## 2.5 Anbindung funktionaler Reagenzien an die Oberfläche

Wie viele oxidische Materialien weisen die verwendeten pyrogenen Kieselsäuren an der Oberfläche Hydroxylgruppen (-OH) auf (vgl. Abschnitt 2.3.2.). Durch chemische Reaktion ist es möglich, diese Gruppen zu nutzen, um eine kovalente Anbindung organischer Funktionalitäten an die Oberfläche zu erreichen.

Die Reaktivität der OH-Gruppe ist allerdings sehr gering. Daher ist es erforderlich eine Aktivierung vorzunehmen, um die Reaktivität der Oberfläche zu erhöhen. Die Aktivierung der Oberfläche wurde durch die Umsetzung mit Siliciumtetrachlorid ( $\text{SiCl}_4$ ) erreicht.<sup>[3]</sup> Die Reaktion des Siliciumtetrachlorids mit der Si-OH-Bindung führt zur Bildung hochreaktiver Si-Cl-Bindungen an der Oberfläche der pyrogenen Kieselsäuren (vgl. Abb. 18). Die Reaktivität der Si-Cl-Bindung erlaubt es über diverse funktionelle Gruppen<sup>[3],[44]</sup> Verbindungen an der Oberfläche zu verankern. Zusätzlich zu der deutlich erhöhten Reaktivität wird die Anzahl der Anknüpfungspunkte erhöht, da bis zu drei Si-Cl-Bindungen pro Si-OH gebildet werden können.

In der vorliegenden Arbeit wurden Funktionalisierungsreagenzien über Alkohol- und Grignardverbindungen an die Oberfläche gebunden. Den schematischen Ablauf zeigt Abb. 18.



**Abb. 18:** Aktivierung der Oberfläche und anschließende chemische Anbindung über Alkohol-bzw. Grignard-Verbindungen (schematisch)

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Einleitung

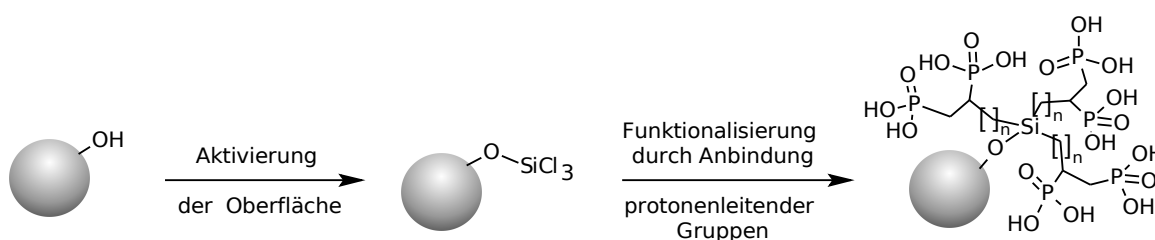
Die Funktionalisierung der pyrogenen Kieselsäuren mit protonenleitenden funktionellen Gruppen gliedert sich in zwei wesentliche Schritte: Die Aktivierung und die anschließende Anbindung der funktionellen Gruppen (Abb. 19).

Die Aktivierung der Oberfläche wird durch die Schaffung von reaktiven Si-Cl-Bindungen auf der Oberfläche erreicht. Das Verfahren zur Aktivierung wird in Abschnitt 3.2 erläutert, die Überprüfung der Aktivierung beschreibt Abschnitt 3.3.

Für die Anbindung der funktionellen Gruppen an die aktivierte Oberfläche wurde zunächst die Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades von der spezifischen Oberfläche untersucht (Abschnitt 3.4).

Zur Anbindung der Funktionalisierung wurden dann mehrere Verfahren getestet. Wesentliches Unterscheidungsmerkmal ist die Anbindung an die Oberfläche, zum einen über eine Si-O-C-Bindung und zum anderen über eine Si-C-Bindung. Die genauen Reaktionsfolgen werden in Abschnitt 3.5 vorgestellt.

Für die Funktionalisierungen wurden Reagenzien synthetisiert. Die Notwendigkeit der Synthese ergibt sich vielfach aus dem Preis der Reagenzien oder der geringen Stabilität. Die Synthesevorschriften der hergestellten Reagenzien finden sich im Abschnitt 3.7. Die über den Chemikalienhandel bezogenen Chemikalien sind in der Chemikalienliste im Anhang zu dieser Arbeit aufgeführt.



**Abb. 19:** schematischer Ablauf der Funktionalisierung

### 3.2 Aktivierung der Oberfläche

Zur Aktivierung der Oberfläche wurden 5 g pyrogene Kieselsäure mit 100 mL einer Lösung aus Siliciumtetrachlorid in Tetrahydrofuran versetzt. Die Dispersionen wurden über Nacht im Ultraschallbad unter Rückfluss erhitzt.

Über eine Schutzgasfritte wurden Lösung und Feststoff getrennt und der Feststoff anschließend an einer Drehschieberpumpe mit Kühlfalle getrocknet.

Der getrocknete Feststoff wurde direkt weiterverwendet, um eine Desaktivierung vor der Funktionalisierung zu vermeiden.

Das optimale Verhältnis von Siliciumtetrachlorid zu THF wurde durch folgenden Test ermittelt. Es wurden je 1 g getrocknete pyrogene Kieselsäure mit reinem Siliciumtetrachlorid, einer Mischung  $\text{SiCl}_4/\text{THF}$  im Verhältnis 1:1 und 1:2 versetzt. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde auf identische Gesamtvolumina geachtet.

Mittels Titration wurde der Massenanteil an Chlor bestimmt (vgl. 3.3). Die Ergebnisse sind in Tab. 1 dargestellt. Der höchste Chlorgehalt, wurde für die 1:1-Mischung erhalten. Daher wurde für die Aktivierung der Oberflächen stets eine 1:1-Mischung verwendet.

**Tab. 1:** Ergebnisse der Optimierungsversuche

$V_{\text{SiCl}_4} : V_{\text{THF}}$	$V_{\text{SiCl}_4}$	$V_{\text{THF}}$	$w_{\text{Cl}}$
1:0	20 mL	-/-	4 %
1:1	10 mL	10 mL	11 %
1:2	7 mL	14 mL	9 %

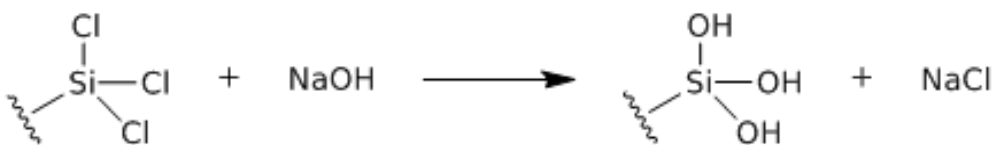
### 3.3 Bestimmung des Chlorgehalts

Zur Berechnung der Menge der für die Funktionalisierung benötigten Reagenzien ist es notwendig, die Menge der austauschbaren Chlor-Atome auf den aktivierten Partikel zu kennen. Eine einfache und genügend genaue Methode zur Bestimmung des Chlorgehalts, ist das im Folgenden beschriebene Titrationsverfahren. Grundlage dieses Verfahren ist die in Abb. 20 gezeigte Reaktion.

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes<sup>[3]</sup> wurden jeweils ca. 20 mg der Partikel mit jeweils 25 mL 0,01 M Natronlauge versetzt und 15 min stehen gelassen.<sup>[45]</sup> Anschließend wurde die nicht umgesetzte Natronlauge mit 0,01 M Salzsäure gegen Phenolphthalein titriert. Aus dem Volumen der verbrauchten Salzsäure  $V_{\text{HCl}}$  und dem eingesetzten Volumen Natronlauge  $V_{\text{NaOH}}$  ergibt sich das Volumen der abreagierten Natronlauge  $V_{\text{NaOH,r}}$ . Daraus lässt sich durch Multiplikation mit der Konzentration der Lösungen  $c$  die sich auf den Partikeln befindende Chlor-Stoffmenge  $n_{\text{Cl}}$  berechnen. Bezieht man  $m_{\text{Cl}}$  auf die Masse der eingesetzten Partikel  $m_{\text{p}}$  erhält man den Masseanteil Chlor  $w_{\text{Cl}}$ .

Mit Hilfe dieser Methode kann der Chlorgehalt mit angemessenem Aufwand bestimmt werden.

$$w_{\text{Cl}} = \frac{m_{\text{Cl}}}{m_{\text{p}}} = \frac{M_{\text{Cl}} \cdot (V_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}}) \cdot c}{m_{\text{p}}} \quad \text{Gl. 22}$$



**Abb. 20:** Chlorbestimmung mittels Titration (schematisch)

### 3.4 Spezifische Oberfläche und Funktionalisierungsgrad

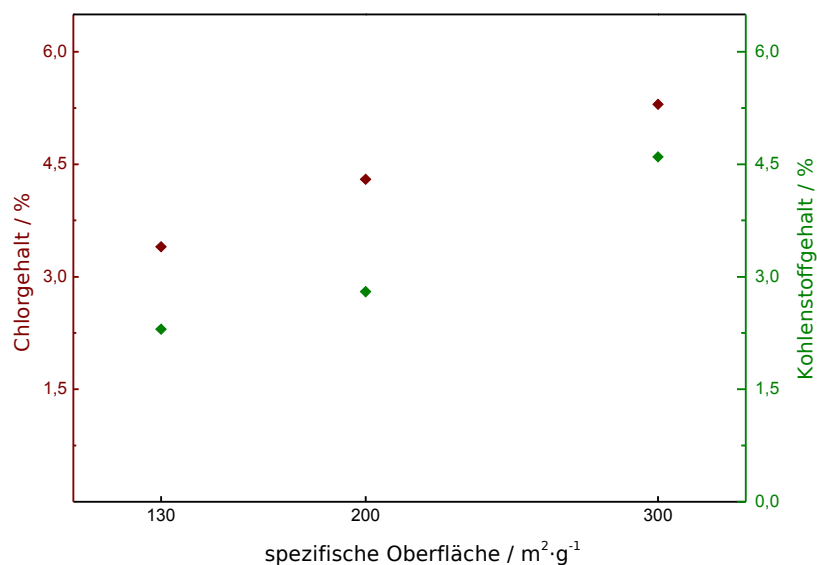
Für die Herstellung protonenleitender Membranen ist es entscheidend, eine möglichst große Anzahl an protonenleitenden Gruppen pro Gramm Material zu erreichen.

Dazu wurden pyrogene Kieselsäuren mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen zunächst mit Siliciumtetrachlorid aktiviert und anschließend mit einem kurzkettigen Alkohol funktionalisiert.

Wie die Abb. 21 zeigt, steigt der Masseanteil an Chlor der aktivierten Partikel mit steigender spezifischer Oberfläche an. Die höchste Aktivierung, also die größte Menge austauschbarer Chloratome an der Oberfläche, wird bei großen spezifischen Oberflächen erreicht.

Ebenso wird bei identisch funktionalisierten Partikeln der höchste Kohlenstoffgehalt bei der höchsten spezifischen Oberfläche erreicht.

Aufgrund dieser Ergebnisse, wurden für die Herstellung der Partikel nur pyrogene Kieselsäuren mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 250 m<sup>2</sup>/g verwendet.



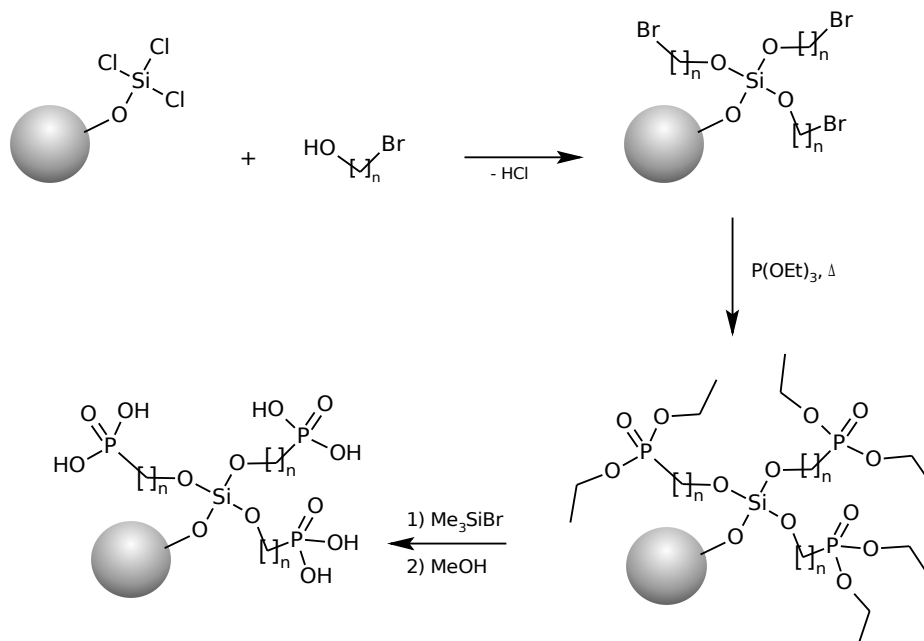
**Abb. 21:** Kohlenstoff- und Chlorgehalt in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche

### 3.5 Funktionalisierung mit Phosphonsäure-Derivaten

Für die Funktionalisierung der pyrogenen Kieselsäuren mit Phosphonsäureresten wurden zwei verschiedene Anbindungen untersucht. Zum einen wurde die Anbindung über die Reaktion mit Alkoholen und zum anderen über die Reaktion mit Organometall-Verbindungen hergestellt. Die Anbindung an die Oberfläche geschieht im ersten Fall durch Knüpfung einer Si-O-C-Bindung und im zweiten Fall durch die Ausbildung einer Si-C-Bindung.

#### 3.5.1 Mehrstufiger Aufbau mit Anbindung über eine Si-O-C-Bindung

Im ersten Schritt wurde durch Reaktion eines bromierten Alkohols mit der durch Siliciumtetrachlorid aktivierten Oberfläche eine Si-O-C-Bindung geknüpft. Dadurch wurden auf der Oberfläche Bromalkyle angebinden, die dann im nächsten Schritt durch eine Michaelis-Arbusow-Reaktion<sup>[46]</sup> in eine Phosphonsäureesterfunktion überführt werden konnten. Die Hydrolyse dieser Phosphonsäureester mittels Trimethylsilylbromid führte schließlich zur gewünschten Phosphonsäuregruppe. Die Reaktionsfolge ist in Abb. 22 dargestellt.



**Abb. 22:** Funktionalisierung durch Knüpfung einer Si-O-C-Bindung (schematisch)



**Synthesevorschrift**

Die Partikel wurden unter Argon-Atmosphäre in trockenem THF dispergiert und die Dispersion anschließend mit dem bromierten Alkohol versetzt. Der Alkohol wurde dabei in 10fachem Überschuss bezogen auf Stoffmenge an Chlor (vgl. 3.3) eingesetzt. Um den bei der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoff (HCl) abzufangen, wurde in gleicher Stoffmenge Triethylamin zugesetzt. Die Dispersion wurde im Ultraschallbad 12 h unter Rückfluss erhitzt.

Die Partikel wurden dann mittels einer Schutzgasfritte (Por. 4) von der Lösung getrennt und mehrmals mit THF gewaschen. Um das entstandene Triethylaminhydrochlorid zu entfernen, wurde mit DCM gewaschen. Die Partikel wurden bei 80 °C bei reduziertem Druck ( $\sim 10^{-2}$  mbar) getrocknet.

Die getrockneten Partikel wurden in Triethylphosphit dispergiert und im Ölbad bei 160 °C 12 h gerührt. Der Feststoff wurde abgetrennt und mehrfach mit THF gewaschen und bei reduziertem Druck getrocknet.

Anschließend wurde der Feststoff in trockenem DCM dispergiert und mit 10fachem Überschuss Trimethylsilylbromid versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Bei reduziertem Druck wurden DCM und Trimethylsilylbromid entfernt und die Partikel in Methanol dispergiert und 6 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde wiederum bei reduziertem Druck entfernt.

### 3.5.2 Einstufiger Aufbau mit Anbindung über eine Si-O-C-Bindung

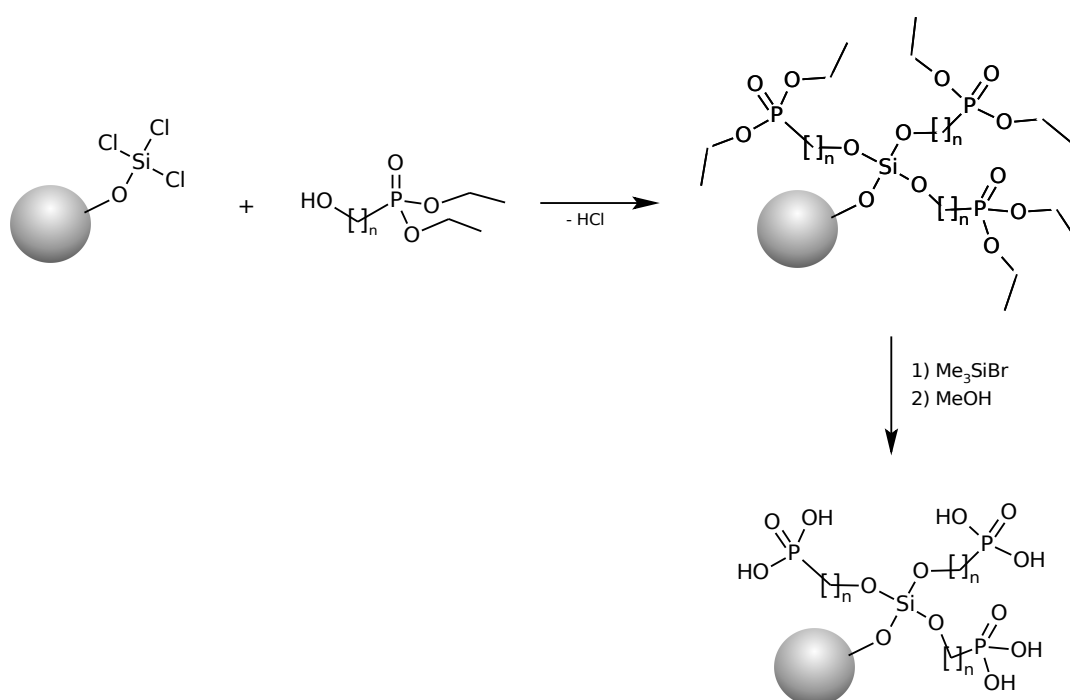
Bei schrittweiser Funktionalisierung der Oberfläche führte die Anzahl der Reaktionsschritte zu einer Abnahme der Gesamtausbeute. Um diesen Effekt zu minimieren, wurde die Funktionalisierung mit Hydroxylphosphonaten (Synthese s. 3.7) durchgeführt, die es erlauben, die Phosphonsäureesterfunktion in einem Schritt auf der Oberfläche zu verankern.

Zur Anbindung wurde erneut eine Si-O-C-Bindung durch Reaktion der Si-Cl-Bindung an der Oberfläche mit der Hydroxylgruppe geknüpft. Die so an die Oberfläche gebundene Phosphonsäureestergruppe wurde dann durch Reaktion mit Trimethylsilylbromid und Methanol hydrolysiert, um die Phosphonsäuregruppe zu erhalten (vgl. Abb. 23).

Eine weitere Vereinfachung der Reaktion durch Einsatz von Hydroxylphosphonsäuren ist nicht möglich, da sie synthetisch nicht in ausreichender Menge darstellbar sind.

#### Synthesevorschrift

Die Durchführung orientiert sich an der in 3.5.1 dargestellten Synthese, jedoch unter Auslassung der Michaelis-Arbusow-Reaktion.



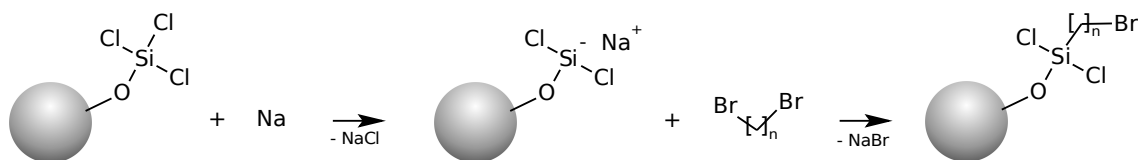
**Abb. 23:** Funktionalisierung durch Knüpfung einer Si-O-C-Bindung (schematisch)

### 3.5.3 Mehrstufiger Aufbau mit Anbindung über ein Si-C-Bindung

Zur Knüpfung einer Si-C-Bindung wurden zwei Reaktionswege untersucht. Zum einen eine Umpolungsreaktion mit elementarem Natrium und anschließendem Umsatz mit Bromalkanen und zum anderen die Reaktion mit Grignard-Verbindungen.

Für die Umpolungsreaktion wurden die durch die Aktivierung der Oberfläche geschaffenen Si-Cl-Bindungen mit elementarem Natrium zu einer ionischen Si<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>-Bindung umgesetzt. Die Anbindung an die Oberfläche durch eine Si-C-Bindung wurde im nächsten Schritt durch Reaktion der ionischen Bindung mit Dibromalkanen hergestellt. Das sich bildende Natriumbromid sorgte für eine thermodynamische Begünstigung der Reaktion. Das Reaktionsschema zeigt Abb. 24.

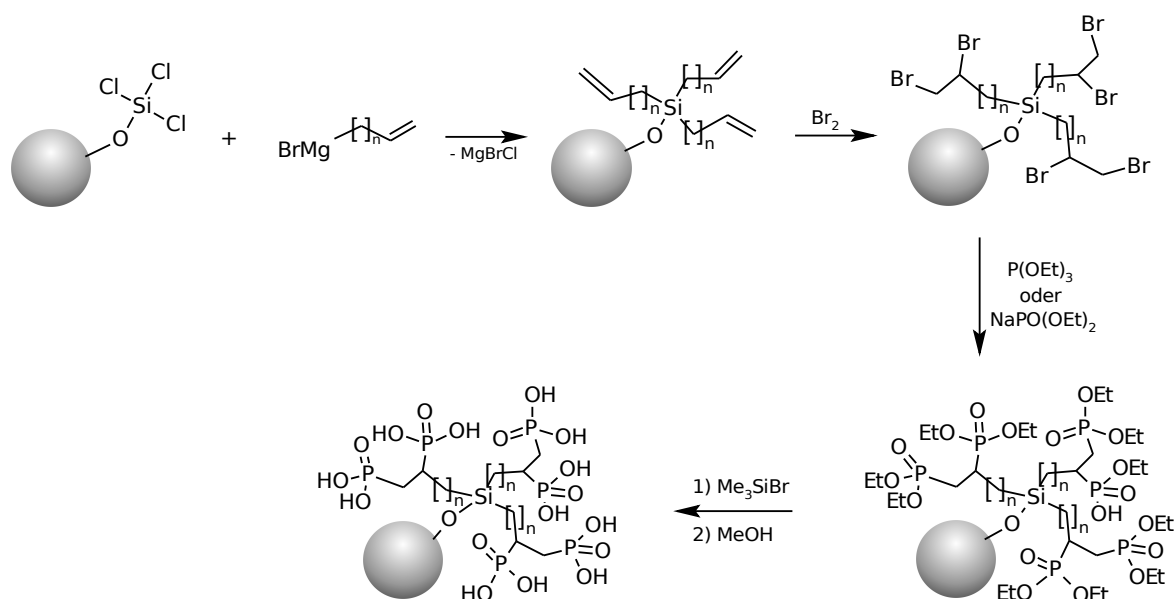
Die an der Oberfläche verankerten Brom-Gruppen sollten, wie in 3.5.1 beschrieben, weiter umgesetzt werden. Jedoch erwies sich diese Methode als nicht praktikabel, da das eingesetzte Natriummetall sich nicht komplett wieder entfernen ließ und so nachfolgende Reaktionsschritte erschwerte. Daher wurde diese Route nicht weiter verfolgt.



**Abb. 24:** Funktionalisierung durch eine Umpolungsreaktion mit Natrium (schematisch)

Als geeigneter erwies sich dagegen die Verwendung von Grignard-Verbindungen (s. Abb. 25). Durch die Reaktion einer Alken-Grignard-Verbindung (Synthese s. 3.7) mit der aktivierten Oberfläche wurde eine Si-C-Bindung geknüpft. Im nächsten Schritt wurde die so an der Oberfläche angebundene terminale Doppelbindung bromiert. Anschließend wurde die entstandenen Bromalkyle entweder über eine Michaelis-Arbusow<sup>[46]</sup>- oder eine Michaelis-Becker<sup>[28]</sup>-Reaktion in eine Phosphonsäureesterfunktion überführt. Durch Hydrolyse des Esters wurde die gewünschte Säurefunktion erhalten.

Anders als bei der Anbindung über eine Si-O-C-Bindung war hier eine Vereinfachung der Reaktionsschritte nicht möglich. Die Reaktivität der verwendeten metallorganischen Reagenzien schränkt die Möglichkeit weiterer Funktionalitäten in dem Molekül stark ein. Der Nachteil der durch die Anzahl an Reaktionsschritten sinkenden Ausbeute, wird durch die gegen Hydrolyse stabilere Bindung kompensiert.



**Abb. 25:** Funktionalisierung durch Knüpfung einer Si-C-Bindung (schematisch)

**Synthesevorschrift**

Die Partikel wurden unter Argon-Atmosphäre in trockenem THF dispergiert und die Dispersion anschließend mit dem jeweiligen Alkylgrignard (Synthese s. 3.7) im fünffachen Überschuss bezogen auf die Chlor-Stoffmenge (vgl. 3.3) versetzt. Die Dispersion wurde 6 h gerührt und anschließend im Ultraschallbad unter Rückfluss 12 h erhitzt. Die Partikel wurden mittels einer Schutzgasfritte (Por. 4) von der Lösung getrennt und mehrmals mit THF gewaschen. Um möglicherweise anhaftende Grignard-Verbindungen zu hydrolysieren, wurde mit 0,01 M Salzsäure gewaschen. Zur Entfernung der Säure und der hydrolysierten Grignard-Verbindungen wurde nochmals mit THF gewaschen. Das Lösungsmittel wurde bei reduziertem Druck entfernt ( $\sim 10^{-2}$  mbar).

Zur Bromierung wurden die Partikel in DCM dispergiert. Eine Bromlösung (0,05 mol/L in DCM) wurde solange zugetropft, bis sich die Lösung nach Bromzugabe nicht mehr entfärbte. Die Dispersion wurde 3 h gerührt. Das überschüssige Brom und das Lösungsmittel wurden unter reduziertem Druck entfernt.

Zur Einführung der Phosphonsäureester-Funktion durch eine Michaelis-Arbusow-Reaktion wurden die Partikel in Triethylphosphit dispergiert und bei 160 °C im Ölbad 12 h gerührt.

Bei Einführung über die Michaelis-Becker-Reaktion wurden die Partikel in trockenem THF dispergiert und mit der 10fachen Menge, bezogen auf Chlor, an Natriumdiethylphosphit (Synthese s. 3.7) versetzt und im Ultraschallbad 12 h unter Rückfluss erhitzt.

Die Partikel wurden dann von der Lösung abgetrennt und mit THF gewaschen. Bei der Reaktion mit Natriumdiethylphosphit wurde zusätzlich mit 0,01 M Salzsäure gewaschen, um überschüssiges Natriumdiethylphosphit zu entfernen.

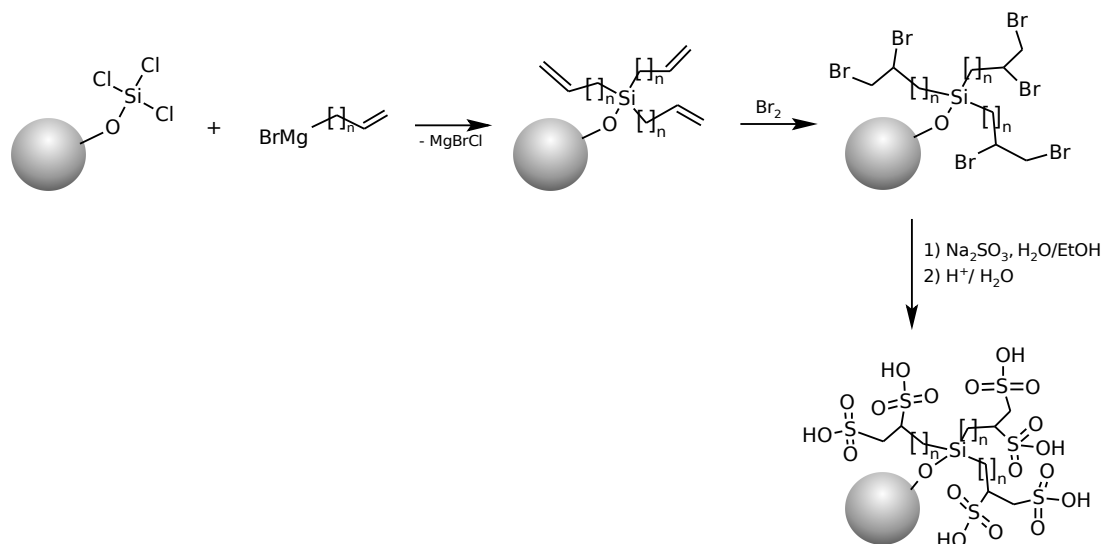
Die Hydrolyse erfolgte analog zu den obigen Durchführungen.

### 3.6 Sulfonsäure-Derivate

Aufgrund der geringeren Hydrolysestabilität der Si-O-C-Bindung (vgl. 4.1) wurden die Sulfonsäure-Derivate nur über die stabilere Si-C-Bindung angebunden.

#### 3.6.1 Si-C

Die Darstellung von über Si-C-Bindungen angebundene Sulfonsäuren zeigt schematisch Abb. 26. Zur Darstellung wurden Bromalkyl-Gruppen analog des in 3.5.3 gezeigten Verfahrens auf der Oberfläche verankert. Die Bromfunktionen wurden dann durch Umsetzung mit Natriumsulfit in die Sulfonatform überführt und durch saure Aufarbeitung wurde die Sulfonsäure erhalten.



**Abb. 26:** Funktionalisierung durch Knüpfung einer Si-O-C-Bindung (schematisch)

#### Synthesevorschrift

Die Partikel wurden entsprechend der unter 3.5.3 beschriebenen Synthese mit Bromgruppen funktionalisiert. Die getrockneten Partikel wurden dann in einer mit Natriumsulfit gesättigten Wasser-Ethanol-Mischung (1:1) dispergiert und 12 h im Ultraschallbad unter Rückfluss erhitzt.

Die Partikel wurden mehrfach 0,1 M Salzsäure und anschließend mit THF gewaschen und dann getrocknet.

## **3.7 Synthese der Reagenzien für die Funktionalisierungen**

### **3.7.1 Allgemeines**

In diesem Abschnitt wird die Synthese der für die Funktionalisierung der pyrogenen Kieselsäuren verwendeten Reagenzien beschrieben.

Die verwendeten Chemikalien wurden wie vom Chemikalienhandel erhalten verwendet, gleiches gilt für die Lösungsmittel. Eine Liste der verwendeten Chemikalien findet sich im Anhang unter 8.1.

Die Identität der jeweiligen Zielverbindungen wurde mittels NMR-Spektroskopie bestätigt.

### 3.7.2 Monobromierte *n*-Alkohole



**Abb. 27:** Darstellung von monobromierten Alkoholen

Die monobromierten Alkohole wurden durch Bromierung der entsprechenden Diole hergestellt (s. Abb. 27). Um das gewünschte monobromierte Produkt zu erhalten wurde die Reaktionslösung kontinuierlich mit Heptan extrahiert. Die verwendete Apparatur<sup>[47]</sup> zeigt Abb. 28. Der Reaktionskolben wurde mit dem Diol (0,7 mol) befüllt und mit *n*-Heptan überschichtet. Anschließend wurde im Ölbad auf 80 °C temperiert.

Im Lösungsmittelkolben wurde Heptan mit einem Ölbad zum Sieden erhitzt. Das gasförmige Heptan wurde durch einen Kühler kondensiert und von dort in den Reaktionskolben überführt. Sobald Heptan in den Reaktionskolben tropft und somit die kontinuierliche Extraktion einsetzte, wurden über einen Tropftrichter 300 mL Bromwasserstoffsäure (48 %) in den Reaktionskolben gegeben.

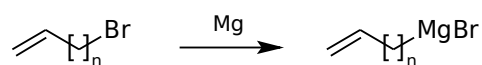
Nach 20 h wurde die organische Phase abgenommen und am Rotationsverdampfer das Heptan entfernt. Aus dem Rohprodukt wurde der jeweilige monobromierte Alkohol durch Destillation erhalten.



**Abb. 28:** Syntheseapparatur zur Darstellung der monobromierten Alkohole



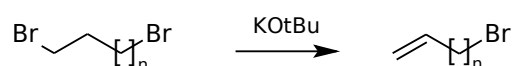
### 3.7.3 Grignard-Reagenzien



**Abb. 29:** Darstellung von Alken-Grignard-Verbindungen

Für die Synthese der in Abb. 29 gezeigten Grignard-Reagenzien wurde zunächst das als Edukt benötigte Bromalken hergestellt. Im nächsten Schritt wurde daraus die gewünschte Grignard-Verbindung synthetisiert.

#### **Synthese Bromalken**



**Abb. 30:** Darstellung der Bromalkene

Die benötigten Bromalkene wurden wie in Abb. 30 dargestellt, durch Eliminierung aus einem Dibromalkan hergestellt.

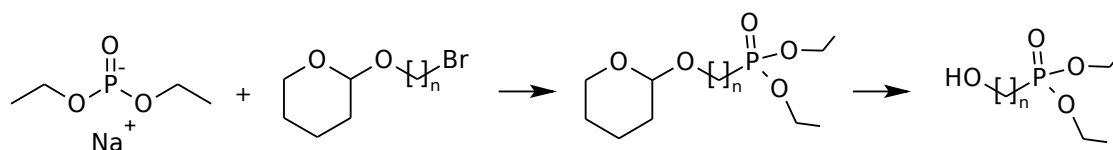
Dazu wurden 0,25 mol des Dibromalkans in 250 mL trockenem THF gelöst. Zu der mit Eis gekühlten Lösung wurde innerhalb von 30 min 0,38 mol festes Kalium-*t*-butanolat zugegeben und gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit 170 mL 1 M Salzsäure gestoppt. Durch Zugabe von 100 mL Diethylether wurde eine gute Trennung zwischen organischer und wässriger Phase sichergestellt. Die organische Phase wurde mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.<sup>[48]</sup>

Das Lösungsmittelgemisch wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das so erhaltene Rohprodukt wurde destilliert.

#### **Synthese Grignard-Reagenz**

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden unter Argon-Atmosphäre 0,1 mol Magnesiumspäne mit 10 mL trockenem THF versetzt. Anschließend wurde, um die Reaktion zu starten, 0,01 mol des synthetisierten Bromalkens zugegeben. Nach Reaktionsstart, erkennbar an der Erwärmung der Lösung, wurde der Rest (0,99 mol) des Bromalkens in 30 mL trockenem THF so zugetropft, dass die Lösung leicht siedete. Nach Abschluss der Zugabe wurde 30 min zum Sieden erhitzt.<sup>[49]</sup>

### 3.7.4 Diethyl-hydroxyalkylphosphonate

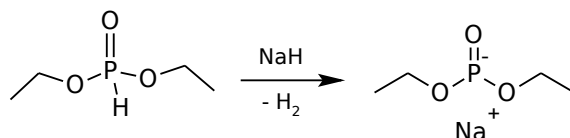


**Abb. 31:** Darstellung der Hydroxyl-Alkyl-Phosphonate (schematisch)

Zur Darstellung der Hydroxyalkylphosphonate wurde eine mehrstufige Synthese durchgeführt. Zunächst wurde Natrium-Diethylphosphit mit einem bromierten Tetrahydropyranyl(THP)-Alkylether zum THP-Phosphonat umgesetzt. Die THP-Ether-Funktion dient als Schutzgruppe für die Hydroxylgruppe in der Zielverbindung. Anschließend wurde durch katalytische Reaktion die Zielverbindung freigesetzt.

Die Synthesen der benötigten Zwischenstufen sind im Folgenden aufgeführt.

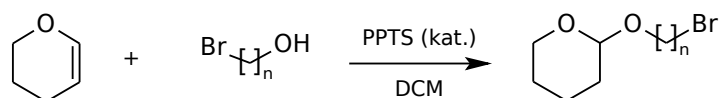
#### Synthese Natriumdiethylphosphit



**Abb. 32:** Darstellung von Natrium-Diethylphosphit

In einem ausgeheizten Kolben wurden 6 g 60-%ige Natriumhydrid-Dispersion in Mineralöl vorgelegt und dreimal mit Heptan gewaschen, um das Mineralöl zu entfernen. Anschließend wurde das Natriumhydrid in 180 mL THF dispergiert. Über einen Tropftrichter wurden 20 mL Diethylphosphit zugetropft. Nach Abklingen der Wasserstoffentwicklung wurde 2 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.<sup>[50]</sup> Die klare Lösung wurde nach dem Abkühlen direkt weiter verwendet.

### Schützen der Hydroxyfunktion durch Bildung eines THP-Ethers

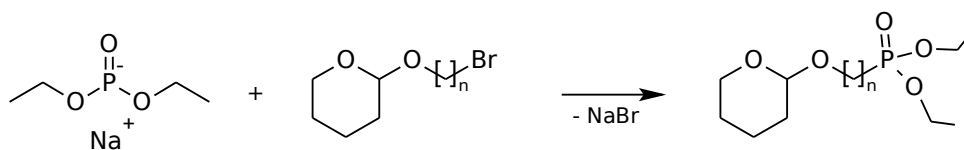


**Abb. 33:** Darstellung der mit Dihydropyran geschützten bromierten Alkohole

0,1 mol des bromierten Alkohols (vgl. 3.7.2) und 0,12 mol 3,4-Dihydro-2H-pyran wurden in 150 mL DCM gelöst und als Katalysator mit 30 mg PPTS versetzt. Das Gemisch wurde 5 h bei Raumtemperatur gerührt.

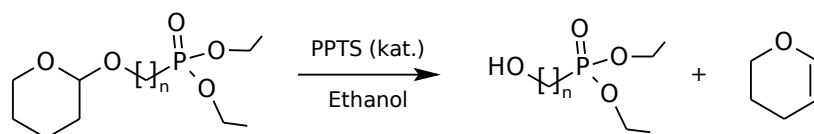
Dann wurden 10 g Magnesiumsulfat und 1 g Natriumhydrogencarbonat zugegeben und weitere 15 min gerührt. Anschließend wurde die Lösung abdekantiert und der Feststoff zweimal mit DCM gewaschen.<sup>[51]</sup> Das DCM wurde am Rotationsverdampfer entfernt.

### Anknüpfung des Phosphonesters



**Abb. 34:** Darstellung der THP-Alkyl-Phosphonate

Zu 0,15 mol des geschützten Alkohols in 180 mL THF wurden 0,1 mol Natriumdiethylphosphit in 10 mL THF getropft und über Nacht gerührt (Abb. 35). Die Reaktionslösung wurde vom gebildeten Natriumbromid abdekantiert und das Natriumbromid mit THF gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden auf die Hälfte eingengt und mit 100 mL Diethylether versetzt. Die Lösung wurde mit 100 mL 10-%iger Natriumsulfat-Lösung gewaschen und die wässrige Phase 2 x mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 mL 2 M Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.<sup>[50]</sup>

**Entschützen der Hydroxyfunktion****Abb. 35:** Entschützung der Hydroxyalkylphosphonate

0,1 mol wurden in 1000 mL Ethanol gelöst und nach Zugabe von 1 g PPTS über Nacht gerührt. Am Rotationsverdampfer wurde das Ethanol entfernt.<sup>[50]</sup>

## 4 Auswertung

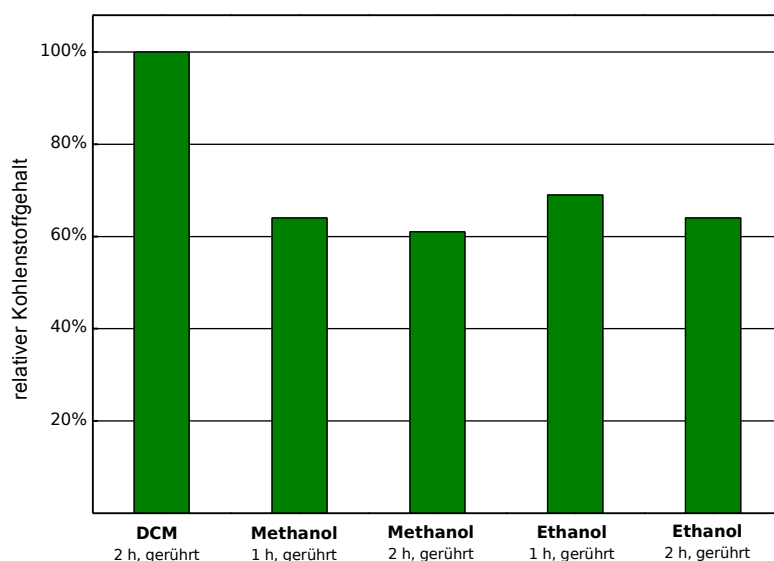
### 4.1 Hydrolyseempfindlichkeit der Si-O-C-Bindung

Bei der Funktionalisierung der pyrogenen Kieselsäuren über eine Si-O-C-Bindung wurde beobachtet, dass der Phosphorgehalt deutlich variierte. Dieser war abhängig davon, ob nach der letzten Synthese-Stufe das Lösungsmittel über eine Schutzgasfritte oder durch eine Kühlfalle an der Drehschieberpumpe entfernt wurde. Bei Verwendung einer Schutzgasfritte wurden geringere Phosphorgehalte gefunden. Es wurde vermutet, dass das verwendete Methanol eben der gewünschten Hydrolyse des Silyl-Ethers auch zu einer Hydrolyse der geknüpften Si-O-C-Bindung führte.

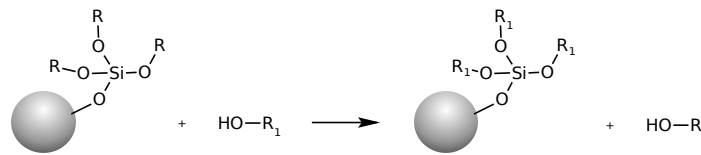
Um diesen Sachverhalt aufzuklären, wurden pyrogene Kieselsäuren mit einem kurzkettigen Alkohol funktionalisiert und jeweils für 2 h in Methanol, Ethanol und Dichlormethan gerührt. Jeweils nach 1 h wurde je eine Probe entnommen und das jeweilige Lösungsmittel über eine Glasfritte entfernt und der Kohlenstoffgehalt bestimmt.

Die funktionalisierten pyrogenen Kieselsäuren, die mit Dichlormethan behandelt wurden dienten als Kontrollversuch, da hier eine Hydrolyse ausgeschlossen werden konnte.

Es zeigte sich, dass der Kohlenstoffgehalt, bezogen auf den Kontrollversuch bereits nach 2 h deutlich abnimmt. In Abb. 36 sind die Daten dargestellt.



**Abb. 36:** Ergebnisse der Solvolyseversuche

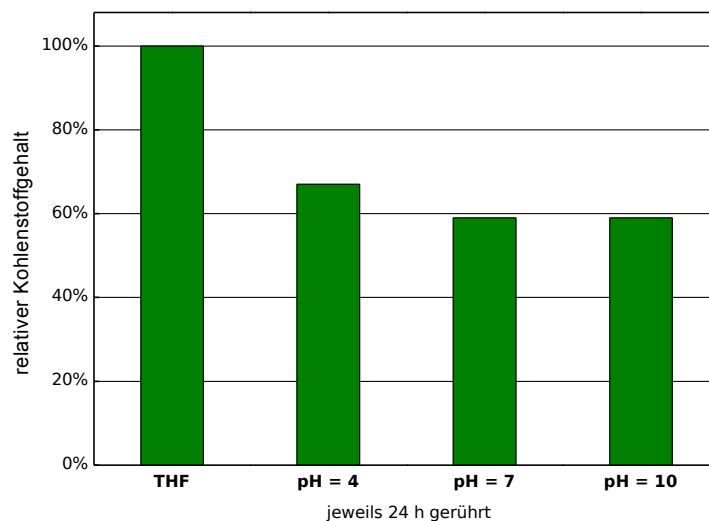


**Abb. 37:** Solvolyse der Si-O-C-Bindung (schematisch)

Die Ergebnisse deuten daraufhin, dass die Si-O-C-Bindung durch entsprechende Alkohole hydrolysiert werden. Die Reaktionsgleichung zeigt Abb. 37.

Das Phänomen der unterschiedlichen Phosphorgehalte lässt sich folgendermaßen erklären. Beim Trennen über eine Schutzgasfritte werden nach der Hydrolyse nicht mehr an die Oberfläche gebundene Funktionalisierungsreagenzien von der Oberfläche der pyrogenen Kieselsäuren gewaschen. Wird hingegen das Lösungsmittel über die Drehschieberpumpe entfernt, bleiben die Reagenzien auf Grund ihres niedrigen Dampfdrucks auf den pyrogenen Kieselsäuren haften.

Um die für Protonenleiter wichtige Hydrolyseempfindlichkeit der Si-O-C-Bindung zu untersuchen, wurden funktionalisierte Partikel in wässrigen Lösungen bei pH=4, 7 und 10 gerührt. Als Vergleich wurden Partikel in Tetrahydrofuran ebenfalls 24 h gerührt. Auch hier ergab sich ein ähnliches Bild wie zuvor bei der Solvolyse (Abb. 38). Es zeigt sich, dass die Anbindung über eine Si-O-C-Bindung nicht für die Verwendung in protonenleitenden Membranen geeignet ist. Die in Abschnitt 2.1 aufgeführte Anforderung an Membranmaterialien, die Beständigkeit in wässriger Umgebung wird nicht erfüllt.



**Abb. 38:** Ergebnisse der Hydrolyseversuche

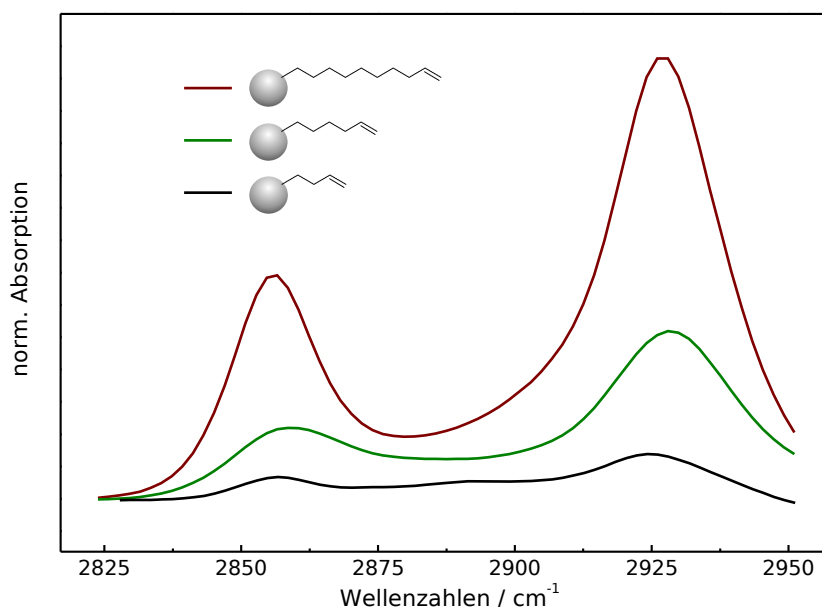
## 4.2 Alken- und Bromstufe

### 4.2.1 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der alkenfunktionalisierten pyrogenen Kieselsäuren zeigen die typischen Banden der Alkyl-Valenzschwingungen<sup>[41]</sup> bei etwa 2928 und 2857  $\text{cm}^{-1}$ .

Wie in den dargestellten Spektren in Abb. 39 zu sehen ist, nimmt die Intensität der Banden mit steigender Kettenlänge entsprechend zu. Die dargestellten Spektren wurden um das normierte Spektrum der unfunktionalisierten pyrogenen Kieselsäuren korrigiert. Dieses ermöglicht es, die Banden deutlicher zu erkennen, da sie mit einer Bande des  $\text{SiO}_2$  zusammenfallen. Gerade bei den schwachen Intensitäten der  $\text{C}_4$ -Kette sind sie andernfalls nur schlecht zu erkennen.

Das Auftreten dieser Alkyl-Banden ist ein Indiz für die gelungene Anbindung der Alkylketten an die Oberfläche der pyrogenen Kieselsäuren. Durch die intensive thermische Trocknung wird sicher gestellt, dass nur angebundene Alkylketten auf der Oberfläche bleiben. Physisorbierte Alkene würden aufgrund ihres sehr hohen Dampfdrucks durch den reduzierten Druck während der thermischen Trocknung entfernt werden.



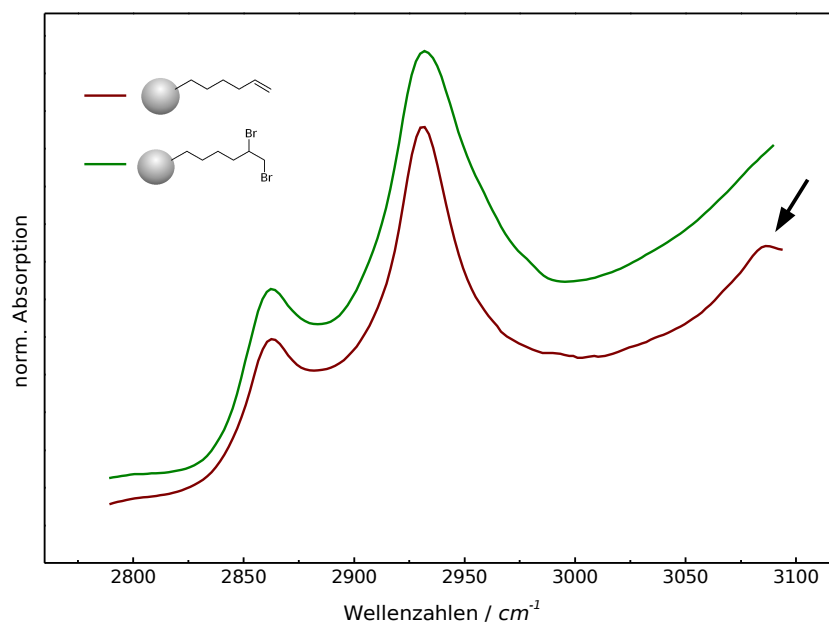
**Abb. 39:** Intensitätszunahme der Alkylbanden mit steigender Kettenlänge

Abgesehen von dem Rückschluss auf die erfolgreiche Anbindung an die Partikeloberfläche lässt sich auch der Erfolg der Syntheseroute, also die Bromierung der angebondenen Doppelbindung (vgl. Abschnitt 3.5) belegen.

Neben den bereits erwähnten Alkyl-Banden finden sich auch die typischen Banden<sup>[52]</sup> der terminalen Alkenyl-Gruppe bei  $3080\text{ cm}^{-1}$  (s. Pfeil in Abb. 40). So kann gezeigt werden, dass die Anbindung der terminalen Doppelbindung über das verwendete Grignard-Reagenz funktioniert.

Werden diese Doppelbindungen dann mit Brom umgesetzt, verschwindet diese Bande. Die Bromierung erfolgt also in zufriedenstellenden Ausbeuten. Ein direkter Nachweis der nach der erfolgten Bromierung auftretenden C-Br-Schwingung, ist auf Grund der deutlich intensiveren  $\text{SiO}_2$ -Banden nicht möglich.

Die oben beschriebenen Alkylbanden bleiben nach der Bromierung vollständig erhalten. Ein Vergleich der normierten Intensitäten der Spektren vor und nach der Bromierung zeigt, dass die Bromierung ohne Verlust der Intensität der Alkylbanden erfolgt. Dies ist ein weiterer Beleg für die Anbindung an die Oberfläche und zeigt, dass die Bromierung selektiv an der Doppelbindung erfolgt, ohne die Si-C-Bindung zur Oberfläche zu beeinträchtigen.



**Abb. 40:** IR-Spektren vor und nach der Bromierungsreaktion



### 4.2.2 Kohlenstoff-Analyse

Zur Beurteilung des Funktionalisierungserfolgs wird der Gehalt  $b_C$  herangezogen.  $b_C$  gibt an wieviel Mol  $n$  des Funktionalisierungsreagenzes bezogen auf die Masse der funktionalisierten Partikel  $m_{\text{ges}}$  angebunden wurde.

$$b_C = \frac{n}{m_{\text{ges}}} \quad \text{Gl. 23}$$

Aus dem Kohlenstoffmasseanteil  $w_C$  lässt sich  $b$  berechnen.  $w_C$  gibt das Verhältnis aus der Masse an Kohlenstoff  $m_C$  bezogen auf die Masse der funktionalisierten Partikel  $m_{\text{ges}}$  an.  $w_C$  wird nach dem in Abschnitt 2.4.4 beschriebenen Verfahren bestimmt.

$$w_C = \frac{m_C}{m_{\text{ges}}} \quad \text{Gl. 24}$$

Die Masse des angebundenen Kohlenstoffs  $m_C$  ergibt sich aus der Stoffmenge des angebundenen Funktionalisierungsreagenzes  $n$ , der Anzahl der Kohlenstoffatome in dem Reagenz  $\#_C$  und der molaren Masse des Kohlenstoffs  $M_C$

$$m_C = n \cdot \#_C \cdot M_C = n \cdot \#_C \cdot 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad \text{Gl. 25}$$

Durch Einsetzen erhält man für  $w_C$ :

$$w_C = \frac{m_C}{m_{\text{ges}}} = \frac{n \cdot \#_C \cdot M_C}{m_{\text{ges}}} \quad \text{Gl. 26}$$

Durch Umformen lässt sich  $b_C$  aus  $w_C$  berechnen.

$$b_C = \frac{n}{m_{\text{ges}}} = \frac{w_C}{\#_C \cdot M_C} \quad \text{Gl. 27}$$

Die typischen Werte für die Beladung sind in Tab. 2 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Beladung mit steigender Kettenlänge abnimmt. Dieser Effekt ist durch die zunehmende Größe der Moleküle zu erklären.

**Tab. 2:** typische Ausbeuten der Umsetzung mit Alkenylgrignard

Anzahl C-Atome	Kohlenstoffgehalt $w_C$	Beladung $b_C$
4	6,7 %	1,4 mmol/g
6	8,6 %	1,2 mmol/g
10	12,1 %	1,0 mmol/g

Für die Auswertung der Bromierung eignet sich die Kohlenstoffanalyse nur indirekt. Der Kohlenstoffgehalt der Proben sollte nach der Bromierung abnehmen, da keine Änderung der Kohlenstoff-Stoffmenge erfolgt. Die Kohlenstoffmasse  $m_c$  bleibt also gleich. Die Masse der funktionalisierten Kieselsäuren nimmt aber um die Masse der eingefügten Bromatome zu. Es ändert sich also die Bezugsmasse um die Masse der Bromatome  $m_{Br}$ .

Diese wiederum ergibt sich aus der Stoffmenge der Beladung  $n$  multipliziert mit der Molmasse von Brom  $M_{Br_2}$ . So ergibt sich als theoretischer Kohlenstoffgehalt der bromierten Partikel  $w_{berechnet}$ :

$$w_{berechnet} = \frac{m_{C,f}}{m_{ges} + m_{Br}} = \frac{m_{C,f}}{m_{ges} + n \cdot M_{Br_2}} \quad \text{Gl. 28}$$

Durch den Vergleich dieses theoretischen Wertes mit dem gemessenen Wert, erhält man ein Maß für den erfolgreichen Umsatz.

In Tab. 3 sind die Ergebnisse dargestellt. Es zeigt sich, dass die Bromierung unter Erhalt der absoluten Masse an Kohlenstoff erfolgt.

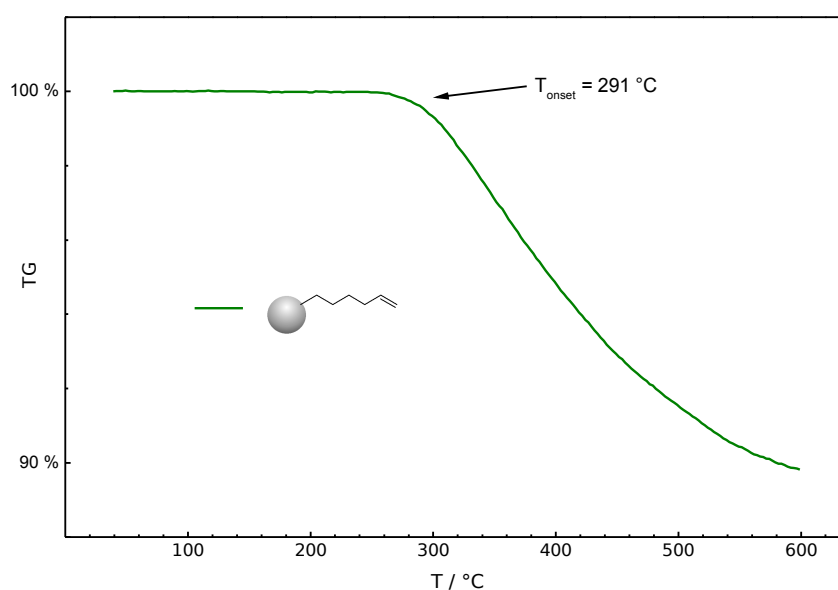
**Tab 3:** Vergleich der gemessenen und berechneten Kohlenstoffmasseanteile

<b>Anzahl C-Atome</b>	<b><math>w_{gemessen}</math></b>	<b><math>w_{berechnet}</math></b>
4	5,8 %	5,5 %
6	7,6 %	7,3 %
10	10,7 %	10,4 %

### 4.2.3 Thermogravimetrie

Die chemische Anbindung der Funktionalitäten an die pyrogenen Kieselsäuren lässt sich auch mit Hilfe der Thermogravimetrie untersuchen. Physisorbierte Moleküle wie Lösungsmittelreste oder aus den verwendeten Grignard-Verbindungen resultierende terminale Alkene desorbieren bei deutlich niedrigerer Temperatur als die chemisch angebondenen Reagenzien. Dies hat zwei wesentliche Ursachen, zum einen die hohen Dampfdrücke und zum anderen sorgt die polare Oberfläche für eine geringe Wechselwirkung mit den unpolaren Molekülen, sodass eine Desorption begünstigt wird. Durch diese Effekte lässt sich physisorbiertes Material von chemisch angebondenem anhand eines Masseverlusts im Thermogravigramm unterscheiden.

Ein typisches Thermogravigramm einer funktionalisierten pyrogenen Kieselsäure zeigt Abb. 41. Die dargestellte Messung wurde unter Argonatmosphäre durchgeführt, um Einflüsse der Atmosphäre auszuschließen. Zu sehen ist, dass es bis zu einer Temperatur von etwa 240 °C zu keinem nennenswerten Masseverlust kommt. Diese relativ hohe Temperatur bis zum ersten Masseverlust zeigt, dass die chemische Anbindung an die Oberfläche hergestellt werden konnte. Lägen physisorbierte Moleküle auf der Oberfläche vor, würde der größte Teil bei deutlich geringeren Temperaturen desorbieren.



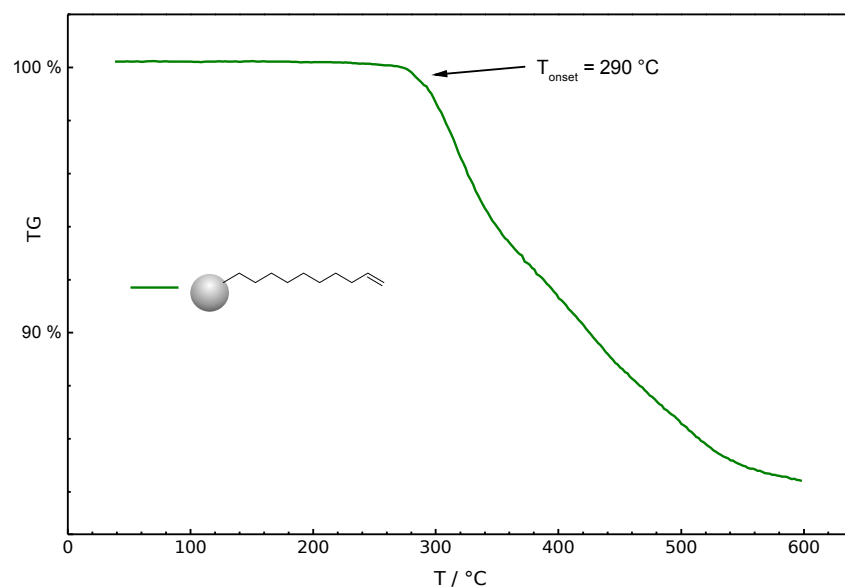
**Abb. 41:** Thermogravigramm der Alkenstufe unter Argonatmosphäre (5K/min)

Es kann also davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem mittels Kohlenstoffanalyse bestimmten Kohlenstoff um tatsächlich angebondenen Kohlenstoff handelt und nicht um physisorbierten. Die im Abschnitt 4.2.2 berechnete Beladung  $b$  entspricht also dem tatsächlichen Funktionalisierungsgrad.

Eine Anforderung an Membranmaterialien für die Brennstoffzelle ist ihre Beständigkeit unter oxidativen Bedingungen (vgl. 2.1). Diese Beständigkeit kann ebenfalls mittels Thermogravimetrie untersucht werden. Dazu wurde die Messung unter oxidativer Atmosphäre durchgeführt. Realisiert wurde dieses durch Zumischen von Sauerstoff. Ist das untersuchte Material unbeständig in oxidativer Atmosphäre, ist eine Masseabnahme die Folge.

Es zeigt sich, dass die oxidative Atmosphäre zu keiner Änderung des Verlaufes führt. Die Funktionalisierung bleibt im gleichen Temperaturbereich bestehen. Lediglich erfolgt der Masseverlust schneller. Dies ist leicht verständlich, da mit steigender Temperatur die organischen Reste durch den Sauerstoff oxidiert werden.

Neben der gelungenen Anbindung an die Oberfläche, konnte mit Hilfe der Thermogravimetrie die Eignung der hergestellten Materialien für den Einsatz in Brennstoffzellen bezüglich der Anforderungen an die Beständigkeit bei hoher Temperatur und in oxidativer Umgebung gezeigt werden (vgl. Abschnitt 2.1).



**Abb. 42:** Thermogravigramm der Alkenstufe unter oxidativer Atmosphäre (5K/min)

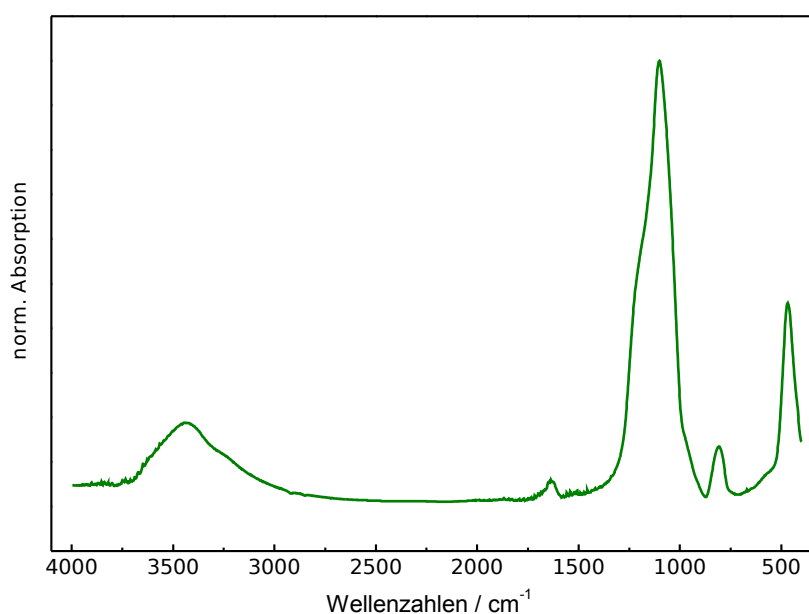
## 4.3 Phosphonsäure-Derivate

### 4.3.1 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie ist bei der Untersuchung der Phosphonsäure-Derivate eine wirksame Methode, um die tatsächliche Umsetzung zu den jeweiligen Reaktionsstufen nachzuvollziehen.

Phosphonsäure-Derivate zeigen eine charakteristische P=O-Schwingung bei 1030 bis 1050  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[41]</sup> Diese Bande kann allerdings für den Nachweis der erfolgreichen Funktionalisierung in der vorliegenden Arbeit nicht herangezogen werden, da sie von einer starken Si-O-Si-Schwingung überlagert wird. In Abb. 43 ist ein IR-Spektrum einer unfunktionalisierten pyrogenen Kieselsäure dargestellt. Deutlich sichtbar ist die starke Bande bei etwa 1100  $\text{cm}^{-1}$ .

Daher kann der Nachweis nur indirekt erfolgen. Bei der Einführung der Phosphon-Gruppe wird ein Brom-Atom in eine Phosphonsäureester-Gruppe umgewandelt. Durch diesen synthetischen Schritt, werden  $\text{CH}_3$ -Gruppen angebunden. Vor der Anbindung dieser Gruppen enthält das Material keine  $\text{CH}_3$ -Gruppen. Also sollte eine erfolgreiche Anbindung der Phosphon-Gruppe zu einer weiteren Bande im IR-Spektrum führen. Die typische  $\text{CH}_3$ -Bande liegt bei etwa 2982  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[41]</sup>

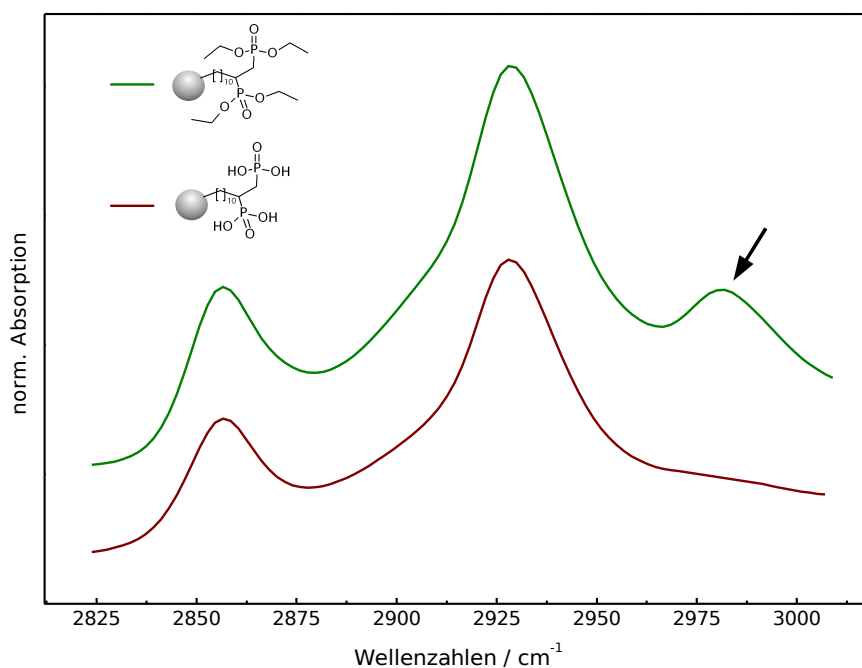


**Abb. 43:** IR-Spektrum einer unfunktionalisierten pyrogenen Kieselsäure

Das IR-Spektrum einer Phosphonsäureester tragenden pyrogenen Kieselsäure ist in Abb. 44 dargestellt. Wie erwartet zeigt sich nach der erfolgreichen Umsetzung zum Phosphonsäureester eine  $\text{CH}_3$ -Bande (s. Pfeil in Abb. 44).

Ein weiterer Hinweis auf die erfolgte Esteranbindung ist die Zunahme der Intensitäten der  $\text{CH}_2$ -Alkylbanden von der Bromid- zur Phosphonsäureester-Stufe. Die Einführung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Diethylesters führt zu einer Zunahme der Intensität der  $\text{CH}_2$ -Alkylbanden.

Die erfolgreiche Hydrolyse des Esters zur Säure kann ebenfalls über die Bande der Methyl-Gruppe des Esters gezeigt werden. Nach der Hydrolyse tritt die Bande nicht mehr auf. Hinzu kommt eine Intensitätsabnahme bei den Banden der  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Beide Phänomene deuten auf eine erfolgreiche Hydrolyse des Esters hin.



**Abb. 44:** IR-Spektren vor und nach der Phosphonsäureester-Hydrolyse  
(der Pfeil zeigt die  $\text{CH}_3$ -Bande)

### 4.3.2 Kohlenstoff-Analyse

#### 4.3.2.1 Phosphonat-Stufe

Die Kohlenstoff-Analyse erlaubt es, die Umsetzung von der bromierten Verbindung hin zur phosphonierten zu quantifizieren.

Dazu wird zunächst der theoretisch zu erwartende Kohlenstoffmasseanteil  $w_{C,berechnet}$  berechnet.

$$w_{C,berechnet} = \frac{m_{C,f}}{m_{ges,P}} \quad \text{Gl. 29}$$

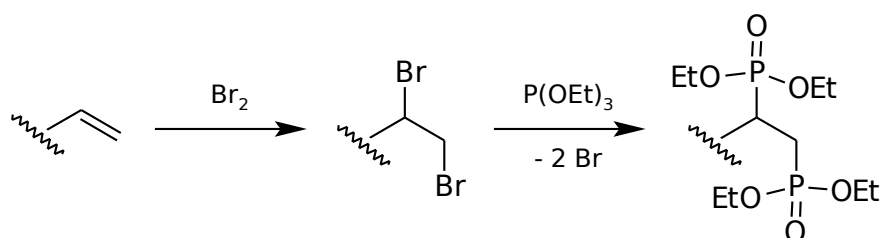
Die für die Berechnung notwendige Masse des angebondenen Kohlenstoffs  $m_{C,f}$  ergibt sich aus der bekannten Kohlenstoffmasse (s. 4.2.2) der Alkenstufe  $m_{C,Alken}$  und der Kohlenstoffmasse  $m_{C,P}$ , die durch Anbindung der Phosphonsäure-estergruppe hinzukommt. Bei angenommenem vollständigem Umsatz ergibt sich  $m_{C,P}$  aus der anfunktionalisierten Stoffmenge  $n$ , der Anzahl, der durch die Anbindung der Phosphonestergruppe hinzukommenden Kohlenstoffatome  $\#_{C,P}$  und molaren Masse des Kohlenstoffs  $M_C$ .

$$m_{C,berechnet} = m_{C,Alken} + m_{C,P} = m_{C,Alken} + n \cdot \#_{C,P} \cdot M_C \quad \text{Gl. 30}$$

Die Gesamtmasse der funktionalisierten Partikel  $m_{ges,P}$  ergibt sich entsprechend aus der Partikelmasse der Alkenstufe  $m_{ges,Alken}$  und der Massenzunahme  $m_P$  durch die Anbindung der Phosphonestergruppe.

$$m_{ges,P} = m_{ges,Alken} + m_P \quad \text{Gl. 31}$$

Die Berechnung von  $m_P$  ergibt sich leicht aus der Reaktionsgleichung, zum besseren Verständnis ist sie noch einmal in Abb. 45 gezeigt.



**Abb. 45:** Darstellung der Phosphonatstufe (schematisch)

**Tab. 4:** typische Werte für Phosphonester-Stufe (Annahme 2Br)

Anzahl C-Atome	$w_{\text{gemessen}}$	$w_{\text{berechnet}}$
4	9,8 %	14,5 %
6	9,0 %	11,9 %
10	14,0 %	17,0 %

Bei Annahme des vollständigen Umsatzes ergibt sich die Massezunahme  $m_P$  ausschließlich aus dem Hinzukommen der  $\text{PO}(\text{OEt})_2$ -Gruppen.

$$m_P = m_{\text{PO}(\text{OEt})_2} = n \cdot 2 \cdot M_{\text{PO}(\text{OEt})_2} \quad \text{Gl. 32}$$

Durch Einsetzen erhält man für den theoretisch zu erwartenden Kohlenstoff-masseanteil  $w_{\text{C,berechnet}}$  den folgenden Ausdruck:

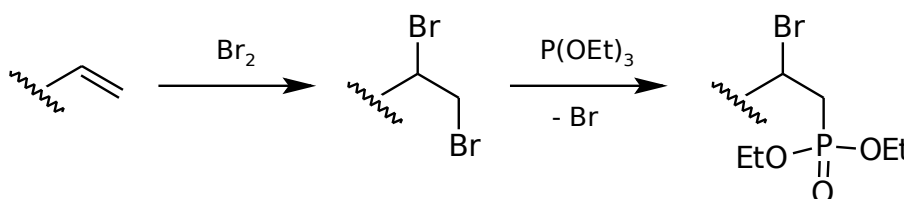
$$w_{\text{C, berechnet}} = \frac{m_{\text{C, ges}}}{m_{\text{ges, P}}} = \frac{m_{\text{C, Alken}} + n \cdot M_{\text{C, P}}}{m_{\text{Alken}} + n \cdot 2 \cdot M_{\text{PO}(\text{OEt})_2}} = \frac{m_{\text{C, Alken}} + n \cdot 96 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{m_{\text{Alken}} + n \cdot 2 \cdot 137 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \quad \text{Gl. 33}$$

Die so errechneten Werte ermöglichen eine Bewertung der experimentell bestimmten Werte. Typische Werte sind in Tab. 4 gezeigt.

Deutlich erkennbar ist die Diskrepanz zwischen den berechneten und experimentellen Werten. Die Annahme des vollständigen Umsatzes spiegelt offensichtlich nicht die Realität wieder.

Eine Erklärung für die schlechte Übereinstimmung könnte eine sterische Hinderungen der Reaktion sein, durch die nur eins der beiden Bromatome substituiert wird.

Dies würde eine 50%ige Ausbeute als Annahme für die Berechnung bedeuten. Die sich aus dieser Annahme ergebene Reaktionsgleichung ist in Abb. 46 gezeigt.

**Abb. 46:** Reaktion bei Substitution eines Brom-Atoms



Die oben gezeigte Rechnung für den vollständigen Umsatz muss nun leicht modifiziert werden. Zum einen ändert sich  $M_{C,P}$  und zum anderen muss  $m_P$  neu berechnet werden.

Unter Einbeziehung der in Abb. 46 gezeigten Reaktion, lässt sich  $m_P$  leicht herleiten. Die Gesamtmasse der funktionalisierten Partikel nimmt nach der Bromierung um die Masse der zwei neu angebondenen Bromatome ( $m_{Br_2}$ ) zu. Die Umsetzung mit Triethylphosphit führt zu einer Abnahme der Gesamtmasse um die Masse des einen Bromatoms, das substituiert wird. Gleichzeitig erhöht sich die Gesamtmasse um die neu angebundene Phosphonestergruppe  $m_{PE}$ .  $m_P$  lässt sich also wie folgt berechnen.

$$m_P = m_{P,Alken} + m_{Br_2} - m_{Br} + m_{PE} = m_{P,Alken} + n(M_{Br_2} - M_{Br} + M_{PE}) \quad \text{Gl. 34}$$

Somit ergibt sich für  $w_{C,berechnet}$ :

$$w_{C,berechnet} = \frac{m_{C,ges}}{m_{ges,P}} = \frac{m_{C,Alken} + n \cdot M_{C,P}}{m_{Alken} + n(M_{Br_2} - M_{Br} + M_{PE})} \quad \text{Gl. 35}$$

Typische Werte für die so berechneten  $w_{C,berechnet}$  zeigt Tab. 5.

Die berechneten Kohlenstoffmassenanteile stimmen gut mit den gemessenen Werten überein. Für kürzere Kohlenstoffketten werden niedrigere Werte gemessen als berechnet. Bei den längeren Ketten ist die Übereinstimmung besser. Es scheint, dass bei kürzeren Ketten die Nähe zur Oberfläche für eine zusätzliche Hinderung der Reaktion sorgt, was zu einer schlechteren Umsetzung führt und damit zu einer Abweichung von den berechneten Werten.

Da die Annahme des 50%igen Umsatzes nur eine rechnerische Größe ist, ist dies nur als Mittelwert zu verstehen. Es kann also durchaus zu einer doppelten Phosphonierung kommen. Im Schnitt allerdings wird nur ein Bromatom pro bromierter Doppelbindung substituiert. Auch hinsichtlich der Genauigkeit sei daraufhin gewiesen, dass hier ausschließlich die Werte der Kohlenstoff-Analyse verwendet wurden.

**Tab. 5:** typische Werte für Phosphonester-Stufe (Annahme 1Br)

Anzahl C-Atome	$w_{gemessen}$	$w_{berechnet}$
4	9,8 %	10,2 %
6	9,0 %	8,8 %
10	14,0 %	13,9 %

### 4.3.2.2 Phosphonsäure-Stufe

Zur Berechnung des theoretischen Kohlenstoffmasseanteils der Phosphonsäure-Stufe, wird Gl. 35 entsprechend modifiziert. Zum besseren Verständnis ist in Abb. 47 die zu Grunde liegende Reaktion gezeigt. Die Absolutmasse des anfunkionalisierten Kohlenstoffs  $m_C$  verringert sich um die Masse, der bei der Hydrolyse des Esters abgespaltenen vier Kohlenstoffatome ( $m_{C4}$ ).

Die Gesamtmasse  $m_{\text{ges}}$  verringert sich um die Masse, aller bei der Hydrolyse abgespaltenen Atome  $m_{C4H8}$ , also von vier Kohlenstoffatomen und acht Wasserstoffatomen.  $w_{C, \text{berechnet}}$ : lässt sich hieraus berechnen.

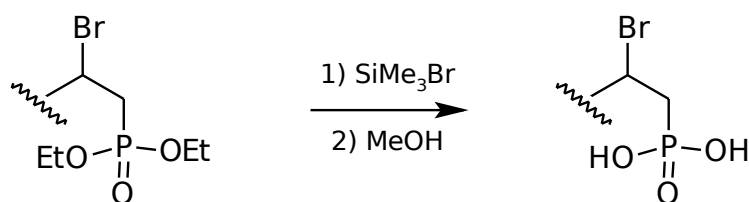
$$w_{C, \text{berechnet}} = \frac{m_C - m_{C4}}{m_{\text{ges}} - m_{C4H8}} \quad \text{Gl. 36}$$

Die so berechneten Werte (s. Tab. 6) weichen stärker von den gemessenen Werten ab als bei der Phosphonatstufe. Dies liegt daran, dass bei der Reaktion zur Phosphonsäure der Kohlenstoffmassenanteil durch die Entfernung der Ethylgruppen sinkt. Dadurch werden bei nicht vollständigem Umsatz höhere Kohlenstoffgehalte gemessen.

**Tab. 6:** Vergleich der gemessenen mit den berechneten Kohlenstoffmasseanteilen

Anzahl C-Atome	$w_{C, \text{gemessen}}$	$w_{C, \text{berechnet}}$
4	7,4 %	5,5%
6	9,3 %	7,2%
10	11,7 %	9,3%

Die Übereinstimmung wird auch in diesem Fall mit Zunahme der Kettenlänge besser. Dies kann auf die höhere Flexibilität der Kette sowie die aus der Länge resultierende Entfernung von der Oberfläche zurückgeführt werden.



**Abb. 47:** Hydrolyse zur Phosphonsäure

### 4.3.3 Phosphoranalyse

#### 4.3.3.1 Phosphonat-Stufe

Mit Hilfe der ICP-OES lässt sich der Phosphorgehalt der funktionalisierten Partikel bestimmen. Aus den Ergebnissen lässt sich leicht der Phosphorgehalt  $b_p$  in mol/g berechnen, also eine analoge Größe zu  $b_c$ . Typische Werte sind in Tab. 7 aufgeführt.

Der Trend, dass die Übereinstimmung mit steigender Kettenlänge zunimmt, bestätigen Literaturangaben, die zeigen, dass die Ausbeute der Abusow-Reaktion mit steigender Kettenlänge abnimmt.<sup>[28]</sup>

Vergleicht man die Gehalte von Phosphor mit dem Gehalt an Doppelbindungen, der durch Kohlenstoffanalyse bestimmt wurde; zeigt sich eine deutliche Differenz. Im Abschnitt 4.3.2.1 wurde zur Interpretation abweichender Werte angenommen, dass nur ein Bromatom substituiert wird. Es zeigt sich auch hier, dass diese Annahme auch die Ergebnisse der Phosphoranalyse recht gut beschreibt. Die hier berechneten Ausbeuten sind zwar schlechter als die aus den Kohlenstoffgehalten berechneten, aber ein Teil der Abweichung zwischen den Gehalten lässt sich auf die unterschiedliche Selektivität der Verfahren zurückführen. Die OES-Messung detektiert ausschließlich Phosphor, der nur in der Phosphongruppe enthalten ist. So kann die Umsetzung sehr selektiv verfolgt werden. Der Gehalt an Kohlenstoff dagegen ist unselektiv, da Kohlenstoff sowohl vor als auch nach der Umsetzung vorhanden ist. Die Änderung des Kohlenstoffgehalts ist zu dem zu gering, um der verwendeten Methode aufgelöst werden können.

**Tab. 7:** Vergleich der Funktionalitätengehalte<sup>a)</sup>

Anzahl C-Atome	$b_p$	$b_c$	$b_p / b_c$
4	1,10 mmol/g	1,39 mmol/g	79 %
6	0,64 mmol/g	0,88 mmol/g	73 %
10	0,53 mmol/g	1,01 mmol/g	52 %

a) Die einfache Division von  $b_p$  und  $b_c$  ist nur sinnvoll wenn von einem 50%igen Umsatz der Phosphonierung ausgegangen wird. Andernfalls muss  $b_p$  halbiert werden, da bei vollständigem Umsatz eine Doppelbindung zwei Phosphonatgruppen aufnehmen kann.

### 4.3.3.2 Phosphonsäure-Stufe

Die aus der ICP-OES erhaltenen Gehalte an Phosphor sind in Tab. 8 dargestellt. Die Werte zeigen, dass trotz der gewählten milden Bedingungen bei der Hydrolyse nicht alle Phosphoratome erhalten bleiben. Ein Vergleich mit den in Tab. 7 gezeigten Werten für die Phosphonatstufe, zeigt deutlich, dass der Phosphorgehalt deutlich abnimmt. Zur erwarten wäre eher eine Zunahme des Phosphorgehalts, da sich die Masse des angebundenen Phosphors nicht ändern sollte, wohl aber die Gesamtmasse  $m_{\text{ges}}$ . Die Gesamtmasse sollte abnehmen, da bei der Reaktion zwei Kohlenstoffatome und vier Wasserstoffatome aus der Verbindung gelöst werden (vgl. Abb 47).

Der geringe Phosphorgehalt führt dazu, dass die Gesamtausbeute der Funktionalisierung von den Alkenfunktionalisierten hin zu den Phosphonsäurefunktionalisierten bei etwa 25 % liegt.

**Tab. 8:** Vergleich der Gehalte aus der Kohlenstoffanalyse und der Phosphoranalyse

Anzahl C-Atome	$b_p$	$b_c$	$b_p / b_c$
4	0,40 mmol/g	1,39 mmol/g	29 %
6	0,30 mmol/g	1,20 mmol/g	25 %
10	0,23 mmol/g	0,88 mmol/g	26 %

### 4.3.3.3 NMR-Versuche zum Nachweis der Phosphor-Bindungen

Die bisher gezeigten Ergebnisse der Phosphoranalyse basieren auf der Quantifizierung von Phosphor. Aus den Werten lassen sich keine Informationen über die Art der Verbindungen, in denen der Phosphor gebunden ist, gewinnen. Um die Phosphonatstufe und die Phosphonsäurestufe als solche nachzuweisen, käme die NMR-Spektroskopie infrage. Für die Festkörper-NMR-Spektroskopie sind die Phosphorgehalte zu gering, daher scheidet diese Methode aus.

Auch Versuche, die funktionalisierten pyrogenen Kieselsäuren als Dispersionen in deuterierten Lösungsmitteln als Lösungs-NMR zu untersuchen scheiterten an den zu schwachen Signalen.

#### 4.3.4 Kohlenstoffanalyse als qualitative Alternative zur ICP-OES

Da die Präparation der Probenlösungen für die ICP-OES recht zeitaufwändig ist, soll im Folgenden gezeigt werden, dass die Kohlenstoffanalyse eine zwar nur qualitative aber dafür schnelle Alternative ist. Dazu werden aus den im vorherigen Kapitel bestimmten Phosphorgehalten die entsprechenden Stoffmengen  $n_P$  nach Gl. 23 berechnet. Mit Hilfe von Gl. 33 können daraus die theoretisch zu erwartenden Kohlenstoffgehalte auf Basis der ICP-Ergebnisse  $w_{C,berechnet,ICP}$  berechnet werden. Bei der Annahme eines vollständigen Umsatzes erhält man die in Tab. 9 gezeigten Werte. Diese weichen erwartungsgemäß von dem aus der Kohlenstoff-Analyse erhaltenen Kohlenstoffmasseanteil  $w_C$  ab.

Geht man jedoch bei der Berechnung von einer 50%igen Ausbeute aus, erhält man mit den aus der ICP-OES erhaltenen Stoffmengen nach Gl. 35 die in Tab. 10 gezeigten Werte für  $w_{C,berechnet,ICP}$ . Auch hier zeigt sich, dass die berechneten Werte mit den experimentellen relativ gut übereinstimmen. Im Vergleich zu den berechneten Masseanteilen aus der Kohlenstoffanalyse zeigt sich der gleiche Trend. Die berechneten Werte sind geringer als die experimentell bestimmten. Dies ist hier darauf zurückzuführen, dass die Bestimmung mittels der ICP-OES deutlich selektiver ist, somit der Phosphorgehalt (mol/g) mit deutlicher größerer Genauigkeit bestimmt werden kann.

**Tab. 9:** Vergleich Kohlenstoffgehalt berechnet mit ICP und gemessen  
(Annahme 2 Br ausgetauscht)

<b>Anzahl C-Atome</b>	<b><math>w_{gemessen}</math></b>	<b><math>w_{C,berechnet,ICP}</math></b>
4	9,8 %	14,5 %
6	9,0 %	11,9 %
10	14,0 %	17,0 %

**Tab. 10:** Vergleich der gemessenen mit den aus den Phosphorgehalten berechneten Kohlenstoffgehalten (Annahme. ein Br ausgetauscht)

<b>Anzahl C-Atome</b>	<b><math>w_{\text{gemessen}}</math></b>	<b><math>w_{\text{berechnet,ICP}}</math></b>
4	9,8 %	9,7 %
6	9,0 %	8,2 %
10	14,0 %	13,1 %

Die relativ gute Übereinstimmung der experimentellen und der aus den ICP-OES-Daten berechneten Kohlenstoff-Masseanteile zeigt, dass die Kohlenstoffanalyse eine einfache Methode zur Abschätzung der Ausbeuten der Umsetzungen ist. Der Vergleich der berechneten Stoffmengen pro Gramm bezogen auf die Doppelbindungen und Phosphor zeigt, dass die berechneten Umsätze höher liegen als die mittels ICP genau bestimmten Werte. Die Unterschiede liegen jedoch in einem für den Laboralltag erträglichen Rahmen.

Die Kohlenstoffanalyse ist also eine gute qualitative Methode, um den Erfolg der durchgeführten Funktionalisierung zu bewerten.

#### 4.4 Sulfonsäure-Derivate

Die analytischen Methoden die zur Charakterisierung der Phosphonsäure-Derivate genutzt wurden, eignen sich nur eingeschränkt zur Charakterisierung der Sulfonsäure-Derivate.

Die zur Untersuchung der Phosphonsäure-Derivate genutzte Kohlenstoff-Analyse, ist bei der Charakterisierung der Sulfonsäure-Derivate nicht einsetzbar. Anders als bei Einführung des Phosphors in die Funktionalisierung, kommt es bei der Einführung des Schwefels nicht zu einer Einführung von Kohlenstoffatomen. Lediglich werden Bromatome durch die Sulfonsäuregruppe ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) substituiert. Eine direkte Nutzung ist also nicht möglich.

Theoretisch ist eine Bewertung durch die Kohlenstoffanalyse indirekt möglich. Der Austausch der Bromatome ändert die Bezugsmasse zur Berechnung des Masseanteils von Kohlenstoff. Somit ist eine entsprechende Änderung des Kohlenstoffgehalts zu erwarten. Jedoch ist der Unterschied zwischen der Masse der Sulfonsäuregruppe und der Masse des substituierten Bromatoms zu gering, um mit der zur Verfügung stehenden Methode nachgewiesen zu werden. Wie in Tab. 11 dargestellt, beträgt der Unterschied selbst bei einem Austausch von einem Mol nur etwa 1 g. Bezogen auf die in Abschnitt 4.2.2 berechneten Kohlenstoffbeladungen von etwa 1,5 mmol/g, ergibt sich eine Änderung der Bezugsmasse (1 g) um 1,5 mg bei vollständigem Umsatz. Die daraus resultierende Änderung des Kohlenstoffmasseanteils ist nicht quantifizierbar.

Auch die Verwendung der IR-Spektroskopie scheidet für die Charakterisierung der Sulfonsäure-Stufe aus. Die Sulfonsäure sollte durch eine charakteristische Bande<sup>[41]</sup> bei 1100 - 1300  $\text{cm}^{-1}$  im IR-Spektrum sichtbar sein. In diesem Bereich liegt aber ebenfalls eine sehr breite und intensive Bande der verwendeten pyrogenen Kieselsäure (vgl. Abb. 43). Somit scheidet ein direkter Nachweis auch hier aus.

**Tab. 11:** Molmassen der Brom- und Sulfonsäuregruppe

Gruppe	Molmasse
- $\text{SO}_3\text{H}$	81 g/mol
- Br	80 g/mol

Bei der Charakterisierung der Phosphonsäure-Derivate trat dies Problem ebenfalls auf. Es konnte dort aber ein indirekter Nachweis über die Änderung der Intensitäten und das Auftreten der Alkyl-Schwingungen geführt werden. Der indirekte Nachweis ist auf Grund der fehlenden Alkylgruppen bei den Sulfonsäure-Derivaten nicht möglich.

Einzig durch die Schwefelanalyse ist eine Charakterisierung möglich. Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse erörtert.

#### 4.4.1 Schwefel-Analyse

Die Analyse des Schwefelmasseanteils  $w_S$  der Proben entspricht dem Verfahren nach der Analyse des Kohlenstoffmasseanteils  $w_C$  (vgl. Abschnitt 2.4.4). Entsprechend ist es möglich aus dem Schwefelgehalt die Schwefelbeladung  $b_S$  zu berechnen, analog zu  $b_C$  (s. Gl. 27).

$$b_S = \frac{n_S}{m_{\text{ges}}} = \frac{w_C}{M_S} \quad \text{Gl. 37}$$

In Tab. 12 sind typische Werte für die Schwefelbeladung  $b_S$  gezeigt. Die erzielten Beladungen mit Sulfonsäure sind deutlich geringer als nach der Beladung mit ungesättigten organischen Resten ( $b_C$ ) zu erwarten wäre. Ein Vergleich zeigt, dass nur etwa 6 % der Doppelbindungen während der Syntheseroute mit einer Sulfonsäuregruppe funktionalisiert wurden. Bezogen auf die Bromatome bedeutet dies einen Austausch von nur 3 % der zur Verfügung stehenden Bromatome. Die gewählte Funktionalisierungsrouten erweist sich als nicht geeignet für die Herstellung von ausreichend beladenen Kieselsäuren.

**Tab. 12:** Vergleich der Kohlenstoffbeladung mit der Schwefelbeladung

Anzahl C-Atome	$b_S$	$b_C$	$b_S / b_C$
4	0,08 mmol/g	1,30 mmol/g	6 %
6	0,05 mmol/g	0,88 mmol/g	6 %
10	0,05 mmol/g	1,01 mmol/g	5 %



## 5 Leitfähigkeitsmessung

### 5.1 Präparation der Proben

Zur Messung der Leitfähigkeit wurden die funktionalisierten pyrogenen Kieselsäuren zu Tabletten verpresst. Dadurch wurde eine immer gleiche Geometrie der untersuchten Proben gewährleistet. Dies ist von großer Bedeutung für die Messung, da die Leitfähigkeit entscheidend von der Geometrie abhängt (vgl. Gl. 5).

Etwa 90 mg des zu untersuchenden Pulvers wurden mit zwei Tropfen Tetrahydrofuran versetzt und in einem Achat-Mörser vermengt und fein verrieben.

Die Zugabe von Tetrahydrofuran war notwendig, um stabile Tabletten zu erhalten. Durch das Tetrahydrofuran wurde die Entstehung von Lufteinschlüssen in der Tablette während des Pressens verhindert. Auftretende Lufteinschlüsse führten sonst zum Platzen der Tablette nach dem Pressen.

Das fein verriebene Pulver wurden dann in ein Presswerkzeug gegeben, mit dem zylindrische Tabletten ( $\varnothing=8$  mm) hergestellt werden können.

Durch eine Hydraulikpresse wurde auf das Presswerkzeug zunächst ein Druck von 20 kN ausgeübt. Durch langsames Aufbauen des Drucks wurde erreicht, dass die Luft aus dem Pulver entweichen konnte. Bei zu schnellem Druckaufbau konnte die Luft nicht entweichen, so kam es zu Lufteinschlüssen in der Tablette. Diese führten zum Reißen der Tablette nach Druckentlastung.

Die Belastung mit 20 kN wurde für 20 min aufrechterhalten. Anschließend wurde der Druck, wiederum langsam, auf 40 kN gesteigert. Der Druck wurde nach 60 min sehr langsam wieder auf 20 kN gesenkt. Nach 20 min wurde die Hydraulikpresse sehr langsam entlastet. Die Entlastung des Werkzeugs in mehreren Schritten vermindert die mechanische Belastung der Tablette und verhindert so ein Reißen nach dem Pressen.

Mit Hilfe einer Schieblehre wurde die Höhe des Presswerkzeugs mit und ohne Tablette gemessen. Aus der Differenz der Werte wurde die Höhe der Tablette bestimmt. Dieses Verfahren erlaubt es; die zum Teil fragilen Tabletten zu vermessen, ohne sie zu beschädigen.

Anschließend wurde die Tablette in den Probenhalter (s. nächster Abschnitt) überführt. Ähnlich wie bei Bestimmung der Tablettenhöhe wurde der Probenhalter leer und mit Tablette gewogen, um aus der Differenz das Tablettengewicht zu ermitteln. Auch hier macht die geringe mechanische Stabilität der Tabletten dieses Verfahren erforderlich. Aus dem Tablettengewicht wurde die Dichte berechnet und so die erzielte Kompaktierung durch das Pressen kontrolliert.

Die Kontrollmaße für die hergestellten Tabletten sind in Tab. 13 zusammengefasst. Durch die Einbeziehung der Dichte wurde sichergestellt, dass alle untersuchten Pulver ähnlich stark verdichtet wurden. Tabletten, die von den in Tab. 13 aufgeführten Maßen abwichen, wurden verworfen.

**Tab. 13:** Maße der zur Leitfähigkeitsmessung verwendeten Tabletten

<b>Durchmesser</b>	<b>Masse</b>	<b>Höhe</b>	<b>Dichte</b>
8 mm	70 bis 80 mg	1 bis 1,5 mm	1,1 bis 1,3 g/cm <sup>3</sup>

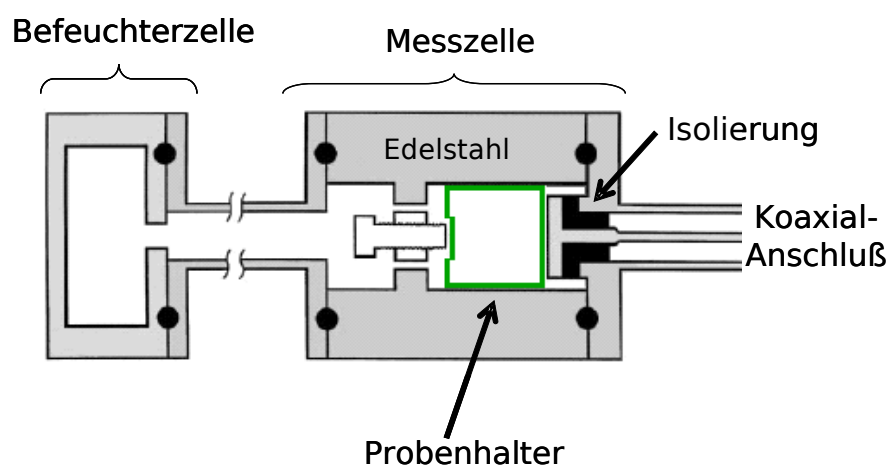
## 5.2 Messaufbau

Zur Leitfähigkeitsmessung wurde die in Abb. 48 schematisch dargestellte Messapparatur<sup>[34],[53]</sup> verwendet. Sie besteht aus zwei Funktionsbereichen, zum einem der Befeuchterzelle und zum anderen aus der Messzelle. Beide Bereich sind mit je einem Thermoelement ausgestattet und lassen sich über Heizbänder separat temperieren.

Die Befeuchterzelle wird mit entionisiertem Wasser gefüllt und dient der Einstellung eines definierten Wasserdampfpartialdrucks zur Einstellung der relativen Luftfeuchtigkeit in der Messzelle. Die relative Luftfeuchtigkeit ist das Verhältnis aus dem tatsächlichen Wasserdampfdruck zu dessen Sättigungsdampfdruck.<sup>[54]</sup> Zur Einstellung der relativen Luftfeuchtigkeit lassen sich mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung<sup>[55]</sup> die für die benötigten Dampfdrücke notwendigen Temperaturen berechnen.

Die Befeuchterzelle ist über ein Metallrohr mit der Messzelle verbunden. Diese Verbindung ermöglicht den Gasaustausch zwischen den beiden Zellen und erlaubt so die Einstellung einer bestimmten relativen Luftfeuchtigkeit in der Messzelle.

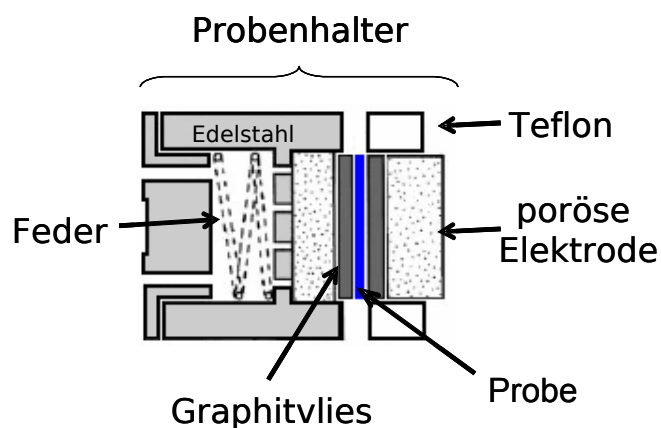
Durch Kombination der Temperaturen von Mess- und Befeuchterzelle lassen sich beliebige relative Luftfeuchten einstellen.



**Abb. 48:** schematischer Aufbau der Messapparatur<sup>[53]</sup>  
Probenhalter (s Abb. 49)

In der Messzelle befindet sich der Probenhalter. Dieser wird durch eine Schraube fest eingespannt. Der Probenhalter fixiert die zu messende Tablette zwischen zwei polierten porösen Elektroden aus Sinterstahl. Die porösen Elektroden ermöglichen einen Gasaustausch zwischen der Tablette und der eingestellten Atmosphäre der jeweiligen relativen Luftfeuchtigkeit. Zwischen Elektroden und Tablette wurde ein Graphitvlies gelegt, um eine gleichmäßige Kontaktierung zu gewährleisten. Zur mechanischen Unterstützung der Kontaktierung sorgt eine Stahlfeder für den nötigen Anpressdruck.

Mit dem Messgerät wird die Messapparatur über einen Koaxialanschluss verbunden, verwendet wurde ein HP 4192A LF Impedanzanalysator. Gemessen wurde im Frequenzbereich von 10 Hz bis 1 MHz mit einer Spannung von 100 mV. Die Messwerte wurden von einem Rechner aufgezeichnet.



**Abb. 49:** schematischer Aufbau des Probenhalters<sup>[53]</sup>

### 5.3 Qualitative Auswertung der Impedanzspektren

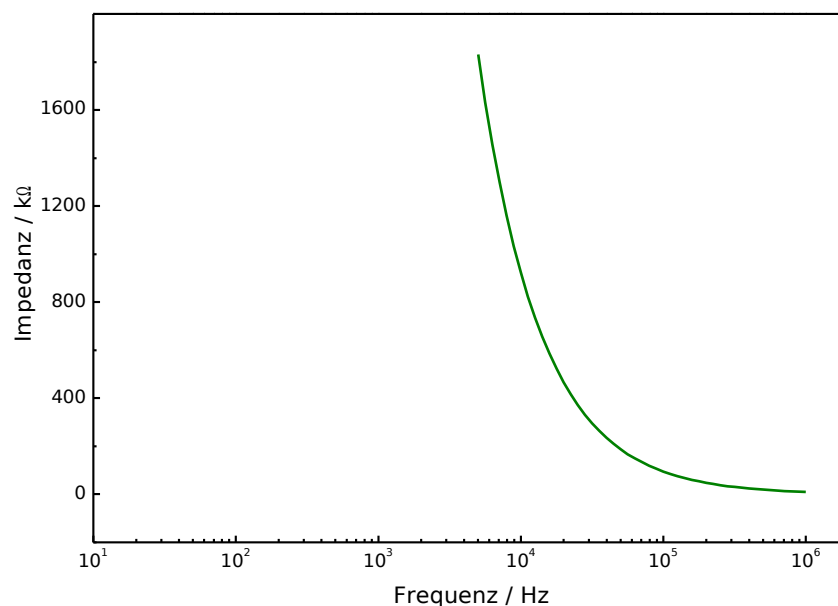
In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften der hergestellten Materialien, die für die Verwendung als Protonenleiter von Bedeutung sind, diskutiert. Anschaulicher als die reinen Leitfähigkeitswerte sind hier die entsprechenden Impedanzspektren, also die Entwicklung des Wechselstromwiderstands mit der Frequenz.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Phänomene lassen sich bei allen der für diese Arbeit hergestellten Präparate zeigen. Sodass in diesem Abschnitt auf die jeweilige Art der Funktionalisierung nicht näher eingegangen wird. Die Parameter, die von der Art der Funktionalisierung abhängen, werden in Abschnitt 5.4 diskutiert.

#### 5.3.1 Verlauf der Impedanzspektren und Einfluss von Wasser

Zunächst wird der Verlauf des Impedanzspektrums einer trockenen Probe erläutert. Daran anschließend wird der Einfluss der Feuchtigkeit diskutiert.

In Abb. 51 ist die Entwicklung des Wechselstromwiderstands als Funktion der Frequenz gezeigt, auch wenn das verwendete Impedanzspektrometer nicht den gesamten Bereich erfassen kann, da die Widerstände außerhalb des Messbereichs liegen.



**Abb. 50:** Impedanzspektrum einer trockenen Probe

Wie in der Abbildung zu sehen, ist der Widerstand bei hohen Frequenzen am geringsten und steigt dann mit der Frequenz exponentiell an.

Der bei hohen Frequenzen niedrige Widerstand ist durch den schnellen Feldrichtungswechsel zu erklären. Bei einer Frequenz von z.B.  $10^5$  Hz wechselt das Feld alle  $10 \mu\text{s}$  seine Richtung. Die Zeit bis zum erneuten Feldrichtungswechsel reicht nicht aus, um die Protonen in Bewegung zu setzen. Ihre Massenträgheit verzögert ihre Bewegung. Die Protonen reagieren als kaum auf das Feld.

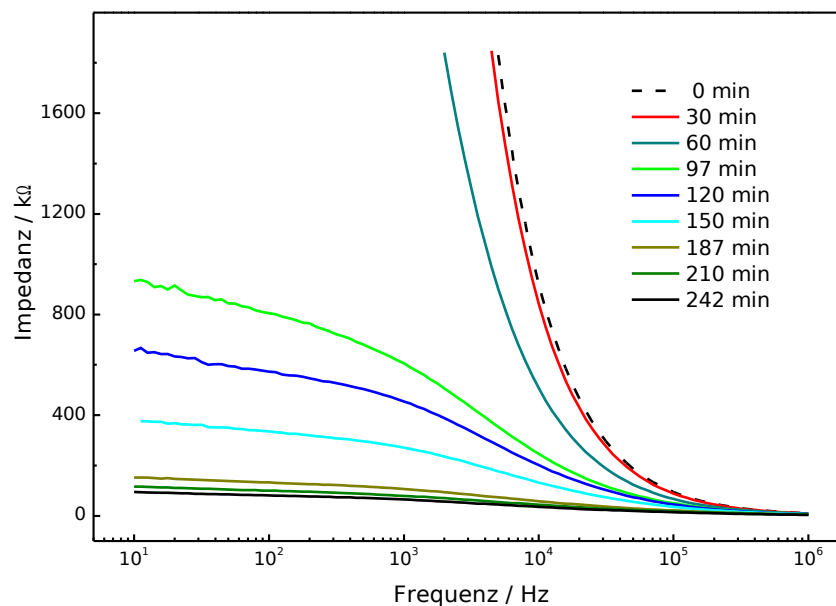
Anders hingegen verhalten sich die Elektronenwolken der Atome. Sie können sehr schnell auf die Feldrichtungswechsel reagieren und sich so schnell der Feldrichtung anpassen. Dies führt zu einem sehr geringen Widerstand bei hohen Frequenzen.

Mit abnehmender Frequenz steigt der Widerstand an, da die Elektronenwolken zwar schnell dem Feldrichtungswechsel folgen können, sich aber nicht sehr weit von ihren zugehörigen Atomkernen entfernen können. Die Folge ist, dass die Ausrichtung der Elektronenwolke lange vor dem erneuten Wechsel der Feldrichtung abgeschlossen ist. Dies führt zu einer Zunahme der Probenpolarisation.

Sinkt die Frequenz weiter, spielt die mittlere freie Weglänge<sup>[56]</sup> der Ladungsträger eine größere Rolle. Die Protonen können bis zum Feldrichtungswechsel immer längere Wegstrecken zurücklegen. Wird das Ende der freien Weglänge vor dem erneuten Feldrichtungswechsel erreicht, steigt der Widerstand entsprechend an, da dies zu einer Polarisierung führt. Der Verlauf des Graphen lässt die Vermutung zu, dass die mittlere freie Weglänge eher kurz ist, da mit der Abnahme der Frequenz der Widerstand exponentiell ansteigt.

Das gezeigte Spektrum macht deutlich, dass der Widerstand der trockenen Materialien für die Anwendung als Protonenleiter deutlich zu hoch ist.

Durch die Befeuchtung mit Wasser lässt sich der Widerstand aber deutlich senken. Um dies zu untersuchen; wurde eine mit Phosphonsäuregruppen funktionalisierte pyrogenen Kieselsäure 6 Stunden lang mit 100 % RH bei  $120^\circ\text{C}$  behandelt. Alle 30 min wurde ein Impedanzspektrum aufgezeichnet.



**Abb. 51:** Impedanzspektren in Abhängigkeit der Einwirkzeit von 100 % RH

In Abb. 51 sind die Spektren dargestellt. Die Spektren nach 0, 30 und 60 min sind auf den Bereich der kürzeren Frequenzen beschränkt, da der Messbereich des verwendeten Impedanzanalysators für die Messung der in diesem Bereich auftretenden sehr hohen Widerstände nicht ausreicht.

Bei hohen Frequenzen ändert sich der Widerstand auch bei längerer Einwirkzeit kaum. Dies ist wie oben ausgeführt auf die Flexibilität der Elektronenwolken zurückzuführen, die kaum von der Feuchtigkeit beeinflusst wird.

Mit zunehmender Einwirkzeit verlaufen die Spektren zunehmend flacher. Der bei den nach kürzerer Einwirkzeit aufgenommenen Spektren noch exponentielle Anstieg des Widerstands flacht deutlich ab. Diese Beobachtung lässt sich durch den mit der Zeit zunehmenden Wassergehalt erklären. Durch den Wassergehalt stehen für den Ladungstransport nun vermehrt Wassermoleküle als Vehikel für die Protonen zur Verfügung. Mit dem Wassergehalt verlängert sich so die mittlere freie Weglänge, und die Protonen können länger in eine Feldrichtung wandern als im wasserfreien Zustand.

Stehen ausreichend Wassermoleküle für den Ladungstransport zur Verfügung, führt eine weitere Zufuhr an Wassermolekülen nur noch zu einer geringen Erhöhung der Leitfähigkeit. In diesem Bereich wird die Leitfähigkeit durch die Ladungsträger limitiert und nicht durch die Verfügbarkeit der Vehikel.

Dieser Effekt führt dazu, dass der Widerstand bei niedrigeren Frequenzen nicht mehr so stark ansteigt. Hier nähert sich der Wechselstromwiderstand dem Gleichstromwiderstand an, da die Abhängigkeit von der Frequenz zunehmend vernachlässigbarer wird.

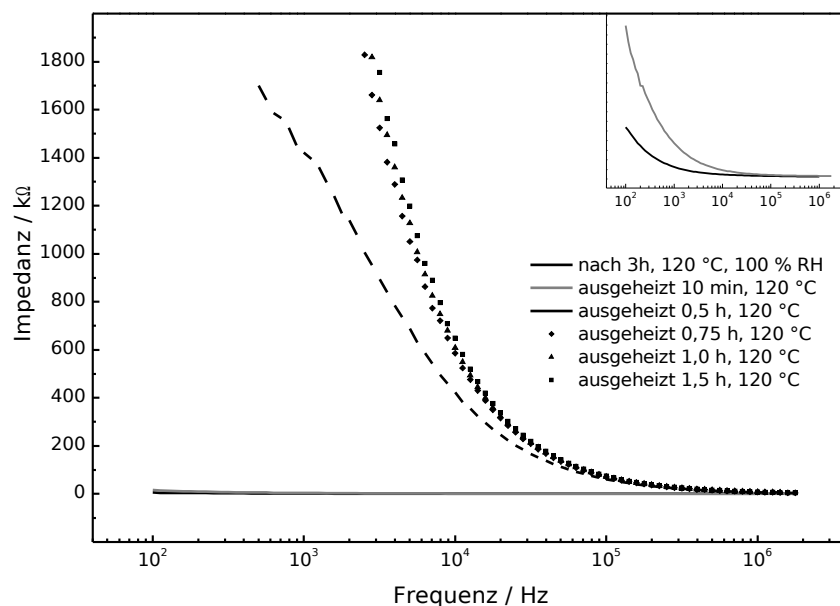
Durch die Diskussion der gezeigten Spektren wurde gezeigt, dass eine starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Feuchtigkeit der Proben besteht. Im trockenen Zustand kann die Probe als nichtleitend eingestuft werden. Die Beladung der Oberfläche mit Phosphonsäuregruppen ist nicht ausreichend genug, um eine wasserunabhängige Leitfähigkeit zu gewährleisten. Die hergestellten Materialien erfordern also eine deutliche Zufuhr von Wasser, um eine ausreichende Leitfähigkeit zu erzielen.



### 5.3.2 Ausheizen

Um die Abhängigkeit des Widerstands von der Benetzung mit Wasser weiter zu belegen, wurde eine funktionalisierte pyrogenen Kieselsäure 3 h bei 100 % RH und 120 °C in der Messzelle behandelt. Dann wurde die Heizung der Befeuchterzelle abgeschaltet und die Messzelle weiterhin bei 120 °C gehalten. So wurde die Probe nach und nach getrocknet. Die Folgen des Ausheizens wurde durch die regelmäßige Aufnahme von Impedanzspektren verfolgt. Die so aufgenommenen Spektren (Abb. 52) bestätigen die starke Abhängigkeit des Widerstands vom Wassergehalt.

Schon nach 10 min ist eine Zunahme des Widerstands zu erkennen. Zur besseren Sichtbarkeit sind die Spektren nach der Einwirkzeit und nach 10 min im dem Inlay der Abbildung vergrößert dargestellt. Bereits nach einer Stunde ist der Widerstand der trockenen Probe wieder erreicht. Nach 0,75 h steigt der Widerstand nur noch langsam an, d.h. die Probe gibt das enthaltene Wasser nur sehr langsam wieder ab. Dies kann auf die gute Wasserrückhaltefähigkeit der Phosphonsäure zurückgeführt werden, jedoch in deutlich geringerem Maße als in der Literatur beschrieben. Schuster *et al.*<sup>[25]</sup> berichten von Proben die noch bei Temperaturen von bis zu 180 °C Wasser enthielten. Die Abweichung von den Literaturangaben ergibt sich aus der geringeren Beladung der in dieser Arbeit hergestellten Materialien.



**Abb. 52:** Impedanzspektren in Abhängigkeit des Ausheizens

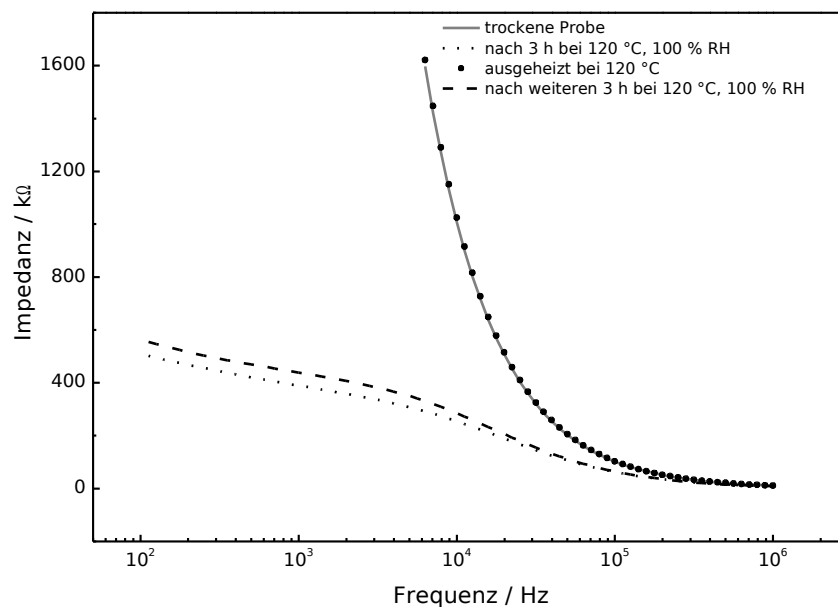
### 5.3.3 Reversibilität der Leitfähigkeit

Die Reproduzierbarkeit der Impedanzspektren und die Stabilität der hergestellten Materialien unter den feuchten Bedingungen der Messungen wurde im folgenden Versuch untersucht.

Eine funktionalisierte Probe wurde über 3 h unter 100 % RH mit Wasser gesättigt. Dann wurde die Probe zur Wiederherstellung des Ausgangszustands ausgeheizt. Anschließend wurde die Probe erneut 3 h bei 100 % RH mit Wasser gesättigt. Vor und nach den Versuchsschritten wurden Impedanzspektren aufgezeichnet. Die Spektren sind in Abb. 53 dargestellt.

Nach der ersten Sättigung mit Wasser kommt es zu der oben diskutierten Verringerung des Widerstands der Probe. Nach dem Ausheizen bei 120 °C wurde das Ausgangsspektrum wieder erhalten.

Der Verlauf des Impedanzspektrums nach der zweiten Sättigungsphase entspricht qualitativ dem Verlauf nach der ersten Sättigungsphase. Der Widerstand ist aber etwas höher. Auch durch eine Verlängerung der Sättigungszeit auf 3,5 h ließ sich der Widerstand nicht auf das Niveau der ersten Messung senken.



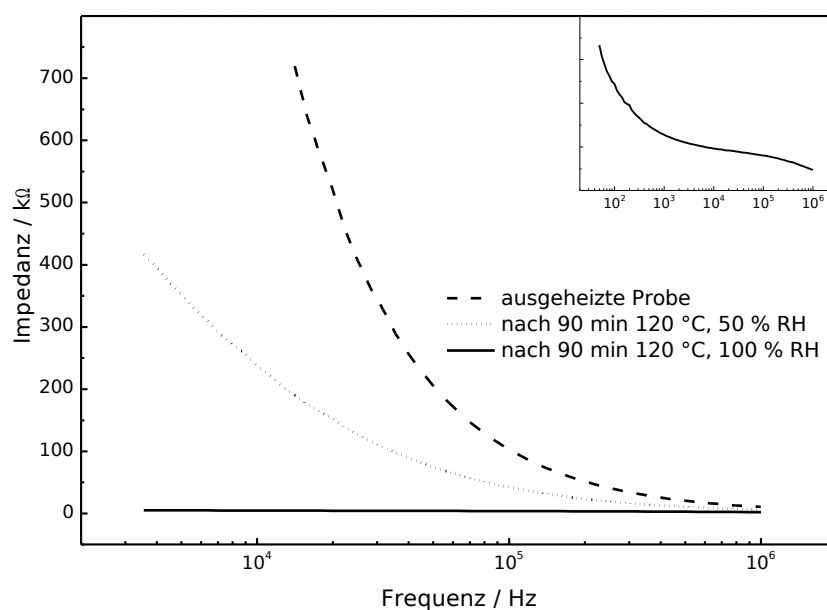
**Abb. 53:** Impedanzspektren zur Untersuchung der Reversibilität der Leitfähigkeit

Um eine mögliche Beschädigung der Probe auszuschließen, wurde vor und nach der Messung jeweils ein IR-Spektrum aufgenommen. Sowohl die Lage der Banden als auch deren Intensität änderte sich nicht.

### 5.3.4 Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit

Von der relativen Luftfeuchtigkeit hängt die Sättigung mit dem für die Leitfähigkeit wichtigem Wasser ab. Daher wurde eine Probe 90 min bei 120 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % RH bzw. 100 % RH behandelt. Jeweils am Ende wurde ein Impedanzspektrum aufgenommen (Abb. 54).

Wie schon bei den Versuchen zur Reversibilität (vgl. 5.3.3) zeigt sich auch hier ein ähnlicher Verlauf der beiden Spektren, jedoch in anderen Widerstandsbereichen. Deutlich sichtbar ist das deutlich niedrigere Widerstandsniveau bei der höheren Luftfeuchtigkeit. Aufgrund dieses gravierenden Unterschieds wurden nur noch Messungen bei 100 % RH durchgeführt.



**Abb. 54:** Vergleich der Impedanzspektren bei 100 % bzw. 50 % RH

Dieses Ergebnis ist ein weiterer Hinweis auf den Wasserbedarf der hergestellten Materialien für die Erreichung guter protonenleitender Eigenschaften.

Die Eigenleitfähigkeit der protonenleitenden Gruppen ist nur sehr begrenzt und bedarf der starken Unterstützung durch Wasser. Der Vehikelmehanismus ist der entscheidende Träger der Leitfähigkeit.

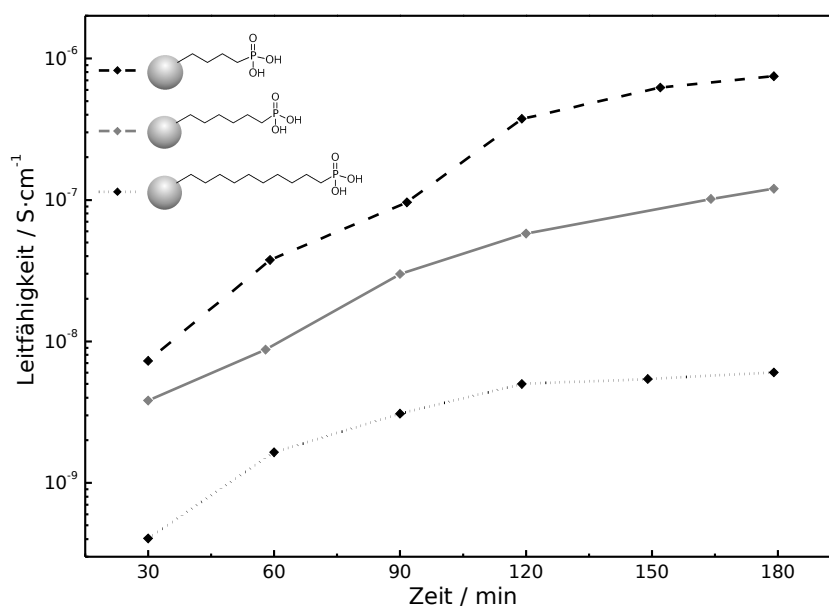
## 5.4 Quantitative Auswertung

### 5.4.1 Einfluss der Kettenlänge

Um den Einfluss der Kettenlänge, zwischen der Oberfläche und der protonenleitenden Gruppe zu untersuchen, wurden pyrogene Kieselsäuren entsprechend der in Abschnitt 3.5.3 angegebenen Synthesevorschriften funktionalisiert. Dabei wurden Butan-, Hexan- und Dodecan-Derivate verwendet.

Die funktionalisierten pyrogenen Kieselsäuren wurden bei 120 °C und 100 % RH über 3 h behandelt. Alle 30 min wurde ein Impedanzspektrum aufgenommen und daraus nach dem in Abb. 17 gezeigten Verfahren die Leitfähigkeit bestimmt. Die erhaltenen Werte für die Leitfähigkeit sind in Abb. 55 dargestellt.

Wie schon im Abschnitt 5.4 anhand der Impedanzspektren festgestellt, zeigt sich auch hier, dass die Leitfähigkeit auf einen Grenzwert zuläuft. Die Leitfähigkeit erreicht also mit der Zeit eine gewisse Sättigungslitfähigkeit. Die ist, wie schon im vorangegangenen Abschnitt erläutert, eine Folge aus dem Vehikelmehanismus. Ab einer bestimmten Wassermenge ist die Leitfähigkeit nicht mehr zu erhöhen, da der limitierende Faktor der Gehalt an Protonen ist.



**Abb. 55:** Vergleich der Leitfähigkeit bei verschiedenen Kettenlängen

Je weiter die Leitfähigkeit an die Sättigungsleitfähigkeit herankommt, desto unabhängiger wird sie von der Frequenz. Sie ähnelt also zunehmend der Gleichstromleitfähigkeit.

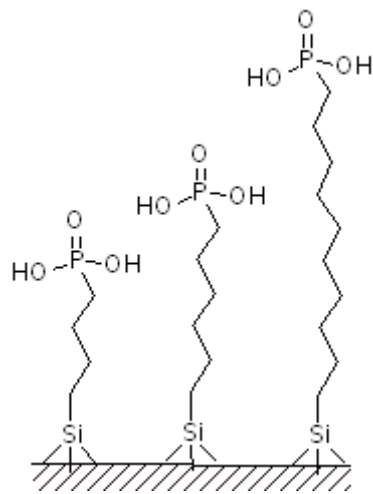
Die Länge der Kohlenstoffkette hat einen beachtlichen Einfluss auf die Leitfähigkeit der untersuchten Proben. So ist zwar der Verlauf der Kurven vergleichbar, aber die Leitfähigkeiten unterscheiden sich zum Teil erheblich. Mit steigender Kettenlänge nimmt die Leitfähigkeit zu. Auch die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Einwirkzeit ist bei den langkettigen Varianten am stärksten.

Interessant ist dieses Ergebniss auch, da der Phosphorgehalt der Proben mit längerer Kette etwas geringer ist als bei den kurz-kettigen, vgl. Abschnitt 4.3.3.2.

Die Kettenlänge hat also einen entscheidenden Einfluss auf die Leitfähigkeit und kann sogar einen geringeren Phosphorgehalt ausgleichen.

Die Steigerung der Leitfähigkeit durch die Kettenlänge hat mehrere Ursachen. Mit steigender Kettenlänge befinden sich die protonenleitenden Gruppen weiter von der Oberfläche entfernt (s. Abb 56). So können die Abstände zwischen den einzelnen Partikeln in der gepressten Probe leichter überwunden werden. Die einzelnen protonenleitenden Gruppen gelangen so eher zueinander. Hinzu kommt eine höhere Flexibilität mit steigender Kettenlänge. Bei langkettigen Molekülen führt die, aus der thermischen Bewegung resultierenden Rotationen der einzelnen Bindungen, zu einer erhöhten „Reichweite“ der protonenleitenden Gruppen.

Dadurch wird eine Protonenbewegung über den Grotthus-Mechanismus (s. Abschnitt 2.2) erleichtert. Dieser von Wassergehalt unabhängige Mechanismus sorgt mit dafür, dass die Leitfähigkeiten der länger-kettigen Varianten schon bei geringer Wasser-Sättigung höher sind, als bei kurz-kettigen. Sobald Wasser zur Verfügung steht, wird es als Vehikel verwendet und unterstützt so den Protonentransport und ermöglicht damit eine bessere Leitfähigkeit. Neben der mechanistisch begünstigten Protonenleitung sorgt der mit der Kettenlänge zunehmende hydrophobe Charakter für eine weitere Unterstützung.

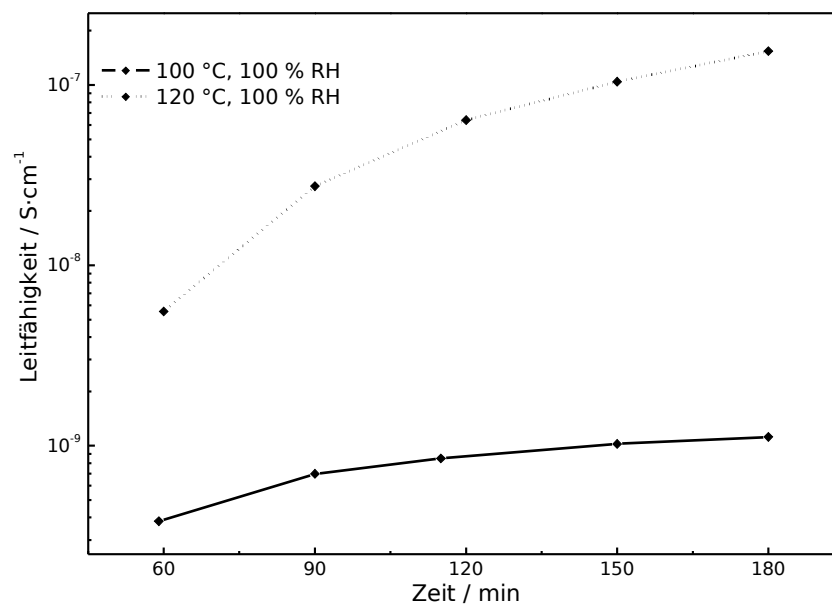


**Abb. 56:** schematische Darstellung der verwendeten Kettenlängen

Die Hydrophobie verhindert, dass das Wasser an die eher hydrophile Siliciumoxid-Oberfläche der pyrogenen Kieselsäuren gelangt. Ein Vordringen an die Oberfläche würde eine Benetzung der Oberfläche zur Folge haben. Diese Benetzung wird verhindert, dadurch sammelt sich das Wasser zwischen den Partikeln in Form eines Films. Entsprechend ihres hydrophilen Charakters werden die Phosphonsäuregruppen sich eher in diesem Film, ähnlich dem Micellenphänomen<sup>[57]</sup> aufhalten. Dadurch werden in dem Wasser gezielt Protonen generiert, die dort leicht durch den Vehikelmehanismus weiter transportiert werden können.

### 5.4.2 Temperaturabhängigkeit

Ähnlich wie die Kettenlänge hat auch die Temperatur einen deutlichen Einfluss auf die Entwicklung der Leitfähigkeiten. Wie in Abb. 57 zu sehen ist, führt eine Steigerung von 20 °C zu einer deutlichen Steigerung der Leitfähigkeit schon bei kurzen Einwirkzeiten. Die Wassersättigung hat bei 120 °C einen größeren Einfluss als bei 100 °C. Dies ist leicht durch den höheren Wasserdampf-Partialdruck bei 120 °C zu erklären. Je höher der Dampfdruck, umso mehr Teilchen befinden sich in der Gasphase. Die Folge ist, dass mehr Wassermoleküle bei höherer Temperatur zur Verfügung stehen. Entsprechend schneller erfolgt die Bereitstellung von Wassermolekülen als Vehikel für die Protonenleitung.



**Abb. 57:** Leitfähigkeit in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass das vorgeschlagene Kompositsystem, bestehend aus pyrogenen Kieselsäuren als Trägermaterial und organischen Funktionalitäten, als Protonenleiter einsetzbar ist.

Es gelang die protonenleitenden Gruppen fest an die pyrogenen Kieselsäuren anzubinden. Die erfolgte chemische Bindung konnte mit Hilfe der IR-Spektroskopie und der Thermogravimetrie bestätigt werden. Ebenso konnte durch die thermogravimetrischen Messungen gezeigt werden, dass die hergestellten Materialien in einem weiten Temperaturbereich stabil sind. Auch die für Membranmaterialien wichtige Beständigkeit unter oxidativen Bedingungen konnte nachgewiesen werden.

Die ebenfalls wichtige Hydrolysestabilität der Materialien wurde durch die Schaffung einer hydrolysestabilen Si-C-Bindung, zwischen den organischen Gruppen und den pyrogenen Kieselsäuren, gewährleistet. Ein Auswaschen der protonenleitenden Gruppen aus dem Material wird so verhindert. Die präparativ einfachere Anbindung über eine Si-O-C-Bindung führt zu wenig hydrolysestabilen Kompositen.

Aufgrund der geschilderten Eigenschaften, sind die hergestellten Materialien geeignet auch bei hohen Temperaturen und hoher relativer Luftfeuchtigkeit eingesetzt zu werden.

Durch die Wahl der Funktionalisierungsmethode, kann auf die Verwendung von teuren Polymeren verzichtet werden. Zur Funktionalisierung der pyrogenen Kieselsäuren wurden chemisch einfache Reagenzien verwendet, um das gesteckte Ziel der Entwicklung eines kostengünstigen Membransystems zu erreichen.

Es gelang, durch die gewählten Syntheserouten phosphonsaure Protonenleiter mit unterschiedlich langen Kohlenstoffketten zwischen der pyrogenen Kieselsäure und der protonenleitenden Gruppe herzustellen. Die Länge der Kohlenstoffkette ist von entscheidender Bedeutung für die Leitfähigkeit. Je länger die Kette, desto besser die erreichte Leitfähigkeit. Durch die zunehmende Flexibilität mit steigender Kettenlänge erweitert sich der erreichbare Bereich für die protonenleitenden Gruppen stark. So wird eine bessere Leitfähigkeit erreicht.



Neben der Kettenlänge hat auch die spezifische Oberfläche der verwendeten pyrogenen Kieselsäuren einen Einfluss auf die erzielten Leitfähigkeiten. Es konnte gezeigt werden, dass sich besonders pyrogene Kieselsäure mit einer hohen spezifischen Oberfläche für die Funktionalisierung eignen, da so der Anteil an protonenleitenden Gruppen pro Gramm höher ist als bei niedrigeren spezifischen Oberflächen.

Die erzielten Leitfähigkeiten liegen im Bereich der in der Literatur diskutierten Materialien, jedoch bei einem höheren Wasserbedarf. Mit Hilfe von Impedanzspektren konnte gezeigt werden, dass die hergestellten Materialien, Protonen nach einem Vehikelmehanismus leiten. Dieser erklärt den hohen Wasserbedarf.

Der hohe Wasserbedarf der hergestellten Materialien erfordert eine weitere Optimierung der Materialien, um die Abhängigkeit vom Wassergehalt zu senken. Es bieten sich im wesentlichen zwei Wege an. Zum einen sollte eine weitere Steigerung der Aktivierung der Oberfläche erreicht werden, um den Funktionalisierungsgrad weiter zu erhöhen.

Zum anderen sollte die Synthese der protonenleitenden Gruppe weiter verbessert werden. Hier könnten vor allem die Verwendung von mehrfachungesättigten Grignard-Reagenzien den Funktionalisierungsgrad weiter erhöhen. So könnte es gelingen die Beladung mit funktionellen Gruppen denen von Polymeren anzugleichen.

Ein nächster Schritt sollte zudem sein, die hergestellten Materialien unter realen Bedingungen zu testen. Also durch den Einbau in eine Brennstoffzelle.

## 7 Literatur

- [1] T. E. Graedel, P. J. Crutzen, *Chemie der Atmosphäre*, 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1994**
- [2] C. Homburg, H. Krohmer, *Grundlagen des Marketingmanagement*, 1. Auflage, Gabler Verlag, Wiesbaden, **2006**
- [3] L. Müller, *Organofunktionalisierung anorganischer Oberflächen vor dem Hintergrund industrieller Anwendungen*, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, **2008**
- [4] O. W. Flörke, H. A. Graetsch, F. Brunk, L. Benda, S. Paschen, H. E. Bergna, W. O. Roberts, W. A. Welsh, C. Libanati, M. Ettliger, D. Kerner, M. Maier, W. Meon, R. Schmoll, H. Gies, D. Schiffmann, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (online)*, 7. Aufl., Wiley-VCH, **2010**
- [5] P. A. Tipler, *Physik*, 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, **1994**
- [6] A. Heinzl, F. Mahlendorf, J. Roes, *Brennstoffzellen*, 3. Auflage, Müller Verlag, Heidelberg, **2006**
- [7] R. Devanathan, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 101-119
- [8] V. Rao, K. A. Friedrich, U. Stimming, *Handbook of Membrane Separation* **2009**, 760-814
- [9] P. N. Pintauro, R. Wycisk, *Adv. Membr. Technol. Appl.* **2008**, 755-786
- [10] R. P. O'Hayre, S. W. Cha, W. G. Colella, F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, 2. Auflage, Wiley Verlag, Hoboken, **2009**
- [11] [www.brennstoffzelle-nrw.de/index.php?id=39](http://www.brennstoffzelle-nrw.de/index.php?id=39) (**04/2010**)
- [12] K. D. Kreuer, *Hydrogen-Transfer React.* **2007**, *2*, 709
- [13] J. A. Kerres, *Fuel Cells* **2005**, *5*, 230
- [14] E. Korin, O. Siton, A. Bettelheim, *Rev. Chem. Eng.* **2007**, *1*, 35
- [15] P. Stonehart, M. Watanabe, *US Patent* 5523181, **1993**
- [16] K.T. Adjemian, S. Srinivasan, J. Benziger, A.B. Bocarsly, *J. Power Sources* **2002**, *109*, 356-364

- [17] G. Alberti, M. Casciola, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, 33, 129–154
- [18] H. Uchida, Y. Ueno, H. Hagihara, M. Wantanabe, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, A57
- [19] L Rusanov, P. V. Kostoglodov, M. J. M. Abadie, V. Y. Voytekunas, D. Y. Likhachev, *Adv. Polym. Sci.* **2008**, 216, 125
- [20] Y. A. Dobrovolsky, P. Jannasch, B. Lafitte, N. M. Belomoina, A. L. Rusanov, D. Y. Likhachev, *Russ. J. Electrochem.* **2007**, 43, 489
- [21] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, G. Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, **2004**
- [22] L. D. Freedman, G. O. Doak, *Chem. Rev.* **1957**, 57, 479
- [23] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, 1. Auflage, Oxford University Press Oxford, **2001**
- [24] A. Streitwiser, C.H. Heathcock, E. M. Kosower, *Organische Chemie*, 2. Auflage, VCH Weinheim, **1994**
- [25] M. Schuster, T. Rager, A. Noda, K. D. Kreuer, J. Maier, *Fuel Cells* **2005**, 5, 355
- [26] R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer, R. Mühlhaupt, *BHR Group Conf. Ser. Publ.* **1993**, 3, 381
- [27] H. Cerfontain, *Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation*, 1. Auflage, Interscience Publ New York, **1968**
- [28] B. Lafitte, P. Jannasch, *Adv. Fuel Cells* **2007**, 1, 119
- [29] N. Agmon, *Chem. Phys. Letters* **1995**, 244, 456
- [30] K. Winnacker, L. Küchler, R. Dittmeyer, *Chemische Technik: Prozesse und Produkte (3. Band)*, 5. Auflage, Wiley-VCH Weinheim, **2005**
- [31] *Da steckt mehr drin als man denkt: HDK® Pyrogene Kieselsäure*, Wacker Chemie AG, Broschüre 6174/6173
- [32] *Basic Characteristics of AEROSIL Fumed Silica*, Evonik Degussa GmbH, Technical Bulletin Fine Particles Number 11
- [33] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, 24. Auflage, Springer Verlag Berlin, **2010**

- [34] Marschall, R., *New solid proton conductors: Functionalized mesoporous SiO<sub>2</sub> materials for application in high temperature PEM fuel cell membranes*, Dissertation, Universität Hannover, **2008**
- [35] G. E. Scharfenberger, *Wasserfreie, polymere Protonenleiter für Brennstoffzellen durch Immobilisierung von Imidazol*, Dissertation, Universität Mainz, **2003**
- [36] E. Barsoukov, J.R. MacDonald, *Impedance spectroscopy*, 2. Auflage, Wiley&Sons New York, **2005**
- [37] K. Cammann, *Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung*, 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, **2001**
- [38] G. Schwedt, *Analytische Chemie*, 2. Auflage, Wiley-VCH Weinheim, **2008**
- [39] B. H. Stuart, *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, 1. Auflage, Wiley Chichester, **2004**
- [40] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: eine Einführung*, 4. Auflage, Wiley-VCH Weinheim, **2003**
- [41] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Thieme Verlag Stuttgart, **1995**
- [42] N. Kläntschi, P. Lienemann, P. Richner, H. Vonmont, *Elementanalytik*, 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, **1996**
- [43] P. Gabbott, *Principles and applications of thermal analysis*, 1. Auflage, Blackwell Publ. Oxford, **2008**
- [44] T. Giesenberg, *Funktionalisierung und Verwendung von Chlor-siloxanpartikeln*, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, **2003**
- [45] T. Giesenberg, S. Hein, M. Binnewies, G. Kickelbick, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5816
- [46] E. Riedel, C. Janiak, T.M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 2. Auflage, de Gruyter Verlag Berlin, **2003**
- [47] K. N. Campbell, A. H. Sommers, *Org. Synth.* **1948**, 28, 65
- [48] T. W. Baughman, J. C. Sworen, K. B. Wagener, *Tetrahedron* **2004**, 60, 10943-10948

- [49] Beckert, Fanghänel, Habicher, Metz, Pavel, Schwetlick, *Organikum*, 22. Auflage, Wiley-VCH Weinheim, **2004**
- [50] P. L. Ornstein, *Org. Prep. Proced. Int.* **1988**, 20, 371-376
- [51] A. Gupta, G. Beazley, J. Lee, G. Bérubé, *Synth. Commun.* **2007**, 37, 2031-2037
- [52] K.P. Vollhardt, N.E. Schore, H. Butenschön, *Organische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH Weinheim, **2000**
- [53] G. Alberti, M. Casicola, L. Massinelli, B. Bauer, *J. Membr. Sci.* **2001**, 185, 73
- [54] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH Weinheim, **1997**
- [55] H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, 17. Auflage, Fachbuchverlag Leipzig, **2001**
- [56] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 10. Auflage, R. Oldenbourg Verlag Mainz, **1993**
- [57] W.J. Moore, *Grundlagen der Physikalischen Chemie*, 1. Auflage, deGruyter Verlag Berlin, **1990**
- [58] F. Jöge, *Darstellung und Oberflächenmodifizierung anorganischer Partikel zum Einsatz in Elastomeren und Lithium-Ionen-batterien*, Dissertation, Universität Hannover, **2010**

## 8 Anhang

### 8.1 Abkürzungs- und Zeichenverzeichnis

$\varepsilon_r$	Dielektrizitätszahl
$\rho$	spezifischer Widerstand
$\sigma$	Leitfähigkeit
$C$	Kapazität
$m$	Masse
$\varphi$	Phase
$\omega$	Frequenz
$\#_C$	Anzahl Kohlenstoffatome
$\#_{C,P}$	Anzahl Kohlenstoffatome der Phosphonatstufe
% RH	relative Luftfeuchtigkeit in %
$A$	Querschnittsfläche
$b$	Gehalt in mol/g
$c$	Konzentration in mol/L
$\text{cm}^{-1}$	Wellenzahlen
$\Delta\varphi$	Phasenverschiebung
DCM	Methylenchlorid, Dichlormethan
DIN	Deutsche Industrienorm
$e^-$	Elektron
EtOH	Ethanol
$I$	Strom
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
KOtBu	Kalium-tert-Butanolat
$K_s$	Säurekonstante

Fortsetzung nächste Seite

---

<i>l</i>	Länge
<i>M</i>	mol/L
<i>M</i>	molare Masse in g/mol
MeOH	Methanol
<i>n</i>	Stoffmenge
OES	optische Atomemissionspektroskopie
PEMFC	Polymer Elektrolyte Membrane Fuel Cell
PPTS	Pyridinium-toluol-4-sulfonat
<i>R</i>	Widerstand
s.	siehe
<i>t</i>	Zeit
THF	Tetrahydrofuran
THP-	Tetrahydropyranyl-
<i>U</i>	Spannung
<i>V</i>	Volumen
vgl.	vergleiche
<i>w</i>	Massenanteil
wt%	Gewichtsprozent
<i>Z</i>	komplexe Impedanz
<i>Z'</i>	Realteil der komplexen Impedanz
<i>Z''</i>	Imaginärteil der komplexen Impedanz
<i>Z</i>	Betrag der komplexen Impedanz

## 8.2 Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	Hersteller
1,10-Dibromdecan, 97%	Acros Organics
T 40 K (Pyrogene Kieselsäure)	Wacker
1,4-Butanediol, 99%	Alfa Aesar
1,4-Dibrombutan, 99%	Acros Organics
1,6-Dibromohexane, 97+%	Alfa Aesar
1,6-Hexanediol, 97%	Alfa Aesar
1,8-Octanediol, 98+%	Alfa Aesar
3-Brom-1-propanol, 92%	Acros Organics
3,4-Dihydro-2H-pyran, 99%	Acros Organics
Aerosil 380 (Pyrogene Kieselsäure)	Evonik
Argon 4.6 N	Linde
Bromtrimethylsilan, 97 %	Sigma Aldrich
Bromwasserstoffsäure zur Analyse, 48%	Fisher Chemical
Diethylether ≥99,5 %, zur Synthese, stab.	Carl Roth
Diethylphosphit	Acros Organics
Ethanol 99 % vergällt mit 1 % MEK, reinst	Applichem
Kalium- <i>t</i> -butanolat, 97%	Alfa Aesar
Magnesium, Späne nach Grignard, zur Synthese	Merck
Magnesiumsulfat, SLR, extra pure	Fisher Chemical
Methanol, technisch	Fisher Chemical
Methylenchlorid (DCM), stabil., zur Analyse, 99.5%	Acros Organics
Methylenchlorid, stabilisiert mit Amylen, zur Analyse, 99.5%	Acros Organics
n-Heptan, ≥99 %, zur Synthese	Carl Roth
Natriumcarbonat, wasserfrei, technisch	Fisher Chemical
Natriumhydrid, 60% Dispersion in Mineralöl	Acros Organics
Natriumhydrogencarbonat, zur Analyse, 99.5%	Acros Organics
Natriumhydroxid, Ph. Eur.	BDH Prolabo
Natriumsulfat, wasserfrei zur Synthese	Merck

Fortsetzung nächste Seite



<b>Bezeichnung</b>	<b>Hersteller</b>
Natriumsulfit, wasserfrei, minimum 97%, SLR, extra pure	Fisher Chemical
Orisil 300 (Pyrogene Kieselsäure)	Helm
Phenolphthalein Indikator ACS, Reag. Ph Eur	Merck
Phosphorigsäurediethylester, 98%	Acros Organics
Phosphorsäure, pure	Acros Organics
Pyridinium-toluol-4-sulfonat, 98%	Acros Organics
Salzsäure, rauchend, 37% Lösung in Wasser, pure	Acros Organics
Siliciumtetrachlorid zur Synthese	Schuchardt
Tetrahydrofuran, stabilisiert mit BHT, extra pure, 99+%	Acros Organics
Tetrahydrofuran, stabilisiert, extra trocken, über Molekularsiebe, 99.5%	Acros Organics
Triethylamin, pure, 99%	Acros Organics
Triethylphosphit, 98%	Acros Organics

## 9 Lebenslauf

### I.

#### **Persönliches**

**Geburtsdatum:** 7. Januar 1981 in Herford

**Familienstand:** verheiratet, eine Tochter

### III.

#### **Schulbildung und Zivildienst**

**08/2000 - 06/2001** Zivildienst, Medizinische Klinik II, Gießen

**08/1991 - 07/2000** Königin-Mathilde-Gymnasium Herford, Abitur

**08/1987 - 07/1991** Grundschule Sundern, Hiddenhausen

### II.

#### **Promotion und Studium**

**10/2008 - 02/2010** Studium BWL (Nebenfach), Leibniz Universität Hannover

**08/2007 - 09/2011** Promotionsstudium an der Leibniz Universität Hannover

**04/2004 - 07/2007** Hauptstudium Chemie, Carolo-Wilhelmina Braunschweig  
Abschluss: Diplom-Chemiker

**10/2001 - 03/2004** Grundstudium Chemie, Justus-Liebig-Universität Gießen  
Diplom-Vorprüfung

### III.

#### **Tätigkeiten**

**08/2007 - 01/2011** wissenschaftlicher Mitarbeiter  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover

**03/2007 - 07/2007** studentische Hilfskraft  
Institut für Physikalische Chemie, TU Braunschweig

### IV.

#### **Sonstiges**

**14.01.2009** Patentanmeldung: Photochromes Material auf Basis von Mayenit,  
Becker/Börger/Hoge, DPMA München

## **Erklärung zur Dissertation**

Hierdurch erkläre ich, dass ich meine Dissertation mit dem Titel „Neuartige protonenleitende anorganisch/organische Kompositmaterialien“ selbständig verfasst und die benutzten Hilfsmittel und Quellen sowie gegebenenfalls die zu Hilfeleistungen herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation wurde nicht schon als Masterarbeit, Diplomarbeit oder andere Prüfungsarbeit verwendet.

Herford, Juni 2011

Christoph Hoge