
Synthese und Charakterisierung von in ionischen Flüssigkeiten hergestellten Aluminiumphosphaten

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. Sven Jare Lohmeier
geboren am 04.02.1981 in Minden

2011

Synthese und Charakterisierung von in ionischen Flüssigkeiten hergestellten Aluminiumphosphaten

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. Sven Jare Lohmeier

geboren am 04.02.1981 in Minden

2011

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens

Korreferent: Prof. Russell E. Morris, Ph.D.

Tag der Promotion: 21.01.2011

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Dissertation „Synthese und Charakterisierung von in ionischen Flüssigkeiten hergestellten Aluminiumphosphaten“ selbstständig verfasst habe und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben wurden.

Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 18.11.2010

Dipl.-Chem. Sven Jare Lohmeier

Danksagung

Diese Arbeit enthält die Ergebnisse meiner wissenschaftlichen Arbeit, die während meiner Promotionszeit von 2007 bis 2010 entstanden ist. An dieser Stelle möchte ich mich nun bei den Menschen bedanken, die mich während dieser Zeit unterstützt und motiviert haben.

Bei Prof. Peter Behrens möchte ich mich für die Unterstützung bei der Wahl des Themas und die stets anregende Betreuung bedanken. Weiterhin empfand ich die Freiheit, meiner Forschungsarbeit individuelle Richtungen geben zu können, mehr als angenehm. Auch die zahlreichen Möglichkeiten, die eigenen Forschungsergebnisse auf nationalen wie auch internationalen Tagungen präsentieren zu können, sind besonders zu schätzen.

Herrn Prof. Russell E. Morris möchte ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens und die damit verbundenen interessanten Gespräche danken.

Bei der Gruppe von Prof. Russell E. Morris möchte ich mich für die fruchtbare Zusammenarbeit und auf der anderen Seite insbesondere für die schöne Zeit an der St Andrews Universität in Schottland bedanken. Prof. Russell E. Morris danke ich besonders für seine ganzheitliche Unterstützung, die meinen (Forschungs)-Aufenthalt in Schottland ermöglicht hat.

Beim gesamten AK-Behrens bedanke ich mich für die schöne gemeinsame Zeit, die man in Hannover aber auch in Berlin, Goslar oder unter anderen örtlichen Umständen zusammen verbracht hat. Der Unterstützung bezüglich Messungen oder anderer Fragen konnte man sich stets sicher sein, was wesentlich zu einem angenehmen Arbeitsklima beigetragen hat.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich während des gesamten Studiums unterstützt und mir noch mehr während der Entstehung dieser Dissertation zur Seite gestanden haben.

Der größte Dank geht an meine Freundin Olga, da sie in jeder Lebenslage zu mir steht.

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der anionischen Komponente von ionischen Flüssigkeiten auf die ionothermale Synthese von zeotypen Aluminiumphosphaten untersucht. Im Rahmen dessen wurden anionen-gemischte ionische Flüssigkeiten auf Basis des 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kations ([EMIm]⁺-Kation) verwendet. Als Anionengemische wurden Bromid und Bis(trifluormethylsulfonyl)imid (Tf₂N⁻), Bromid und *L*-Lactat sowie Bromid und *L*-Aspartat in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen eingesetzt. Die Reaktionsdurchführung erfolgte fast ausschließlich mikrowellenassistent. Für eine detaillierte Charakterisierung der zeotypen Materialien wurden neben den gängigen Analyseverfahren auch umfassende Physisorptionsstudien mit unterschiedlichen Adsorptiven durchgeführt. Bei neu erhaltenen Gerüststrukturen oder Materialien, die bislang in dieser Zusammensetzung noch nicht bekannt waren, wurden intensive raster- und transmissionselektronenmikroskopische Studien sowie Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie am Festkörper durchgeführt.

Im System [EMIm]Br_{1-x}(Tf₂N)_x konnten bei niedriger Konzentration an Tf₂N⁻-Anionen die Zeotype SIZ-4 (St Andrews Ionic liquid Zeotype) (CHA-Topologie), SIZ-3 (AEL-Topologie) und die neue Verbindung SIZ-18 (spezielle Morphologie des AEL-Typ) erhalten werden. Bei den Kristallen des SIZ-3 konnte ein hierarchischer Aufbau (Mesokristallinität) nachgewiesen werden. Die zeotype Verbindung SIZ-18 zeichnet sich durch eine Überstruktur und ein Fehlordnungsphänomen aus. Mittlere Konzentrationen an Tf₂N⁻-Anionen lieferten dichte Aluminiumphosphatphasen. Ein vollständiger Austausch von Bromid lieferte ein Alumophosphat mit Kettenstruktur. Synthesen in ionischen Flüssigkeiten vom Typ [EMIm]Br_{1-x}(*L*-Lactat)_x lieferten in Abhängigkeit von der Konzentration an *L*-Lactat-Anionen die Zeotypen SIZ-4, LUH-2 (Leibniz Universität Hannover) (-CLO-Topologie) und das unporöse Aluminiumphosphat LUH-3 mit bisher unbekannter Struktur. Im Falle des LUH-2 wurde zudem der Kristallisationsmechanismus aufgeklärt und das Vorliegen von Mesokristallen nachgewiesen. Eine zum LUH-3 isostrukturelle Verbindung konnte auch im System [EMIm]₂Br_{2-x}(*L*-Aspartat)_{0+0.5x} dargestellt werden.

Die Arbeit zeigt, dass die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten mit gemischten Anionen einen Zugang zu interessanten neuen Verbindungen eröffnet, da der Charakter der ionischen Flüssigkeiten durchgestimmt werden kann (z.B. von polar zu unipolar) und spezifische Phänomene wie die konzentrationsabhängige Bildung von Aggregatstrukturen auftreten.

Stichworte: ionothermale Synthese, Aluminiumphosphate, Zeotype, ionische Flüssigkeiten, Mesokristalle, Mikrowellensynthese

Abstract

In the present work, the influence of the anionic component of ionic liquids on the ionothermal synthesis of aluminium phosphate based zeotypes was studied. For this purpose anionic-mixed ionic liquids based on the 1-ethyl-3-methylimidazolium cation ([EMIm]⁺-cation) were used. Anionic mixtures of bromide and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (Tf₂N⁻), bromide and *L*-lactate as well as bromide and *L*-aspartate were applied. Nearly all the reactions were carried out under microwave heating. For a detailed characterisation of the zeotype materials both common analytic methods as well as thorough physisorption studies using different adsorptives were applied. In the case of new frameworks or of materials of so far unknown composition, comprehensive scanning and transmission electron microscopic studies as well as analyses by means of solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy were performed.

When the concentration of Tf₂N⁻ anions in the system [EMIm]Br_{1-x}(Tf₂N)_x is low, syntheses resulted in the zeotypes SIZ-4 (St Andrews Ionic liquid Zeotype) (CHA topology), SIZ-3 (AEL topology) and a new compound SIZ-18 (AEL topology with special morphology). The crystals of SIZ-3 showed a hierarchical arrangement of nanocrystallites corresponding to a mesocrystal whereas the zeotype SIZ-18 features a super structure as well as a disorder phenomenon. Medium Tf₂N⁻ anion concentrations resulted in dense aluminium phosphate phases. A complete exchange of bromide led to an aluminium phosphate with a chain structure. Syntheses in ionic liquids based on the general composition [EMIm]Br_{1-x}(*L*-lactate)_x yielded in dependence of the *L*-lactate anions the zeotypes SIZ-4, LUH-2 (Leibniz Universität Hannover) (-CLO topology) and the nonporous aluminium phosphate LUH-3 with an as yet unknown structure. In the case of LUH-2 the crystallisation mechanism could be revealed as well as the presence of mesocrystals. A compound isostructural to LUH-3 could also be obtained within the system [EMIm]Br_{2-x}(*L*-aspartate)_{0+0.5x}.

This work shows that the application of ionic liquids with mixed anions opens access to interesting new compounds, based on the possibility to tune the character of the ionic liquids (for example from polar to unpolar) and on the fact that specific phenomena can appear (as the concentration-dependent formation of aggregate structures).

Key words: ionothermal synthesis, aluminium phosphates, zeotypes, ionic liquids, mesocrystals, microwave synthesis

Inhaltsverzeichnis

TABELLENVERZEICHNIS.....	III
ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	V
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	XV
1 EINLEITUNG.....	1
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	4
2.1 Ionothermale Synthese zeolithischer Materialien – Grundlagen, Prinzipien und Strukturen	5
2.2 Kristallisationsprozesse – Grundlegende Modelle und ausgewählte Beispiele aus konventionellen und ionothermalen Synthesen.....	18
2.3 Mikrowellenassistierte ionothermale Synthese zeolithischer Materialien.....	25
3 ANALYTISCHE METHODEN	32
3.1 Physisorptionsmessungen mit Argon, Stickstoff, Krypton und Kohlenstoffdioxid	32
3.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie	44
3.3 NMR-Spektroskopie an Festkörpern.....	45
3.4 ¹ H-NMR-Spektroskopie im flüssigen Zustand.....	45
3.5 Infrarotspektroskopie	46
3.6 Simultane Thermoanalyse	46
3.7 Rasterelektronenmikroskopie.....	46
3.8 Transmissionselektronenmikroskopie	47
4 EXPERIMENTELLER TEIL	48
4.1 Synthese der ionischen Flüssigkeiten.....	48
4.1.1 Synthese des 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromids	48
4.1.2 Synthese des 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis-(trifluormethylsulfonyl)imids	48
4.1.3 Synthese des 1-Ethyl-3-methylimidazolium- <i>L</i> -lactats.....	49
4.1.4 Synthese des 1-Ethyl-3-methylimidazolium- <i>L</i> -aspartats.....	49
4.2 Synthese von zeotypen Verbindungen in anionen-gemischten ionischen Flüssigkeiten... 50	
4.2.1 Trocknung und Lagerung der ionischen Flüssigkeiten.....	51
4.2.2 Details zur verwendeten Mikrowellentechnik	51
4.3 Synthese von Aluminiumphosphaten im anionen-gemischtem System [EMIm]Br _{1-x} (Tf ₂ N) _x	52
4.3.1 Aufarbeitung der ionothermalen Synthesen im System [EMIm]Br _{1-x} (Tf ₂ N) _x	54
4.4 Synthese von Aluminiumphosphaten im anionen-gemischtem System [EMIm]Br _{1-x} (<i>L</i> -Lactat) _x	54

4.4.1	Aufskalierung der Synthesen.....	56
4.4.2	Zeitabhängige Synthesen.....	57
4.4.3	Aufarbeitung der ionothermalen Synthesen im System [EMIm]Br _{1-x} (L-Lactat) _x	59
4.4.4	Synthese von Silicium- und Cobaltaluminiumphosphaten.....	59
4.5	Synthese von Aluminiumphosphaten im anionen-gemischtem System [EMIm] ₂ Br _{2-x} (L-Aspartat) _{0+0.5x}	59
4.6	Calcination der zeotypen Aluminiumphosphate	60
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	61
5.1	Ionothermale Synthese von Aluminiumphosphaten im anionen-gemischtem System Br ⁻ / Tf ₂ N ⁻	61
5.1.1	Die Produktphase aus der Synthese mit reinem [EMIm]Br – SIZ-4	67
5.1.2	Die Produktphase aus der Synthese im System [EMIm]Br _{0.88} (Tf ₂ N) _{0.12} – SIZ-3	82
5.1.3	Die Produktphase aus den Synthesen in den Systemen [EMIm]Br _{0.75} (Tf ₂ N) _{0.25} und [EMIm]Br _{0.63} (Tf ₂ N) _{0.37} – SIZ-18.....	95
5.1.4	Die Produktphasen aus den Synthesen in den Systemen [EMIm]Br _{0.50} (Tf ₂ N) _{0.50} bis [EMIm]Br _{0.12} (Tf ₂ N) _{0.88} – dichte AlPO ₄ -Phasen	103
5.1.5	Die Produktphase aus der Synthese mit reinem [EMIm]Tf ₂ N – Al(H ₂ PO ₄) ₂ F.....	105
5.1.6	Diskussion zu den Ergebnissen im anionen-gemischtem System [EMIm]Br _{1-x} (Tf ₂ N) _x	106
5.2	Ionothermale Synthese von Aluminiumphosphaten im anionen-gemischtem System Bromid / L-Lactat.....	108
5.2.1	Die Produktphase aus der Synthese mit reinem [EMIm]Br – SIZ-4	114
5.2.2	Die Produktphase aus der Synthese im System [EMIm]Br _{0.88} (L-Lactat) _{0.12} – LUH-2	114
5.2.2.1	NMR-spektroskopische Untersuchungen.....	116
5.2.2.2	Studien zum Kristallisationsmechanismus.....	124
5.2.2.3	Physisorptionsstudien.....	147
5.2.2.4	Verhalten unter thermischem Einfluss.....	161
5.2.3	Die Produktphase aus den Synthesen in den Systemen [EMIm]Br _{0.75} (L-Lactat) _{0.25} und [EMIm] ₂ Br _{1.94} (L-Aspartat) _{0.06} – LUH-3	168
5.2.4	Diskussion zu den Ergebnissen im anionen-gemischtem System [EMIm]Br _{1-x} (L-Lactat) _x	175
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	179
7	LITERATURVERZEICHNIS	184
8	ANHANG	190

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Auflistung von Imidazolium-Kationen mit unterschiedlichen Alkylierungsmustern.....	9
Tabelle 2: Übersicht der verschiedenen 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Kationen, die als Bromid-Salz in der ionothermalen Synthese von Aluminiumphosphaten mit und ohne Zusatz von Fluorid eingesetzt wurden.....	15
Tabelle 3: Erläuterungen zu den jeweiligen Isothermen-Typen nach IUPAC.....	33
Tabelle 4: Auflistung der verschiedenen Adsorptive Stickstoff, Argon, Krypton und Kohlenstoffdioxid bei den jeweiligen Messtemperaturen.....	35
Tabelle 5: Ansatzmengen für die Synthese der Aluminiumphosphate in den ionischen Flüssigkeiten [EMIm]Br und [EMIm]Tf ₂ N.....	53
Tabelle 6: Verwendete Mengen an [EMIm]Br und [EMIm]Tf ₂ N für die in der Synthese der Aluminiumphosphate verwendeten Mischungsverhältnisse der Anionen.....	53
Tabelle 7: Ansatzmengen für die Synthese der Aluminiumphosphate in den ionischen Flüssigkeiten [EMIm]Br und [EMIm]L-Lactat..	55
Tabelle 8: Eingesetzte Mengen an [EMIm]Br und [EMIm]L-Lactat für die in der Synthese der Aluminiumphosphate verwendeten Mischungsverhältnisse der Anionen.....	56
Tabelle 9: Ansatzmengen der um den Faktor fünf aufskalierten Synthesen für die Mischungsverhältnisse von Br ⁻ /L-Lactat ⁻ von 7 : 1 und 3 : 1.	57
Tabelle 10: Parameter für die um den Faktor fünf aufskalierten Synthesen mit den Mischungsverhältnissen von 7 : 1 und 3 : 1 für Br ⁻ /L-Lactat ⁻	57
Tabelle 11: Ansatzmengen der um den Faktor fünf aufskalierten Synthesen für die Mischungsverhältnisse von Br ⁻ /L-Lactat ⁻ von 7 : 1 und 3 : 1.	58
Tabelle 12: Übersicht über die in ionothermalen Synthesen von Aluminiumphosphaten im System [EMIm]Br _{1-x} (Tf ₂ N) _x gebildeten Phasen.	63
Tabelle 13: Mittels Argonsorptionsmessung bei 87 K an calciniertem SIZ-4 ermittelte Daten zu Oberflächen, Porenvolumina und Porenweitenverteilung.....	74
Tabelle 14: Auf Basis der Argon-Sorptionsmessungen an calcinierten SIZ-4 Materialien ermittelte Werte der BET-Oberfläche, des Mikroporenvolumens und des totalen Porenvolumens.....	81

Tabelle 15: Auf Basis von Argon-Sorptionsmessungen an calcinierten SIZ-3 Materialien ermittelte Werte der BET-Oberfläche, der Mikroporenoberfläche, des Mikroporenvolumens und des totalen Porenvolumens.....	93
Tabelle 16: Ergebnisse aus der CHN-Analyse des SIZ-3 und des Phasengemischs aus SIZ-3 und SIZ-18 im Vergleich.....	102
Tabelle 17: Übersicht über die Phasenbildung der ionothermalen Synthesen von Aluminiumphosphaten im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{L-Lactat})_x$. Angegeben sind die jeweiligen Produktphasen samt Struktur bzw. Netzwerktopologie und REM-Aufnahmen repräsentativer Kristalle.	110
Tabelle 18: Mittels ^{13}C -CP-MAS-Festkörper- und ^{13}C -flüssig-NMR (in D_2O) beobachtete chemische Verschiebungen des 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kations ($[\text{EMIm}]^+$) im Vergleich.....	121
Tabelle 19: Mittels ^{13}C -CP-MAS-Festkörper- und ^{13}C flüssig-NMR (in D_2O) beobachtete chemische Verschiebungen des <i>L</i> -Lactat-Anions im Vergleich.	123
Tabelle 20: Übersicht über den Kristallisationsprozess des LUH-2 mit –CLO-Topologie. Gezeigt sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit unter Angabe von Größe und Gestalt der abgebildeten Partikel. Zusätzlich ist das Beugungsverhalten durch Abbildung der Elektronen (e^-) bzw. Röntgenbeugungsmuster (XRD) gezeigt.	145
Tabelle 21: Auflistung und Zuordnung der in Abbildung 112 im FT-Infrarotspektrum des as-synthesized LUH-2.....	167

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersicht über ausgewählte Imidazolium-Kationen die als strukturdirigierende Agenzien in der Synthese von Zeolithen der ZSM- <i>n</i> Reihe fungieren.	6
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Produktselektivität in der ionothermalen Synthese von metall-organischen Gerüstverbindungen.	11
Abbildung 3: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der ionothermal dargestellten zeotypen Aluminiumphosphate in Abhängigkeit vom Verhältnis an Morpholin	16
Abbildung 4: Mögliche Mechanismen zur Erklärung der dreidimensionalen Ausrichtung von nanoskaligen Primärbauereinheiten, die zur Ausbildung von Mesokristallen führt.	19
Abbildung 5: Zeitaufgelöste elektronenmikroskopische Studien des Kristallisationsprozesses der Komplexverbindung $\text{KFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	20
Abbildung 6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Silicalit-1-Mesokristallen.	21
Abbildung 7: Rasterelektronenmikroskopische (a und b) und transmissionselektronenmikroskopische (c und d) Aufnahmen von ZnO-Mesokristallen in Form von hexagonalen Plättchen.....	22
Abbildung 8: Rasterelektronenmikroskopische (a) und transmissionselektronenmikroskopische (b) Aufnahme von ZnO-Mesokristallen.	23
Abbildung 9: Rasterelektronenmikroskopische (a) und transmissionselektronenmikroskopische (b) Aufnahme von blütenförmigen ZnO-Mesokristallen.....	24
Abbildung 10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines ionothermal dargestellten Films.	27
Abbildung 11: Zeitabhängige Diffraktogramme, die mittels <i>in-situ</i> durchgeführter energiedispersiver Röntgenbeugung aufgenommen wurden.	29
Abbildung 12: Sorptionsisothermen nach der IUPAC-Klassifizierung.....	33
Abbildung 13: Standard-Hysteresetypen nach der IUPAC-Klassifizierung.....	38
Abbildung 14: Nach NLDFT berechnete Sorptionsisothermen für N ₂ bei 77 K an tintenfassförmigen Poren.	40
Abbildung 15: Schematische Darstellung verschiedener Porengeometrien.....	41
Abbildung 16: Allgemeine Zusammensetzung der anionen-gemischten ionischen Flüssigkeiten und die gewählten molaren Verhältnisse der Anionen.	51

Abbildung 17: Röntgen-Pulverdiffrakrogramm des SIZ-4 mit CHA-Topologie.	64
Abbildung 18: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der zeotypen Materialien, welche aus den ionothermalen Synthesen im anionen-gemischtem System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{Tf}_2\text{N})_x$ bei Mischungsverhältnissen von 7:1, 3:1 und 1.7:1 für Br^- zu Tf_2N^- erhalten wurden.....	65
Abbildung 19: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der dichten Aluminiumphosphatphasen, welche aus ionothermalen Synthesen im anionen-gemischtem System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{Tf}_2\text{N})_x$ bei Mischungsverhältnissen von 1:1, 1:1.7, 1:3 und 1:7 für Br^- zu Tf_2N^- erhalten wurden.....	66
Abbildung 20: Röntgen-Pulverdiffrakrogramm des Aluminiumphosphats mit der Zusammensetzung $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{F}$ aus der ionothermalen Synthese	67
Abbildung 21: Struktureinheiten <i>d6r</i> und <i>cha</i> in der CHA-Topologie.....	68
Abbildung 22: Simultane Thermoanalyse des as-synthesized SIZ-4 mit CHA-Topologie.	69
Abbildung 23: Interpretation des Verlaufs der TG-Kurve des as-synthesized SIZ-4 gemessen unter dynamischer Luftatmosphäre.	69
Abbildung 24: Röntgen-Pulverdiffraktogramme des as-synthesized und bei 500 ° für 24 h calcinierten SIZ-4 im Vergleich.....	70
Abbildung 25: Lineare Auftragung der Argon-Ad- und Desorptionsisotherme des calcinierten SIZ-4 aufgenommen bei einer Messtemperatur von 87 K.	71
Abbildung 26: Logarithmische Auftragung der Argon-Ad- und Desorptionsisotherme (aufgenommen bei 87 K) des calcinierten SIZ-4.	72
Abbildung 27: Mittels NLDFT berechnete Porenweitenverteilung des calcinierten SIZ-4 auf Basis der Argon-Adsorptionsisotherme.....	72
Abbildung 28: Theoretisch berechnete Adsorptionsdaten nach NLDFT im Vergleich mit den experimentell ermittelten Adsorptionsdaten der Argon Sorption an calciniertem SIZ-4.....	74
Abbildung 29: Lineare Auftragung der CO_2 -Adsorptionsisotherme gemessen bei 273 K an calciniertem SIZ-4 mit CHA-Topologie.....	75
Abbildung 30: Logarithmische Auftragung der CO_2 -Adsorptionsisotherme gemessen bei 273 K an calciniertem SIZ-4 mit CHA-Topologie.	75
Abbildung 31: Mittels NLDFT berechnete Porenweitenverteilung des calcinierten SIZ-4 auf Basis der CO_2 -Adsorptionsisotherme.	76

Abbildung 32: Theoretisch berechnete Adsorptionsdaten nach NLDFT im Vergleich mit den experimentell ermittelten Adsorptionsdaten der CO ₂ -Sorption an calciniertem SIZ-4 mit CHA-Topologie.	77
Abbildung 33: Mittels Monte-Carlo-Methoden berechnete Porenweitenverteilung des calcinierten SIZ-4 auf Basis der CO ₂ -Adsorptionsisotherme.	78
Abbildung 34: Theoretisch berechnete Adsorptionsdaten nach der Monte-Carlo-Methode im Vergleich mit den experimentell ermittelten Adsorptionsdaten der CO ₂ -Sorption an calciniertem SIZ-4.	78
Abbildung 35: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Aluminiumphosphats SIZ-4 mit CHA-Topologie, synthetisiert in [EMIm]Br.	79
Abbildung 36: Logarithmische Auftragung der Argon-Ad- und Desorptionsisothermen des calcinierten SIZ-4, welcher sowohl unter konventionellen Bedingungen im Autoklav wie auch unter Mikrowelleneinstrahlung dargestellt wurde.	80
Abbildung 37: Struktureinheiten <i>afi</i> , <i>bog</i> und <i>nsc</i> (Narsarsukit-Ketten) in der AEL-Topologie.	82
Abbildung 38: Simultane Thermoanalyse des as-synthesized SIZ-3 mit AEL-Topologie im Bereich von 20 bis 1000 °C.	83
Abbildung 39: Interpretation des Verlaufs der TG-Kurve des as-synthesized SIZ-3.	84
Abbildung 40: Röntgen-Pulverdiffraktogramme des as-synthesized und bei 500 °C für 24 h calcinierten SIZ-3 im Vergleich.	84
Abbildung 41: Lineare Auftragung der Argon-Ad- und Desorptionsisotherme des calcinierten SIZ-3 mit AEL-Topologie, aufgenommen bei einer Messtemperatur von 87 K.	85
Abbildung 42: Logarithmische Auftragung der Argon-Ad- und Desorptionsisotherme des calcinierten SIZ-3 mit AEL-Topologie, aufgenommen bei einer Messtemperatur von 87 K.	86
Abbildung 43: Mittels NLDFT berechnete Weitenverteilung für die Mikroporen des calcinierten SIZ-3 auf Basis der Argon-Adsorptionsisotherme.	86
Abbildung 44: Mittels NLDFT berechnete Weitenverteilung für die Mesoporen des calcinierten SIZ-3 auf Basis der Argon-Adsorptionsisotherme.	87
Abbildung 45: Theoretisch berechnete Adsorptionsdaten nach NLDFT im Vergleich mit den experimentell ermittelten Adsorptionsdaten der Argon-Sorption an calciniertem SIZ-3 mit AEL-Topologie.	88

Abbildung 46: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Aluminiumphosphats SIZ-3 mit AEL-Topologie synthetisiert im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.12}$ nach einer Syntheszeit von sechzig Minuten bei 180 °C.....	89
Abbildung 47: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Aluminiumphosphats SIZ-3 mit AEL-Topologie synthetisiert im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.12}$ nach einer Syntheszeit von sechzig Minuten bei 180 °C.....	90
Abbildung 48: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Aluminiumphosphats SIZ-3 mit AEL-Topologie, synthetisiert im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.12}$ nach einer Syntheszeit von sechzig Minuten bei 180 °C. Das Inset oben links zeigt den weiß umrandeten Bereich vergrößert.	91
Abbildung 49: Schematische Darstellung zum Kristallisationsmechanismus des Aluminiumphosphats SIZ-3 mit AEL-Topologie, welches ionothermal in der anionen-gemischten ionischen Flüssigkeit $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.12}$ unter Mikrowelleneinfluss dargestellt wurde.	91
Abbildung 50: Logarithmische Auftragung der Argon-Ad- und Desorptionsisothermen des calcinierten SIZ-3, welcher sowohl unter konventionellen Bedingungen im Autoklav wie auch unter Mikrowelleneinstrahlung dargestellt wurde.	93
Abbildung 51: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.12}$ mittels Autoklavensynthese dargestellten Aluminiumphosphats SIZ-3 mit AEL-Topologie.....	94
Abbildung 52: a: Röntgen-Pulverdiffrakrogramm des Phasengemischs aus SIZ-3 und SIZ-18, erhalten aus der ionothermalen Synthese mit $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.75}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.25}$ bzw. $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.63}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.37}$ im Vergleich mit den aus Einkristallstrukturdaten berechneten Reflexlagen und Intensitäten für SIZ-3 mit AEL-Topologie.....	96
Abbildung 53: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen des Aluminiumphosphats SIZ-18 mit spezieller AEL-Topologie (Aufnahme a) und SIZ-3 mit AEL-Topologie (Aufnahme b) synthetisiert in den Systemen $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.75}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.25}$ bzw. $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.63}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.37}$ nach einer Syntheszeit von sechzig Minuten bei 180 °C.....	97
Abbildung 54: Elektronenbeugungsmuster des SIZ-3 mit AEL-Topologie (Aufnahme a) sowie das des SIZ-18 mit spezieller AEL-Topologie (Aufnahme b) samt Angabe der <i>hkl</i> -Indizes.	97

- Abbildung 55:** a: Elektronenbeugungsmuster des SIZ-18 unter Angabe der c^* -Achse; b: Schematische Darstellung von ausgewählten Reflexen und Streaks im Elektronenbeugungsmuster des SIZ-18 unter Zuordnung der hkl -Indizes. 98
- Abbildung 56:** a: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Phasengemischs aus SIZ-18 und SIZ-3 im Vergleich mit dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm des reinen SIZ-3. Für die Reflexe zwischen 5 und 20 $^\circ 2\theta$ sind die hkl -Indizes angegeben; b: Vergrößerte Darstellung des Röntgen-Pulverdiffraktogramms im Bereich von 19.7 bis 25.2 $^\circ 2\theta$ unter Angabe der hkl -Indizes für SIZ-3 (schwarz) und SIZ-18 (rot).... 99
- Abbildung 57:** a: Hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Aluminiumphosphats SIZ-18 mit spezieller AEL-Topologie..... 100
- Abbildung 58:** Vergleich der simultanen Thermoanalysen des SIZ-3 und des Phasengemischs aus SIZ-3 und SIZ-18 im Bereich von 25 bis 1000 $^\circ\text{C}$ 101
- Abbildung 59:** Röntgen-Pulverdiffraktogramm des dichten Aluminiumphosphats, welches aus der ionothermalen Synthese im anionen-gemischten System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{Tf}_2\text{N})_x$ bei einem Mischungsverhältnis von 1:1 für Br^- zu Tf_2N^- erhalten wurde 103
- Abbildung 60:** Röntgen-Pulverdiffraktogramme der dichten Aluminiumphosphatphasen, welche aus den ionothermalen Synthesen im anionen-gemischten System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{Tf}_2\text{N})_x$ bei Mischungsverhältnissen von 1:1.7 und 1:3 für Br^- zu Tf_2N^- erhalten wurden. 104
- Abbildung 61:** Röntgen-Pulverdiffraktogramm der dichten Aluminiumphosphatphase, welche aus der ionothermalen Synthese im anionen-gemischten System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{Tf}_2\text{N})_x$ bei einem Mischungsverhältnis von 1:7 für Br^- zu Tf_2N^- erhalten wurde. 105
- Abbildung 62:** Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Aluminiumphosphats mit der Zusammensetzung $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{F}$ aus der ionothermalen Synthese mit reinem $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ im Vergleich mit den aus Einkristallstrukturdaten berechneten Reflexlagen und Intensitäten. 106
- Abbildung 63:** Valenzstrichformeln der in den anionen-gemischten ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{L-Lactat})_x$ und $[\text{EMIm}]_2\text{Br}_{2-x}(\text{L-Aspartat})_{0+0.5x}$ verwendeten Anionen L-Lactat und L-Aspartat 109
- Abbildung 64:** Röntgen-Pulverdiffraktogramm des SIZ-4 mit CHA-Topologie aus der ionothermalen Synthese mit reinem $[\text{EMIm}]\text{Br}$ im Vergleich mit den aus Einkristallstrukturdaten berechneten Reflexlagen und Intensitäten. 111

- Abbildung 65:** Röntgen-Pulverdiffrakrogramm des LUH-2 mit –CLO-Topologie aus der ionothermalen Synthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{L-Lactat})_x$ mit einem Mischungsverhältnis von 7:1 für Br^- zu L-Lactat ($[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$) im Vergleich mit den aus Einkristallstrukturdaten berechneten Reflexlagen und Intensitäten des Cloverit..... 112
- Abbildung 66:** Röntgen-Pulverdiffrakrogramm des LUH-3 aus der ionothermalen Synthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{L-Lactat})_x$ mit einem Mischungsverhältnis von 3:1 für Br^- zu L-Lactat ($[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.75}(\text{L-Lactat})_{0.25}$). 113
- Abbildung 67:** Zur Topologie des –CLO. Links: –CLO-Gerüsttopologie; rechts: Struktureinheiten *lta* ($[4^{12}6^88^6]$), *clo* ($[4^86^88^2]$) und *d4r* ($[4^6]$) in der –CLO-Gerüsttopologie..... 115
- Abbildung 68:** ^{27}Al -NMR-MAS-Spektrum des as-synthesized LUH-2 (–CLO-Topologie) aufgenommen bei einer Rotationsfrequenz ν_r von 30 kHz und einer Feldstärke von $B_0 = 11.7$ T..... 117
- Abbildung 69:** Oben: ^{27}Al -3QMAS-NMR-Spektrum des as-synthesized LUH-2 (–CLO-Topologie) in zweidimensionaler Projektion (T1 bis T3 = ^{27}Al -Kerne mit tetraedrischer Umgebung, O1 = ^{27}Al -Kerne mit oktaedrischer Umgebung). Unten: 1D-Abbildung der einzelnen Signale. 118
- Abbildung 70:** ^{31}P -NMR-MAS-Spektrum des as-synthesized LUH-2 (–CLO-Topologie) aufgenommen bei einer Rotationsfrequenz ν_r von 14 kHz und einer Feldstärke von $B_0 = 14.1$ T. 119
- Abbildung 71:** ^{19}F -NMR-MAS-Spektrum des as-synthesized LUH-2 (–CLO-Topologie) aufgenommen bei einer Rotationsfrequenz ν_r von 30 kHz und einer Feldstärke von $B_0 = 11.7$ T..... 120
- Abbildung 72:** ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum des as-synthesized LUH-2 (–CLO-Topologie) aufgenommen bei einer Rotationsfrequenz ν_r von 12.5 kHz und einer Feldstärke von $B_0 = 14.1$ T..... 122
- Abbildung 73:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$ nach einer Synthesezeit von drei Minuten bei 160 °C..... 125
- Abbildung 74:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$ nach einer Synthesezeit von fünf Minuten bei 160 °C. 126

Abbildung 75: Röntgen-Pulverdiffrakrogramm des Produktes aus der ionothermalen Synthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{L-Lactat})_x$ mit einem Mischungsverhältnis von 7:1 für Br^- zu <i>L</i> -Lactat ($[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,88}(\text{L-Lactat})_{0,12}$) nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten bei 160 °C.	126
Abbildung 76: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,88}(\text{L-Lactat})_{0,12}$ nach einer Synthesezeit von sieben Minuten bei 160 °C.	127
Abbildung 77: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,88}(\text{L-Lactat})_{0,12}$ nach einer Synthesezeit von zehn Minuten bei 160 °C.	128
Abbildung 78: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,88}(\text{L-Lactat})_{0,12}$ nach einer Synthesezeit von zehn Minuten bei 160 °C.	129
Abbildung 79: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,88}(\text{L-Lactat})_{0,12}$ nach einer Synthesezeit von zehn Minuten bei 160 °C.	129
Abbildung 80: Röntgen-Pulverdiffrakrogramm des Produktes aus der ionothermalen Synthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{L-Lactat})_x$ mit einem Mischungsverhältnis von 7:1 für Br^- zu <i>L</i> -Lactat ($[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,88}(\text{L-Lactat})_{0,12}$) nach einer Reaktionszeit von zehn Minuten bei 160 °C.	130
Abbildung 81: a: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,88}(\text{L-Lactat})_{0,12}$ nach einer Synthesezeit von zehn Minuten bei 160 °C.	130
Abbildung 82: a und b: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,88}(\text{L-Lactat})_{0,12}$ nach einer Synthesezeit von fünfzehn Minuten bei 160 °C. c: Hochaufgelöste rasterelektronenmikroskopische Aufnahme.	132
Abbildung 83: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,88}(\text{L-Lactat})_{0,12}$ nach einer Synthesezeit von fünfzehn Minuten bei 160 °C.	133
Abbildung 84: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,88}(\text{L-Lactat})_{0,12}$ nach einer Synthesezeit von zwanzig Minuten bei 160 °C.	133

Abbildung 85: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$ nach einer Synthesezeit von zwanzig Minuten bei 160 °C.....	134
Abbildung 86: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktes aus der ionothermalen Synthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{L-Lactat})_x$ mit einem Mischungsverhältnis von 7:1 für Br^- zu <i>L</i> -Lactat ($[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$) nach einer Reaktionszeit von zwanzig Minuten bei 160 °C.....	135
Abbildung 87: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$ nach einer Synthesezeit von zwanzig Minuten bei 160 °C.....	135
Abbildung 88: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$ nach einer Synthesezeit von dreißig Minuten bei 160 °C.....	136
Abbildung 89: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$ nach einer Synthesezeit von zwanzig Minuten bei 160 °C.....	137
Abbildung 90: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$ nach einer Synthesezeit von fünfzehn Minuten bei 160 °C.....	137
Abbildung 91: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$ nach einer Synthesezeit von sechzig Minuten bei 160 °C.....	138
Abbildung 92: a: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Dünnschichtpräparaten des LUH-2 (–CLO-Topologie) nach einer Reaktionszeit von sechzig Minuten bei 180 °C im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$	140
Abbildung 93: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kristallen des LUH-2 mit einem einheitlichen Durchmesser von ein bis zwei Mikrometer. Die Synthesezeit betrug sechzig Minuten bei 160 °C.....	141
Abbildung 94: STEM-Hellfeld-Aufnahme (links) und STEM-Dunkelfeld-Aufnahme (rechts) von Dünnschichtpräparaten des LUH-2 nach einer Reaktionszeit von sechzig Minuten bei 180 °C im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$	141
Abbildung 95: oben: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Dünnschicht- präparaten des LUH-2 nach einer Reaktionszeit von sechzig Minuten bei 180 °C im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$	142

Abbildung 96: Lineare Auftragung der Argon-Ad- und Desorptionsisotherme des calcinierten LUH-2 mit –CLO-Topologie, aufgenommen bei einer Messtemperatur von 87 K.....	147
Abbildung 97: Logarithmische Auftragung der Argon-Ad- und Desorptionsisotherme des calcinierten LUH-2 mit –CLO-Topologie, aufgenommen bei einer Messtemperatur von 87 K.	148
Abbildung 98: Mittels NLDFT berechnete Porenweitenverteilung des calcinierten LUH-2 mit –CLO-Topologie auf Basis der Argon-Adsorptionsisotherme.	149
Abbildung 99: Theoretisch berechnete Adsorptionsdaten nach NLDFT im Vergleich mit den experimentell ermittelten Adsorptionsdaten der Argon-Sorption an calciniertem LUH-2 mit –CLO-Topologie.	150
Abbildung 100: Schematische Abbildung zur Angabe der effektiven Porendurchmesser der 8er- und 20er-Ring-Fenster der –CLO-Topologie.....	151
Abbildung 101: Logarithmische Auftragung der CO ₂ -Adsorptionsisotherme gemessen bei 273 K an calciniertem LUH-2 mit –CLO-Topologie.	152
Abbildung 102: Mittels Monte-Carlo-Methoden berechnete Porenweitenverteilung des calcinierten LUH-2 auf Basis der CO ₂ -Adsorptionsisotherme.....	152
Abbildung 103: Lineare Auftragung der Argon- und Stickstoff-Ad- und Desorptionsisothermen des calcinierten LUH-2 mit –CLO-Topologie, aufgenommen bei einer Messtemperatur von 87 K bzw. 77 K.....	155
Abbildung 104: Mittels NLDFT berechnete Porenweitenverteilungen des calcinierten LUH-2 mit –CLO-Topologie auf Basis der Adsorptionsisothermen aus der Argon- bzw. Stickstoff-Sorptionsmessung.	156
Abbildung 105: Mittels NLDFT berechnete Porenweitenverteilungen des calcinierten LUH-2 mit –CLO-Topologie auf Basis der Desorptionsisothermen aus der Argon- bzw. Stickstoff-Sorptionsmessung.	156
Abbildung 106: Lineare Auftragung der Argon-Ad- und Desorptionsisotherme des calcinierten LUH-2 mit –CLO-Topologie aufgenommen bei einer Messtemperatur von 77 K.....	157
Abbildung 107: Schematische Darstellung des Aufbaus von kubischen Kristallen des LUH-2 aus Nanopartikeln und die daraus resultierende strukturelle Mikroporosität und interpartikuläre Mesoporosität.	159
Abbildung 108: Simultane Thermoanalyse des as-synthesized LUH-2 mit –CLO-Topologie im Bereich von 20 bis 1000 °C.....	161

Abbildung 109: Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktogramme des as-synthesized LUH-2 mit –CLO-Topologie im Temperaturbereich von 25 bis 500 °C...	163
Abbildung 110: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Kristalle vor und nach der temperaturabhängigen Röntgenpulverdiffraktometrie an as-synthesized LUH-2.	164
Abbildung 111: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Kristalle nach der temperaturabhängigen Röntgen-Pulverdiffraktometrie an as-synthesized LUH-2..	165
Abbildung 112: Temperaturabhängige FT-Infrarotspektroskopie an as-synthesized LUH-2 bei 50, 100, 200 und 500 °C.	166
Abbildung 113: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Aluminiumphosphats LUH-3, welches im System [EMIm]Br _{0.75} (L-Lactat) _{0.25} nach einer Synthesezeit von sechzig Minuten bei 180 °C synthetisiert wurde.	169
Abbildung 114: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen des Aluminiumphosphats LUH-3, welches im System [EMIm]Br _{0.75} (L-Lactat) _{0.25} nach einer Synthesezeit von sechzig Minuten bei 180 °C synthetisiert wurde.	169
Abbildung 115: ²⁷ Al-NMR-MAS-Spektrum des LUH-3 aufgenommen bei einer Rotationsfrequenz ν_r von 14 kHz und einer Feldstärke von $B_0 = 14.1$ T.	171
Abbildung 116: ³¹ P-NMR-MAS-Spektrum des LUH-3 aufgenommen bei einer Rotationsfrequenz ν_r von 14 kHz und einer Feldstärke von $B_0 = 14.1$ T.	171
Abbildung 117: FT-Infrarotspektrum-Spektrum des LUH-3..	172
Abbildung 118: Simultane Thermoanalyse des LUH-3 im Bereich von 30 bis 1000 °C.....	174
Abbildung 119: Momentaufnahmen aus der molekulardynamischen Simulation für die ionische Flüssigkeit [EMIm]L-Lactat bei 298.15 K und einem Druck von 0.1 MPa.	176

Abkürzungsverzeichnis

AEL	Strukturcode des AIPO-11
AFI	Strukturcode des AIPO-5
AIPO	Aluminiumphosphat
ATR	Abgeschwächte Totalreflektion
BET	BRUNAUER EMMETT TELLER
BJH	BARRETT JOYNER HALENDA
[BenzMIm] ⁺	1-Benzyl-3-methylimidazolium
[BMIm] ⁺	1-Butyl-3-methylimidazolium
C ₆ [MIm] ₂ ²⁺	1,1'-Dimethyl-3,3'-hexamethylendiimidazolium
CP-MAS	Cross-Polarization-Magic-Angle-Spinning
CHA	Strukturcode des AIPO-34
-CLO	Strukturcode des Cloverit
CoAPO	Cobaltaluminiumphosphat
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
DFT	Density Functional Theory
DTA	Differenzthermoanalyse
ϵ'	Dielektrizitätskonstante
ϵ''	Dielektrizitätsverlust
[EMIm]Br	1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid
FT	Fourier-Transform
GaPO	Galliumphosphat
h	Stunde
IR	Infrarot-Spektroskopie
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LTA	Strukturcode des Linde-Typ A
LUH	Leibniz Universität Hannover
MAS	Magic-Angle-Spinning
MFI	Strukturcode des Silicalit-1
MOF	Metal-Organic Framework
*MRE	Strukturcode des Zeolite Socony Mobil-48
MTT	Strukturcode des Zeolite Socony Mobil-23

NLDFT	Non Local Density Functional Theory
NMR	Nuclear-Magnetic-Resonance
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluoroethylen
3QMAS	Triple-Quantum-Magic-Angle-Spinning
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ROESY	Rotating-Frame-Overhouser-Effect-Spectroscopy
rpm	revolutions per minute
SAPO	Siliciumaluminiumphosphat
SAED	Selected Area Electron Diffraction
SDA	strukturdirigierendes Agenz
SIMOF	St Andrews Ionic liquid Metal-Organic Framework
SIZ	St Andrews Ionic liquid Zeotype
SIV	Strukturcode des SIZ-7
STEM	Scanning Transmissionelectronmicroscopy
$\tan \delta$	Verlustfaktor
TBAOH	Tetrabutylammoniumhydroxid
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilicat
Tf ₂ N	Bis(trifluormethylsulfonyl)imid-Anion
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TON	Strukturcode des ZSM-22
TPAOH	Tetrapropylammoniumhydroxid
TMA	Trimethylammonium
TSIL	Task Specific Ionic Liquid
XRD	X-Ray Diffraction
ZSM	Zeolite Socony Mobil

1 Einleitung

Die Verwendung von Zeolithen und strukturverwandten Materialien in zahlreichen Gebieten der Chemie begründet sich in deren charakteristischen und facettenreichen Eigenschaften.^[1] Bedingt durch die variable chemische Zusammensetzung, die Möglichkeit der Auswahl einer für die angestrebte Anwendung passenden Porengeometrie und insbesondere der Zugang zu Molekularsieben mit einem speziell benötigten Porendurchmesser stellt die Verbindungsklasse der zeolithischen Materialien eine wesentliche Komponente in einer Vielzahl von chemischen Prozessen dar.^[2-4] Aktuelle Forschungsarbeiten im Bereich der Weiterentwicklung der Zeolithchemie erfolgen in vielen unterschiedlichen Gebieten. Synthetische Ziele bestehen vor allem in der Herstellung großporiger zeolithischer Materialien mit Porendurchmessern zwischen ein und zwei Nanometern und in der Darstellung chiraler Gerüste.^[5] Insbesondere für katalytische und adsorptionstechnische Prozesse wären solche Materialien von großem Interesse.^[6] Wesentliche Fortschritte konnten durch den Einsatz organischer Additive, meist in Form von linearen, zyklischen oder polyzyklischen Aminen, als strukturdirigierende Agenzien (SDAs) bei der Synthese von zeolithischen Materialien erreicht werden.^[7,8] Solche organischen SDAs müssen spezielle Anforderungen erfüllen. So müssen sie naturgemäß unter den Synthesebedingungen stabil sein, ein zum sich bildenden Gerüst passenden kinetischen Durchmesser und insbesondere auch eine angemessene Polarität aufweisen.

Neben der konventionellen hydrothermalen Präparationsmethode wird in den letzten Jahren auch das ionothermale Syntheseverfahren, welches auf dem Einsatz von ionischen Flüssigkeiten^[9] als Lösungsmittel und strukturgebendes Medium beruht, zur Darstellung von zeolithischen Verbindungen eingesetzt.^[10,11] Die Besonderheit dieser Methode besteht zum einen darin, dass das Reaktionsmedium einen rein ionischen Charakter aufweist, bei den herkömmlichen Reaktionstemperaturen für Zeolithsynthesen jedoch in flüssiger Form vorliegt. Zum anderen stellt die kationische Komponente zugleich das SDA dar. Dem zufolge werden überwiegend Kationen vom Typ 1-Alkyl-3-methylimidazolium als ein Bestandteil der ionischen Flüssigkeit in der ionothermalen Synthese von zeolithischen Materialien eingesetzt, da diese bereits unter hydrothermalen Reaktionsbedingungen erfolgreich als SDA eingesetzt wurden.^[12,13] Durch die Verwendung von unterschiedlich substituierten Imidazoliumkationen, wie zum Beispiel 1-Ethyl-, 1-Butyl- oder 1-Benzyl-3-

methyylimidazolium, als kationische Komponente und mit Bromid als Anion einer ionischen Flüssigkeit konnten zeotype Verbindungen auf Aluminium- oder Galliumphosphatbasis mit AEL-, AFI- oder LTA-Topologie synthetisiert werden, um hier nur einige Beispiele zu nennen.^[11,14,15] Diese Zeotype mit kleinen und mittelgroßen Poren konnten alleine aufgrund des selektiven strukturdirigierenden Effekts des jeweiligen Kations dargestellt werden. MORRIS und Mitarbeiter konnten jedoch feststellen, dass die Alkylkettenlänge von 1-Alkyl-3-methyylimidazolium-Kationen in Anwesenheit von Fluorid, welches in der ionothermalen Zeolithsynthese ebenfalls erfolgreich als Mineralisator und ladungsausgleichende Spezies eingesetzt wird, nicht beliebig verlängert oder verzweigt werden kann, da es während der Synthese zu Transalkylierungsreaktionen kommt und 1,3-Dimethyylimidazolium-Kationen entstehen.^[16] Jene Kationen dienen dann ausschließlich als SDA für den SIZ-4 (St Andrews Ionic liquid Zeotype) mit CHA-Topologie. Ohne die Anwesenheit von Fluorid konnten jedoch generell keine porösen Materialien dargestellt werden.^[11,17] Die nötigen Reaktionsbedingungen für ionothermale Zeolithsynthesen stellen somit womöglich einen limitierenden Faktor in der freien Wahl eines Kations der ionischen Flüssigkeit dar, das zugleich als SDA für zeolithische Materialien agieren soll.

Eine weitere Möglichkeit zur Variation besteht aber in der Wahl des Anions, zumal diese auf die allgemeinen chemischen Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten einen wesentlich stärkeren Einfluss haben.^[18] Parameter wie Schmelztemperatur oder Polarität werden wesentlich stärker durch das Anion beeinflusst werden. MORRIS und Mitarbeiter konnten im Rahmen der ionothermalen Synthese von Koordinationspolymeren bereits feststellen, dass eine partielle bzw. vollständige Substitution des Anions – in diesem Fall wurden Bromid und das Bis(trifluormethylsulfonyl)imid-Anion in Kombination mit dem 1-Ethyl-3-methyylimidazolium-Kation eingesetzt – zu unterschiedlichen Strukturen führt.^[19] In weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiet gelang es, die chirale Information der anionischen Komponente der als Reaktionsmedium eingesetzten ionischen Flüssigkeit auf die Gerüststruktur eines Koordinationspolymers zu übertragen.^[20] Auf dem Gebiet der ionothermalen Synthese von zeolithischen Materialien gibt es bislang erst eine Studie, in der eine anionengemischte ionische Flüssigkeit für die Präparation von Zeosilen mit MFI- und TON-Topologie verwendet wurde.^[21]

Im Rahmen dieser Arbeit soll daher der Einfluss des Anions auf die Produktbildung in ionothermalen Synthesen von zeotypen Verbindungen untersucht werden. Dazu

werden anionen-gemischte ionischen Flüssigkeiten in Synthesen von Zeotypen eingesetzt. Als Basis wird die ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid eingesetzt. Die anionische Komponente Bromid wird zu verschiedenen Anteilen mit einem Anion ersetzt, das mit dem verwendeten Kation in reiner Form eine ionische Flüssigkeit mit grundlegend unterschiedlichen Eigenschaften darstellt. Eingesetzt werden das verwendete Bis(trifluormethylsulfonyl)imid-Anion, das die Polarität von ionischen Flüssigkeiten erniedrigt, und das Lactat-Anion, das spezifische Wechselwirkungen mit der kationischen Komponente eingehen kann.^[22] Das Ziel besteht darin, einen erweiterten strukturdirigierenden Effekt in ionothermalen Synthesen von zeolithischen Materialien zu erhalten und so den limitierten Einfluss der Kationen zu überwinden. Ein vergleichbares Prinzip wurde bereits durch Amine als Additive, die mit dem Kation der ionischen Flüssigkeit in Wechselwirkung treten, erfolgreich umgesetzt.^[23,24]

2 Theoretische Grundlagen

Die folgenden Abschnitte dieses Kapitels sollen einen umfassenden Überblick über die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten in der ionothermalen Synthese von zeolithischen Materialien geben. Beginnend mit einer kurzen Einführung zu konventionellen Synthesemethoden von Molekularsieben folgt eine Erklärung zur Ableitung des ionothermalen Synthesepinzips ausgehend von den klassischen Präparationsmethoden. Im Rahmen dessen werden die spezifischen Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten, die gezielt in der ionothermalen Synthese eingesetzt werden, vorgestellt. Insbesondere wird hier auf den bisher nur wenig untersuchten Einfluss der Anionen der jeweiligen ionischen Flüssigkeit sowie der bereits bekannte Effekt der Kationen in Bezug auf die strukturdirigierenden Eigenschaften eingegangen. Des Weiteren wird kurz der Zusatz weiterer Additive, wie zum Beispiel Fluorid oder verschiedene Amine, und deren Einfluss auf die Produktselektivität in ionothermalen Synthesen diskutiert.

Aufgrund der Tatsache, dass die Abweichung von klassischen Kristallisationsprozessen unter ionothermalen Bedingungen bereits beobachtet werden konnte und, dass die vorliegende Arbeit weitere Beispiele für nicht-klassische Kristallisationsprozesse, die zur Bildung von Mesokristallen führt, zeigt, werden diese ebenso vorgestellt. In diesem Rahmen werden ausgewählte Studien aus konventionellen Systemen behandelt, wie auch aktuelle Beispiele für mesokristalline Verbindungen, die unter ionothermalen Bedingungen synthetisiert wurden.

Da ionothermale Synthesen sowohl unter konventionellen Bedingungen, wie auch unter dem Einfluss von Mikrowellen möglich sind, werden beide Methoden im Rahmen eines kurzen Vergleichs unter dem Aspekt der Synthese von zeolithischen Materialien vorgestellt. Neben grundlegenden Beobachtungen werden kinetische Studien beider Präparationsverfahren im Verlauf der ionothermalen Synthesen von zeotypen Aluminiumphosphaten vorgestellt. Sowohl auf Basis dieser kinetischen Studien wie auch aus technischer Sicht zur Durchführung der Synthesen, werden besondere Vorteile der mikrowellenassistierten Synthesemethode herausgestellt.

2.1 Ionothermale Synthese zeolithischer Materialien – Grundlagen, Prinzipien und Strukturen

Die Synthese von zeolithischen Materialien in Form von Zeolithen, Zeosilen und zeotypen Verbindungen, wie zum Beispiel Aluminium- oder Galliumphosphate, unterliegt sowohl grundlegenden Prinzipien wie auch einer fortlaufenden Weiterentwicklung durch neu entwickelte Synthesestrategien und die Art der technischen Durchführung. Ursprünglich und bis zum aktuellen Zeitpunkt findet die hydrothermale Präparationsmethode^[25] von Molekularsieben verschiedenster Zusammensetzungen die häufigste Anwendung, gefolgt von solvothermal geführten Reaktionen unter Verwendung einer Vielzahl an möglichen Lösungsmitteln.^[26] Die Entwicklung der hydrothermalen Synthese von zeolithischen Materialien wurde hauptsächlich durch die Erkenntnis vorangetrieben, dass organische Additive einen spezifischen Einfluss auf die Nukleation wie auch auf den nachfolgenden Kristallisationsprozess haben.^[7] Erste Erfolge konnten dabei von BARRER et al. durch den Zusatz von Tetramethylammonium-Kationen (TMA^+) als strukturdirigierendes Agens, kurz SDA, erzielt werden.^[27] Eine Vielzahl von weiteren neuen Strukturtypen wurde hauptsächlich durch den Einsatz von linearen, tetraedrischen sowie zyklischen bzw. polyzyklischen Alkylaminen, aber auch durch Alkohole oder Acetale erreicht.^[28-30] ZONES et al. gelang es auf der Basis von Imidazolium-Kationen mit unterschiedlichen Alkylresten als SDA Zeolithe der Pentasil-Familie mit unterschiedlichen Gerüsttopologien zu synthetisieren.^[13] In Abhängigkeit der Kettenlänge und deren Verzweigungsgrad konnten zahlreiche Zeolithe der ZSM-*n* Reihe (Zeolite Socony Mobil) dargestellt werden. Dazu gehörten vor allem auch Verbindungen mit eindimensionalen Kanalsystemen wie zum Beispiel ZSM-22 (TON-Topologie) oder ZSM-23 (MTT-Topologie). Als SDAs wurden jeweils das 1,3-Dimethylimidazolium-Kation (ZSM-22) bzw. das 1,3-Diisopropylimidazolium-Kation (ZSM-23) eingesetzt. Ebenso konnten dikationische Spezies, in denen zwei Imidazoliumeinheiten über verschieden lange Alkylketten verbunden waren, erfolgreich in der Synthese von ZSM-*n* Materialien eingesetzt werden.^[12] In Abbildung 1 sind ausgewählte Imidazolium-Kationen, die als SDAs verwendet wurden, unter Angabe des jeweils erhaltenen Zeolithen dargestellt.

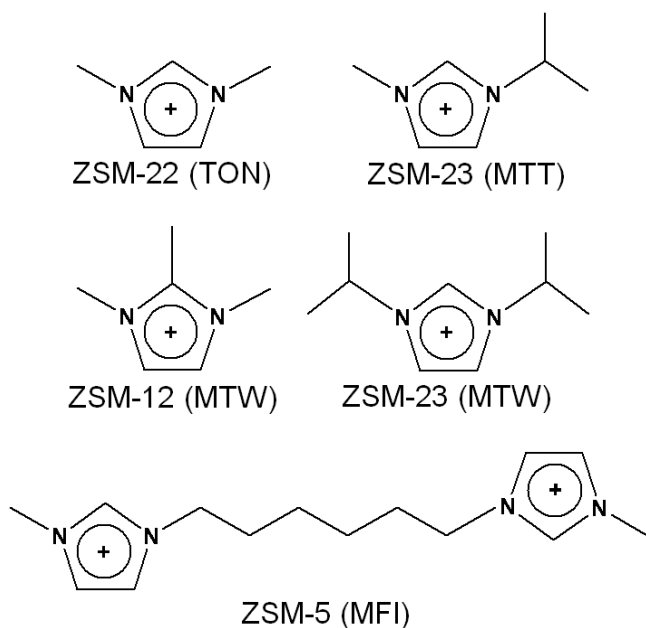


Abbildung 1: Übersicht über ausgewählte Imidazolium-Kationen die als strukturdirigierende Agenten in der Synthese von Zeolithen der ZSM-*n* Reihe fungieren.^[12,13,31]

Die gezeigten Kationen wurden für die Präparation der Zeolithe durch Ionenaustausch aus der Chlorid- in die Hydroxid-Form überführt, um die Löslichkeit der amorphen Silicavorstufen in der wässrigen Reaktionsmischung zu erhöhen. Als SDA lagen die Kationen somit verdünnt in Lösung vor. In ihrer reinen Form mit Chlorid als Gegenanion handelt es sich bei diesen Verbindungen um Salze mit ungewöhnlich niedrigen Schmelztemperaturen von unter 100 °C. Definitionsgemäß handelt es sich somit um ionische Flüssigkeiten auf Imidazolium-Basis.^[18,32] Bei ionischen Flüssigkeiten (im angelsächsischen IL für Ionic Liquid) handelt es sich generell um Verbindungsklassen, die ausschließlich aus Ionen bestehen und bei Temperaturen im Bereich von 100 °C oder darunter im flüssigen Zustand vorliegen.^[9,33] Diese Definitionsform wird gewählt, um eine Abgrenzung zu den Salzschnmelzen zu ziehen, die in der Regel erst bei deutlich höheren Temperaturen flüssig vorliegen und die in Bezug auf Viskosität und Korrosivität grundlegend unterschiedliche Eigenschaften aufweisen.

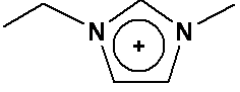
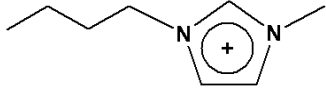
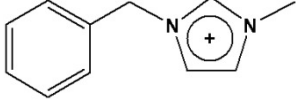
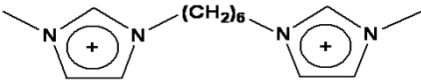
Die Analogie der auf Imidazolium-Kationen basierenden ionischen Flüssigkeiten mit den in hydrothermalen Synthesen von Zeolithen verwendeten SDAs hat zur Entwicklung der ionothermalen Präparationsmethode von zeolitischen Materialien durch MORRIS und Mitarbeiter geführt.^[11] Neben den strukturellen Gemeinsamkeiten weisen ionische Flüssigkeit noch weitere Eigenschaften auf, die sie für dieses Anwendungsgebiet klassifizieren. Durch ihren meist stark ionischen Charakter sind

sie in der Lage, viele anorganische Verbindungen bereits bei Raumtemperatur oder bei mäßig erhöhten Temperaturen zu lösen.^[34-36] Dadurch stellen sie unabhängig von ihren potenziell strukturdirigierenden Eigenschaften ein geeignetes Lösungsmittel für Ausgangsmaterialien von bestimmten zeolitischen Materialien dar und ermöglichen deren Kristallisation aus Lösung. In Kombination betrachtet agieren ausgewählte ionische Flüssigkeiten auf Imidazolium-Basis folglich aber sowohl als Lösungsmittel als auch als strukturdirigierende Komponente, was ihre besondere duale Funktion ausmacht und das grundlegende Prinzip der ionothermalen Synthese von Molekularsieben in Form von zeolitischen Verbindungen darstellt.^[11,37] Das Reaktionsmedium besitzt im Vergleich zu klassisch hydro- oder solvothermalen Methoden, die von molekularem Charakter sind, rein ionische Eigenschaften. Daraus resultieren selbst bei höheren Synthesetemperaturen äußerst niedrige Dampfdrücke^[38], wodurch der Aufbau eines autogenen Druckes, der in hydrothermalen Synthesen stets vorhanden ist, unterbleibt. Die Definition von ionischen Flüssigkeiten kann unter dem Aspekt der ionothermalen Präparation von zeolitischen Verbindungen ebenfalls weiter gefasst werden, da alle Salze mit einer Schmelztemperatur im herkömmlichen Bereich für Zeolithsynthesen (bis ca. 200 °C) potenziell geeignet sind. Obwohl es bei den ionothermalen Synthesen von Molekularsieben nur zum Einsatz ionischer Flüssigkeiten mit rein organischen Kationen kommt, zeigen diese im verwendeten Temperaturbereich bis ca. 200 °C eine ausgezeichnete Stabilität auf^[39,40], wodurch die strukturdirigierenden Eigenschaften der kationischen Komponente im Verlauf der Reaktion erhalten bleiben.

Die in ionothermalen Synthesen von zeolitischen Materialien am häufigsten eingesetzte ionische Flüssigkeit ist das 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid (kurz [EMIm]Br). Die ersten Erfolge konnten von MORRIS und Mitarbeitern^[11] mit diesem Alkylimidazoliumsalz erzielt werden. Im Aluminiumphosphat-System gelang es so die Reihe der meist zeotypen SIZ-*n*-Materialien (**S**t **A**ndrews **I**onic **L**iquid **Z**eotype) darzustellen, die sowohl unbekannte als auch zahlreiche bekannte Strukturtypen hervorbrachte. Zu den neu synthetisierten Materialien zählt zum Beispiel das SIZ-1 oder SIZ-6 mit dreidimensionalem Gerüst bzw. zweidimensionaler Schichtstruktur.^[11,17] Jene Materialien weisen aufgrund einer unterbrochenen Netzwerkstruktur jedoch eine Instabilität gegenüber einer Entfernung der in die Struktur eingebauten 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kationen durch Calcination auf und zeigen somit keine permanente Porosität auf. Unter dem Einfluss von Fluorid

hingegen, dessen Anwendung als Mineralisator und strukturgebendes Element aus hydro- und solvothermalen Zeolith-synthesen hinlänglich bekannt ist^[31,41-43], konnten vollständig kondensierte Zeotype mit permanenter Porosität erhalten werden. Die bekanntesten Vertreter dieser Gruppe sind der SIZ-3 (AEL-Topologie) und der SIZ-4 (CHA-Topologie).^[11] Ebenso gelang es, einen vollständig neuen Strukturtyp im Cobaltaluminiumphosphatsystem (SIZ-7), dessen Topologie von der IZA (International Zeolite Association) der Strukturcode SIV zugewiesen wurde, mit [EMIm]Br zu synthetisieren.^[10] Auf Basis dieser von MORRIS und Mitarbeitern durchgeführten Arbeiten zur ionothermalen Zeotypensynthese folgten zahlreiche weitere Aluminiumphosphate und auch Galliumphosphate mit zeolithanalogen oder zeotypen Strukturen. Als Beispiele kann ein in [EMIm]Br ionothermal dargestelltes Aluminium- bzw. Galliumphosphat mit LTA-Topologie^[44] oder aber das von LIN und Mitarbeitern präparierte Galliumphosphat mit -CLO-Topologie^[45] genannt werden. Neben dem 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation fanden auch Imidazoliumderivate mit anderen Alkylierungsmustern, wie zum Beispiel 1-Butyl-3-methylimidazolium ([BMIm]⁺), Anwendung als Reaktions- und strukturgebendes Medium.^[14,15] In Tabelle 1 ist eine Auswahl an zeotypen Verbindungen zusammen mit der jeweiligen ionischen Flüssigkeit, in der die Synthese durchgeführt wurde, aufgelistet. Aus der Übersicht wird unter anderem deutlich, dass das 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation in der Lage ist, einen strukturdirigierenden Effekt auszuüben, so dass zeotype Verbindungen mit unterschiedlichen Netzwerkstrukturen entstehen. Die Phasenselektivität ist dabei von weiteren Reaktionsparametern, wie zum Beispiel das Verhältnis der Edukte, der Reaktionszeit und Temperatur, dem Zusatz von Fluorid oder dem Zusatz von geringen Mengen an Wasser, abhängig. Das [EMIm]⁺-Kation zeigt nach der Definition von DAVIS in diesem Fall einen "normalen" strukturdirigierenden Effekt auf.^[7] Die Präsenz des Kations ist somit zwar notwendig, für die Bildung einer spezifischen Struktur jedoch nicht ausreichend. Dass unter Verwendung des 1,1'-Dimethyl-3,3'-hexamethylen-diimidazolium-Dikations ($C_6[MIm]_2^{2+}$) ebenfalls zeotype Strukturen dargestellt werden können, zeigt noch einmal die Grundidee der ionothermalen Methode, die in der Übertragung des strukturdirigierenden Agenz vom Ion in wässriger Lösung (hydrothermale Bedingungen, siehe Abbildung 1) zum kationischen Bestandteil einer ionischen Flüssigkeit, die sowohl als Lösungsmittel wie auch als SDA agiert, besteht.

Tabelle 1: Auflistung von Imidazolium-Kationen mit unterschiedlichen Alkylierungsmustern, die als Bromid-Salz in der ionothermalen Synthese von zeotypen Verbindungen in Form von Aluminiumphosphaten (hier abgekürzt mit: AIPO) bzw. Galliumphosphaten (hier abgekürzt mit: GaPO) eingesetzt wurden. Neben dem Strukturcode ist die Ringgröße samt Durchmesser angegeben. Abkürzungen: [EMIm]⁺ = 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation, [BMIm]⁺ = 1-Butyl-3-methylimidazolium-Kation, [BenzMIm]⁺ = 1-Benzyl-3-methylimidazolium-Kation, C₆[MIm]₂²⁺ = 1,1'-Dimethyl-3,3'-hexamethyldiimidazolium-Dikation, Ø = Durchmesser.

Kation der ionischen Flüssigkeit (als Bromid-Salz)	Strukturcode	Ringgröße (Ø in Å)	Zusammensetzung	Ref.
	AEL	10er (4.1 x 7.0)	AIPO	[11]
	CHA	8er (5.7 x 5.7)	AIPO	[11]
 [EMIm] ⁺	-CLO	20er (7.0 x 13.0)	GaPO	[45]
	LTA	8er (4.1 x 4.1)	AIPO GaPO	[44]
	SIV	8er (3.5 x 3.9)	CoAIPO	[10]
 [BMIm] ⁺	AFI	12er (7.3 x 7.3)	AIPO	[14]
 [BenzMIm] ⁺	LTA	8er (4.1 x 4.1)	AIPO GaPO	[15]
 C ₆ [MIm] ₂ ²⁺	AEL	10er (4.1 x 7.0)	AIPO	[11]
	CHA	8er (5.7 x 5.7)	AIPO	[11]

Die Anwendung von Imidazolium-Kationen mit variierendem Substitutionsmuster als strukturdirigierende Agenzien ermöglichte somit die Darstellung eines breiten Spektrums an kleinporigen zeotypen Verbindungen (CHA- oder LTA-Topologie),

wie auch die Synthese von mittel- (AEL-Topologie) und großporigen Molekularsieben (–CLO-Topologie).

Wird der allgemeine Einfluss der kationischen Komponente auf die chemischen Eigenschaften einer ionischen Flüssigkeit im Vergleich zum Effekt des Anions betrachtet, so fällt ersterer deutlich geringer aus. Parameter wie Polarität, Schmelztemperatur oder Hydrophobie können wesentlich stärker durch die Variation des Anions beeinflusst werden.^[18] Als ein prägnantes Beispiel können die ionischen Flüssigkeiten [EMIm]Br und [EMIm]Tf₂N (Tf₂N = Bis(trifluormethylsulfonyl)imid-Anion) genannt werden. Durch den Austausch des Bromids gegen das Tf₂N-Anion wechselt die Polarität von stark polar zu stark unpolar, was wiederum in einem ausgeprägten hydrophoben Charakter resultiert. Ebenfalls wird der Effekt durch die Änderung der Schmelztemperatur von ca. 86 °C für das Bromid-Salz auf ca. –14 °C für das [EMIm]Tf₂N deutlich. Trotz dieser allgemein gültigen Beobachtung für ionische Flüssigkeiten ist der Einfluss des Anions auf die Produkteigenschaften und Produktselektivitäten in ionothermalen Synthesen kaum untersucht. Erste Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von MORRIS und Mitarbeitern im Rahmen der Synthese von chiralen Metall-organischen Gerüstverbindungen^[46] (im angelsächsischen MOF für **Metal-Organic Framework**) durchgeführt.^[20] Die ionischen Flüssigkeiten [BMIm]Br, [BMIm]*L*-Aspartat und [BMIm]*D*-Aspartat wurden als Reaktionsmedium unter Beibehalten aller anderen Reaktionsparameter für die Synthese von MOFs mit Ni²⁺-Ionen als Zentralatom und Trimesinsäure als Linker eingesetzt. Während die ionothermale Synthese in [BMIm]Br ein achirales metall-organisches Gerüst (SIMOF-2) lieferte, resultierte der Austausch des Bromids gegen *L*-Aspartat in einer chiralen Verbindung mit gleicher Zusammensetzung (SIMOF-1). Durch Kombination des *D*-Aspartats mit dem [BMIm]⁺-Kation konnte die isostrukturelle Verbindung mit entgegengesetzter Chiralität (SIMOF-1a) erhalten werden. Während das Kation fest in die Poren der Struktur eingebaut wurde, induzierte das Anion die Chiralität der Gerüststruktur, blieb selber jedoch in Lösung zurück. Diese ersten Studien zeigen sowohl die bekannte Funktion des Kations der ionischen Flüssigkeit als SDA als auch den kombinierten Effekt des Anions durch die Übertragung der chiralen Information.

Neben der Übertragung von spezifischen Funktionen auf die Gerüststruktur von metall-organischen Gerüstverbindungen durch das Anion konnten MORRIS und Mitarbeiter auch ein Beispiel für den Einfluss des Anions auf deren Produktselek-

tivität liefern.^[19] In diesen Studien wurden ebenfalls metall-organische Gerüstverbindungen mit Trimesinsäure als Linker und zweiwertigen Kationen, in diesem Fall Co^{2+} -Ionen, synthetisiert. Als Reaktionsmedium wurde zum einen reines $[\text{EMIm}]\text{Br}$ wie auch $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ und erstmals eine anionen-gemischte ionische Flüssigkeit mit einem 1:1-Verhältnis von Br^- zu Tf_2N^- eingesetzt. Unter Beibehaltung aller übrigen Reaktionsparameter führten die ionothermalen Synthesen mit den drei unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten auch zu drei metall-organischen Gerüstverbindungen mit unterschiedlichen Gerüststrukturen. Folgende Abbildung 2 zeigt zur Verdeutlichung ein Schema zur Produktselektivität.

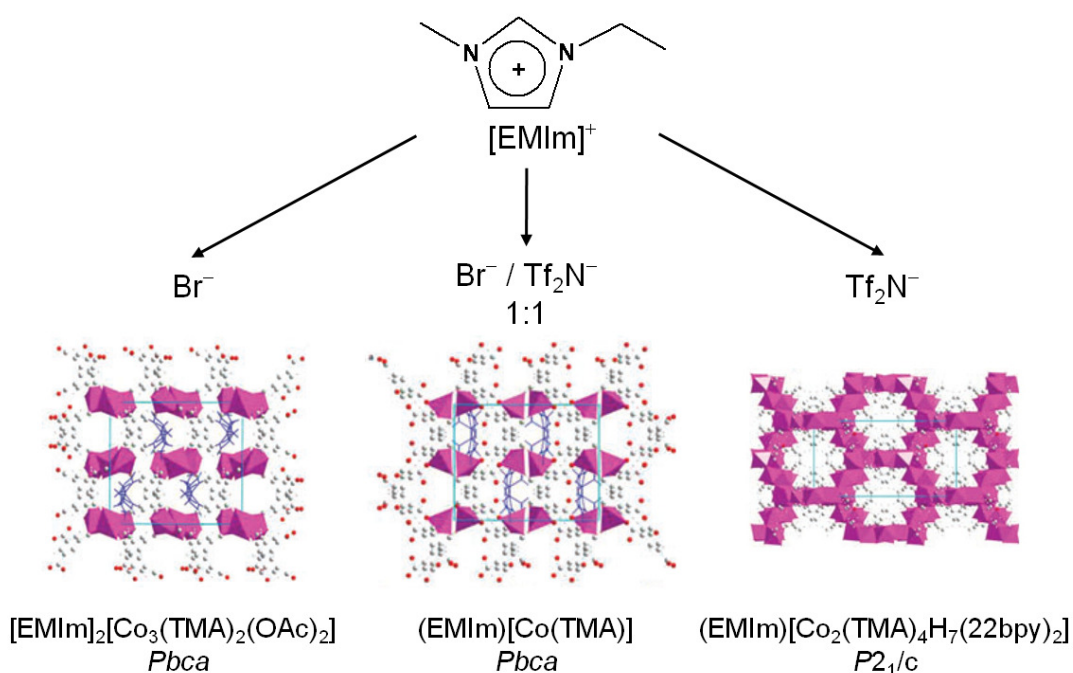


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Produktselektivität in der ionothermalen Synthese von metall-organischen Gerüstverbindungen in $[\text{EMIm}]\text{Br}$, $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.5}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.5}$ und $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$. Neben Ausschnitten der einzelnen Gerüststrukturen sind deren Zusammensetzung und deren Raumgruppe angegeben.^{nach [19]}

MORRIS und Mitarbeiter konnten anhand der ionothermalen Synthese von Koordinationspolymeren mit perfluorierten aliphatischen Dicarboxylaten als Linkermoleküle sogar zeigen, dass es nur in Anwesenheit einer anionen-gemischten ionischen Flüssigkeit mit Br^- und Tf_2N^- zur Kristallisation der erwarteten Verbindungen kommt.^[47]

Bisherige Arbeiten zur Untersuchung des Effekts der Anionen in ionothermalen Synthesen beschränkten sich fast ausschließlich auf die Präparation von anorganisch-

organischen Hybridmaterialien. Die erste Studie, in der eine anionen-gemischte ionische Flüssigkeit Anwendung in der Synthese von rein anorganischen Materialien fand, wurde kürzlich von WHEATLEY et al. publiziert.^[21] Für die ionothermale Darstellung von zeolitischen Verbindungen auf reiner SiO₂-Basis (Zeosile) wurde das Anion der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid ([BMIm]Br) teilweise gegen Hydroxid-Ionen ausgetauscht, um Silicaspezies effektiv in Lösung zu bringen und eine Kristallisation von Zeosilen zu induzieren. Der einfache Zusatz von Mineralisatoren in Form von Natriumhydroxid oder Flusssäure zu der ionischen Flüssigkeit [BMIm]Br war hierbei nicht erfolgreich und resultierte in den meisten Fällen in der Bildung von dichten SiO₂-Phasen.^[48] Durch einen Austausch von ungefähr 65 % des Bromids gegen Hydroxid, was einer formalen Zusammensetzung von [BMIM]Br_{0.35}(OH)_{0.65} entspricht, gelang die Synthese von zwei Zeosilen mit MFI- bzw. TON-Topologie. In diesem Fall diente die anionen-gemischte ionische Flüssigkeit zur Imitierung der Reaktionsbedingungen unter hydrothermalen Bedingungen für Synthesen von zeolithischen SiO₂-Phasen. Die kationische Komponente fungierte wie auch in den Synthesen von zeotypen Materialien als strukturdirigierendes Agenz. Der Anteil an Bromid-Ionen diente sowohl zur Aufrechterhaltung des polaren Charakters der ionischen Flüssigkeit, mehr aber noch als ein stabilisierender Faktor, da ein vollständiger Austausch gegen Bromid die rasche Zersetzung des [BMIm]-Kations zur Folge hatte. Die Hydroxid-Ionen agieren zusammen mit den ebenfalls im Reaktionsgemisch vorliegenden Fluorid-Ionen als Mineralisator und als unterstützendes Agenz zur Auflösung von silicatischen Vorstufen. WHEATLEY et al. gelang es somit, alle notwendigen Funktionen durch die Kombination eines ausgewählten Kations mit zwei unterschiedlichen Anionen in eine ionische Flüssigkeit einzubauen, weshalb in diesem Fall auch der Begriff TSIL (Task Specific Ionic Liquid) verwendet wird.^[21]

Zusammengefasst lassen bisherige Studien zur Untersuchung der anionischen Komponente von ionischen Flüssigkeiten im Hinblick auf ihre Funktion in ionothermalen Synthesen von anorganisch-organischen Materialien vermuten, dass deren Einfluss in Bezug auf einen strukturdirigierenden Effekt wesentlich spezifischer sein kann als der der kationischen Komponente. Ebenso konnte belegt werden, dass charakteristische Eigenschaften von Anionen, wie zum Beispiel Chiralität, in einigen Systemen auf die sich bildende Gerüststruktur übertragen werden können. Des Weiteren kann der anionische Teil die Eigenschaften einer

ionischen Flüssigkeit so verändern, dass diese spezielle Funktionen ausüben kann was auf dem Gebiet der ionothermalen Synthese von Zeosilen zu ersten Erfolgen führte.

Neben der spezifischen Funktionalisierung von ionischen Flüssigkeiten auf Basis der kationischen oder anionischen Komponente besteht zudem die Möglichkeit verschiedene Additive, die spezielle Effekte ausüben sollen, direkt in reiner Form zuzusetzen. Diese Methode stellt eine simple Möglichkeit dar, die Reaktionsbedingungen in ionothermalen Synthesen zu modifizieren und umgeht eventuell die häufig aufwändige Präparation nicht-kommerzieller ionischer Flüssigkeiten. Zu den möglichen Additiven zählen sowohl triviale Verbindungen wie Wasser oder Flusssäure als auch zum Teil komplexere Moleküle, wie zum Beispiel Amine.

Der Gehalt bzw. der Zusatz von Wasser in ionothermalen Synthesen von zeolitischen Materialien kann positive wie auch negative Effekte haben. Bereits in den ersten Arbeiten zur ionothermalen Synthese von zeolitischen Materialien durch MORRIS und Mitarbeitern zeichnete sich ein imminenter Einfluss von Wasser auf die Produktselektivität ab.^[11] Setzte sich der Wassergehalt nur aus den in Form von wässrigen Lösungen zugegebenen Edukten zusammen, wie zum Beispiel Phosphorsäure oder Flusssäure, konnten ausschließlich zeotype Materialien erhalten werden. Bis zu einem gewissen Anteil an zusätzlich zugegebenen Wasser konnten weiterhin zeotype Verbindungen als Hauptbestandteile isoliert werden. Eine fortlaufende Erhöhung des Wassergehalts führte jedoch nur noch zur Kristallisation von dichten Aluminiumphosphatphasen. Jene Beobachtungen bestätigten sich auch in von WRAGG et al. durchgeführten Hochdurchsatzexperimenten.^[49] Ebenso konnte die zuvor von COOPER et al. aufgestellte Vermutung, dass die Produktselektivität zwischen den Zeotypen SIZ-3 (AEL-Topologie) und SIZ-4 (CHA-Topologie) über den Wassergehalt gesteuert werden kann, widerlegt werden. In Bezug auf den strukturdirigierenden Effekt übt der Gehalt an Wasser demzufolge keinen spezifischen Einfluss aus, entscheidet aber generell darüber, ob dieser wirksam ist oder nicht.

Obwohl die vorherigen Studien gezeigt haben, dass der Wassergehalt in ionothermalen Synthesen von zeolitischen Materialien, insbesondere unter dem Aspekt, dass ionische Flüssigkeiten einen ausgeprägt hygroskopischen Charakter haben können, kritisch betrachtet werden muss, ist Wasser in geringen Mengen

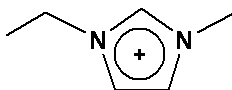
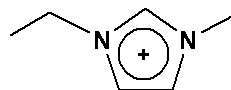
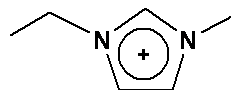
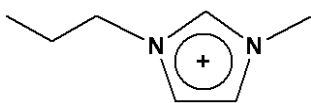
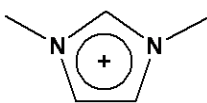
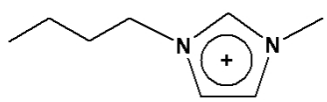
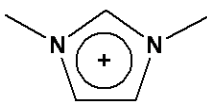
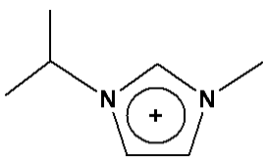
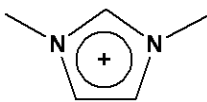
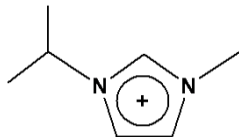
äußert förderlich für die Kristallisation. TIAN und Mitarbeiter führten dazu unter anderem kinetische Studien zur Kristallisation von $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (AEL-Topologie) und $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (AFI-Topologie) in Abhängigkeit vom Wassergehalt durch.^[50] Die Ergebnisse zeigten deutlich, dass die Kristallisationsgeschwindigkeiten bei Reaktionsgemischen, welche unter einem weitmöglichsten Ausschluss an Wasser präpariert wurden, um ein Vielfaches niedriger war, als bei jenen, die eine geringe Menge an Wasser enthielten. Zusammenfassend ist der Wassergehalt in ionothermalen Synthesen ein entscheidender Faktor. Er übt zwar keinen Einfluss auf die Produktselektivität der möglichen zeotypen Verbindungen aus, entscheidet jedoch über die Geschwindigkeit des Kristallisationsprozesses und steuert diesen bei einem steigenden Anteil an Wasser in Richtung unporöser, dichter Phasen.

Im Vergleich zu Wasser übt Fluorid in ionothermalen Synthesen generell einen positiven Einfluß aus, da es sowohl einen direkten wie auch indirekten strukturdirigierenden Effekt hat und ebenfalls als Mineralisator agiert. MORRIS und Mitarbeiter konnten bereits im Rahmen der ersten Arbeiten auf dem Gebiet der ionothermalen Zeotypen-Synthese die Produktselektivität durch den Zusatz von Fluorid steuern.^[11] In fluoridfreien Medien wurden einheitlich unterbrochene Netzwerkstrukturen erhalten (SIZ-1 und SIZ-6), während mit Flusssäure als Additiv nur vollständig kondensierte Netzwerke (SIZ-3 und SIZ-4) erhalten wurden.^[11,17] Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass Fluorid auch in konventionellen Synthesen von Molekularsieben auf Aluminiumphosphatbasis einen hilfreichen Mineralisator darstellt und die Bildung von Al–O–P-Bindungen katalysiert.^[51,52] Dass Fluorid-Ionen in der Synthese von zeolitischen Materialien als kooperatives SDA für *d4r*-Einheiten dienen können, ist bereits hinlänglich bekannt.^[31,53,54] TIAN und Mitarbeiter sowie BATS und Mitarbeiter konnten diesen Effekt ebenfalls bei der ionothermalen Synthese von Zeotypen mit –CLO- bzw. LTA-Topologie beobachten.^[15,24]

Neben dem direkten strukturdirigierenden Effekt konnten MORRIS und Mitarbeiter in Studien zur ionothermalen Synthese von Aluminiumphosphaten auch einen indirekten Effekt des Fluorids feststellen.^[16] Für die Synthese des SIZ-4 mit CHA-Topologie wurden neben dem [EMIm]Br weitere ionische Flüssigkeiten vom Typ 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Bromid mit variierendem Alkylierungsmuster mit und ohne Fluorid als Additiv eingesetzt. In Tabelle 2 sind zur Übersicht die eingesetzten

ionischen Flüssigkeiten, die Topologie der jeweils erhaltenen Materialien und die als SDA agierenden Kationen aufgeführt.

Tabelle 2: Übersicht der verschiedenen 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Kationen, die als Bromid-Salz in der ionothermalen Synthese von Aluminiumphosphaten mit und ohne Zusatz von Fluorid eingesetzt wurden. Des Weiteren ist die erhaltene Produktphase bzw. deren Topologie und das jeweils in die Struktur eingebaute SDA (strukturdirigierendes Agenz) aufgeführt.^{nach [16]}

Kation der ionischen Flüssigkeit (als Bromid-Salz)	Fluorid (HF _{aq})	Topologie / Struktur	effektives SDA
	+	CHA	
	-	SIZ-6*	
	+	CHA	
	+	CHA	
	+	CHA	
	-	SIZ-11*	

*SIZ-6 und SIZ-11 sind isostrukturell und besitzen eine zweidimensionale Schichtstruktur.

Es konnte einheitlich beobachtet werden, dass Kationen mit einer Alkylkettenlänge von mehr als zwei Kohlenstoffatomen in Anwesenheit von Fluorid durch Transalkylierungsreaktionen partiell zu 1,3-Dimethylimidazolium-Kationen zersetzt wurden. Jene Kationen konnten dann mittels ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektroskopie, unabhängig von der eingesetzten ionischen Flüssigkeit, in den Poren der Materialien nachgewiesen werden. In Abwesenheit von Fluorid wurden zwar keine zeotypen Materialien erhalten, jedoch wurden die Kationen der jeweiligen ionischen Flüssigkeit vollständig intakt in die erhaltenen Aluminiumphosphate mit unterbrochener Gerüststruktur eingebaut.

Als letztes Beispiel soll der Einfluss von Aminen als Additive bei der ionothermalen Synthese zeotyper Verbindungen anhand ausgewählter Studien beschrieben werden. BAO und Mitarbeiter verwendeten Morpholin als Zusatz in der Synthese von Zeotypen auf Aluminiumphosphatbasis mit der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid ([BMIm]Br) und konnten je nach Verhältnis von Morpholin zu [BMIm]Br AlPO-11 (AEL-Topologie), AlPO-5 (AFI-Topologie) oder AlPO-LTA (LTA-Topologie) als phasenreine Produkte erhalten.^[23,55] In Abbildung 3 sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme in Abhängigkeit vom Verhältnis Morpholin zu [BMIm]⁺ gezeigt.

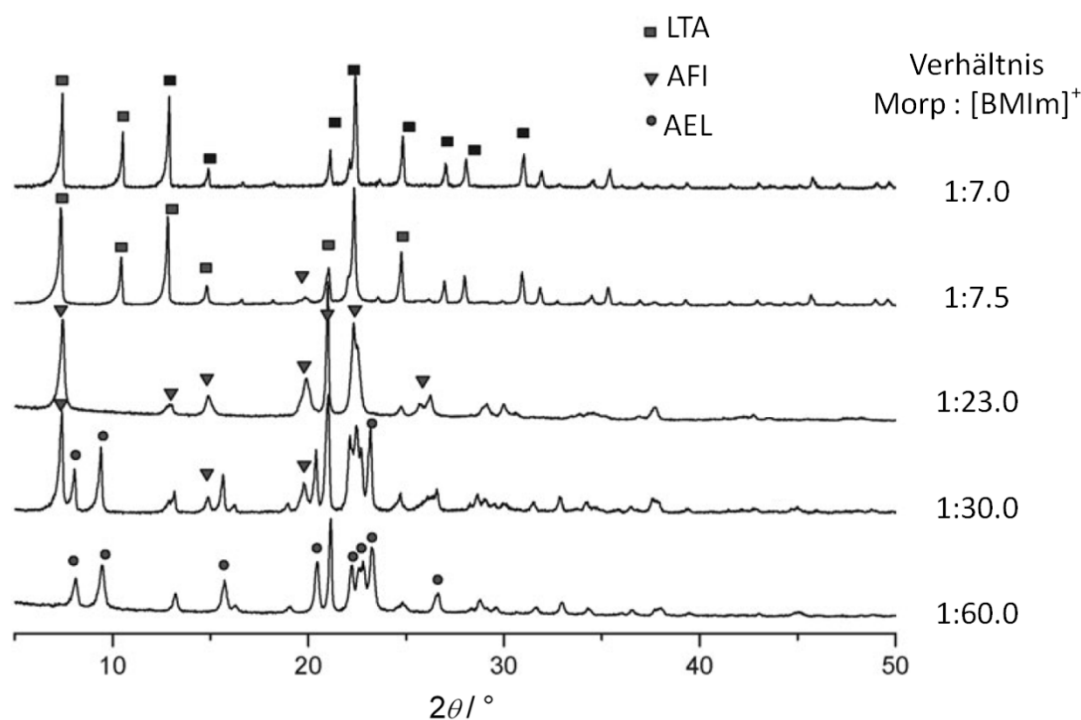


Abbildung 3: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der ionothermal dargestellten zeotypen Aluminiumphosphate in Abhängigkeit vom Verhältnis an Morpholin (abgekürzt: Morp) zu [BMIm]⁺-Kationen.^[55]

Zur Identifikation der in die verschiedenen Strukturen eingebauten organischen Bestandteile wurden ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektren aufgenommen. Das Spektrum des AlPO₄-11 (Verhältnis Morpholin zu [BMIm]⁺ = 1:60) zeigte außer den Signalen für das [BMIm]⁺-Kation keine weiteren Effekte auf. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Arbeiten von WANG et al., in denen gezeigt werden konnte, dass das [BMIm]⁺-Kation als alleiniges SDA für die Synthese von AlPO₄-11 eingesetzt werden kann.^[56] Die mit einem Verhältnis von 1:23 bzw. 1:7 für Morpholin zu [BMIm]⁺ präparierten Zeotype AlPO-5 und AlPO-LTA zeigten in den Spektren jedoch Signale für das [BMIm]⁺-Kation und Morpholin. Mittels *in-situ*

durchgeführter ^1H - ^1H ROESY-Experimente konnten zudem intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den $[\text{BMIm}]^+$ -Kationen und Morpholin bei den Verhältnissen 1:23 bzw. 1:7 nachgewiesen werden. Im Detail betrachtet konnte eine Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom des Morpholins mit dem Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom C2 des Imidazolrings über eine Wasserstoffbrückenbindung beobachtet werden. Fluoreszenzmessungen zeigten zudem, dass die supermolekularen Aggregate aus Morpholin und $[\text{BMIm}]^+$ -Kationen mit zunehmendem Anteil an Morpholin größer wurden. Basierend auf diesen Ergebnissen konnte auch erklärt werden, dass bei einem Verhältnis von 1:7 für Morpholin zu $[\text{BMIm}]^+$ die wesentlich größeren α -Käfige des AlPO-LTA erzeugt wurden, bei einem Verhältnis von 1:23 das wesentlich kleinere Porensystem des AlPO-5 mit 10er-Ring-Fenstern. Diese Studie liefert ein eindrucksvolles Beispiel dafür, dass ein Additiv mit spezifischen Eigenschaften, in diesem Fall Morpholin, in Abhängigkeit von der Konzentration supramolekulare Aggregate unterschiedlicher Größe mit der kationischen Komponente der ionischen Flüssigkeit bilden kann und es dadurch zu einem kooperativen strukturdirigierenden Effekt kommt, der mit den einzelnen Komponenten als SDA nicht erzielt wird.

Der vorherige Abschnitt sollte prägnant zeigen, welche Einflüsse die kationische und die anionische Komponente einer ionischen Flüssigkeit in der ionothermalen Synthese von zeolitischen Verbindungen haben kann. Neben der gezielten Einstellung der chemischen Eigenschaften zur generellen Realisierung von Reaktionssystemen, wie es am Beispiel der Synthese von Zeosilen gezeigt werden konnte, kann durch eine ausgewählte Kombination von Kationen und Anionen der strukturdirigierende Effekt in einem breiten Bereich variiert werden. Durch den Zusatz von Additiven in Form von Wasser, Fluorid oder Verbindungen mit funktionellen Gruppen, wie sie Amine zum Beispiel besitzen, können zusätzliche Reaktionswege in der ionothermalen Synthese von Molekularsieben verschiedenster Zusammensetzung eröffnet werden.

Dass die intrinsischen Eigenschaften einer ionischen Flüssigkeit einen direkten Einfluss auf den Kristallisationsprozess in ionothermalen Prozessen ausüben und so die Bildung einer Vielzahl an verschiedenen Strukturtypen eröffnen, konnte in den letzten Jahren hinlänglich gezeigt werden. Zeitnah veröffentlichte Arbeiten zeigen jedoch auch, dass die Kristallisation unter ionothermalen Bedingungen nicht nur auf

atomarer Ebene (Konnektivität der Atome, strukturdirigierender Effekt) beeinflusst wird, sondern unter Beibehalt der Struktur auch zu ungewöhnlichen Kristallmorphologien führt. Jene Morphologien resultieren aus nicht-klassischen Kristallisationsprozessen, die in konventionellen Reaktionssystemen bereits mehrfach durch Mesokristallbildung beobachtet werden konnten, in ionothermalen Systemen jedoch noch weitgehend wenig untersucht sind. Der nachfolgende Abschnitt befasst sich deshalb mit dem Konzept der Mesokristalle und führt ausgewählte Beispiele aus konventionellen und ionothermalen Reaktionen zur Veranschaulichung an.

2.2 Kristallisationsprozesse – Grundlegende Modelle und ausgewählte Beispiele aus konventionellen und ionothermalen Synthesen

Das klassische Modell zur Bildung von Kristallen basiert auf dem Einbau von atomaren oder molekularen Baueinheiten an energetisch günstigen Positionen.^[57] In einzelnen Schritten betrachtet, beginnt der Prozess mit der Adsorption von Baueinheit an die Kristalloberflächen, gefolgt von deren Diffusion zu Stufen und Ecken, die durch das Übereinanderwachsen von einzelnen Kristallflächen entstehen. Jene Eckpositionen, auch Halbkristalllagen (das neu eingebaute Atom besitzt die Hälfte der im Kristall vorhandenen direkten Nachbarn) genannt, stellen die günstigsten Positionen dar, weil es in energetischer Hinsicht bevorzugt ist, eine Kristallfläche zu vervollständigen bevor eine neue begonnen wird. Der Ablauf jener Mechanismen ist jedoch erst dann möglich, wenn die Bildung von Kristallisationskeimen erfolgt ist und diese nach Verrichten der Keimbildungsarbeit stabil sind.

Alternativ zur klassischen Betrachtung der Kristallbildung stellten CÖLFEN und MANN einen Mechanismus vor, demzufolge das Kristallwachstum durch eine orientierte Aggregation von nanoskaligen Primärbau-einheiten erfolgt.^[58] Die so gebildete Überstruktur setzt sich demzufolge aus Untereinheiten mit Abmessungen zwischen 1 und 1000 nm zusammen und wird als Mesokristall bezeichnet.^[59] Dabei weisen die Primärbau-einheiten bereits die Struktur der Zielverbindung auf, weshalb diese in korrekter Weise als nanokristalline Einheiten beschrieben werden. Oftmals weicht die Morphologie der Primärbau-einheiten jedoch von der endgültigen Symmetrie der Mesokristalle ab.^[60,61] Die Unterscheidung zwischen einem Einkristall und einem Mesokristall ist in vielen Fällen nicht trivial, da sich die kristallinen

Untereinheiten räumlich und vektoriell hochorientiert ausrichten können, was dazu führt, dass viele Mesokristalle ein Beugungsverhalten zeigen, das einem Einkristall nahe kommt. Dies gilt entsprechend auch für Beobachtungen, die mit polarisiertem Licht gemacht werden. Erkenntnisse zur Triebkraft und zum Mechanismus der Mesokristallbildung sind noch nicht vollständig gesichert. Eine allgemeine Veranschaulichung liefert der "oriented-attachment" mechanism (Mechanismus der orientierten Anlagerung), welcher zur Ausbildung von dreidimensionalen Mesokristallen mit einkristallinem Charakter führt.^[62] Die orientierte Fusion der nanokristallinen Einheiten kann auf der Basis dieses grundlegenden Mechanismus durch eine Ausrichtung der Primärbauereinheiten entlang einer strukturierten oder strukturgebenden organischen Matrix erfolgen (Abbildung 4 a) sowie auch ohne ein Additiv durch elektrische, magnetische oder dipolare Felder (Abbildung 4 b).^[63-65] Weitere Möglichkeiten zur orientierten Anlagerung bestehen in der Ausbildung von Brückeneinheiten zwischen den einzelnen Primärbauereinheiten (Abbildung 4 c) oder im Wachstum von Nanopartikeln in räumlich begrenzten Bereichen, die durch eine vorhergegangene Ausrichtung von bereits vorhandenen Einheiten gebildet wurden (Abbildung 4 d). Ausgehend von diesen möglichen Mechanismen ist auch die Bildung von realen Einkristallen durch eine vollständig kristallographische Fusion denkbar, in welchen Fällen Mesokristalle nur als Intermediate auftreten würden.

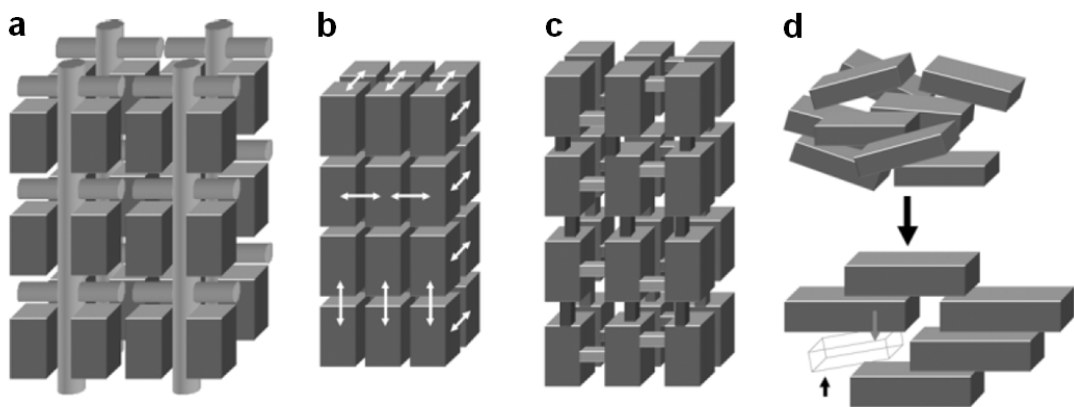


Abbildung 4: Mögliche Mechanismen zur Erklärung der dreidimensionalen Ausrichtung von nanoskaligen Primärbauereinheiten, die zur Ausbildung von Mesokristallen führt. a: Ausrichtung durch eine strukturierte oder strukturgebende Matrix; b: Orientierung der Nanopartikel durch physikalische Wechselwirkungen in Form von elektrischen, magnetischen oder dipolaren Feldern (gekennzeichnet durch weiße Doppelpfeile); c: kristallographische Ausrichtung durch Brücken zwischen den Primärbauereinheiten; d: Wachstum von Nanopartikeln (nicht ausgefüllte Einheit) in räumlich begrenzten Bereichen, die durch eine vorhergegangene Ausrichtung von bereits vorhandenen Einheiten gebildet wurden.^{aus [66]}

Ein anschauliches Beispiel für die Bildung eines Mesokristalls liefern die Arbeiten von ZHENG und Mitarbeitern zur hydrothermalen Synthese der Komplexverbindung $\text{KFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Preußisch Blau).^[67] Zeitaufgelöste elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass nach einer Reaktionszeit von 1.5 h aggregierte nanoskalige Kuben vorliegen, die orientiert zueinander ausgerichtet sind (Abbildung 5 a). Die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines solchen Aggregats zeigt eine Art Mosaikstruktur, zusammengesetzt aus unterschiedlich großen Kuben (Abbildung 5 b). Mittels Feinbereichselektronenbeugung konnte belegt werden, dass die nanoskaligen Einheiten kristallin vorliegen und bereits die Struktur des Preußisch Blau besitzen. Nach einer Reaktionszeit von 2.5 h sind bereits Kuben mit einer Kantenlänge von bis zu 5 μm mit deutlich rauer Oberflächenstruktur zu erkennen (Abbildung 5 c). Hochaufgelöste Aufnahmen der Oberfläche zeigen zahlreiche Defekte, die analog zu den nanoskaligen Einheiten in Aufnahme a eine quadratische oder rechteckige Form aufweisen (Abbildung 5 d). Die Defektstrukturen, welche für Mesokristalle typisch sind, können nach zwölfstündiger Reaktionszeit nicht mehr beobachtet werden. Der Kristallhabitus ist vollständig ausgebildet und die Oberflächen sind einheitlich glatt.

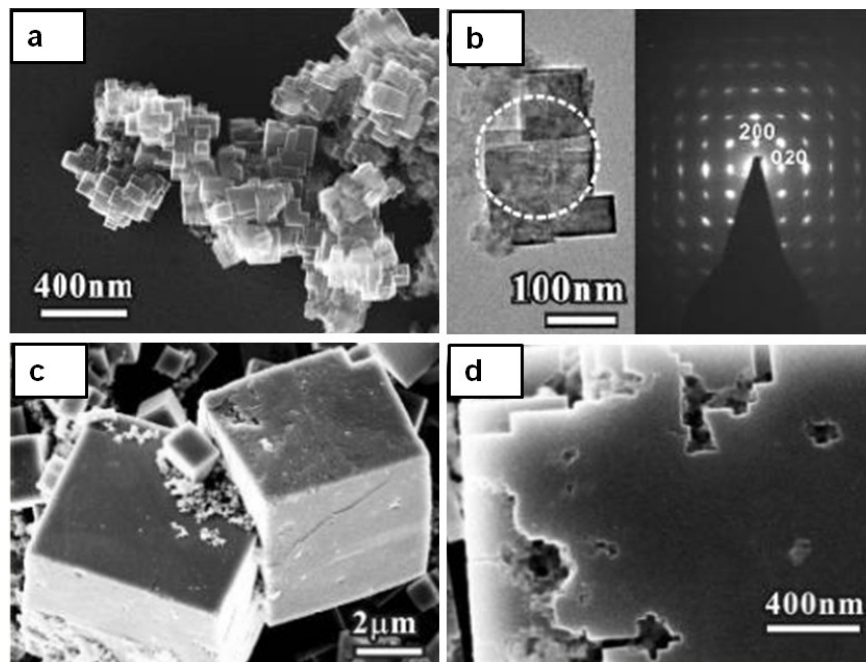


Abbildung 5: Zeitaufgelöste elektronenmikroskopische Studien des Kristallisationsprozesses der Komplexverbindung $\text{KFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Preußisch Blau), die hydrothermal dargestellt wurde. a: rasterelektronenmikroskopische Aufnahme nach einer Reaktionszeit von 1.5 h, b: transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von aggregierten Nanokristalliten samt Feinbereichselektronenbeugung, c: rasterelektronenmikroskopische Aufnahme nach einer Reaktionszeit von 2.5 h, d: hochaufgelöste rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Oberfläche.^{aus [67]}

KIRSCHHOCK et al. lieferten ein anschauliches Beispiel für ein zeolithisches Material mit mesokristallinem Charakter.^[68,69] Unter milden hydrothermalen Bedingungen konnte, ausgehend von einer klaren Lösung, bestehend aus Tetraethylorthosilicat (TEOS) und Tetrapropylammoniumhydroxid (TPAOH), Silicalit-1 (MFI-Topologie) in Form von Nanoblöcken erhalten werden (siehe Abbildung 6). Die Kristallite zeigten eine für Mesokristalle charakteristische raue Oberflächenstruktur. Hochaufgelöste rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen belegten eindeutig, dass die Silicalit-1-Kristalle aus einzelnen nanoskaligen Einheiten mit regulären Abmessungen im Bereich von $4 \times 4 \text{ nm}^2$ aufgebaut sind (siehe Abbildung 6 rechts).

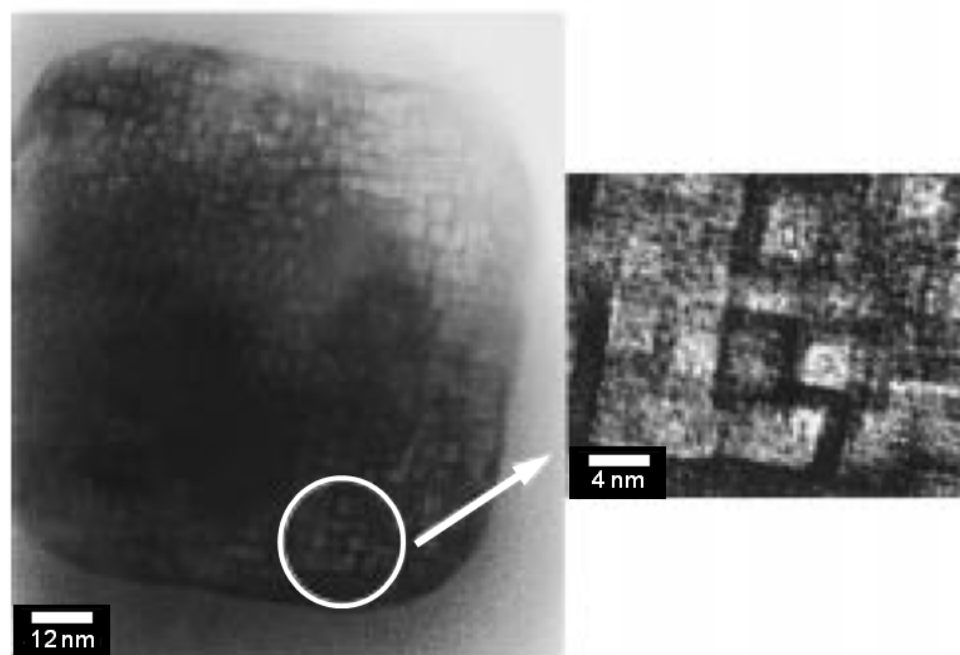


Abbildung 6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Silicalit-1-Mesokristallen, synthetisiert unter milden hydrothermalen Bedingungen mit Tetraethylorthosilicat (TEOS) und Tetrapropylammoniumhydroxid (TPAOH) als Edukte.^{aus [69]}

SOMMER konnte im Fall von ZSM-48 (*MER-Topologie), welches hydrothermal dargestellt wurde, ebenfalls das Vorliegen von Mesokristallen nachweisen.^[70]

Die Kristallisation von ZnO unter dem Einfluss von verschiedenen Additiven ist ein intensiv untersuchtes Gebiet und bietet zahlreiche Beispiele für die Bildung von Mesokristallen.^[71,72] Ohne jegliche Zusätze kristallisiert ZnO in Form von hexagonalen Prismen aus. TANG et al. gelang es durch die Zugabe von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und einer 5%-igen Ammoniak-Lösung zu einer wässrigen Lösung aus $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, ZnO-Mesokristalle in Form von hexagonalen

Plättchen zu synthetisieren (siehe Abbildung 7 a–d).^[71] Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (a und b) zeigen, dass die Plättchen aus einzelnen stäbchenförmigen Untereinheiten mit Abmessungen von ungefähr 40 x 80 nm aufgebaut sind. Aus Aufnahme b und der in Transmission angefertigten Aufnahme d ist klar zu erkennen, dass die Plättchen aus zwei Schichten von orientiert zueinander ausgerichteten ZnO-Nanosäulen bestehen. Die charakteristische hexagonale Symmetrie, wie sie auch bei Einkristallen des ZnO beobachtet wird, bleibt trotz des mesokristallinen Charakters in diesem Fall bestehen. Eine gegenläufige Beobachtung konnte von TAUBERT und Mitarbeitern bei der Kristallisation von ZnO in der hydratisierten ionischen Flüssigkeit Tetrabutylammoniumhydroxid ($\text{TBAOH} \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$) festgestellt werden.^[73]

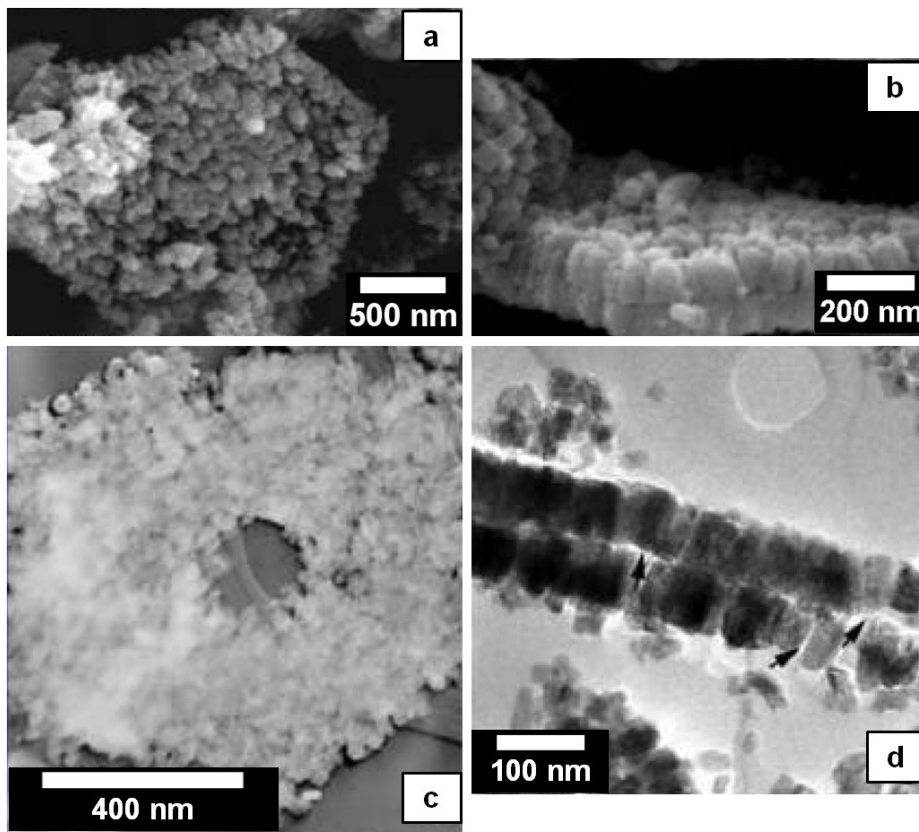


Abbildung 7: Rasterelektronenmikroskopische (a und b) und transmissionselektronenmikroskopische (c und d) Aufnahmen von ZnO-Mesokristallen in Form von hexagonalen Plättchen. Jene Plättchen sind wiederum aus zwei Schichten von säulenförmigen ZnO-Nanokristallen aufgebaut.^{nach [71]}

Im Gegensatz zur hexagonalen Form wurden nadelförmige ZnO-Partikel isoliert, die aus aggregierten, nadelförmigen Nanokristallen bestanden und innen hohl waren (siehe Abbildung 8 a). Mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie

und Feinbereichselektronenbeugung (Abbildung 8 b und c) konnte gezeigt werden, dass die Primärpartikel eine einheitliche Größe von ungefähr $10 \times 20 \text{ nm}$ haben und deren kristallographische c -Achse parallel zur langen Kristallachse der Mesokristalle verläuft. Physisorptionsexperimente mit Stickstoff bei 77 K lieferten eine BET-Oberfläche von $34 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, wohingegen kommerzielles ZnO-Pulver nur eine Oberfläche von 4 bis $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ aufwies. Zusammenfassend liefern diese Ergebnisse ein exemplarisches Beispiel für den analytischen Nachweis von Mesokristallen, in diesem Fall in Form von ZnO, welches unter ionothermalen Bedingungen in $\text{TBAOH} \cdot 30 \text{ H}_2\text{O}$ synthetisiert wurde. Neben diesen Studien konnten TAUBERT und Mitarbeiter noch weitere Beispiele für ZnO-Mesokristalle aus ionothermalen Synthesen liefern.^[74,75]

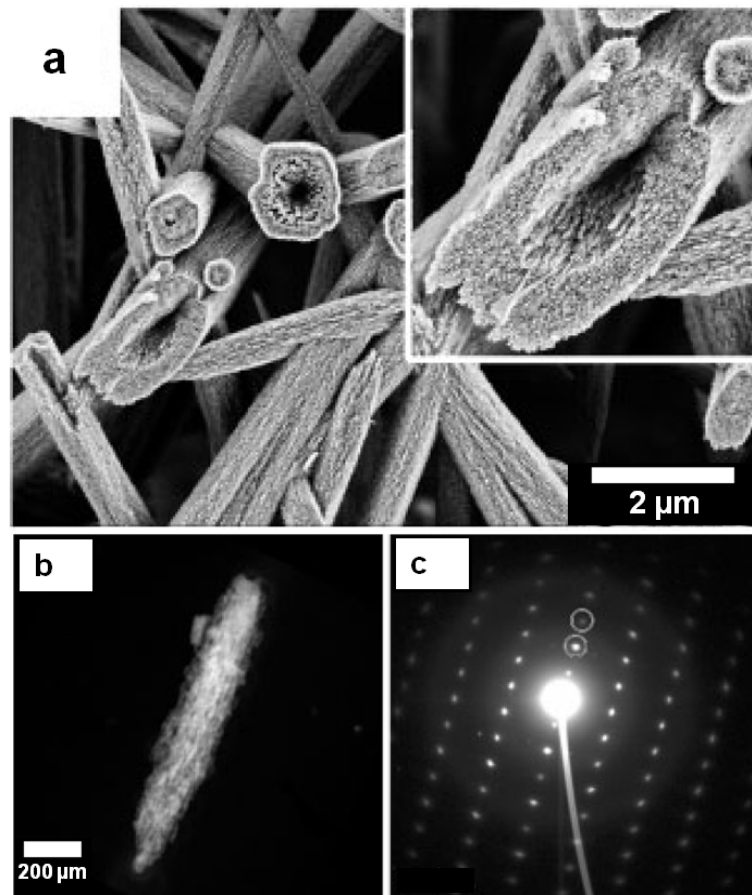


Abbildung 8: Rasterelektronenmikroskopische (a) und transmissionselektronenmikroskopische (b) Aufnahme von ZnO-Mesokristallen in Form von hohlen, nadelförmigen Partikeln. c: Feinbereichselektronenbeugung an dem unter Aufnahme b gezeigten Mesokristall.^{nach [73]}

Die zuvor gezeigten mesokristallinen Materialien wurden unabhängig vom gewählten Reaktionsmedium, in den gezeigten Beispielen Wasser oder ionische

Flüssigkeiten, einheitlich unter dem Einfluss von konventionellen Heizquellen, wie zum Beispiel in Umluftöfen oder unter Refluxbedingungen im Ölbad, dargestellt. Die Anzahl von Studien, in denen Mesokristalle auch durch mikrowellenassistierte Synthesen dargestellt werden konnten, steigt allerdings stetig an. HU et al. gelang es zum Beispiel ZnO-Mesokristalle in Diethylenglycol mit Mikrowellen als Heizquelle zu synthetisieren.^[76] Auch YU und Mitarbeiter konnten $\text{AgIn}(\text{WO}_4)_2$ -Mesokristalle mikrowellenassistent darstellen.^[77] Ionothermale Synthesen von mesokristallinen Verbindungen unter Mikrowelleneinfluss sind dagegen kaum bekannt. CAO und Mitarbeiter verwendeten ein Gemisch aus Wasser und der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluorborat ($[\text{BMIm}]\text{BF}_4$), um mesokristallines ZnO indirekt durch zuvor synthetisiertes $\text{Zn}(\text{OH})\text{F}$ als Vorstufe und dessen anschließende Umwandlung in ZnO durch einen Calcinationsprozess zu erhalten.^[78] Die Reaktion erfolgte dabei mikrowellenassistent innerhalb von nur fünf Minuten. Abbildung 9 a zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines blütenförmigen ZnO-Mesokristalls. Die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme in Abbildung 9 b zeigt die poröse Struktur, die durch Aggregation von einzelnen nanoskaligen ZnO-Einheiten zustande kommt. Das Elektronenbeugungsmuster in Aufnahme b weist verbreiterte Reflexe auf, wie sie für Mesokristalle charakteristisch sind.

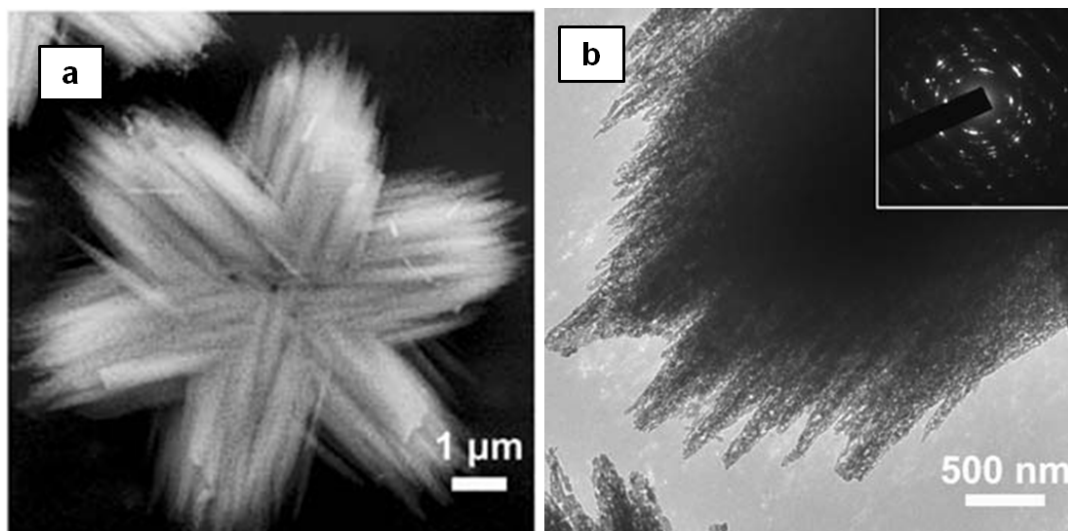


Abbildung 9: Rasterelektronenmikroskopische (a) und transmissionselektronenmikroskopische (b) Aufnahme von blütenförmigen ZnO-Mesokristallen, die durch Calcination von zuvor in der Mikrowelle dargestelltem $\text{Zn}(\text{OH})\text{F}$ erhalten wurden. Inset in b: Feinbereichselektronenbeugung des abgebildeten Bereichs. ^{nach [78]}

Da das Synthesegemisch wasserhaltig war, kann hier nicht von einer ionothermalen Synthese im eigentlichen Sinne gesprochen werden, weil in diesen Fällen nur die ionische Flüssigkeit als Reaktionsmedium ohne einen Zusatz von molekularen Lösungsmitteln verwendet wird. Durch die hohe Dielektrizitätskonstante der ionischen Flüssigkeit [BMIm]BF₄^[79] erfolgt jedoch ein schnelles Aufheizen des Reaktionsgemisches unter Mikrowelleneinstrahlung, was wiederum eine Vervollständigung der Reaktion in nur fünf Minuten ermöglicht.

Die Kombination von Mikrowellensystemen und ionischen Flüssigkeiten als Reaktionsmedium ist jedoch bei Weitem nicht auf die Synthese von mesokristallinen anorganischen Materialien beschränkt. In zahlreichen Studien konnten die Vorteile der Mikrowellensynthese auf die ionothermale Synthese von anorganischen Verbindungen oder organischen-anorganisch Hybridmaterialien gezeigt werden.^[80-82] Insbesondere sind in diesem Rahmen die zeolitischen Materialien zu nennen, die im Vergleich zur konventionellen ionothermalen Synthese in einem Bruchteil der Reaktionszeit als phasenreine und kristalline Verbindungen erhalten werden konnten.^[14,83,84] Der folgende Abschnitt beschäftigt sich aufgrund dessen mit allgemeinen Aspekten zur Mikrowellensynthese sowie mit vergleichenden kinetischen Studien von konventionellen und mikrowellenassistierten ionothermalen Synthesen von zeotypen Verbindungen.

2.3 Mikrowellenassistierte ionothermale Synthese zeolithischer Materialien

Die hydrothermale Synthese von zeolitischen Materialien unter Mikrowelleneinstrahlung ist seit vielen Jahren ein intensiv untersuchtes Forschungsgebiet und zählt zu den etablierten Präparationsmethoden von Molekularsieben.^[85-88] Der starke Trend zur mikrowellenassistierten Synthese begründet sich hauptsächlich in der wesentlich kürzeren Reaktionszeit. Während die vollständige Kristallisation unter konventionellen Bedingungen in den meisten Fällen erst nach mehreren Tagen abgeschlossen ist, erfolgt diese unter dem Einfluss von Mikrowellen als Energiequelle innerhalb von Minuten oder wenigen Stunden. An ausgewählten Systemen konnte belegt werden, dass die Kristallisationsrate im Vergleich zu Reaktionen unter konventionellen Bedingungen um ein Vielfaches erhöht ist.^[89,90] *In-situ* durchgeführte Klein- und Weitwinkelröntgenbeugungsexperimente bestätigten diese Ergeb-

nisse.^[91,92] Der Hauptgrund für die Beschleunigung von Kristallisationsprozessen liegt im hohen Energieeintrag pro Zeit durch die Mikrowelleneinstrahlung, was wiederum zu einer rapiden Aufheizrate des Reaktionsmediums führt. Der Aufheizprozess unter dem Einfluss von Mikrowellen wird hauptsächlich durch dipolare Polarisation und Ionenleitung hervorgerufen.^[93] Durch die Bestrahlung einer Probe mit Mikrowellen, oszillierende elektromagnetische Strahlung, kommt es zur Ausrichtung von Dipolen oder ionischen Spezies. Bedingt durch die fortwährende Ausrichtung der Dipole oder Ionen in Richtung des oszillierenden elektrischen Feldes kommt es aufgrund von molekularer Reibung und Dielektrizitätsverlust zur Freisetzung von Wärme.^[93] Die Aufheizcharakteristik eines Stoffes hängt von seiner Fähigkeit ab, elektromagnetische Energie in Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur in Wärme umzuwandeln und wird durch den Verlustfaktor $\tan \delta$ wiedergegeben. Jener Faktor ergibt sich aus dem Quotienten des Dielektrizitätsverlusts ϵ'' (Effizienz für die Umwandlung von elektromagnetischer Strahlung in Wärme) und der Dielektrizitätskonstante ϵ' (Polarisierbarkeit der Moleküle durch das elektrische Feld). Für eine effiziente Absorption von Mikrowellen muss der Verlustfaktor somit groß sein. Wasser besitzt einen Wert für $\tan \delta$ von 0.123 und wird demnach als mittelmäßig ($\tan \delta$ 0.1 bis 0.5) mikrowellenabsorbierend eingestuft. Stark absorbierende Lösungsmittel stellen zum Beispiel Ethylenglycol oder Ethanol mit einem Verlustfaktoren von 1.350 bzw. 0.941 dar. Die solvothermale Synthese zeolithischer Materialien unter Mikrowelleneinstrahlung ist aufgrund dessen in geeigneten organischen Lösungsmitteln ebenso möglich.^[94]

Eine weitere Klasse von Lösungsmitteln mit im Vergleich zu stark polaren organischen Lösungsmitteln vergleichbaren oder teilweise höheren Polaritäten stellen die ionischen Flüssigkeiten dar.^[95,96] Mikrowellenassistierte Synthesen von zahlreichen organischen, anorganischen oder polymeren Verbindungen in rein ionischen Reaktionsmedien (ionothermale Bedingungen) haben sich in den letzten Jahren somit etabliert.^[80] Bedingt durch den ausschließlich ionischen Charakter kann eine effektive Polarisierbarkeit durch Mikrowelleneinstrahlung in kürzester Zeit erzielt werden, was wiederum in einer enormen Aufheizrate resultiert. Somit ist es unter ionothermalen Synthesebedingungen nicht ungewöhnlich, eine Temperaturerhöhung von über 100 °C in unter 30 Sekunden zu beobachten.^[97] Erste Arbeiten auf dem Gebiet der mikrowellenassistierten ionothermalen Synthese von zeolithischen Materialien wurden von XU et al. vorgestellt.^[14] Mit den ionischen Flüssigkeiten 1-Ethyl-3-

methylimidazoliumbromid ([EMIm]Br) und 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid ([BMIm]Br) konnten Aluminiumphosphate mit AEL- oder AFI-Topologie nach nur 60 Minuten bei 150 °C phasenrein und hochkristallin erhalten werden. Für die ionothermale Synthese des AlPO_4 -AEL unter konventionellen Bedingungen wird hingegen eine Reaktionszeit von 72 Stunden benötigt.^[11] Wie YAN und Mitarbeiter zeigen konnten, ist die mikrowellenassistierte ionothermale Methode nicht nur für die Synthese von zeolithischen Verbindungen in Form von Pulvern anwendbar.^[84] Mit der ionischen Flüssigkeit [EMIm]Br als Lösungsmittel und strukturgebendes Medium gelang die Präparation eines Siliciumaluminiumphosphats mit AEL-Topologie (SAPO-11) in Form von hochorientierten Filmen (siehe Abbildung 10).

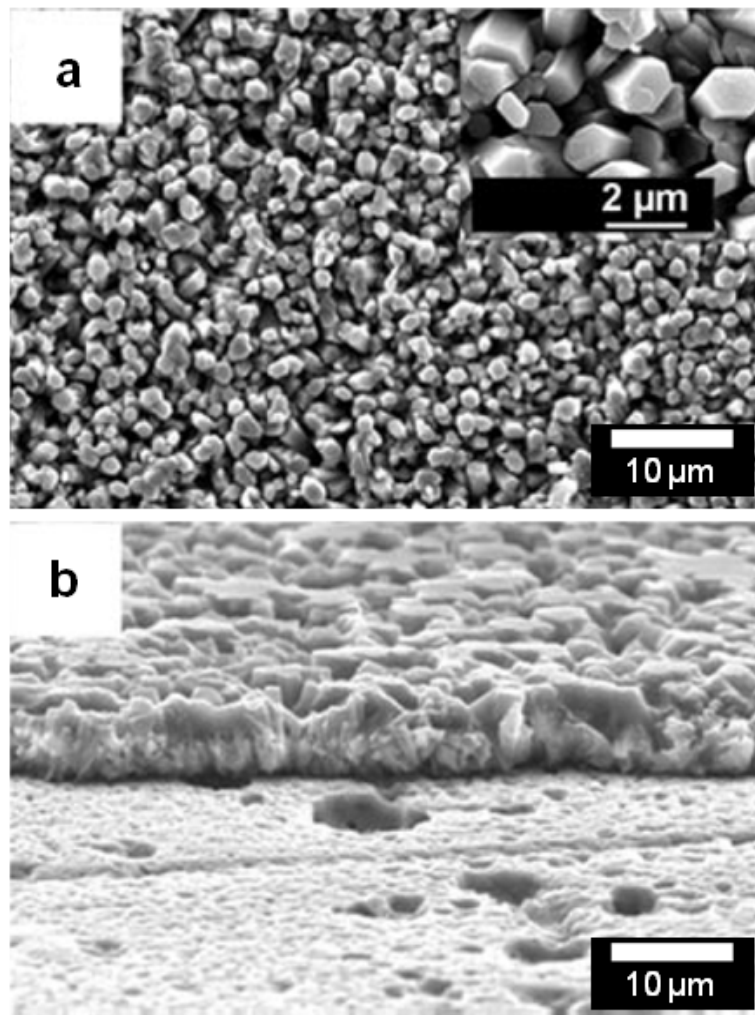


Abbildung 10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines ionothermal dargestellten Films aus orientierten Kristallen eines Siliciumaluminiumphosphats mit AEL-Topologie (SAPO-11). Die Synthese erfolgte mikrowellenassistierte in der ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid ([EMIm]Br). a: Draufsicht auf den Film, b: Sicht auf den Querschnitt des Films.^{aus [84]}

Die Kristallisation des AEL-Films war bereits nach zwei Stunden abgeschlossen. Durch die wesentlich verkürzten Reaktionszeiten können in Zusammenhang mit der selektiv abrufbaren Emission von Mikrowellen auch Hochdurchsatzexperimente in einem überschaubaren Zeitfenster durchgeführt werden. WRAGG et al. nutzten diese Technik, um den Einfluss von Wasser auf die Phasenselektivität in ionothermalen Zeotypensynthesen zu untersuchen.^[49] Auf der Grundlagen von fast 200 durchgeführten Synthesen konnten somit repräsentative Statistiken erstellt werden und Aussagen über den Kristallisationsprozess von zeotypen Aluminiumphosphaten in Gegenwart verschiedener Mengen an Wasser getroffen werden.

WRAGG et al. führten ebenfalls vergleichende kinetische Untersuchungen für die ionothermale Synthese von Zeotypen unter dem Einfluss von konventionellen Heizquellen und dem Einfluss von Mikrowelleneinstrahlung durch.^[98] Als Modellreaktion wurde ein Synthesegemisch zur Präparation des SIZ-4 (St Andrews Ionic Liquid Zeotype-4, CHA-Topologie) verwendet und unter dem Einfluss beider Heizmethoden der Reaktionsfortschritt mittels energiedispersiver Röntgenstrahlung *in-situ* verfolgt. Generell konnte beobachtet werden, dass im Laufe der mikrowellen-assistierten Synthese eine hohe Anzahl an Nukleationskeimen vorhanden war, die mit fortlaufender Reaktion weiterhin anstieg. Unter konventionellen Bedingungen konnte ein gegenteiliges Verhalten beobachtet werden. Durch die zeitabhängige Aufnahme von Röntgen-Beugungsdiagrammen konnte gezeigt werden, dass die Bildung des SIZ-4 in Abhängigkeit von der Heizquelle über grundsätzlich unterschiedliche Mechanismen verläuft (siehe Abbildung 11).

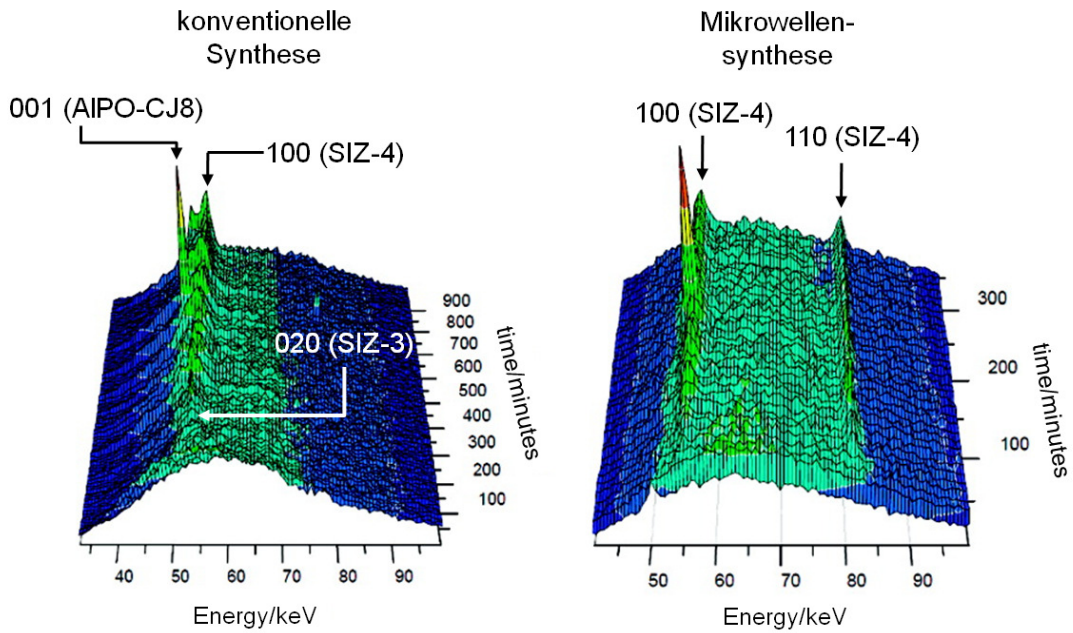


Abbildung 11: Zeitabhängige Diffraktogramme, die mittels *in-situ* durchgeführter energiedispersiver Röntgenbeugung aufgenommen wurden. Die Reflexe der jeweiligen Phasen sind mit den dazugehörigen hkl -Indizes versehen. Links: Röntgen-Beugungsdiffraktogramme, die im Laufe der konventionellen Synthese des SIZ-4 gesammelt wurden. Rechts: Röntgen-Beugungsdiffraktogramme, die im Laufe der Mikrowellensynthese des SIZ-4 gesammelt wurden.^{nach [98]}

Unter konventionellen Bedingungen konnte nach ungefähr 80 Minuten ein Reflex mit einem dazugehörigen d -Wert von 9.06 \AA (53.4 keV) beobachtet werden. Dieser konnte dem 020-Reflex des SIZ-3 zugewiesen werden. Nach ungefähr 180 Minuten konnte der 100-Reflex des SIZ-4 (54.6 keV) erstmalig ausgemacht werden. Mit zunehmender Intensität des Reflexes konnte in unregelmäßigen Zeitabständen ein fortlaufend wiederkehrender Reflex bei 51.2 keV ($d\text{-Wert} = 9.66 \text{ \AA}$) beobachtet werden. Dieser d -Wert konnte eindeutig dem Hauptreflex des AIPO-CJ8 ($hkl = 001$), einem Aluminiumphosphat bestehend aus eindimensionalen Ketten, die wiederum aus verknüpften Viererringen aufgebaut sind, zugeordnet werden.^[99] Da Viererringe, teilweise auch direkt untereinander verknüpft, in den Netzwerktopologien des SIZ-3 (AEL-Topologie) und SIZ-4 auftreten, nehmen die Autoren an, dass es sich um ein Intermediat im Laufe der Konvertierung der beiden Phasen handelt. Am Ende der Reaktion liegt SIZ-4 als einziges Produkt vor.

Der Reaktionsverlauf unter Mikrowelleneinstrahlung unterscheidet sich im Vergleich zur konventionellen Synthese grundlegend. Die *in-situ* durchgeführte energiedispersive Röntgenbeugung zeigte nach bereits 30 Minuten den 100- und 110-Reflex des SIZ-4 bei 54.6 KeV bzw. 80.3 KeV . Weder SIZ-3 noch AIPO-CJ8 konnten als

intermediäre Phase beobachtet werden. Dass im Gegensatz zur konventionell durchgeführten Reaktion sowohl der 100- wie auch der 110-Reflex auftauchen, wird auf einen höheren Grad an Kristallinität zurückgeführt. Die um 50 Minuten verkürzte Induktionsphase für die Kristallisation wird in der hohen Aufheizrate pro Zeit begründet, was in Übereinstimmung mit den allgemein beobachteten Charakteristika von Mikrowellensynthesen dieser Art steht.^[100] Zur Bestimmung der Reaktionskinetik wurde die SHARP-HANCOCK-Gleichung angewendet.^[101] Für die ionothermale Synthese des SIZ-4 unter konventionellen Bedingungen konnte ein Wert für die Reaktionsordnung n von 1.63, für die Synthese unter Mikrowelleneinstrahlung ein Wert von 5.60 ermittelt werden. Nach HULBERT^[102] leitet sich für die Kristallisation unter dem Einfluss der konventionellen Heizquelle ein zweidimensionaler und diffusionskontrollierter Wachstumsmechanismus unter Abnahme der Nukleationsrate ab. Die wesentlich höhere Reaktionsordnung für die Reaktion unter Mikrowelleneinstrahlung deutet eher auf einen schnell ablaufenden dreidimensionalen und grenzphasenkontrollierten Mechanismus hin. Jene Zuordnung steht in Übereinstimmung mit den beobachteten Kristallmorphologien. Während unter konventionellen Bedingungen Kristalle in Form von flachen Plättchen entstanden, wurden aus der Mikrowellensynthese wesentlich kleinere Kristalle mit sphärischer Morphologie isoliert. Die Studien von WRAGG et al. zeigen somit eindeutig, dass die Synthese von zeolithischen Materialien unter dem Einfluss von Mikrowellen auch unter ionothermalen Bedingungen deutlich schneller abläuft, was sich in einer verkürzten Induktionszeit für die Kristallisation und einer stark erhöhten Nukleationsrate äußert. Ebenfalls konnten in Abhängigkeit von der verwendeten Heizquelle deutliche Unterschiede für die jeweils ablaufenden Kristallisationsmechanismen beobachtet werden.

Insgesamt gesehen stellt die mikrowellenassistierte ionothermale Synthese eine effektive Methode zur Präparation von hochkristallinen zeolithischen Materialien mit unterschiedlicher Zusammensetzung dar. Da die Kristallisationsprozesse im Vergleich zur konventionell durchgeführten Synthese nach einem grundlegend anderen Mechanismus ablaufen, besteht zum Beispiel die Möglichkeit die Kristallgröße und Morphologie selektiv zu beeinflussen. Durch die stark verkürzten Reaktionszeiten kann zudem eine rasche Aussage darüber getroffen werden, inwieweit eine Variation der Reaktionsparameter die Eigenschaften des Produktes verändert oder

sogar einen Einfluss auf die Produktselektivität ausübt. Im Zusammenhang mit einer Vielzahl an möglichen Kombinationen zwischen der kationischen und anionischen Komponente in ionischen Flüssigkeiten und der verhältnismäßig einfachen technischen Realisierung von Hochdurchsatzexperimenten bietet die mikrowellenassisierte ionothermale Synthesemethode ein hohes Potential für die Präparation von Materialien mit neuen Gerüststrukturen.

3 Analytische Methoden

Der folgende Abschnitt behandelt die analytischen Methoden, welche im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Eine detaillierte Abhandlung erfolgt zu den durchgeführten Physisorptionsmessungen mit den Gasen Argon, Stickstoff, Krypton und Kohlenstoffdioxid, welche zur Charakterisierung von mikro- und mesoporösen zeotypen Materialien verwendet wurden.

3.1 Physisorptionsmessungen mit Argon, Stickstoff, Krypton und Kohlenstoffdioxid

Das Verfahren der Physisorption von Gasen bei tiefen Temperaturen erlaubt eine umfassende Analyse von festen Materialien in Bezug auf Oberfläche, Porenvolumina und Porenweitenverteilung. Insbesondere bei der Charakterisierung von porösen Verbindungen ist die Kenntnis der spezifischen Oberfläche und vor allem auch die Größe der effektiv zugänglichen Poren von großem Interesse. Physisorptionsmessungen erlauben zudem eine Erfassung der gesamten Breite an möglichen Poren. Somit können Poren mit einem Durchmesser von 0.35 nm bis zu 100 nm erfasst werden. Allgemein wird unter Adsorption ein Vorgang verstanden, bei dem sich eine oder auch mehrere Komponenten an einer Grenzfläche anlagern. Die Menge bzw. das Volumen an adsorbiertem Gas V_{ads} hängt direkt von der Temperatur T , dem Druck p und dem Interaktionspotential E zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorbent ab.

$$V_{\text{ads}} = f(T, p, E)$$

Durch die Bestimmung des adsorbierten Volumens bei konstanter Temperatur reduziert sich die Gleichung um eine Variable.

$$V_{\text{ads}} = f(p, E)$$

Durch die Auftragung des adsorbierten Volumens V_{ads} gegen den Relativdruck p / p_0 (p_0 = Sättigungsdampfdruck des verwendeten Gases) wird die Adsorptionsisotherme erhalten. Durch Druckerniedrigung kann ausgehend von einer vollständigen Belegung der Oberfläche auch die Desorptionsisotherme aufgenommen werden. In

Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften bzw. der Art der vorliegenden Porosität zeigen sich unterschiedliche Isothermenformen. Die folgende Abbildung 12 zeigt die nach IUPAC klassifizierten und idealisierten Sorptionsisothermen.^[103]

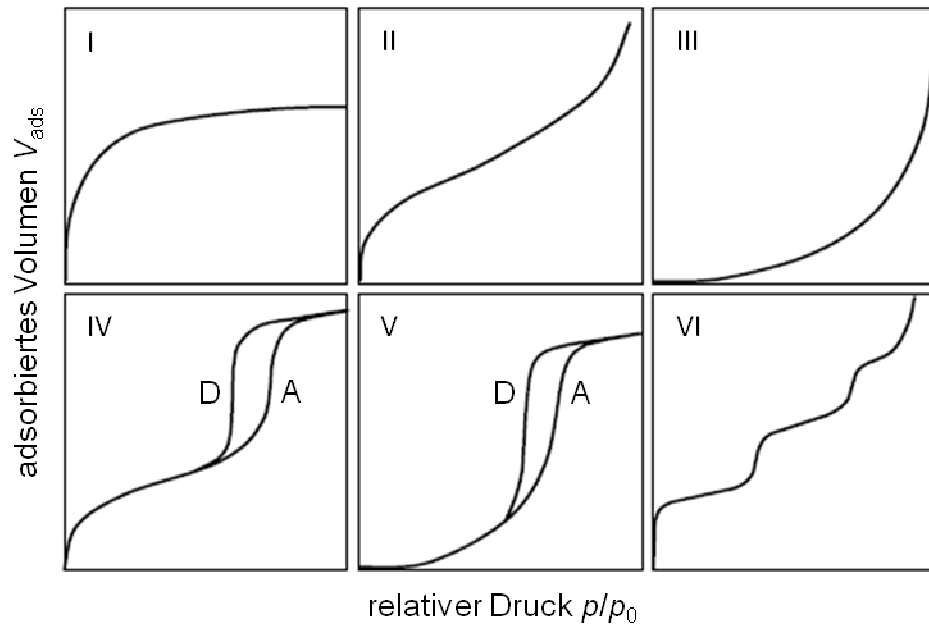


Abbildung 12: Sorptionsisothermen nach der IUPAC-Klassifizierung.^[103]

In der folgenden Tabelle 3 sind jene Arten von Porosität bzw. Sorptionsprozesse aufgeführt, die zu einer der sechs klassifizierten Isothermen führen.

Tabelle 3: Erläuterungen zu den jeweiligen Isothermen-Typen nach IUPAC^[103] (siehe Abbildung 1).

Isothermen-Typ	Art des Adsorbens bzw. des Sorptionprozesses
I	Mikroporosität
II	Makroporosität bzw. unporös
III	nur Multischichtadsorption, keine Monolagenausbildung
IV	Mesoporosität
V	hydrophobes mesoporöses Material, polares Adsorptiv
VI	unporös, energetisch unterschiedliche Adsorptionsplätze

In Abhängigkeit von der Art der vorliegenden Porosität (Mikro-, Meso- oder Makroporosität) und den allgemeinen physikalisch-chemischen Eigenschaften des Adsorbens und des Adsorbates können unterschiedliche Adsorptive für die jeweilig benötigten Ansprüche ausgewählt werden. Konventionell verwendete Gase stellen Argon und Stickstoff dar, deren Sorption bei 77 bzw. 87 K gemessen wird. Da die

Messungen bei den jeweiligen Siedetemperaturen erfolgen, erstreckt sich der Relativdruck vom mikroporösen bis zum makroporösen Bereich. Argon stellt aber insbesondere für die Analyse von mikroporösen Materialien das besser geeignete Adsorptiv dar als Stickstoff, da das Quadrupolmoment von Stickstoff im Gegensatz zu dem von Argon nicht null ist.^[104] Somit bleiben Sorptionsprozesse mit Argon von Bereichen unterschiedlicher Polarität unbeeinflusst und es erfolgt eine homogenere Benetzung als es mit Stickstoff der Fall ist. Zudem erfolgt die Füllung der Mikroporen bei höheren Relativdrücken und die kinetische Hemmung durch Diffusionsprozesse ist bei 87 K, gegenüber zur Stickstoff-Sorption bei 77 K, wesentlich reduziert.

Für speziellere Anwendungen werden Gase wie zum Beispiel Krypton oder Kohlenstoffdioxid verwendet.^[105] Sorptionsmessungen mit Krypton als Adsorptiv ermöglichen die Analyse von Materialien mit sehr kleiner Oberfläche, dazu gehören zum Beispiel dünne Beschichtungen oder Filme aus Dip Coating- oder Spin Coating-Prozessen. Sorptionsmessungen mit Krypton bei 77 bzw. 87 K bieten den Vorteil, dass der Sättigungsdampfdruck bei den genannten Temperaturen nur 2.63 bzw. 13.00 mmHg beträgt und somit die Druckänderung durch die Sorption des Materials sehr genau bestimmt werden kann. Im Vergleich zu einer Messung mit Stickstoff bei 77 K befinden sich im Falle des Krypton bei gleicher Temperatur nämlich nur 1/300 so viele Gasteilchen in der Messzelle, was die Sensitivität wesentlich erhöht.

Die Verwendung von Kohlenstoffdioxid erlaubt eine schnelle und quantitative Analyse von Mikroporen bis zu einem Durchmesser von maximal 1.8 nm.^[106] Der Vorteil von Kohlenstoffdioxid als Adsorptiv besteht darin, dass die Messung bei 273 K erfolgt und der Sättigungsdampfdruck bei dieser Temperatur 26142 mmHg beträgt. Somit befindet sich im Vergleich zu Stickstoff bei 77 K (760 mmHg) eine Vielzahl an Gasteilchen im Messvolumen. Auf Grund dieser Tatsache und der hohen Messtemperatur unterliegt die Sorption von Kohlenstoffdioxid keiner kinetischen Hemmung und es können auch kleinste Mikroporen vollständig gefüllt werden. In der nachfolgenden Tabelle 4 sind noch einmal die zuvor genannten Gase und deren Anwendungsbereiche aufgeführt.

Tabelle 4: Auflistung der verschiedenen Adsorptive Stickstoff, Argon, Krypton und Kohlenstoffdioxid bei den jeweiligen Messtemperaturen. Angegeben ist der Sättigungsdampfdruck p_s , der maximal detektierbare Porendurchmesser d_{\max} und der allgemeine bzw. spezielle Anwendungsbereich. Die Abkürzung PSD steht für pore size distribution (Porenweitenverteilung).

Adsorptiv bei der Temperatur T	$p_s /$ mm Hg	$d_{\max} /$ nm	Anwendungsbereich
N ₂ @77 K	760.0	≈200	Mikro-, Meso-, Makroporen
Ar@87 K	760.0	≈200	Mikro-, Meso-, Makroporen
Ar@77 K	230.0*	≈60	Mikro- und Mesoporen, Materialien mit kleiner Oberfläche
Kr@87 K	13.0	≈9	Mikro- und Mesoporen, PSD von Materialien mit sehr kleiner Oberfläche
Kr@77 K	2.6*	≈6	BET-Oberfläche von Materialien mit sehr kleiner Oberfläche
CO ₂ @273 K	26142.0	≈18	detaillierte Mikroporenanalyse, PSD

* Sättigungsdampfdruck von unterkühltem Argon bzw. Krypton bei der jeweiligen Temperatur

Aus den erhaltenen Sorptionsdaten können mit den etablierten Theorien zum Beispiel die spezifische Oberfläche oder die Porenweitenverteilung ermittelt werden. Dazu gehören die grundlegenden Modelle nach BET^[107] (**B**RUNAUER, **E**MMETT, **T**ELLER) für die Oberflächenberechnung und das Modell nach BJH^[108] (**B**ARRETT, **J**OYNER, **H**ALEND) für die Verteilung der Porenweiten bei mesoporösen Materialien. Neben der BJH-Theorie als klassisch makroskopisches Modell können zur Berechnung der Porenweitenverteilung bei mikroporösen Materialien semiempirische Methoden, wie zum Beispiel jene von HORVATH und KAWAZOE^[109] (HK-Methode), angewendet werden. Dieses Modell wurde im Gegensatz zur BJH-Theorie unabhängig von der KELVIN-Gleichung entwickelt, da diese nicht mit den Adsorptionmechanismen in Mikroporen im Einklang steht. Allerdings basiert die HK-Methode auf einer Potentialfunktion, welche ausschließlich für Mikroporen mit Schlitzgeometrie gültig ist. Somit kann diese nur äußerst begrenzt für Materialien mit Poren von zylindrischer Geometrie, wie sie insbesondere bei zeolitischen Materialien

vorliegen, angewendet werden. Basierend auf dem selben mathematischen Modell, welches für die HK-Methode verwendet wurde, entwickelten SAITO und FOLEY^[110] ein Modell für eine zylindrische Geometrie von Mikroporen, um eine Porenanalyse für zeolitische Materialien mit derartiger Porengestalt durchführen zu können.

Trotz der zuvor aufgeführten Möglichkeiten zur Analyse und Beschreibung von mikroporösen Materialien, beschreiben diese klassisch makroskopischen bzw. semi-empirischen Modelle die Sorption und das Phasenverhalten von Fluiden in engen Porensystemen nicht auf eine realistische Weise. Dadurch führt die Anwendung der HK- bzw. SF-Methode systematisch zu geringeren Werten für die Porenweiten als die tatsächlich vorliegenden.

Mikroskopische Theorien hingegen, wie zum Beispiel die nicht-lokale Dichtefunktionaltheorie (NLDFE),^[111-119] beschreiben die Zustände der lokalen, flüssigkeitsähnlichen Phase in räumlich begrenzten Poren, die in Wechselwirkung mit den Porenoberflächen stehen. Somit berücksichtigt die Dichtefunktionaltheorie fundamentale Wechselwirkungen auf molekularer Ebene, die die Phasensysteme flüssig-flüssig und fest-flüssig charakterisieren. Darunter fallen die Oberflächenspannung sowie die Dichte des Porenfluids im flüssigen und festen Zustand wie auch der Kontaktwinkel zwischen Fluid und Porenwand. Als Basis für die Berechnungen werden Modellsysteme verwendet, die zum einen die Porengeometrie vorgeben und zum anderen das Adsorptiv sowie das Adsorbens bei der Messtemperatur. Für ein fest vorgegebenes System können nun theoretische Isothermen für variierende Porendurchmesser berechnet werden. Im Detail beschreibt die NLDFE die Strukturen von einfachen Flüssigkeiten nahe festen Oberflächen auf der Basis von oszillierenden Dichteprofilen. Durch die Berechnung dieser Profile für verschiedene Drücke in einer fest vorgegebenen Porengeometrie können dann theoretische Sorptionsisothermen ermittelt werden. Der Zusammenhang zwischen den theoretischen Isothermen und den experimentell ermittelten Sorptionsdaten kann durch die Generalisierte Adsorptions-Isotherme (GAI) wiedergegeben werden.

$$N\left(\frac{p}{p_0}\right) = \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} N\left(\frac{p}{p_0}, W\right) f(W) dW$$

$N\left(\frac{p}{p_0}\right)$ = experimentelle Adsorptionsdaten

W = Porenweite

$N\left(\frac{p}{p_0}, W\right)$ = Isotherme einer einzelnen Pore der Weite W

$f(W)$ = Porenweitenverteilungsfunktion

Sie gibt die Annahme wieder, dass die experimentelle Isotherme $N(p/p_0)$ durch eine Anzahl von individuellen Isothermen einzelner Porendurchmesser $N(p/p_0, W)$ multipliziert mit deren relativen Verteilung $f(W)$ über einen bestimmten Bereich der Porenweite wiedergegeben werden kann. Der Satz an theoretischen Isothermen für ein definiertes System wird dann zu einem Kernel zusammengefasst. Als Beispiel für einen Kernel kann hier die Adsorption von Argon bei 87 K an zeolithischen oder silicatischen Materialien mit einem zylindrischen Porenmodell genannt werden. Durch Lösen der GAI mit numerischen Verfahren kann nun die Porenweitenverteilung eines durch den Kernel vorgegebenen Systems aus Adsorbat und Adsorptiv mittels der experimentellen Isotherme eines porösen Materials berechnet werden.^[106,120,121] Der Anwendungsbereich eines jeden Kernels ist durch jenen Bereich der Porenweiten begrenzt, für den theoretische Isothermen berechnet wurden. Für gängige Adsorptive wie Argon oder Stickstoff bei den Messtemperaturen 77 K und 78 K können die meisten Kernels in einem Bereich von 0.35-100 nm angewendet werden. Dadurch besteht die Möglichkeit den gesamten Mikroporenbereich, wie auch den kompletten Mesoporenbereich im Hinblick auf die Porenweitenverteilung zu analysieren. Die NLDFT-Methode eignet sich somit sehr gut, um das Sorptionsverhalten an zeolithischen Materialien, welche häufig in Adsorptionsprozessen verwendet werden, zu simulieren und somit die experimentellen Daten zu analysieren.

Insbesondere kann sie aber auch auf mesoporöse Materialien angewendet werden, die in Abhängigkeit der Porengeometrie und Konnektivität verschiedene Hystereseformen aufzeigen.^[122,123] Im folgenden Abschnitt werden auf Grund dessen die verschiedenen Hystereseformen beschrieben und an einem ausgewählten Beispiel die

Ad- und Desorptionsmechanismen im Detail erläutert. Da es im Bereich der Mesoporen aufgrund verschiedener Porengeometrien zu unterschiedlichen Hystereseformen kommt, werden nach IUPAC vier Standard-Hysteresetypen H1 bis H4 klassifiziert (siehe Abbildung 13).^[103]

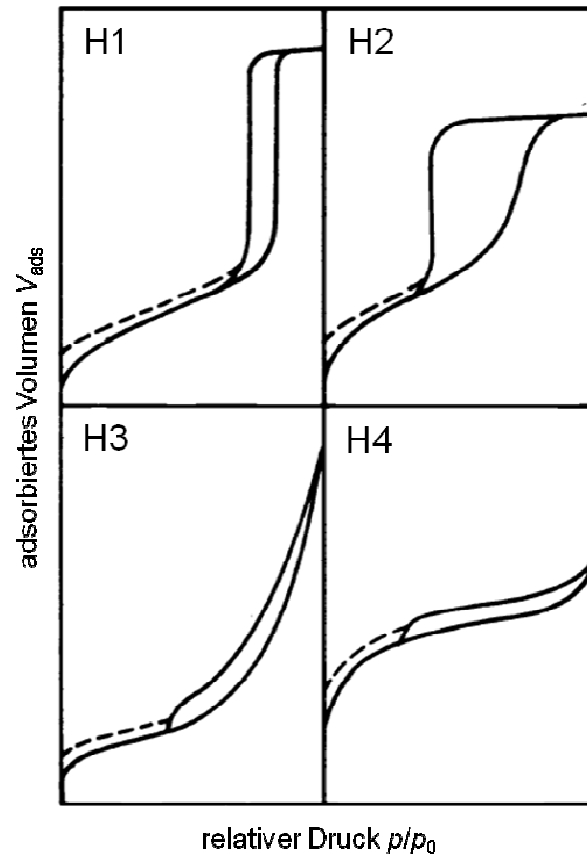


Abbildung 13: Standard-Hysteresetypen nach der IUPAC-Klassifizierung.^{nach [103]}

Der Hysteresetyp H1 zeigt einen nahezu parallelen Verlauf von Ad- und Desorptionsast bei einem fast vertikalen Anstieg des adsorbierten Volumens und tritt bei hochgeordneten mesoporösen Materialien mit einheitlichem Porendurchmesser auf. Im Gegensatz dazu zeigen H4-Hysteresen einen nur geringen Anstieg des adsorbierten Volumens und die Äste der Isotherme verlaufen nahezu parallel mit vertikaler Ausrichtung. Oftmals wird eine solche Hystereseform bei engen Schlitzporen und Flaschenhalsporen mit großem Porenkörper beobachtet. Aggregierte Materialien mit plättchenartiger Struktur besitzen zum einen eine hohe interpartikuläre Porosität und zeigen dadurch ein äußerst hohes adsorbiertes Volumen bei hohen Relativdrücken. Des Weiteren entstehen bei der Aggregation Poren von schlitzartiger Geometrie, die zu einer schmalen Hystereseform über einen weiten p/p_0 -Bereich zeigen. Derartig

poröse Verbindungen zeigen eine Hysterese vom Typ H3. Beim Standard-Hysteresetyp H2 ist ein besonderer Verlauf von Ad- und Desorptionsast zu beobachten. Während die Adsorption über einen breiteren Relativdruckbereich verläuft, erfolgt die Desorption stark verzögert, dann aber sprunghaft. Charakteristischerweise zeigen mesoporöse Materialien mit so genannten Tintenfassporen (ink-bottle pores) eine trianguläre Hysterese des Typs H2.^[124] Derartige Poren besitzen einen Porenkörper, welcher im Gegensatz zu den Porenöffnungen bzw. Porenhälsen stark überdimensioniert ist. Bezogen auf das gesamte Porensystem liegen somit große Porenkörper vor, die über lange Kanäle von geringem Durchmesser verbunden sind. Der klassische Mechanismus für die in Mesoporen bei der Adsorption von Gasen auftretenden Kapillarkondensation^[125-127] ist auf die intrinsische Eigenschaft des Phasenübergangs gas-flüssig in einem Raum von begrenztem Volumen zurückzuführen.^[128] Mit zunehmender Adsorption bilden sich an den Porenwänden metastabile, polyatomare bzw. polymolekulare Filme des Adsorptivs aus. Bedingt durch die Größe der Mesoporen ist die Energiebarriere für die Nukleation des gas-flüssig Phasenübergangs hoch und es kommt zu einer verzögerten Kondensation.^[129] Der Adsorptionsast endet demzufolge an der Stabilitätsgrenze eines metastabilen Films und es erfolgt ein Phasenübergang am Punkt der gasphasenähnlichen Spinodalen. Ein äquivalenter Mechanismus kann auch für die verzögerte Desorption angenommen werden, da hier ebenfalls ein metastabiler Zustand für die flüssigkeits-ähnliche Phase vorliegt. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass in mit Adsorbat gefüllten Mesoporen von einheitlich zylindrischer Form die Desorption ohne eine Energiebarriere für die Nukleation des flüssig-gas Phasenübergangs stattfindet, da permanent eine Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Gas in Form eines Meniskusses vorliegt.

Die zuvor genannten Annahmen für das Zustandekommen der Sorptionshysteresen konnten anhand der nicht-lokalen Dichtefunktionaltheorie (NLDFT) nachvollzogen werden.^[130] Theoretische Berechnungen auf Basis der NLDFT haben den Vorteil, dass ein kompletteres Bild der Phasenübergänge bei Ad- und Desorptionsvorgängen in Porensystemen erhalten werden kann, als es die klassisch thermodynamischen Methoden erlauben. Die folgende Abbildung 14 zeigt die auf Basis der NLDFT berechneten Ad- und Desorptionsisotherme für Stickstoff bei 77 K in Poren von sphärischer Gestalt, welche über Kanäle mit geringem Durchmesser verbunden sind und somit die Form von Tintenfassporen aufweisen.^[130]

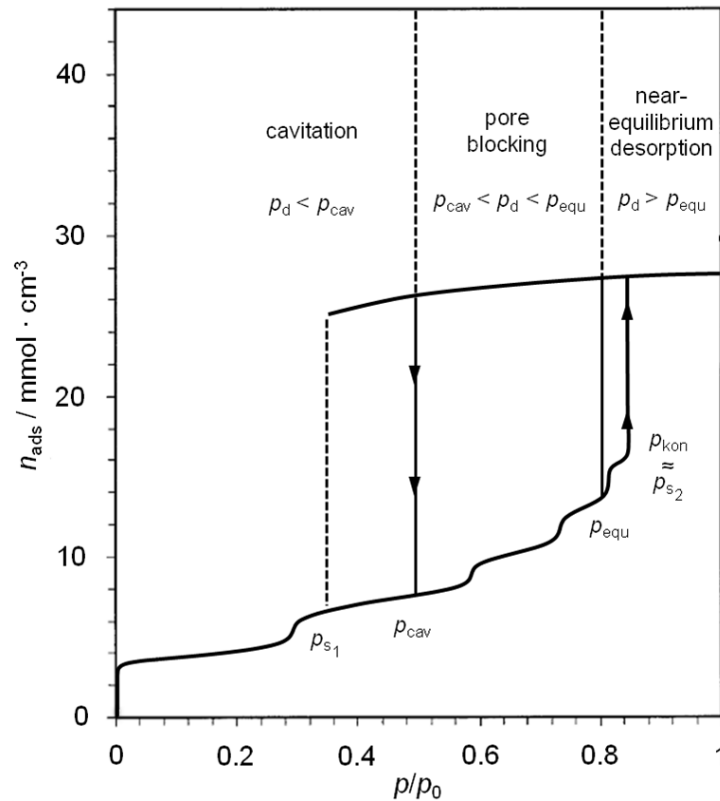


Abbildung 14: Nach NLDFT berechnete Sorptionsisothermen für N_2 bei 77 K an tintenfassförmigen Poren (ink-bottle pores) mit einem Durchmesser des Porenkörpers von 15.5 nm. Abkürzungen: p_{cav} : Desorptionsdruck der cavitation, p_d : Desorptionsdruck für die Porenhäule, p_{equ} : Gleichgewichtsdampfdruck der stabilen und metastabilen Phasen, p_{kon} : Druck der Kapillarkondensation, p_{s1} : Druck des spinodalen Phasenübergangs des metastabilen Porenfluids, p_{s2} : Druck des spinodalen Phasenübergangs der metastabilen Adsorptionsfilme. Nach Literatur^[130].

Für die Erklärung der Phasenübergänge im Laufe der Ad- und Desorption können die Sorptionsäste am Punkt p_{equ} (Gleichgewichtsdruck) in stabile und metastabile Bereiche unterteilt werden. Im Druckbereich $p < p_{equ}$ spiegelt der Adsorptionsast den stabilen Zustand des adsorbierten Films an den Porenwänden wieder. Hingegen kann der Desorptionsast in diesem Druckbereich dem metastabilen, überdehnten Existenzbereich des Fluids in den Poren zugeordnet werden. Dieser endet am Punkt p_{s1} , welcher der Spinodalen des metastabilen Fluids in den Poren entspricht. Im Bereich der Isothermen von $p > p_{equ}$ geht der Adsorptionsast in den metastabilen Bereich über und endet am Punkt p_{kon} , welcher ungefähr mit dem Punkt p_{s2} (Spinodale des metastabilen Films) übereinstimmt; dann erfolgt spontane Kondensation (Kapillarkondensation) in den Porenkörpern. Für die Desorption aus tintenfassförmigen Poren können unter Berücksichtigung der stabilen und der metastabilen Phase drei unterschiedliche Mechanismen abgeleitet werden, welche auch experimentell belegt

werden konnten. Der erste Mechanismus beschreibt die Desorption im Druckbereich $p_d > p_{\text{equ}}$ nahe dem Gleichgewichtszustand zwischen stabiler und metastabiler Phase und wird deshalb als near-equilibrium desorption bezeichnet. Der Druck p_d wird dem Desorptionsdruck des Porenhalses oder der benachbarten Pore zugeschrieben. Liegt der Druck p_d zwischen dem Gleichgewichtsdruck p_{equ} und dem Druck p_{cav} , tritt der pore blocking Effekt ein. Erfolgt die Desorption bei noch geringeren Relativdrücken im Bereich von $p_d < p_{\text{cav}}$, kommt es zur cavitation des metastabilen Adsorbats in den Porenkörpern. In der folgenden Abbildung 15 sind die verschiedenen Desorptionsmechanismen schematisch dargestellt.

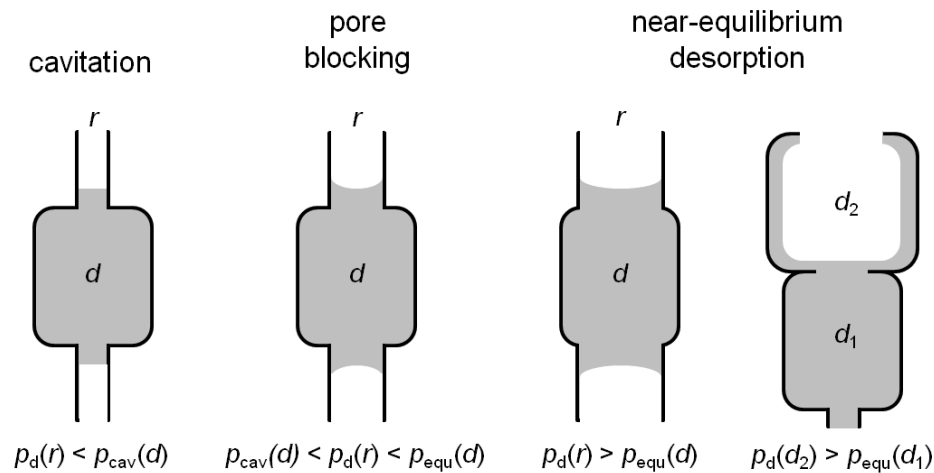


Abbildung 15: Schematische Darstellung verschiedener Porengeometrien sowie Struktur und Verteilung des Porenfluids für die Desorptionsmechanismen cavitation, pore blocking und near-equilibrium desorption aus tintenfassförmigen Poren.^{nach [130]}

Im Falle der near-equilibrium desorption muss als Voraussetzung der direkte Kontakt zwischen Porenfluid und Gasphase gegeben sein, damit es zur Ausbildung einer Phasengrenze kommen kann. Dieser Zustand ist an die Bedingung geknüpft, dass das Porenfenster zuerst geleert wird, damit die Porenkörper effektiv unblockt sind. Aufgrund dieser Tatsache führen zwei verschiedene Arten der Porengeometrie bzw. der Porenkonnektivität zu diesem Mechanismus der Desorption. Zum einen erfolgt die near-equilibrium desorption bei Poren mit sehr großen Fensteröffnungen, wo das Verhältnis zwischen Radius r des Porenhalses und des Durchmessers d des Porenkörpers groß ist und somit der Desorptionsdruck $p_d(r)$ des Porenfensters größer ist als der Druck $p_{\text{equ}}(d)$ im Porenkörper. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass eine Verbindung mit einer Pore an der Oberfläche des Materials vorliegt, deren Durchmesser d_2 größer ist als der Durchmesser d_1 der innenliegenden Pore. Die Oberflächenpore ist nur von einem polyatomaren bzw. polymolekularen

Adsorptionsfilm bedeckt, weshalb die innenliegende Pore bei Druckreduktion ungehindert über einen nahezu-Gleichgewichtszustand entleert werden kann.

Erfolgt die Desorption im metastabilen Bereich des Porenfluids, sind zwei unterschiedliche Mechanismen möglich. Für ein gegebenes Adsorptiv bei einer gegebenen Temperatur und in Abhängigkeit der Durchmesser der Porenhäule, tritt entweder pore blocking oder cavitation auf. Zusätzlich hat die Konnektivität der Poren und die Geometrie der benachbarten Poren einen Einfluss auf den Desorptionsdruck, bei dem sich der Porenkörper leert, allerdings wird der vorherrschende Mechanismus hauptsächlich durch die Weite der Porenfenster bestimmt. Im Bereich des pore blocking nimmt das Verhältnis zwischen dem Radius des Porenhalses r und dem Durchmesser des Porenkörpers d mittlere Werte an und der Desorptionsdruck der Porenhäule $p_d(r)$ liegt unterhalb des Gleichgewichtsdrucks $p_{\text{equ}}(d)$ für den Phasenübergang flüssig-gasförmig des Fluids im Porenkörper. Dadurch liegt eine effektive Blockierung durch die Porenhäule vor und es erfolgt somit zuerst die Desorption aus den Porenfenstern, worauf die schlagartige Entleerung der Porenkörper folgt. Der Phasenübergang verläuft dabei im Gleichgewichtszustand über eine Grenzfläche in Form eines Meniskusses. Die Desorption aus den Porenkörpern wird demzufolge durch die vorangegangene Entleerung der Porenhäule ausgelöst. Da der Desorptionsdruck der Porenfenster im Bereich des pore blocking direkt mit deren Durchmesser korreliert, kann der Desorptionsast zur Bestimmung der Porenweite herangezogen werden. Allerdings ist dieser Bereich auf eine kritische Porenweite der Porenhäule von ≈ 5 nm (für N_2 bei 77 K) beschränkt.^[130,131] Unterhalb dieses Wertes erfolgt die Desorption aus dem Porenkörpern über cavitation.

Dieser Mechanismus ist generell mit der spontanen Bildung und dem Wachstum einer Gasblase im metastabilen Fluid im Porenkörper verbunden und unabhängig von der Porenweite des Porenfensters, da die im Porenkörper gebildete Gasblase durch Diffusion desorbieren kann, während die Porenhäule gefüllt bleiben. Das Verhältnis zwischen Radius r des Porenhalses und des Durchmessers d des Porenkörpers ist demzufolge sehr klein und der Druck der cavitation $p_{\text{cav}}(d)$ liegt oberhalb des Desorptionsdrucks $p_d(r)$ des Porenhalses. Im Gegensatz zum pore blocking können somit keine Informationen über die Weite der Porenfenster mittels des Desorptionsastes gemacht werden. Der Desorptionsdruck aus den Poren $p_d(r)$ hängt im Falle der cavitation vom gewählten Adsorbat und der jeweiligen Messtemperatur

ab. Weiterhin konnte eine Abhängigkeit von der Porengeometrie und der Porengröße theoretisch und experimentell nachgewiesen werden.^[132]

Im Detail erfolgt cavitation über einen Nukleationsmechanismus, im Rahmen dessen eine Gasblase von kritischer Größe gebildet werden muss, um eine fortlaufenden Nachbildung der Gasphase zu initialisieren.^[133] Gasblasen unterhalb der kritischen Größe kollabieren und gehen wieder in die flüssige Phase über. Demzufolge muss die Energie für die Nukleationsbarriere überwunden werden. In experimentellen und theoretischen Sorptionsstudien konnte gezeigt werden, dass die Nukleationsenergie im Bereich von ≈ 6 nm bis ≈ 11 nm großen Poren nahezu linear ansteigt.^[132] Bei Porengrößen über dem zuvor genannten Bereich konnte keine Änderung für die Energiebarriere festgestellt werden. Als Ursache wird hier angeführt, dass sich die thermodynamischen Eigenschaften des Porenfluids mit ansteigendem Porendurchmesser den Eigenschaften der Flüssigkeit in der Bulkphase annähern, in welcher die Energie für die Nukleationsbarriere konstant bleibt. Diese Beobachtungen konnten somit die bisherige Annahme widerlegen, dass der Desorptionsdruck der cavitation nur vom Adsorbat und der Messtemperatur abhängt.

Trotzdem kann diese Tatsache als Basis für die Überprüfung des vorliegenden Mechanismus verwendet werden. Durch Messungen mit Stickstoff bei 77 K und Argon bei 87 K kann evaluiert werden, ob cavitation oder pore blocking vorliegt.^[131]

Im Falle des pore blocking müssen die mittels NLDFT ermittelten Porenweitenverteilungen aus dem Desorptionsast unabhängig vom verwendeten Adsorptiv eine Übereinstimmung zeigen. Liegt als Desorptionsmechanismus cavitation vor, fallen die ermittelten Porenweitenverteilungen deutlich unterschiedlich aus und es kann keine Aussage über den Durchmesser der Porenhälse getroffen werden.

Insgesamt gesehen ermöglichen Physisorptionsmessungen mit spezifischen Adsorptiven eine umfassende Analyse von porösen Materialien. Darin eingeschlossen sind vor allem detaillierte Informationen über die Porenweitenverteilung, Porengeometrie und Porenkonnektivität. Moderne Auswertemethoden wie die NLDFT ermöglichen zudem eine realistische Simulierung der thermodynamischen Eigenschaften des Adsorbats auf molekularer Ebene, was zu einer wesentlich präziseren Auswertung von experimentellen Sorptionsdaten führt.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen von Ad- und Desorptionsisothermen mit den Adsorptiven Stickstoff (77.4 K), Argon (87.3 und 77.4 K)

und Kohlenstoffdioxid (273.0 K) wurde das volumetrische Sorptionsgerät Autosorb-1-MP der Firma QUANTACHROME verwendet. Neben den Standarddruckmessköpfen wurde zusätzlich ein Hochpräzisionsmesskopf (Baratron MKS) für die Druckmessungen in der Messzelle verwendet. Während der Gleichgewichtseinstellung wurde die Messzelle verriegelt, um das Totvolumen weitmöglichst zu minimieren und die Messgenauigkeit des adsorbierten Volumens zu maximieren. Für die Messungen von Argon bei 87 K und Stickstoff bei 77 K wurde während der Messung fortlaufend der Sättigungsdampfdruck über die p_0 -Zelle gemessen. Der Sättigungsdampfdruck für Argon bei 77 K wurde mit 205 mmHg vorgegeben. Ebenso wurde dieser bei den Messungen mit Kohlenstoffdioxid mit 800 mmHg vorgegeben. Nachträglich wurden die Daten aus Messungen mit Argon bei 77 K und Kohlenstoffdioxid bei 273 K mit den Druckwerten 230 mmHg (p_0 des unterkühlten Argons) bzw. 26814 mmHg (p_0 für Kohlenstoffdioxid bei 273 K) umskaliert. Zur exakten Einstellung von 273 K für die Sorptionsmessungen mit Kohlenstoffdioxid wurde ein Temperiergefäß mit integriertem Rührer verwendet. Als Kältemedium wurde Wasser, versehen mit ausreichend Frostschutzmittel, verwendet. Das Temperiergefäß wurde an einen Umlaufkryostaten angeschlossen und konstant bei 273 K gekühlt. Messungen für den Bereich der Mikroporenfüllung wurden bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 1 \cdot 10^{-6}$, im Bereich der Mesoporen bei $p/p_0 = 0.025$ begonnen. Zur Aktivierung der Proben wurde diese zuvor für 24 h bei 200 °C im Hochvakuum ausgeheizt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software AS-1 Version 2.11 der Firma QUANTACHROME.

Theoretische und praktische Details wurden in Zusammenarbeit mit Dr. MATTHIAS THOMMES von der Firma QUANTACHROME INSTRUMENTS in Boynton Beach (Florida, USA) ausgearbeitet.

3.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Aufnahmen der Röntgen-Pulverdiffraktogramme erfolgten an einem Stadi-P Diffraktometer der Firma STOE. Die Proben wurden zwischen röntgenamorphen Polymerfolien platziert und in einem speziellen Probenträger fixiert. Alle Messungen wurden in θ - 2θ -Transmissionsgeometrie mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung durchgeführt. Die Monochromatisierung erfolgte mit einem JOHANNSON-Einkristallmonochromator (gebogener Ge-Einkristall in 111-Orientierung). Als Detektor diente ein positions-

sensitiver Detektor (Positional Sensitive Detector, PSD), welcher einen Winkelbereich von 7° erfasst. Der Messbereich der 2θ -Werte lag zwischen 3° und 50° . Die Schrittweite betrug $0.1^\circ 2\theta$. Pro Schritt wurde eine Zählzeit zwischen 10 und 85 Sekunden gewählt.

Die *in-situ*-Aufnahme von temperaturabhängigen Röntgen-Pulverdiffraktogrammen erfolgte mit dem Hochtemperaturaufsatz (High Temperature Attachment 0.65.3) der Firma STOE. Dazu wurde das Material fein gemörsert und in einer Quarzglaskapillare mit einem Durchmesser von 0.5 mm dicht gepackt. Der Hochtemperaturaufsatz wurde auf dem ω -Kreis montiert, die Messungen erfolgten in DEBYE-SCHERRER-Geometrie. Für die Aufnahme temperaturabhängiger Röntgendiffraktogramme *ex-situ* wurden die Proben bei der jeweiligen Temperatur für 24 h im Ofen gelagert und danach am Diffraktometer vom Typ Stadi-P vermessen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software WinXPow 1.08 der Firma STOE.

3.3 NMR-Spektroskopie an Festkörpern

^{27}Al -, ^{31}P -, ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden an einem BRUKER 500 bzw. 600 Avance III Spektrometer mit einer Feldstärke von 11.7 bzw. 14.1 T aufgenommen. Die MAS-Rotationsfrequenz lag bei 12.5 bzw. 14.0 kHz.

Die Anfertigung von Festkörper-NMR-Spektren erfolgte in Zusammenarbeit mit Dr. SHARON ASHBROOK und Prof. RUSSELL E. MORRIS von der School of Chemistry der University of St Andrews (Schottland) sowie mit Prof. FRANCIS TAULLELE an der Einrichtung Tectospin am Institut Lavoisier der University of Versailles (Frankreich).

3.4 ^1H -NMR-Spektroskopie im flüssigen Zustand

Die Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren in Lösung erfolgte an einem DPX-400-Spektrometer der Firma BRUKER. Als interner Standard wurde Tetramethylsilan verwendet. Als Lösungsmittel wurden D_2O und CDCl_3 eingesetzt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software MestRec 2.3.

3.5 Infrarotspektroskopie

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte mit einem Fourier-Transform-Infrarotspektrometer der Firma BRUKER vom Typ Tensor 27. Die Messungen erfolgten zum einen in Transmission mit Kaliumbromid-Presslingen. Dazu wurde eine gewisse Probenmenge mit KBr vermengt, gleichmäßig verrieben und gepresst. Messungen in Reflektion erfolgten ohne weitere Probenpräparation mit einer ATR-Einheit (ATR = abgeschwächte Totalreflektion). Zur Auswertung diente das Programm OPUS 5.0.

3.6 Simultane Thermoanalyse

Simultane Thermoanalysen wurden mit dem Gerätetyp Simultaneous Thermal Analyser 429 der Firma NETZSCH durchgeführt. Dazu wurden ungefähr 20 mg der Probe in einen Korundtiegel gefüllt und in Luftatmosphäre mit einer Aufheizrate von 5 °C / min bis 1000 °C aufgeheizt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software Proteus Thermal Analysis der Firma NETZSCH.

Die simultane Thermoanalysen wurden von Dr. OLGA KUFELT, BIRGIT BEIßE und Dipl.-Chem. ANDREAS SCHAATE durchgeführt.

3.7 Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden an einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop des Typs JSM-6700 der Firma JEOL angefertigt. In Abhängigkeit der Auflösung wurden verschiedene Arbeitsabstände und Detektoren verwendet. Für hochaufgelöste Aufnahmen wurde der SEI-Detektor (secondary electron image) bei einem Arbeitsabstand von 1.5-3 mm verwendet. Alle übrigen Aufnahmen wurden bei einem Abstand zwischen 8 und 15 mm angefertigt. In diesem Bereich wurde ein LEI-Detektor (lower electron image, EVERHART-THORNLEY-Detektor) ausgewählt. Zur Probenpräparation wurden die pulverförmigen Materialien auf ein Graphit-Pad aufgebracht. Für Aufnahmen von Proben mit nanoskaligen Anteilen oder für hochauflösende Aufnahmen wurde das Material mittels Ultraschall in Ethanol suspendiert und auf plan geschliffene Graphitblöcke aufgebracht. Vor der Anfertigung der Aufnahmen wurden die präparierten Probenträger im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur und einem Druck von 50 mbar gelagert.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. OLIVER CZUPRAT am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover angefertigt.

3.8 Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen wurden an einem Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskop vom Typ JEM-2100F-UHR der Firma JOEL angefertigt, welches mit einem SCHOTTKY-Feldemitter ausgestattet ist. Die maximale Beschleunigungsspannung betrug 200 kV. Zusätzlich wurden Aufnahmen im STEM Modus (Scanning Transmission Electron Microscope) angefertigt und das Beugungsverhalten der Materialien im SAED Modus (Selected Area Electron Diffraction, Feinbereichselektronenbeugung) analysiert. Zur Probenpräparation wurden im ersten Schritt die pulverförmigen Materialien in Ethanol mittels Ultraschall suspendiert. Dann wurde ein Grid aus Kupfer in die Suspension getaucht und getrocknet. Bei ausgewählten Proben wurden diese zuvor mit Ethanol vermischt, dann in einem Achatmörser verrieben und mittels einer Pasteurpipette auf ein Kupfer-Grid gegeben. Für hochaufgelöste Aufnahmen sowie für Aufnahmen von Querschnittprofilen wurden Kristalle in Epoxidharz vom Typ Epotek 353 ND eingebettet und Dünnschichtpräparate angefertigt.

Die Aufnahmen am Transmissionselektronenmikroskop wurden in Zusammenarbeit mit Dr. ARMIN FELDHOF und FRANK STEINBACH vom Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover durchgeführt. Des Weiteren erfolgte eine Kooperation mit Dr. WUZONG ZHOU und M. Sc. ROSS BLACKLEY von der Electron Microscope Facility an der University of St Andrews (Schottland).

Die Elektronenbeugungstomographie-Studien wurden in der Arbeitsgruppe von Dr. UTE KOLB am Insitut für Physikalische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz an einem Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskop vom Typ FEI TECNAI F30 S-TWIN (Beschleunigungsspannung: 300 kV) durchgeführt. In Abhängigkeit von den Anforderungen wurden beide der oben beschriebenen Präparationstechniken angewendet.

4 Experimenteller Teil

4.1 Synthese der ionischen Flüssigkeiten

Im folgenden Abschnitt werden die Synthesen der verwendeten ionischen Flüssigkeiten beschrieben, welche für die Darstellung der verschiedenen zeotypen Verbindungen eingesetzt wurden.

4.1.1 Synthese des 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromids

Zur Darstellung des 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromids [EMIm]Br wurden 43.12 g (399 mmol) Ethylbromid für 30 Minuten mit Argon entgast. Für die Reaktion wurde ein 250-mL-Dreihalskolben drei Mal unter Vakuum ausgeheizt und anschließend permanent unter Argon gehalten. Nach der Zugabe von 25 g (305 mmol) redestilliertem *N*-Methylimidazol wurde dieses auf 0 °C heruntergekühlt. Das entgaste Ethylbromid wurde unter Rühren über ein Septum langsam zugetropft. Danach wurde das Septum durch einen zuvor bei 60 °C im Trockenschrank gelagerten Rückflusskühler ausgetauscht und das Gemisch unter Argon bis zum Beginn des Rückflusses (≈ 40 °C) erhitzt. Nach drei Stunden wurde die Reaktion abgebrochen und die Lösung kühlte im Argonstrom ab. Der gelblich auskristallisierte Feststoff wurde unter der Argondusche abgesaugt und mehrmals mit 150 mL Ethylacetat gewaschen. Die Trocknung des Produktes erfolgte bei 60 °C für 48 h im Feinvakuum.

[EMIm]Br: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O), δ 1.53 (t, 3H), δ 3.96 (s, 3H), δ 4.26 (q, 2H), δ 7.46 (t, 1H), δ 7.53 (t, 1H), δ 8.76 (s, 1H).

4.1.2 Synthese des 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis-(trifluor-methylsulfonyl)imids

Für die Synthesen des 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis-(trifluormethylsulfonyl)-imids ([EMIm]Tf₂N) wurden ausschließlich Gefäße und Materialien aus Polyethylen (PE) bzw. Polypropylen (PP) verwendet, da diese ionische Flüssigkeit Glasoberflächen sehr stark benetzt. Dies führt zu einer stark verminderten Ausbeute während der Präparation.

Zur Darstellung des [EMIm]Tf₂N wurden 25.0 g (130 mmol) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid in 29.0 mL Wasser gelöst. Danach wurden unter Rühren 37.6 g (130 mmol) LiTf₂N zugegeben und mit 20.0 mL Wasser nachgespült. Nach einer Zeit von 4 h wurde die Reaktion beendet und die Trennung der zwei entstandenen Phasen abgewartet. Die obere wässrige Phase wurde abdekantiert und die ölige Phase mindestens sechs mal mit jeweils 40.0 mL Wasser gewaschen. Das Waschwasser wurde während der Aufarbeitung fortlaufend mit einer konzentrierten AgNO₃-Lösung auf Bromid getestet. Um das noch stark wasserhaltige [EMIm]Tf₂N zu trocknen, wurde es für mindestens 24 h bei 60 °C im Ölbad unter Feinvakuum getrocknet.

[EMIm]Tf₂N: ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆), δ 1.35 (t, 3H), δ 3.80 (s, 3H), δ 4.14 (q, 2H), δ 7.77 (t, 1H), δ 7.86 (t, 1H), δ 9.65 (s, 1H).

4.1.3 Synthese des 1-Ethyl-3-methylimidazolium-*L*-lactats

Für die Darstellung des 1-Ethyl-3-methylimidazolium-*L*-lactats ([EMIm]*L*-Lactat) wurde eine 50-%ige Lösung des 1-Ethyl-3-methylimidazoliummethylcarbonat in Methanol verwendet. 10 g dieser methanolischen Lösung (entspricht 26.8 mmol 1-Ethyl-3-methylimidazoliummethylcarbonat) wurden in einem Rundkolben aus Polytetrafluoroethylen (PTFE) vorgelegt. Unter Rühren wurden dann 2.47 g *L*-Lactatsäure (26.8 mmol) hinzugegeben. Danach wurde so lange gerührt, bis kein CO₂ mehr entwich. Das Methanol wurde am Rotationsverdampfer so weit als möglich abgezogen. Die vollständige Entfernung des Lösungsmittels und die Trocknung der ionischen Flüssigkeit erfolgte bei Raumtemperatur für 24 h unter Feinvakuum.

[EMIm]*L*-Lactat: ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆), δ 1.06 - 1.07 (d, 3H), δ 1.38 - 1.42 (t, 3H), δ 3.45 - 3.50 (q, 1H), δ 3.87 (s, 3H), δ 4.19 - 4.24 (q, 2H), δ 7.77 (t, 1H), δ 7.86 (t, 1H), δ 9.65 (s, 1H).

4.1.4 Synthese des 1-Ethyl-3-methylimidazolium-*L*-aspartats

Zur Darstellung des 1-Ethyl-3-methylimidazolium-*L*-aspartats [EMIm]₂*L*-Aspartat wurde eine 50-%ige Lösung des 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydrogencarbonat in Methanol und Wasser im Verhältnis 2:3 verwendet. 10 g dieser Lösung (entspricht 29.0 mmol 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydrogencarbonat) wurden in einem Rund-

kolben aus Polytetrafluoroethylen (PTFE) vorgelegt. Unter Rühren wurden nun 1.97 g *L*-Asparaginsäure (29.0 mmol) zugegeben. Nun wurde so lange gerührt, bis kein CO₂ mehr entwich. Im nächsten Schritt wurden Wasser und Methanol am Rotationsverdampfer so weit als möglich entfernt. Die vollständige Entfernung der Lösungsmittel erfolgte bei Raumtemperatur für 24 h im Feinvakuum.

[EMIm]*L*-Aspartat: ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆), δ 1.35 (t, 3H), δ 2.03 (d, 1H), δ 2.25 (d, 1H), δ 3.16 (t, 1H), δ 3.80 (s, 3H), δ 4.14 (q, 2H), δ 7.66 (s, 1H), δ 7.74 (s, 1H), δ 9.23 (s, 1H).

4.2 Synthese von zeotypen Verbindungen in anionen-gemischten ionischen Flüssigkeiten

Das Prinzip der Synthese von zeotypen Aluminiumphosphaten in ionischen Flüssigkeiten mit gemischten Anionen wurde auf folgende Weise experimentell umgesetzt. Die ionischen Flüssigkeiten wurden jeweils einzeln mit dem gewählten Kation 1-Ethyl-3-methylimidazolium ([EMIm]⁺), welches als strukturdirigierendes Agens (SDA) fungieren soll, und den zu mischenden Anionen synthetisiert. Diese ionischen Flüssigkeiten, welche sich nur durch das Anion unterscheiden, wurden dann in den gewählten molaren Verhältnissen für die Synthesen verwendet. Die homogene Durchmischung erfolgte *in-situ* während der Synthese. Zur eindeutigen Benennung dieser anionen-gemischten Systeme wird fortlaufend die folgende Nomenklatur verwendet. Das Kation steht in eckigen Klammern gefolgt von den beiden Anionen, wobei das Mischungsverhältnis durch die tiefgestellten Indizes angegeben wird. Die allgemeine Formel lautet somit [Kation]Anion_{1-x}(Anion₂)_x, wobei x Werte von 0 bis 1 annehmen kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich ionische Flüssigkeiten mit dem 1-Ethyl-3-methylimidazoliumkation verwendet. In Bezug auf den anionischen Teil wurden nur binäre Anionengemische untersucht. Im Detail wurden die Systeme bestehend aus den Anionen Bromid und Bistrifluormethylsulfonylimid (Br⁻/Tf₂N⁻) sowie Bromid und *L*-Lactat (Br⁻/*L*-Lactat) untersucht. Teilweise wurde das System mit dem Anionengemisch Bromid und *L*-Aspartat (Br⁻/*L*-Aspartat) bearbeitet. Neben den ionischen Flüssigkeiten mit nur einem Anion, wurden somit sieben verschiedene Mischungsverhältnisse ausgewählt. Abbildung 16 zeigt die allgemeine Zusammensetzung der

anionen-gemischten ionischen Flüssigkeiten und die gewählten molaren Verhältnisse der Anionen für die ionothermalen Synthesen.

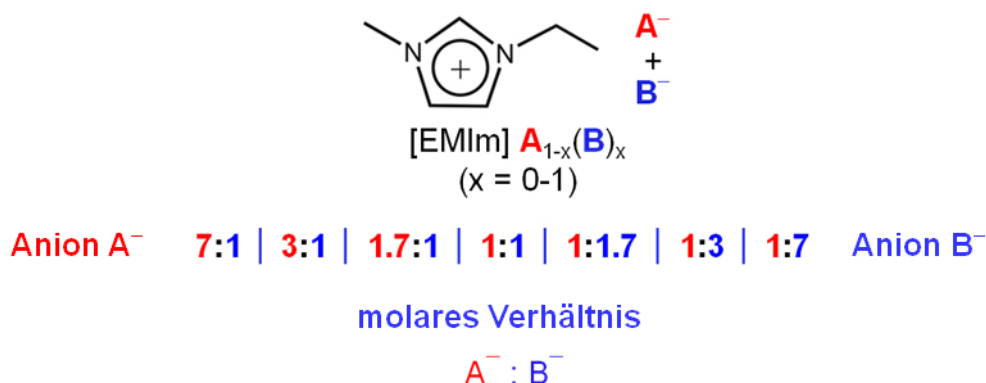


Abbildung 16: Allgemeine Zusammensetzung der anionen-gemischten ionischen Flüssigkeiten und die gewählten molaren Verhältnisse der Anionen.

4.2.1 Trocknung und Lagerung der ionischen Flüssigkeiten

Aufgrund des teilweise sehr ausgeprägten hygroskopischen Charakters der ionischen Flüssigkeiten wurden diese permanent unter Schutzgasatmosphäre gehalten und ausschließlich Gefäße mit Schliffen verwendet, die zusätzlich noch mit Parafilm[®] abgedichtet wurden. Des Weiteren wurden die Stopfen mit PTFE-Dichtringen der Firma GLINDEMANN versehen, um die Gefäße hermetisch abzudichten.

Um den Gehalt an Wasser äußerst gering zu halten, wurden die ionischen Flüssigkeiten direkt nach der Synthese für 24 h bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet. Um den Gehalt an Wasser konstant zu halten, wurden diese weiterhin unter Hochvakuum gehalten, jedoch bei Raumtemperatur.

Zur Erzeugung des Feinvakuums wurde eine Drehschieberpumpe mit einer Saugleistung von mindestens 3 m³/h als Vorvakuumpumpe verwendet. Um Hochvakuumbedingungen herzustellen, wurde eine Turbomolekularpumpe mit einer nominalen Rotationsgeschwindigkeit von 75000 rpm eingesetzt. Die Messung der Güte des Vakuums erfolgte mit einer Penning-Messröhre mit vorgeschalteter Pirani-Messröhre.

4.2.2 Details zur verwendeten Mikrowellentechnik

Die Darstellung der verschiedenen zeotypen Verbindungen erfolgte mit einem Mikrowellensystem für Laborsynthesen vom Typ EXPLOROR-12-HYBRID der Firma

CEM. Dieses System ist mit einer Mono-Mode-Mikrowellenkammer ausgestattet und arbeitet dadurch mit fokussierter Mikrowellenstrahlung. Die Synthesen wurden je nach Ansatzmenge in 10, 35 oder 80 mL Glasphiolen durchgeführt. Mit 10 oder 35 mL Phiolen konnte im automatischen Betrieb gearbeitet werden. Der integrierte Magnetprüher mit drei verschiedenen Geschwindigkeitsstufen erlaubte eine Homogenisierung des Reaktionsgemisches. Die Steuerung und Programmierung des Mikrowellensystems erfolgte mit der Synergy-Software der Firma CEM.

4.3 Synthese von Aluminiumphosphaten im anionen-gemischtem System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{Tf}_2\text{N})_x$

Die Darstellung der Aluminiumphosphate im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{Tf}_2\text{N})_x$ wurde folgendermaßen durchgeführt. Die benötigte Menge an 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid ($[\text{EMIm}]\text{Br}$) wurde in einen 50 mL Schlenkkolben eingewogen und für mindestens vier Stunden im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis-(trifluormethylsulfonyl)imid ($[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$) wurde direkt vor der Präparation des Synthesegemisches in eine Flasche aus Polypropylen (PP) mit Schraubverschluss und einem Volumen von 4 mL eingewogen. Im nächsten Schritt wurde eine neue 10 mL Galsphiole, welche zuvor mit Wasser und Aceton ausgespült wurde, mit den Edukten befüllt. Dazu wurden die benötigten Mengen an Aluminiumtrisisopropoxyolat ($\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$) und 85-%ige *ortho*-Phosphorsäure eingewogen und mit einem Spatel vermischt. Nachfolgend wurde 48-%ige Flusssäure mit einer Transferpette zugegeben und ein weiteres Mal mit dem Spatel vermischt. Nun wurde ein neuer Rührstab (10 x 3 mm) in die Galsphiole gegeben und im nächsten Schritt das zuvor abgewogene $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$. Über einen Feststofftrichter wurde das $[\text{EMIm}]\text{Br}$ rasch zugeben und die Phiole verschlossen. Für die Synthesen mit den reinen ionischen Flüssigkeiten wurde entsprechend jeweils nur das $[\text{EMIm}]\text{Br}$ oder $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ zugegeben. Die Synthesen wurden generell für 60 Minuten bei 180 °C und einer Leistung von 150 Watt durchgeführt. Während der kompletten Reaktionszeit wurde auf der höchst wählbaren Stufe des integrierten Magnetprühers gerührt, um eine homogene Durchmischung der ionischen Flüssigkeiten und der Reaktanden zu gewährleisten. Die folgende Tabelle 5 zeigt die Ansatzmengen der Edukte für die ionothermalen Synthesen. Angegeben sind die

verwendeten Mengen der ungemischten ionischen Flüssigkeiten [EMIm]Br und [EMIm]Tf₂N.

Tabelle 5: Ansatzmengen für die Synthese der Aluminiumphosphate in den ionischen Flüssigkeiten [EMIm]Br und [EMIm]Tf₂N. Die Ansatzmengen für die anionen-gemischten ionischen Flüssigkeiten sind in Tabelle 6 aufgeführt.

	$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	m / g	n / mmol	molare Equi.
Al(O <i>i</i> Pr) ₃	204.24	0.10	0.49	1.00
H ₃ PO ₄ aq 85 Gew. %	98.00	0.17	1.47	3.00
HF _{aq} 48 Gew. %	20.00	$1.70 \cdot 10^{-2}$ (15 μL)	0.41	0.84
[EMIm]Br	191.07	2.00	10.47	21.37
[EMIm]Tf ₂ N	391.33	4.10	10.47	21.37

Für die Synthesen im anionen-gemischten System [EMIm]Br_{1-x}(Tf₂N)_x wurden analoge Mengen an Al(O*i*Pr)₃, H₃PO₄ und HF verwendet wie in Tabelle 5 aufgeführt. Die molaren Verhältnisse und die jeweiligen Mengen an [EMIm]Br und [EMIm]Tf₂N für die einzelnen Mischungsverhältnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Verwendete Mengen an [EMIm]Br und [EMIm]Tf₂N für die in der Synthese der Aluminiumphosphate verwendeten Mischungsverhältnisse der Anionen. Die Mengen an Al(O*i*Pr)₃, H₃PO₄ und HF können der Tabelle 5 entnommen werden.

Br ⁻ : Tf ₂ N ⁻	m / g	n / mmol	m / g	n / mmol
	[EMIm]Br	[EMIm]Br	[EMIm]Tf ₂ N	[EMIm]Tf ₂ N
7 : 1	1.75	9.16	0.51	1.31
3 : 1	1.50	7.85	1.03	2.62
1.7 : 1	1.25	6.54	1.54	3.93
1 : 1	1.00	5.23	2.06	5.23
1 : 1.7	0.75	3.93	2.56	6.54
1 : 3	0.50	2.62	3.07	7.85
1 : 7	0.25	1.31	3.58	9.16

4.3.1 Aufarbeitung der ionothermalen Synthesen im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{Tf}_2\text{N})_x$

Zur Aufarbeitung der Synthesen wurde die viskose Reaktionsmasse nach der Reaktion in Wasser und Methanol gelöst bzw. suspendiert. Danach wurde die Lösung abgesaugt und mit ausreichend Wasser nachgewaschen. Zusätzlich wurde mit Methanol gewaschen, um alle Reste der ionischen Flüssigkeit $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ zu entfernen. Im letzten Schritt wurde mit Aceton nachgewaschen, um die Trocknung des Produktes zu beschleunigen. Zur weiteren Trocknung wurde das Produkt über Nacht an Luft bei Raumtemperatur gelagert.

4.4 Synthese von Aluminiumphosphaten im anionen-gemischtem System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{L-Lactat})_x$

Für die Synthesen der Aluminiumphosphate im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{L-Lactat})_x$ wurde die benötigte Menge an 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid ($[\text{EMIm}]\text{Br}$) in einen 50 mL Schlenkkolben eingewogen und für mindestens vier Stunden im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das 1-Ethyl-3-methylimidazolium-*L*-lactat ($[\text{EMIm}]\text{L-Lactat}$) wurde direkt vor der Präparation des Synthesegemisches in eine Flasche aus Polypropylen (PP) mit Schraubverschluss und einem Volumen von 4 mL eingewogen.

Im nächsten Schritt wurde eine neue 10 mL Galsphiole, welche zuvor mit Wasser und Aceton ausgespült wurde, mit den Edukten befüllt. Dazu wurden die benötigten Mengen an Aluminiumtrisopropoxyolat ($\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$) oder Aluminium-*L*-lactat ($\text{Al}(\text{L-Lactat})_3$) und 85-%ige *ortho*-Phosphorsäure eingewogen und mit einem Spatel vermischt. Nachfolgend wurde 48-%ige Flusssäure mit einer Transferpette zugegeben und ein weiteres Mal mit dem Spatel vermischt. Nun wurde ein neuer Rührstab (10 x 3 mm) in die Galsphiole gegeben und im nächsten Schritt das zuvor abgewogene $[\text{EMIm}]\text{L-Lactat}$. Über einen Feststofftrichter wurde das $[\text{EMIm}]\text{Br}$ rasch zugeben und die Phiole verschlossen. Für die Synthesen mit den reinen ionischen Flüssigkeiten wurde jeweils nur das $[\text{EMIm}]\text{Br}$ oder $[\text{EMIm}]\text{L-Lactat}$ zugegeben. Die Synthesen wurden je nach Mischungsverhältnis der ionischen Flüssigkeiten für 60 Minuten bei 160 °C oder 180 °C und einer Leistung von 150 Watt durchgeführt. Während der kompletten Reaktionszeit wurde auf der höchst wählbaren Stufe des integrierten Magnetrührers gerührt, um eine homogene

Durchmischung der ionischen Flüssigkeiten und der Reaktanden zu gewährleisten. Die folgende Tabelle 7 zeigt die Ansatzmengen der Edukte für die ionothermalen Synthesen. Es sind die verwendeten Mengen der ungemischten ionischen Flüssigkeiten [EMIm]Br und [EMIm]*L*-Lactat angegeben.

Tabelle 7: Ansatzmengen für die Synthese der Aluminiumphosphate in den ionischen Flüssigkeiten [EMIm]Br und [EMIm]*L*-Lactat. Die Ansatzmengen für die anionen-gemischten ionischen Flüssigkeiten sind in Tabelle 8 aufgeführt.

	$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	m / g	n / mmol	molare Equi.
Al(<i>Oi</i> Pr) ₃	204.24	0.10	0.49	1.00
		oder		
Al(<i>L</i> -Lactat) ₃	294.20	0.14	0.49	1.00
H ₃ PO ₄ aq 85 Gew. %	98.00	0.17	1.47	3.00
HF _{aq} 48 Gew. %	20.00	$1.70 \cdot 10^{-2}$ (15 μL)	0.41	0.84
[EMIm]Br	191.07	2.00	10.47	21.37
[EMIm] <i>L</i> -Lactat	200.23	2.10	10.47	21.37

Für die Synthesen im anionen-gemischten System [EMIm]Br_{1-x}(*L*-Lactat)_x wurden analoge Mengen an Al(*Oi*Pr)₃, H₃PO₄ und HF verwendet wie in Tabelle 7 aufgeführt. Die molaren Verhältnisse und die jeweiligen Mengen an [EMIm]Br und [EMIm]*L*-Lactat für die einzelnen Mischungsverhältnisse sind in der folgenden Tabelle 8 aufgeführt

Tabelle 8: Eingesetzte Mengen an [EMIm]Br und [EMIm]*L*-Lactat für die in der Synthese der Aluminiumphosphate verwendeten Mischungsverhältnisse der Anionen. Die Mengen an Al(O*i*Pr)₃, H₃PO₄ und HF können der Tabelle 7 entnommen werden.

Br ⁻ : <i>L</i> -Lactat	<i>m</i> / g	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / g	<i>n</i> / mmol
	[EMIm]Br	[EMIm]Br	[EMIm] <i>L</i> -Lactat	[EMIm] <i>L</i> -Lactat
7 : 1	1.75	9.16	0.26	1.31
3 : 1	1.50	7.85	0.52	2.62
1.7 : 1	1.25	6.54	0.79	3.93
1 : 1	1.00	5.23	1.05	5.23
1 : 1.7	0.75	3.93	1.31	6.54
1 : 3	0.50	2.62	1.57	7.85
1 : 7	0.25	1.31	1.84	9.16

4.4.1 Aufskalierung der Synthesen

Für die Mischungsverhältnisse Br⁻ / *L*-Lactat von 7 : 1 und 3 : 1 konnte eine Aufskalierung auf die fünffache Ansatzmenge (siehe Tabelle 9) erfolgreich umgesetzt werden. Die Präparation des Synthesegemisches erfolgte analog zu Abschnitt 3.4 in Glasphiolen mit einem Volumen von 35 mL. Um weiterhin eine homogene Durchmischung der Reaktanden zu gewährleisten, wurde ein Rührstab mit den Abmessungen 20 x 15 mm verwendet. Als Aluminiumquelle wurde hier das Aluminium-*L*-lactat verwendet. In Tabelle 9 sind die Ansatzmengen für die jeweiligen Mischungsverhältnisse aufgelistet.

Tabelle 9: Ansatzmengen der um den Faktor fünf aufskalierten Synthesen für die Mischungsverhältnisse von $\text{Br}^-/L\text{-Lactat}$ von 7 : 1 und 3 : 1.

	$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	m / g	n / mmol	molare Equi.
$\text{Al}(L\text{-Lactat})_3$	294.20	0.70	2.45	1.00
$\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ aq}$ 85 Gew. %	98.00	0.85	7.35	3.00
HF_{aq} 48 Gew. %	20.00	$8.50 \cdot 10^{-2}$ (75 μL)	2.05	0.84
$\text{Br}^- : L\text{-Lactat} \text{ 7 : 1}$				
[EMIm]Br	191.07	8.75	45.80	18.70
[EMIm] $L\text{-Lactat}$	200.23	1.31	6.55	2.67
$\text{Br}^- : L\text{-Lactat} \text{ 3 : 1}$				
[EMIm]Br	191.07	7.50	39.50	16.12
[EMIm] $L\text{-Lactat}$	200.23	2.62	13.10	5.35

Aus Tabelle 10 können die Syntheseparameter für die jeweiligen Mischungsverhältnisse entnommen werden.

Tabelle 10: Parameter für die um den Faktor fünf aufskalierten Synthesen mit den Mischungsverhältnissen von 7 : 1 und 3 : 1 für $\text{Br}^-/L\text{-Lactat}$.

$\text{Br}^-/L\text{-Lactat}^-$	$T / ^\circ\text{C}$	Leistung / W	t / min	Rührgeschwindigkeit
7 : 1	160	150	60	höchste Stufe
3 : 1	180	150	60	höchste Stufe

4.4.2 Zeitabhängige Synthesen

Zur detaillierten Aufklärung des Kristallisationsmechanismus wurden zeitabhängige Synthesen mit einem Mischungsverhältnis von 7 : 1 für $\text{Br}^-/L\text{-Lactat}$ durchgeführt. Um die Vorgänge besonders im Anfangsstadium untersuchen zu können, wurden jeweils Synthesen mit einer Reaktionszeit von 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30 und der Standardreaktionszeit von 60 Minuten gewählt.

Zur Durchführung der Synthesen wurden 10 mL Glasphiolen mit Rührstäben der Abmessung 10 x 3 mm verwendet. Die Synthesetemperatur betrug 160 °C für die Dauer der jeweils oben genannten Reaktionszeiten. Das Reaktionsgemisch wurde analog zur Durchführung, wie unter Abschnitt 4.4 beschrieben, präpariert. In der nachfolgenden Tabelle 11 sind die verwendeten Ansatzmengen aufgeführt.

Tabelle 11: Ansatzmengen der um den Faktor fünf aufskalierten Synthesen für die Mischungsverhältnisse von Br⁻/*L*-Lactat von 7 : 1 und 3 : 1.

	M / g · mol ⁻¹	m / g	n / mmol	molare Equi.
Al(<i>L</i> -Lactat) ₃	294.20	0.14	0.49	1.00
H ₃ PO ₄ aq 85 Gew. %	98.00	0.17	1.47	3.00
HF _{aq} 48 Gew. %	20.00	1.70 · 10 ⁻² (15 µL)	0.41	0.84
[EMIm]Br	191.07	1.75	9.16	18.70
[EMIm] <i>L</i> -Lactat	200.23	0.26	1.31	2.67

Da sich das Produkt besonders in frühen Kristallisationstadien aus einem hohen Anteil an Nanopartikeln zusammensetzt, erfolgte die Isolierung der Reaktionsprodukte mittels Zentrifugation. Dazu wurde die viskose Mischung nach der Reaktion im ersten Schritt in wenig destilliertem Wasser gelöst bzw. suspendiert und in Zentrifugengefäße aus Polypropylen (PP) mit einem Volumen von 15 mL gefüllt. Um die Reaktionsprodukte effektiv abzutrennen, wurde pro Zyklus von 30 Minuten eine Rotationsgeschwindigkeit von 12000 rpm gewählt. Im zweiten Schritt wurde die überstehende Lösung vorsichtig abdekantiert, das Zentrifugengefäß erneut mit destilliertem Wasser befüllt und ein weiteres Mal zentrifugiert. Diese Abfolge der Schritte wurde fünf Mal wiederholt. Die Trocknung der Produkte erfolgte im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur.

4.4.3 Aufarbeitung der ionothermalen Synthesen im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{L-Lactat})_x$

Zur Aufarbeitung der Synthesen wurde die viskose Reaktionsmasse nach der Reaktion in Wasser gelöst bzw. suspendiert. Danach wurde die Lösung abgesaugt und mit reichlich Wasser nachgewaschen. Im letzten Schritt wurde mit Aceton nachgewaschen, um die Trocknung des Produktes zu beschleunigen. Zur weiteren Trocknung wurde das Produkt über Nacht an Luft bei Raumtemperatur gelagert.

4.4.4 Synthese von Silicium- und Cobaltaluminiumphosphaten

Das zeotype Aluminiumphosphat, welches bei einem Verhältnis von Bromid zu *L*-Lactat von 7 : 1 erhalten wurde, konnte durch Einbringen von amorpher Kieselsäure (Cab-O-Sil[®]) oder Cobalhydroxid ($\text{Co}(\text{OH})_2$) in das Reaktionsgemisch, auch als Siliciumaluminiumphosphat (SAPO) sowie als Cobaltaluminiumphosphat (CoAlPO) dargestellt werden. Das Synthesegemisch wurde wie in Abschnitt 4.4 beschrieben hergestellt. Zusätzlich wurden 0.12 Mol-Äquivalente Cab-O-Sil[®] oder $\text{Co}(\text{OH})_2$ zugegeben. Die Synthesen wurden für 60 Minuten bei 160 °C durchgeführt.

4.5 Synthese von Aluminiumphosphaten im anionen-gemischtem System $[\text{EMIm}]_2\text{Br}_{2-x}(\text{L-Aspartat})_{0+0.5x}$

Die Synthese von Aluminiumphosphaten im anionen-gemischtem System $[\text{EMIm}]_2\text{Br}_{2-x}(\text{L-Aspartat})_{0+0.5x}$ ($x = 0-1$) wurden nur für die Mischungsverhältnisse 7 : 1 und 3 : 1 durchgeführt. Das Synthesegemisch wurde analog zu den Systemen $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{Tf}_2\text{N})_x$ und $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{L-Lactat})_x$ hergestellt (siehe Abschnitt 4.3 und 4.4). Die benötigte Menge an 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid ($[\text{EMIm}]\text{Br}$) wurde in einen 50 mL Schlenkkolben eingewogen und für mindestens vier Stunden im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das 1-Ethyl-3-methylimidazolium-*L*-aspartat ($[\text{EMIm}]_2\text{L-Aspartat}$) wurde direkt vor der Präparation des Synthesegemisches in eine Flasche aus Polypropylen (PP) mit Schraubverschluss und einem Volumen von 4 mL eingewogen.

Im nächsten Schritt wurde eine neue 10 mL Galsphiole, welche zuvor mit Wasser und Aceton ausgespült wurde, mit den Edukten befüllt. Dazu wurden die benötigten Mengen an Aluminium-*L*-lactat ($\text{Al}(\text{L-Lactat})_3$) und 85-%ige *ortho*-Phosphorsäure

eingewogen und mit einem Spatel vermischt. Nachfolgend wurde 48-%ige Flusssäure mit einer Transferpette zugegeben und ein weiteres Mal mit dem Spatel vermischt. Nun wurde ein neuer Rührstab (10 x 3 mm) in die Galsphiole gegeben und im nächsten Schritt das zuvor abgewogene [EMIm]*L*-Aspartat. Über einen Feststofftrichter wurde das [EMIm]Br rasch zugeben und die Phiole verschlossen. Für die Synthesen mit den reinen ionischen Flüssigkeiten wurde jeweils nur das [EMIm]Br oder [EMIm]*L*-Aspartat zugegeben. Die Synthesen wurden je nach Mischungsverhältnis der ionischen Flüssigkeiten für 60 Minuten bei 160 °C oder 180 °C und einer Leistung von 150 Watt durchgeführt. Während der kompletten Reaktionszeit wurde auf der höchst wählbaren Stufe des integrierten Magnetrührers gerührt, um eine homogene Durchmischung der ionischen Flüssigkeiten und der Reaktanden zu gewährleisten.

4.6 Calcination der zeotypen Aluminiumphosphate

Die Calcination der zeotypen Aluminiumphosphate erfolgte bei 500 °C für 24 h unter Druckluftatmosphäre mit einer Durchflussrate von 120 mL/min. Die Aufheizrate betrug 10 °C/min. Verwendet wurde ein Röhrenofen der Firma CARBOLITE vom Typ VST 12/300. Als Durchflussmesser diente das Modell V 100 der Firma VÖGTLIN. Das as-synthesized Material wurde in einem Schiffchen aus Porzellan verteilt und in ein Quarzglasrohr, welches im Röhrenofen positioniert war, eingebracht.

5 Ergebnisse und Diskussion

Der folgende Abschnitt dient der Präsentation der experimentellen Ergebnisse aus den ionothermalen Zeotypensynthesen unter Verwendung der anionen-gemischten ionischen Flüssigkeiten. Insbesondere wird dabei auf die anionen-gemischten Systeme Bromid und Bis(trifluormethylsulfonyl)imidanion ($\text{Br}^-/\text{Tf}_2\text{N}^-$) bzw. Bromid und *L*-Lactat ($\text{Br}^-/L\text{-Lactat}$) mit dem Kation 1-Ethyl-3-methylimidazolium als Basis eingegangen. Ebenso wird die Charakterisierung der erhaltenen Produktphasen vorgestellt, wobei unter anderem ein besonderes Augenmerk auf die Analyse der porösen zeotypen Phasen mittels Sorptionstechnik unter Anwendung von verschiedenen Gasen gelegt wird.

5.1 Ionothermale Synthese von Aluminiumphosphaten im anionen-gemischten System $\text{Br}^- / \text{Tf}_2\text{N}^-$


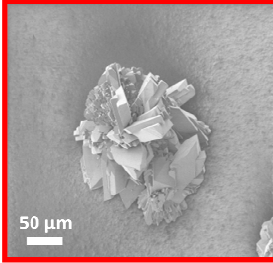
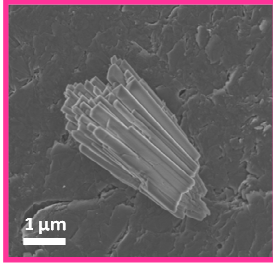
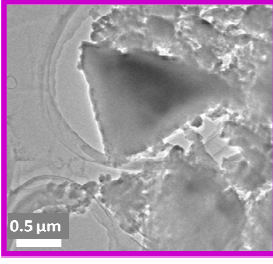
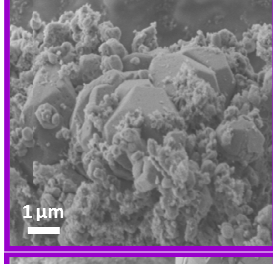
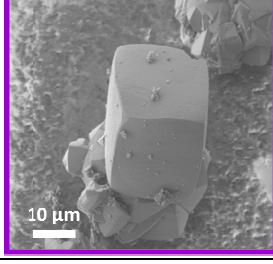

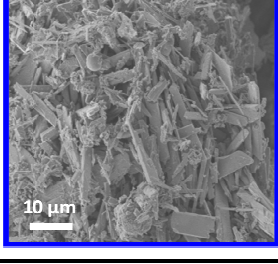
Konventionelle ionothermale Synthesen von zeolitischen Materialien erfolgten bisher in ionischen Flüssigkeiten bestehend aus einem spezifischen Kation und einem Anion, wobei es sich dabei überwiegend um Bromid handelte. Der Einfluss des Kations als strukturdirigierendes Agenz (SDA) konnte durch die Variation der Alkylkettenlänge des 1-Alkyl-3-methylimidazoliumkations in mehreren Beispielen belegt werden.^[16] In Bezug auf die allgemeinen physikalisch-chemischen Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten überwiegt jedoch der Einfluss des Anions. So können Parameter wie zum Beispiel Polarität, Schmelztemperatur oder das Lösungsverhalten bestimmter Salze durch die Variation des Anions in breiten Bereichen eingestellt werden. Jene Parameter können durch die Variation des Kations in nur sehr geringen Bereichen eingestellt werden. Auf Grund dieser Tatsache wurde das Kation 1-Ethyl-3-methylimidazolium ($[\text{EMIm}]^+$) jeweils einzeln mit den Anionen Bromid (Br^-) und Bis(trifluormethylsulfonyl)imid (Tf_2N^-) und in verschiedenen Mischungsverhältnissen von Br^- zu Tf_2N^- in der ionothermalen Synthese von Aluminiumphosphaten eingesetzt. Bisherige ionothermale Synthesen im Aluminiumphosphatsystem unter Verwendung von $[\text{EMIm}]\text{Br}$ oder $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ als Reaktionsmedium zeigten nämlich, dass bei gleichen Reaktionsparametern in Abhängigkeit vom Anion verschiedene Phasen erhalten werden können.^[11,134] Mit

Br^- als Anion wurde das zeotype Aluminiumphosphat SIZ-4 (St Andrews Ionic liquid Zeotype) mit CHA-Topologie erhalten. Das Tf_2N^- -Anion führte hingegen zu einem Material mit eindimensionaler Kettenstruktur. Basierend auf diesem Ergebnis sollte der Einfluss von Br^- und Tf_2N^- im Gemisch ermittelt werden.

Untersucht wurde dabei der Zusammenhang zwischen der Produktselektivität und dem Mischungsverhältnis der Anionen, während das verwendete Kation $[\text{EMIm}]^+$ in seinem Anteil unverändert blieb. Durch den Austausch von Br^- gegen Tf_2N^- wechselt die Polarität der ionischen Flüssigkeit von stark polar zu stark unpolar. Neben dem Bestreben zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen tritt somit auch eine Änderung der Solvatationseigenschaften der ionischen Flüssigkeit mit zunehmenden Anteil an Tf_2N^- auf. Während das Br^- -Anion einen stark Lewis-basischen Charakter aufweist und dadurch eine starke Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zeigt, ist diese Eigenschaft beim Tf_2N^- -Anion durch Ladungsdelokalisierung nur äußerst gering. Diese Tatsache äußert sich in einem stark hydrophilen Charakter von $[\text{EMIm}]\text{Br}$, wohingegen $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ ausgeprägt hydrophobe Eigenschaften besitzt. Durch die gezielte Einstellung des Verhältnisses von Br^- zu Tf_2N^- soll dementsprechend untersucht werden, inwieweit sich die unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften der einzelnen Mischungsverhältnisse der Anionen auf die Produktbildung in der ionothermalen Synthese von Aluminiumphosphaten auswirken.

Wie unter Abschnitt 4.3 aufgeführt, wurden sieben verschiedene Mischungsverhältnisse von Br^- zu Tf_2N^- eingesetzt. Im Detail waren dies bezogen auf die gesamte molare Menge an ionischer Flüssigkeit die Verhältnisse von 7:1, 3:1, 1.7:1, 1:1, 1:1.7, 1:1.3 und 1:7 für Br^- zu Tf_2N^- . Neben den variierenden Mischungsverhältnissen wurden auch die reinen ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}]\text{Br}$ und $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ in der ionothermalen Synthese unter Mikrowelleneinstrahlung eingesetzt. Tabelle 12 zeigt zusammenfassend die Phasen, die über den gesamten Mischungsbereich im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{Tf}_2\text{N})_x$ auftreten, samt Strukturangaben und elektronenmikroskopischen Aufnahmen zur Verdeutlichung des Kristallhabitus.

Tabelle 12: Übersicht über die in ionothermalen Synthesen von Aluminiumphosphaten im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{Tf}_2\text{N})_x$ gebildeten Phasen. Angegeben sind die jeweiligen Produktphasen samt Struktur bzw. Netzwerktopologie und REM- bzw. TEM- Aufnahmen repräsentativer Kristalle.

$\text{Br}^- / \text{Tf}_2\text{N}^-$	Produktphase	Struktur / Topologie	REM / TEM
 Br^- reines $[\text{EMIm}]\text{Br}$	SIZ-4 (AlPO-34)	CHA	 50 μm
7:1 $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.12}$	SIZ-3 (AlPO-11)	AEL	 1 μm
3:1 $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.75}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.25}$ bis 1.7:1 $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.63}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.37}$	SIZ-18	spezieller AEL Typ	 0.5 μm
1:1 $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.50}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.50}$ bis 1:7 $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.12}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.88}$	dichte AlPO_4 - Phasen	Tief-Cristobalit Berlinit	 1 μm  10 μm
 Tf_2N^- reines $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$	$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{F}$	Kettenstruktur	 10 μm

Mit der reinen ionischen Flüssigkeit [EMIm]Br konnte als phasenreines Produkt das zeotype Material SIZ-4 mit trikliner CHA-Topologie isoliert werden. Abbildung 17 zeigt das Röntgen-Pulverdiffraktogramm im Vergleich mit Literaturdaten. Reflexlagen und Intensitäten stehen in guter Übereinstimmung mit den simulierten Daten.

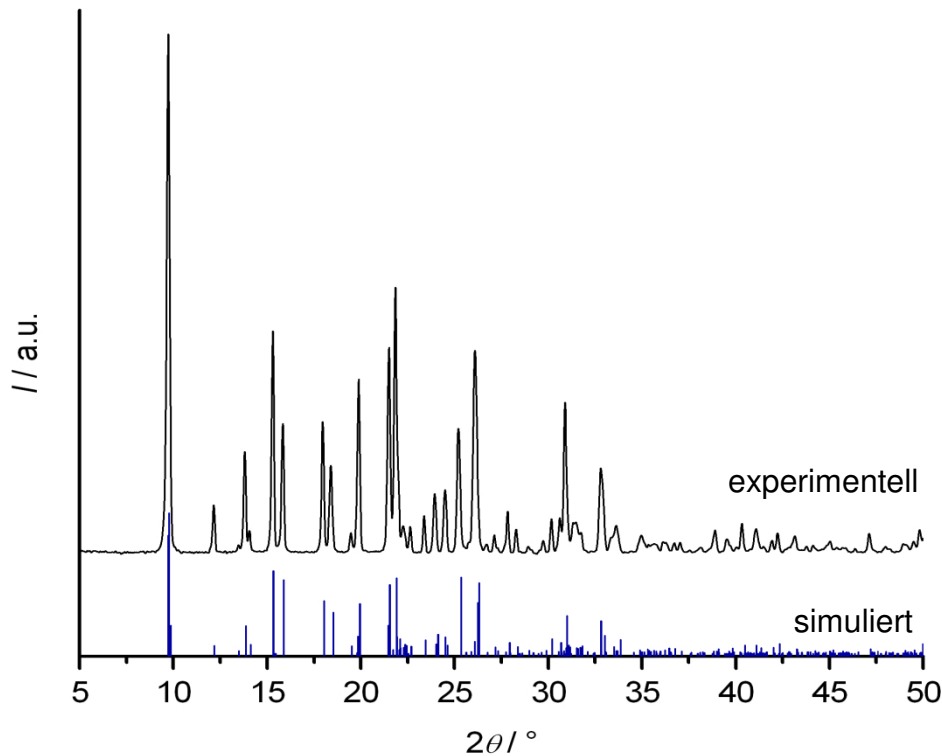


Abbildung 17: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des SIZ-4 mit CHA-Topologie aus der ionothermalen Synthese mit reinem [EMIm]Br im Vergleich mit den aus Einkristallstrukturdaten berechneten Reflexlagen und Intensitäten.^[11]

Bei geringem Anteil an Tf_2N^- als Anion wechselte die Produktphase vom SIZ-4 zum SIZ-3 mit AEL-Topologie. Das Mischungsverhältnis betrug hier 7:1 für Br^- zu Tf_2N^- ($[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.12}$). Durch eine weitere Erhöhung des Anteils an Bis(trifluormethylsulfon)imid bis zu einem Verhältnis von 3:1, was einer Stöchiometrie von $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.75}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.25}$ entspricht, konnte ebenfalls ein zeotypes Material erhalten werden, welches aber eine spezielle Form der AEL-Topologie aufweist. Diesem bisher unbekanntem Material wurde die Bezeichnung SIZ-18 zugewiesen. Die strukturellen Besonderheiten dieser Verbindung werden in nachfolgenden Abschnitten im Detail behandelt. Das zeotype Material SIZ-18 konnte bis zu einem Mischungsverhältnis der Anionen von 1.7:1 für Br^- zu

Tf_2N^- (EMIm] $\text{Br}_{0.63}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.37}$) erhalten werden. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme für die Mischungsverhältnisse 7:1, 3:1 und 1.7:1 sind in Abbildung 18 dargestellt.

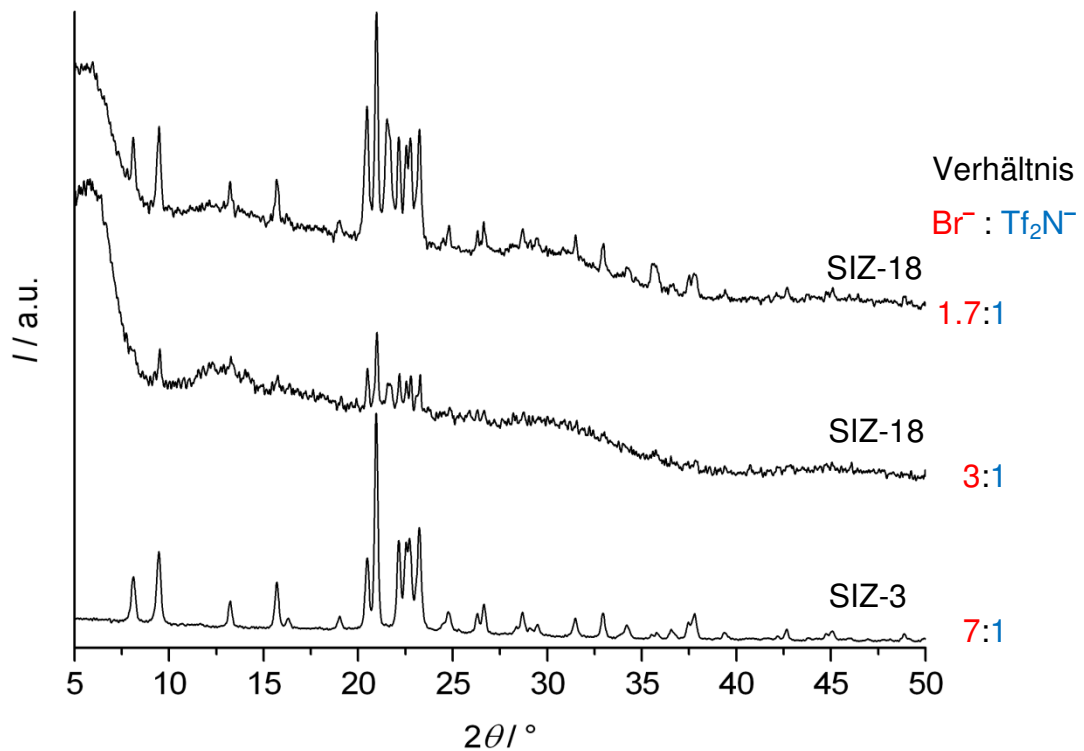


Abbildung 18: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der zeotypen Materialien, welche aus den ionothermalen Synthesen im anionen-gemischtem System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{Tf}_2\text{N})_x$ bei Mischungsverhältnissen von 7:1, 3:1 und 1.7:1 für Br^- zu Tf_2N^- erhalten wurden.

Ab einem Verhältnis der Anionen von 1:1 konnten keine zeotypen Materialien mehr dargestellt werden. In Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis im Bereich von 1:1 bis 1:7 für Br^- zu Tf_2N^- konnten verschieden dichte Aluminiumphosphatphasen isoliert werden. Unter Verwendung einer Zusammensetzung von $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.50}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.50}$ bildete sich dichtes Aluminiumphosphat mit der Tief-Cristobalit-Struktur. Durch weitere Erhöhung des Anteils an Bis(trifluormethylsulfonyl)imid bis zum Verhältnis von 1:1.7 bildete sich ein Phasengemisch aus Aluminiumphosphat mit Tief-Cristobalit-Struktur und Berlinit. Bei einem Verhältnis von 1:3 konnte ebenfalls ein Phasengemisch dieser zuvor genannten Zusammensetzung an dichten Aluminiumphosphaten erhalten werden. Bei einem Vergleich der Reflexintensitäten kann allerdings festgestellt werden, dass der Anteil an Berlinit deutlich zugenommen hat. Ab einem Verhältnis von 1:7 wurde nur reines Berlinit als

dichte Phase isoliert. Abbildung 19 zeigt die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produktphasen im Bereich des Mischungsverhältnis von 1:1 bis 1:7 für Br^- zu Tf_2N^- .

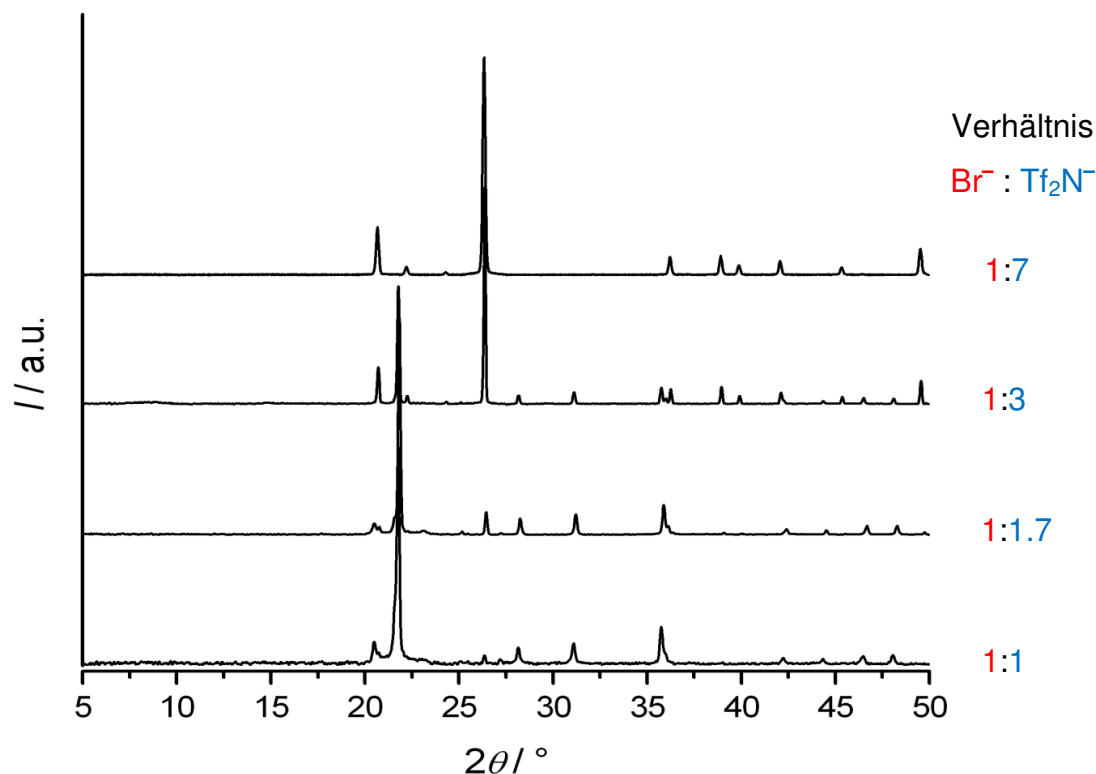


Abbildung 19: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der dichten Aluminiumphosphatphasen, welche aus ionothermalen Synthesen im anionen-gemischtem System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{Tf}_2\text{N})_x$ bei Mischungsverhältnissen von 1:1, 1:1.7, 1:3 und 1:7 für Br^- zu Tf_2N^- erhalten wurden.

Bei einer vollständigen Substitution des Bromids gegen Bis(trifluormethylsulfonyl)imid konnte unter den gegebenen Reaktionsparametern ein Aluminiumphosphat der Zusammensetzung $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{F}$ erhalten werden. Hierbei handelt es sich um eine Verbindung mit einer eindimensionalen Struktur mit parallel verlaufenden Ketten. Erstmals wurde dieses Material in der Gruppe von MORRIS unter konventionellen Synthesebedingungen im Autoklaven synthetisiert.^[134] Im Rahmen dieser Arbeit konnte das Material erstmalig auch unter dem Einfluss von Mikrowelleneinstrahlung als Energiequelle dargestellt werden. Das aufgenommene Röntgen-Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 20 im Vergleich mit den aus Literaturdaten simulierten Reflexlagen und Intensitäten aufgeführt.

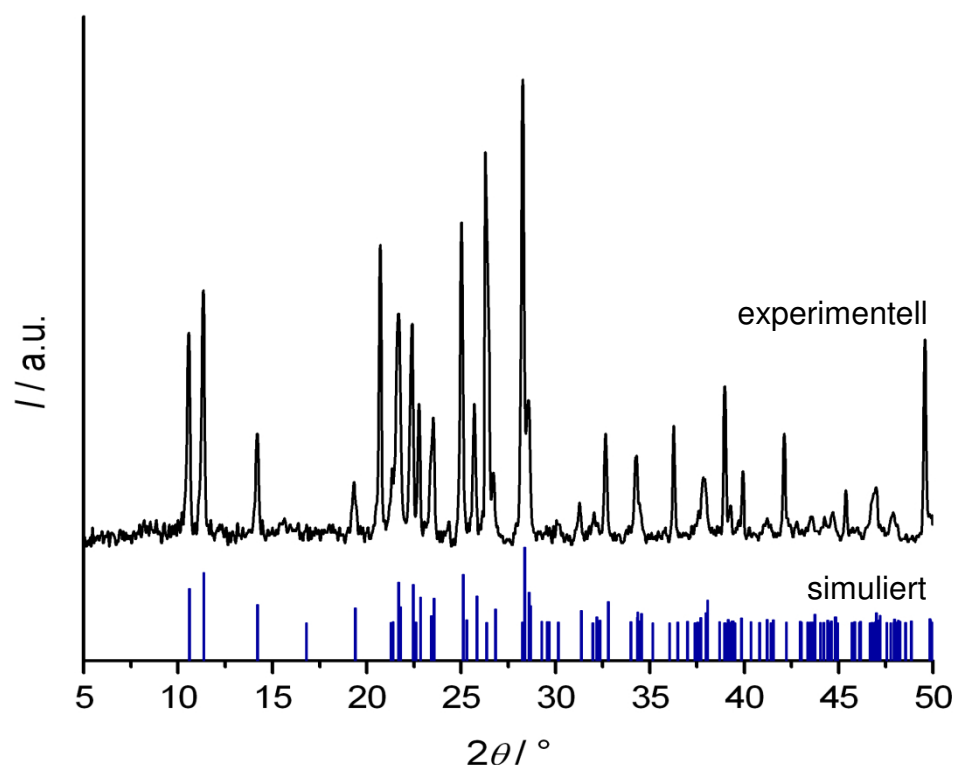


Abbildung 20: Röntgen-Pulverdiffrakrogramm des Aluminiumphosphats mit der Zusammensetzung $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{F}$ aus der ionothermalen Synthese mit reinem $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ im Vergleich mit den aus Einkristallstrukturdaten berechneten Reflexlagen und Intensitäten.^[134]

In den nachfolgenden Abschnitten wird die Charakterisierung der bei den jeweiligen Mischungsverhältnissen der Anionen im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{Tf}_2\text{N})_x$ dargestellten Materialien vorgestellt. Insbesondere wird dabei auf strukturelle Aspekte sowie auf detaillierte Sorptionsstudien an den porösen zeotypen Verbindungen eingegangen. Des Weiteren wird ein Zusammenhang zwischen den verschiedenen Mischungsverhältnissen der Anionen in der ionischen Flüssigkeit und der beobachteten Produktphasen herausgearbeitet.

5.1.1 Die Produktphase aus der Synthese mit reinem $[\text{EMIm}]\text{Br}$ – SIZ-4

Ionothermale Reaktionen mit der reinen ionischen Flüssigkeit $[\text{EMIm}]\text{Br}$ führten nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten bei 180 °C in der Mikrowelle zur zeotypen Verbindung SIZ-4 mit trikliner CHA-Topologie (siehe Abbildung 17). Sowohl die konventionelle wie auch die Synthese unter Mikrowelleneinstrahlung des SIZ-4 wurde erstmals von der Forschungsgruppe um MORRIS durchgeführt.^[11] Die Struktur entspricht dem des triklinen (Raumgruppe: $P-1$) Aluminiumphosphats AlPO-34.^[135]

In der Topologie des Chabazits sind Doppelsecherringe (*d6r*-Einheiten) in einer ABC Stapelfolge angeordnet, welche auch als AABCC Stapelfolge von einzelnen Sechseringen aufgefasst werden kann. Diese Stapelfolge führt wiederum zu elongierten $[4^{12}6^28^6]$ Käfigen (*cha*-Einheit). Durch diese Art der Stapelfolge entsteht ein dreidimensionales Kanalsystem mit Achter-Ring-Fenstern der Abmessung 0.38 x 0.38 nm. Abbildung 21 zeigt die zuvor genannten Struktureinheiten der CHA-Topologie.

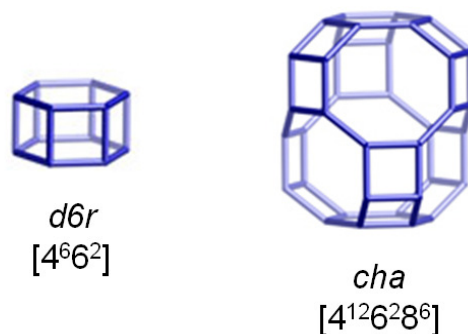


Abbildung 21: Struktureinheiten *d6r* und *cha* in der CHA-Topologie.

Einkristallstrukturanalysen sowie ^{13}C -Festkörper-NMR-Untersuchungen konnten zeigen, dass 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kationen, welche sowohl den kationischen Bestandteil der ionischen Flüssigkeit darstellen wie auch als strukturdirigierendes Agens (SDA) agieren, in den Hohlräumen der Struktur eingebaut sind.^[11,16]

Diese Kationen konnten durch Calcination des erhaltenen SIZ-4 bei 500 °C für 24 h unter Luftatmosphäre vollständig entfernt werden, um das Material für Sorptionsstudien zu aktivieren. Parallel werden während des Calcinationsprozesses auch die Fluoridionen, welche den Ladungsausgleich zwischen dem Netzwerk und den eingelagerten Kationen herstellen, entfernt. Theoretische Berechnungen für den durch die Entfernung auftretenden Massenverlust stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Daten auf Basis der thermogravimetrischen Untersuchung. Die nachfolgende Abbildung 22 zeigt die simultane Thermoanalyse an dem mittels Mikrowellensynthese dargestellten SIZ-4. Die erste Stufe zwischen 25 und 300 °C mit einem Massenverlust von 2 % kann der Desorption von Oberflächenwasser zugeschrieben werden. Im Temperaturbereich von 300 bis 550 °C kann der Hauptmassenverlust von 24 % beobachtet werden. Diese Stufe kann eindeutig dem Verlust der 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kationen und der Fluorid-Anionen zugeordnet werden. Die letzte Stufe von 550 bis 1000 °C mit einem Massenverlust von 3 % kann wahrscheinlich Kondensationsprozessen innerhalb des

Netzwerkes beim Übergang von der mikroporösen zur dichten Phase mit Tief-Cristobalit-Struktur zugeordnet werden. Abbildung 23 zeigt die Interpretation der einzelnen Stufe in Form eines Flussdiagramms mit den experimentellen und theoretischen Massenverlusten im Vergleich.

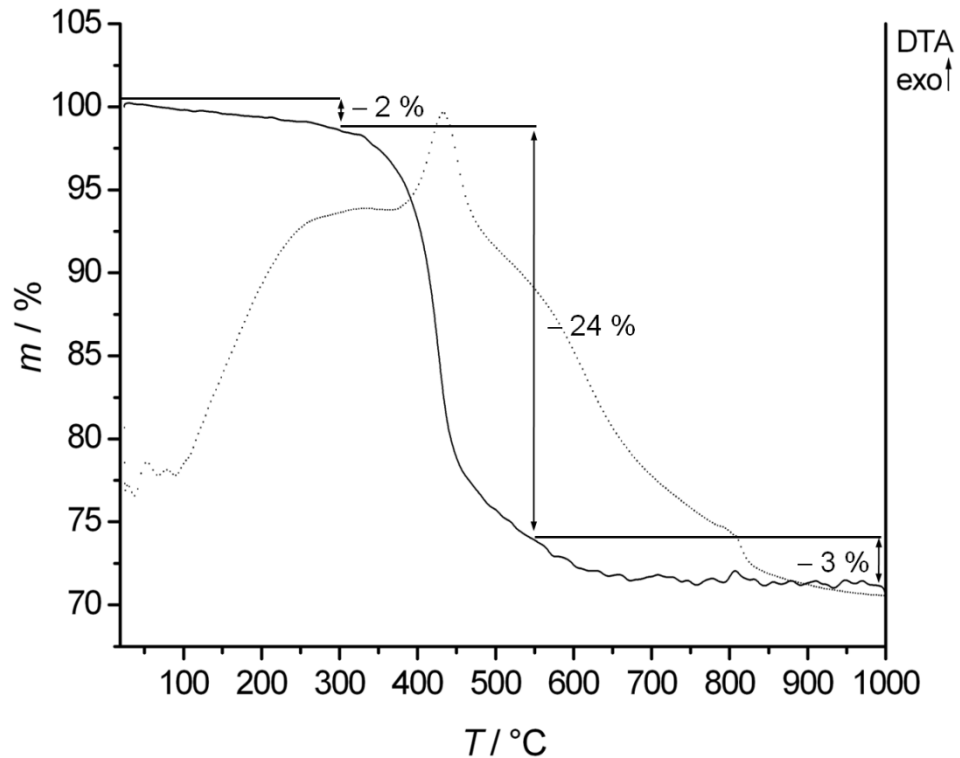


Abbildung 22: Simultane Thermoanalyse des as-synthesized SIZ-4 mit CHA-Topologie im Bereich von 25 bis 1000 °C. Die durchgezogene Linie stellt die TG-Kurve, die unterbrochene Linie die DTA-Kurve dar. Die Messung erfolgte unter dynamischer Luftatmosphäre mit einer Aufheizrate von $5 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$.

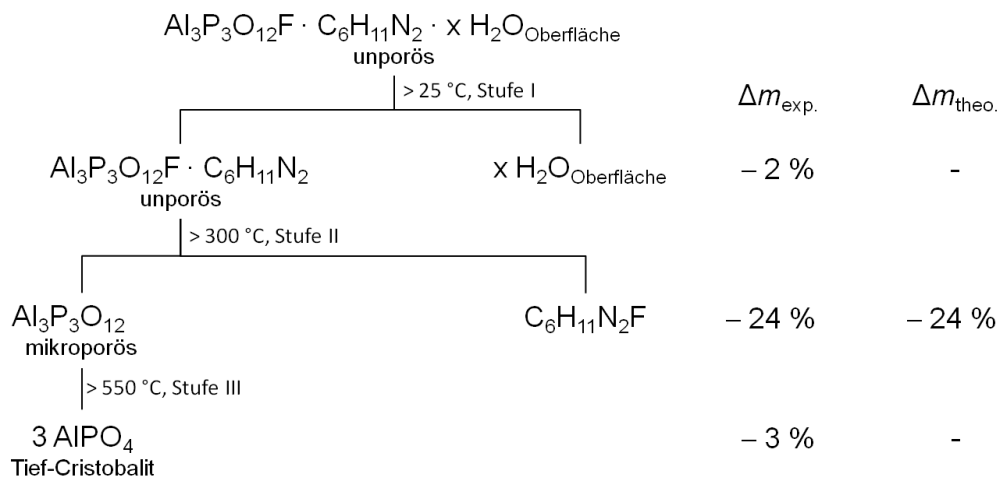


Abbildung 23: Interpretation des Verlaufs der TG-Kurve des as-synthesized SIZ-4 gemessen unter dynamischer Luftatmosphäre bis 1000 °C bei einer Aufheizrate von $5 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Röntgen-Pulverbeugungsdaten des as-synthesized und calcinierten Materials im Vergleich zeigen deutlich, dass auch nach dem Calcinationprozess noch ein vollständig kristallines Material vorliegt (siehe Abbildung 24).

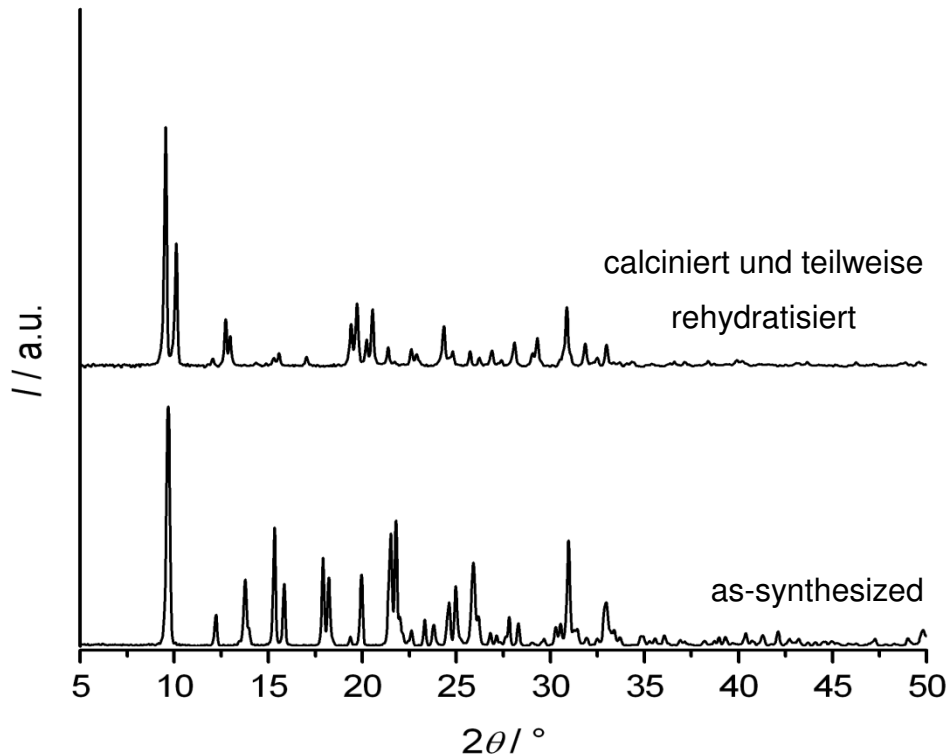


Abbildung 24: Röntgen-Pulverdiffraktogramme des as-synthesized und bei 500 ° für 24 h calcinierten SIZ-4 im Vergleich. Durch Lagerung an Luft zeigt das calcinierte Material das Diffraktogramm nach partieller Rehydrierung.

Die Indizierung der beiden Diffraktogramme ergab in beiden Fällen ein triklines Kristallsystem. Durch den Calcinationsprozess unterläuft die Struktur eine Erhöhung der Symmetrie von triklin zu rhomboedrisch.^[136] Bedingt durch die nachträgliche Lagerung an Luft erfolgte eine partielle Rehydrierung des calcinierten Materials, was wiederum eine Symmetrierniedrigung in ein triklines Kristallsystem zur Folge hatte.^[137] Im Detail betrachtet erfolgt eine Koordination von Wassermolekülen an bestimmte Aluminiumatome im Netzwerk, was eine Erhöhung der Koordinationszahl nach sich zieht und damit eine Deformation des Kristallgitters.

Zur Bestimmung der Oberfläche und der Porenweitenverteilung des calcinierten SIZ-4 wurden Ad- und Desorptionsisothermen mit Argon bei 87 K und Kohlenstoffdioxid bei 273 K aufgenommen. Abbildung 25 zeigt die Argon Ad- und Desorptionsisotherme des Materials. Die Adsorptionsisotherme kann eindeutig als Typ-I-Isotherme identifiziert werden und belegt somit den mikroporösen Charakter des

Materials. Ebenfalls kann eine schmale Hysterese zwischen p/p_0 -Werten von 0.34 bis 0.97 beobachtet werden.

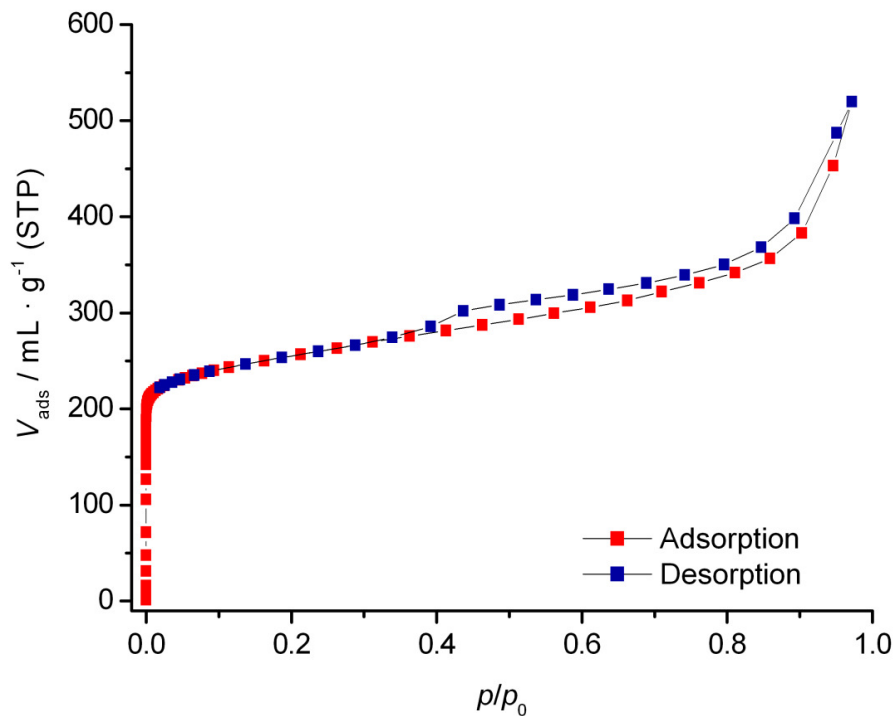


Abbildung 25: Lineare Auftragung der Argon-Ad- und Desorptionsisotherme des calcinierten SIZ-4 aufgenommen bei einer Messtemperatur von 87 K. Zur Aktivierung wurde das Material zuvor bei 200 °C im Feinvakuum für 24 h ausgeheizt.

Ab einem Relativdruck von ungefähr 0.85 ist zudem ein starker Anstieg des adsorbierten Volumens um ungefähr $180 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ zu erkennen, was zu einem hohen Wert für das totale Porenvolumen von $0.66 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ führt.

Die Bestimmung der Oberfläche im Relativdruckbereich von 0.01 bis 0.07 nach der BET-Methode liefert einen Wert von $842 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Die logarithmische Auftragung (siehe Abbildung 26) zeigt die Füllung der Mikroporen im Bereich für p/p_0 von $5 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ im Detail. Der Hauptanteil des Volumens wird bei Relativdrücken zwischen $2 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$ beobachtet, was auf eine schmale Verteilung der Mikroporen hindeutet. Mittels der NLDFT-Methode wurde die Porenweitenverteilung aus dem Adsorptionsast der Argonisotherme berechnet. Die beste Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretisch berechneten Sorptionsdaten konnte unter Verwendung des Kerns für die Adsorption von Argon bei 87 K an zeolithische bzw. silicatische Materialien mit Poren von zylindrischer und sphärischer Geometrie erzielt werden. Die so ermittelte Porenweitenverteilung zeigt einen schmalen Peak mit einem Maximum von 0.83 nm (siehe Abbildung 27).

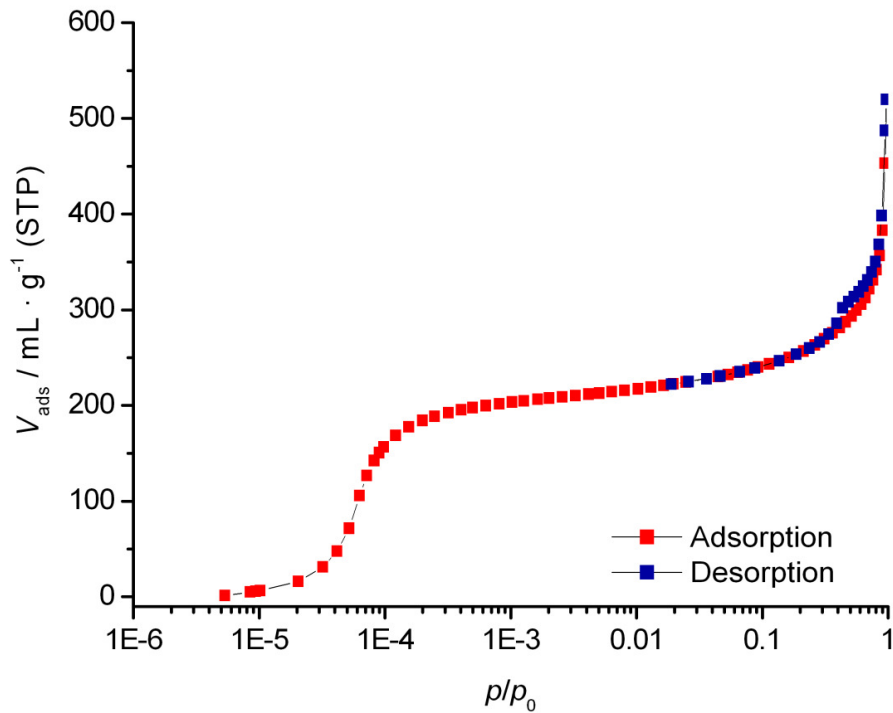


Abbildung 26: Logarithmische Auftragung der Argon-Ad- und Desorptionsisotherme (aufgenommen bei 87 K) des calcinierten SIZ-4. Zur Aktivierung wurde das Material zuvor bei 200 °C im Feinvakuum für 24 h ausgeheizt.

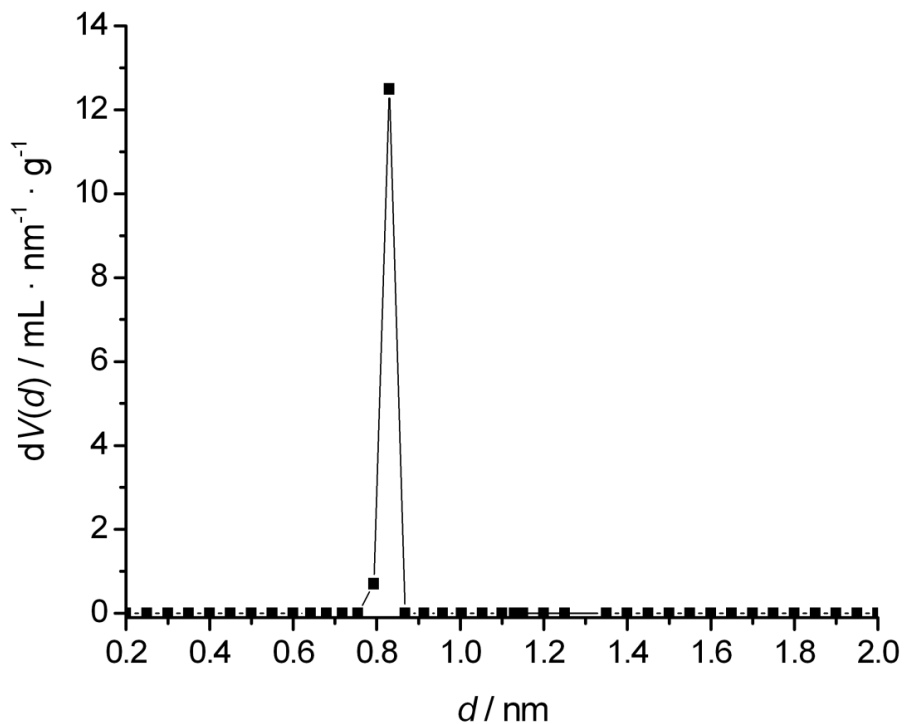


Abbildung 27: Mittels NLDFT berechnete Porenweitenverteilung des calcinierten SIZ-4 auf Basis der Argon-Adsorptionsisotherme. Verwendet wurde ein Kernel für die Adsorption von Argon bei 87 K an zeolithische bzw. silicatische Materialien mit Poren von zylindrischer und sphärischer Geometrie.

Dieser Wert ist deutlich größer als der auf Basis von Einkristallstrukturdaten^[11] ermittelte Durchmesser der Achter-Ring-Fenster von ≈ 0.57 nm unter Berücksichtigung der VAN DER WAALS Radien^[138] für Aluminium, Phosphor und Sauerstoff. Bei einer detaillierten Betrachtung der Porenweitenanalyse mittels der NLDFT-Methode zeigt sich, dass der theoretische Fit ab einem Relativdruck von $5 \cdot 10^{-5}$ eine deutlich größere Abweichung zeigt als im darunter liegenden Relativdruckbereich (siehe Abbildung 28). Über den gesamten Fit beträgt die Abweichung 5.3 %. Durch diese Abweichung resultiert aus der Porenweitenanalyse nach der NLDFT-Methode ein größerer Wert für den effektiven Durchmesser der Achter-Ring-Fenster als der aus Einkristallstrukturdaten ermittelte. Die Hauptursache für die Abweichung des auf Basis der Argonsorption bestimmten Porendurchmessers liegt aber wohl in den langen Zeiten für die Gleichgewichtseinstellung im Bereich von niedrigen Relativdrücken zwischen $1 \cdot 10^{-6}$ und $1 \cdot 10^{-4}$. Wegen des geringen Porendurchmessers des SIZ-4 von ≈ 0.57 nm erfolgt in diesem Relativdruckbereich die Mikroporenfüllung. Bei diesen geringen Werten für p/p_0 ist auch der effektive Druck in der Messzelle sehr gering, was wiederum zu einer geringen kinetischen Energie der Argonatome führt. Die Mikroporenfüllung für Poren mit sehr geringen Durchmesser ist somit durch Diffusionsprozesse, wie zum Beispiel Knudsen-Diffusion, stark gehemmt. Für die Messung der Argon-Ad- und Desorptionsisotherme an calciniertem SIZ-4 konnte minimal eine Toleranz für den Relativdruck von "4" (mögliche Werte für die Toleranz verlaufen zwischen "0" und "9", ein Wert von "0" liefert die genaueste Übereinstimmung zwischen dem vorgegebenen und dem experimentell erreichten Wert für p/p_0) gewählt werden. Generell sollte für mikroporöse Materialien ein Wert nicht größer als "1" gewählt werden, um bei den jeweiligen Relativdrücken eine angemessene Gleichgewichtseinstellung zu erzielen und so die relative Abweichung der Messpunkte zu minimieren. Für die Sorptionsstudien mit Argon bei 87 K an SIZ-4 musste die Toleranz allerdings mit "4" vorgegeben werden, um eine akzeptable Messzeit zu erzielen. Daraus resultierte eine Verschiebung der Mikroporenfüllung zu höheren Relativdrücken, was wiederum bei der Porenanalyse zu größeren Werten für die Porendurchmesser führt, da der Fülldruck direkt mit der Porengröße korreliert und mit zunehmenden Durchmesser ebenfalls zunimmt. Die Auswertung der Adsorptionsisotherme mittels der t -Methode nach DE BOER^[139] liefert Werte von $0.21 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ für das Mikroporenvolumen und eine Mikroporen-

oberfläche von $548 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Die folgende Tabelle 13 zeigt nochmal die mittels Argon-Sorption an calciniertem SIZ-4 ermittelten Daten.

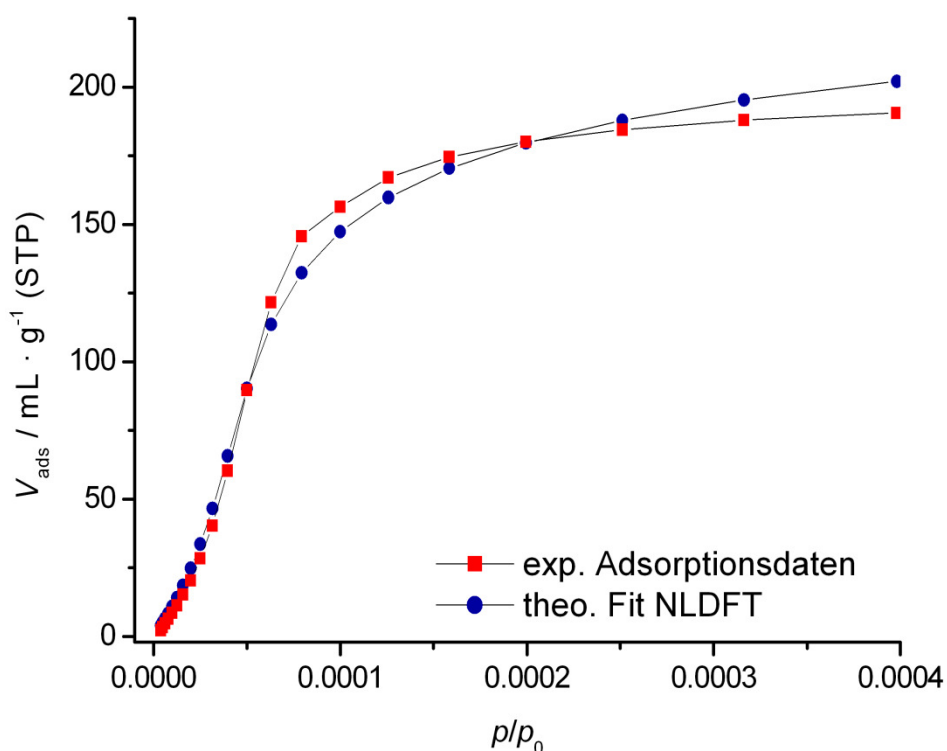


Abbildung 28: Theoretisch berechnete Adsorptionsdaten nach NLDFT im Vergleich mit den experimentell ermittelten Adsorptionsdaten der Argon-Sorption an calciniertem SIZ-4.

Tabelle 13: Mittels Argonsorptionsmessung bei 87 K an calciniertem SIZ-4 ermittelte Daten zu Oberflächen, Porenvolumina und Porenweitenverteilung.

Parameter	Methode	Wert
totale Oberfläche	BET	$842 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Mikroporenoberfläche	<i>t</i> -Methode	$581 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Mikroporenvolumen	<i>t</i> -Methode	$0.21 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$
Porenweitenverteilung	NLDFT	7.5-8.8 nm

Für eine exakte Bestimmung des Porendurchmessers des SIZ-4 wurden des weiteren Adsorptionsmessungen mit Kohlenstoffdioxid bei 273 K durchgeführt. Die lineare und die logarithmische Auftragung der gemessenen Adsorptionsisotherme ist in Abbildung 29 bzw. in Abbildung 30 gezeigt.

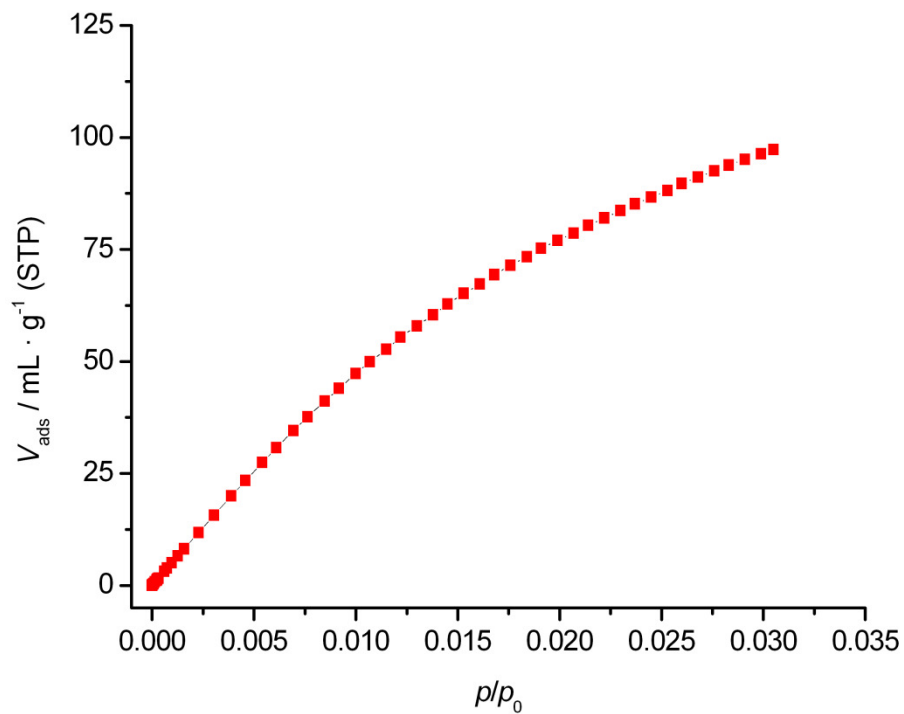


Abbildung 29: Lineare Auftragung der CO₂-Adsorptionsisotherme gemessen bei 273 K an calciniertem SIZ-4 mit CHA-Topologie. Der Sättigungsdampfdruck des CO₂ bei der Messtemperatur wurde mit 26142 Torr vorgegeben. Zur Aktivierung wurde das Material zuvor bei 200 °C im Feinvakuum für 24 h ausgeheizt.

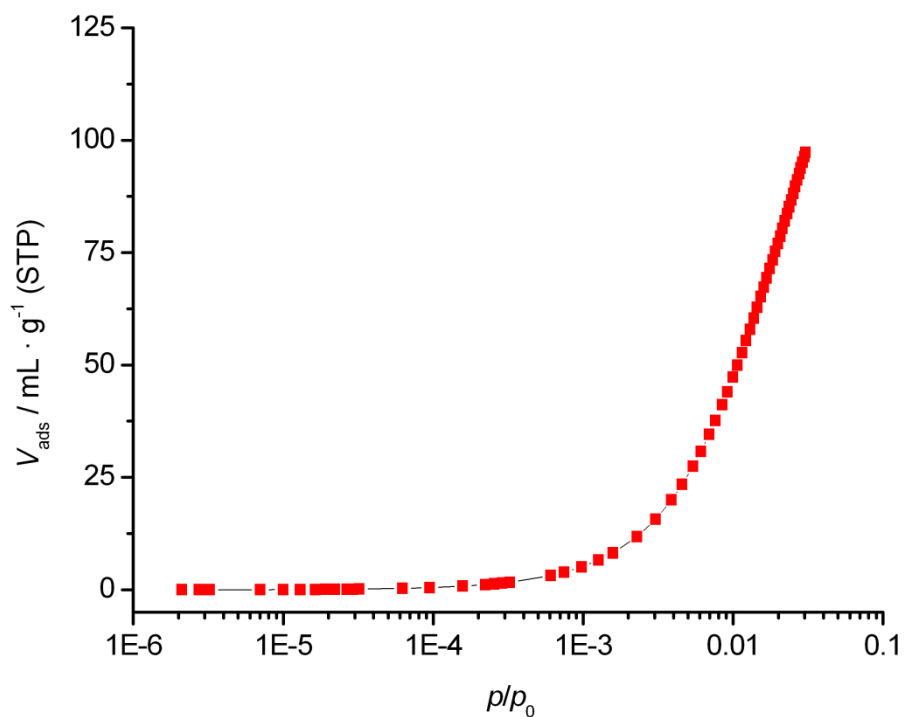


Abbildung 30: Logarithmische Auftragung der CO₂-Adsorptionsisotherme gemessen bei 273 K an calciniertem SIZ-4 mit CHA-Topologie. Der Sättigungsdampfdruck des CO₂ bei der Messtemperatur wurde mit 26142 Torr vorgegeben. Zur Aktivierung wurde das Material zuvor bei 200 °C im Feinvakuum für 24 h ausgeheizt.

Bedingt durch den hohen Sättigungsdampfdruck von CO_2 bei der Messtemperatur von 273 K (26142 Torr) herrscht ein hoher Absolutdruck in der Messzelle vor. Dadurch besitzen die CO_2 -Moleküle im Gegensatz zu Argon bei 87 K eine signifikant höhere kinetische Energie und es kommt auch bei Mikroporen von sehr geringem Durchmesser zu keiner kinetischen Hemmung. Bei den durchgeführten Messungen konnte fortlaufend eine Toleranz für den Relativdruck von "0" gewählt werden. Somit konnten während der Mikroporenfüllung Messpunkte, die dem Gleichgewichtszustand entsprechen, aufgenommen werden. Auf Basis der CO_2 -Adsorptionsdaten wurden mittels NLDFT- und Monte-Carlo-Methoden die Porenweitenverteilung berechnet. Auf Basis der NLDFT-Methode konnte eine Weitenverteilung im Bereich von 0.44 - 0.72 nm mit einem Maximum von 0.55 nm errechnet werden (siehe Abbildung 31). Die berechneten Daten stehen also in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Abbildung 32 zeigt die Verläufe der experimentellen und mittels NLDFT berechneten Sorptionsdaten.

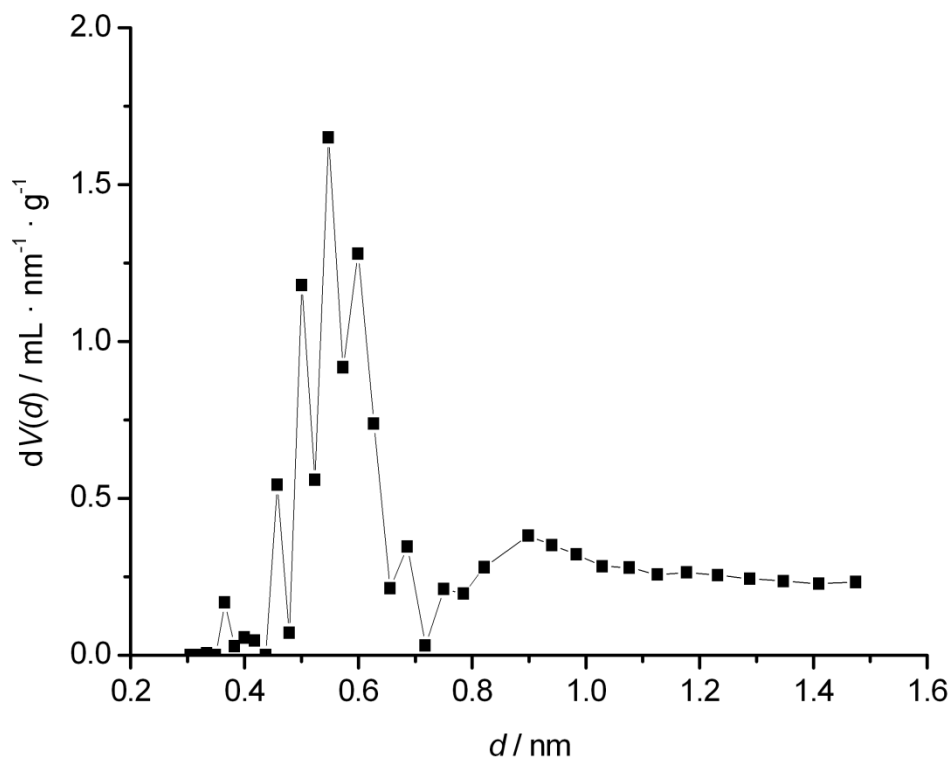


Abbildung 31: Mittels NLDFT berechnete Porenweitenverteilung des calcinierten SIZ-4 auf Basis der CO_2 -Adsorptionsisotherme. Verwendet wurde ein Kernel für die Adsorption von CO_2 bei 273 K an mikroporösen Kohlenstoff mit Schlitzporen-Geometrie.

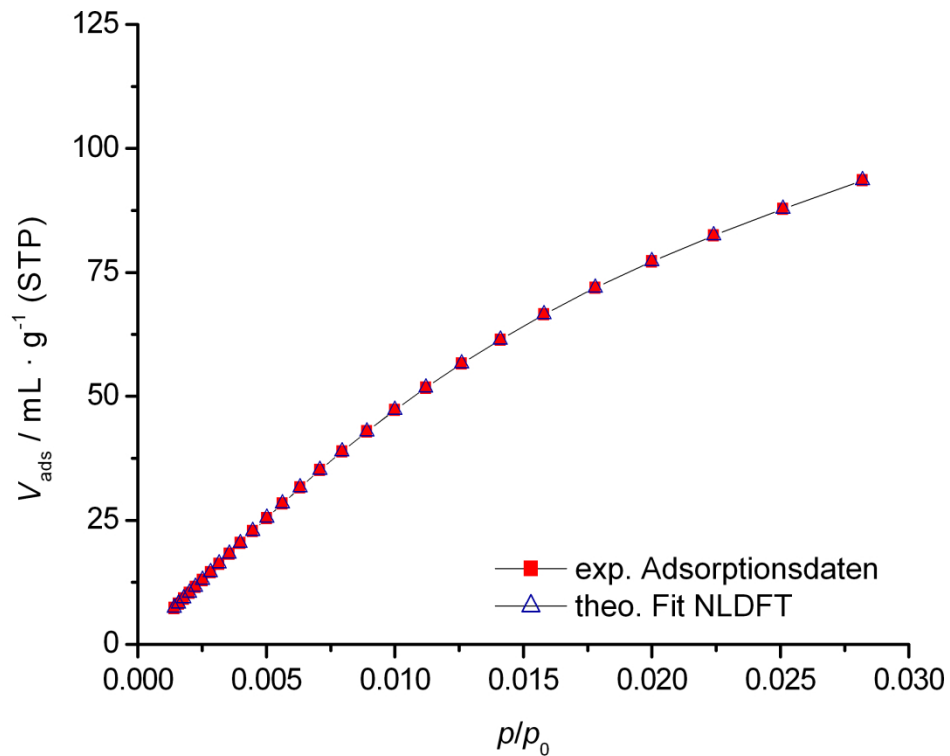


Abbildung 32: Theoretisch berechnete Adsorptionsdaten nach NLDFT im Vergleich mit den experimentell ermittelten Adsorptionsdaten der CO_2 -Sorptions an calciniertem SIZ-4 mit CHA-Topologie.

Ebenfalls können Monte-Carlo-Simulationen (MC-Methoden) für die Bestimmung der Porenweitenverteilung aus CO_2 -Sorptionsdaten verwendet werden. Die Anwendung dieser Methode liefert eine Porenweitenverteilung im Bereich von 0.48 bis 0.82 nm mit einem Maximum bei 0.57 nm (siehe Abbildung 33). Im Vergleich zum Maximum der Porenweite, welches über die NLDFT-Methode bestimmt wurde, liegt also eine noch bessere Übereinstimmung mit dem aus Strukturdaten ermittelten Wert von ≈ 0.57 nm vor. Die Qualität der über MC-Methoden berechneten Sorptionsisotherme zeigt über den gesamten Relativdruckbereich nur eine prozentuale Abweichung von 0.2 %. Abbildung 34 zeigt den Vergleich zwischen der experimentellen Adsorptionsisotherme und der mittels MC-Methoden simulierten Daten.

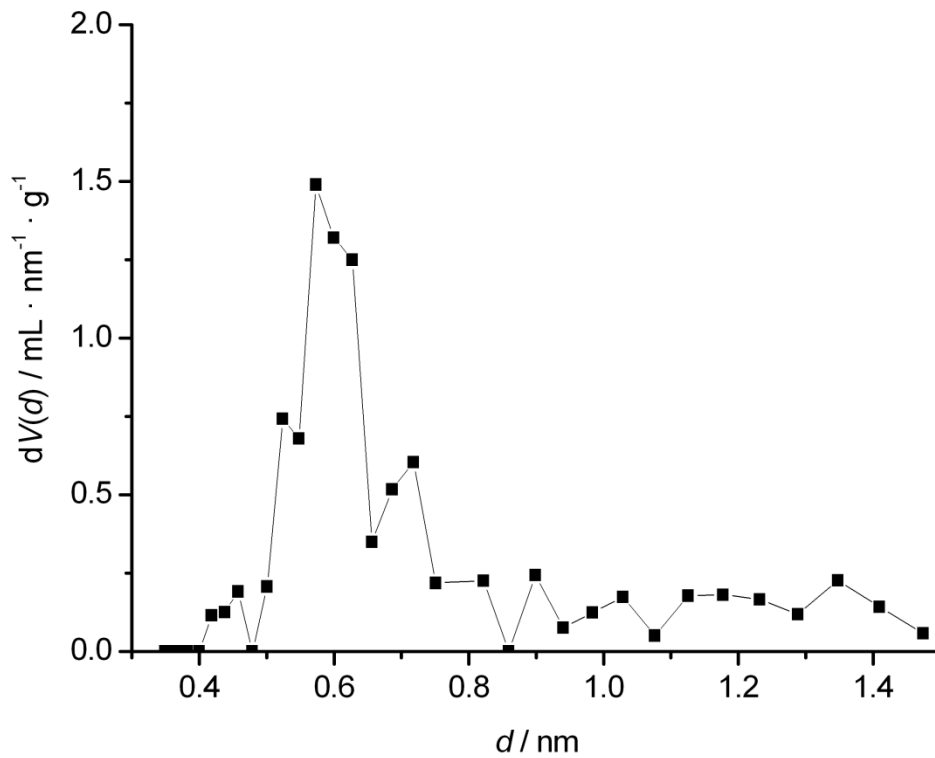


Abbildung 33: Mittels Monte-Carlo-Methoden berechnete Porenweitenverteilung des calcinierten SIZ-4 auf Basis der CO_2 -Adsorptionsisotherme. Verwendet wurde ein Kernel für die Adsorption von CO_2 bei 273 K an mikroporösen Kohlenstoff mit Schlitzporen-Geometrie.

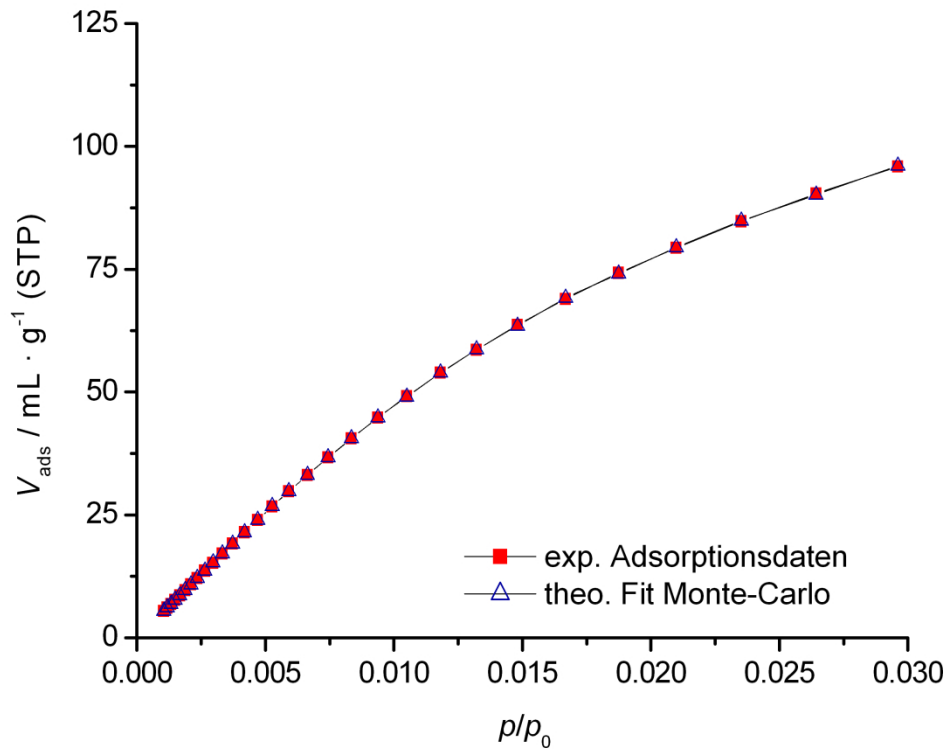


Abbildung 34: Theoretisch berechnete Adsorptionsdaten nach der Monte-Carlo-Methode im Vergleich mit den experimentell ermittelten Adsorptionsdaten der CO_2 -Sorptions an calciniertem SIZ-4.

Die zu beobachtende Hysterese der Argon Ad- und Desorptionsisothermen (siehe Abbildung 25) des in der Mikrowelle dargestellten SIZ-4 kann auf die geringe Größe der Kristallite zurückgeführt werden. Abbildung 35 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von SIZ-4 Kristallen, die in der Mikrowelle dargestellt wurden (siehe Aufnahme a) und solche, die unter Verwendung der ionischen Flüssigkeit [EMIm]Br mit einer konventionellen Synthese im Autoklaven erhalten wurden (siehe Aufnahme b).

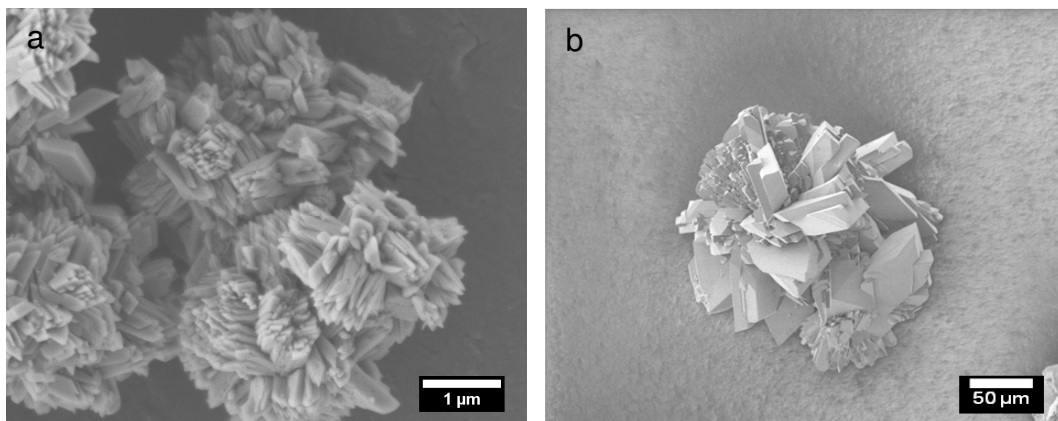


Abbildung 35: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Aluminiumphosphats SIZ-4 mit CHA-Topologie, synthetisiert in [EMIm]Br. Aufnahme a: Mikrowellensynthese, 60 Minuten bei 180 °C; b: Autoklavensynthese, 3d bei 180 °C.

Einzelne SIZ-4-Kristalle aus der Mikrowellensynthese zeigen eine maximale Größe von ungefähr 1 µm. Die Kristallite sind jedoch stets zu größeren Kristallaggregaten zusammengewachsen. Die Kristalle aus der konventionellen Synthese im Umluftofen sind zwar auch stark verwachsen, zeigen aber im Gegensatz eine Kristallitgröße, die um den Faktor 40 bis 50 größer ist. Bedingt durch die geringe Größe der Kristalle aus der Mikrowellensynthese und deren hohen Aggregationsgrad entsteht eine interpartikuläre Porosität im Größenbereich von Mesoporen. Diese Poren werden, wie es auch an der Argon-Adsorptionsisotherme zu erkennen ist (siehe Abbildung 25), bei hohen Relativdrücken gefüllt. Ein weiterer Beleg hierfür wird aus einem Vergleich der Argon Ad- und Desorptionsisothermen der SIZ-4-Materialien aus der Mikrowellensynthese und der konventionellen Synthese ersichtlich (siehe Abbildung 36).

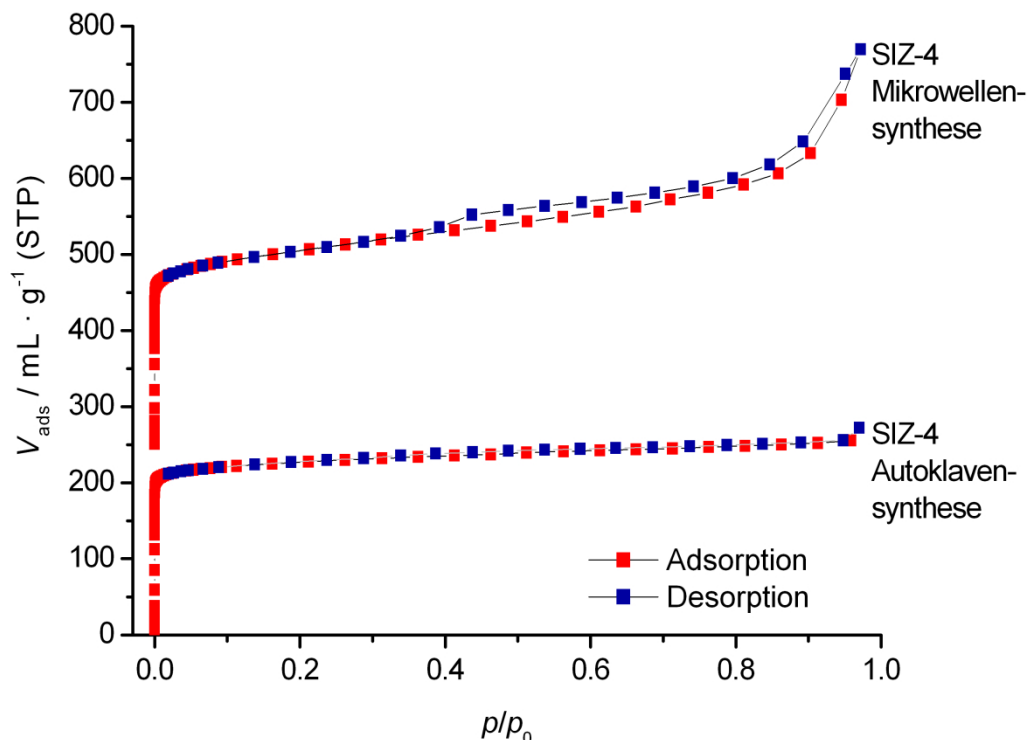


Abbildung 36: Logarithmische Auftragung der Argon-Ad- und Desorptionsisothermen des calcinierten SIZ-4, welcher sowohl unter konventionellen Bedingungen im Autoklav wie auch unter Mikrowelleneinstrahlung dargestellt wurde. Die Isothermen wurden bei einer Messtemperatur von 87 K aufgenommen. Zur Aktivierung wurden die Materialien zuvor bei 200 °C im Feinvakuum für 24 h ausgeheizt. Die Isothermendaten des SIZ-4 aus der Mikrowellensynthese wurden zur besseren Übersicht um einen Wert für das adsorbierte Volumen von 250 mL · g⁻¹ verschoben.

Die Gegenüberstellung zeigt deutlich, dass die Argon-Adsorptionsisotherme des SIZ-4 aus der Autoklavensynthese keinen Anstieg bei hohen Relativdrücken nahe $p/p_0 = 1$ zeigt, wie es im Fall für den SIZ-4 aus der Mikrowellensynthese beobachtet werden kann. Nach der vollständigen Füllung der Mikroporen bleibt das adsorbierte Volumen nahezu konstant. Ebenfalls bleibt das Hystereseverhalten vollständig aus. In Tabelle 14 sind die ermittelten Werte für die BET-Oberfläche, das Mikroporenvolumen und das totale Porenvolumen gegenübergestellt. Während das Mikroporenvolumen gleich bleibt, tritt fast eine Verdoppelung des totalen Porenvolumens von 0,35 mL · g⁻¹ im Fall des SIZ-4 aus der Autoklavensynthese auf 0,66 mL · g⁻¹ für den SIZ-3 aus der Mikrowellensynthese auf. Die leichte Erhöhung der BET-Oberfläche kann durch die Kristallitgröße im nanoskalierten Bereich bis 1000 nm erklärt werden.

Tabelle 14: Auf Basis der Argon-Sorptionsmessungen an calcinierten SIZ-4 Materialien ermittelte Werte der BET-Oberfläche, des Mikroporenvolumens und des totalen Porenvolumens. Die Synthese des SIZ-4 wurde sowohl unter Mikrowelleneinfluss wie auch unter konventionellen Bedingungen im Autoklaven durchgeführt.

Parameter	Mikrowellensynthese	Autoklavensynthese
BET-Oberfläche	$842 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$778 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Mikroporenvolumen	$0.21 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$	$0.21 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$
totales Porenvolumen	$0.66 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$	$0.35 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$

Im Gegensatz zum SIZ-3 (AEL-Topologie), welcher sowohl mikrowellenassistent als auch unter konventionellen Bedingungen in der anionen-gemischten ionischen Flüssigkeit $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.12}$ synthetisiert wurde (siehe Abschnitt 5.1.2), begründet sich das Hystereseverhalten bei den hier diskutierten SIZ-4-Materialien nicht durch eine vorliegende Mesokristallinität. Auf Basis der hier durchgeführten Physisorptionsstudien und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wird unabhängig von der Reaktionsführung bei der ionothermalen Synthese des SIZ-4 ein klassischer Kristallisationsmechanismus vorgeschlagen.

5.1.2 Die Produktphase aus der Synthese im System [EMIm]Br_{0.88}(Tf₂N)_{0.12} – SIZ-3

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt werden konnte, liefert die mikrowellen-assistierte ionothermale Synthese unter Verwendung des reinen 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid ([EMIm]Br) als Reaktionsmedium das Aluminiumphosphat SIZ-4 mit CHA-Topologie. Durch die Hinzugabe der ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid ([EMIm]Tf₂N) bis zu einem Mischungsverhältnis von Br⁻ zu Tf₂N⁻ 3:1, was einer formalen Zusammensetzung von [EMIm]Br_{0.88}(Tf₂N)_{0.12} entspricht, konnte das Aluminiumphosphat SIZ-3 mit AEL-Topologie erhalten werden. Sowohl die konventionelle wie auch die Synthese unter Mikrowelleneinstrahlung des SIZ-3 wurde erstmals von der Forschungsgruppe um MORRIS durchgeführt.^[11] Die Struktur entspricht der des orthorombischen (Raumgruppe: *Ibm2*) Aluminiumphosphats AlPO₄-11.^[140] Der Aufbau der Struktur erfolgt aus [6⁵]-Einheiten (*afi*), [6⁴2]-Einheiten (*bog*) und Narsarsukit-Ketten (*nsc*) (siehe Abbildung 37).

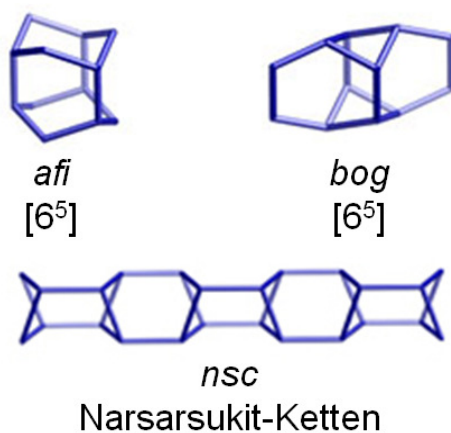


Abbildung 37: Struktureinheiten *afi*, *bog* und *nsc* (Narsarsukit-Ketten) in der AEL-Topologie.

Die periodische Anordnung dieser Struktureinheiten führt in der AEL-Topologie zu einem Netzwerk mit eindimensionalem Kanalsystem, welches durch elliptisch geformte Zehnerring-Fenster zugänglich ist.

Wie auch im Fall des SIZ-4 sind im SIZ-3 die Hohlräume der Struktur mit 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kationen besetzt, welche sowohl den kationischen Bestandteil der ionischen Flüssigkeit darstellen wie auch als strukturdirigierendes Agens (SDA) agieren.^[11] Durch Calcination bei 500 °C für 24 h unter Luftatmosphäre können diese organischen Bestandteile des Materials vollständig

entfernt werden, um Sorptionsstudien zur Charakterisierung des Porensystems zu ermöglichen. Während des Calcinationsprozesses werden auch die Fluorid-Ionen, welche den Ladungsausgleich zwischen dem Netzwerk und den eingelagerten Kationen herstellen, entfernt. In Abbildung 38 sind die Ergebnisse der simultanen Thermoanalyse des as-synthesized SIZ-3 abgebildet.

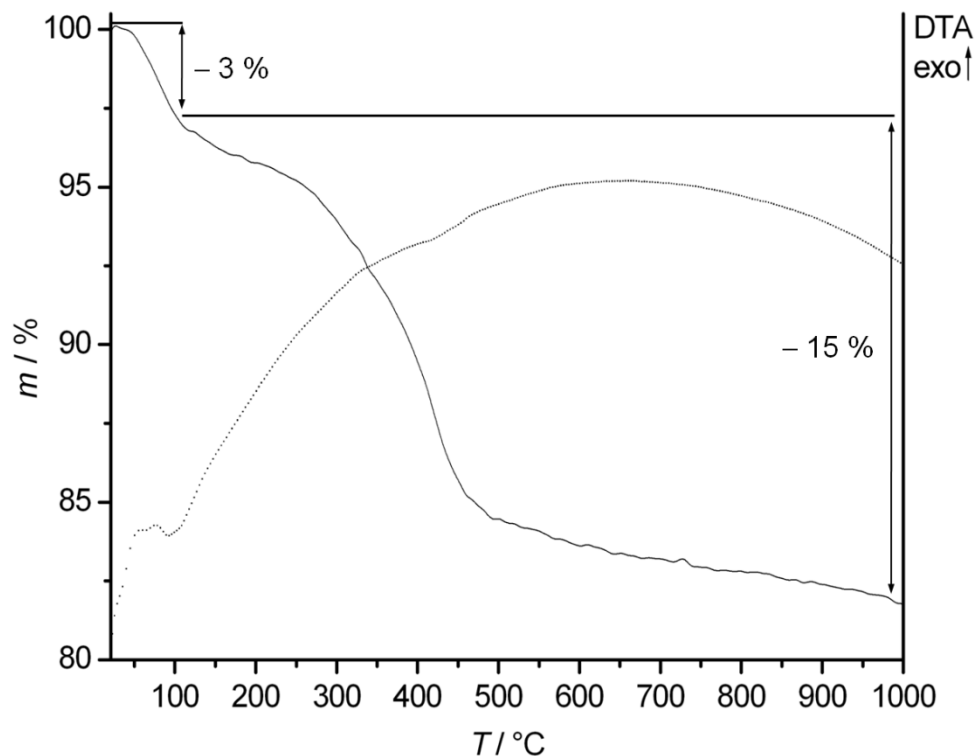


Abbildung 38: Simultane Thermoanalyse des as-synthesized SIZ-3 mit AEL-Topologie im Bereich von 20 bis 1000 °C. Die durchgezogene Linie stellt die TG-Kurve, die unbrochene Linie die DTA-Kurve dar. Die Messung erfolgte unter dynamischer Luftatmosphäre mit einer Aufheizrate von $5\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Die erste Stufe mit einem Massenverlust von 3 % zwischen 20 und 100 °C kann der Desorption von oberflächenadsorbierten Wasser zugeordnet werden. In einer zweiten Stufe erfolgt über einen weiten Temperaturbereich von 100 bis 1000 °C die vollständige Entfernung der 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kationen zusammen mit den Fluorid-Ionen. Der experimentell beobachtete Massenverlust von 15 % steht in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch erwarteten Wert von 17 %.^[11] Folgende Abbildung 39 zeigt die Interpretation der Thermogravimetrie noch einmal in Form eines Flussdiagramms. Ein Vergleich zwischen den Röntgen-Pulverdaten des as-synthesized und calcinierten SIZ-3 zeigt, dass auch nach dem Calcinationsprozess ein vollständig kristallines Material vorliegt (siehe Abbildung 40).

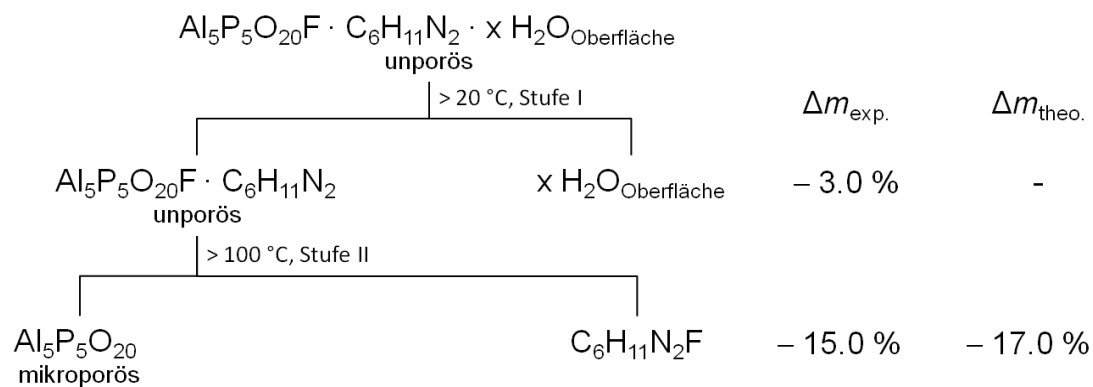


Abbildung 39: Interpretation des Verlaufs der TG-Kurve des as-synthesized SIZ-3.

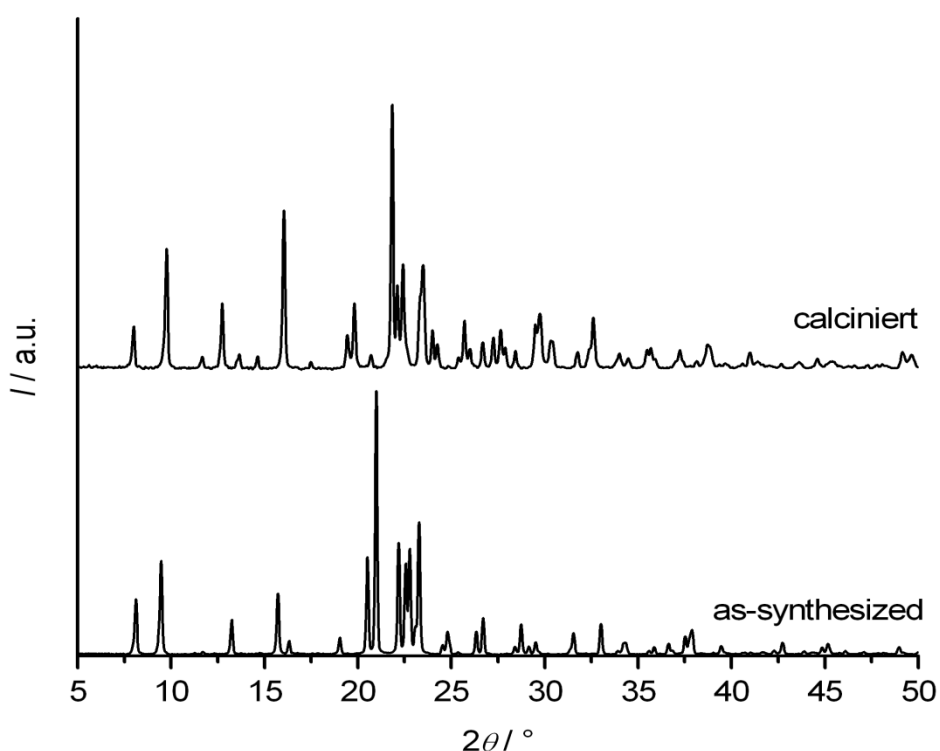


Abbildung 40: Röntgen-Pulverdiffraktogramme des as-synthesized und bei 500 °C für 24 h calcinierten SIZ-3 im Vergleich.

Mittels Argon-Sorption bei 87 K und Kohlenstoffdioxid-Sorption bei 273 K wurde der calcinierte und somit poröse SIZ-3 im Hinblick auf die Oberfläche und die Porenweitenverteilung untersucht. Abbildung 41 zeigt die Argon-Ad- und Desorptionisotherme aufgenommen bei der Temperatur des flüssigen Argons.

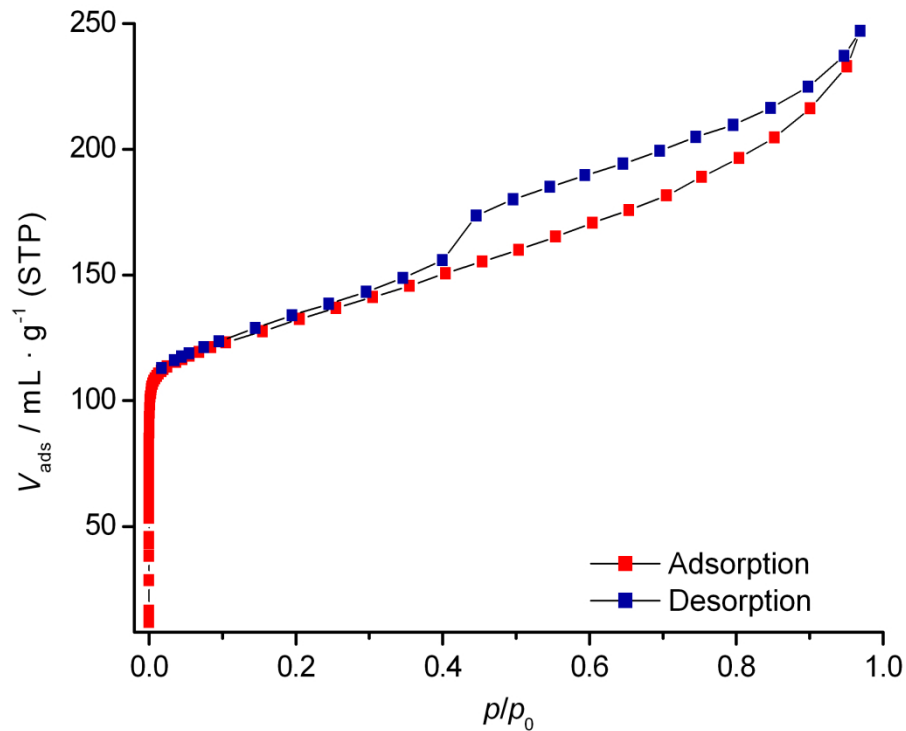


Abbildung 41: Lineare Auftragung der Argon-Ad- und Desorptionsisotherme des calcinierten SIZ-3 mit AEL-Topologie, aufgenommen bei einer Messtemperatur von 87 K. Zur Aktivierung wurde das Material zuvor bei 200 °C im Feinvakuum für 24 h ausgeheizt.

Der Verlauf der Adsorptionsisotherme belegt durch den Typ-I-Charakter deutlich die Mikroporosität des Materials. Wider Erwarten zeigen die Isothermen auch einen mesoporösen Charakter, indiziert durch die Hysterese im Relativdruckbereich von 0.40 und 0.97. Die elliptisch geformten Fensteröffnungen der Zehnerringporen weisen, basierend auf Strukturdaten^[140] unter Berücksichtigung des VAN DER WAALS-Radius für Sauerstoff,^[138] allerdings nur einen Durchmesser von 0.41 x 0.70 nm auf und liegen somit nur im Größenbereich von Mikroporen. Die logarithmische Auftragung der Argon-Ad- und Desorptionsisothermen zeigt einen Relativdruckbereich für die Mikroporenfüllung von $5 \cdot 10^{-6}$ bis ungefähr $5 \cdot 10^{-3}$ auf (siehe Abbildung 42). Zwischen Werten für p/p_0 von 0.40 und 0.97 kann die Füllung der Mesoporen beobachtet werden, was bereits für eine breite Weitenverteilung diesen Porentyps spricht. Mittels der NLDFT-Methode wurde die Porenweitenverteilung für beide Porentypen, Mikro- und Mesoporen, auf Basis der Adsorptionsisotherme ermittelt (siehe Abbildung 43 und Abbildung 44). Für die Mikroporen ergibt sich eine schmale Weitenverteilung zwischen 0.43 und 0.53 nm mit einem Maximum bei 0.47 nm. Hingegen errechnet sich für die Mesoporen, wie erwartet, eine breite Weitenverteilung von 2.4 bis ungefähr 19.2 nm.

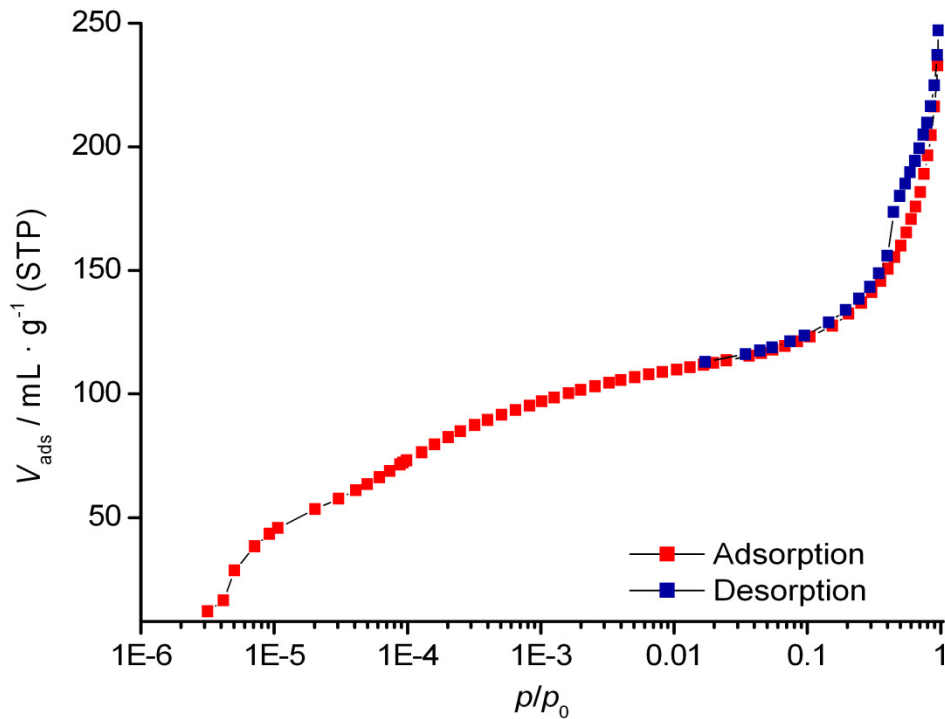


Abbildung 42: Logarithmische Auftragung der Argon-Ad- und Desorptionsisotherme des calcinierten SIZ-3 mit AEL-Topologie, aufgenommen bei einer Messtemperatur von 87 K. Zur Aktivierung wurde das Material zuvor bei 200 °C im Feinvakuum für 24 h ausgeheizt.

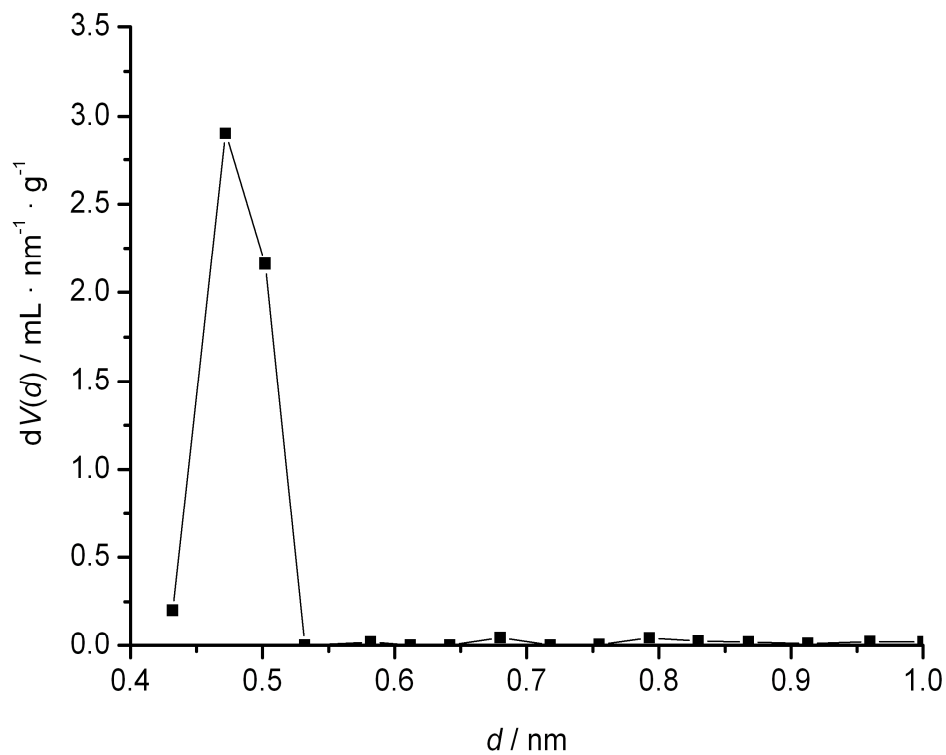


Abbildung 43: Mittels NLDFT berechnete Weitenverteilung für die Mikroporen des calcinierten SIZ-3 auf Basis der Argon-Adsorptionsisotherme. Verwendet wurde ein Kernel für die Adsorption von Argon bei 87 K an zeolithische bzw. silicatische Materialien mit Poren von zylindrischer Geometrie.

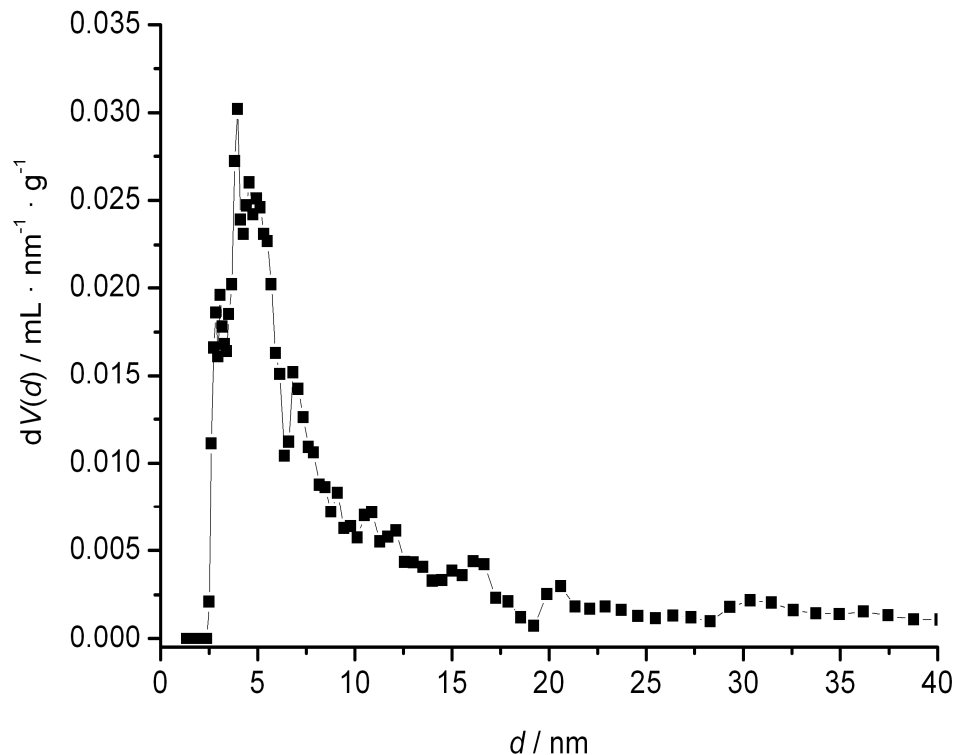


Abbildung 44: Mittels NLDFT berechnete Weitenverteilung für die Mesoporen des calcinierten SIZ-3 auf Basis der Argon-Adsorptionsisotherme. Verwendet wurde ein Kernel für die Adsorption von Argon bei 87 K an zeolithische bzw. silicatische Materialien mit Poren von zylindrischer und sphärischer Geometrie.

Um eine möglichst exakte Übereinstimmung zwischen den theoretisch ermittelten Sorptionsdaten und den experimentellen Werten zu erzielen, mussten für die Berechnungen der jeweiligen Porenweitenverteilung zwei unterschiedliche Kernel verwendet werden. Im Bereich der Mikroporenfüllung der Adsorptionsisothermen zwischen Relativdruckwerten von $3 \cdot 10^{-6}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ wurde ein Kernel für die Adsorption von Argon bei 87 K an zeolithische bzw. silicatische Materialien mit zylindrischer Form verwendet, was in geometrischer Hinsicht im Einklang mit dem eindimensional und parallel verlaufenden Porensystem des SIZ-3 steht, da in diesem Fall die beste Übereinstimmung zwischen den experimentellen und mittels NLDFT berechneten Adsorptionsdaten erzielt werden konnte (siehe Abbildung 45). Die Abweichung beträgt über den gesamten Bereich 2.2 %. Im Detail betrachtet resultiert diese Differenz aus der mangelnden Übereinstimmung im Relativdruckbereich zwischen $4 \cdot 10^{-6}$ und $2 \cdot 10^{-5}$. Da die Füllung der Mikroporen des SIZ-3 ebenfalls bei $4 \cdot 10^{-6}$ beginnt und der Anstieg der Adsorptionsisotherme in diesem Bereich bis zu einem Wert von $2 \cdot 10^{-5}$ relativ gesehen am höchsten ist, kommt es zu einer Überbestimmung des Porendurchmessers mit einem Wert von 0.47 nm. Unter

Betrachtung des auf Basis von Strukturdaten ermittelten Durchmessers von $0.41 \text{ nm}^{[140]}$ beträgt die Abweichung 0.06 nm , was einem prozentualen Wert von $\approx 15 \%$ entspricht.

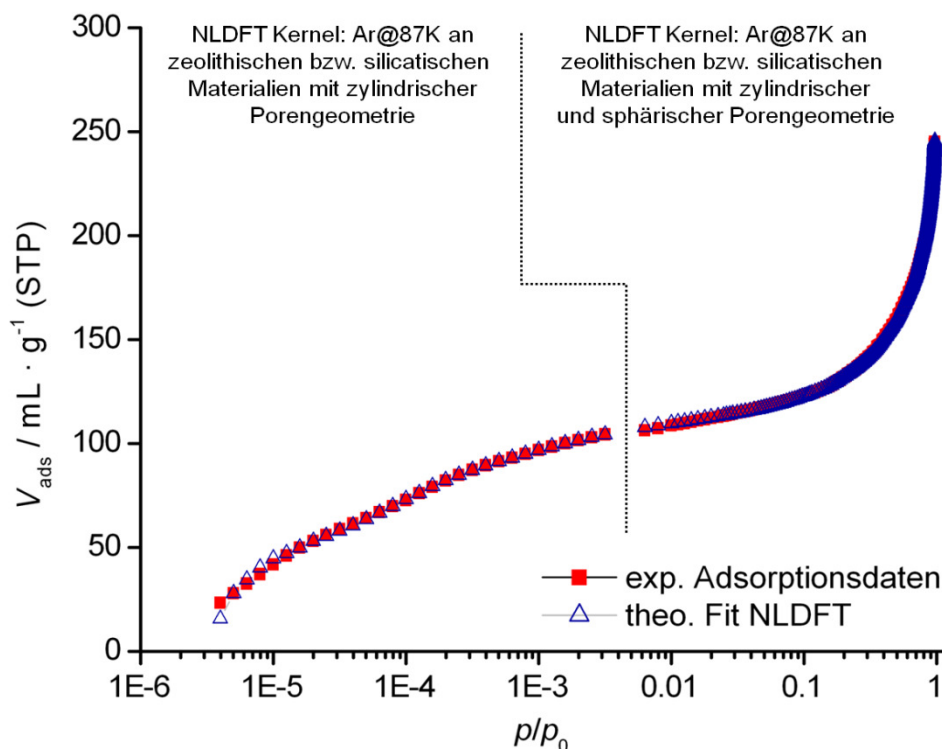


Abbildung 45: Theoretisch berechnete Adsorptionsdaten nach NLDFT im Vergleich mit den experimentell ermittelten Adsorptionsdaten der Argon-Sorption an calciniertem SIZ-3 mit AEL-Topologie. Im Relativdruckbereich von $3 \cdot 10^{-6}$ bis $2 \cdot 10^{-5}$ wurde ein Kernel für die Adsorption von Argon bei 87 K (Ar@87K) an zeolithischen bzw. silicatischen Materialien mit zylindrischer Porengeometrie verwendet, im Bereich von $2 \cdot 10^{-5}$ bis 1.0 für zylindrische und sphärische Porengeometrie.

Für die mittels NLDFT berechnete Weitenverteilung der Mesoporen wurde ebenfalls ein Kernel für die Adsorption von Argon bei 87 K an zeolithische bzw. silicatische Materialien verwendet, in diesem Fall allerdings für Poren mit zylindrischer und sphärischer Geometrie. Im Vergleich zur Bestimmung der Weite der Mikroporen konnte hier eine bessere Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den theoretisch ermittelten Daten mit einer Abweichung von nur 0.2% erzielt werden (siehe Abbildung 45). Da das Auftreten von Mesoporen unter strukturellen Aspekten nicht erklärt werden kann, wurden zur weiteren Aufklärung rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des calcinierten SIZ-3 angefertigt. Die Übersichtsaufnahme in Abbildung 46 a zeigt stark verwachsene, säulenförmige Kristalle mit einer maximalen Abmessung von $\approx 5 \mu\text{m}$ in der Länge. Zudem ist zu erkennen, dass

säulenförmige Kristalle in paralleler Ausrichtung wiederum zu Aggregaten mit säulenförmiger Geometrie zusammengewachsen sind. Die Aufnahmen b und c zeigen den typischen Kristallhabitus des SIZ-3 im Detail. In Aufnahme b ist zu erkennen, dass die Kristallflächen deutliche Defektstrukturen in Form von unregelmäßigen Aussparungen und Löchern aufweisen. Aufnahme c zeigt einen SIZ-3-Kristall, der im Inneren bereits die erwartete Form aufweist, zusätzlich aber noch von einer weiteren Kristallschicht überwachsen ist.

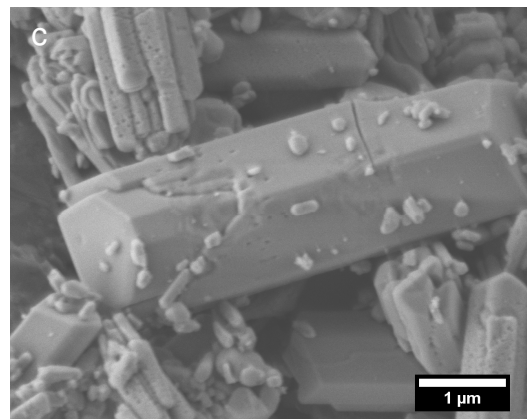
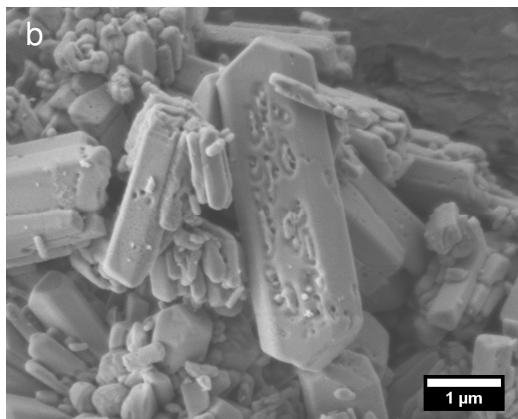
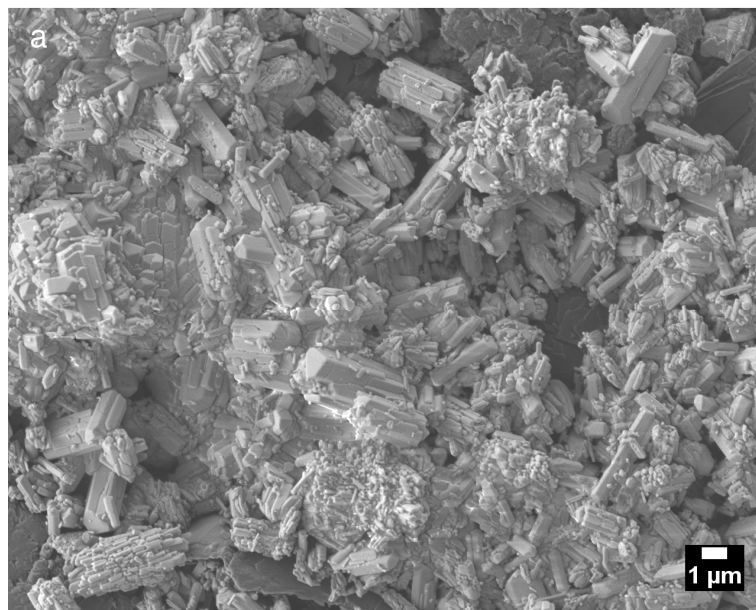


Abbildung 46: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Aluminiumphosphats SIZ-3 mit AEL-Topologie synthetisiert im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,88}(\text{Tf}_2\text{N})_{0,12}$ nach einer Syntheszeit von sechzig Minuten bei 180 °C.

In Abbildung 47 ist die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls im Querschnitt gezeigt. Wie in der vorherigen Abbildung ist auch hier die in Form einer glatten Fläche wachsende Kristallschicht zu erkennen, welche aber teilweise noch

Defekte aufzeigt. Im inneren Teil zeigen sich nanoskalige Kristallite von ebenfalls säulenförmiger Gestalt, die einheitlich parallel zueinander ausgerichtet sind.

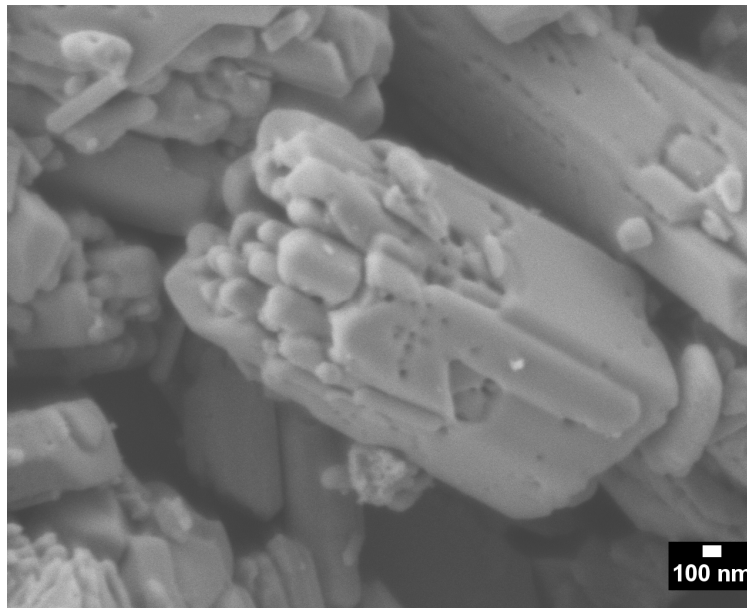


Abbildung 47: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Aluminiumphosphats SIZ-3 mit AEL-Topologie synthetisiert im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,88}(\text{Tf}_2\text{N})_{0,12}$ nach einer Syntheszeit von sechzig Minuten bei $180\text{ }^\circ\text{C}$.

Die gezeigten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen des SIZ-3, welcher bei $180\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Reaktionszeit von 60 Minuten mikrowellenassistent in der anionen-gemischten ionischen Flüssigkeit $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,88}(\text{Tf}_2\text{N})_{0,12}$ dargestellt wurde, belegen, dass es sich um einen nicht-klassischen Kristallisationsmechanismus handelt. Da die Kristalle durch eine orientierte Aggregation von nanoskaligen Untereinheiten gebildet werden, die zudem noch eine identische geometrische Form wie die gebildeten Aggregate aufweisen, liegen eindeutig Mesokristalle vor. In einer allgemeinen Definition können Mesokristalle als dreidimensional geordnete Überstrukturen aus nanopartikulären Primärbauereinheiten angesehen werden.^[59,66,141] Im Falle des SIZ-3 fällt bei einer näheren Betrachtung dieser Primärpartikel auf, dass diese selbst offenbar durch Aggregation von Nanopartikeln entstehen. Abbildung 48 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Partikel. Zu erkennen ist, dass diese eine deutlich poröse Strukturierung in Form von nahezu runden Poren mit Durchmessern im Bereich von 20 bis 50 nm aufweisen. Abbildung 49 zeigt noch einmal eine schematische Darstellung zur Verdeutlichung der Ausbildung der hierarchischen Struktur im Laufe der Synthese des SIZ-3.

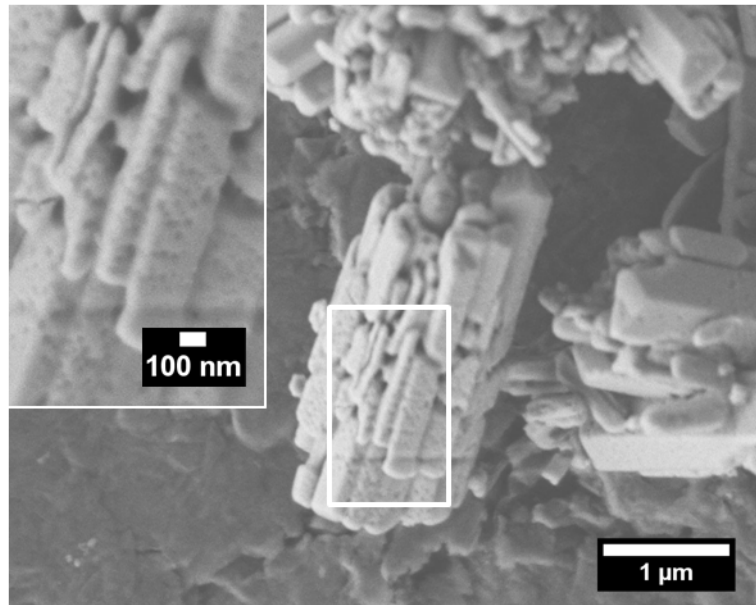


Abbildung 48: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Aluminiumphosphats SIZ-3 mit AEL-Topologie, synthetisiert im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,88}(\text{Tf}_2\text{N})_{0,12}$ nach einer Syntheszeit von sechzig Minuten bei $180\text{ }^\circ\text{C}$. Das Inset oben links zeigt den weiß umrandeten Bereich vergrößert.

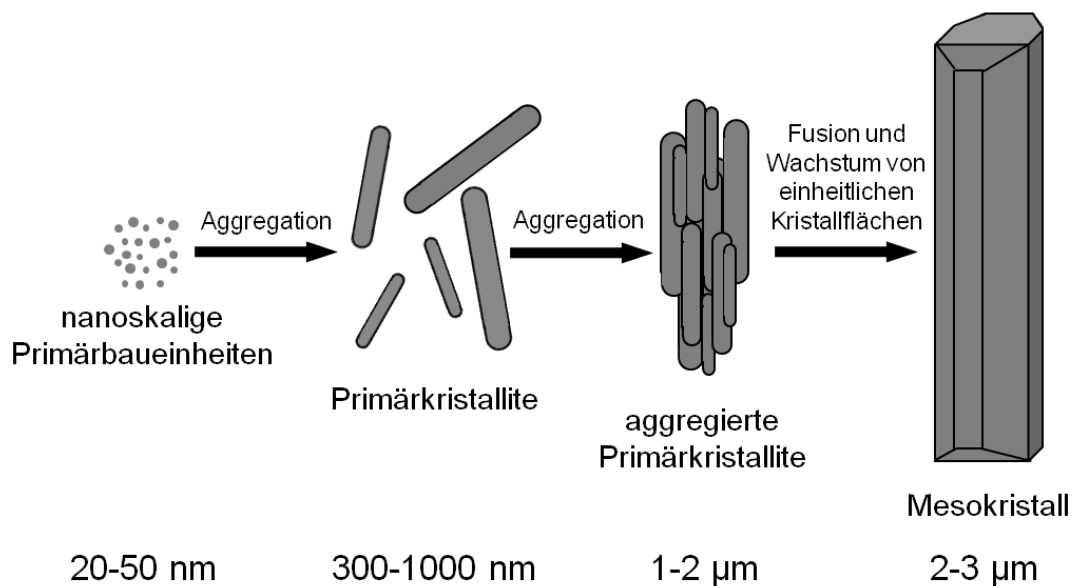


Abbildung 49: Schematische Darstellung zum Kristallisationsmechanismus des Aluminiumphosphats SIZ-3 mit AEL-Topologie, welches ionothermal in der anionen-gemischten ionischen Flüssigkeit $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,88}(\text{Tf}_2\text{N})_{0,12}$ unter Mikrowelleneinfluss dargestellt wurde.

Dieser hier beobachtete Mechanismus zur Bildung von Mesokristallen konnte bereits in mehreren Systemen beobachtet werden. Als Beispiel kann die von ZHENG et al.^[67] durchgeführte Synthese von Preußisch-Blau, oder die Darstellung von Kupferoxalat durch JONGEN et al.^[142] genannt werden.

Der zuvor aufgeklärte Kristallisationsmechanismus des ionothermal dargestellten SIZ-3 kann zudem als Begründung für die durch Argon-Sorptionsmessungen (siehe Abbildung 44) belegte Mesoporosität des Materials angeführt werden. Bedingt durch die Aggregation der säulenförmigen Primärkristallite, die zwar kristallographisch orientiert abläuft, aber nicht zu einer lückenlosen Packung der Kristallite führt, entsteht eine interpartikuläre Mesoporosität mit breiter Porenweitenverteilung. Des Weiteren führt die Aggregation der nanopartikulären Primärbauereinheiten, wodurch die zuvor genannten Primärkristallite entstehen, ebenfalls zu Mesoporen, die im Vergleich aber einen deutlich geringen Durchmesser aufweisen und eine schmale Weitenverteilung zeigen die ihr Maximum bei etwa 5 nm hat. Aufgrund dieser beiden auf verschiedenen Größenskalen auftretenden Mesoporositäten, kann die über einen Bereich von ungefähr 2 bis 20 nm verlaufende Porenweitenverteilung (siehe Abbildung 44) erklärt werden.

Um zu klären, ob die Bildung der Mesokristalle bedingt durch die Synthese unter Mikrowelleneinstrahlung erfolgt, wurde SIZ-3 ebenfalls unter konventionellen Bedingungen dargestellt. Dazu wurde die gleiche Zusammensetzung an Edukten (siehe Tabelle 5 und Tabelle 6) in einem Autoklaven im Umluftofen bei 180 °C für drei Tage gelagert. Die Calcination erfolgte ebenfalls bei 500 °C für 24 h unter Luftatmosphäre. Zur Charakterisierung wurde ebenfalls eine Argon-Sorptionsmessung bei 87 K durchgeführt. Im Vergleich mit den Sorptionsdaten des unter Mikrowelleneinfluss dargestellten SIZ-3 (siehe Abbildung 50) wird deutlich, dass neben der erwarteten Mikroporosität, indiziert durch den Typ-I Charakter der Isotherme, ebenfalls eine Mesoporosität im Relativdruckbereich von 0.40 bis 0.97 zu beobachten ist. Insgesamt ist das adsorbierte Volumen über den gesamten Bereich im Vergleich zu den Isothermen des in der Mikrowelle dargestellten SIZ-3 um ungefähr 50 % reduziert. Ein solches Verhältnis kann auch für die BET-Oberfläche, das Mikroporenvolumen, die Mikroporenoberfläche und das totale Porenvolumen beobachtet werden. In Tabelle 15 sind zur Verdeutlichung alle Parameter, welche aus den Sorptionsdaten der SIZ-3-Materialien ermittelten wurden, aufgelistet.

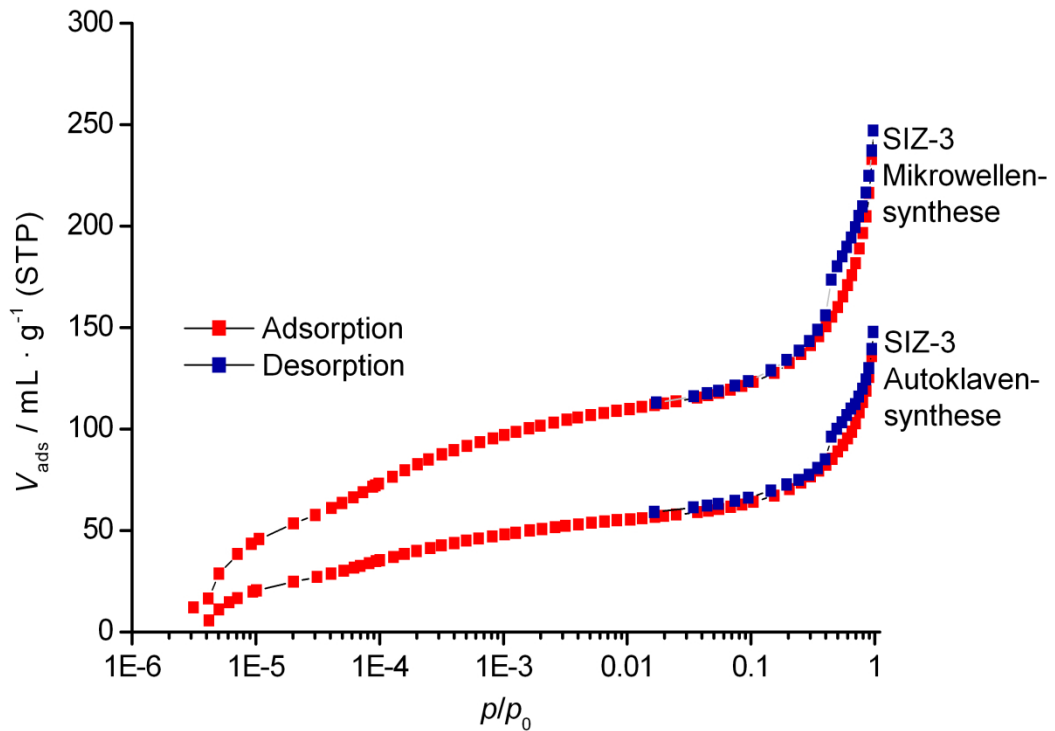


Abbildung 50: Logarithmische Auftragung der Argon-Ad- und Desorptionsisothermen des calcinierten SIZ-3, welcher sowohl unter konventionellen Bedingungen im Autoklav wie auch unter Mikrowelleneinstrahlung dargestellt wurde. Die Isothermen wurde bei einer Messtemperatur von 87 K aufgenommen. Zur Aktivierung wurden die Materialien zuvor bei 200 °C im Feinvakuum für 24 h ausgeheizt.

Tabelle 15: Auf Basis von Argon-Sorptionsmessungen an calcinierten SIZ-3 Materialien ermittelte Werte der BET-Oberfläche, der Mikroporenoberfläche, des Mikroporenvolumens und des totalen Porenvolumens. Die Synthese des SIZ-3 wurde sowohl unter Mikrowelleneinfluss wie auch unter konventionellen Bedingungen im Autoklaven durchgeführt.

Parameter	Mikrowellensynthese	Autoklavensynthese
BET-Oberfläche	426 m ² · g ⁻¹	220 m ² · g ⁻¹
Mikroporenoberfläche	266 m ² · g ⁻¹	114 m ² · g ⁻¹
Mikroporenvolumen	0.10 mL · g ⁻¹	0.04 mL · g ⁻¹
totales Porenvolumen	0.32 mL · g ⁻¹	0.20 mL · g ⁻¹

Rasterelektronenmikroskopische Studien des mittels Autoklavensynthese dargestellten SIZ-3 zeigen eine im Vergleich zum SIZ-3, welcher unter Mikrowelleneinstrahlung synthetisiert wurde, ähnliche Kristallmorphologie (siehe Abbildung 51).

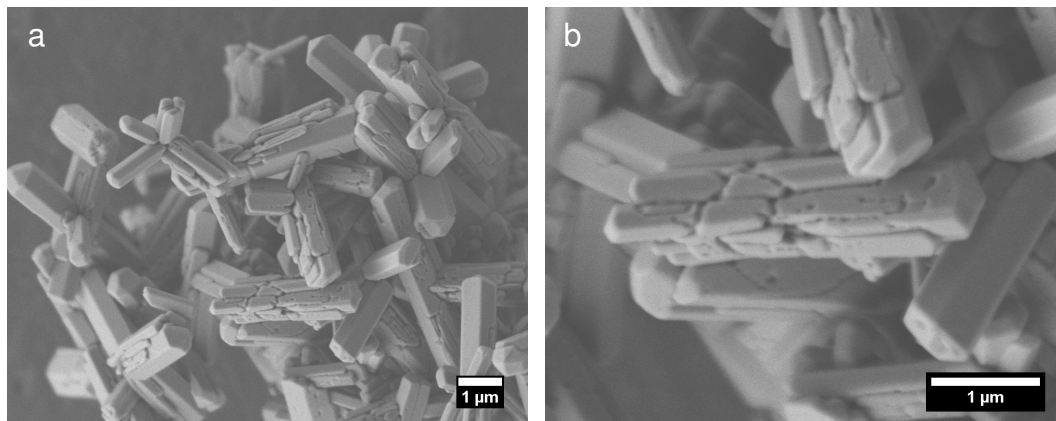


Abbildung 51: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.12}$ mittels Autoklavensynthese dargestellten Aluminiumphosphats SIZ-3 mit AEL-Topologie. Die Syntheszeit betrug drei Tage bei $180\text{ }^\circ\text{C}$.

Weiterhin ist an Kristallen, welche sich noch in einem früheren Wachstumsstadium befinden, zu erkennen, dass diese aus Aggregaten von Primärkristalliten zusammengesetzt sind, die auch einen säulenförmigen Habitus aufweisen. Im Vergleich zu den Kristallen aus der Mikrowellensynthese haben die Kristallite jedoch eine ausgeprägtere Quaderform und es können keine nanoskaligen Primärpartikel mehr beobachtet werden. Die Aufnahmen zeigen zudem, dass die Primärkristallite nicht nur aggregiert, sondern bereits fusioniert sind und das einheitliche Kristallflächen wachsen. Somit konnte belegt werden, dass es sich bei den Kristallen des SIZ-3, welche unter konventionellen Bedingungen im Autoklav dargestellt wurde, ebenfalls um Mesokristalle handelt. Die Bildung folgt demnach auch einem nicht-klassischen Kristallisationsmechanismus, welcher schematisch bereits in Abbildung 49 für die Entstehung des SIZ-3 unter Mikrowelleneinfluss gezeigt wurde.

Die Mesoporosität des konventionell dargestellten SIZ-3 kann somit auch auf den mesokristallinen Charakter des Materials zurückgeführt werden. Als eine Erklärung für die deutlich geringere BET-Oberfläche, die Werte sind neben allen weiteren Parametern mit kleineren Werten in Tabelle 15 aufgelistet sind, kann die wesentlich längere Reaktionszeit angeführt werden. Wie in Abbildung 51 zu erkennen, ist der größte Anteil der Kristalle bereits vollständig ausgebildet. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen des SIZ-3 aus der Mikrowellensynthese (siehe Abbildung 46 und Abbildung 47) zeigen hingegen noch eine hohe Anzahl von Aggregaten aus Primärkristalliten in frühen Wachstumsstadien bzw. einzelne Primärkristallite, was insgesamt zu einem poröseren Material mit höherer BET-Oberfläche sowie einem höheren Mikroporen- und totalen Porenvolumen führt.

5.1.3 Die Produktphase aus den Synthesen in den Systemen [EMIm]Br_{0.75}(Tf₂N)_{0.25} und [EMIm]Br_{0.63}(Tf₂N)_{0.37} – SIZ-18

Wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt werden konnte, liefert die mikrowellen-assistierte ionothermale Synthese unter Verwendung des reinen 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid ([EMIm]Br) als Reaktionsmedium das Aluminiumphosphat SIZ-4 mit CHA-Topologie, die anionen-gemischte ionische Flüssigkeit [EMIm]Br_{0.88}(Tf₂N)_{0.12} hingegen das Aluminiumphosphat SIZ-3 mit AEL-Topologie. Bei einer weiteren Erhöhung des Gehaltes an Tf₂N⁻ bis zu einem Verhältnis von 3 : 1 und 1.7 : 1 für Br⁻ zu Tf₂N⁻, was einer formalen Zusammensetzung von [EMIm]Br_{0.75}(Tf₂N)_{0.25} bzw. [EMIm]Br_{0.63}(Tf₂N)_{0.37} entspricht und den hydrophoben Charakter der ionischen Flüssigkeit zunehmend erhöht, konnte ein neues Material im Gemisch mit SIZ-3 hergestellt werden, das als SIZ-18* bezeichnet wurde. Bei dem zeotypen Material SIZ-18 handelt es sich um eine spezielle morphologische Ausprägung der AEL-Topologie, weshalb sich dessen Struktur von jener des SIZ-3 ableiten lässt. Die strukturelle Besonderheit des SIZ-18 wird bereits aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm deutlich (siehe Abbildung 52). Neben den scharfen Beugungsreflexen des SIZ-3 sind zusätzlich breite Reflexe zwischen 4.5 und 8.5 sowie zwischen 11.0 und 13.5 °2θ zu beobachten. Der *d*-Wert für den intensiveren Reflex bei kleinen Beugungswinkeln liegt bei ungefähr 14.3 Å, der des zweiten Reflexes liegt bei ungefähr dem halbierten Abstand von 7.2 Å. Des Weiteren können im Röntgen-Pulverdiffraktogramm des SIZ-18, im Vergleich zu dem des SIZ-3, noch zusätzliche Beugungsreflexe bei 21.6, 21.8 und 23.1 °2θ identifiziert werden (siehe Abbildung 52 b). Der Reflex bei 21.8 °2θ kann der dichten Aluminiumphosphatphase mit Tief-Cristobalitstruktur zugeordnet werden, die beiden übrigen können weder einem anderen bekannten Aluminiumphosphat noch einer anderen dichten Phase zugeordnet werden. Transmissionselektronenmikroskopische Studien mit parallel durchgeführter Elektronenbeugung an dem Phasengemisch aus SIZ-18 und SIZ-3 ermöglichten es jedoch, ein Strukturmodell für die zeotype Verbindung SIZ-18 zu entwickeln.

* Die Bezeichnung SIZ-18 steht für St Andrews Ionic Liquid Zeotype-18 und kennzeichnet dadurch den Ort und die Einrichtung an dem diese Verbindung erstmalig dargestellt werden konnte.

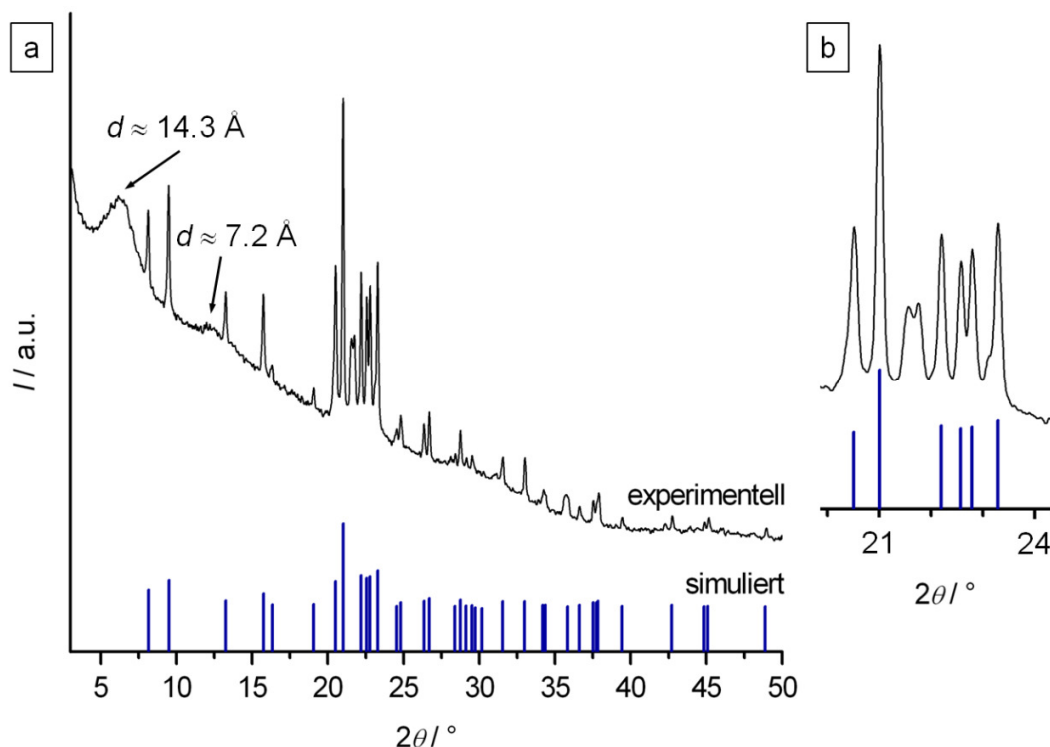


Abbildung 52: a: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Phasengemischs aus SIZ-3 und SIZ-18, erhalten aus der ionothermalen Synthese mit $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.75}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.25}$ bzw. $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.63}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.37}$ im Vergleich mit den aus Einkristallstrukturdaten berechneten Reflexlagen und Intensitäten für SIZ-3 mit AEL-Topologie^[11]. b: Vergrößerte Darstellung des Röntgen-Pulverdiffraktogramms im Bereich von 19.7 bis 24.2 $^{\circ}2\theta$.

Die Aufnahmen in Abbildung 53 spiegeln ein repräsentatives Bild des Phasengemisches wider. Neben säulenförmigen Kristallen (Aufnahme b), welche typisch für den SIZ-3 sind, können Kristalle mit einem ungewöhnlichen Habitus von triangulärer Gestalt beobachtet werden (Aufnahme a). Jene können dem SIZ-18 zugeordnet werden. Das Elektronenbeugungsbild der SIZ-3 Kristalle zeigt scharfe Beugungsreflexe, deren Indizierung erfolgreich durchgeführt werden konnte und mit der Struktur des SIZ-3 konvergent ist (siehe Abbildung 54 a). Das Elektronenbeugungsbild der SIZ-18 Kristalle ist hingegen komplexer und zeigt neben scharfen Reflexen, die teilweise der Struktur des SIZ-3 zugewiesen werden können, parallel verlaufende Streaks in Richtung der kristallographischen c^* -Achse und auf diesen Streaks Überstrukturreflexe (Abbildung 54 b). Ein derartiges Beugungsmuster mit Streaks deutet auf eine Überstruktur hin.^[143,144] Die in Anführungsstriche gesetzten hkl -Indizes entsprechen einer vorläufigen Indizierung, da es aufgrund der Überstruktur des SIZ-18 zu einer Verdreifachung der $00l$ -Indizes kommt. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 55 eine Interpretation des Elektronenbeugungsmusters gezeigt.

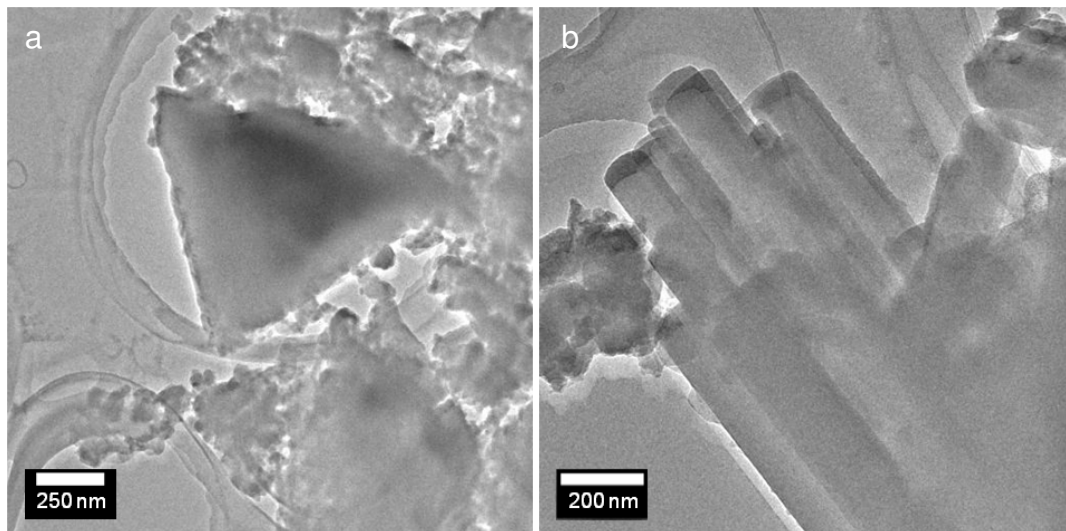


Abbildung 53: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen des Aluminiumphosphats SIZ-18 mit spezieller AEL-Topologie (Aufnahme a) und SIZ-3 mit AEL-Topologie (Aufnahme b) synthetisiert in den Systemen $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.75}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.25}$ bzw. $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.63}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.37}$ nach einer Synthesezeit von sechzig Minuten bei $180\text{ }^\circ\text{C}$.

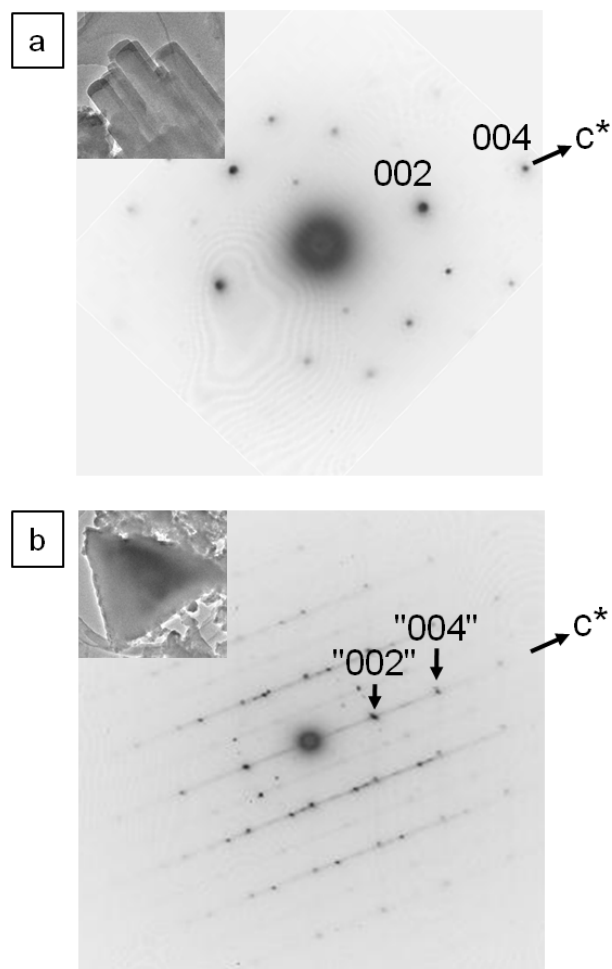


Abbildung 54: Elektronenbeugungsmuster des SIZ-3 mit AEL-Topologie (Aufnahme a) sowie das des SIZ-18 mit spezieller AEL-Topologie (Aufnahme b) samt Angabe der hkl -Indizes. Die hkl -Indizes des SIZ-18 sind in Anführungszeichen angegeben, da es sich nur um eine vorläufige Indizierung handelt.

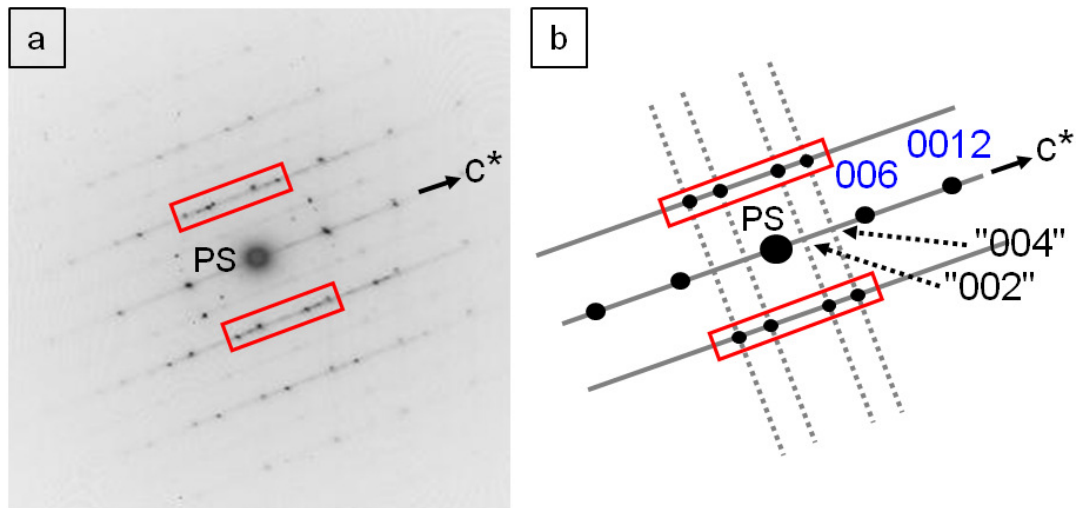


Abbildung 55: a: Elektronenbeugungsmuster des SIZ-18 unter Angabe der c^* -Achse; b: Schematische Darstellung von ausgewählten Reflexen und Streaks im Elektronenbeugungsmuster des SIZ-18 unter Zuordnung der hkl -Indizes. Abkürzungen: PS = Primärstrahl.

Die entlang der kristallographischen c^* -Achse verlaufenden Reflexe mit äquidistantem Abstand können unter Vernachlässigung der übrigen Reflexe formal mit den Indizes 002 und 004 versehen werden. Auf den zur c^* -Achse parallel verlaufenden Streaks können im Vergleich zum Beugungsmuster des SIZ-3 zusätzliche Reflexe beobachtet werden (siehe rote Umrandungen in Abbildung 55 a und b). Unter Einhaltung der Symmetrie im orthorhombischen Kristallsystem des SIZ-3 dürften diese Beugungsreflexe nicht auftreten. Verbindet man jene parallel gegenüberliegenden Reflexe untereinander (siehe unterbrochene Linien in Abbildung 55 b) wird die Distanz zwischen dem Zentrum des Beugungsbildes und dem ersten Reflex in Richtung der c^* -Achse ("002"-Reflex in Abbildung 54 b) in drei äquidistante Strecken unterteilt. Die Schnittpunkte mit der c^* -Achse zeigen die formalen Positionen des 002- und 004-Reflexes, welche jedoch systematisch ausgelöscht sind. Die vorläufige Indizierung in Abbildung 54 b muss somit verdreifacht werden. Aus dem 002- wird der 006-Reflex und aus dem 004- der 0012-Reflex. Im Realraum entspräche dies einer Verdreifachung der c -Achse.

Die Interpretation des Elektronenbeugungsmusters des SIZ-18 wird durch die Indizierung des Röntgen-Pulverdiffraktogramms der Verbindung unter Vorgabe einer verdreifachten Gitterkonstante c (von 8.4 \AA auf 25.3 \AA) unterstützt (siehe Abbildung 56).

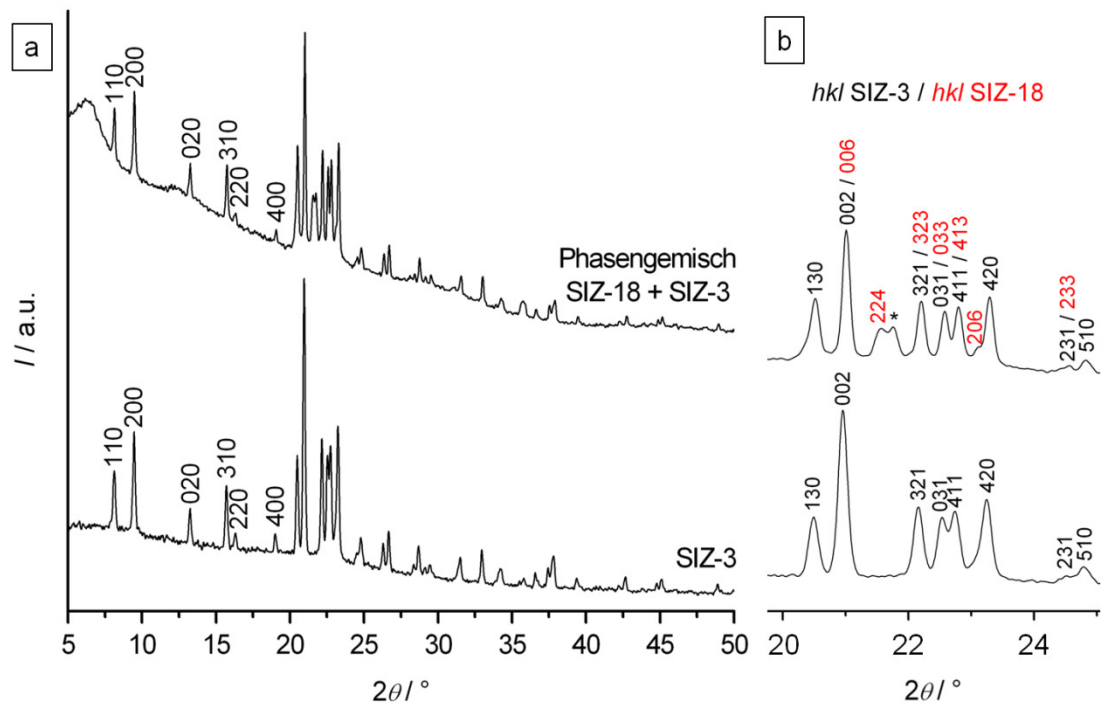


Abbildung 56: a: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Phasengemischs aus SIZ-18 und SIZ-3 im Vergleich mit dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm des reinen SIZ-3. Für die Reflexe zwischen 5 und 20 $^{\circ}2\theta$ sind die hkl -Indizes angegeben; b: Vergrößerte Darstellung des Röntgen-Pulverdiffraktogramms im Bereich von 19.7 bis 25.2 $^{\circ}2\theta$ unter Angabe der hkl -Indizes für SIZ-3 (schwarz) und SIZ-18 (rot). Der Reflex der dichten Aluminiumphosphatphase ist mit dem Symbol "*" gekennzeichnet.

Die zusätzlichen Reflexe bei 21.6 und 23.1 \AA können mit allen weiteren Beugungsreflexen, die sowohl dem SIZ-3 wie auch dem SIZ-18 zuzuordnen sind, indiziert werden, was ein weiterer Beleg für die Überstruktur des SIZ-18 in Richtung der kristallographischen c^* -Achse ist.

Die Herkunft der breiten Beugungsreflexe zwischen 4.5 und 8.5 sowie zwischen 11.0 und 13.5 $^{\circ}2\theta$ konnte auf Basis von hochaufgelösten transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen von Kristallen des SIZ-18 erklärt werden (siehe Abbildung 57). In Aufnahme a (umrandeter Bereich) sind Schichten in unregelmäßiger Abfolge zu erkennen. Im Durchschnitt sind zwei bis vier Netzebenen, die untereinander eine regelmäßige Abfolge aufzeigen, in unregelmäßiger Abfolge von Schichten mit einheitlicher Höhe (dunkler Kontrast) unterbrochen (siehe Abbildung 57 b und c). Der Abstand zwischen den regelmäßig angeordneten Netzebenen beträgt 6.71 \AA , was in guter Übereinstimmung mit dem d -Wert des 020-Reflex von 6.67 \AA im Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Phasengemisches aus SIZ-3 und SIZ-18 steht. Die Aufnahmen belegen somit, dass eine Fehlordnung der 020-Netzebenen entlang der kristallographischen b -Achse vorliegt.

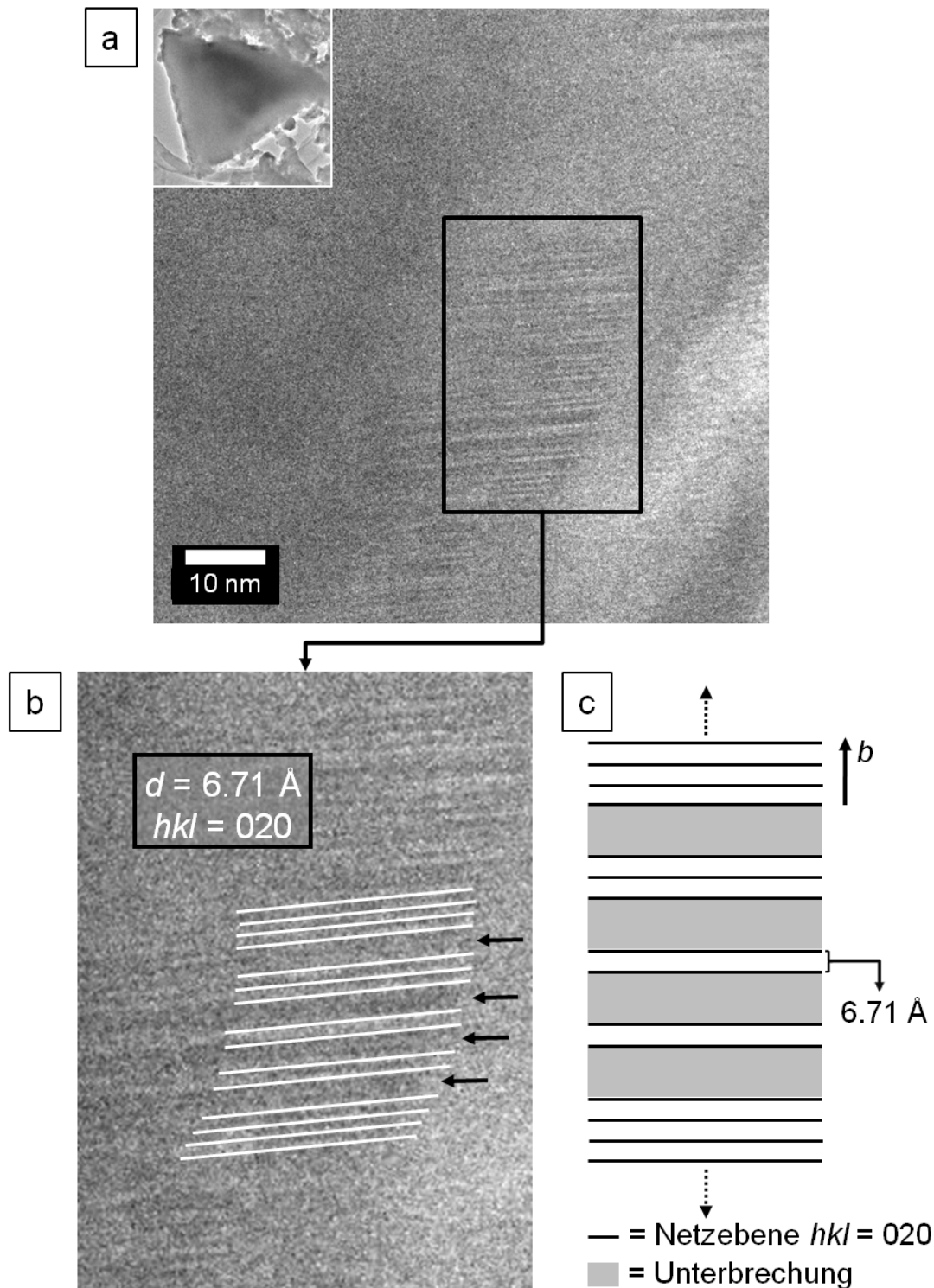


Abbildung 57: a: Hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Aluminiumphosphats SIZ-18 mit spezieller AEL-Topologie. Das Inset zeigt den Kristall, an dem die Aufnahme angefertigt wurde. b: Gezeigt ist der in Aufnahme a umrandete Bereich bei höherer Vergrößerung. Die gestapelten Schichten sind durch weiße Linien, die Unterbrechungen durch Pfeile hervorgehoben. c: Schematische Verdeutlichung der unregelmäßigen Abfolge der Schichten, welche in Aufnahme b beobachtet werden kann.

Eine solche Fehlordnung entlang der b -Achse sollte sich insbesondere im 020-Reflex bemerkbar machen. Tatsächlich beobachtet man im Falle des hier betrachteten Materials im Röntgen-Pulverdiffraktogramm einen scharfen 020-Reflex, der von einem stark verbreiterten Untergrund begleitet wird zwischen 11.0 und 13.5 $^{\circ}2\theta$. Der scharfe Reflex kann ebenfalls in der Probe vorhandenem SIZ-3 zugeordnet werden, während der stark verbreiterte Reflex den fehlgeordneten Bereichen in den SIZ-18-Kristallen zugeschrieben werden muss. Dazu passt, dass auch zwischen 4.5 und 8.5 $^{\circ}2\theta$ eine breite Beugungserscheinung auftritt. Dies entspricht in etwa einem verdoppelten d -Wert von etwa 14 Å gegenüber dem Wert von ≈ 7 Å, der sich für den Bereich von 11.0 bis 13.5 $^{\circ}2\theta$ ergibt.

Eine Identifikation der Spezies, die zwischen den geordneten Domänen lokalisiert ist, konnte nicht eindeutig erfolgen. Ein Vergleich zwischen den thermogravimetrischen Kurven des reinen SIZ-3 und dem Phasengemisch aus SIZ-3 und SIZ-18 deutet jedoch auf einen stark erhöhten Anteil an organischen Bestandteilen hin (siehe Abbildung 58).

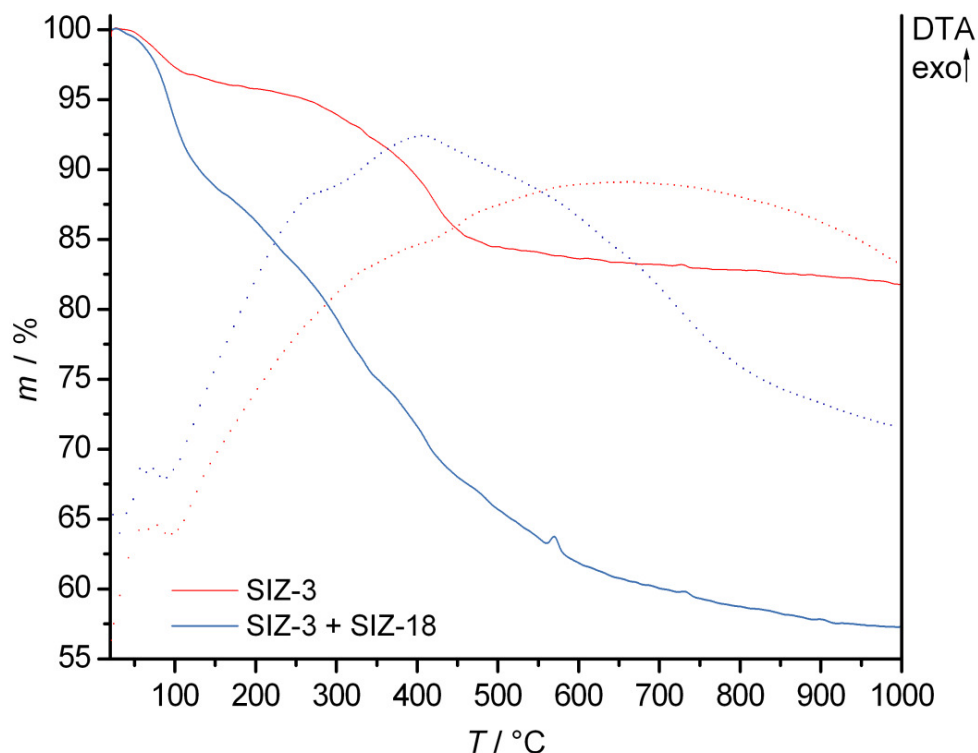


Abbildung 58: Vergleich der simultanen Thermoanalysen des SIZ-3 und des Phasengemischs aus SIZ-3 und SIZ-18 im Bereich von 25 bis 1000 $^{\circ}\text{C}$. Die durchgezogenen Linien stellen die TG-Kurven, die unbrochenen Linien die DTA-Kurven dar. Die Messungen erfolgten unter dynamischer Luftatmosphäre mit einer Aufheizrate von 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Im Temperaturbereich von 25 bis 120 °C erfolgt bei beiden Proben die Desorption des an der Oberfläche adsorbierten Wassers. Dass der Massenverlust für die erste Stufe des Phasengemischs fast dreimal so hoch ist (SIZ-3 \approx 3 %, Phasengemisch SIZ-3 und SIZ-18 \approx 9 %) kann auf unterschiedliche lange Lagerzeiten unter Luftatmosphäre zurückgeführt werden. Der zweite Massenverlust in der TG-Kurve des SIZ-3 von \approx 15 % zwischen 120 und 1000 °C kann eindeutig der Zersetzung der 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kationen zugeordnet werden (siehe Abbildung 38 unter Abschnitt 5.1.2). Die zweite Stufe der TG-Kurve des Phasengemisches verläuft ebenfalls zwischen 120 und 1000 °C, zeigt jedoch einen Massenverlust von \approx 34 %, was auf einen deutlich höheren Anteil an organischen Bestandteilen hindeutet. Einen Beweis für diese Vermutung liefert ein Vergleich der Ergebnisse aus den CHN-Analysen (siehe Tabelle 16).

Tabelle 16: Ergebnisse aus der CHN-Analyse des SIZ-3 und des Phasengemischs aus SIZ-3 und SIZ-18 im Vergleich.

Element	SIZ-3	SIZ-3 + SIZ-18
C / %	5.41	7.56
H / %	0.76	2.33
N / %	2.05	1.24

Ein im Vergleich zum SIZ-18 ähnlich strukturiertes, jedoch in sich geordnetes Material konnte von RYOO und Mitarbeiter synthetisiert werden.^[145,146] Durch den Einsatz eines dikationischen Tensids konnte eine hierarchisch aufgebaute zeolithische Verbindung mit MFI-Topologie erhalten werden. Dadurch, dass das Tensid aus langen, hydrophoben Abschnitten und hydrophilen Einheiten, die als SDA agieren, bestand, konnten Schichten des MFI im Größenbereich einer Elementarzelle dargestellt werden. Jene Schichten sind in regelmäßiger Abfolge durch Tensidschichten getrennt (lamellare Struktur). Im Gegensatz zum konventionellen MFI, wies der lamellar aufgebaute MFI eine wesentlich längere katalytische Aktivität auf.

5.1.4 Die Produktphasen aus den Synthesen in den Systemen $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.50}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.50}$ bis $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.12}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.88}$ – dichte AlPO_4 -Phasen

Die mikrowellenassistierte ionothermale Synthese in den anionen-gemischten Systemen $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.75}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.25}$ und $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.63}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.37}$ (3:1 bzw. 1.7:1 für Br^- zu Tf_2N^-) lieferten trotz des zunehmend hydrophoben Charakters der ionischen Flüssigkeit noch zeotype Aluminiumphosphate (siehe Abschnitt 5.1.3). Eine weitere Erhöhung des Tf_2N^- -Gehaltes bis zum Verhältnis von 7:1 für Br^- zu Tf_2N^- führte allerdings zu einem abrupten Wechsel in der Produktbildung, da anstatt mikroporöser Verbindungen nur noch dichte Aluminiumphosphatphasen erhalten werden konnten. Ein Mischungsverhältnis von 1:1, was einer formalen Zusammensetzung von $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.50}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.50}$ entspricht, führte zum Aluminiumphosphat mit der Struktur des Tief-Cristobalits. In Abbildung 59 ist das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktes im Vergleich mit Literaturdaten^[147] gezeigt.

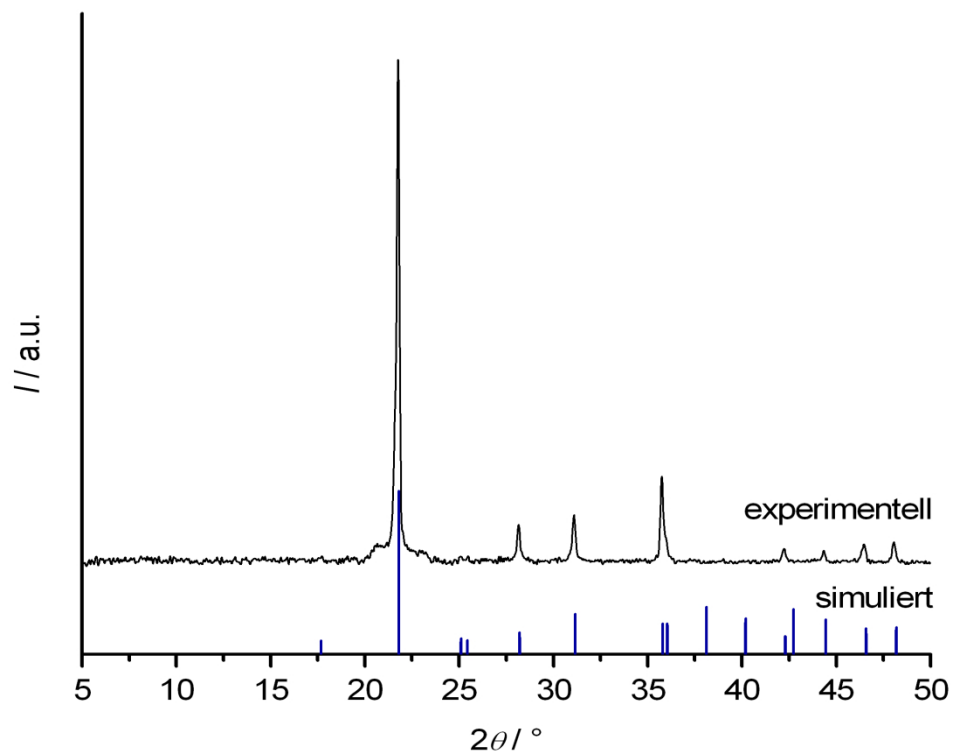


Abbildung 59: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des dichten Aluminiumphosphats, welches aus der ionothermalen Synthese im anionen-gemischtem System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{Tf}_2\text{N})_x$ bei einem Mischungsverhältnis von 1:1 für Br^- zu Tf_2N^- erhalten wurde. Zur Identifizierung der Phase sind die simulierten Reflexlagen und Intensitäten des Aluminiumphosphats mit Tief-Cristobalitstruktur (blau) gezeigt.^[147]

Bei Verhältnissen von 1:1.7 und 1:3 konnten Mischungen aus den Aluminiumphosphat mit Tief-Cristobalitstruktur und Berlinit isoliert werden, wobei die Tief-Cristobalit-Modifikation beim Verhältnis von 1:1.7 den Hauptanteil darstellte (siehe Abbildung 60). Eine weitere Erhöhung des Anteils an Tf_2N^- führte dazu, dass der Anteil an Berlinit deutlich stieg und das die Tief-Cristobalit-Modifikation somit den geringeren Anteil an der Mischung ausmachte.

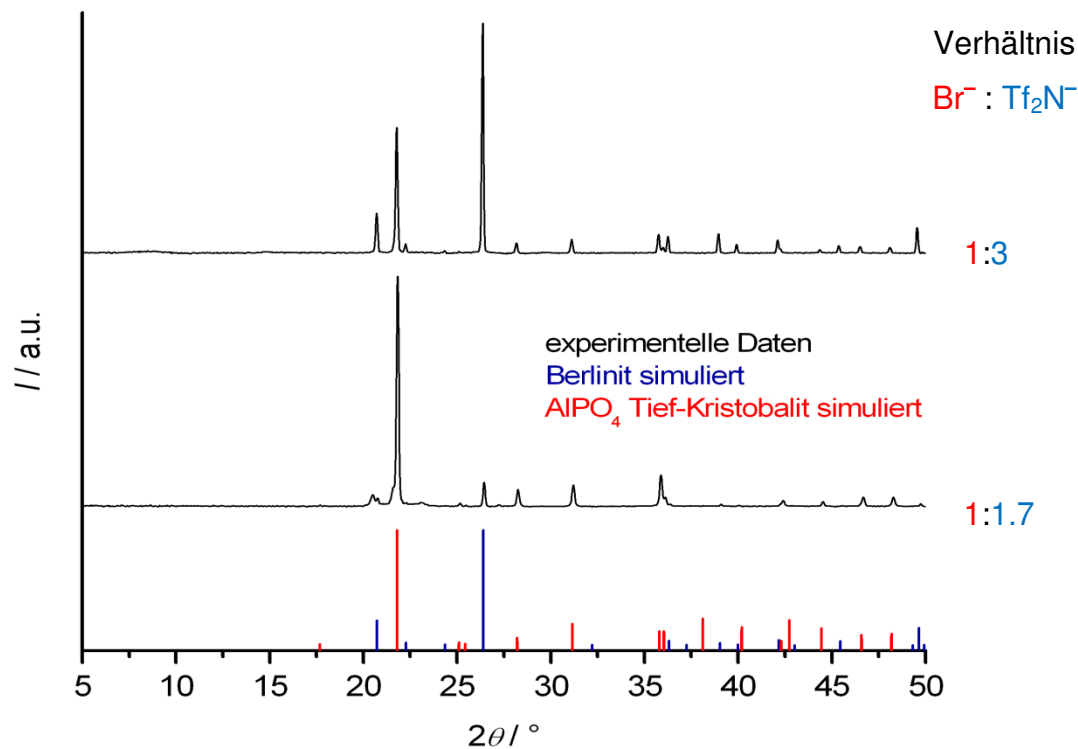


Abbildung 60: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der dichten Aluminiumphosphatphasen, welche aus den ionothermalen Synthesen im anionen-gemischtem System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{Tf}_2\text{N})_x$ bei Mischungsverhältnissen von 1:1.7 und 1:3 für Br^- zu Tf_2N^- erhalten wurden. Zur Identifizierung der Phasen sind die simulierten Reflexlagen und Intensitäten des Berlinits (blau) und des Aluminiumphosphats mit der Struktur des Tief-Cristobalits (rot) gezeigt.^[147,148]

Waren nur noch geringe Mengen an Bromid in der ionischen Flüssigkeit vorhanden (Verhältnis von 7:1 für Br^- zu Tf_2N^- , $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.12}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.88}$), konnte Berlinit als phasenreines Produkt dargestellt werden. In Abbildung 61 ist das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktes im Vergleich mit Literaturdaten^[148] gezeigt.

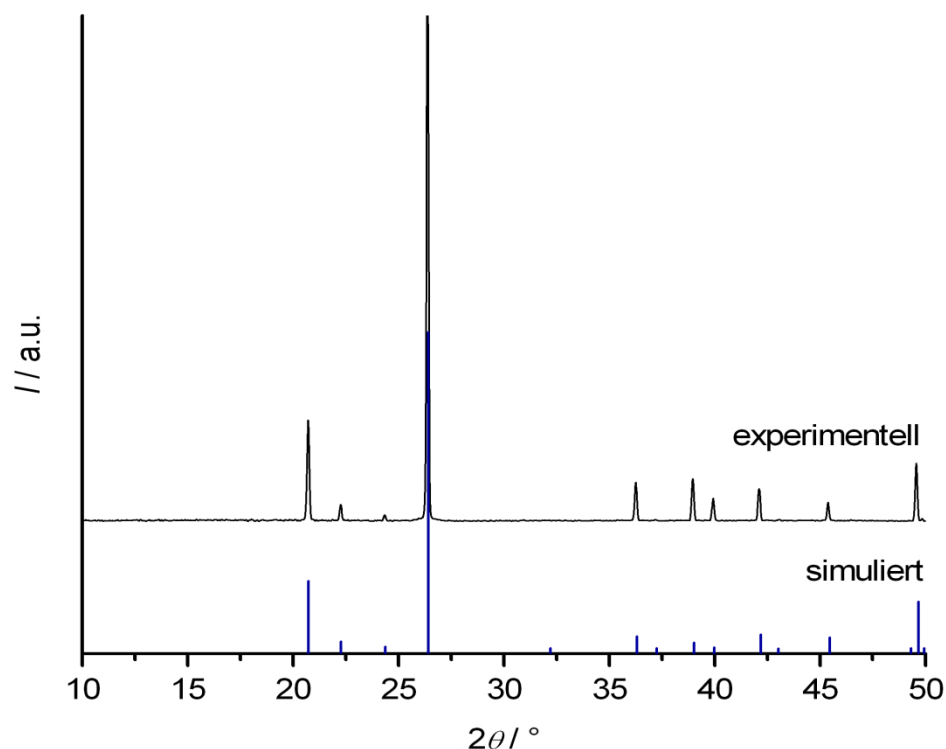


Abbildung 61: Röntgen-Pulverdiffraktogramm der dichten Aluminiumphosphatphase, welche aus der ionothermalen Synthese im anionen-gemischtem System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{Tf}_2\text{N})_x$ bei einem Mischungsverhältnis von 1:7 für Br^- zu Tf_2N^- erhalten wurde. Zur Identifizierung der Phase sind die simulierten Reflexlagen und Intensitäten des Aluminiumphosphats Berlinit (blau) gezeigt.^[148]

Die gefundene Produktselektivität für die gezeigten Mischungsverhältnisse lässt den Schluss zu, dass der Gehalt an Tf_2N^- -Anionen nicht nur einen Einfluss auf die Bildung mikroporöser Aluminiumphosphate hat, sondern auch auf die Kristallisation der dichten AlPO_4 -Phasen.

5.1.5 Die Produktphase aus der Synthese mit reinem $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ – $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{F}$

Die ionothermale Synthese mit reinem $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ unter Mikrowelleneinstrahlung lieferte ein Aluminiumphosphat der Zusammensetzung $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{F}$ mit eindimensionaler Kettenstruktur. Erstmals wurde diese Verbindung von MORRIS und Mitarbeitern mit der selben ionischen Flüssigkeit unter konventionellen Bedingungen dargestellt.^[134] Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Synthese zeigte, dass die Präparation ebenfalls mikrowellenassistent durchgeführt werden kann. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie konnte das Material identifiziert und dessen Phasenreinheit belegt werden (siehe Abbildung 62).

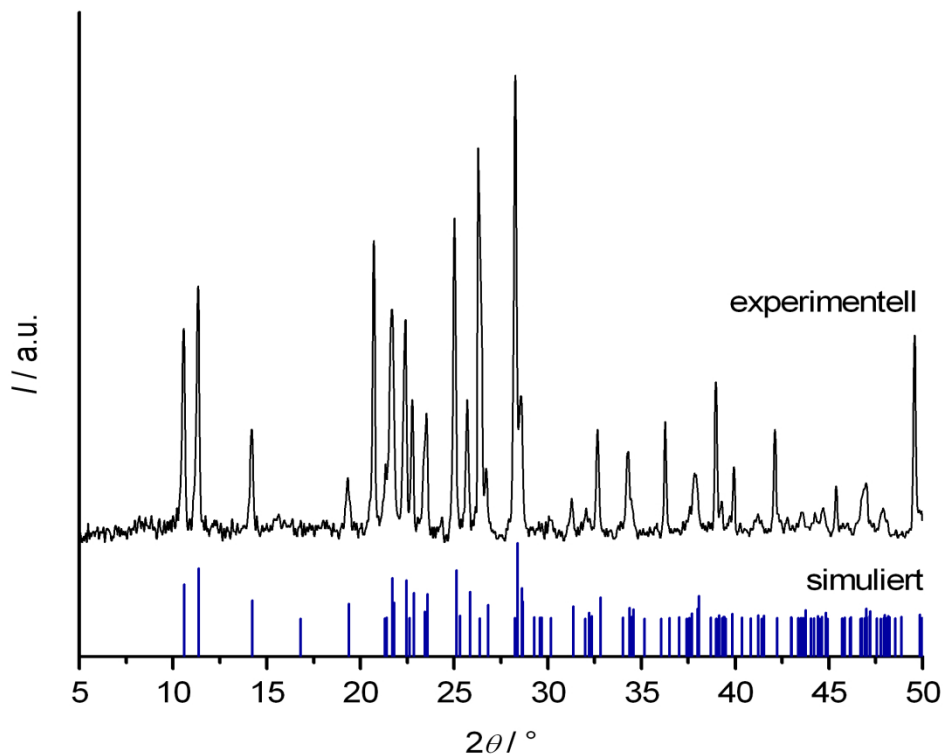


Abbildung 62: Röntgenpulverdiffraktogramm des Aluminiumphosphats mit der Zusammensetzung $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{F}$ aus der ionothermalen Synthese mit reinem $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ im Vergleich mit den aus Einkristallstrukturdaten berechneten Reflexlagen und Intensitäten.^[134]

Da das Material bereits bekannt und hinreichend untersucht ist, wurden keine weiteren analytischen Methoden zur Charakterisierung angewendet. Weitere Details sind der Literatur zu entnehmen.

5.1.6 Diskussion zu den Ergebnissen im anionen-gemischtem System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{Tf}_2\text{N})_x$

Wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt werden konnte, liefert die mikrowellen-assistierte Synthese im anionen-gemischtem System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{Tf}_2\text{N})_x$ in Abhängigkeit vom Verhältnis zwischen Bromid und Tf_2N^- Aluminiumphosphate mit unterschiedlichen Gerüststrukturen. Während die ionische Flüssigkeit $[\text{EMIm}]\text{Br}$ in reiner Form zum SIZ-4 (CHA-Topologie) führt, einem Zeotyp mit dreidimensionalem Porensystem und 8er-Ring-Fenstern, induziert bereits die Zugabe einer geringen Menge an Tf_2N^- -Anionen ($[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,88}(\text{Tf}_2\text{N})_{0,12}$) die Kristallisation des Zeotypen SIZ-3 (AEL-Topologie) mit 10er-Ring-Fenstern. Eine weitere Erhöhung des Gehaltes an Tf_2N^- -Anionen bis zu einem Mischungsverhältnis von 3:1 und 1.7:1

für Bromid zu Tf_2N^- ($[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.75}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.25}$ bis $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.63}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.37}$) resultiert dann in der Bildung des Aluminiumphosphats SIZ-18 mit einer speziellen morphologischen Ausprägung der AEL-Topologie. Eine weitere Erniedrigung des Anteils an Bromid führte zu dichten Aluminiumphosphatphasen ($[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.50}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.50}$ bis $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.12}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.88}$). Erst bei einem vollständigen Austausch von Bromid gegen Tf_2N^- -Anionen konnte abweichend von einer dichten Phase ein Aluminiumphosphat mit eindimensionaler Kettenstruktur dargestellt werden.

Dass in Abhängigkeit vom Verhältnis an Bromid zu Tf_2N^- Verbindungen mit grundverschiedenen Strukturtypen synthetisiert werden konnten, sollte im Wesentlichen auf die abnehmende Polarität im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{Tf}_2\text{N})_x$ zurück zu führen sein. Während das $[\text{EMIm}]\text{Br}$ eine hohe Polarität besitzt und die Präkursorverbindungen unter den Reaktionsbedingungen vollständig löst, besitzt die ionische Flüssigkeit $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ einen ausgeprägten unpolaren Charakter, was in einer schlechten Löslichkeit der Edukte resultiert. Die Bildung des Aluminiumphosphats mit Kettenstruktur erfolgt somit auch nicht durch eine Kristallisation aus der Lösung, sondern durch eine Fest-Fest-Transformation.^[134] Durch die zunehmende Substitution des Bromids durch Tf_2N^- -Anionen kann insbesondere der in fester Form vorliegende Präkursor Aluminiumtris(isopropoxy)lat zunehmend schlechter in Lösung gebracht werden. Dem zufolge ändert sich mit steigendem Anteil an Tf_2N^- nicht nur generell der gelöste Anteil der Edukte, sondern auch das Konzentrationsverhältnis zwischen Aluminiumphosphat-Präkursoren und dem als SDA agierenden $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen. Somit liegen durch die Verwendung von unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von Bromid zu Tf_2N^- fortwährend veränderte Konzentrationsverhältnisse vor. Dass variierende Konzentrationen der Edukte in Lösung die Produktselektivität beeinflussen, ist aus hydro- oder solvothermal geführten Zeolithsynthesen hinlänglich bekannt. Die geringere „aktive“ Konzentration von Aluminiumspezies in der Lösung führt dazu, dass das Synthesystem eine geringere Übersättigung aufweist. Dementsprechend erfolgen sowohl Keimbildung als auch Kristallwachstum verlangsamt. Aluminiumphosphate mit nicht-dichter Struktur sind generell thermodynamisch metastabil. Sie entstehen unter kinetischer Kontrolle insbesondere dann, wenn die Keimbildung schnell erfolgt und auch die Keime nicht thermodynamischer stabiler Phasen eine Chance erhalten zu wachsen. Erfolgt die Keimbildung hingegen langsam, so werden die Keime der thermodynamisch stabilen

Phasen für das weitere Wachstum ausgewählt. Dies bietet eine Erklärung für den Wechsel von porösen zu dichten Gerüststrukturen mit zunehmender Tf_2N^- -Konzentration.

5.2 Ionothermale Synthese von Aluminiumphosphaten im anionen-gemischtem System Bromid / *L*-Lactat

Neben Parametern wie Polarität oder Schmelztemperatur können durch die Variation der Anionen in ionischen Flüssigkeiten auch bestimmte Funktionalitäten eingebracht werden. So können zum Beispiel Sulfonate, Phosphate oder Borate mit spezifischen physikalisch-chemischen Eigenschaften eingesetzt werden. Insbesondere eignen sich hier auch Carboxylate, da die Carbonylfunktion spezifische Wechselwirkungen mit dem Kation der ionischen Flüssigkeit eingehen kann; zudem können die korrespondierenden Carbonsäuren chemisch sehr unterschiedlich konzipiert werden und viele Carbonsäuren mit spezifischen Funktionalitäten kommen auch natürlich vor. Ein weiterer Vorteil in der Verwendung von Carbonsäuren besteht in der einfachen Synthese ausgehend von dem gewählten Kation mit Hydrogencarbonat bzw. Methylcarbonat als Anion (CBILS[®]-Prozess, Carbonate Based Ionic Liquid Synthesis). Durch den basischen Charakter dieser Anionen wird die Carbonsäure deprotoniert und die Carbonat-Spezies zu Wasser bzw. Methanol und Kohlenstoffdioxid umgesetzt, wodurch die Reaktion quantitativ und sauber verläuft. Als Beispiel können hier chirale Carbonsäuren genannt werden, die bereits vielseitig als Anionen in ionischen Flüssigkeiten Verwendung finden. Als Ausgangsmaterial für chirale Anionen werden häufig die Carboxylate von Aminosäuren, wie zum Beispiel von *L*-Asparagin oder *L*-Glutaminsäure, eingesetzt.^[149] Der Einsatz dieser oftmals natürlich vorkommenden Verbindungen, bietet den Vorteil, dass der synthetische Aufwand im Verhältnis gesehen gering bleibt.

Neben den chiralen Aminosäuren als Vorläufer für Anionen existieren weitere chirale Carbonsäuren, die einfach zugänglich sind und durch Kombination mit ausgewählten Kationen zu ionischen Flüssigkeiten umgesetzt werden können. Dazu zählt zum Beispiel die Milchsäure (2-Hydroxypropansäure), deren korrespondierendes Anion als Lactat bezeichnet wird. Diese α -Hydroxycarbonsäure zeichnet sich zum einen durch die Chiralität aus und geht aufgrund der Carbonylfunktion spezifische Wechselwirkungen mit dem 1-Ethyl-3-methyl-

imidazolium-Kation ($[\text{EMIm}]^+$) ein.^[150,151] Dabei erfolgt eine Koordination von vier Lactat-Molekülen an die drei aromatischen Protonen eines $[\text{EMIm}]^+$ -Kations, was zu molekularen Aggregaten mit hoher Stabilität führt. Auch unter Anwesenheit von geringen Mengen an Wasser bleibt diese Strukturierung erhalten. Ebenso führt eine Erhöhung der Temperatur nur zu einer Schwächung der Wechselwirkungen zwischen Lactat und den $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen.

Basierend auf den zuvor genannten charakteristischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit $[\text{EMIm}]L$ -Lactat wurde diese in reiner Form und in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen mit dem 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid kombiniert. Dementsprechend sollte untersucht werden, inwieweit sich die unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften der verschiedenen gemischten ionischen Flüssigkeiten auf die Produktbildung in der ionothermalen Synthese von Aluminiumphosphaten auswirken. Wie unter Abschnitt 4.4 aufgeführt, wurden sieben verschiedene Mischungsverhältnisse von Br^- zu L -Lactat eingesetzt. Im Detail waren dies, bezogen auf die gesamte molare Menge an ionischer Flüssigkeit, die Verhältnisse von 7:1, 3:1, 1.7:1, 1:1, 1:1.7, 1:1.3 und 1:7 für Br^- zu L -Lactat. Neben den variierenden Mischungsverhältnissen wurden auch die reinen ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}]\text{Br}$ und $[\text{EMIm}]L$ -Lactat in der ionothermalen Synthese unter Mikrowelleneinstrahlung eingesetzt. Die Auflistung in Tabelle 17 zeigt die Phasenbildung über den gesamten Mischungsbereich im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(L\text{-Lactat})_x$ samt Strukturangaben und elektronenmikroskopischen Aufnahmen zur Verdeutlichung der Kristallmorphologien. Im Rahmen dieses Abschnitts werden auch die Ergebnisse der ionothermalen Synthesen im System $[\text{EMIm}]_2\text{Br}_{2-x}(L\text{-Aspartat})_{0+0.5x}$ ($x = 0-1$) vorgestellt, da zum einen nur die Mischungsverhältnisse Br^- zu L -Aspartat von 7:1 und 3:1 eingesetzt wurden und die Phasenselektivität bei einem Verhältnis von 7:1 identisch mit dem Verhältnis von 3:1 im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(L\text{-Lactat})_x$ ist. In Abbildung 63 sind zur Veranschaulichung die Valenzstrichformeln von L -Lactat und L -Aspartat abgebildet.

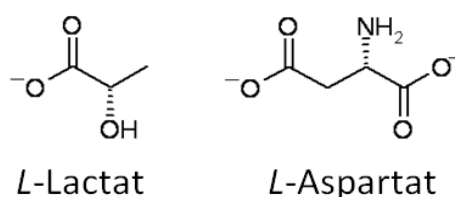

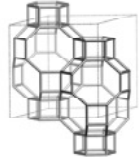
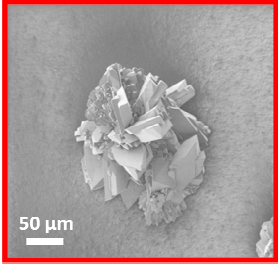
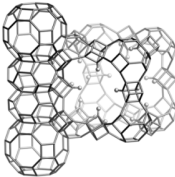
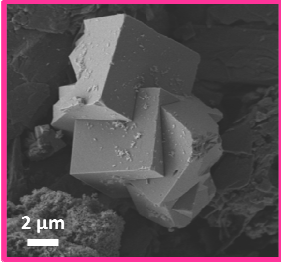
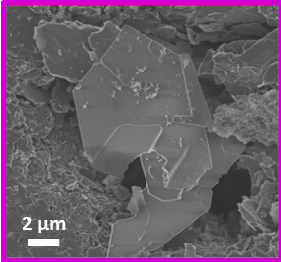



Abbildung 63: Valenzstrichformeln der in den anionen-gemischten ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(L\text{-Lactat})_x$ und $[\text{EMIm}]_2\text{Br}_{2-x}(L\text{-Aspartat})_{0+0.5x}$ verwendeten Anionen L -Lactat und L -Aspartat.

Tabelle 17: Übersicht über die Phasenbildung der ionothermalen Synthesen von Aluminiumphosphaten im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{L-Lactat})_x$. Angegeben sind die jeweiligen Produktphasen samt Struktur bzw. Netzwerktopologie und REM-Aufnahmen repräsentativer Kristalle.

$\text{Br}^- / \text{L-Lactat}^-$	Produktphase	Struktur / Topologie	REM
 Br^- reines $[\text{EMIm}]\text{Br}$	SIZ-4 (AIPO-34)	CHA 	
7:1 $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}$ $(\text{L-Lactat})_{0.12}$	LUH-2	-CLO 	
3:1 $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.75}$ $(\text{L-Lactat})_{0.25}$	LUH-3	Schichtstruktur	
1.7:1 $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.63}$ $(\text{L-Lactat})_{0.37}$ bis		keine Kristallisation	
1:7 $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.12}$ $(\text{L-Lactat})_{0.88}$		keine Kristallisation	
 L-Lactat reines $[\text{EMIm}]\text{L-Lactat}$		keine Kristallisation	

Mit der reinen ionischen Flüssigkeit [EMIm]Br konnte als phasenreines Produkt das zeotype Material SIZ-4 mit trikliner CHA-Topologie isoliert werden. Abbildung 64 zeigt das Röntgen-Pulverdiffraktogramm im Vergleich mit Literaturdaten.^[11] Reflexlagen und Intensitäten stehen in guter Übereinstimmung mit den simulierten Daten.

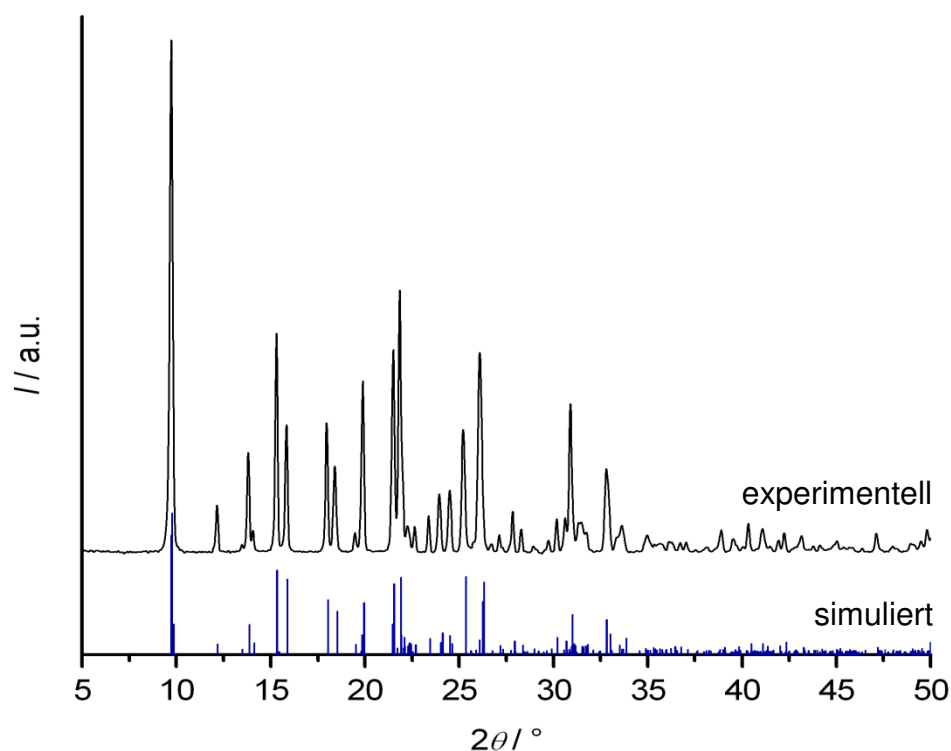


Abbildung 64: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des SIZ-4 mit CHA-Topologie aus der ionothermalen Synthese mit reinem [EMIm]Br im Vergleich mit den aus Einkristallstrukturdaten berechneten Reflexlagen und Intensitäten.^[11]

Durch die Zugabe an [EMIm]*L*-Lactat bis zu einem Mischungsverhältnis von 7:1 für Br^- zu *L*-Lactat ([EMIm] $\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$) konnte ein Aluminiumphosphat mit –CLO-Topologie erhalten werden. Da ein Aluminiumphosphat mit dieser Struktur unter Verwendung einer anionen-gemischten ionischen Flüssigkeit im Rahmen dieser Arbeit erstmal synthetisiert werden konnte, wird dieses Material LUH-2* (Leibniz Universität Hannover-2) genannt. Die Namensgebung resultiert aus der Weiterführung der LUH-Reihe, welche mit einem ebenfalls ionothermal dargestellten Galliumphosphat mit dem Namen LUH-1^[152] begonnen wurde.

* Die Bezeichnung LUH-2 steht für Leibniz Universität Hannover-2 und kennzeichnet dadurch den Ort und die Einrichtung, an dem diese Verbindung erstmalig dargestellt werden konnte.

Bislang konnte nur Cloverit, ein Galliumphosphat mit der $-CLO$ Topologie, dargestellt werden.^[153] WEI et al. konnten ebenfalls unter Verwendung von [EMIm]Br ein Aluminiumphosphat mit $-CLO$ -Topologie darstellen, allerdings musste der ionischen Flüssigkeit 1,6-Hexandiamin als co-SDA (Strukturdirigierendes Agenz) zugesetzt werden.^[24] Nachfolgende Abbildung zeigt das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des mittels [EMIm]Br_{0.88}(L-Lactat)_{0.12} synthetisierten Aluminiumphosphats LUH-2.

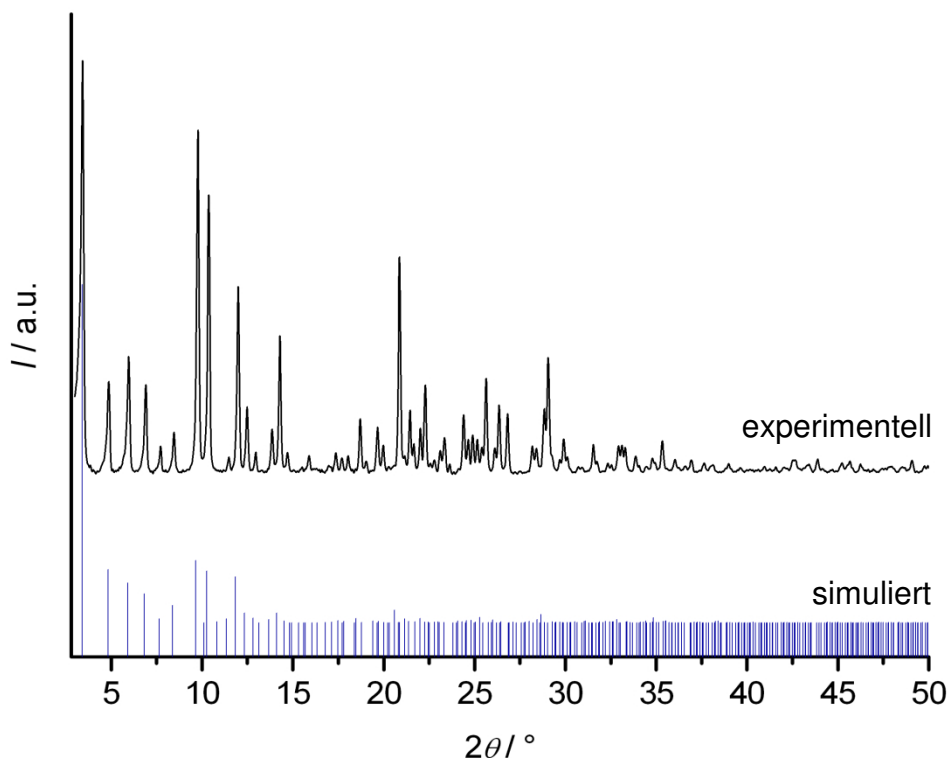


Abbildung 65: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des LUH-2 mit $-CLO$ -Topologie aus der ionothermalen Synthese im System [EMIm]Br_{1-x}(L-Lactat)_x mit einem Mischungsverhältnis von 7:1 für Br⁻ zu L-Lactat ([EMIm]Br_{0.88}(L-Lactat)_{0.12}) im Vergleich mit den aus Einkristallstrukturdaten berechneten Reflexlagen und Intensitäten des Cloverit.^[153]

Die systematische Verschiebung der Reflexe des LUH-2 zu kleineren Beugungswinkeln resultiert aus dem geringeren Ionenradius von Aluminium im Verhältnis zu Gallium, was zu einer Verkleinerung der Gitterkonstanten führt.^[154]

Eine weitere Erhöhung des Gehaltes an L-Lactat führte bei einem Mischungsverhältnis von 3:1 für Br⁻ zu L-Lactat⁻ ([EMIm]Br_{0.75}(L-Lactat)_{0.25}) zu einem Aluminiumphosphat mit neuer Struktur, welches LUH-3 genannt wurde. Die nachfolgende Abbildung 66 zeigt das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Materials.

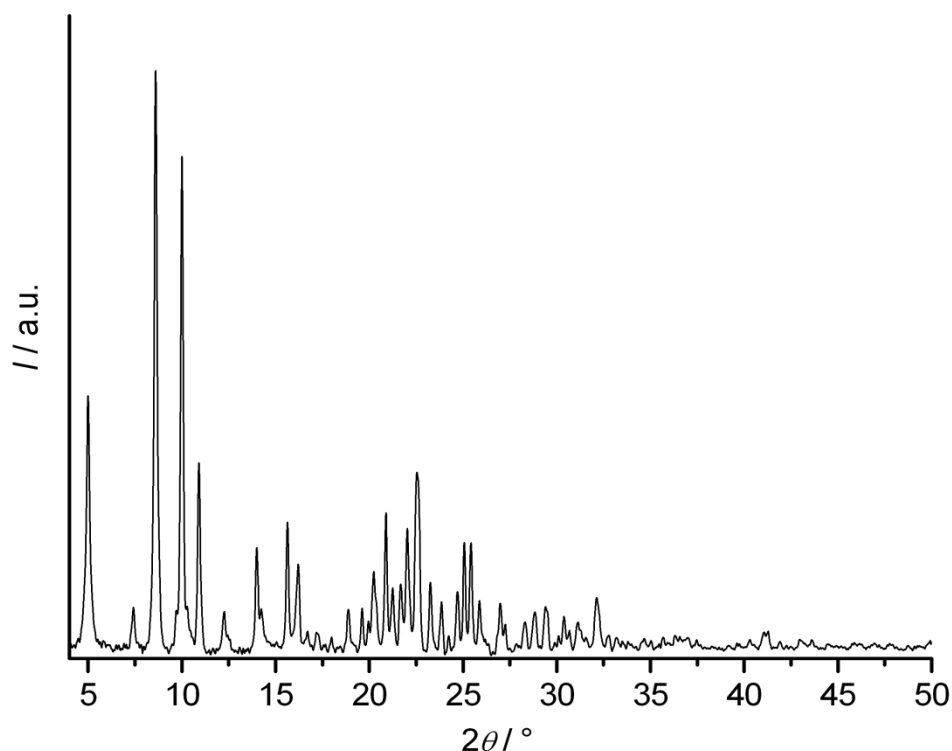


Abbildung 66: Röntgen-Pulverdiffrakrogramm des LUH-3 aus der ionothermalen Synthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{L-Lactat})_x$ mit einem Mischungsverhältnis von 3:1 für Br^- zu L-Lactat ($[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.75}(\text{L-Lactat})_{0.25}$).

Eine weitere Erhöhung des Gehaltes an L-Lactat führte dazu, dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen keine Kristallisation mehr stattfand. Somit konnte bei Mischungsverhältnissen von 1.7:1 ($[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.63}(\text{L-Lactat})_{0.37}$), 1:1 ($[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.50}(\text{L-Lactat})_{0.50}$), 1:1.7 ($[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.37}(\text{L-Lactat})_{0.63}$), 1:3 ($[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.25}(\text{L-Lactat})_{0.75}$) und 1:7 ($[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.12}(\text{L-Lactat})_{0.88}$) für Br^- zu L-Lactat^- keine Feststoffe mehr isoliert werden. Ebenso erfolgte keine Kristallisation bei der ionothermalen Synthese mit reinem $[\text{EMIm}]\text{L-Lactat}$, im Gegensatz zur Synthese mit $[\text{EMIm}]\text{Br}$.

In den nachfolgenden Abschnitten werden die bei den jeweiligen Mischungsverhältnissen der Anionen im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{L-Lactat})_x$ dargestellten Materialien eingehend charakterisiert. Insbesondere wird dabei auf strukturelle Aspekte eingegangen sowie auf detaillierte Sorptionsstudien an den porösen zeotypen Verbindungen. Des Weiteren wird ein möglicher Zusammenhang zwischen den verschiedenen Mischungsverhältnissen der Anionen in der ionischen Flüssigkeit und der jeweils erhaltenen Produktphase diskutiert.

5.2.1 Die Produktphase aus der Synthese mit reinem [EMIm]Br – SIZ-4

Die Charakterisierung des aus reinem [EMIm]Br erhaltenen SIZ-4 mit trikliner CHA-Topologie kann dem Abschnitt 5.1.1 entnommen werden, da dort die selben Reaktionsbedingungen für die Darstellung verwendet wurden. Es wurden Sorptionsstudien mit Argon bei 87 K und Kohlenstoffdioxid bei 273 K für eine detaillierte Charakterisierung der Porosität durchgeführt. Im Rahmen dessen wurde ein Vergleich der Sorptionsdaten von SIZ-4, welcher unter Mikrowelleneinstrahlung und jener, welcher unter konventionellen Bedingungen im Autoklaven im Umluftofen synthetisiert wurde, vorgenommen. Des Weiteren wurde der Verlauf der thermogravimetrischen Kurve diskutiert und eine Interpretation der jeweiligen Stufe vorgenommen. Ebenso kann dem Abschnitt 5.1.1 eine kurze Erläuterung zur CHA-Topologie entnommen werden.

5.2.2 Die Produktphase aus der Synthese im System [EMIm]Br_{0.88}(L-Lactat)_{0.12} – LUH-2

Aus der mikrowellenassistenten ionothermalen Synthese unter Verwendung der anionen-gemischten ionischen Flüssigkeit [EMIm]Br_{0.88}(L-Lactat)_{0.12} konnte das zeotype Aluminiumphosphat LUH-2 mit –CLO-Topologie dargestellt werden. Dabei handelt es sich um einen großporigen Zeotypen mit unterbrochener Netzwerkstruktur, welche 20er-Ring-Fenster besitzt, die Zugang zu einem Superkäfig mit einer Diagonale von $\approx 30 \text{ \AA}$ ermöglichen. In Abbildung 67 ist zur Übersicht die –CLO-Gerüsttopologie zusammen mit den Struktureinheiten *lta* ($[4^{12}6^88^6]$), *clo* ($[4^86^88^2]$) und *d4r* ($[4^6]$) abgebildet. Die kubische Gerüststruktur ist zum einen aus α -Käfigen (*lta*-Struktureinheiten) aufgebaut, deren acht 4er-Ringe durch *d4r*-Einheiten ersetzt sind. Jeder α -Käfig ist zusätzlich über jeden der sechs 8er-Ringe über zwei direkt verbundene *clo*-Struktureinheiten mit sechs weiteren α -Käfigen verbunden. An dem verknüpfenden 8er-Ring der beiden *clo*-Einheiten sind noch jeweils vier *d4r*-Einheiten angebunden. Zwei der vier Sauerstoffatome eines jeden Doppelviererrings sind nicht mit dem Gerüst verbunden und bilden somit terminale OH-Gruppen, die in die 20er-Ring-Fenster gerichtet sind. Die 20er-Ring-Fenster weisen deshalb die Form eines Kleeblattes (im angelsächsischen cloverleaf) auf, woraus sich auch der Name Cloverit ableitet.

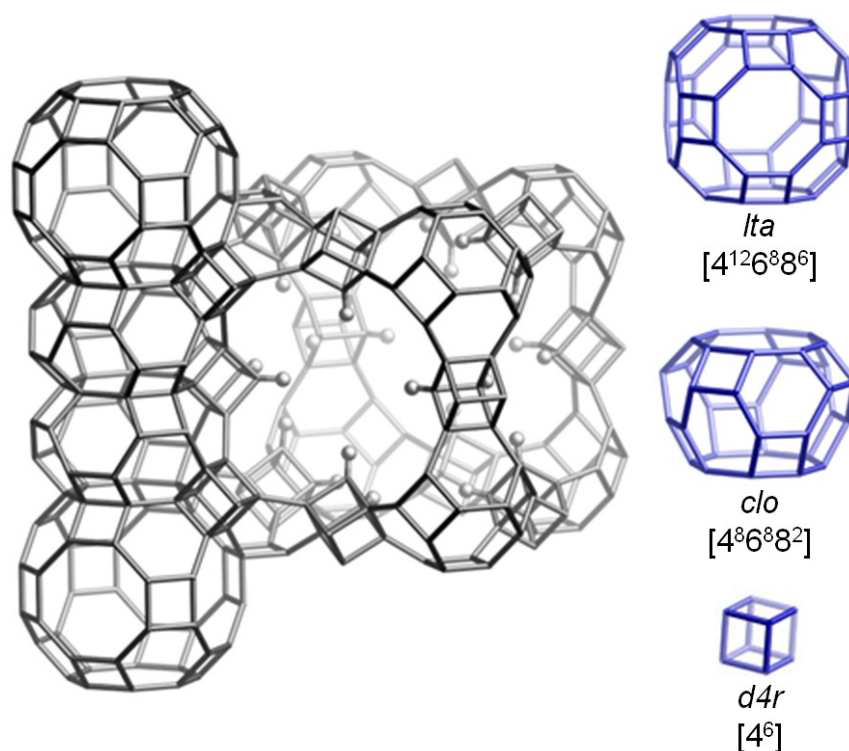


Abbildung 67: Zur Topologie des -CLO. Links: -CLO-Gerüsttopologie; rechts: Struktureinheiten *Ita* ($[4^{12}6^88^6]$), *clo* ($[4^86^88^2]$) und *d4r* ($[4^6]$) in der -CLO-Gerüsttopologie.

Bis vor kurzem gelang es nur, diese Netzwerkstruktur auf Basis eines Galliumphosphats zu synthetisieren, welches als Cloverit bezeichnet wird.^[153] Allerdings weist das calcinierte Material aufgrund der unterbrochenen Netzwerkstruktur nur eine äußerst geringe Stabilität auf, wodurch keine permanente Porosität erzielt werden konnte.^[155] Auch eine isomorphe Substitution des Galliums mit verschiedenen Metallen, wie zum Beispiel Silicium oder Titan, führte nicht zu einer Verbesserung der Stabilität.^[156,157] WEI et al. gelang es vor kurzem ebenfalls mit der ionothermalen Methode ein Aluminiumphosphat mit -CLO-Topologie zu synthetisieren.^[24] Neben der ionischen Flüssigkeit [EMIm]Br war allerdings der Einsatz eines co-SDAs (strukturdirigierendes Agenz) in Form eines Amins nötig, um ein derartig strukturiertes Material zu erhalten. Im Hinblick auf katalytische und allgemein sorptionstechnische Anwendungen könnte eine calcinationsstabile und danach in Bezug auf die Porosität langzeitstabile zeolithische Verbindung mit -CLO-Topologie neue Verwendungsmöglichkeiten eröffnen.

Das im Rahmen dieser Arbeit dargestellte, zum Cloverit isostrukturelle Material aus Aluminiumphosphat weist eine deutlich höhere Stabilität auf und zeigt eine permanente Mikro- und Mesoporosität. Im Gegensatz zu WEI et al. war der Zusatz eines co-SDAs in Form eines Amins nicht notwendig. Die nachfolgenden Abschnitte

befassen sich somit mit der eingehenden Charakterisierung des LUH-2 mit –CLO-Netzwerkstruktur. Nach Aufzeigen der besonderen Eigenschaften in Bezug auf strukturelle Aspekte mittels NMR-Spektroskopie (**N**uclear-**M**agnetic-**R**esonanz) am Festkörper werden detaillierte Physisorptionsstudien mit unterschiedlichen Gasen sowie rasterelektronen- bzw. transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen zur Aufklärung des Kristallisationsmechanismus und thermoanalytische Untersuchungen beschrieben.

5.2.2.1 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Dass das Aluminiumphosphat LUH-2 zum Galliumphosphat Cloverit^[153] und zu dem von WEI et al.^[24] dargestellten Aluminiumphosphat mit –CLO-Topologie isostrukturell ist, konnte mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie (siehe Abbildung 65) eindeutig nachgewiesen werden. Um weitere Informationen in Bezug auf die Struktur des LUH-2 zu erhalten, wurden kernmagnetische Resonanzspektren der ²⁷Al-, ³¹P-, ¹⁹F- und ¹³C-Kerne am Festkörper aufgenommen. Die Untersuchungen zielten auf eine detaillierte Ermittlung der Koordinationssphäre der Aluminium- und Phosphoratome ab, des Weiteren auf die Lokalisierung der Fluorid-Ionen sowie die Analyse der organischen Bestandteile. Die Anfertigung der NMR-Spektren erfolgte in Zusammenarbeit mit Dr. SHAROON ASHBROOK und Prof. RUSSELL E. MORRIS an der School of Chemistry der University of St Andrews (Schottland) sowie mit Prof. FRANCIS TAULLELE an der Einrichtung Tectospin am Institut Lavoisier der University of Versailles (Frankreich).

In Abbildung 68 ist das ²⁷Al-NMR-MAS-Spektrum (MAS: **M**agic-**A**ngle-**S**pinning) gezeigt. Da es sich bei ²⁷Al um einen Kern mit einem Spin von $I = 5/2$ handelt, kommt es zu quadrupolaren Kopplungseffekten zweiter Ordnung, was zu einer starken Linienverbreiterung führt. Deutlich können jedoch zwei Signale bei Werten für die isotrope chemische Verschiebung δ_{iso} von 37.5 und –6.3 ermittelt werden. Zwei weitere Signale mit schwacher Intensität können bei 43.0 und 24.3 beobachtet werden.

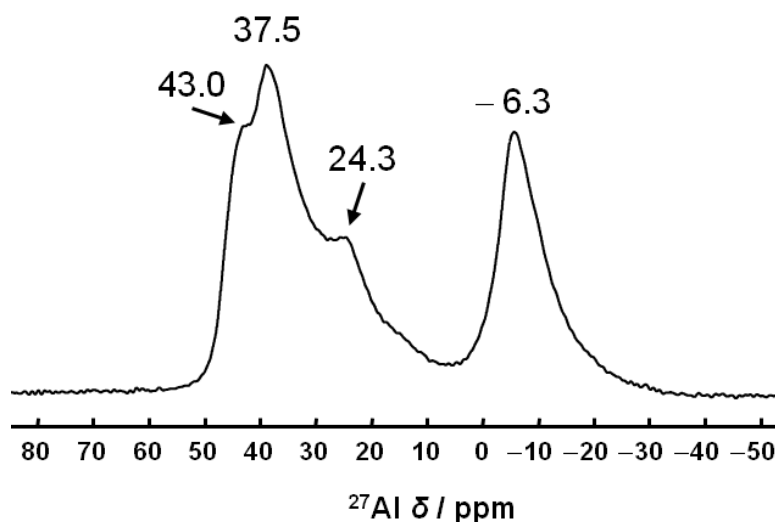


Abbildung 68: ^{27}Al -NMR-MAS-Spektrum des as-synthesized LUH-2 (-CLO-Topologie) aufgenommen bei einer Rotationsfrequenz ν_r von 30 kHz und einer Feldstärke von $B_0 = 11.7$ T.

Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den von WEI et al. beobachteten chemischen Verschiebungen im ^{27}Al -NMR-MAS-Spektrum.^[24] Die Auflösung des hier gezeigten Spektrums ist jedoch deutlich höher, was die Identifikation von individuellen Signalen wesentlich erleichtert.

Da es durch die Quadrupolwechselwirkung jedoch auch zu einer Verschiebung aller Signale kommt, ist eine genaue Ermittlung der chemischen Verschiebung auf Basis von einfachen MAS-Spektren schwierig. Für eine präzisere Bestimmung wurde ein zweidimensionales 3QMAS-NMR-Spektrum (Triple-Quantum-Magic-Angle-Spinning) aufgenommen (siehe Abbildung 69). Durch diese Messtechnik war es möglich, vier der fünf kristallographisch unabhängigen Aluminiumatome und deren vorliegende Koordinationssphäre zu bestimmen.

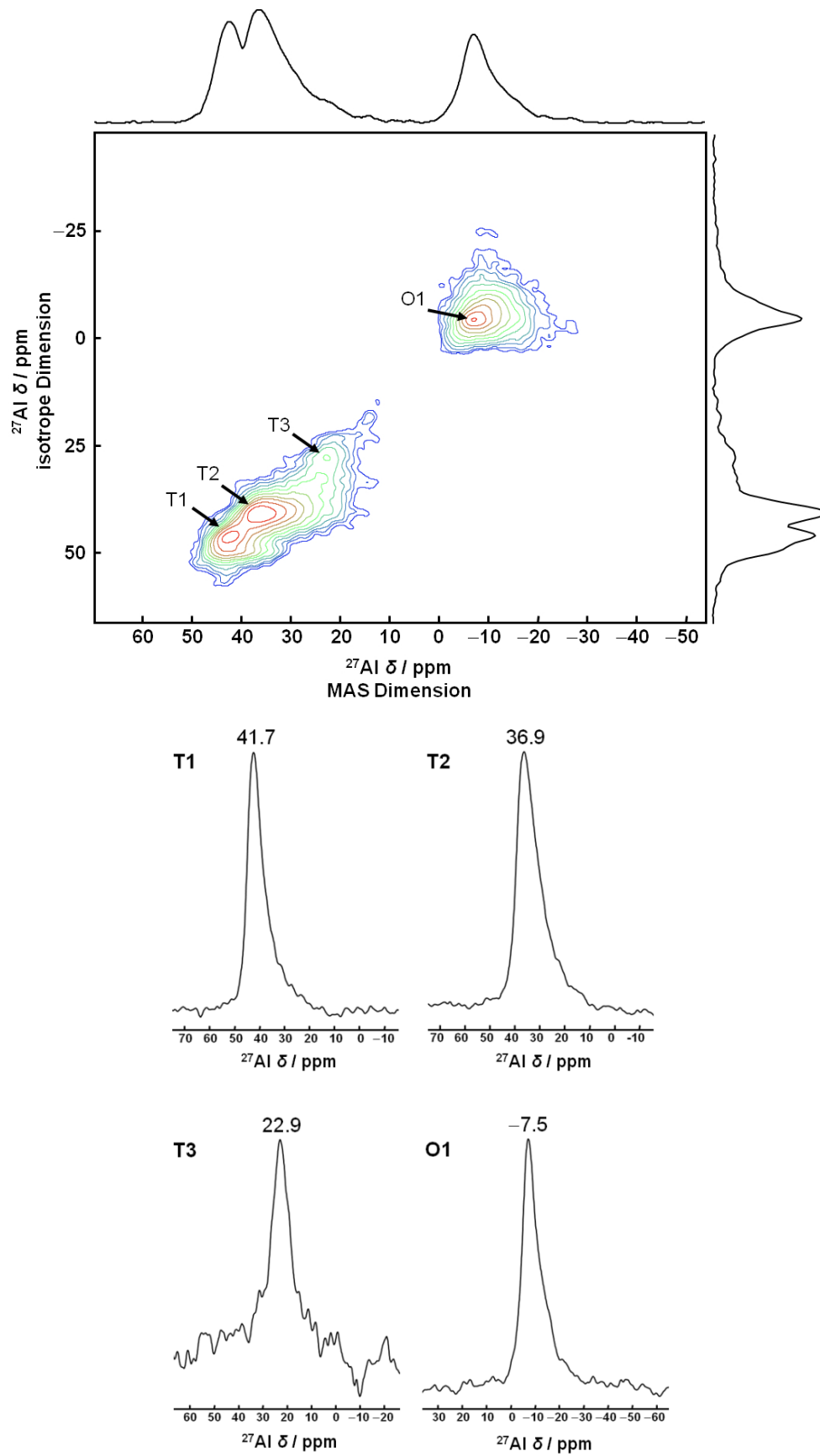


Abbildung 69: Oben: ^{27}Al -3QMAS-NMR-Spektrum des as-synthesized LUH-2 (-CLO-Topologie) in zweidimensionaler Projektion (T1 bis T3 = ^{27}Al -Kerne mit tetraedrischer Umgebung, O1 = ^{27}Al -Kerne mit oktaedrischer Umgebung). Unten: 1D-Abbildung der einzelnen Signale.

Durch die Aufnahme eines zweidimensionalen 3QMAS-NMR-Spektrums können quadrupolare Wechselwirkungen wesentlich effizienter eliminiert werden als bei einfachen Messungen unter MAS-Bedingungen.^[158,159] Somit ist neben einer erhöhten Auflösung zur Unterscheidung der einzelnen Signale auch eine präzisere Bestimmung der chemischen Verschiebungen möglich. Wie in Abbildung 69 gezeigt, konnten vier individuelle Signale bei Werten für die isotrope chemische Verschiebung δ_{iso} von T1 = 41.7, T2 = 36.9, T3 = 22.9 und O1 = -7.5 ppm aufgelöst werden. Die Signale T1 bis T3 können eindeutig Aluminiumkernen mit tetraedrischer Koordination zugeordnet werden.^[160] Das Signal bei -7.2 belegt hingegen Aluminiumkerne mit sechsfacher Koordinationssphäre.^[161] Die Abweichung von der erwarteten einheitlich tetraedrischen Umgebung kann auf die zusätzliche Koordination durch Wassermoleküle oder Fluorid-Ionen zurückgeführt werden.^[160,162] Das ^{31}P -NMR-MAS-Spektrum des LUH-2 zeigt in Übereinstimmung zum ^{27}Al -NMR-Spektrum ebenfalls Signale im Bereich von -15 bis -40 ppm für die Resonanz von Phosphorkernen mit tetraedrischer Umgebung.^[160] Zusätzlich sind weitere Resonanzen im ppm-Bereich von -6 bis -15 zu beobachten, die das Vorhandensein von terminalen P-OH-Gruppen, welche in das Zentrum der 20er-Ring-Fenster gerichtet sind (siehe Abbildung 67 links), belegen. Die Ergebnisse korrelieren mit den von WEI et al. gemachten Beobachtungen.^[24]

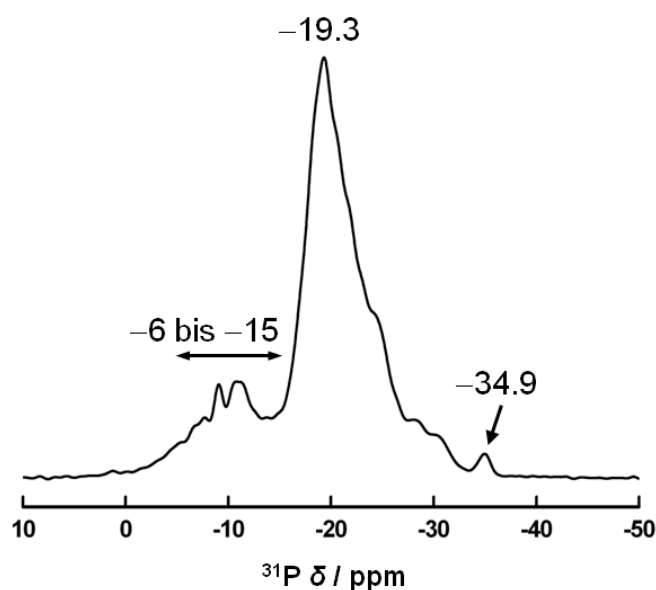


Abbildung 70: ^{31}P -NMR-MAS-Spektrum des as-synthesized LUH-2 (-CLO-Topologie) aufgenommen bei einer Rotationsfrequenz ν_r von 14 kHz und einer Feldstärke von $B_0 = 14.1$ T.

Die starke Linienverbreiterung im ^{31}P -NMR-MAS-Spektrum führt dazu, dass die fünf kristallographisch unterschiedlichen Phosphoratome nicht einzeln aufgelöst werden können. Als mögliche Ursache können heteronukleare dipolare Wechselwirkungen oder das Vorliegen von polykristallinem Material angeführt werden. Zur Erhöhung der Auflösung könnte eine Entkupplung der ^1H - und bzw. oder der ^{27}Al -Kerne während der Messung vorgenommen werden.

Das ^{19}F -NMR-MAS-Spektrum des LUH-2 zeigt drei eindeutig zu identifizierende Signale bei -97.5 , -126.3 und -141.8 ppm (siehe Abbildung 71). Die Resonanz mit der höchsten Intensität und der geringsten Halbwertsbreite bei -97.5 ppm kann Fluorid-Ionen in den *d4r*-Einheiten zugeordnet werden.^[163,164] Fluorid-Ionen, welche nicht in den *d4r*-Struktureinheiten lokalisiert sind, erzeugen die Signale bei niedrigeren ppm-Werten. Die Resonanz bei -126.3 ppm mit relativ geringer Halbwertsbreite wird im Gegensatz zum breiten Signal bei -141.8 ppm vermutlich von Fluorid-Ionen in den *clo*-Einheiten ($[4^86^88^2]$ -Käfige) erzeugt, da diese ein geringeres Volumen besitzen als die α -Käfige und den Fluorid-Ionen somit nur einen geringeren Bewegungsradius ermöglichen. Hingegen sollte das breitere Signal bei -141.8 ppm eher Fluorid-Ionen in den *lta*-Einheiten zugeordnet werden, da sich das Ion aufgrund des größeren Volumens auch auf einer größeren Anzahl von möglichen Plätzen aufhalten kann, was wiederum zu einer Signalverbreiterung führen würde, wie sie in diesem Fall auch zu beobachten ist.

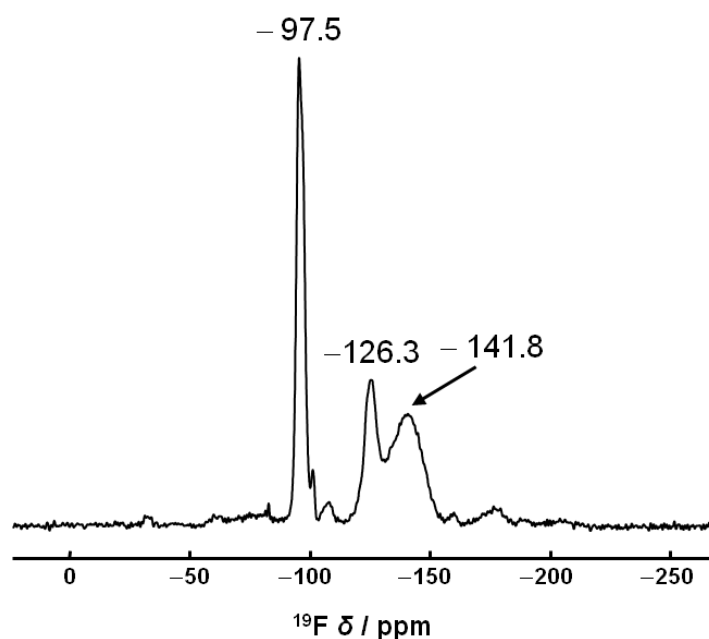


Abbildung 71: ^{19}F -NMR-MAS-Spektrum des as-synthesized LUH-2 ($-\text{CLO}$ -Topologie) aufgenommen bei einer Rotationsfrequenz ν_r von 30 kHz und einer Feldstärke von $B_0 = 11.7$ T.

Das ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum des LUH-2 (siehe Abbildung 72) belegt eindeutig die Anwesenheit der 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kationen ($[\text{EMIm}]^+$), welche als Kationen in der als Reaktionsmedium verwendeten ionischen Flüssigkeit $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$ vorlagen. Die nachfolgende Tabelle 18 zeigt die beobachteten chemischen Verschiebungen dieser Kationen im LUH-2 im Vergleich mit den Werten des ^{13}C -NMR-Spektrums des $[\text{EMIm}]\text{Br}$, gelöst in D_2O .

Tabelle 18: Mittels ^{13}C -CP-MAS-Festkörper- und ^{13}C -flüssig-NMR (in D_2O) beobachtete chemische Verschiebungen des 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kations ($[\text{EMIm}]^+$) im Vergleich.

^{13}C -Kern	^{13}C δ / ppm	
	LUH-2 / ^{13}C CP-MAS	$[\text{EMIm}]\text{Br}$ / D_2O
CH_3 (Ethylgruppe)	12-21	15
CH_3 (Methylgruppe)	34-40	36
CH_2 (Ethylgruppe)	43-49	45
aromatisches CH	119-124	122
aromatisches CH	124-128	124
aromatisches NCN	131-138	135

Bei einer detaillierten Betrachtung der einzelnen Resonanzen im ^{13}C -CP-MAS NMR-Spektrum des LUH-2 kann eine Aufspaltung eines jeden Signals in zwei Signale beobachtet werden (siehe Abbildung 72 b und c), was auf mindestens zwei kristallographisch voneinander unabhängige $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen deutet. Im Bereich von 12-21 ppm können zusätzliche Signale geringer Intensität bei 17.6 und 19.7 ppm beobachtet werden, was auf eine mehrfache Lagenfehlordnung der Methylgruppe an der Ethylgruppierung hindeutet. Ein Hinweis auf in die Struktur des LUH-2 eingebauten *L*-Lactat-Anionen, welche neben Bromid in geringer Konzentration Bestandteil der ionischen Flüssigkeit waren, kann über Signale von schwacher Intensität bei 9.2, 69.0 und 179.0 ppm gefunden werden (siehe Abbildung 72 a).

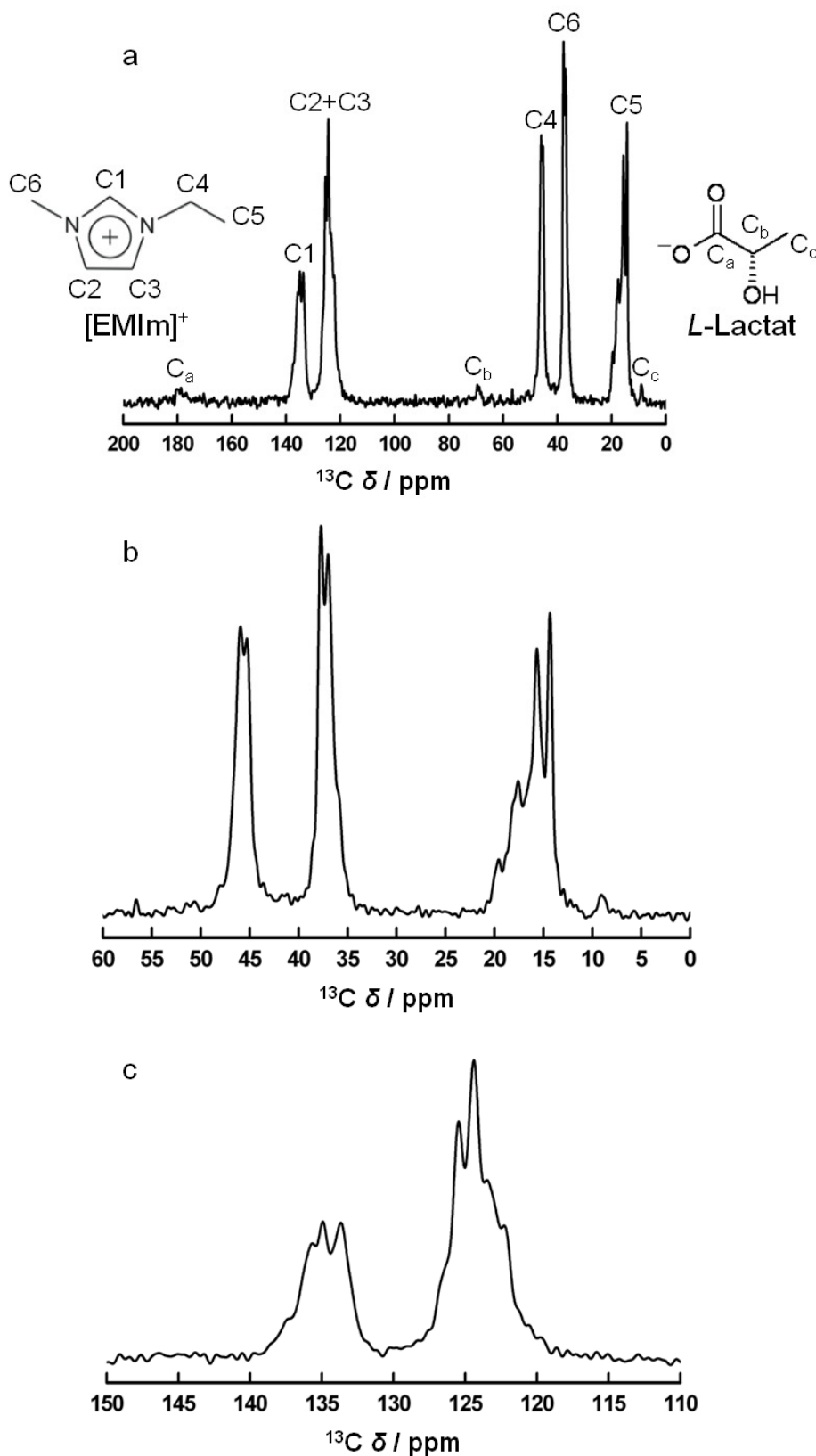


Abbildung 72: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum des as-synthesized LUH-2 (–CLO-Topologie) aufgenommen bei einer Rotationsfrequenz ν_r von 12.5 kHz und einer Feldstärke von $B_0 = 14.1$ T. a: gesamtes Spektrum samt Zuordnung der Kohlenstoffatome des 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kations ($[\text{EMIm}]^+$) und des L-Lactat-Anions, b: Spektrum im Bereich von 0-60 ppm, c: Spektrum im Bereich von 110-150 ppm.

In Tabelle 19 sind die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum des LUH-2 im Vergleich mit den Werten aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der reinen *L*-Lactatsäure, gelöst in D_2O , aufgeführt.

Tabelle 19: Mittels ^{13}C -CP-MAS-Festkörper- und ^{13}C flüssig-NMR (in D_2O) beobachtete chemische Verschiebungen des *L*-Lactat-Anions im Vergleich.

^{13}C -Kern	^{13}C δ / ppm	
	LUH-2 / ^{13}C CP-MAS	<i>L</i> -Lactatsäure / D_2O
CH_3 (Ethylgruppe)	9.2	11.8
CH_3 (Methylgruppe)	69.0	69.8
CH_2 (Ethylgruppe)	179.2	177.5

Die gute Übereinstimmung zwischen den Resonanzen der beiden ^{13}C -NMR-Spektren unterstützt den Hinweis auf *L*-Lactat-Anionen als weiteren Bestandteil der Gastspezies im LUH-2. Dieses Ergebniss gibt einen ersten Anhaltspunkt dafür, dass das *L*-Lactat-Anion neben dem $[\text{EMIm}]^+$ -Kation, dessen strukturdirigierende Eigenschaften in ionothermalen Synthesen von zeotypen Materialien hinlänglich bekannt sind^[11,16], ebenfalls als SDA agiert. Diese Tatsache wird zusätzlich durch die allgemein beobachtete Phasenselektivität der Aluminiumphosphate im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\textit{L}\text{-Lactat})_x$ unterstützt (siehe Tabelle 17), da das LUH-2 mit $-\text{CLO}$ -Topologie nur bei Zusatz von *L*-Lactat in einem bestimmten Verhältnis zum Bromid-Anion und $[\text{EMIm}]^+$ -Kation entsteht. Der Einschluss von Anionen in die Gerüststruktur von Zeolithen erfolgt bis auf wenige Ausnahmen (zum Beispiel bei Sodalithen) nicht und stellt hier ein bislang noch nicht beobachtetes Phänomen dar.

Das von WEI et al. aufgenommenen ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum des isostrukturellen Aluminiumphosphats belegt ebenfalls, dass $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen im Gerüst eingelagert sind. Auch konnte das als co-SDA eingesetzte 1,6-Hexandiamin nachgewiesen werden.^[24]

Insgesamt gesehen zeigen die durchgeführten Festkörper-NMR-Studien an LUH-2 in seiner as-synthesized Form allesamt Ergebnisse, wie sie von der vorliegenden $-\text{CLO}$ -Netzwerktopologie erwartet wurden; sie geben zudem erste Hinweise auf die Funktion des *L*-Lactat-Anions als SDA.

5.2.2.2 Studien zum Kristallisationsmechanismus

Bisherige Studien zur Untersuchung des Kristallisationsmechanismus von ionothermalen Zeotypensynthesen zeigten, dass der Unterschied zwischen konventionellen und mikrowellenassistierten Synthesen mit ionischen Flüssigkeiten als Reaktionsmedium signifikant ist.^[14,49] Hervorzuheben sind eine wesentlich höhere Kristallisationsrate bei der Verwendung von Mikrowelleneinstrahlung, was im Vergleich zur konventionellen Synthese auch zu einer signifikant kürzeren Reaktionszeit führt. Die aus der mikrowellenassistierten ionothermalen Synthese dargestellten zeotypen Verbindungen können zudem als phasenreine und hoch kristalline Materialien erhalten werden. Unter konventionellen Bedingungen fallen öfters Phasengemische an. Zudem ist das Maß an Kristallinität tendenziell geringer.

Die ionothermale Synthese des LUH-2 mit –CLO Topologie erfolgte ebenfalls unter Mikrowelleneinstrahlung. Bereits nach 60 Minuten bei 160 °C konnte ein vollständig kristallines Material isoliert werden, was mittels Röntgen-Pulverbeugung belegt wurde (siehe Abbildung 65). Da ionische Flüssigkeiten Mikrowellen in hohem Maße absorbieren^[97] – dieses Verhalten zeigt auch die ionische Flüssigkeit [EMIm]Br, welche als ein Bestandteil für das anionen-gemischte System [EMIm]Br_{0.88}(L-Lactat)_{0.12} verwendet wurde – erfolgt ein sehr schnelles Aufheizen bis zur gewählten Temperatur. Je nach verwendeter Menge an ionischer Flüssigkeit konnte die Synthesetemperatur für LUH-2 von 160 °C innerhalb von ungefähr ein bis drei Minuten erreicht werden. Interessanterweise waren Versuche zur Darstellung von LUH-2 unter konventionellen Bedingungen im Autoklaven trotz analoger Versuchsbedingungen in Bezug auf die Zusammensetzung der Edukte nicht erfolgreich. Dabei wurde exakt die gleiche Zusammensetzung der Edukte wie für die Mikrowellensynthesen verwendet. Der Autoklav wurde sowohl statisch wie auch dynamisch (mit 60 Umdrehungen pro Minute) im Umluftofen gelagert. Unabhängig von den gewählten Syntheseparametern konnte aber nur phasenreiner SIZ-4 mit CHA-Topologie isoliert werden. Offenbar ist der Einfluss der Mikrowellen und die dadurch stark erhöhte Kristallisationsrate für die Bildung des LUH-2 notwendig.

Für eine Aufklärung des Kristallisationsmechanismus wurden detaillierte raster-elektronenmikroskopische und tranmissionselektronenmikroskopische Studien an LUH-2 nach verschiedenen Reaktionszeiten durchgeführt (siehe Abschnitt 4.4.2.). Zusätzlich wurden von ausgewählten Proben Röntgen-Pulverdiffraktogramme und Elektronenbeugungsaufnahmen zur Bestimmung der Kristallinität angefertigt. Um

den Fortschritt der Kristallisation schon im frühen Stadium zu untersuchen, wurden kurze Reaktionszeiten mit kleinen Intervallen gewählt. Vom Zeitpunkt des Erreichens der Synthesetemperatur von 160 °C an wurden die Reaktionen nach drei, fünf und sieben Minuten abgebrochen. Ab einer Synthesezeit von zehn Minuten bis hin zu dreißig Minuten wurden die Reaktionen in einem Intervall von jeweils fünf Minuten gequenchet und die Produkte isoliert. Zwischen dreißig und sechzig Minuten wurden keine weiteren Reaktionszeiten gewählt.

Nach einer Reaktionszeit von drei Minuten nach Erreichen der Synthesetemperatur können ausschließlich nanoskalige Partikel beobachtet werden, die größtenteils aggregiert vorliegen (siehe Abbildung 73). Eine bevorzugte Strukturierung der Aggregate ist nicht zu erkennen. Der Durchmesser der Primärpartikel liegt einheitlich im Größenbereich von 30 bis 60 nm.

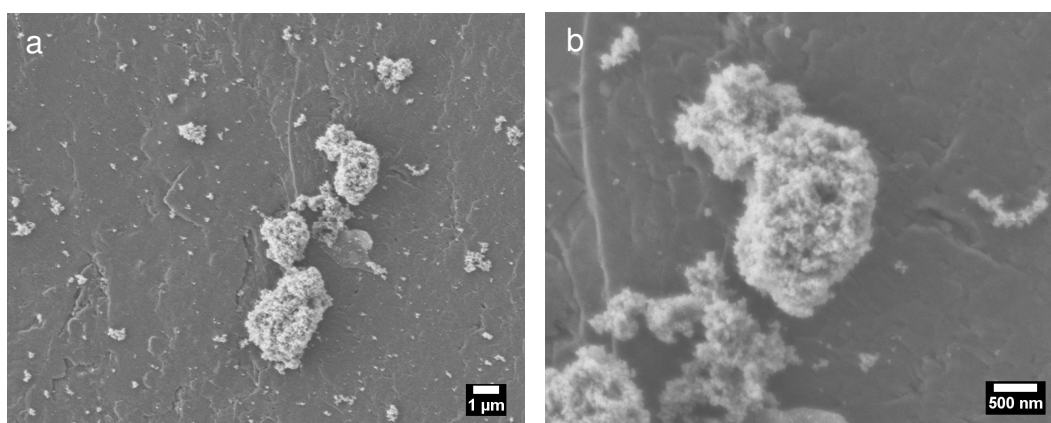


Abbildung 73: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,88}(\text{L-Lactat})_{0,12}$ nach einer Synthesezeit von drei Minuten bei 160 °C.

Die energiedispersive Röntgenstreuung zeigt deutlich die Elemente Aluminium, Phosphor und Sauerstoff sowie geringe Mengen an Fluorid, Kohlenstoff und Stickstoff. Dies belegt deutlich, dass es sich bei den nanoskaligen Partikeln bereits um ein fluoridhaltiges Aluminiumphosphat handelt, welches Bestandteile der ionischen Flüssigkeit enthält. Nach einer Synthesezeit von fünf Minuten können als Hauptbestandteil der Probe ebenfalls nur unstrukturierte Aggregate bestehend aus Nanopartikeln beobachtet werden, deren Durchmesser im Vergleich zur Probe nach drei Minuten jedoch gestiegen ist (siehe Abbildung 74). Der Durchmesser der Nanopartikel liegt nun ungefähr zwischen 60 und 90 nm.

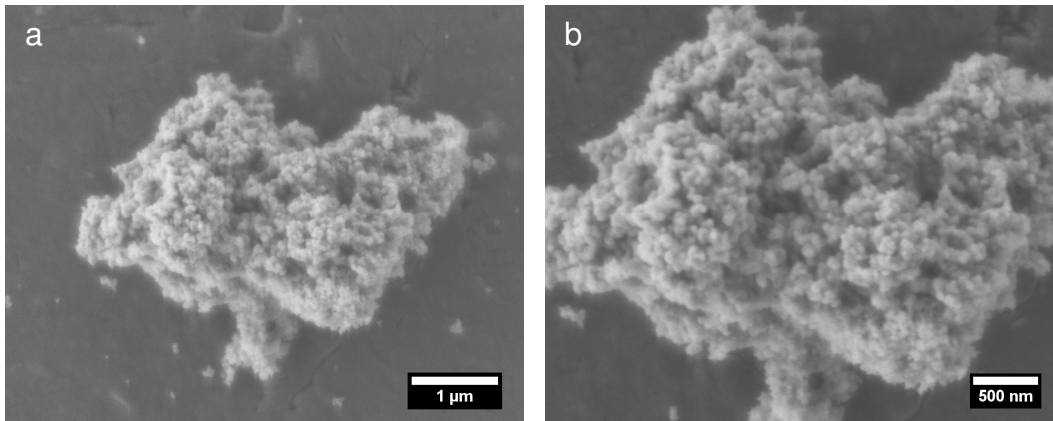


Abbildung 74: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$ nach einer Synthesezeit von fünf Minuten bei $160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm zeigt bereits Reflexe im Winkelbereich von drei bis elf $^{\circ}2\theta$, die eindeutig dem LUH-2 mit $-\text{CLO}$ -Topologie zugeordnet werden können (siehe Abbildung 75).

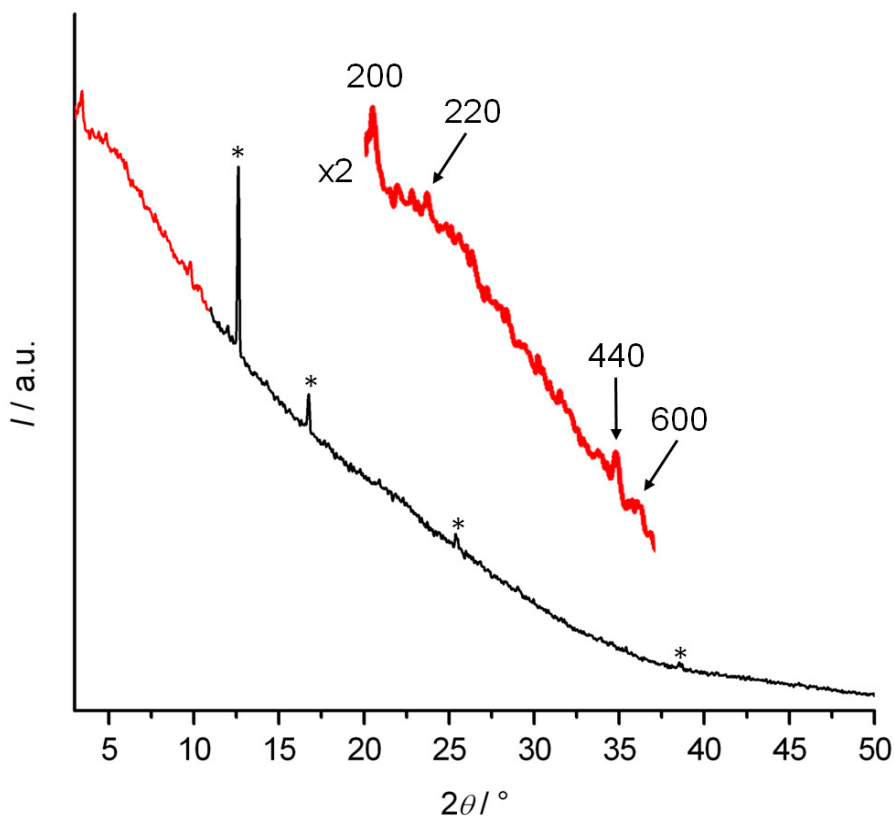


Abbildung 75: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktes aus der ionothermalen Synthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{L-Lactat})_x$ mit einem Mischungsverhältnis von 7:1 für Br^- zu L-Lactat ($[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$) nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten bei $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Im Bereich von 3 bis $11^{\circ} 2\theta$ (rot eingefärbter Bereich) wurde das Diffraktogramm um den Faktor zwei vergrößert. Das Symbol "*" kennzeichnet Reflexe des noch vorhandenen Edukts Aluminium- L-lactat .

Im Detail können Reflexe mit $h00$ - und $hk0$ -Charakter mit den Indizes 200 ($d = 26.1 \text{ \AA}$), 220 ($d = 18.3 \text{ \AA}$), 440 ($d = 9.1 \text{ \AA}$) und 600 ($d = 8.5 \text{ \AA}$) beobachtet werden. Dieses Ergebnis belegt, dass die nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten gebildeten Nanopartikel bereits einen kristallinen Anteil besitzen und die Struktur des LUH-2 aufweisen. Die mit einem Stern gekennzeichneten Reflexe können Aluminium-*L*-lactat zugeordnet werden, welches als Aluminiumquelle eingesetzt wurde und nach der kurzen Reaktionszeit noch nicht vollständig in der ionischen Flüssigkeit gelöst war.

Nach einer Reaktionszeit von sieben Minuten können im Gegensatz zu den Zeiten davor, Aggregate aus Nanopartikeln mit einem erhöhten Grad an Strukturierung beobachtet werden. Abbildung 76 zeigt sowohl die Draufsicht auf ein gespaltenes Aggregat (Aufnahme a), wie auch die Oberfläche in einer seitlichen Aufnahme (Aufnahme b).

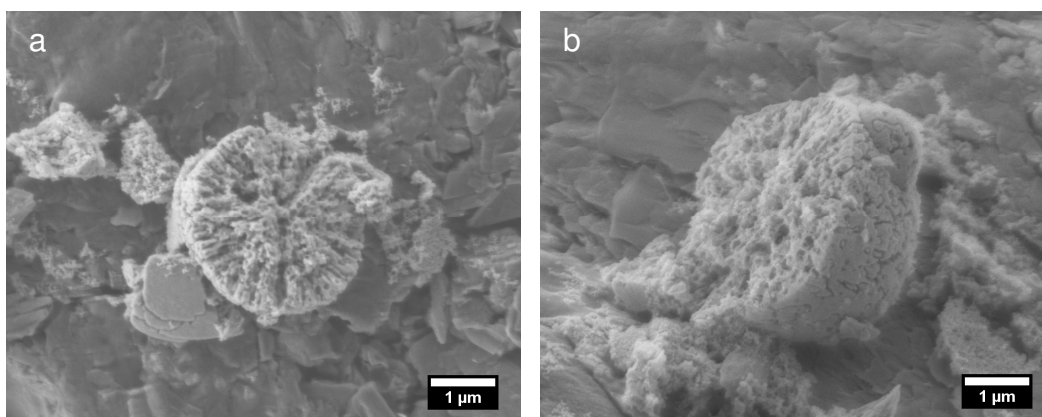


Abbildung 76: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$ nach einer Syntheszeit von sieben Minuten bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Aus beiden Aufnahmen wird deutlich, dass sich die Nanopartikel nicht zu dichten, unstrukturierten Aggregaten, sondern zu stark porösen Partikeln die eine Vorzugsorientierung der Nanopartikel aufweisen, zusammenlagern. Aufnahme b in Abbildung 76 zeigt deutlich, dass sich die poröse Struktur bis hin zur Oberfläche fortsetzt. Diese ist deutlich von sphärischen und kanalförmigen Aussparungen durchsetzt.

Bei einer Betrachtung des Reaktionsproduktes nach einer Syntheszeit von zehn Minuten können deutlich größere Aggregate mit Durchmessern von bis zu zehn Mikrometern beobachtet werden (siehe Abbildung 77).

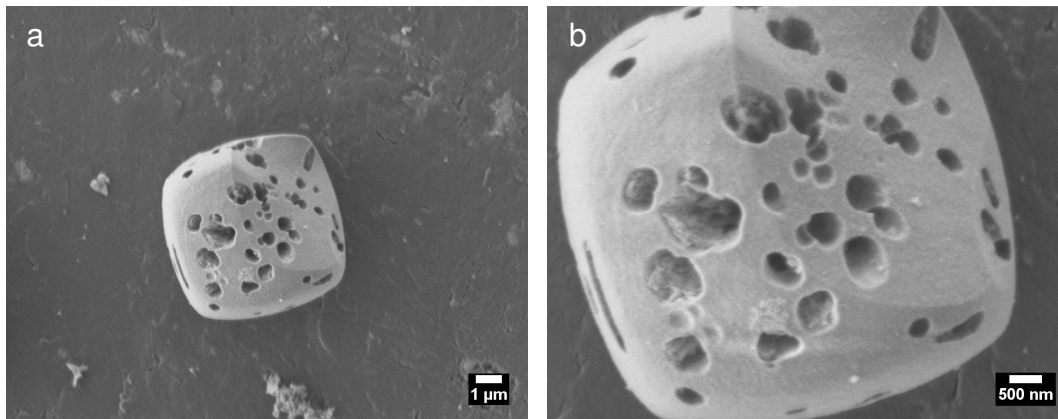


Abbildung 77: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$ nach einer Syntheszeit von zehn Minuten bei $160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Deutlich ist zu erkennen, dass sich die Form zunehmend einem Kubus annähert, da sich Flächen und Kanten in symmetrischer Anordnung ausbilden (siehe Abbildung 77, Aufnahme a). Aufgrund der deutlich rauen Oberflächentextur (siehe Aufnahme b in Abbildung 77) kann vermutet werden, dass die Größenzunahme durch eine weitere Anlagerung von Nanopartikeln erfolgt ist. Als besonderes Phänomen können Kanäle mit unterschiedlichem Durchmesser in unregelmäßiger Anordnung an der Oberfläche beobachtet werden (siehe Abbildung 77, Aufnahme b). Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Aggregats mit einer Bruchkante zeigt deutlich, dass auch das Innere vollständig aus aggregierten und verwachsenen Nanopartikeln besteht (siehe Abbildung 78). Eine detaillierte Übersicht über die innere Strukturierung konnte von Aggregaten gewonnen werden, die eine saubere Bruchkante über den gesamten Querschnitt zeigten (siehe Abbildung 79). Auf der Aufnahme in Abbildung 79 a ist deutlich zu erkennen, dass die Kanäle bis zu einem inneren Kern mit einem Durchmesser von ungefähr einem Mikrometer hineinreichen (verdeutlicht durch die Pfeilmarkierungen). Die sphärische Form und der beobachtete Durchmesser korreliert mit der Morphologie und den Abmessungen der Aggregate, die nach einer Reaktionszeit von sieben Minuten vorgefunden wurden (siehe Abbildung 76). Allerdings ist über den gesamten Querschnitt noch eine homogene poröse Strukturierung zu erkennen. Der Größenbereich der überwiegend sphärisch geformten Poren liegt ungefähr zwischen 30 und 60 nm und entspricht somit dem Durchmesser der Nanopartikel die nach einer Reaktionszeit von drei Minuten beobachtet werden konnten (siehe Abbildung 73).

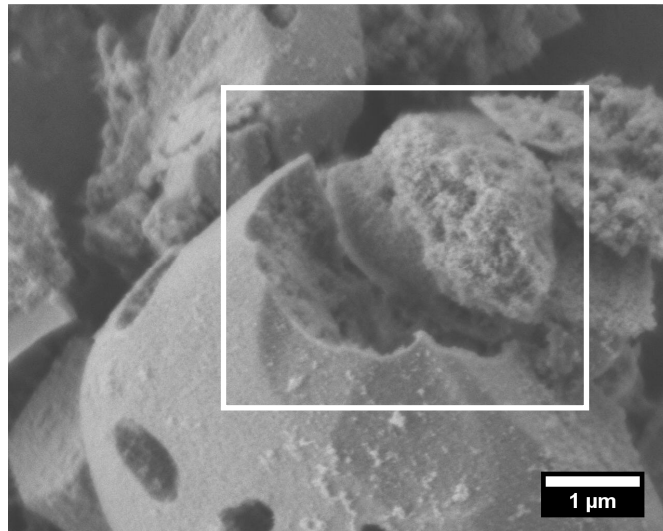


Abbildung 78: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$ nach einer Syntheszeit von zehn Minuten bei $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die weiße Umrandung hebt den Bereich einer Bruchkante hervor, die einen Einblick in das Innere des Aggregats gewährt.

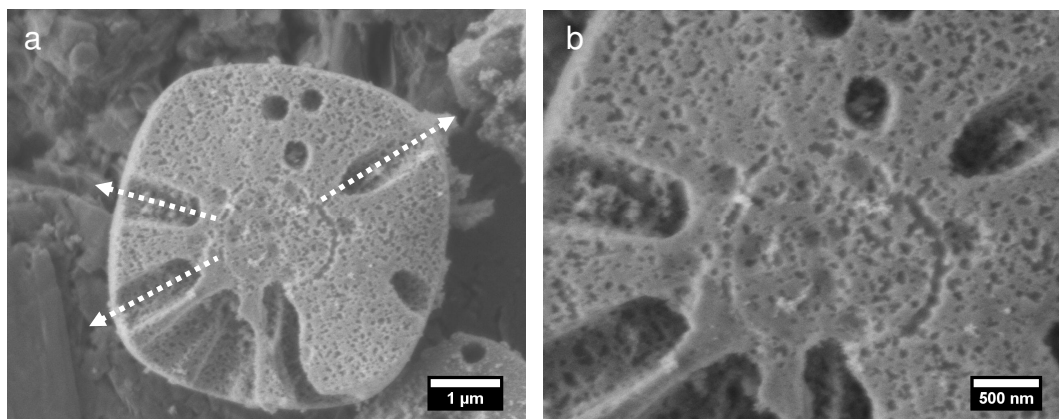


Abbildung 79: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$ nach einer Syntheszeit von zehn Minuten bei $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Pfeile zeigen die Verlaufsrichtungen der jeweiligen Kanäle an.

Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktes nach zehnminütiger Reaktionszeit zeigt bereits, dass die in diesem Wachstumsstadium vorliegenden Aggregate einen deutlich kristallinen Anteil aufweisen (siehe Abbildung 80). Die Reflexe können eindeutig dem LUH-2 mit $-\text{CLO}$ -Topologie zugeordnet werden. Beugungsreflexe mit $h00$ -Charakter besitzen im Verhältnis gesehen bereits die höchsten Intensitäten. Insbesondere zeigt der 200 -Reflex, dem ein d -Wert von 26.1 \AA zugeordnet werden kann und der somit die strukturelle Fernordnung widerspiegelt, eine hohe Intensität auf. Ebenso können Reflexe mit $h00$ -, $hk0$ - und hkl -Charakter beobachtet werden, die ein Kristallwachstum in alle Raumrichtungen belegen. Abbildung 81 a zeigt eine

transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Produktes. In Abbildung 81 b ist das Elektronenbeugungsmuster des in Aufnahme a ausgewählten Bereiches zu sehen (weiß umrandeter Bereich).

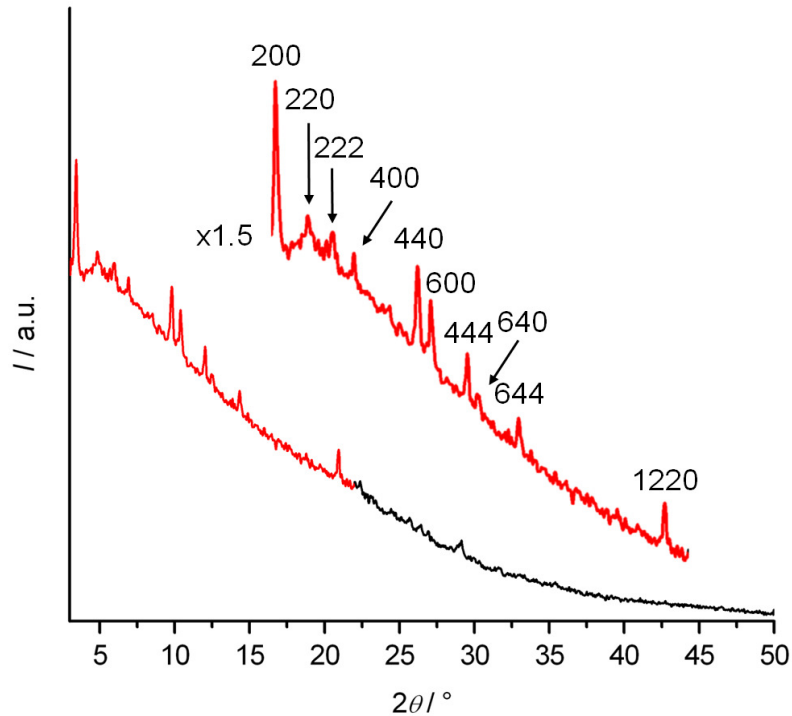


Abbildung 80: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktes aus der ionothermalen Synthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{L-Lactat})_x$ mit einem Mischungsverhältnis von 7:1 für Br^- zu L-Lactat ($[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,88}(\text{L-Lactat})_{0,12}$) nach einer Reaktionszeit von zehn Minuten bei $160\text{ }^\circ\text{C}$. Im Bereich von 3 bis $22^\circ 2\theta$ (rot eingefärbter Bereich) wurde das Diffraktogramm um den Faktor 1.5 vergrößert.

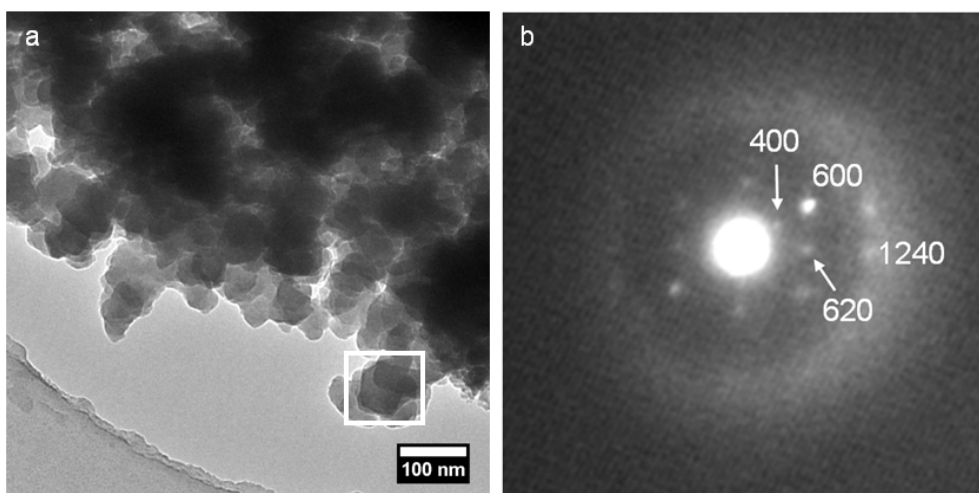


Abbildung 81: a: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,88}(\text{L-Lactat})_{0,12}$ nach einer Syntheszeit von zehn Minuten bei $160\text{ }^\circ\text{C}$. Der durch die weiße Umrandung gekennzeichnete Bereich wurde für die Elektronenbeugung ausgewählt (siehe b); b: Elektronenbeugungsmuster des in Aufnahme a gekennzeichneten Bereichs.

In der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahme sind aufgrund der unterschiedlichen Schattierungen die bereits verwachsenen Nanopartikel gut zu erkennen. Die weiße Umrandung in Abbildung 81 a zeigt einen Bereich von aggregierten Nanopartikeln mit Abmessungen zwischen 60 und 90 nm, welcher für eine Elektronenbeugungsaufnahme ausgewählt wurde (siehe Abbildung 81 b). Es können verhältnismäßig scharfe Beugungsreflexe beobachtet werden. Eine Indizierung der Reflexe belegt deutlich, dass bereits die nanoskaligen Primärpartikel die Struktur des LUH-2 aufweisen. In Verbindung mit der Röntgen-Pulverbeugung des Produktes nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten (siehe Abbildung 75), welche bereits Beugungsreflexe des LUH-2 an Nanopartikeln mit geringem Aggregationsgrad zeigt, kann geschlossen werden, dass es sich um einen nicht-klassischen Kristallisationsmechanismus handelt. Bei den kubischen Kristallen des LUH-2 handelt es sich demzufolge um Mesokristalle, dreidimensional geordnete Überstrukturen aus Nanopartikeln.^[59,66,141]

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, die nach einer Reaktionszeit von fünfzehn Minuten erhalten wurden, zeigen den zunehmend kubischen Habitus der Mesokristalle (siehe Abbildung 82 a und b). Die Ecken sind einheitlich und symmetrisch zueinander abgerundet. Im Vergleich zur Form der Aggregate nach zehnminütiger Reaktion können bereits deutlich ausgebildete "Kristallflächen" mit rauher Oberflächentextur, welche durch die fortlaufende Anlagerung von Nanopartikeln zustande kommt, beobachtet werden. Diese sind von zueinander hochsymmetrisch angeordneten und sich in einem Winkel von 90° kreuzenden Aussparungen mit einheitlichem Durchmesser von ≈ 300 nm unterbrochen. Weiterhin sind auf den Kristallflächen einzelne Öffnungen der Kanäle zu sehen, welche erstmalig nach einer Reaktionszeit von zehn Minuten beobachtet werden konnten (siehe Abbildung 77 und Abbildung 79). Hochaufgelöste rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen noch einmal deutlich die rauhe Oberflächentextur, bedingt durch die Aggregation von Nanopartikeln (siehe Abbildung 82 c). Bemerkenswert ist ebenfalls, wie scharf die Abgrenzungen der Aussparungen auch im Inneren verlaufen.

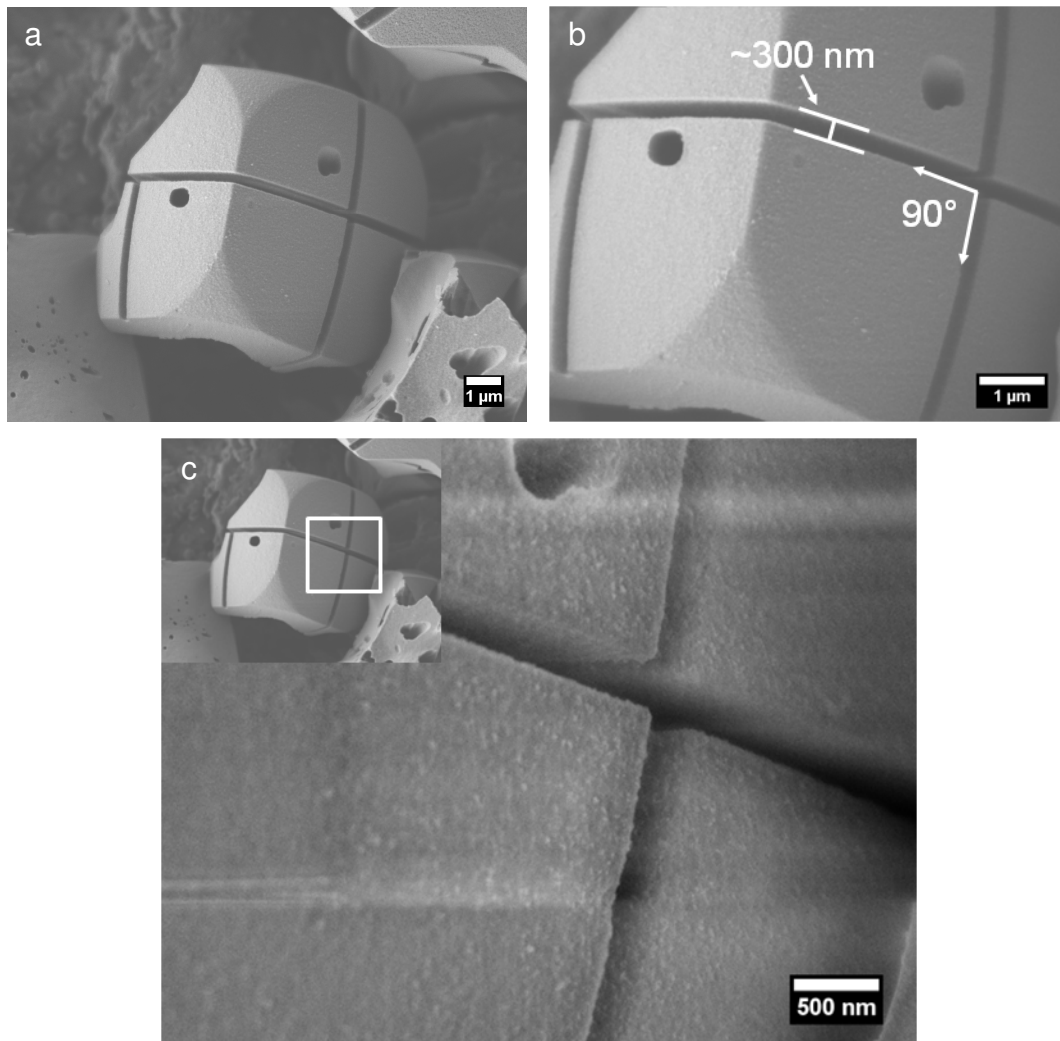


Abbildung 82: a und b: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,88}(\text{L-Lactat})_{0,12}$ nach einer Synthesezeit von fünfzehn Minuten bei $160\text{ }^\circ\text{C}$. c: Hocho aufgelöste rasterelektronenmikroskopische Aufnahme. Das Inset oben links zeigt den Bereich, welcher in der Aufnahme vergrößert dargestellt ist.

Die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines ausgewählten Bereichs zeigt zum einen die nanopartikulären Untereinheiten sowie deren Kristallinität, belegt durch die Elektronenbeugungsaufnahme (siehe Abbildung 83).

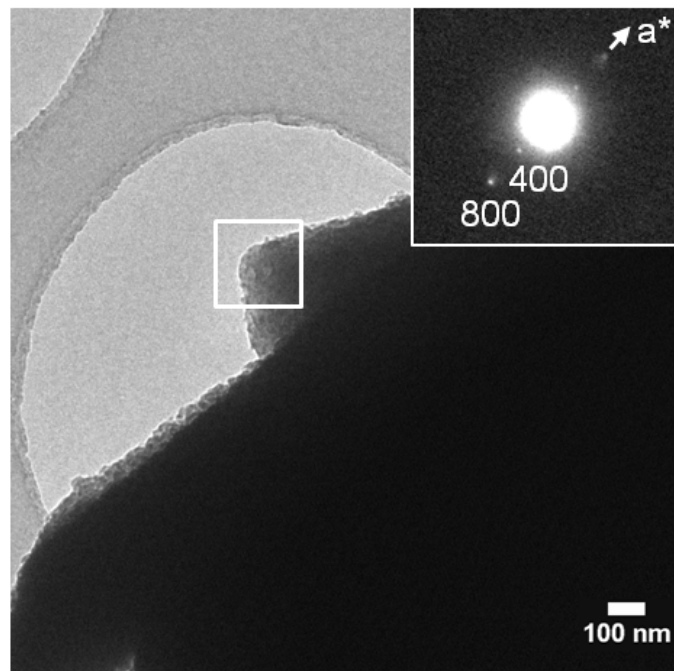


Abbildung 83: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$ nach einer Syntheszeit von fünfzehn Minuten bei $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Der durch die weiße Umrandung gekennzeichnete Bereich wurde für die Elektronenbeugung ausgewählt. Inset: Elektronenbeugungsbild mit Zuordnung der hkl -Indizes.

Nach einer Syntheszeit von zwanzig Minuten wird der kubische Habitus durch die fast vollständige Ausbildung der Kristallflächen und die Ausbildung der Ecken klar deutlich (siehe Abbildung 84).

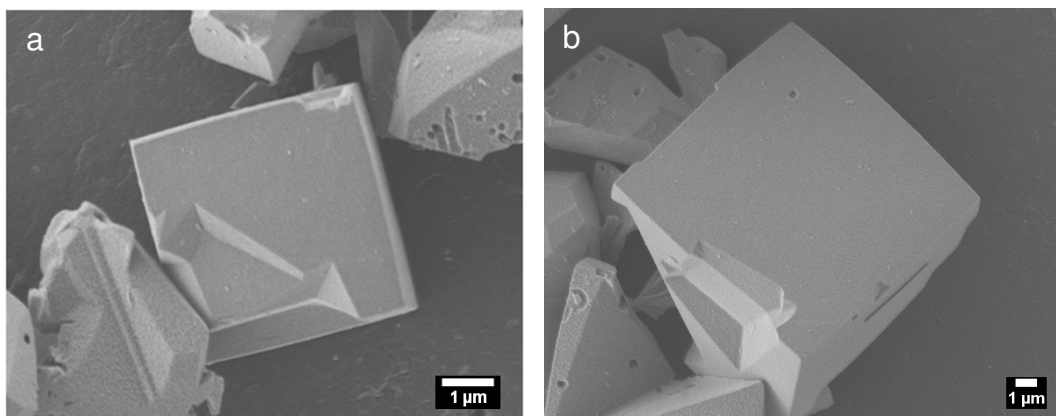


Abbildung 84: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$ nach einer Syntheszeit von zwanzig Minuten bei $160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Eine detaillierte Betrachtung der Oberflächen zeigt, dass die Form und Größe auch bei längeren Reaktionszeiten durch eine fortlaufende und orientierte Anlagerung von

Nanopartikeln verläuft (siehe Abbildung 85). Die linear verlaufenden Aussparungen sowie die Kanalöffnungen können nur noch sehr vereinzelt beobachtet werden.

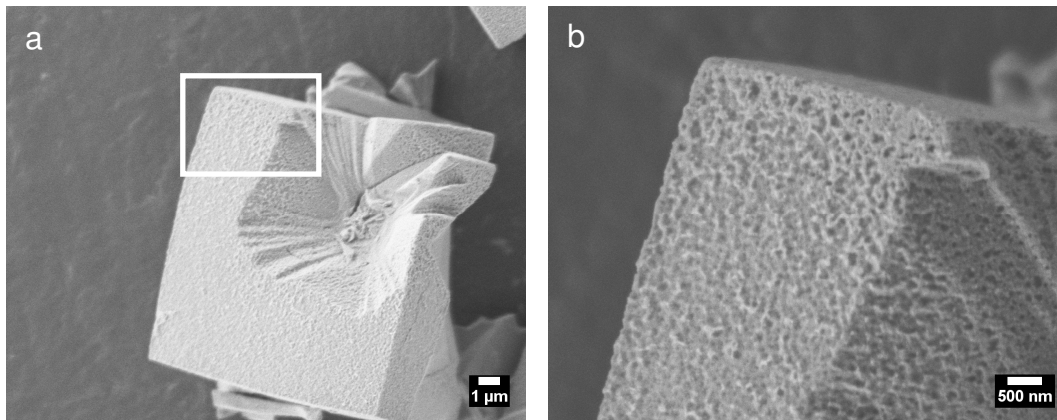


Abbildung 85: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$ nach einer Syntheszeit von zwanzig Minuten bei $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die weiße Umrandung zeigt den Bereich welcher in Aufnahme b vergrößert dargestellt ist.

Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Materials zeigt ein vollständiges Beugungsmuster des LUH-2. Alle Reflexe konnten in Übereinstimmung mit den Strukturdaten des LUH-2 indiziert werden. Abbildung 86 zeigt das Pulverdiffraktogramm, der Bereich zwischen 3 und $13.5^{\circ} 2\theta$ wurde vergrößert dargestellt und mit den jeweiligen hkl -Indizes versehen. Zur detaillierten Aufklärung des Kristallisationsmechanismus konnten in der nach einer Reaktionszeit von zwanzig Minuten erhaltenen Probe Bruchstücke der kubischen Mesokristalle entdeckt werden. Diese befinden sich bereits in einem fortgeschritteneren Wachstumsstadium und gewähren einen direkten Einblick auf die Strukturierung im Inneren. Abbildung 87 zeigt Aufnahmen eines Bruchstückes, welches neben klaren Abgrenzungen durch die wachsenden Kristallflächen auch einen ungeordneten Strukturierung im Zentrum zeigt. Gut erkennbar ist die kanalartige Struktur, welche sich teilweise bereits vom ungeordneten Kern aus bis hin zu den Kristalloberflächen zieht (siehe Abbildung 87, Aufnahme b). Die Ausrichtung der Kanäle ist nicht in eine Raumrichtung orientiert, was auch die unsymmetrische Verteilung der Kanalöffnungen an den Kristalloberflächen erklärt (siehe Abbildung 77). Die Entstehung der Mesokristalle beginnt demnach mit einem ungeordneten Zustand, welcher mit steigender Reaktionszeit zunehmend an Strukturierung gewinnt und in einem hochsymmetrischen System mit kubischer Geometrie endet.

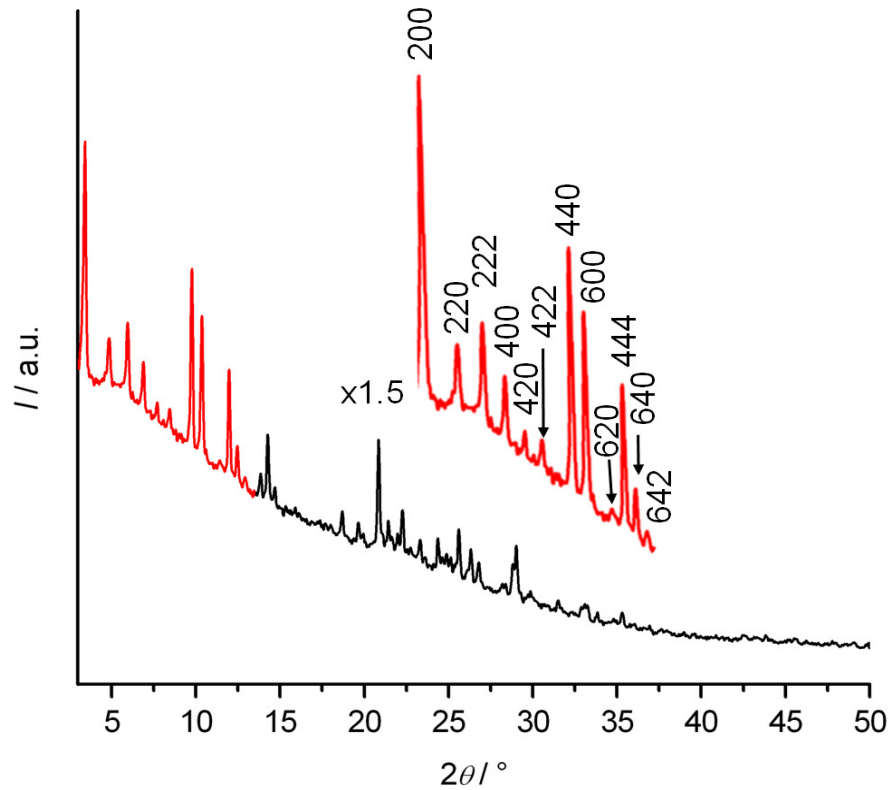


Abbildung 86: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Produktes aus der ionothermalen Synthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{L-Lactat})_x$ mit einem Mischungsverhältnis von 7:1 für Br^- zu *L*-Lactat ($[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$) nach einer Reaktionszeit von zwanzig Minuten bei $160\text{ }^\circ\text{C}$. Im Bereich von 3 bis $13.5^\circ 2\theta$ (rot eingefärbter Bereich) wurde das Diffraktogramm um den Faktor 1.5 vergrößert.

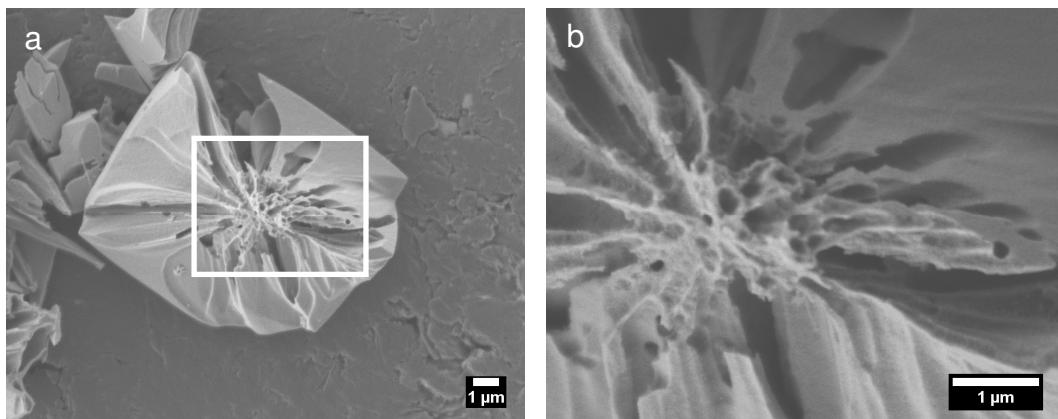


Abbildung 87: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$ nach einer Syntheszeit von zwanzig Minuten bei $160\text{ }^\circ\text{C}$. Die weiße Umrandung in a zeigt den Bereich, welcher in Aufnahme b vergrößert dargestellt ist.

Ein vergleichbares Phänomen bei der Entstehung von Mesokristallen konnte bereits bei der Synthese von kristallinem CuO durch die Aggregation von Nanopartikeln

beobachtet werden.^[60] Ausgehend von einer Cu^{2+} -Lösung in Formamid wurden durch einfache Hydrolyse und Alterung elipsoidale geformte CuO-Mesokristalle erhalten. Diese waren aus uneinheitlich geformten Nanopartikeln aufgebaut, die im Inneren ungeordnet vorlagen; die Aggregate zeigten aber nach außen einen symmetrischen Kristallhabitus.

Nach einer fortgeschrittenen Reaktionszeit von dreißig Minuten sind mittels Rasterelektronenmikroskopie kubische Kristallite zu erkennen, die stark zu Aggregaten verwachsen sind und keine Unregelmäßigkeiten mehr in Form von sphärischen Öffnungen der Kanäle an der Oberfläche oder linear verlaufende Aussparungen aufweisen. Abbildung 88 zeigt zwei repräsentative Aufnahmen der Probe.

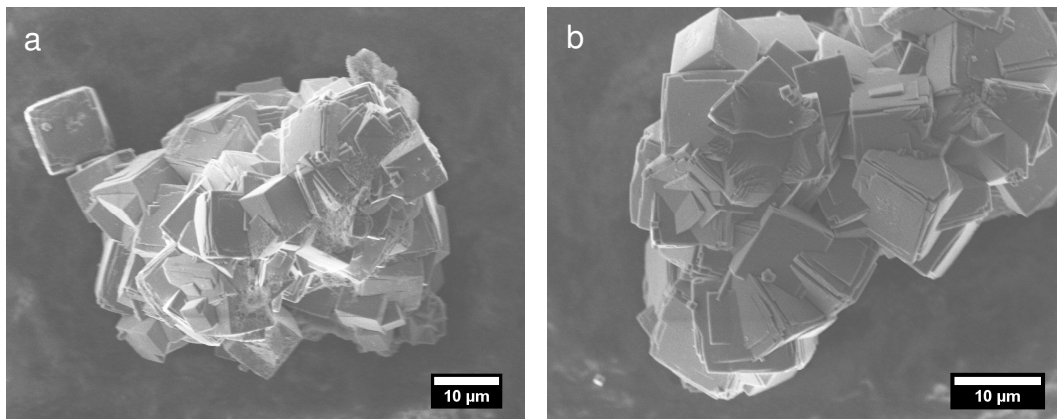


Abbildung 88: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$ nach einer Synthesezeit von dreißig Minuten bei $160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Zu erkennen ist, dass die Kristallflächen deutlich und fast vollständig ausgebildet sind. Die Kristallisationsvorgänge laufen der Strukturierung nach zu urteilen nur noch an den Würfelkanten ab (siehe Abbildung 89). Im Detail sind Versetzungen und Stufen entlang den Kanten zu beobachten. Der mesokristalline Charakter der Verbindung ist in diesem Kristallisationsstadium nur noch durch eine rauhe Oberflächentextur auf nanoskaliger Ebene auf höher aufgelösten Aufnahmen zu erkennen (Abbildung 89 b).

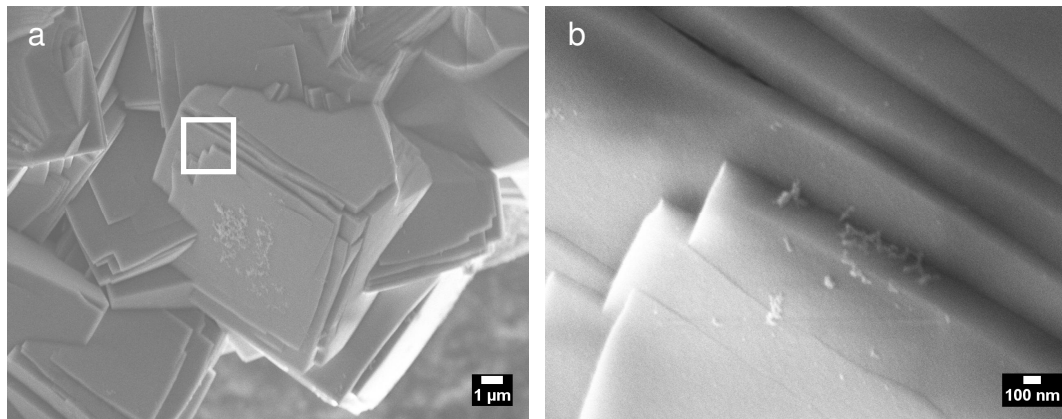


Abbildung 89: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$ nach einer Synthesezeit von zwanzig Minuten bei 160 °C. Die weiße Umrandung in a zeigt den Bereich, der in Aufnahme b vergrößert dargestellt ist.

Nach Ablauf der vollständigen Reaktionszeit von sechzig Minuten können hochsymmetrisch ausgeprägte kubische Kristalle beobachtet werden, die miteinander verwachsen sind (siehe Abbildung 90). Die nanopartikulären Rückstände auf den Kristallflächen resultieren entweder aus der fortlaufenden Kristallisation von Primärpartikeln bis zum Abbruch der Reaktion oder, aus sekundären Nukleationsprozessen die eventuell durch die rasche Abkühlung des Reaktionsgemischs initiiert wird.

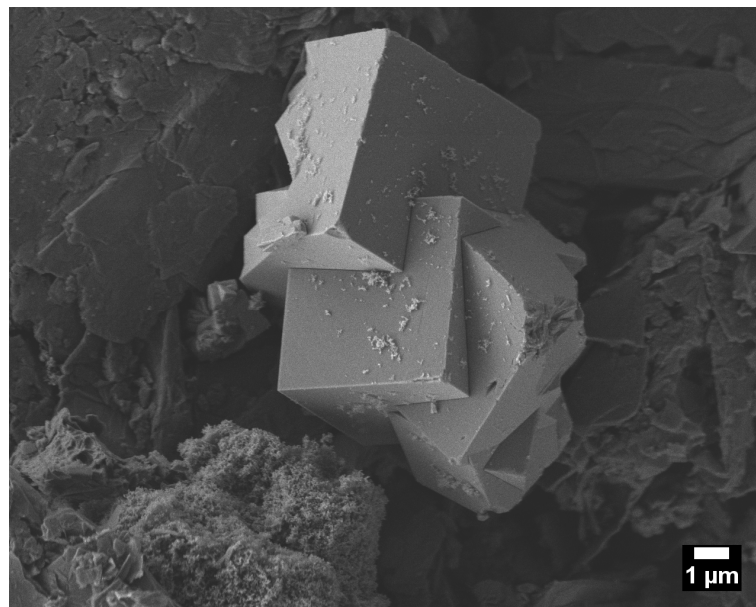


Abbildung 90: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$ nach einer Synthesezeit von fünfzehn Minuten bei 160 °C.

Auch bei höherer Vergrößerung im Rasterelektronenmikroskop können keine Anzeichen mehr dafür erkannt werden, dass es sich um Mesokristalle handelt. Die Kristallflächen und Kanten weisen im Gegensatz zu den Kristallen bei den zuvor diskutierten Reaktionszeiten eine einheitlich glatte Oberflächenstruktur auf. Erwartungsgemäß kann aufgrund des kubischen Kristallsystems keine Polarisation der Kristalle beobachtet werden, was es ermöglicht hätte, einen nun möglicherweise vorliegenden einkristallinen Charakter zu bestätigen. Elektronenbeugungsversuche an verschiedenen Positionen des nach sechzig Minuten in Form von kubischen Kristallen vorliegenden LUH-2 mit $-CLO$ -Topologie zeigten jedoch ausschließlich Beugungsmuster mit scharfen und isolierten Reflexen. Abbildung 91 zeigt eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme mit dem erhaltenen Elektronenbeugungsbild eines ausgewählten Bereiches als repräsentatives Beispiel.

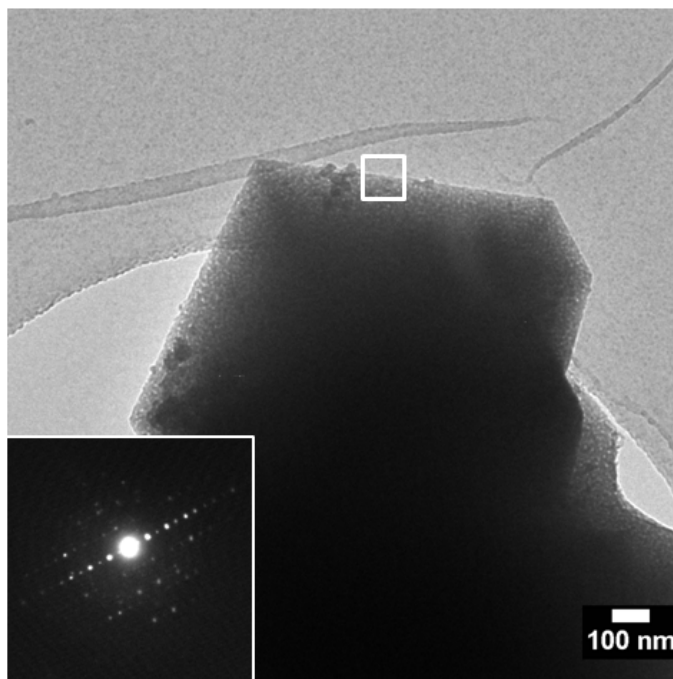


Abbildung 91: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Produktes aus der Aluminiumphosphatsynthese im System $[EMIm]Br_{0.88}(L-Lactat)_{0.12}$ nach einer Syntheszeit von sechzig Minuten bei $160\text{ }^{\circ}C$. Der durch die weiße Umrandung gekennzeichnete Bereich wurde für die Elektronenbeugung ausgewählt. Inset: Elektronenbeugungsbild.

Wie bereits erwähnt, zeigt das Beugungsmuster keine Hinweise auf die vorliegende Mesokristallinität durch diffuse Reflexe oder Streaks (siehe dazu als Beispiel das Elektronenbeugungsmuster des SIZ-18 in Abbildung 54 b), welche auf einen gewissen Grad einer vorliegenden Fehlordnung hindeuten und für bestimmte

mesokristalline Verbindungen bereits beobachtet werden konnten.^[142,165,166] Diese Beobachtung lässt die Schlußfolgerung zu, dass die Kristalle des LUH-2 nach einer Reaktionszeit von sechzig Minuten charakteristische Eigenschaften von Einkristallen zeigen. Die Fusion der nanopartikulären Primärbauereinheiten läuft demzufolge kristallographisch hochorientiert ab. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Dünnschichtpräparaten des LUH-2 in Transmission zeigen jedoch, dass bei Kristallen bis zu einem Durchmesser von 2 μm im Zentrum ein hohes Maß an Fehlordnung vorliegt, während der kubische Kristallhabitus bereits vollständig ausgeprägt ist (siehe Abbildung 92). Ebenfalls können die Kanäle, welche vom ungeordneten Kern aus durch bis hin zur Oberfläche verlaufen, beobachtet werden (siehe dazu auch Abbildung 77). Bei größeren Kristallen konnte diese Form der Strukturierung hingegen nicht mehr beobachtet werden. Die Aufnahmen zeigten eine einheitlich dichte Strukturierung, wie es für Einkristalle erwartet wird. Da für die kubischen Kristalle des LUH-2 hauptsächlich eine Größe zwischen sechs und zehn Mikrometer beobachtet wird, handelt es sich bei den kleineren Einheiten von bis zu 2 μm um Kristalle, die bereits nach kurzer Reaktionszeit einen vollständigen kubischen Habitus angenommen haben und den ungeordneten Zustand zu Beginn der Kristallisation, wie er in Abbildung 87 b abgebildet ist, eingeschlossen und somit von weiteren Wachstumsprozessen isoliert haben. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 93 zeigen zur Verdeutlichung des ausgeprägten kubischen Charakters ein Aggregat von Kristallen mit einem einheitlichen Durchmesser von ungefähr 1 bis 2 μm , wie sie in einer Probe nach einer Syntheszeit von ebenfalls sechzig Minuten vereinzelt gefunden werden konnten.

Hellfeld- und Dunkelfeld-Aufnahmen der Kristalle im STEM-Modus belegen, dass sowohl das Material im Kern der Kristalle, wie auch jenes bis hin zur Oberfläche, vollständig kristallin vorliegt. Insbesondere die Kristallinität des Kerns ist ein weiterer Beleg für die nicht-klassische Kristallisation des LUH-2, da dieser Bereich den Anfangszustand der Kristallbildung darstellt, welcher ausschließlich aus Nanopartikeln besteht, die in einer uneinheitlichen Art und Weise aggregiert sind.

Einen weiteren Beweis für den mesokristallinen Charakter des LUH-2 liefert die Feinbereichselektronenbeugung an verschiedenen Bereichen der Kristalle, da diese Beugungsmuster eine einheitliche Orientierung zeigen (siehe Abbildung 95). Beiden Reflexmustern konnten die gleichen Indizes zugeordnet werden. Unabhängig von der Fehlordnung, bedingt durch den stark porösen Kern und die den Kristall durch-

setzenden Kanäle, sind die kristallinen Teilbereiche kristallographisch einheitlich orientiert.

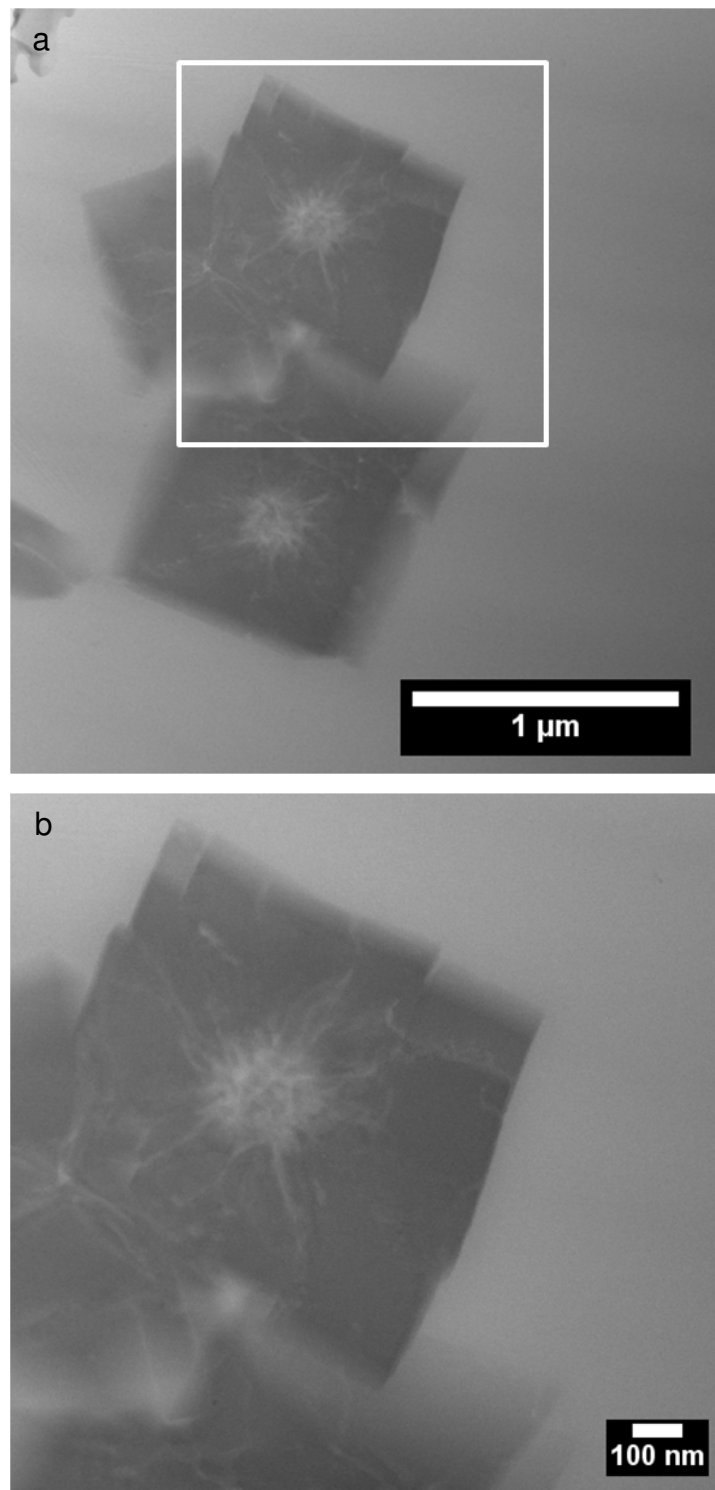


Abbildung 92: a: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Dünnschichtpräparaten des LUH-2 (-CLO-Topologie) nach einer Reaktionszeit von sechzig Minuten bei 180 °C im System [EMIm]Br_{0.88}(L-Lactat)_{0.12}. b: Vergrößerte Darstellung des in Aufnahme a weiß umrandeten Bereich.

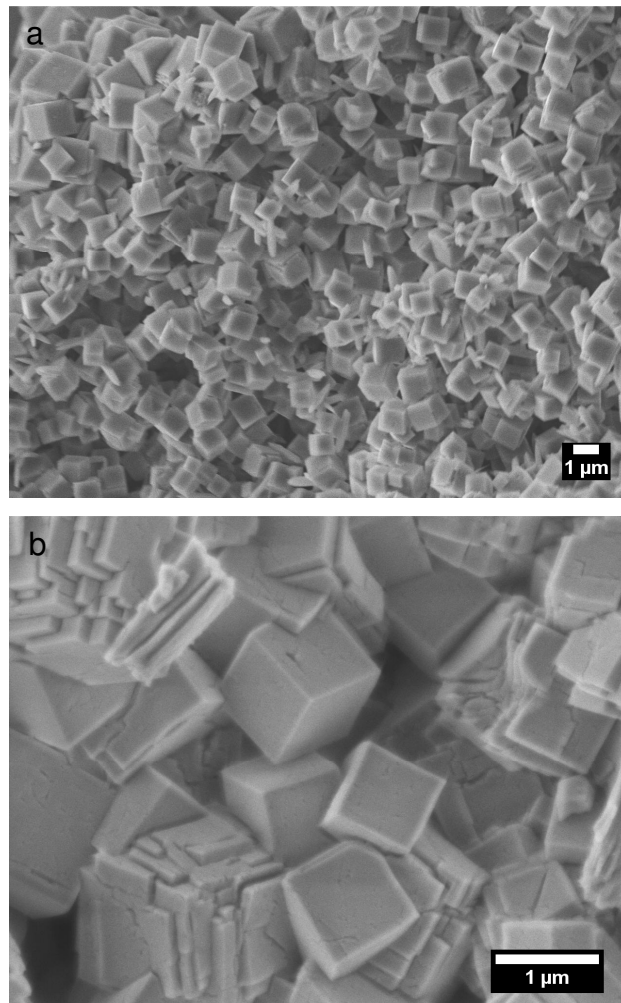


Abbildung 93: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kristallen des LUH-2 mit einem einheitlichen Durchmesser von ein bis zwei Mikrometer. Die Syntheszeit betrug sechzig Minuten bei 160 °C.

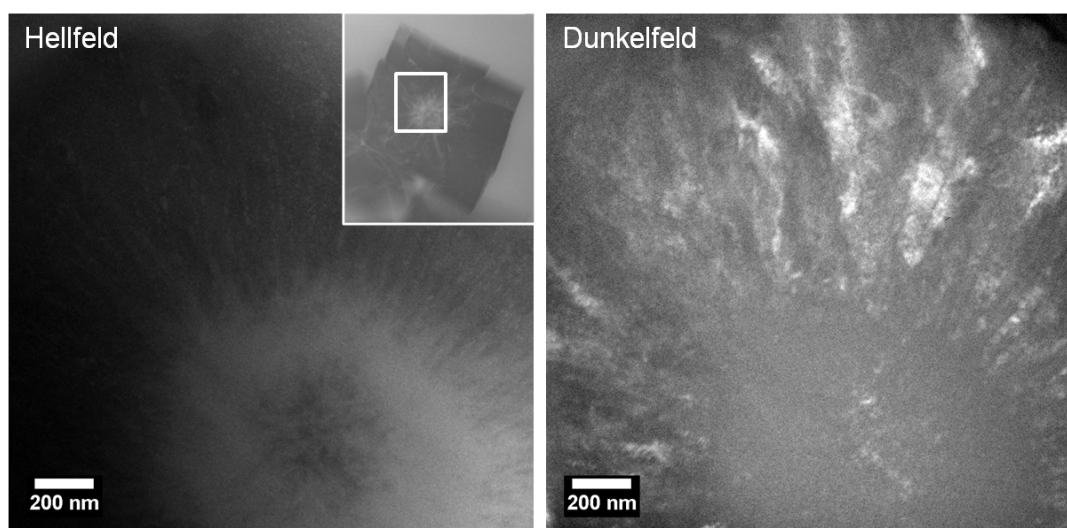


Abbildung 94: STEM-Hellfeld-Aufnahme (links) und STEM-Dunkelfeld-Aufnahme (rechts) von Dünnschichtpräparaten des LUH-2 nach einer Reaktionszeit von sechzig Minuten bei 180 °C im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,88}(\text{L-Lactat})_{0,12}$. Das Inset in der Hellfeld-Aufnahme zeigt den Bereich, der für die Anfertigung der Aufnahmen ausgewählt wurde.

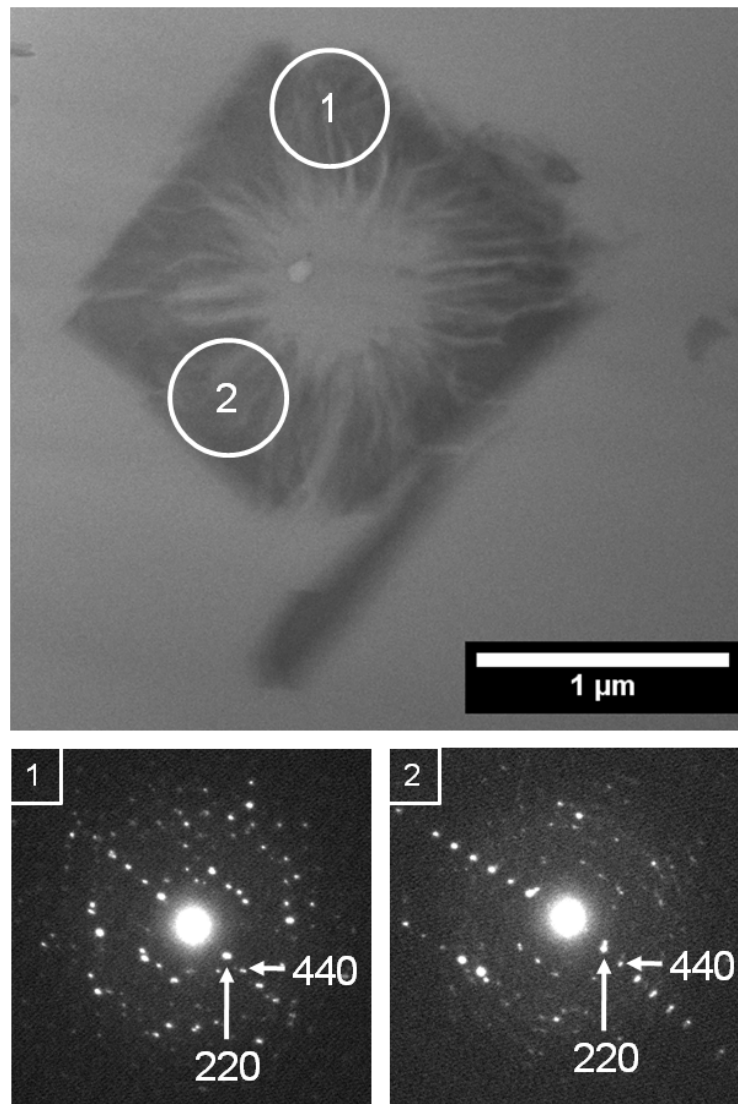


Abbildung 95: oben: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Dünnschichtpräparaten des LUH-2 nach einer Reaktionszeit von sechzig Minuten bei 180 °C im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$. 1 und 2: Muster der Feinbereichselektronenbeugung der in der Transmissionaufnahme eingekreisten Bereiche samt Angabe von hkl -Indizes ausgewählter Reflexe. Die leichte Verkippung der Beugungsreflexe in 2 ist präparationsbedingt.

Unabhängig von strukturellen Fehlordnungen zeigen die aus aggregierten Nanopartikeln bestehenden Kristalle eine einheitliche und präzise kristallographische Orientierung. Die beobachteten, zum Teil stark ausgeprägten Fehlordnungen belegen andererseits die Bildung von hochsymmetrischen Mesokristallen ausgehend von ungeordneten und stark porösen Nanopartikelaggregaten, welche im Laufe der Kristallisation vollständig verwachsen und einen einkristallinen Charakter besitzen. Diese Form der Bildung von Mesokristallen wird auch als "oriented-attachment" mechanism (Mechanismus der orientierten Anlagerung) bezeichnet und führt zur

Ausbildung von nanopartikulären Überstrukturen mit hoher räumlicher Ausrichtung und vektorieller Präzision.^[62]

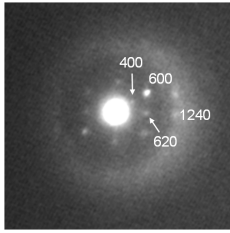
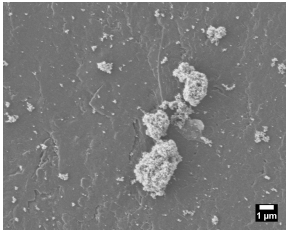
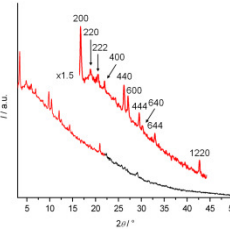
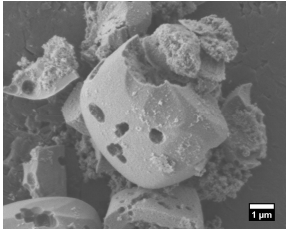
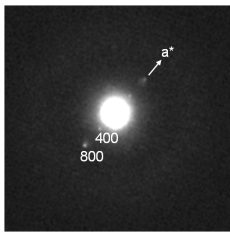
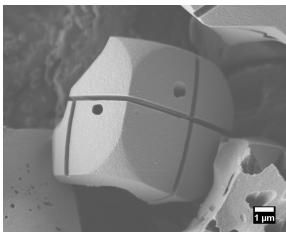
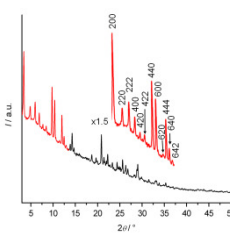
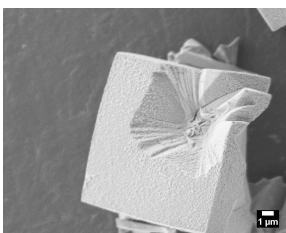
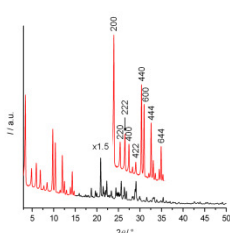
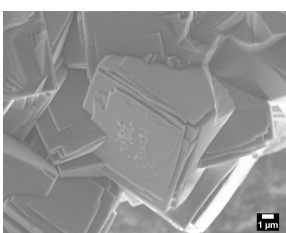
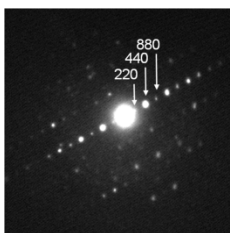
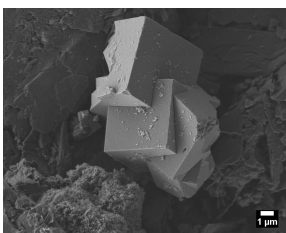
Bei einer zusammenfassenden Betrachtung der zuvor gezeigten raster- und transmissionselektronenmikroskopischen Studien an Kristallen des LUH-2, die nach unterschiedlichen Reaktionszeiten erhalten wurden, erfolgt der Kristallisationsprozess in folgenden Schritten:

- Zusammenlagerung von nanoskaligen Primärpartikeln (Durchmesser: $\approx 30\text{--}60\text{ nm}$) zu einem unstrukturierten Aggregat
- orientierte Aggregation von Nanopartikeln zu einem sphärischen Kern (Durchmesser: $\approx 1\text{ bis }2\text{ Mikrometer}$), der von feinen Kanälen durchzogen ist
- fortschreitende Anlagerung von Primärpartikeln an den zuvor gebildeten sphärischen Kern zu einem größeren Partikel (Durchmesser: $\approx 4\text{ bis }6\text{ Mikrometer}$), jener ist von Kanälen durchzogen, die vom inneren Kern aus bis an die Oberfläche verlaufen
- fortschreitende Anlagerung von Nanopartikeln zu einem angenähert kubischen Aggregat (Durchmesser: $\approx 6\text{ bis }8\text{ Mikrometer}$), neben den Kanalöffnungen (Makroporen) an der Oberflächen sind hochsymmetrisch verlaufende Aussparungen zu erkennen
- kubisches Aggregat mit rauer Oberfläche (Durchmesser: $\approx 10\text{ bis }15\text{ Mikrometer}$) durch fortschreitende Anlagerung von Primärpartikeln, Makroporen sind nur noch vereinzelt zu beobachten
- fortschreitende Anlagerung von Nanopartikeln zu einem kubischen Aggregat mit leicht rauer Oberfläche (Durchmesser: $\approx 10\text{ bis }15\text{ Mikrometer}$), es sind keine Makroporen mehr zu beobachten
- vollständige Fusion zu einem kubischen Kristall mit einheitlich glatter Oberfläche (Durchmesser: $\approx 10\text{ bis }15\text{ Mikrometer}$), es können keine Defektstrukturen mehr beobachtet werden

Der Übergang von einem ungerodneten zu einem geordneten Aggregationsprozess der nanoskaligen Primärpartikel in den ersten Minuten der Reaktion kann auf die Konzentration an *L*-Lactat zurückgeführt werden. Das jene Anionen neben den [EMIm]-Kationen direkt an der Kristallisation beteiligt sind und als Gastspezies in der Gerüststruktur des LUH-2 eingeschlossen sind, konnte mittels NMR- und infrarotspektroskopischen Untersuchungen bewiesen werden (siehe Abschnitt 5.2.2.1). Da die Ausbildung von supramolekularen Aggregaten durch spezifische Wechselwirkungen der [EMIm]-Kationen und *L*-Lactat-Anionen untereinander bekannt ist,^[151] werden jenen Aggregaten eine Funktion als strukturdirigierendes Agens (SDA) für die Netzwerkstruktur des LUH-2 (–CLO-Topologie) zugesprochen (siehe dazu auch Abschnitt 5.2.4). Wie mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie belegt werden konnte, liegt nach einer Reaktionszeit von drei Minuten noch ungelöstes Aluminium-*L*-lactat vor (siehe Abbildung 75). Demnach ist die Konzentration der supramolekularen Aggregate im Vergleich zu späteren Reaktionszeiten noch gering (nach einer Reaktionszeit von sieben Minuten konnte kein als Feststoff vorliegendes Aluminium-*L*-lactat mehr nachgewiesen werden). In diesem Stadium der Kristallisation agieren somit nur einzeln vorliegende Aggregate als SDA für das LUH-2, das zu diesen frühen Reaktionszeiten (bis zu fünf Minuten) in Form von Nanopartikeln, die zu unstrukturierten Aggregaten zusammengelagert sind, vorliegt. Da das Aluminium-*L*-lactat nach sieben Minuten (bzw. schon zu einem früheren Zeitpunkt) vollständig gelöst ist, liegt nun eine wesentlich höhere Konzentration an *L*-Lactat vor. Der Übergang zu einer orientierten Aggregation der Primärpartikel in diesem Zeitfenster erfolgt vermutlich durch die Ausbildung einer strukturierten micellaren Phase durch die aus [EMIm]-Kationen und *L*-Lactat-Anionen gebildeten supramolekularen Aggregate. Jene Micellen können somit auch als Grund für das Auftreten der Kanäle und der hochsymmetrisch verlaufenden Aussparungen angenommen werden.

Zusammenfassend belegt die Untersuchung des Kristallisationsprozesses des zeotypen Materials LUH-2 mit –CLO-Topologie, dass es sich um eine nicht-klassische Kristallisation handelt, die zur Ausbildung von hochsymmetrischen Mesokristallen durch orientierte Aggregation von nanoskaligen, strukturierten Primärpartikeln führt. In Tabelle 20 sind die einzelnen Schritte der Kristallisation unter Angabe der Partikelgröße und deren Beugungsverhalten noch einmal aufgeführt.

Tabelle 20: Übersicht über den Kristallisationsprozess des LUH-2 mit –CLO-Topologie. Gezeigt sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit unter Angabe von Größe und Gestalt der abgebildeten Partikel. Zusätzlich ist das Beugungsverhalten durch Abbildung der Elektronen (e^-) bzw. Röntgenbeugungsmuster (XRD) gezeigt.

Reaktionszeit / min	Größe / Gestalt	e^- / XRD	REM
5	Primärpartikel ≈60-90 nm größtenteils ungeordnet aggregiert		
10	sphärische Aggregate aus Primärpartikeln ≈4-6 μm Makroporen		
15	angenähert kubische Aggregate aus Primärpartikeln ≈6-8 μm Makroporen, Ausparungen		
20	kubische Aggregate aus Primärpartikeln ≈10-15 μm raue Oberfläche, wenig Makroporen		
30	kubische Aggregate aus Primärpartikeln ≈10-15 μm leicht raue Ober- fläche, keine Makroporen		
60	kubische Mesokristalle ≈10-15 μm keine Makroporen, glatte Oberfläche		

Unter den zeolithischen Materialien kann die mikrowellenassistierte, ionothermale Synthese des mikroporösen LUH-2 nunmehr als ein weiteres Beispiel für das Auftreten von Mesokristallen bei zeolithischen Materialien angeführt werden. Bisher konnten nur KIRSCHHOCK et al. bei der Synthese des Zeosils Silicalit-1 und SOMMER im Rahmen der Kristallisation von ZSM-48 (*MRE-Topologie) die Bildung von Mesokristallen beobachten.^[68-70]

Da die Bildung des LUH-2 nicht über den klassischen Kristallisationsmechanismus verläuft, treten auch im Hinblick auf die Porosität besondere Effekte auf.

5.2.2.3 Physisorptionsstudien

Aufgrund der nur kurzlebigen Stabilität des calcinierten Gallophosphats Cloverit konnten bis vor kurzem keine Physisorptionsstudien zur Charakterisierung der Porosität der –CLO-Netzwerkstruktur durchgeführt werden. Durch die Synthese eines isostrukturellen und nach der Calcination langzeitstabilen Aluminiumphosphats von WEI et al. konnte vor kurzem aber mittels Physisorptionsmessungen eine Mikro- und Mesoporosität nachgewiesen werden.^[24] Da das ionothermal synthetisierte Aluminiumphosphat LUH-2 ebenfalls calcinationsstabil ist und somit auch eine permanente Porosität aufweist, wurden Physisorptionsmessungen mit Argon bei 87 und 77 K sowie mit Kohlenstoffdioxid bei 273 K durchgeführt.

Für einen generellen Nachweis der Porosität wurden Ad- und Desorptionsisothermen mit Argon bei einer Messtemperatur von 87 K an calciniertem LUH-2 vorgenommen. Der Calcinationsprozess erfolgte wie unter Abschnitt 4.6 beschrieben bei 500 °C für 24 h. Die Sorptionsdaten für Argon bei 87 K können der Abbildung 96 entnommen werden.

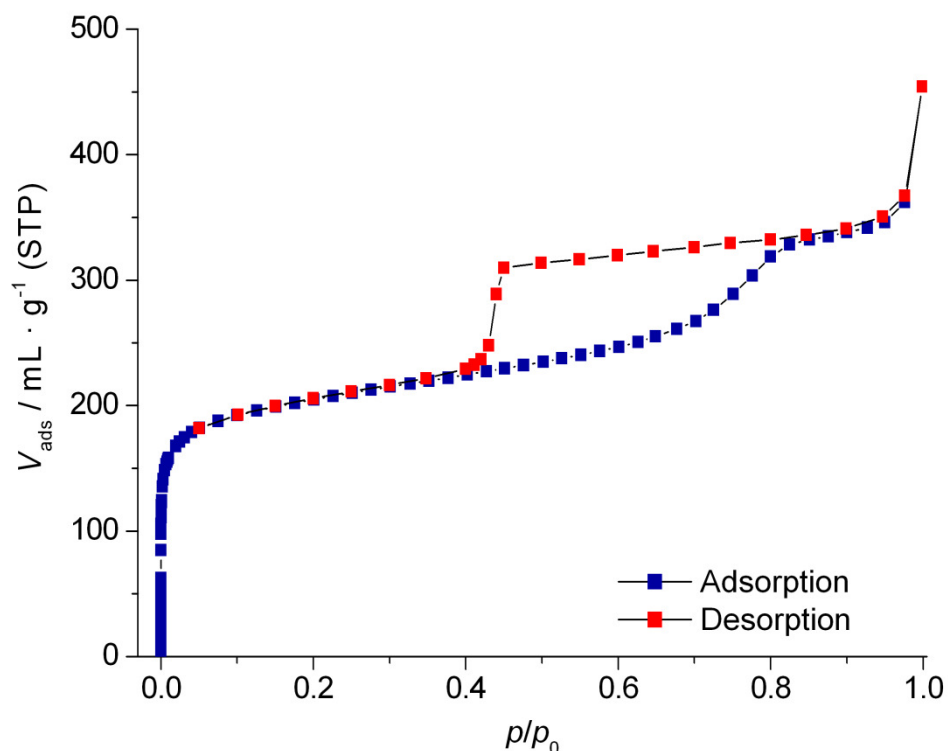


Abbildung 96: Lineare Auftragung der Argon-Ad- und Desorptionsisotherme des calcinierten LUH-2 mit –CLO-Topologie, aufgenommen bei einer Messtemperatur von 87 K. Zur Aktivierung wurde das Material zuvor bei 200 °C im Feinvakuum für 24 h ausgeheizt.

Die Isotherme besitzt sowohl Typ-I-Charakter als Indiz für die Mikroporosität des Materials wie auch Typ-IV-Charakter als Nachweis für eine vorliegende Mesoporosität. Abbildung 97 zeigt zur besseren Verdeutlichung der Mikroporenfüllung die Isothermen als logarithmische Auftragung.

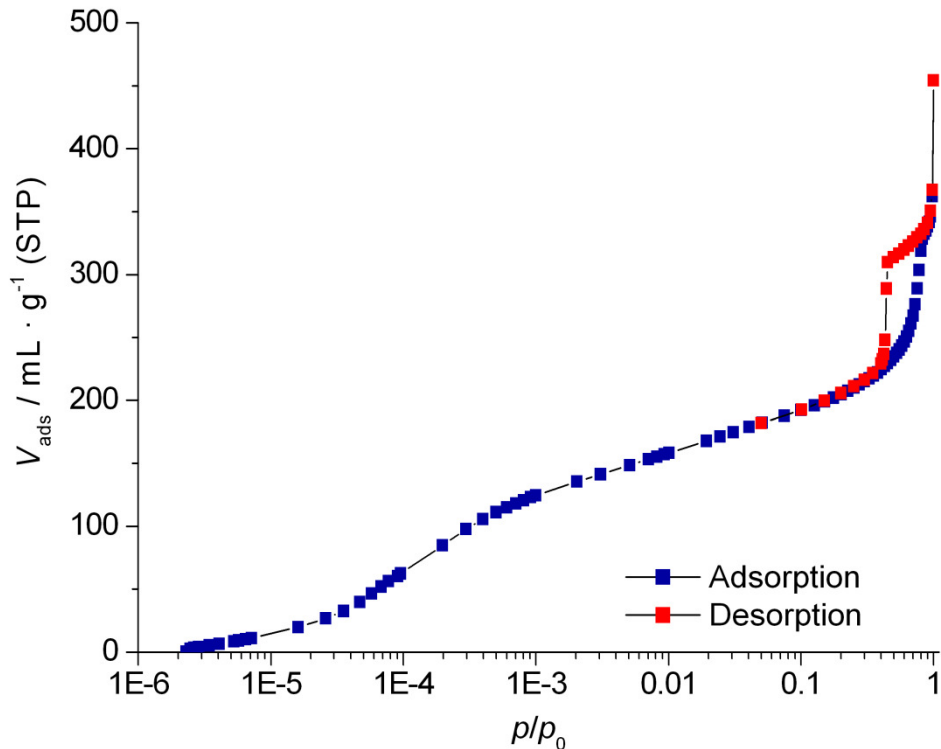


Abbildung 97: Logarithmische Auftragung der Argon-Ad- und Desorptionsisotherme des calcinierten LUH-2 mit $-CLO$ -Topologie, aufgenommen bei einer Messtemperatur von 87 K. Zur Aktivierung wurde das Material zuvor bei 200 °C im Feinvakuum für 24 h ausgeheizt.

Die Füllung der Mikroporen erfolgt in einem Relativdruckbereich zwischen $3.5 \cdot 10^{-6}$ und $8.0 \cdot 10^{-4}$, was sowohl auf die Füllung der α -Käfige durch die 8er-Ring-Fenster wie auch der Superkäfige durch die 20er-Ring-Fenster hindeutet. Der erste Anstieg kann zwischen $3.5 \cdot 10^{-6}$ und $6.8 \cdot 10^{-5}$ beobachtet werden. Im Bereich von $6.8 \cdot 10^{-5}$ bis $8.0 \cdot 10^{-4}$ wird, im Verhältnis gesehen, die größte Menge an Argon adsorbiert. Die Füllung der Mesoporen erfolgt in einem hohen Bereich von p/p_0 zwischen 0.63 und 0.88, was auf eine breite Porenweitenverteilung hindeutet.

Die Oberflächenbestimmung mittels der BET-Methode im Relativdruckbereich von 0.01 bis 0.07 liefert einen Wert von $674 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Korrelationskoeffizient: $r = 0.9999$). Das totale Porenvolumen, bestimmt am Punkt $p/p_0 = 0.976$, beträgt $0.46 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$. Im Vergleich zum Zeotypen VPI-5 mit 18er-Ring-Fenstern und einer Tetraedernetzwerkdicke von $14.2 \text{ T} \cdot 1000 \text{ \AA}^{-3}$ (LUH-2: $11.1 \text{ T} \cdot 1000 \text{ \AA}^{-3}$), welcher

eine Oberfläche von $450 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und ein totales Porenvolumen von $0.31 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ besitzt^[167,168], stehen die für LUH-2 ermittelten um $0.15 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ bzw. $224 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ höheren Werte in guter Übereinstimmung. Nach der *t*-Methode von DE BOER konnte eine Mikroporenoberfläche von $450 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Korrelationskoeffizient: $r = 0.9993$) und eine externe Oberfläche von $224 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ermittelt werden. Die von WEI et al. ermittelten Daten für die BET-Oberfläche und das Porenvolumen liegen bei vergleichbaren Werten.^[24]

Für die exakte Bestimmung des effektiven Porendurchmessers wurden die Adsorptionsdaten mittels der NLDFT-Methode (Non Local Density Functional Theorie) ausgewertet. Die Berechnungen wurden auf Basis eines Kerns für die Adsorption von Argon bei 87 K an einem zeolithischen Material mit sphärischer und zylindrischer Porengeometrie durchgeführt. Die Abbildung 98 zeigt die mit der NLDFT-Methode berechneten Porenweitenverteilung.

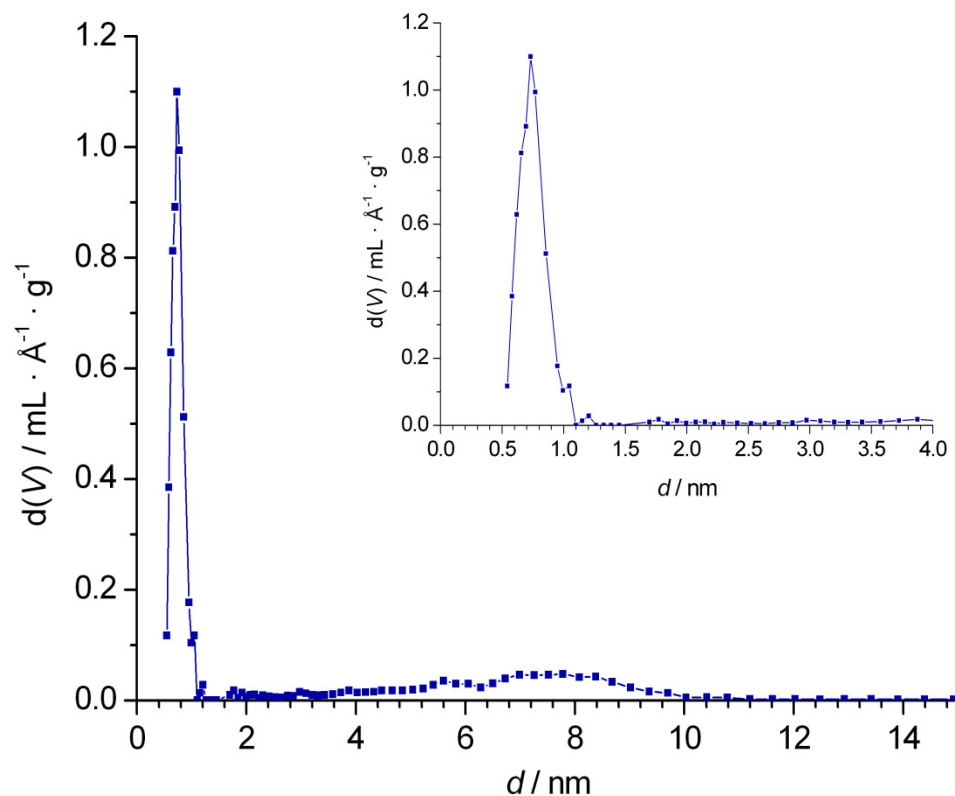


Abbildung 98: Mittels NLDFT berechnete Porenweitenverteilung des calcinierten LUH-2 mit –CLO-Topologie auf Basis der Argon-Adsorptionsisotherme. Die vergrößerte Abbildung im Bereich von 0.0 bis 4.0 nm zeigt die Weitenverteilung für die Mikroporen. Verwendet wurde ein Kern für die Adsorption von Argon bei 87 K an zeolithische bzw. silicatische Materialien mit Poren von zylindrischer und sphärischer Geometrie.

Im mikroporösen Bereich bis 2 nm kann ein schmaler Peak im Bereich von 0.54 bis 1.10 nm mit einem Maximum von 0.72 nm beobachtet werden. Eine weitere, jedoch breite Verteilung zeigt sich im mesoporösen Bereich zwischen ca. fünf und zehn Nanometern. Die Güte der Berechnung mittels NLDFT liegt unter Verwendung des zuvor genannten Kernels sehr hoch, da die theoretisch berechnete Isotherme über den gesamten Relativdruckbereich um nur 0.2 % von der gemessenen Adsorptionsisotherme abweicht (siehe Abbildung 99).

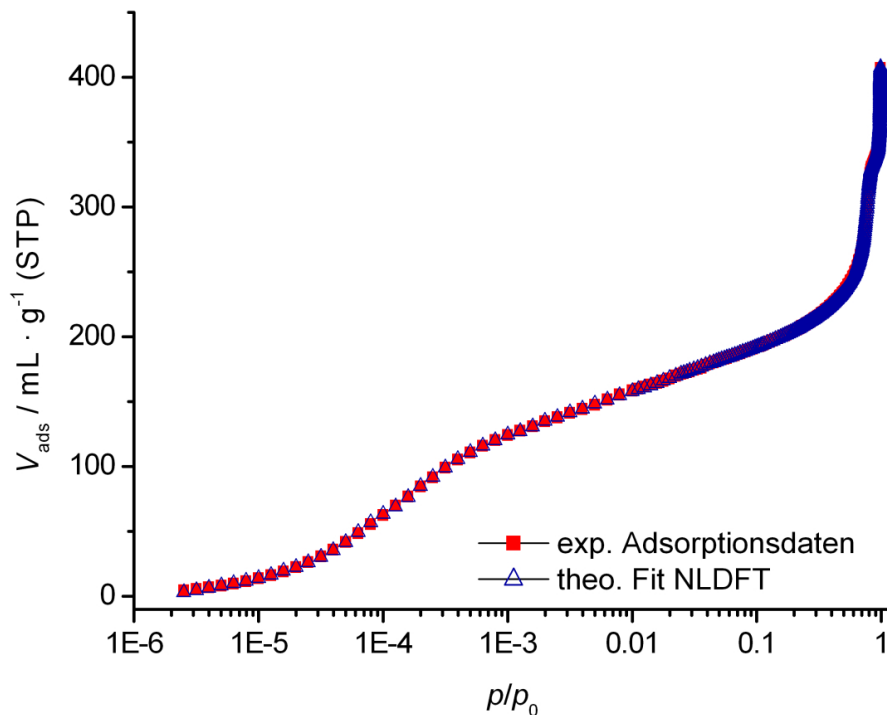


Abbildung 99: Theoretisch berechnete Adsorptionsdaten nach NLDFT im Vergleich mit den experimentell ermittelten Adsorptionsdaten der Argon-Sorption an calciniertem LUH-2 mit –CLO-Topologie.

Der erste Peak mit einem Maximum von 0.72 nm kann eindeutig den 20er-Ring Fenstern zugeordnet werden. Für die 8er-Ring-Fenster mit einem effektiven Durchmesser von ≈ 0.38 nm kann keine separate Verteilung beobachtet werden. Als Ursache kann hier die geringe Differenz zwischen dem kinetischen Durchmesser der Argonatome von ≈ 0.35 nm und dem effektiven Durchmesser der 8er-Ring-Fenster von ≈ 0.38 nm angenommen werden. Daraus resultiert indirekt ein pore blocking-Effekt, welcher zusätzlich noch durch die Messtemperatur von nur 87 K und den geringen Druckverhältnissen verstärkt wird, da die kinetische Energie der Argonatome unter diesen Bedingungen sehr gering ist. Wie unter Abschnitt 5.2.2 beschrieben, weist die Geometrie der 20er-Ring-Fenster eine Besonderheit auf.

Abbildung 100 zeigt noch einmal die Geometrie der 8er- und 20er-Ring-Fenster und die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen auf Basis der RIETVELD-Verfeinerung von WEI et al.^[24] unter Annahme eines VAN DER WAALS-Radius für Sauerstoff von 0.14 nm.

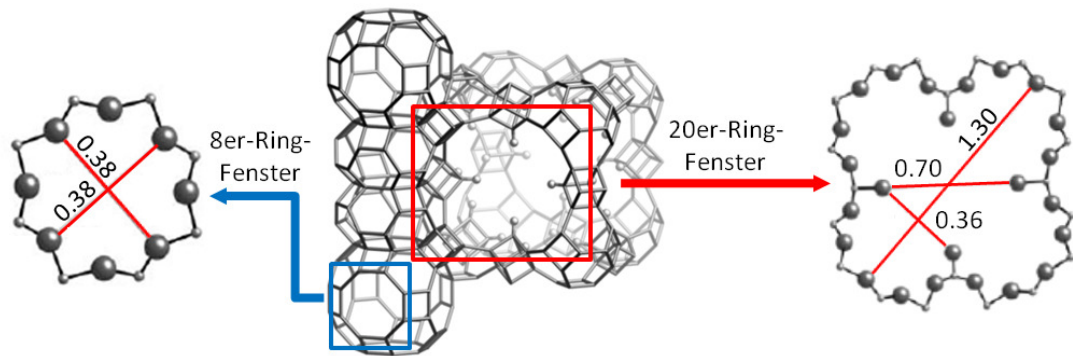


Abbildung 100: Schematische Abbildung zur Angabe der effektiven Porendurchmesser der 8er- und 20er-Ring-Fenster der -CLO-Topologie.^[24] Abstandswerte sind in Nanometer angegeben. Für Sauerstoffatome wurde ein VAN DER WAALS-Radius von 0.14 nm angenommen.

Der maximale Durchmesser beträgt unter Beachtung des VAN DER WAALS-Radius für Sauerstoff (0.14 nm), gemessen über die Diagonale des 20er-Rings, 1.30 nm. Durch die terminalen P-OH-Gruppen, welche direkt in die Fensteröffnungen gerichtet sind, wird der effektive Durchmesser jedoch verringert. Der Abstand für gegenüberliegende Sauerstoffatome der terminalen OH-Gruppen beträgt ≈ 0.70 nm, für benachbarte Sauerstoffatome ≈ 0.36 nm. Wird der Abstand der gegenüberliegenden terminalen Sauerstoffatome von ≈ 0.70 nm als maximaler Durchmesser angenommen, steht die mittels Argon-Sorption bestimmte Porenweitenverteilung mit einem Maximum von 0.72 nm in sehr guter Übereinstimmung.

Physisorptionsmessungen mit Kohlenstoffdioxid bei 273 K wurden ebenfalls an calciniertem LUH-2 durchgeführt, um neben der Füllung der Superkäfige durch die 20er-Ring-Fenster auch die Adsorption in den α -Käfigen über die 8er-Ring-Fenster zu beobachten. Abbildung 101 zeigt die Kohlenstoffdioxid-Adsorptionsisotherme im Relativdruckbereich von $3 \cdot 10^{-6}$ bis 0.03. Mittels Monte-Carlo-Simulationsmethoden wurde auf Basis der Adsorptionsisotherme die Porenweitenverteilung berechnet (siehe Abbildung 102). Verwendet wurde ein Kernel für die Adsorption von Kohlenstoffdioxid an mikroporösem Kohlenstoff mit Schlitzporen-Geometrie. Der Anwendungsbereich dieses Kernels erstreckt sich über einen Porendurchmesser von 0.35 nm bis 1.5 nm.

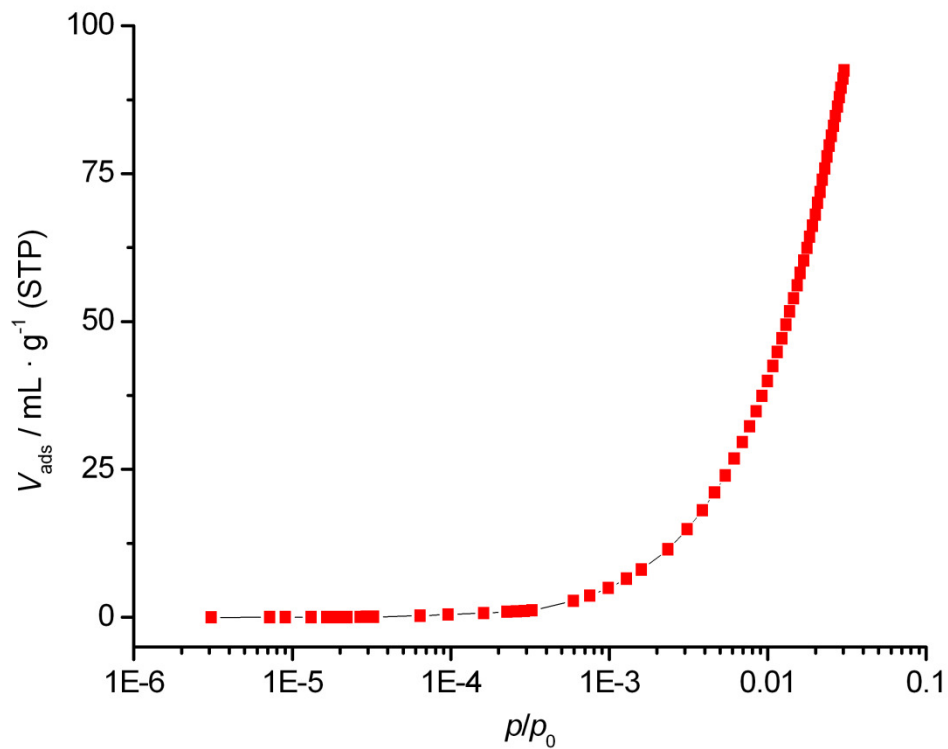


Abbildung 101: Logarithmische Auftragung der CO_2 -Adsorptionsisotherme gemessen bei 273 K an calciniertem LUH-2 mit -CLO-Topologie. Der Sättigungsdampfdruck des CO_2 bei der Mess-temperatur wurde mit 26142 Torr vorgegeben. Zur Aktivierung wurde das Material zuvor bei 200 °C im Feinvakuum für 24 h ausgeheizt.

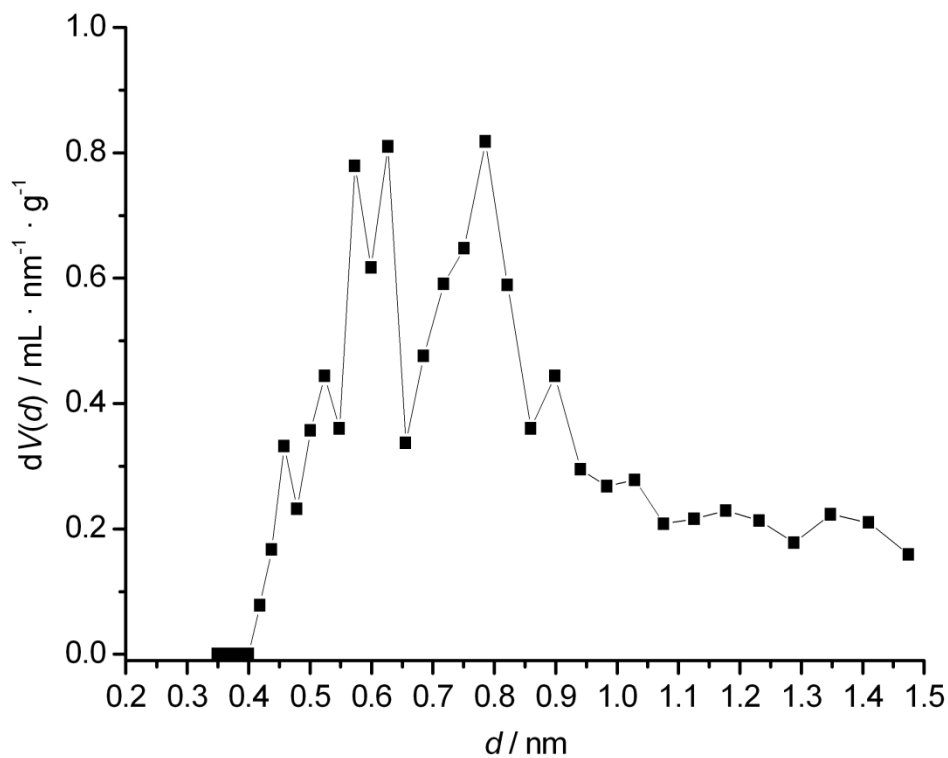


Abbildung 102: Mittels Monte-Carlo-Methoden berechnete Porenweitenverteilung des calcinierten LUH-2 auf Basis der CO_2 -Adsorptionsisotherme. Verwendet wurde ein Kernel für die Adsorption von CO_2 bei 273 K an mikroporösen Kohlenstoff mit Schlitzporen-Geometrie.

Aus der auf Basis der Kohlenstoffdioxid-Adsorption berechneten Porenweitenverteilung können zwei getrennte Porenweiten ermittelt werden. Eine breite Verteilung kann im Bereich zwischen 0.65 und 0.85 nm mit einem Maximum bei 0.78 nm beobachtet werden. Dieser Bereich kann eindeutig den 20er-Ring-Fenstern, die variierende Durchmesser aufweisen (siehe Abbildung 100), zugeordnet werden. Im Gegensatz zur Argon-Sorption bei 87 K kann hier auch eine Porenweite für die 8er-Ring-Fenster im Bereich von 0.55 und 0.65 nm beobachtet werden. Im Mittel zeigt die Verteilung einen Wert von 0.59 nm auf. Obwohl der effektive Durchmesser der 8er-Ring Fenster nur ≈ 0.38 nm beträgt und somit ein um ≈ 0.2 nm zu großer Wert vorliegt, wird diese Verteilung dieser Ringgröße zugeordnet. Die Gründe für den zu hohen Wert des Durchmessers, welcher auch tendenziell für die Größe der 20er-Ring-Fenster zu beobachten ist, können allgemein in dem für den verwendeten Kernel zugrundeliegenden Modell gesucht werden. Bei LUH-2 handelt es sich um ein Aluminiumphosphat mit –CLO-Topologie, welche eine Gerüststruktur mit sphärisch und zylindrisch geformten Poren darstellt. Hingegen wurde der zur Berechnung der Porenweitenverteilung verwendete Kernel für reinen Kohlenstoff mit Mikroporen von schlitzförmiger Geometrie entwickelt. Implementierte Parameter des Kerns wie Oberflächenpolarität und Porengeometrie passen somit nur in gewissem Grad mit den Eigenschaften des LUH-2 überein. Zudem liegt die untere Grenze des Anwendungsbereichs des Kerns von 0.35 nm sehr nah am Durchmesser der 8er-Ring-Fenster (0.38 nm).

Neben der erwarteten Mikroporosität des LUH-2 mit –CLO-Topologie kann aus der Argon-Sorption durch die auftretende Hysterese im Relativdruckbereich zwischen 0.40 und 0.85 auch eine vorliegende Mesoporosität abgeleitet werden. Der Verlauf der beobachteten Hysterese kann eindeutig dem Typ H2 zugeordnet werden (siehe Abschnitt 3.1), was den Rückschluss zulässt, dass die geometrische Form der Mesoporen der eines Tintenfassens nahe kommt. Diese auch als "Ink-bottle Pores" (übersetzt: Tintenfassporen) bezeichneten Poren besitzen einen großen Porenkörper, hingegen aber nur einen Porenhals von sehr geringem Durchmesser. Bezogen auf das gesamte Porensystem liegen somit große Porenkörper vor, die über lange Kanäle von geringem Durchmesser verbunden sind. Bedingt durch diese Porengeometrie kommt es zu einer stark verzögerten Desorption des Porenfluids aus den Mesoporen, welche dann aber sprunghaft in einem sehr schmalen Relativdruckbereich verläuft. Die Argon-Ad- und Desorptionsisothermen des LUH-2 zeigen exakt diesen Verlauf.

Während die Adsorption in einem breiten Relativdruckbereich von 0.55 bis 0.85 verläuft, erfolgt ein steiler Abfall der Desorptionsisotherme in einem Bereich von 0.45 bis 0.40. Ab einem Relativdruck von 0.40 wird der Abfall der Desorptionsisotherme deutlich flacher und bei $p/p_0 = 0.38$ treffen beide Sorptionsäste wieder zusammen. Die mittels der NLDFT-Methode berechneten Porenweitenverteilung im mesoporösen Bereich zeigt eine breite Verteilung mit Werten von ≈ 5 bis 10 nm (siehe Abbildung 98) und steht somit in guter Übereinstimmung mit dem Relativdruckbereich für die Füllung der Mesoporen. Mechanistische Details zur Füllung von Mesoporen können Abschnitt 3.1 entnommen werden.

Der Idee von THOMMES et al.^[131] folgend wurde mittels Argon-Sorption bei 87 K und Stickstoff-Sorption bei 77 K untersucht, welcher Desorptionsmechanismus vorliegt. Liegt pore blocking als Mechanismus vor, so muss der Durchmesser der Porenhäule, welcher aus dem Desorptionsast mittels NLDFT bestimmt wird, unabhängig vom verwendeten Adsorptiv gleich sein. Im Falle der cavitation sind diese deutlich unterschiedlich. Nach diesem Prinzip wurden Argon- und Stickstoffsorptionsmessungen bei 87 bzw. 77 K an calciniertem LUH-2 durchgeführt, um zu klären, ob die Möglichkeit einer Bestimmung des Durchmessers der Porenhäule der Tintenfassporen besteht. Abbildung 103 zeigt die an calciniertem LUH-2 aufgenommenen Argon- und Stickstoff-Ad- und Desorptionsisothermen.

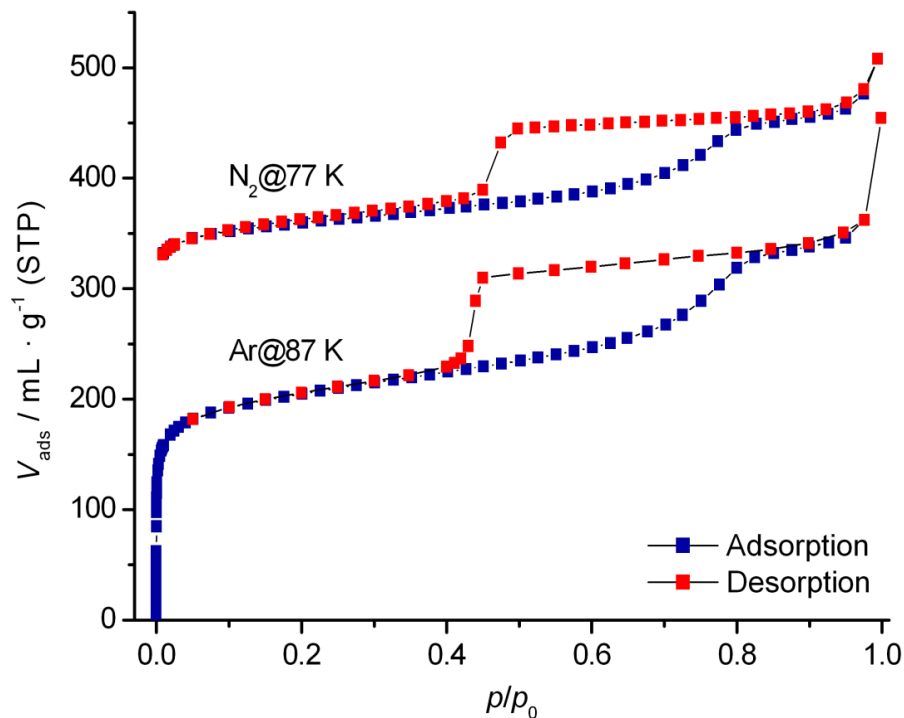


Abbildung 103: Lineare Auftragung der Argon- und Stickstoff-Ad- und Desorptionsisothermen des calcinierten LUH-2 mit -CLO-Topologie, aufgenommen bei einer Messtemperatur von 87 K bzw. 77 K. Der Übersichtlichkeit halber wurde die Stickstoff-Ad- und Desorptionsisotherme um einen Wert für das adsorbierte Volumen V_{ads} von $170 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ verschoben. Zur Aktivierung wurde das Material zuvor bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ im Feinvakuum für 24 h ausgeheizt.

Mittels der NLDFT-Methode wurden sowohl aus den Adsorptions- wie auch aus den Desorptionsisothermen die Porenweitenverteilungen berechnet (siehe Abbildung 104). Als Berechnungsgrundlage wurde je ein Kernel für das entsprechende Adsorptiv bei der jeweiligen Messtemperatur verwendet. Beide Kernels wurden für die Adsorption an zeolithischen bzw. silicatischen Materialien mit sphärischer und zylindrischer Porengeometrie entwickelt. Die berechneten Porenweitenverteilungen zeigen einen übereinstimmenden Verlauf im Bereich von 2 bis 12 nm. Das Maximum ist bei beiden Verteilung bei ungefähr 8 nm zu beobachten. Da die Porenweitenverteilungen unabhängig vom Adsorptiv eine hohe Übereinstimmung zeigen, kann dies als deutlicher Beleg für die Existenz der Mesoporen angeführt werden. Es handelt sich somit nicht um druckabhängige Umordnungsprozesse des Adsorbats in den Poren, was das Vorhandensein von Mesoporen nur simuliert. Für die Berechnung der Porenweitenverteilung aus den Desorptionsästen wurde ein Kernel für einen Desorptionsvorgang im Gleichgewichtszustand gewählt. Die berechneten Porenweitenverteilungen sind in Abbildung 105 dargestellt.

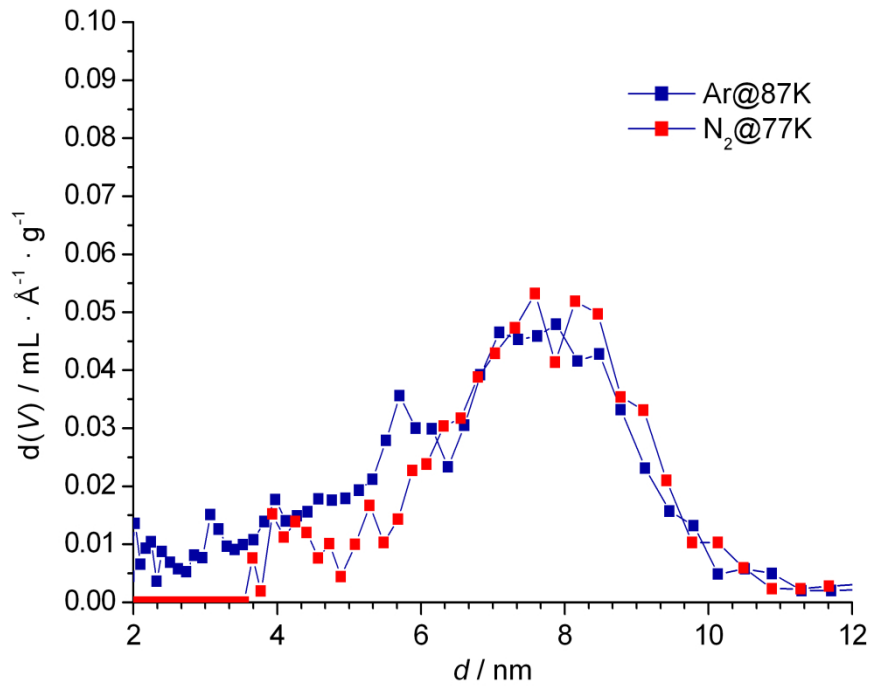


Abbildung 104: Mittels NLDFT berechnete Porenweitenverteilungen des calcinierten LUH-2 mit -CLO-Topologie auf Basis der Adsorptionsisothermen aus der Argon- bzw. Stickstoff-Sorptionsmessung. Verwendet wurde ein Kernel für die Adsorption von Argon bei 87 K bzw. Stickstoff bei 77 K an zeolithischen bzw. silicatischen Materialien mit Poren von zylindrischer und sphärischer Geometrie.

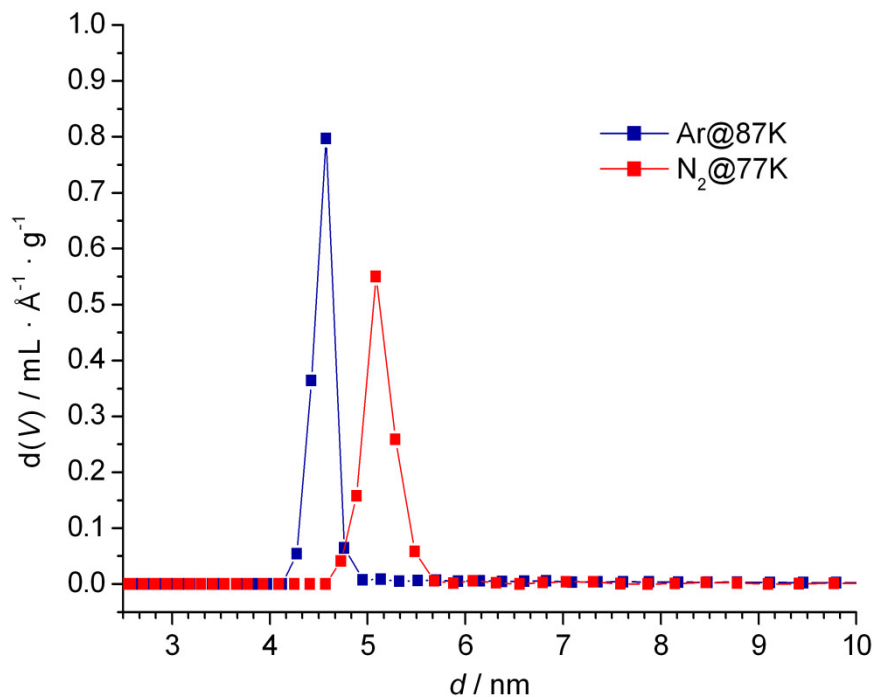


Abbildung 105: Mittels NLDFT berechnete Porenweitenverteilungen des calcinierten LUH-2 mit -CLO-Topologie auf Basis der Desorptionsisothermen aus der Argon- bzw. Stickstoff-Sorptionsmessung. Verwendet wurde ein Kernel für die Desorption im Gleichgewicht von Argon bei 87 K bzw. Stickstoff bei 77 K an zeolithischen bzw. silicatischen Materialien mit Poren von zylindrischer und sphärischer Geometrie.

Unabhängig vom Adsorptiv kann eine schmale Porenweitenverteilung beobachtet werden. Allerdings liegen die ermittelten Verteilungen in unterschiedlichen Größenbereichen, was ein eindeutiger Beleg dafür ist, dass die Desorption aus den Mesoporen über cavitation verläuft. Die auf Basis der Argon-Desorptionsisotherme berechnete Weitenverteilung liegt zwischen 4.1 und 4.9 nm mit einem Maximum bei 4.6 nm. Aus der Stickstoff-Desorptionsisothermen ergibt sich hingegen eine Verteilung zwischen 4.6 und 5.7 nm mit einem Maximum bei 5.1 nm. Da die Desorption aus den Poren somit nicht von der Porengeometrie und den Porendimensionen, sondern vom gewählten Adsorptiv abhängt, kann keine konkrete Aussage über den Durchmesser der Porenhäule getroffen werden. Da der Übergang vom pore blocking-Mechanismus zur cavitation aber bei ≈ 5 nm liegt^[131], muss der Durchmesser unter diesem Wert liegen. Aus dem Verlauf der Sorptionshysterese können allerdings noch weitere Informationen über die Porenweitenverteilung und die Zugänglichkeit der Mesoporen getroffen werden. Für eine detaillierte und möglichst exakte Beurteilung wurde eine hochaufgelöste Physisorptionsmessung mit Argon bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs von 77 K im Relativdruckbereich von 0.02 bis 0.88 durchgeführt (siehe Abbildung 106).

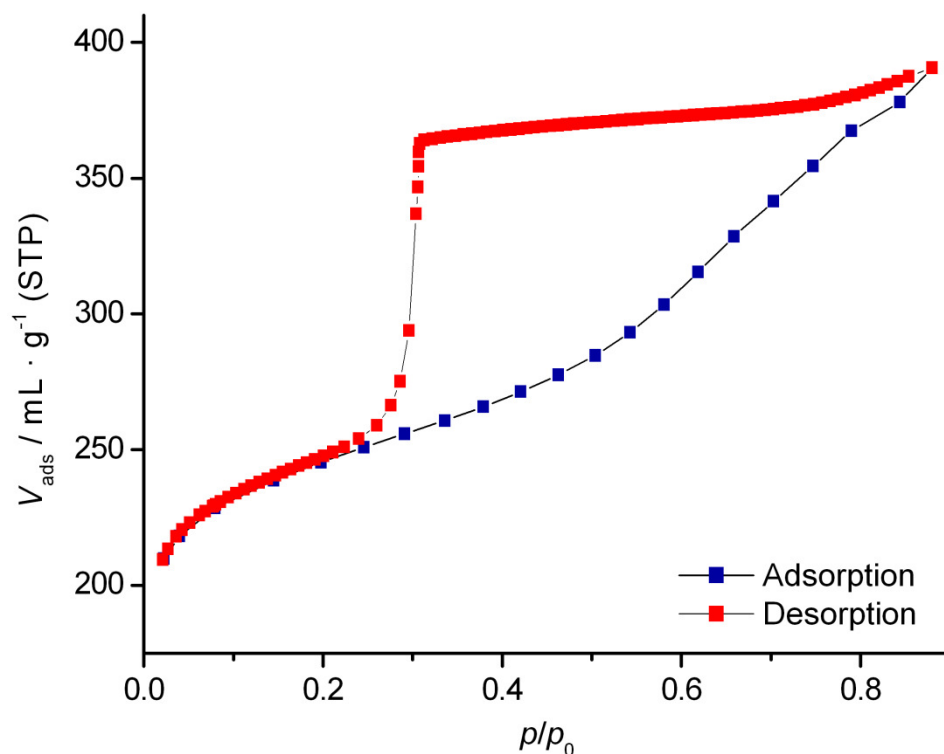


Abbildung 106: Lineare Auftragung der Argon-Ad- und Desorptionsisotherme des calcinierten LUH-2 mit -CLO-Topologie aufgenommen bei einer Messtemperatur von 77 K. Zur Aktivierung wurde das Material zuvor bei 200 °C im Feinvakuum für 24 h ausgeheizt.

Aus der hochaufgelösten Messung der Desorption kann zwischen einem Relativdruck von 0.88 und 0.73 ein geringer Abfall des adsorbierten Volumens beobachtet werden, bevor der Verlauf bis zur vollständigen Desorption des Adsorbats stagniert. Dieser Abfall kann der Desorption aus den Mesoporen an den Oberflächen der Kristalle zugeordnet werden. Obwohl es sich auch hier um Poren im mesoskaligen Bereich handelt, erfolgt die Desorption schon zu Beginn des Desorptionsprozesses und nicht bei deutlich niedrigeren Relativdrücken, wie es bei Mesoporen mit Tintenfassgeometrie zu erwarten ist. Dieser Anteil an Poren unterliegt somit weder pore blocking- noch cavitation-Effekten und erfolgt über den Mechanismus der near-equilibrium desorption (siehe Abschnitt 3.1, Abbildung 15). Da diese Poren an oder knapp unter der Kristalloberfläche lokalisiert sind, ist deren Struktur durch die hohe Anzahl an Fehlern stark beeinflusst. Sie besitzen somit entweder Fensteröffnungen mit wesentlich größerem Durchmesser als die im Inneren liegenden Poren oder die Porenkörper sind direkt zu Poren mit großer Porenöffnung verbunden. Der Desorptionsdruck $p_d(r)$ der Porenfenster bzw. der von angrenzenden Poren ist somit größer als der Druck $p_{\text{equ}}(d)$ im Porenkörper, was eine frühe Desorption nahe der Gleichgewichtslage zwischen Porenfluid und Gasphase ermöglicht. Da die externe Oberfläche im Verhältnis zur inneren Oberfläche wesentlich kleiner ist, wird auch nur ein geringes Volumen von ungefähr $14 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ aus Poren dieser Art desorbiert.

Der Hauptvolumenanteil von $\approx 112 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ wird im Relativdruckbereich 0.31 bis 0.19 von den innenliegenden Mesoporen desorbiert. Zwischen p/p_0 -Werten von 0.31 und 0.29 erfolgt die Desorption eines Volumens von $\approx 68 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ und die Steigung des Desorptionsastes bleibt in diesem Bereich nahezu konstant. Ein deutlicher Abfall der Steigung ist hingegen ab einem Relativdruck von 0.29 zu beobachten, was auf einen Anteil von Mesoporen hindeutet, die einen geringeren Durchmesser als der Hauptanteil an mesoskaligen Poren besitzt. Wäre die Weitenverteilung der Mesoporen einheitlich, hätte kein Abfall in der Steigung des Desorptionsastes beobachtet werden dürfen. RASMUSSEN et al. konnten zeigen, dass der Druck der cavitation p_{cav} bei Mesoporen mit Tintenfassgeometrie im Bereich von ≈ 6 bis $\approx 11 \text{ nm}$ mit sinkendem Durchmesser ebenfalls abnimmt.^[132] Die aus dem Adsorptionsast der Argon-Sorptionsmessung bei 87 K bestimmte Porenweitenverteilung für die Mesoporen liegt ungefähr zwischen 5 und 10 nm (siehe Abbildung 98), was unter

Beachtung der Ergebnisse von RASMUSSEN et al. in guter Übereinstimmung steht und ebenfalls einen variierenden Durchmesser der Mesoporen belegt.

Die Tatsache, dass LUH-2 Mesoporen besitzt, kann als Besonderheit aufgeführt werden, da die vorliegende –CLO-Topologie strukturell keine Mesoporen, sondern nur Mikroporen besitzt. Die Superkäfige haben zwar in der Diagonalen eine Abmessung von ≈ 3 nm, was im mesoporösen Bereich liegt, allerdings ist der Zugang zu diesen Käfigen durch die 20er-Ring-Fenster mit einem effektiven Durchmesser von nur ≈ 0.7 nm begrenzt. Die durch die Physisorptionsmessungen eindeutig belegte Mesoporosität und Geometrie der Poren kann somit nicht über den strukturellen Aufbau des LUH-2 begründet werden. Auf Basis des Kristallisationsmechanismus des LUH-2 (siehe Abschnitt 5.2.2.2) kann allerdings eine weitere Hypothese zur Begründung der Mesoporosität aufgestellt werden. Durch die Aggregation der nanoskaligen Primärpartikel, die keine einheitliche Morphologie aufweisen, entsteht eine interpartikuläre Mesoporosität. Im Laufe der Kristallisation erfolgt zwar eine orientierte Aggregation, jedoch führt diese nicht zu einer vollständig lückenlosen Packung der Nanopartikel. Abbildung 107 zeigt noch einmal eine schematische Darstellung zur Entstehung der strukturellen Mikro- und interpartikulären Mesoporosität des LUH-2.

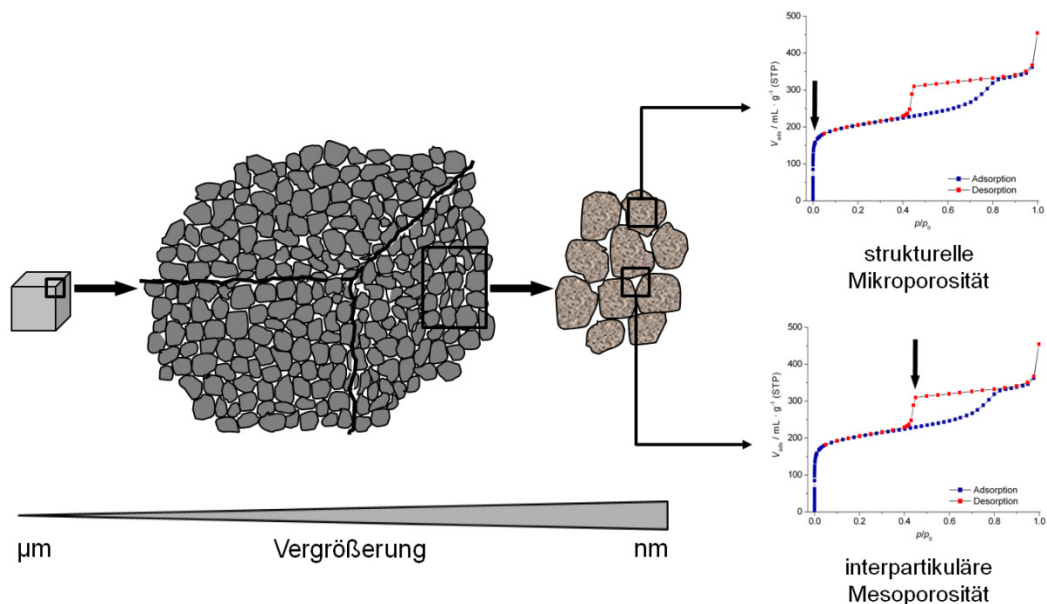


Abbildung 107: Schematische Darstellung des Aufbaus von kubischen Kristallen des LUH-2 aus Nanopartikeln und die daraus resultierende strukturelle Mikroporosität und interpartikuläre Mesoporosität.

Aufgrund der Aggregation der nanoskaligen Primäreinheiten, die teilweise von Defekten gekennzeichnet ist, und deren unregelmäßige Form, tritt eine interpartikuläre Porosität auf. Neben der strukturell bedingten Mikroporosität weist das zeotype LUH-2 somit ebenfalls einen mesoporösen Charakter auf. Diese Eigenschaft von Mesokristallen konnte schon an zahlreichen Beispielen gezeigt werden^[169,170], ist aber besonders bei bereits mikroporösen Verbindungen von besonderem Interesse, da daraus interessante Charakteristika für eventuelle katalytische Applikationen durch verbesserte oder gar neuartige Diffusionseigenschaften resultieren könnten. Die Synthese von Materialien, die mikro-mesoporöse hierarchische Porensysteme aufweisen, ist schon seit einigen Jahren von größtem Interesse.^[171-174] Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf die kombinierte Synthese von mesoporösen Materialien, wie zum Beispiel MCM-41, und mikroporösen Verbindungen gelegt. Als Beispiel kann die Synthese eines MFI/MCM-41-Komposits genannt werden, welches durch die Verwendung eines Gemisches von unterschiedlichen Alkyltrimethylammoniumbromiden dargestellt werden konnte.^[174] Das im Rahmen dieser Arbeit dargestellte mikro- und mesoporöse LUH-2 zeigt beide Porositäten auf, ohne dass mehrere strukturdirigierende Agenzien eingesetzt werden müssen. Ein weiterer Vorteil besteht in dem homogenen kristallinen Erscheinungsbild des LUH-2 im Gegensatz zu den bereits genannten mikro- und mesoporösen Kompositen, da die dort auftretenden Phasen häufig nebeneinander vorliegen und deren Verteilung somit oftmals inhomogen ist.

5.2.2.4 Verhalten unter thermischem Einfluss

Um das Verhalten des zeotypen LUH-2 mit –CLO-Topologie unter thermischen Einfluss im Detail zu untersuchen wurden neben der konventionellen simultanen Thermoanalyse auch Studien mittels temperaturabhängiger Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie durchgeführt.

In Abbildung 108 ist der Verlauf der TG- und DTA-Kurve des as-synthesized LUH-2 im Temperaturbereich von 20 bis 1000 °C dargestellt. Insgesamt können zwei Stufen mit einem Massenverlust von insgesamt 35 % beobachtet werden. Die erste Stufe zwischen 20 und 100 °C zeigt einen endothermen Massenverlust von 17 %, welcher der Desorption von physikalisch adsorbiertem Wasser zugeordnet werden kann.

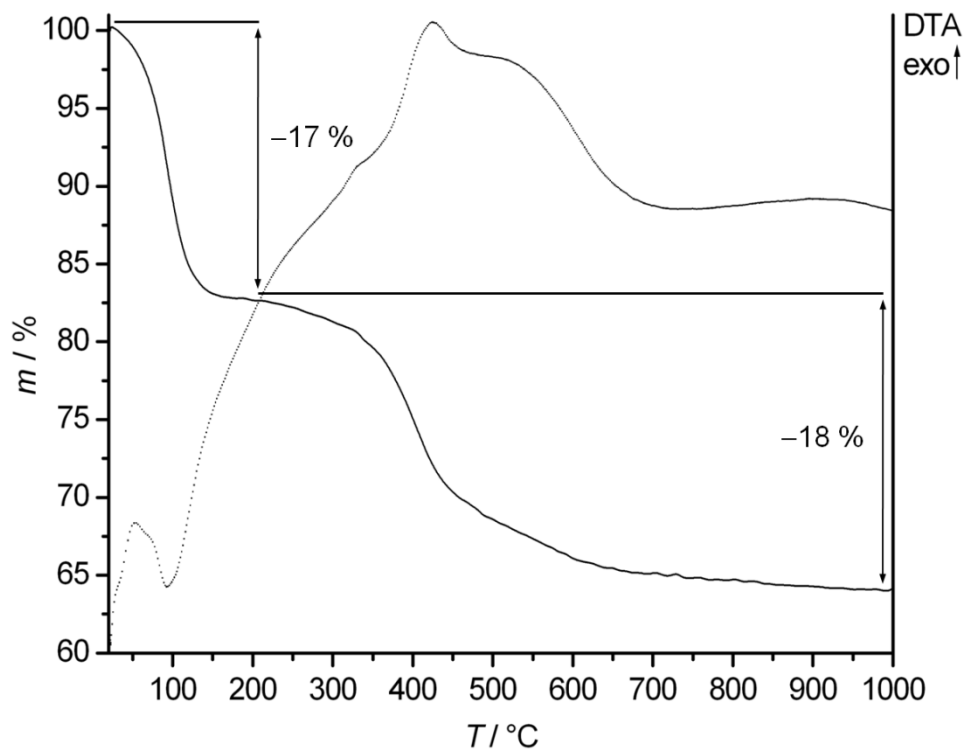


Abbildung 108: Simultane Thermoanalyse des as-synthesized LUH-2 mit –CLO-Topologie im Bereich von 20 bis 1000 °C. Die durchgezogene Linie stellt die TG-Kurve, die unbrochene Linie die DTA-Kurve dar. Die Messung erfolgte unter dynamischer Luftatmosphäre mit einer Aufheizrate von $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Im Bereich von 200 bis 1000 °C kann der zweite Massenverlust von 18 % mit einem exothermen Verlauf der DTA-Kurve beobachtet werden. Da die exakte Zusammensetzung des LUH-2 in Bezug auf die organischen Bestandteile nicht bekannt ist, kann kein Massenverlust für deren Entfernung aus dem Netzwerk berechnet werden.

Trotzdem wird diese Stufe der Zersetzung der 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kationen und *L*-Lactat-Anionen, welche als Bestandteile der als Reaktionsmedium verwendeten ionischen Flüssigkeit [EMIm]Br_{0,88}(*L*-Lactat)_{0,12} eingesetzt wurden, zugeschrieben. In guter Übereinstimmung dazu steht die an as-synthesized LUH-2 durchgeführte CHN-Analyse mit einem Wert von insgesamt 20 % für die organischen Bestandteile. Die zwei Prozent Differenz zur zweiten Stufe der TG von 18 % können durch die Wasserstoffatome der terminalen P–OH-Gruppen erklärt werden, da diese zum Wasserstoffgehalt beitragen.

Die temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktometrie im Temperaturbereich von 25 bis 500 °C sollte ursprünglich einen Aufschluss über strukturelle Besonderheiten während des Calcinationprozesses des LUH-2 geben. Wie unter Abschnitt 3.2 erläutert, wurde das fein gemörserte Material in einer Quarzglaskapillare mit einem Durchmesser von 0.5 mm dicht gepackt. In Abbildung 109 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme im Bereich von 25 bis 500 °C gezeigt. Bis zu einer Temperatur von 150 °C können keine Veränderungen der Reflexpositionen des LUH-2 beobachtet werden, was auch in Übereinstimmung mit dem thermogravimetrischen Verlauf (siehe Abbildung 108) steht, da die Zersetzung der organischen Bestandteile dort auch erst bei 200 °C beginnt. Ab 200 °C sind allerdings keine Anzeichen für einen beginnenden Calcinationsprozess des LUH-2 in Form von Reflexverschiebungen oder Intensitätsänderungen ersichtlich. Hingegen kann bei $21^\circ 2\theta$ ein zusätzlicher Reflex im Beugungsdiagramm beobachtet werden, der exakt mit der Position des 002-Reflexes des SIZ-3 korreliert. Bei einer Temperaturerhöhung um weitere 50 °C können neben den Reflexen des LUH-2 bereits fast alle weiteren Beugungsreflexe des SIZ-3, ausgenommen des 220-Reflexes bei ungefähr $16^\circ 2\theta$, beobachtet werden. Im weiteren Verlauf von 250 bis 500 °C nimmt die Intensität der Reflexe des SIZ-3 fortlaufend zu, bis diese im Beugungsdiagramm bei 500 °C ausschließlich beobachtet werden können. Bei einer Temperatur von 350 °C sind bereits alle Reflexe des LUH-2, bis auf den 440-Reflex bei $9^\circ 2\theta$, nicht mehr vorhanden. Die durch "*" gekennzeichneten Reflexe in den Beugungsdiagrammen zwischen 300 und 400 °C können weder dem LUH-2 noch dem SIZ-3 zugeordnet werden. Eventuell handelt es sich um einer intermediäre Phase im Laufe der Umwandlung vom LUH-2 zum SIZ-3.

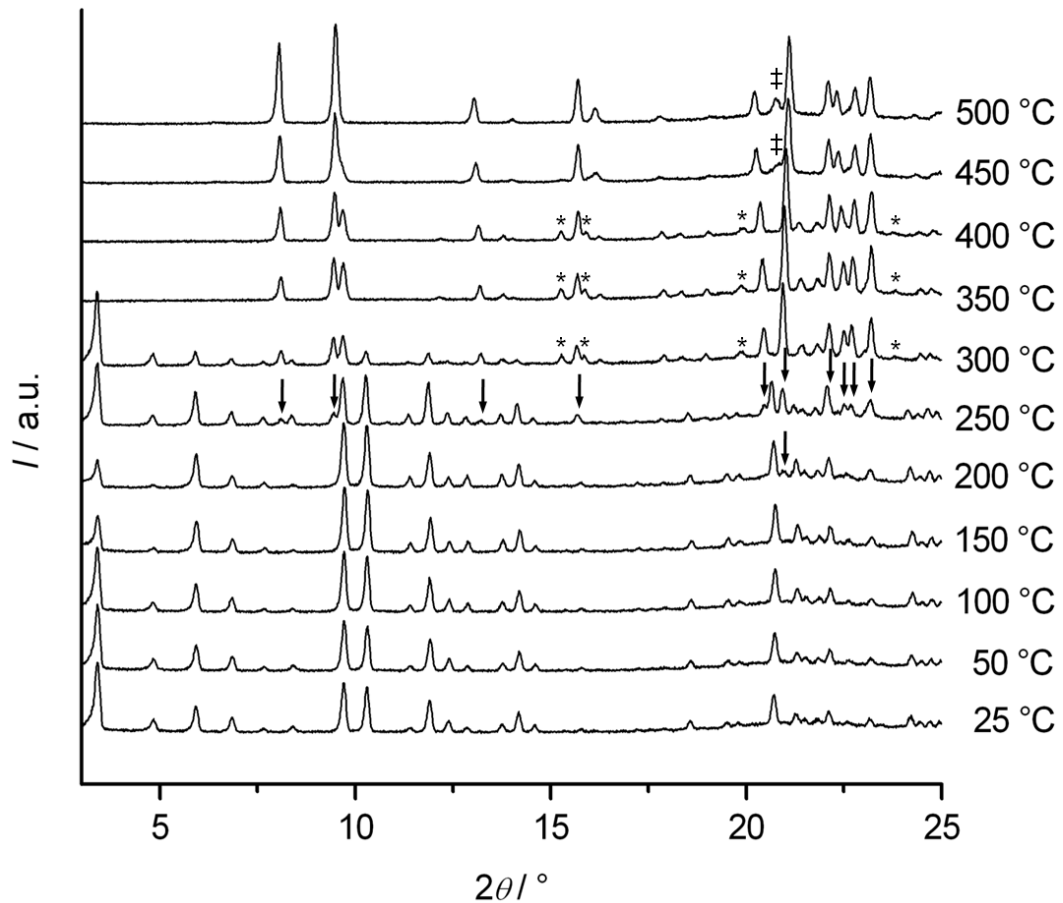


Abbildung 109: Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktogramme des as-synthesized LUH-2 mit -CLO-Topologie im Temperaturbereich von 25 bis 500 °C. Das Material wurde in einer Quarzglas-kapillare mit einem Durchmesser von 0.5 mm dicht gepackt und in DEBYE-SCHERRER-Geometrie bei den jeweiligen Temperaturen vermessen. Die Aufheizrate zwischen den Messtemperaturen betrug $10\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$. ↓: Beugungsreflexe des SIZ-3 mit AEL-Topologie, *: Beugungsreflexe einer unbekannt, intermediären Phase, ‡: nicht eindeutig identifizierte Phase.

Die Beugungsdiagramme bei 450 und 500 °C zeigen einen zusätzlichen Reflex (mit "‡" gekennzeichnet) bei ungefähr $21\text{ °}2\theta$. Hierbei könnte es sich um eine dichte Aluminiumphosphat-Modifikation handeln, oder aber auch um einen Beugungsreflex des calcinierten SIZ-3. Die zunehmende Entfernung der organischen Bestandteile des sich neu gebildeten SIZ-3 wird ebenfalls durch die charakteristische Verschiebung des 130- und 220-Reflexes zu tieferen bzw. höheren 2θ -Werten deutlich. Zwischen 300 und 500 °C tritt eine Verschiebung des 130-Reflex von 20.45 zu $20.20\text{ °}2\theta$ auf, der 220-Reflex wandert von 20.94 auf $21.10\text{ °}2\theta$.

Die unerwartete Phasentransformation vom LUH-2 zum SIZ-3 tritt in Folge der Probenpräparation für die Röntgen-Beugungsexperimente in DEBYE-SCHERRER-Geometrie und der relativ hohen Menge an LUH-2 physisorbiertem Wasser, welches bei einer Temperatur von 150 °C vollständig desorbiert wird (siehe Abbildung 108), auf.

Wie bereits oben erläutert, wurden fein gemörserte Kristalle des LUH-2 in eine Quarzglaskapillare mit einem Durchmesser von 0.5 mm dicht gepackt. Die Kapillare wies eine Länge von 80 mm auf und war bis zu einer Höhe von 60 mm gefüllt. Der Fokus des Röntgenstrahls lag bei einer Höhe von ungefähr 10 mm, also im untersten Teil der Kapillare. Im Laufe des Temperaturprogramms wurde das physisorbierte Wasser nun fortlaufend abgegeben. Bedingt durch den geringen Durchmesser der Kapillare konnte dieses jedoch vermutlich nicht vollständig entweichen und blieb zum größten Teil vermischt mit den Kristallen des LUH-2 zurück. Da die Kristalle zuvor intensiv zermörsert und dicht gepackt in der Kapillare vorlagen, kann ebenfalls von einer unterdrückten Diffusion von Wasserdampf ausgegangen werden. Mit zunehmender Temperatur bildeten sich somit im weitesten Sinne "hydrothermale" Bedingungen aus. Dadurch folgte eine kontinuierliche Auflösung der LUH-2 Kristalle, was durch die terminalen P-OH-Gruppen nachweislich stark begünstigt ist, mit paralleler Kristallisation des SIZ-3. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen vor und nach der Aufnahme der Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen, dass der zu beobachtende Kristallhabitus von kubischer zu säulenförmiger Geometrie übergegangen ist (siehe Abbildung 110).

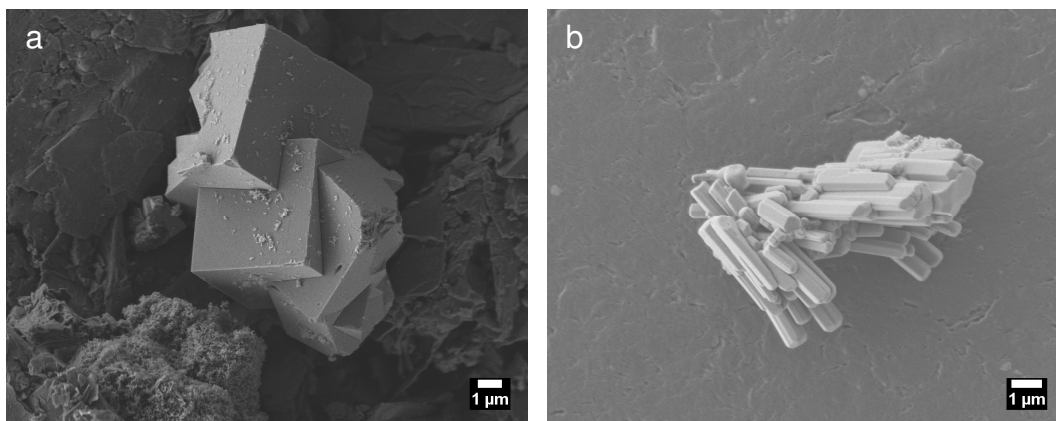


Abbildung 110: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Kristalle vor und nach der temperaturabhängigen Röntgenpulverdiffraktometrie an as-synthesized LUH-2. Aufnahme a: kubische Kristalle des LUH-2 (vor dem Röntgen-Beugungsexperiment); b: säulenförmige Kristalle des SIZ-3 (nach dem Röntgen-Beugungsexperiment).

Vereinzelnd können auch nach dem Röntgen-Beugungsexperiment noch Kristalle des LUH-2 beobachtet werden. Allerdings zeigen diese bedingt durch den Auflösungsprozess unscharfe Kanten und uneben strukturierte Kristalloberflächen auf (siehe Abbildung 111).

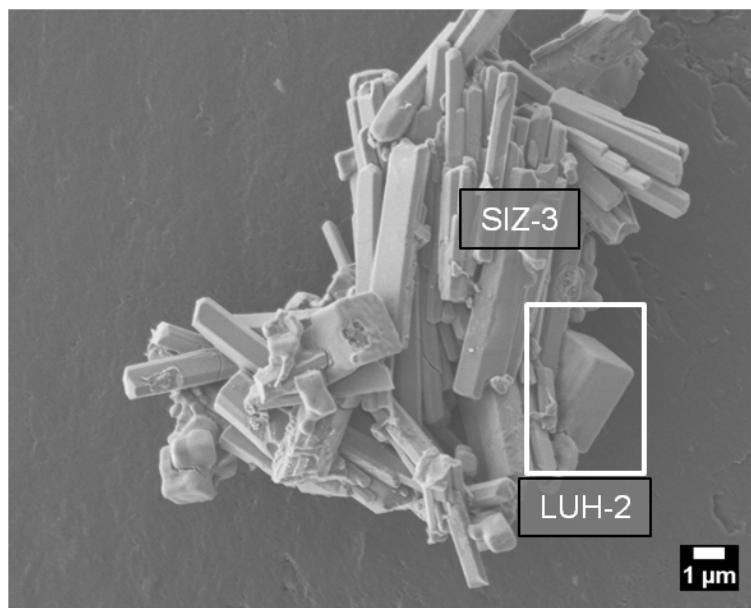


Abbildung 111: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Kristalle nach der temperaturabhängigen Röntgen-Pulverdiffraktometrie an as-synthesized LUH-2. Die weiße Umrandung zeigt einen zu diesem Zeitpunkt noch nicht vollständig aufgelösten Kristall des LUH-2. Alle übrigen Kristalle können der ebenfalls zeotypen Verbindung SIZ-3 zugeordnet werden.

Um weitere Informationen über die organischen Bestandteile des LUH-2 und deren Verhalten unter thermischen Einfluss zu erhalten, wurden temperaturabhängige Fourier-Transform-Infrarotspektren bei 50, 100, 200 und 500 °C aufgenommen (siehe Abbildung 112 und Tabelle 21). Vor jeder Messung wurde die Probe bei der jeweiligen Temperatur für drei Stunden getempert. Ebenso wurde ein Spektrum nach einer 24-stündigen Lagerung bei 500 °C aufgenommen. Das Spektrum nach einer Lagerung bei 50 °C für zwei Stunden zeigt bis auf leicht geringere Intensitäten für die Valenz- und Deformationsschwingung bei 3434 bzw. 1644 cm^{-1} keine Veränderung zum Spektrum, welches bei Raumtemperatur aufgenommen wurde, weshalb dieses nicht zusätzlich aufgeführt ist. Das Spektrum bei einer Messtemperatur von 50 °C zeigt alle charakteristischen Banden des Aluminiumphosphatgerüsts. Bei 1096 und 583 cm^{-1} sind Banden für die asymmetrische bzw. symmetrische Valenzschwingung der Phosphateinheiten zu beobachten. Eine Bande von schwacher Intensität bei 3740 cm^{-1} , die teilweise von der breiten Wasserbande überdeckt ist, kann der Valenzschwingung von freien OH-Gruppen, die terminal an Phosphoratome des Gerüsts gebunden sind, zugeordnet werden.^[175]

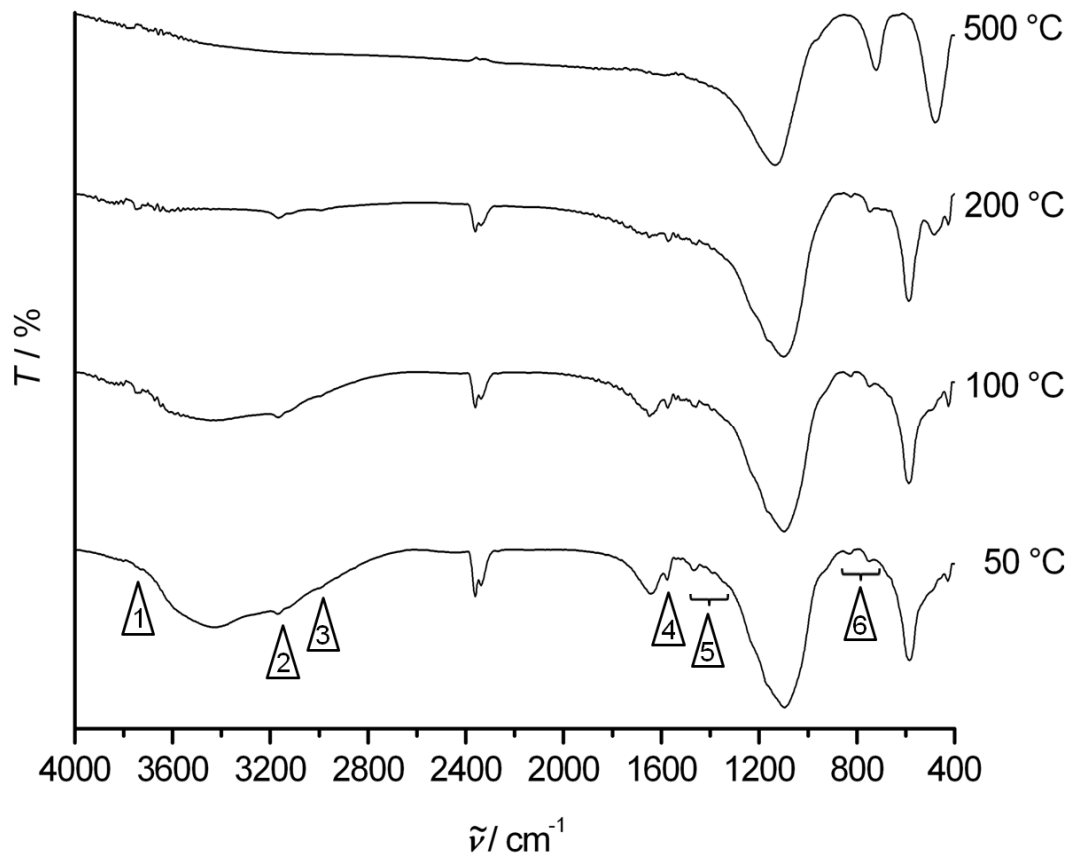


Abbildung 112: Temperaturabhängige FT-Infrarotspektroskopie an as-synthesized LUH-2 bei 50, 100, 200 und 500 °C. Als Referenzspektrum wurde ein reiner KBr-Pressling vermessen, welcher zuvor für drei Stunden bei 250 °C ausgeheizt wurde. Charakteristische Signale sind mit "Δ" gekennzeichnet, durchnummeriert und in Tabelle 21 detailliert aufgelistet. Die durch Wasser verursachten Banden bei 1644 und 3434 cm^{-1} sowie die durch Phosphat-Einheiten bedingten Banden bei 583 und 1096 cm^{-1} sind nicht weiter aufgeführt.

Neben den Gerüstschwingungen des LUH-2 können auch die organischen Bestandteile in Form von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kationen ($[\text{EMIm}]^+$) und *L*-Lactat-Anionen nachgewiesen werden. Die Banden um 3150 cm^{-1} können der Valenzschwingung der aromatischen C–H-Bindungen des Imidazolrings zugewiesen werden. Ebenso belegen die Signale der Valenzschwingung der aliphatischen C–H-Bindungen bei 2995 cm^{-1} sowie die Banden der asymmetrischen und symmetrischen Deformationsschwingungen der Methylgruppen die Anwesenheit des $[\text{EMIm}]^+$ -Kations. Des Weiteren geben diese Banden ebenso einen Hinweis auf die aliphatischen Struktureinheiten des *L*-Lactat-Anions. Deren Vorhandensein wird jedoch eindeutig durch die Banden der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung der Carboxylat-Gruppe bei 1580 bzw. 1427 cm^{-1} belegt.^[176,177] Im Einklang dazu können auch die Signale der C–C-Valenzschwingung der

C–CO₂[−]-Gruppierung bei 832 cm^{−1} sowie die Bande bei 752 cm^{−1}, die durch die Deformationsschwingung der Carboxylat-Gruppe verursacht wird, identifiziert werden. Der erste, mittels ¹³C CP-MAS-NMR (siehe Abbildung 72), beobachtete Hinweis für das in die Poren eingelagerte *L*-Lactat-Anion kann somit verifiziert werden. Diese Tatsache belegt, dass das *L*-Lactat-Anion ebenfalls einen strukturenrichtigenden Effekt aufweist und für die Bildung des LUH-2 im System [EMIm]Br_{0,88}(*L*-Lactat)_{0,12} essentiell ist. Alle Banden der organischen Bestandteile können ebenfalls in den Spektren, die bei einer Temperatur von 100 und 200 °C gemessen wurden, beobachtet werden. Durch die fortlaufende Dehydrierung des LUH-2 kann die Bande der terminalen P–OH-Gruppen bei 3740 cm^{−1} zunehmend deutlicher beobachtet werden. Das Spektrum nach 24 h bei 500 °C zeigt ausschließlich Banden der Gerüstschwingungen des LUH-2, was die vollständige Entfernung aller organischen Bestandteile belegt. Nachfolgende Tabelle 21 zeigt noch einmal die im FT-Infrarotspektrum des LUH-2 (Messtemperatur: 50 °C) in Abbildung 112 markierten und im darauf folgenden Text diskutierten Banden.

Tabelle 21: Auflistung und Zuordnung der in Abbildung 112 im FT-Infrarotspektrum des as-synthesized LUH-2 (Messtemperatur: 50 °C) gekennzeichneten Banden. Abkürzungen: ν = Valenzschwingung, ν_{as} = asymmetrische Valenzschwingung, ν_s = symmetrische Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung, δ_{as} = asymmetrische Deformationsschwingung, δ_s = symmetrische Deformationsschwingung, [EMIm]⁺ = 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation.

Δ_x x = 1-6	Wellenzahl der Signale / cm ^{−1}	Schwingungstyp / atomare Gruppierung ^[39,175,176]	Zuordnung
1	3740	ν_{OH} / freies OH	terminale P–OH
2	3150	$\nu_{CH_{aroma.}}$	[EMIm] ⁺
3	2995	$\nu_{CH_{alipha.}}$	[EMIm] ⁺ , <i>L</i> -Lactat
4	1580	$\nu_{as}CO_2^-$	<i>L</i> -Lactat
	1467, 1351	$\delta_{as}CH_3$ bzw. $\delta_s CH_3$	[EMIm] ⁺ , <i>L</i> -Lactat
5	1427	$\nu_sCO_2^-$	<i>L</i> -Lactat
	1395	δ_{OH}	<i>L</i> -Lactat
	832	$\nu_{C-CO_2^-}$	<i>L</i> -Lactat
6	752	$\delta_{CO_2^-}$	<i>L</i> -Lactat

5.2.3 Die Produktphase aus den Synthesen in den Systemen [EMIm]Br_{0.75}(L-Lactat)_{0.25} und [EMIm]₂Br_{1.94}(L-Aspartat)_{0.06} – LUH-3

Wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt werden konnte, liefert die mikrowellen-assistierte ionothermale Synthese unter Verwendung der anionen-gemischten ionischen Flüssigkeit [EMIm]Br_{0.88}(L-Lactat)_{0.12} ([EMIm]⁺ = 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation) das zeotype Aluminiumphosphat LUH-2 mit –CLO-Topologie, während das reine [EMIm]Br als Reaktionsmedium zum SIZ-4 mit CHA-Topologie als Syntheseprodukt führt. Dass die Phasenbildung von der Konzentration des L-Lactats abhängt, konnte durch eine weitere Erhöhung des Gehaltes an L-Lactat-Anionen bis zu einem Verhältnis von Br[–] zu L-Lactat von 3:1, was einer formalen Zusammensetzung von [EMIm]Br_{0.75}(L-Lactat)_{0.25} entspricht, gezeigt werden. Die mikrowellenassistierte ionothermale Synthese lieferte unter Beibehaltung der Verhältnisse zwischen Aluminium, Phosphat und Fluorid nach einer Zeit von sechzig Minuten bei 180 °C das Aluminiumphosphat LUH-3 mit neuer Gerüststruktur. Ebenso konnte die Verbindung in der anionen-gemischten ionischen Flüssigkeit [EMIm]₂Br_{1.94}(L-Aspartat)_{0.06} synthetisiert werden. Die folgenden Abschnitte behandeln strukturelle Details auf der Basis von transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen in Form von Elektronenbeugungstomographie-Studien sowie Festkörper-NMR- und Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie. Ebenso wird die an LUH-3 durchgeführte simultane Thermoanalyse vorgestellt und diskutiert.

Zur Visualisierung der Kristallform des LUH-3 wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt (siehe Abbildung 113). Der Kristallhabitus ist durch sehr flache, elongierte Plättchen geprägt. Eine mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDXA) durchgeführte Elementaranalyse belegt das Vorliegen eines Aluminiumphosphats mit einem Verhältnis von Aluminium zu Phosphor von 1:1. Die durchschnittliche Länge der Kristalle liegt zwischen sechs und acht Mikrometer. Bemerkenswert ist, dass die Plättchen nur eine Dicke zwischen 200 und 250 nm aufweisen. Somit war es möglich, transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme ohne aufwendige Präparationstechniken anzufertigen und das lokale Beugungsverhalten mittels Feinbereichselektronenbeugung zu untersuchen (siehe Abbildung 114).

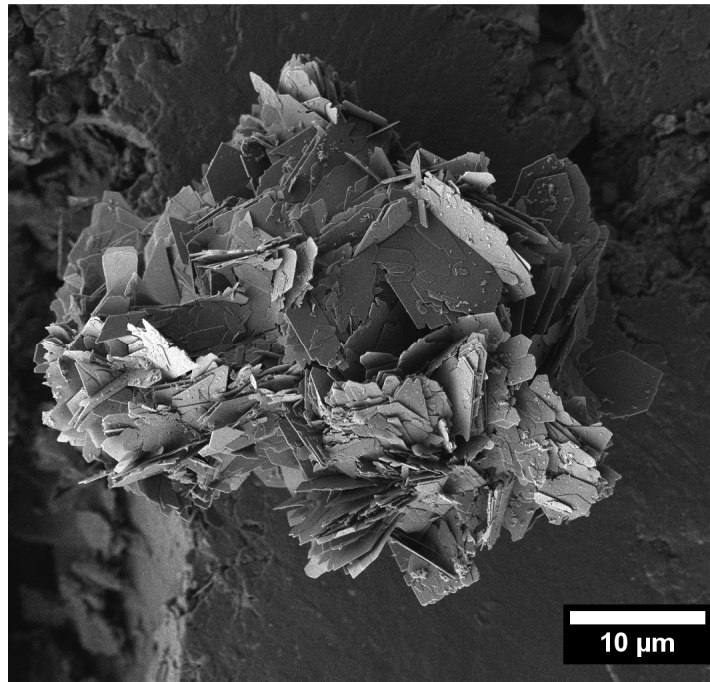


Abbildung 113: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Aluminiumphosphats LUH-3, welches im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.75}(\text{L-Lactat})_{0.25}$ nach einer Syntheszeit von sechzig Minuten bei $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ synthetisiert wurde.

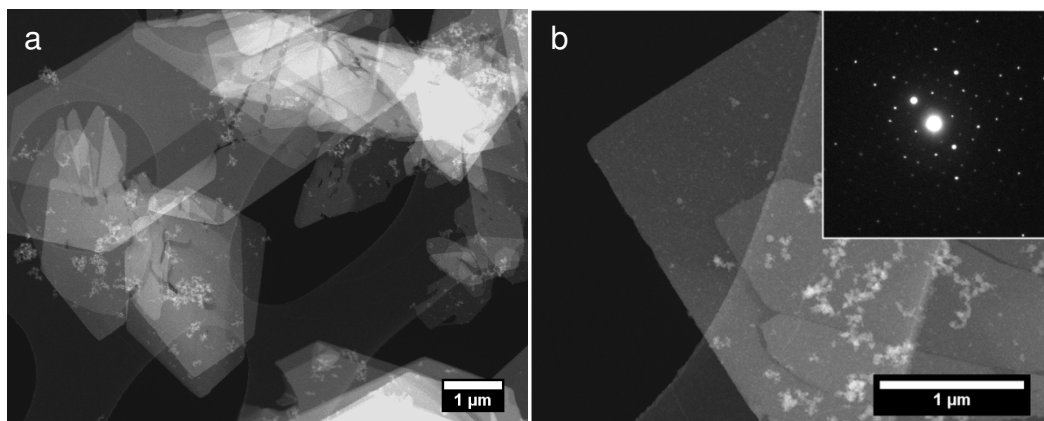


Abbildung 114: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen des Aluminiumphosphats LUH-3, welches im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.75}(\text{L-Lactat})_{0.25}$ nach einer Syntheszeit von sechzig Minuten bei $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ synthetisiert wurde. Inset in b: Feinbereichselektronenbeugung des gezeigten Kristalls.

In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist zu erkennen, dass die einzelnen Kristalle stark verwachsen sind. Durch den äußerst flachen Aufbau wachsen diese oftmals schichtförmig übereinander, weshalb die Isolierung eines Kristalls für eine Röntgen-Einkristallstrukturanalyse nicht möglich war. Da die Feinbereichselektronenbeugung an nicht verwachsenen Stellen ohne Probleme möglich war und die erhaltenen Beugungsmuster scharfe Reflexe ohne jegliche Verbreiterung zeigten, wurde der Versuch einer Strukturaufklärung mittels automatisierter

Elektronenbeugungstomographie (durchgeführt von Dr. UTE KOLB am Institut für Physikalische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz) unternommen. Die Indizierung der so erhaltenen dreidimensionalen Rekonstruktion des reziproken Raums lieferte eine monokline Zelle mit Gitterkonstanten von $a = 12.91 \text{ \AA}$, $b = 35.30 \text{ \AA}$ und $c = 13.05 \text{ \AA}$ ($\beta = 91.52^\circ$). Da die Gitterkonstanten ein Verhältnis von $a = b = 1/3c$ aufweisen, besitzt die Elementarzelle eine tetragonale Pseudosymmetrie. Ein Aluminiumphosphat mit derartigen Gitterparametern ist bislang nicht bekannt. Die Aufnahme der Beugungsmuster wurde ausgehend von der Flächennormalen der Kristalle im Bereich von $\pm 30^\circ$ und $\pm 60^\circ$ mit einer Schrittweite von 1° durchgeführt. Bedingt durch die Präparationsmethode, die Probe wurde in Ethanol suspendiert und auf ein Kupfer-Grid gegeben, konnte der Probenhalter nicht über 60° gekippt werden. Dadurch konnte nur eine ungefähr 70%-ige Vervollständigung der Messung durchgeführt werden und die Raumgruppe konnte nicht eindeutig festgelegt werden. Bei den gegebenen systematischen Auslöschungen sind die drei Raumgruppen Pn , $P2/n$ und $P2_1/n$ möglich. Die erhaltenen Daten sind jedoch nicht für eine eindeutige Strukturanalyse ausreichend. Beugungsaufnahmen von der Bruchkante eines Kristalls sind zur Vervollständigung der Datensätze nötig, waren jedoch zum Zeitpunkt der Anfertigung der Arbeit nicht vorhanden. Die Elektronenbeugungstomographie-Studien sollen weiter geführt werden.

Um dennoch strukturelle Informationen zu erhalten, wurde ein ^{27}Al -NMR-MAS-Spektrum (NMR: Nuclear-Magnetic-Resonanz, MAS: Magic-Angle-Spinning) und ^{31}P -NMR-MAS-Spektrum aufgenommen (siehe Abbildung 115 und Abbildung 116). Das ^{27}Al -NMR-MAS-Spektrum des LUH-3 zeigt drei Signale im Bereich von 35 bis 50 ppm, die drei kristallographisch unabhängigen Aluminiumatomen mit tetraedrischer Koordination zugeordnet werden können.^[160] Des Weiteren können mindestens drei Signale zwischen 25 und -28 ppm beobachtet werden. Resonanzen in diesem Bereich für die isotrope chemische Verschiebung werden durch fünffach und sechsfach koordinierte Aluminiumatome erzeugt.^[161] Zur eindeutigen Bestimmung der Anzahl an Signalen und der jeweiligen Koordinationssphäre ist die Aufnahme von zweidimensionalen 3QMAS-NMR-Spektrum (Triple-Quantum-Magic-Angle-Spinning) notwendig.

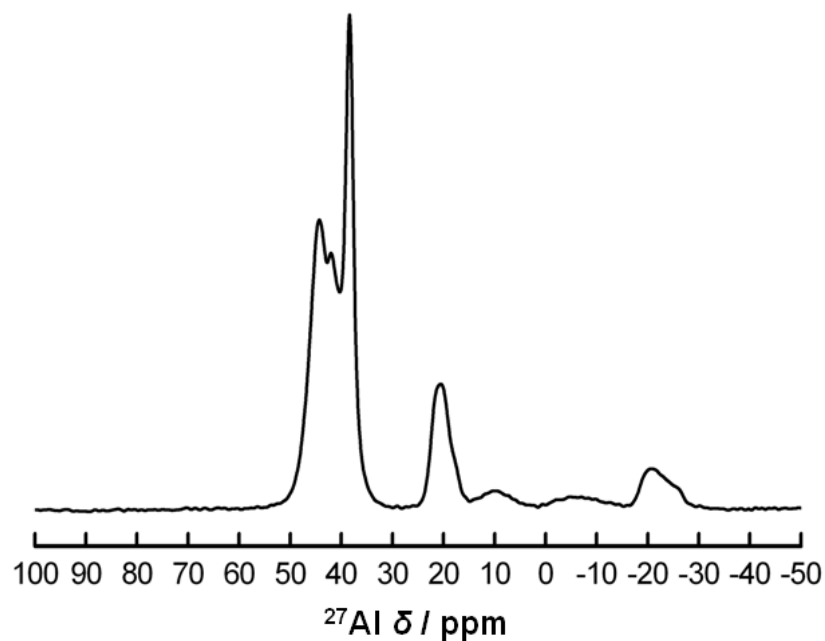


Abbildung 115: ^{27}Al -NMR-MAS-Spektrum des LUH-3 aufgenommen bei einer Rotationsfrequenz ν_r von 14 kHz und einer Feldstärke von $B_0 = 14.1$ T.

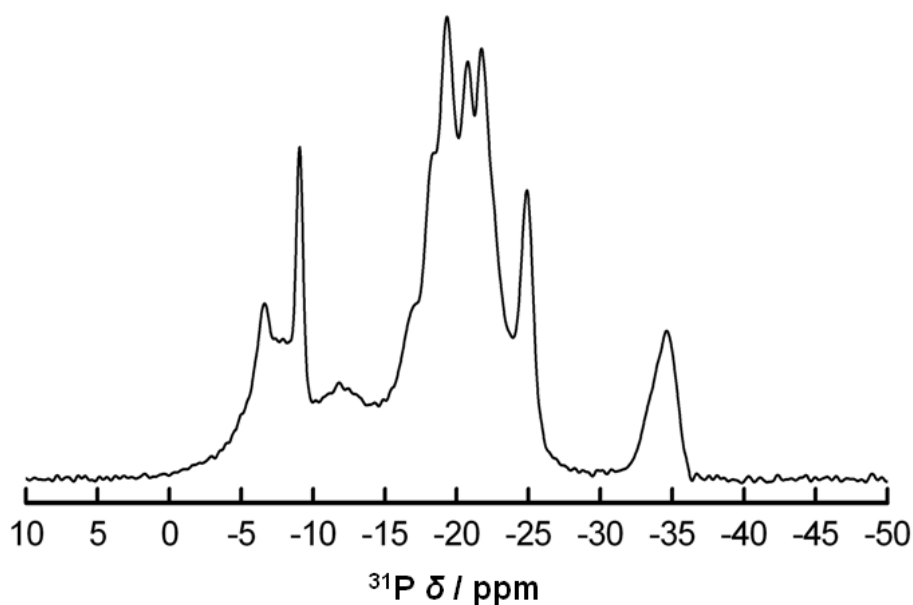


Abbildung 116: ^{31}P -NMR-MAS-Spektrum des LUH-3 aufgenommen bei einer Rotationsfrequenz ν_r von 14 kHz und einer Feldstärke von $B_0 = 14.1$ T.

Das ^{31}P -NMR-MAS-Spektrum zeigt Signale für tetraedrisch koordinierte Phosphorkerne. Im Bereich zwischen -17 und -35 ppm können mindestens sechs individuelle Resonanzen beobachtet werden. Zudem sind bei isotropen chemischen Verschiebungen zwischen -5 und -15 ppm mindestens vier einzelne Signale zu erkennen. Jene können Phosphoratomen zugeordnet werden, die Bestandteil von terminalen P–OH-Gruppen sind. Diese Beobachtung belegt eindeutig, dass es sich

bei LUH-3 um ein Aluminiumphosphat mit unterbrochener Struktur handelt. Auch der in Abschnitt 5.2.2 beschriebene LUH-2 mit –CLO-Topologie weist eine unterbrochene Struktur auf. Es ist allerdings eher unwahrscheinlich, dass es sich beim LUH-3 wie dort um eine unterbrochene Gerüststruktur handelt. Wahrscheinlicher ist angesichts des Kristallhabitus eine Schichtstruktur, die typischerweise an den Basalflächen der Schichten nicht vollständig verknüpfte Atome aufweisen sollte.

Um Informationen über mögliche organische Bestandteile zu erhalten, wurde ein Fourier-Transform-Infrarotspektrum des LUH-3 in seiner as-synthesized-Form aufgenommen (siehe Abbildung 117).

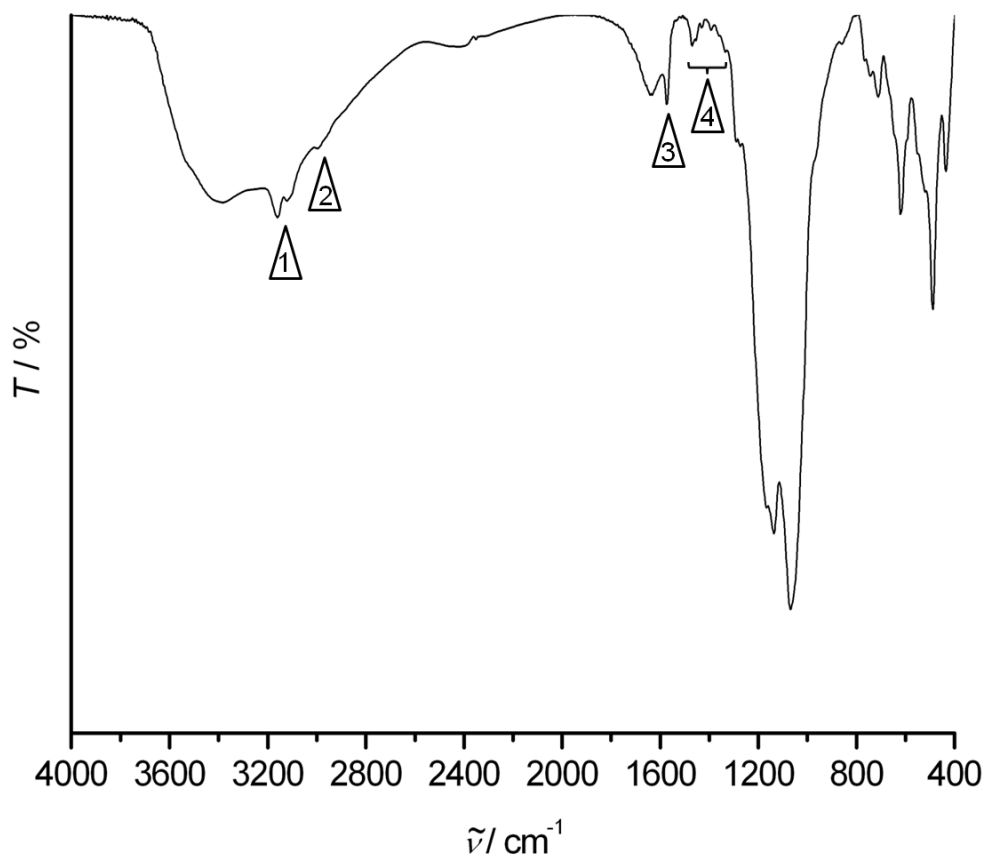


Abbildung 117: FT-Infrarotspektrum-Spektrum des LUH-3. Charakteristische Signale sind mit "Δ" gekennzeichnet und in Tabelle 22 detailliert aufgelistet. Die durch Wasser verursachten Banden bei 1644 und 3434 cm^{-1} sowie die durch Phosphat-Einheiten bedingten Banden bei 583 und 1096 cm^{-1} sind nicht weiter aufgeführt.

Neben den Gerüstschwingungen des LUH-3 können auch die organischen Bestandteile in Form von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kationen ($[\text{EMIm}]^+$) und *L*-Lactat-Anionen nachgewiesen werden. Die Banden um 3150 cm^{-1} können der Valenzschwingung der aromatischen C–H-Bindungen des Imidazolrings zugewiesen

werden. Ebenso belegen die Signale der Valenzschwingung der aliphatischen C–H-Bindungen bei 2995 cm^{-1} sowie die Banden der asymmetrischen und symmetrischen Deformationsschwingungen der Methylgruppen die Anwesenheit des $[\text{EMIm}]^+$ -Kations. Des Weiteren geben diese Banden einen Hinweis auf die aliphatischen Struktureinheiten des *L*-Lactat-Anions. Deren Vorhandensein wird jedoch eindeutig durch die Banden der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung der Carboxylat-Gruppe bei 1580 bzw. 1427 cm^{-1} belegt.^[176,177] Nachfolgende Tabelle 22 zeigt die im FT-Infrarotspektrum des LUH-3 in Abbildung 117 markierten und im darauf folgenden Text diskutierten Banden.

Tabelle 22: Auflistung und Zuordnung der in Abbildung 117 im FT-Infrarotspektrum des LUH-3 gekennzeichneten Banden. Abkürzungen: ν = Valenzschwingung, ν_{as} = asymmetrische Valenzschwingung, ν_{s} = symmetrische Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung, δ_{as} = asymmetrische Deformationsschwingung, δ_{s} = symmetrische Deformationsschwingung, $[\text{EMIm}]^+$ = 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation.

Δ $x = 1-4$	Wellenzahl der Signale / cm^{-1}	Schwingungstyp / atomare Gruppierung ^[39,175,176]	Zuordnung
1	3150	$\nu\text{CH}_{\text{aroma.}}$	$[\text{EMIm}]^+$
2	2995	$\nu\text{CH}_{\text{alipha.}}$	$[\text{EMIm}]^+$, <i>L</i> -Lactat
3	1580	$\nu_{\text{as}}\text{CO}_2^-$	<i>L</i> -Lactat
	1467, 1351	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ bzw. $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$	$[\text{EMIm}]^+$, <i>L</i> -Lactat
4	1427	$\nu_{\text{s}}\text{CO}_2^-$	<i>L</i> -Lactat
	1395	δOH	<i>L</i> -Lactat

Wie im Fall des zeotypen LUH-2 (siehe Abschnitt 5.2.2.4) sind die *L*-Lactat-Anionen ebenfalls in die Struktur des LUH-3 eingebaut. Diese Tatsache belegt, dass das *L*-Lactat einen strukturdirigierenden Effekt aufweist und für die Bildung des LUH-3 im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.75}(\textit{L}\text{-Lactat})_{0.25}$ essentiell ist.

Um Informationen über die thermische Stabilität des LUH-3 zu erhalten sowie zur Abschätzung des Anteils an organischen Bestandteilen, wurde eine simultane Thermoanalyse durchgeführt. Die im Rahmen dieser Untersuchung erhaltene Kurve zeigt einen zweistufigen Verlauf (siehe Abbildung 118).

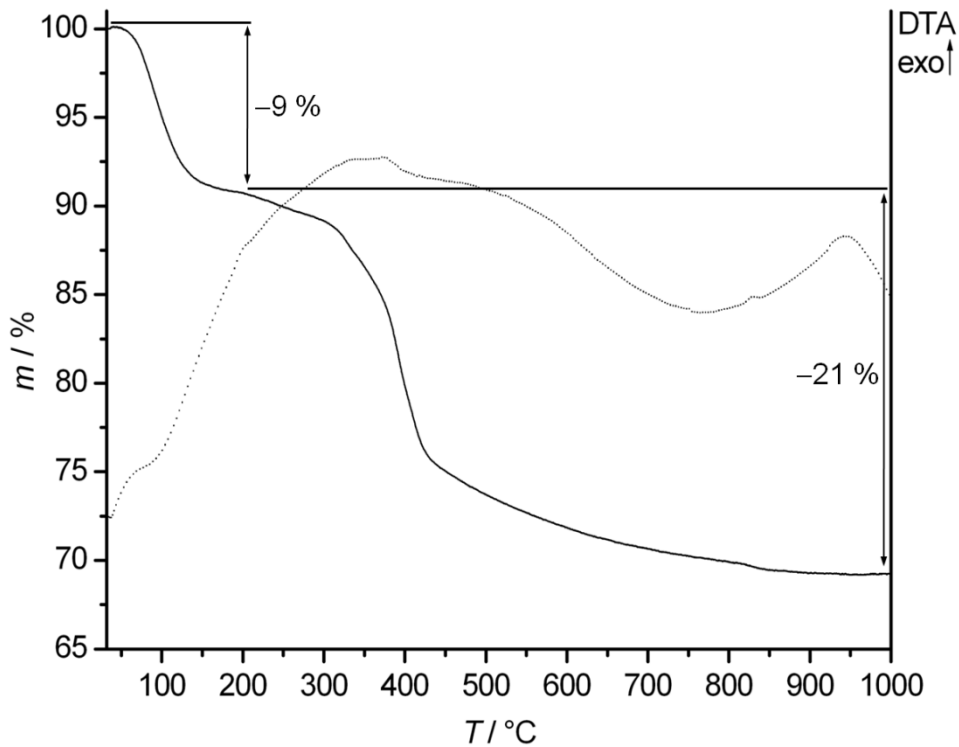


Abbildung 118: Simultane Thermoanalyse des LUH-3 im Bereich von 30 bis 1000 °C. Die durchgezogene Linie stellt die TG-Kurve, die unbrochene Linie die DTA-Kurve dar. Die Messung erfolgte unter dynamischer Luftatmosphäre mit einer Aufheizrate von $5\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Im Temperaturbereich von 30 bis 200 °C ist ein Masseverlust von 9 % zu beobachten. Dieser wird der Desorption von an der Oberfläche des LUH-3 adsorbierten Wasser zugeordnet. Ein deutlich höherer Massenverlust von 21 % erfolgt zwischen 200 und 1000 °C. Wie im vorherigen Abschnitt 5.2.3 anhand des FT-IR-Spektrums gezeigt werden konnte, sind Bestandteile der anion-gemischten ionischen Flüssigkeit $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,75}(\text{L-Lactat})_{0,25}$ in die Gerüststruktur des LUH-3 implementiert. In diesem Temperaturbereich ist eine vollständige Zersetzung dieser organischen Bestandteile wahrscheinlich. Der mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie analysierte Rückstand aus der simultanen Thermoanalyse setzte sich ausschließlich aus einer dichten Aluminiumphosphatphase mit Tief-Cristobalitstruktur zusammen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass es sich bei LUH-3 um ein Aluminiumphosphat mit unterbrochener Struktur, wahrscheinlich mit Schichtcharakter, handelt. Es können sowohl tetraedrisch koordinierte Aluminiumatome wie auch Aluminiumkerne mit fünf- und sechsfacher Koordinationssphäre beobachtet werden. Die Phosphoratome befinden sich einheitlich in tetraedrischer Umgebung. Nach erfolgreicher Aufnahme weiterer Elektronenbeugungsbilder mittels automatisierter Elektronenbeugungstomographie sollte eine Strukturlösung möglich sein. Der LUH-3

enthält einen großen Anteil an organischer Materie, wobei neben dem [EMIm]⁺-Kation auch *L*-Lactat nachgewiesen werden kann.

5.2.4 Diskussion zu den Ergebnissen im anionen-gemischtem System [EMIm]Br_{1-x}(*L*-Lactat)_x

Wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt werden konnte liefert die mikrowellen-assistierte Synthese im anionen-gemischtem System [EMIm]Br_{1-x}(*L*-Lactat)_x in Abhängigkeit vom Verhältnis zwischen Bromid und *L*-Lactat Aluminiumphosphate mit unterschiedlichen Gerüststrukturen. Während die ionische Flüssigkeit [EMIm]Br in reiner Form zum SIZ-4 (CHA-Topologie) führt, einem Zeotyp mit dreidimensionalem Porensystem und 8er-Ring-Fenstern, induziert die Zugabe einer geringen Mengen an *L*-Lactat-Anionen ([EMIm]Br_{0.88}(*L*-Lactat)_{0.12}) die Kristallisation des großporigen Zeotypen LUH-2 (-CLO-Topologie) mit 20er-Ring-Fenstern. Eine weitere Erhöhung des Gehaltes an *L*-Lactat-Anionen bis zu einem Mischungsverhältnis von 3:1 für Bromid zu *L*-Lactat⁻ ([EMIm]Br_{0.75}(*L*-Lactat)_{0.25}), resultiert in der Bildung des Aluminiumphosphats LUH-3 mit einer bislang unbekannt Struktur, die wahrscheinlich Schichtcharakter aufweist. Die Generierung von so grundlegend unterschiedlichen Strukturen in Abhängigkeit von der Konzentration der *L*-Lactat-Anionen deutet auf einen starken strukturdirigierenden Effekt dieser Spezies hin. Entsprechend konnte auch mittels ¹³C-CP-MAS-NMR- sowie durch FT-IR-Spektroskopie nachgewiesen werden, dass sich Lactat-Moleküle in den as-synthesized-Materialien befinden, neben [EMIm]⁺-Kationen. Dem zufolge ist ein kooperativer strukturdirigierender Effekt des Kations mit dem *L*-Lactat-Anion wahrscheinlich. Ein solcher Effekt wurde bereits von BAO und Mitarbeitern im Rahmen der ionothermalen Synthese von Aluminiumphosphaten mit 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid ([BMIm]Br) und Morpholin als Zusatz beobachtet.^[23,55] Mit steigender Konzentration an Morpholin konnten zeotype Materialien mit zunehmenden Poren- bzw. Käfigdurchmessern synthetisiert werden. Parallel dazu konnten supramolekulare Aggregate bestehend aus [BMIm]⁺-Kationen und Morpholin nachgewiesen werden, deren Größe mit steigender Konzentration des Amins zunahm.

Dass sich auch in anionen-gemischtem Systemen [EMIm]Br_{1-x}(*L*-Lactat)_x supramolekulare Aggregate ausbilden, wird von molekulardynamischen Rechnungen mit

der reinen ionischen Flüssigkeit [EMIm]*L*-Lactat als Modellsystem gestützt. HU et al. konnten in ersten Studien zeigen, dass es zwischen dem [EMIm]⁺-Kation und dem *L*-Lactat-Anion zu spezifischen Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen kommt.^[150] Im Detail betrachtet treten beide Sauerstoffatome der Carbonylfunktion des *L*-Lactats in Wechselwirkung mit dem aromatischen Proton der CH-Gruppe des Imidazoliumrings, die direkt von den beiden Stickstoffatomen benachbart ist. Die Simulationen zeigten zudem, dass die Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit zunehmendem Gehalt an Wasser zwar abnimmt, dennoch aber bis zu einem hohen Verdünnungsgrad weiterhin bestehen bleibt. Detailliertere Untersuchungen zur Strukturierung des [EMIm]*L*-Lactat im flüssigen Zustand wurden von APARICIO et al. mittels Simulationsmethoden und experimentellen Untersuchungen durchgeführt.^[151] Die Ergebnisse zeigten, dass die Wechselwirkungen zwischen den *L*-Lactat-Anionen und den [EMIm]⁺-Kationen generell stark sind und dass alle aromatischen Protonen des Imidazoliumrings Wasserstoffbrückenbindungen zu den Anionen ausbilden. Auf Basis der molekulardynamischen Simulationen konnte gezeigt werden, dass ein [EMIm]⁺-Kation von vier *L*-Lactat-Anionen umgeben ist (siehe Abbildung 119).

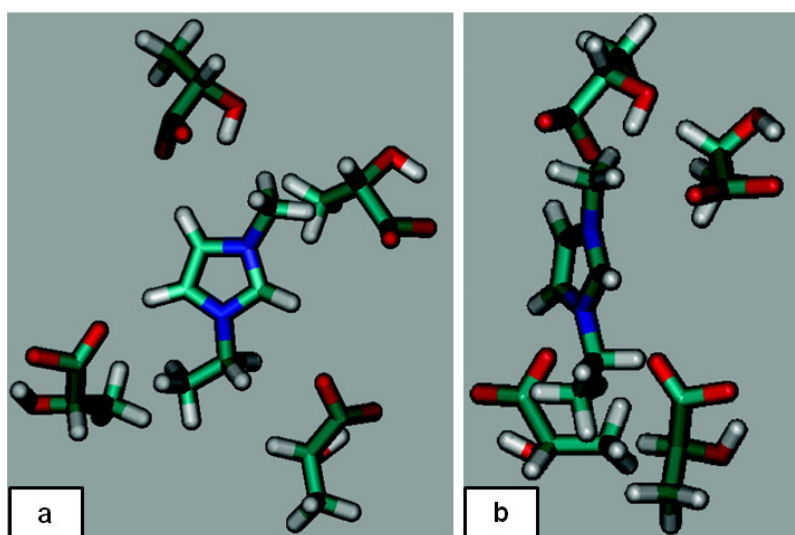


Abbildung 119: Momentaufnahmen aus der molekulardynamischen Simulation für die ionische Flüssigkeit [EMIm]*L*-Lactat bei 298.15 K und einem Druck von 0.1 MPa. Gezeigt ist die Anordnung von vier *L*-Lactat-Anionen um ein [EMIm]⁺-Kation aus zwei verschiedenen Blickrichtungen. Farbcode: rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, hellgrün = Kohlenstoff, weiß = Wasserstoff.^{aus [151]}

Zusätzlich konnten Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten des Kations und den hydrophoben Einheiten der Anionen beobachtet werden, die nicht unerheblich

zur Strukturierung beitragen. Die Interaktion der Anionen untereinander ist dagegen vernachlässigbar klein. Neben Simulationsstudien für die reine ionische Flüssigkeit wurden auch Berechnungen an Systemen durchgeführt, in denen [EMIm]*L*-Lactat im Gemisch mit verschiedenen Anteilen an Wasser vorlag. Obwohl die Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen und den *L*-Lactat-Anionen von schwacher Natur sind, blieb die Ausbildung gemeinsamer Kation-Anion-Struktureinheiten bis zu einem hohen Verdünnungsgrad vollständig erhalten.

In Anbetracht dieser Ergebnisse kann angenommen werden, dass sich auch im System [EMIm]Br_{1-x}(*L*-Lactat)_x supramolekulare Aggregate, bestehend aus [EMIm]⁺-Kationen und *L*-Lactat-Anionen, bilden, die einen kooperativen strukturdirigierenden Effekt ausüben könnten. Dem zufolge liegt es ebenfalls nahe, dass sich die Struktur der anionen-gemischten ionischen Flüssigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration an *L*-Lactat-Anionen ändert. Bei einem geringen Anteil, wie es unter den Reaktionsbedingungen für die Darstellung des LUH-2 der Fall ist ([EMIm]Br_{0.88}(*L*-Lactat)_{0.12}), können sowohl einzeln vorliegende [EMIm]⁺-Kationen wie auch supramolekulare Aggregate an Nukleations- und Kristallwachstumsprozessen beteiligt sein. Denkbar ist, dass in diesem System supramolekulare Aggregate mit nahezu sphärischer Form vereinzelt vorliegen und diese als selektives strukturdirigierendes Agens für die großen Superkäfige des LUH-2 (–CLO-Topologie) dienen. Diese Begründung steht auch im Einklang mit der von TIAN und Mitarbeitern gegebenen Interpretation der von diesen Autoren durchgeführten ionothermalen Synthesen.^[24] Durch die Kombination der ionischen Flüssigkeit [EMIm]Br mit dem Amin 1,6-Hexandiamin konnte ebenfalls ein Aluminiumphosphat mit –CLO-Topologie dargestellt werden. Sowohl das Kation der ionischen Flüssigkeit wie auch das Amin konnte im Porensystem des Materials lokalisiert werden, was den kooperativen strukturdirigierenden Effekt belegt.

Dass es bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration an *L*-Lactat-Anionen ([EMIm]Br_{0.75}(*L*-Lactat)_{0.25}) zur Bildung des LUH-3 kommt, welches eine gänzlich unterschiedliche Struktur im Vergleich zum LUH-2 besitzt, kann sowohl durch einen höheren Anteil an supramolekularen Aggregaten wie aber auch durch eine Strukturveränderung dieser Aggregate erklärt werden. In beiden Fällen ist es denkbar, dass der Kristallisationsprozess im Vergleich zu den Bedingungen für die Synthese des LUH-2 individuell beeinflusst wird. Unter der Annahme, dass die Struktur der Aggregate unabhängig vom Gehalt an Lactat gleich bleibt, tritt eine

Änderung im Verhältnis zwischen einzeln vorliegenden $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen und den supramolekularen Aggregaten ein. Somit wäre der Anteil dieser beiden strukturgebenden Einheiten im Verhältnis zum System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{L-Lactat})_{0.12}$ verändert und deren Einfluss auf den Kristallisationsprozess gewandelt. Ebenso ist aber auch eine strukturelle Veränderung der Aggregate bei einer höheren Konzentration an *L*-Lactat denkbar. Die Tatsache, dass beim Übergang vom LUH-2 zum LUH-3 eine drastische Strukturänderung von einer Gerüst- zu (wahrscheinlich) einer Schichtstruktur erfolgt, legt die letztere Interpretation nahe.

Dass eine weitere Erhöhung des Gehaltes an *L*-Lactat-Anionen zur vollständigen Unterdrückung einer Kristallisation führt, kann durch eine zunehmend effektive Abschirmung der $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen durch die Anionen erklärt werden. Da jene Kationen ein Bestandteil beider LUH-Materialien sind, ist deren effektive Interaktion mit dem heranwachsenden Netzwerk offenbar essentiell. Zudem agieren sie in beiden Gerüststrukturen als ladungsausgleichende Spezies. Erfolgt nun eine Abschirmung vom Kristallisationsprozess durch die *L*-Lactat-Anionen, ist sowohl der strukturdirigierende wie auch der ladungsausgleichende Effekt unterdrückt.

Um den Einfluss der *L*-Lactat-Anionen abschließend zu klären, sind jedoch noch weitere Untersuchungen notwendig. Im Vordergrund steht hier die Aufnahme von ergänzenden Festkörper-NMR-Spektren sowie die vollständige Aufklärung der Struktur des LUH-3. Eventuell können aus der Struktur Rückschlüsse auf die Funktion des *L*-Lactats geschlossen werden. Für einen detaillierten Einblick wären zudem *in-situ* durchgeführte Experimente geeignet. Einen Aufschluss über die Eigenschaften der supramolekularen Aggregate könnten ausgewählte spektroskopische Methoden, wie zum Beispiel Fluoreszenz- oder NMR-Spektroskopie, liefern. Aggregationsformen in den ionischen Flüssigkeiten könnten mittels Streuverfahren (Dynamische Lichtstreuung, Röntgen-Kleinwinkelstreuung) untersucht werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der ionothermalen Synthese von zeotypen Verbindungen in Form von Aluminiumphosphaten in anionen-gemischten ionischen Flüssigkeiten. Verwendung fanden dabei Gemische aus den Anionen Bromid (Br^-) und Bis(trifluormethylsulfonyl)imid (Tf_2N^-), Bromid und *L*-Lactat sowie Bromid und *L*-Aspartat. Als kationische Komponente wurde durchgängig das 1-Ethyl-3-methylimidazolium ($[\text{EMIm}]^+$ -Kation) eingesetzt. Die Durchführung der Synthesen erfolgte fast ausschließlich mikrowellenassistent. In ausgewählten Systemen wurde die Reaktion zusätzlich auch unter konventionellen Bedingungen durchgeführt, um den Einfluss der jeweiligen Heizquelle auf die Eigenschaften der erhaltenen Produktphase zu untersuchen.

Im System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{Tf}_2\text{N})_x$ konnten in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis von Bromid zu Tf_2N^- die zeolithanalogen Aluminiumphosphate SIZ-4 (CHA-Topologie) (reines $[\text{EMIm}]\text{Br}$), SIZ-3 (AEL-Topologie) ($[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.88}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.12}$) und SIZ-18 mit einer speziellen Form der AEL-Gerüststruktur erhalten werden ($[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.75}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.25}$ bis $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.63}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.37}$). Eine weitere Erhöhung des Anteils an Tf_2N^- -Anionen führte einheitlich zu dichten Aluminiumphosphatphasen ($[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.50}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.50}$ bis $[\text{EMIm}]\text{Br}_{0.12}(\text{Tf}_2\text{N})_{0.88}$). Erst bei einem vollständigen Austausch von Bromid gegen Tf_2N^- -Anionen konnte abweichend von einer dichten Phase ein Aluminiumphosphat mit eindimensionaler Kettenstruktur dargestellt werden. Dass in Abhängigkeit vom Verhältnis an Bromid zu Tf_2N^- grundverschiedene Strukturtypen synthetisiert werden konnten, hängt wahrscheinlich im Wesentlichen mit der abnehmenden Polarität der ionischen Flüssigkeit bei höherem Tf_2N -Gehalt zusammen. Während das Bromid-Salz eine hohe Polarität besitzt und die als Edukte eingesetzten Verbindungen unter den Reaktionsbedingungen vollständig löst, ist die ionische Flüssigkeit $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ stark hydrophob, was in einer Unlöslichkeit der Präkursorverbindungen resultiert. Dem zufolge verläuft die Kristallisation des Aluminiumphosphats mit Kettenstruktur über eine Festphasentransformation.^[134] Ausgehend vom 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid mit stark polarem Charakter führt die zunehmende Substitution von Bromid durch Tf_2N^- -Anionen zu einer fortlaufend abnehmenden Löslichkeit der Edukte. Mit steigendem Anteil an Tf_2N^- sinkt wiederum die Konzentration an Spezies, die am

Nukleationsprozess des jeweiligen Aluminiumphosphats beteiligt sind. Zudem ändert sich dadurch auch das Konzentrationsverhältnis zwischen dem strukturdirigierenden Agens und den Aluminiumphosphat-Präkursoren in der Lösung. Dass solche Faktoren einen erheblichen Einfluss auf die Produktselektivität in Zeolithsynthesen haben, ist hinlänglich bekannt.^[178]

Im Rahmen der Charakterisierung des SIZ-4 und SIZ-3 konnte festgestellt werden, dass die Bildung des SIZ-3, im Gegensatz zu der des SIZ-4, über einen nicht-klassischen Kristallisationsmechanismus verläuft. Mittels rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass die säulenförmigen Kristalle des SIZ-3 aus ebenfalls säulen- bzw. teilweise auch aus quaderförmigen Untereinheiten bestehen. Die Untereinheiten selbst sind wiederum aus aggregierten, nanoskaligen Primärpartikeln aufgebaut. Wie für Mesokristalle charakteristisch, wiesen die SIZ-3-Materialien zusätzlich zur strukturell bedingten Mikroporosität eine Mesoporosität auf. Interessanterweise konnte die Mesokristallinität unabhängig von der verwendeten Heizquelle beobachtet werden. Es liegt somit die Vermutung nahe, dass die nicht-klassische Kristallisation durch den Anteil an Tf_2N^- -Anionen ausgelöst wird. Zur eindeutigen Klärung müsste der Kristallisationsprozess des SIZ-3 im Rahmen des herkömmlichen Syntheseverfahrens, welches auf der Verwendung von $[\text{EMIm}]\text{Br}$ in seiner reinen Form basiert, untersucht werden.

Hervorzuheben ist zudem, dass die Mikrowellensynthese im anionen-gemischtem System $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{Tf}_2\text{N})_x$ bei Verhältnissen von Br^- zu Tf_2N^- von 3:1 und 1.7:1 die Präparation eines bislang unbekanntem zeotypen Materials namens SIZ-18 mit spezieller AEL-Topologie ermöglichte. Die Besonderheit dieser Verbindung zeichnet sich durch die vorliegende Überstruktur und eine zusätzliche Fehlordnung aus, die sich in Form einer irregulären Stapelabfolge der 020-Netzebenen äußert.

Die ionothermalen Synthesen mit anionen-gemischtem ionischen Flüssigkeiten des Typs $[\text{EMIm}]\text{Br}_{1-x}(\text{L-Lactat})_x$ führten hingegen zu einer vollständig anderen Produktselektivität. Während bei einer niedrigen Konzentrationen an *L*-Lactat-Anionen ($[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,88}(\text{L-Lactat})_{0,12}$) ein großporiges, zeotypes Aluminiumphosphat mit -CLO-Topologie (LUH-2) erhalten wurde, führte eine weitere Erhöhung des Lactat-Anteils ($[\text{EMIm}]\text{Br}_{0,75}(\text{L-Lactat})_{0,25}$) zu einem unporösen Aluminiumphosphat mit bislang unbekannter Struktur (LUH-3). In beiden Materialien konnte *L*-Lactat als Bestandteil der Struktur nachgewiesen werden. Wurde der Anteil an Bromid weiter erniedrigt, fand keine Kristallisation mehr statt. Dass in Abhängigkeit von der

Konzentration an *L*-Lactat unterschiedliche Strukturen generiert werden, wird auf die Ausbildung von supramolekularen Aggregaten bestehend aus [EMIm]⁺-Kationen und *L*-Lactat-Anionen zurückgeführt, die wahrscheinlich einen kooperativen strukturdirigierenden Effekt ausüben. Es wird vermutet, dass sich entweder deren Struktur in Abhängigkeit von den Konzentrationsverhältnissen ändert oder, dass der strukturdirigierende Effekt von der Konzentration der vorliegenden Aggregate abhängt. Eine zum LUH-3 isostrukturelle Verbindung konnte durch den Austausch von *L*-Lactat mit *L*-Aspartat erhalten werden, was darauf hindeutet, dass das Prinzip auch auf anderer Carbonsäuren übertragen werden kann. Das Aluminiumphosphat LUH-2 mit –CLO-Topologie konnte hingegen nicht mit *L*-Aspartat als Anion dargestellt werden, was wiederum für einen selektiven Einfluss des Lactats spricht.

Analog zum SIZ-3 aus der Mikrowellensynthese mit der anionen-gemischten ionischen Flüssigkeit [EMIm]Br_{0,88}(Tf₂N)_{0,12} verläuft auch die Kristallisation des LUH-2 im System [EMIm]Br_{0,88}(*L*-Lactat)_{0,12} nach einem nicht-klassischen Mechanismus ab. Zeitabhängige Studien zur Untersuchung des Kristallisationsmechanismus zeigten, dass die kubischen Kristalle durch orientierte Aggregation von nanokristallinen Primärbauereinheiten entstehen (siehe Abbildung 120).

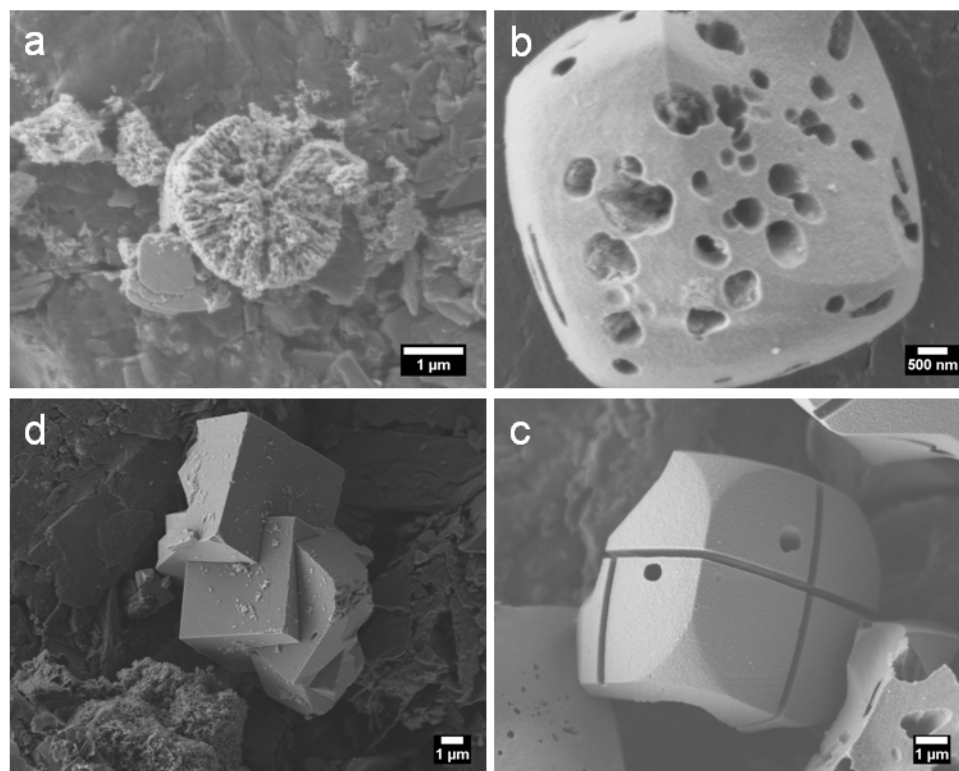


Abbildung 120: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Mesokristallen des LUH-2 nach einer Reaktionszeit von sieben (a), zehn (b), fünfzehn (c) und sechzig Minuten (d).

Bedingt durch diesen aggregationsvermittelten Mechanismus entstehen interpartikuläre Zwischenräume, wodurch das Material neben seiner charakteristischen Mikroporosität auch eine Mesoporosität aufweist. Interessanterweise gelang die Synthese des LUH-2 unter konventionellen Bedingungen nicht. Die Anwendung der Mikrowellensynthese erscheint somit nicht nur eine zeiteffiziente Methode zu sein, sondern auch ein Verfahren, um Kristallisationsprozesse gezielt zu initiieren.

In dieser Arbeit konnte erstmalig eindeutig nachgewiesen werden, dass durch den Einsatz von anionen-gemischten ionischen Flüssigkeiten ein signifikanter Effekt auf die Produktbildung in ionothermalen Synthesen von zeolitischen Materialien ausgeübt werden kann. Der bekannte strukturdirigierende Effekt der kationischen Komponente ionischer Flüssigkeiten konnte durch die Verwendung von Anionen mit ausgewählten Eigenschaften erweitert werden. Dabei spielen unserer Meinung nach sowohl allgemeine physikalisch-chemische Eigenschaften wie die Polarität der ionischen Flüssigkeit als auch spezifische Möglichkeiten der Aggregatbildung im Sinne kooperativer strukturdirigierender Effekte eine Rolle. Auf diese Weise konnten neuartige Materialien erhalten werden:

- eine SIZ-3-Variante mit ungewöhnlicher Morphologie;
- das LUH-2, ein großporiges, zeotypes Aluminiumphosphat mit –CLO-Topologie, das eine hierarchische Mikro-Mesoporosität aufweist; ein ähnliches, weniger gut charakterisiertes Material wurde erst parallel zu unseren Arbeiten erstmalig in der Literatur beschrieben,^[24]
- das LUH-3, dessen Strukturaufklärung im Rahmen dieser Arbeit noch nicht gelungen ist.

Für zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet ist die Verwendung von weiteren anionen-gemischten ionischen Flüssigkeiten von großem Interesse. Durch die gezielte Auswahl von Anionen, die effektiv mit dem Kation der ionischen Flüssigkeit in Wechselwirkung treten können, sollte es möglich sein, das Prinzip des kooperativen strukturdirigierenden Effekts noch weiter auszudehnen. Sollte es gelingen, supramolekulare Aggregate aus raumerfüllenden Kationen und Anionen zu generieren, könnten möglicherweise weitere zeotype Verbindungen mit ultragroßen Porendurchmessern synthetisiert werden. Ebenso erstrebenswert wären weitere

Versuche mit chiralen Anionen, um möglicherweise einen Übertrag der Chiralität auf das Gerüst zu erhalten, wie dies im Falle der MOFs bereits realisiert wurde.^[20] Die resultierenden Zeotypen könnten dann Anwendungen in der enantioselektiven Katalyse und Sorption finden. Für diese Zwecke wäre es wiederum interessant, neben Metallphosphaten auch Zeosile nach diesem Prinzip herstellen zu können. Die Herstellung solcher Verbindungen aus ionischen Flüssigkeiten gelang kürzlich erstmals durch Verwendung anionen-gemischter ionischer Flüssigkeiten mit Bromid- und Hydroxid-Anionen.^[21] Interessant wäre also die Untersuchung der Produktbildung in ionischen Flüssigkeiten, die neben Hydroxidionen auch organische Anionen enthalten.

7 Literaturverzeichnis

- [1] M. E. Davis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 1675.
- [2] W. F. Hölderich, J. Röseler, G. Heitmann, A. T. Liebens, *Catal. Today* **1997**, *37*, 353.
- [3] M. Tsapatsis, *Aiche. J.* **2002**, *48*, 654.
- [4] M. E. Davis, *Nature* **2002**, *417*, 813.
- [5] M. E. Davis, *Chem-Eur. J.* **1997**, *3*, 1745.
- [6] A. Corma, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559.
- [7] R. F. Lobo, S. I. Zones, M. E. Davis, *J. Inclus. Phenom. Mol.* **1995**, *21*, 47.
- [8] H. Gies, B. Marler, *Zeolites* **1992**, *12*, 42.
- [9] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
- [10] E. R. Parnham, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2204.
- [11] E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, *Nature* **2004**, *430*, 1012.
- [12] S. I. Zones, A. W. Burton, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4215.
- [13] S. I. Zones, *Zeolites* **1989**, *9*, 458.
- [14] Y. P. Xu, Z. J. Tian, S. J. Wang, Y. Hu, L. Wang, B. C. Wang, Y. C. Ma, L. Hou, J. Y. Yu, L. W. Lin, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2006**, *45*, 3965.
- [15] E. J. Fayad, N. Bats, C. E. A. Kirschhock, B. Rebours, A. A. Quoineaud, J. A. Martens, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2010**, *49*, 4585.
- [16] E. R. Parnham, R. E. Morris, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4882.
- [17] E. R. Parnham, P. S. Wheatley, R. E. Morris, *Chem. Commun.* **2006**, 380.
- [18] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green. Chem.* **2001**, *3*, 156.
- [19] Z. J. Lin, D. S. Wragg, J. E. Warren, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10334.
- [20] Z. J. Lin, A. M. Z. Slawin, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4880.
- [21] P. S. Wheatley, P. K. Allan, S. J. Teat, S. E. Ashbrook, R. E. Morris, *Chemical Science* **2010**, *1*, 483.
- [22] H. Ohno, K. Fukumoto, *Accounts Chem. Res.* **2007**, *40*, 1122.
- [23] R. S. Xu, W. P. Zhang, J. Guan, Y. P. Xu, L. Wang, H. J. Ma, Z. J. Tian, X. W. Han, L. W. Lin, X. H. Bao, *Chem-Eur. J.* **2009**, *15*, 5348.
- [24] Y. Wei, Z. J. Tian, H. Gies, R. S. Xu, H. J. Ma, R. Y. Pei, W. P. Zhang, Y. P. Xu, L. Wang, K. D. Li, B. C. Wang, G. D. Wen, L. W. Lin, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2010**, *49*, 5367.
- [25] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663.
- [26] R. E. Morris, S. J. Weigel, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 309.
- [27] R. M. Barrer, P. J. Denny, *J. Chem. Soc.* **1961**, 971.
- [28] J. C. Jansen, S. T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *137*, 175.
- [29] S. I. Zones, Y. Nakagawa, L. T. Yuen, T. V. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7558.
- [30] S. I. Zones, S. J. Hwang, M. E. Davis, *Chem-Eur. J.* **2001**, *7*, 1990.
- [31] S. I. Zones, R. J. Darton, R. Morris, S. J. Hwang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 652.
- [32] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1992**, 965.
- [33] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2000**, *39*, 3772.

- [34] P. Nockemann, B. Thijs, S. Pittois, J. Thoen, C. Glorieux, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, B. Kirchner, K. Binnemans, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20978.
- [35] D. S. Jacob, L. Bitton, J. Grinblat, I. Felner, Y. Koltypin, A. Gedanken, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3162.
- [36] W. M. Reichert, J. D. Holbrey, K. B. Vigour, T. D. Morgan, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2006**, 4767.
- [37] R. E. Morris, *Chem. Commun.* **2009**, 2990.
- [38] H. M. Luo, G. A. Baker, S. Dai, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 10077.
- [39] A. Chowdhury, S. T. Thynell, *Thermochim. Acta* **2006**, *443*, 159.
- [40] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermochim. Acta* **2000**, *357*, 97.
- [41] S. I. Zones, S. J. Hwang, S. Elomari, I. Ogino, M. E. Davis, A. W. Burton, *Cr. Chim.* **2005**, *8*, 267.
- [42] T. Loiseau, G. Ferey, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 413.
- [43] T. Loiseau, G. Ferey, *Actual. Chimique* **2006**, 78.
- [44] L. J. Han, Y. B. Wang, S. J. Zhang, X. M. Lu, *J. Cryst. Growth* **2008**, *311*, 167.
- [45] H. J. Ma, R. S. Xu, W. S. You, G. D. Wen, S. J. Wang, Y. Xu, B. C. Wang, L. Wang, Y. Wei, Y. P. Xu, W. P. Zhang, Z. J. Tian, L. W. Lin, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2009**, *120*, 278.
- [46] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2004**, *43*, 2334.
- [47] Z. Hulvey, D. S. Wragg, Z. J. Lin, R. E. Morris, A. K. Cheetham, *Dalton. T.* **2009**, 1131.
- [48] E. R. Parnham, R. E. Morris, *Accounts Chem. Res.* **2007**, *40*, 1005.
- [49] D. S. Wragg, A. M. Z. Slawin, R. E. Morris, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 411.
- [50] H. J. Ma, Z. J. Tian, R. S. Xu, B. C. Wang, Y. Wei, L. Wang, Y. P. Xu, W. P. Zhang, L. W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8120.
- [51] R. E. Morris, A. Burton, L. M. Bull, S. I. Zones, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2844.
- [52] M. A. Cambor, L. A. Villaescusa, M. J. Diaz-Cabanas, *Top. Catal.* **1999**, *9*, 59.
- [53] L. Schreyeck, J. Stumbe, P. Caullet, J. C. Mouganel, B. Marler, *Micropor. Mesopor. Mat.* **1998**, *22*, 87.
- [54] C. Schott-Darrie, J. Patarin, P. Y. Le Goff, H. Kessler, E. Benazzi, *Microporous Mater.* **1994**, *3*, 123.
- [55] R. S. Xu, X. C. Shi, W. P. Zhang, Y. P. Xu, Z. J. Tian, X. B. Lu, X. W. Han, X. H. Bao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2443.
- [56] L. Wang, Y. P. Xu, Y. Wei, J. C. Duan, A. B. Chen, B. C. Wang, H. J. Ma, Z. J. Tian, L. W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7432.
- [57] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Philos. Tr. R. Soc. S-A* **1951**, *243*, 299.
- [58] H. Cölfen, S. Mann, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2003**, *42*, 2350.
- [59] H. Cölfen, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2005**, *44*, 5576.
- [60] Z. P. Zhang, H. P. Sun, X. Q. Shao, D. F. Li, H. D. Yu, M. Y. Han, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 42.
- [61] S. Wohlrab, N. Pinna, M. Antonietti, H. Cölfen, *Chem-Eur. J.* **2005**, *11*, 2903.
- [62] R. L. Penn, J. F. Banfield, *Geochim. Cosmochim. Ac.* **1999**, *63*, 1549.
- [63] K. M. Ryan, A. Mastroianni, K. A. Stancil, H. T. Liu, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1479.

- [64] P. Simon, D. Zahn, H. Lichte, M. Kniep, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2006**, *45*, 1911.
- [65] S. Q. Li, C. Y. Wu, K. Sassa, S. Asai, *Mat. Sci. Eng. a-Struct.* **2006**, *422*, 227.
- [66] R. Q. Song, H. Cölfen, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1301.
- [67] X. J. Zheng, Q. Kuang, T. Xu, Z. Y. Jiang, S. H. Zhang, Z. X. Xie, R. B. Huang, L. S. Zheng, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4499.
- [68] C. E. A. Kirschhock, R. Ravishankar, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 11021.
- [69] C. E. A. Kirschhock, V. Buschmann, S. Kremer, R. Ravishankar, C. J. Y. Houssin, B. L. Mojet, R. A. van Santen, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2001**, *40*, 2637.
- [70] L. Sommer, *Ungewöhnliche Kristallformen bei zeolithartigen Verbindungen*, Diplomarbeit **2007**, Leibniz Universität Hannover.
- [71] H. Tang, J. C. Chang, Y. Y. Shan, S. T. Lee, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4016.
- [72] A. Taubert, C. Kubel, D. C. Martin, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2660.
- [73] Z. H. Li, A. Gessner, J. P. Richters, J. Kalden, T. Voss, C. Kubel, A. Taubert, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1279.
- [74] Z. H. Li, A. Shkilnyy, A. Taubert, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 4526.
- [75] D. Mumalo-Djokic, W. B. Stern, A. Taubert, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 330.
- [76] X. L. Hu, J. M. Gong, L. Z. Zhang, J. C. Yu, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4845.
- [77] B. Hu, L. H. Wu, S. J. Liu, H. B. Yao, H. Y. Shi, G. P. Li, S. H. Yu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2277.
- [78] J. K. Song, M. B. Zheng, Z. J. Yang, H. Q. Chen, H. Y. Wang, J. S. Liu, G. B. Ji, H. Q. Zhang, J. M. Cao, *Nanoscale Res. Lett.* **2009**, *4*, 1512.
- [79] C. Wakai, A. Oleinikova, M. Ott, H. Weingartner, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17028.
- [80] R. Martinez-Palou, *Mol. Divers.* **2010**, *14*, 3.
- [81] I. Bilecka, M. Niederberger, *Nanoscale* **2010**, *2*, 1358.
- [82] Z. J. Lin, D. S. Wragg, R. E. Morris, *Chem. Commun.* **2006**, 2021.
- [83] R. E. Morris, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, *47*, 442.
- [84] R. Cai, M. W. Sun, Z. W. Chen, R. Munoz, C. O'Neill, D. E. Beving, Y. S. Yan, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, *47*, 525.
- [85] G. A. Tompsett, W. C. Conner, K. S. Yngvesson, *Chem. Phys. Chem.* **2006**, *7*, 296.
- [86] Y. S. Li, W. S. Yang, *J. Membrane Sci.* **2008**, *316*, 3.
- [87] B. Panzarella, G. A. Tompsett, K. S. Yngvesson, W. C. Conner, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 12657.
- [88] W. C. Conner, G. Tompsett, K. H. Lee, K. S. Yngvesson, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13913.
- [89] S. H. Jung, J. S. Chang, J. S. Hwang, S. E. Park, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2003**, *64*, 33.
- [90] O. G. Somani, A. L. Choudhari, B. S. Rao, S. P. Mirajkar, *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *82*, 538.
- [91] G. A. Tompsett, B. Panzarella, W. C. Conner, K. S. Yngvesson, F. Lu, S. L. Suib, K. W. Jones, S. Bennett, *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, *77*.
- [92] G. A. Tompsett, B. A. Panzarella, W. C. Conner, S. Bennett, K. W. Jones, *Nucl. Instrum. Meth. B* **2007**, *261*, 863.
- [93] C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2004**, *43*, 6250.

- [94] X. X. Chen, W. F. Yan, X. J. Cao, J. H. Yu, R. R. Xu, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2009**, *119*, 217.
- [95] C. Reichardt, *Green Chem.* **2005**, *7*, 339.
- [96] A. J. Carmichael, K. R. Seddon, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 591.
- [97] J. Hoffmann, M. Nuchter, B. Ondruschka, P. Wasserscheid, *Green Chem.* **2003**, *5*, 296.
- [98] D. S. Wragg, P. J. Byrne, G. Giriat, B. Le Ouay, R. Gyepes, A. Harrison, A. G. Whittaker, R. E. Morris, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20553.
- [99] W. F. Yan, J. H. Yu, Z. Shi, R. R. Xu, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 379.
- [100] S. H. Jung, T. H. Jin, Y. K. Hwang, J. S. Chang, *Chem-Eur. J.* **2007**, *13*, 4410.
- [101] J. D. Hancock, J. H. Sharp, *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, *55*, 74.
- [102] S. F. Hulbert, *J. Br. Ceram. Soc.* **1969**, *6*, 11.
- [103] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- [104] W. H. Flygare, R. C. Benson, *Mol. Phys.* **1971**, *20*, 225.
- [105] T. Takei, M. Chikazawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **1998**, *106*, 353.
- [106] P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, R. Russo, A. V. Neimark, *Langmuir* **2000**, *16*, 2311.
- [107] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- [108] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
- [109] G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1983**, *16*, 470.
- [110] A. Saito, H. C. Foley, *Aiche. J* **1991**, *37*, 429.
- [111] P. Tarazona, *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 2672.
- [112] P. Tarazona, R. Evans, U. M. B. Marconi, *Mol. Phys.* **1985**, *54*, 1357.
- [113] P. Tarazona, L. Vicente, *Mol. Phys.* **1985**, *56*, 557.
- [114] A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, *Mater. Res. Soc. Symp. P* **1998**, *492*, 27.
- [115] P. I. Ravikovitch, G. L. Haller, A. V. Neimark, *Adv. Colloid Interfac.* **1998**, *76*, 203.
- [116] A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, *Characterization of Porous Solids V* **2000**, *128*, 51.
- [117] P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, A. V. Neimark, *Phys. Rev. E* **2001**, *6401*.
- [118] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir* **2006**, *22*, 10864.
- [119] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir* **2006**, *22*, 11171.
- [120] J. P. Olivier, *Journal of Porous Materials* **1995**, *2*, 9.
- [121] P. I. Ravikovitch, D. Wei, W. T. Chueh, G. L. Haller, A. V. Neimark, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3671.
- [122] A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, M. Grün, F. Schüth, K. K. Unger, *J. Colloid Interf. Sci.* **1998**, *207*, 159.
- [123] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6817.
- [124] K. Morishige, N. Tateishi, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2301.
- [125] D. H. Everett, *Chem. Brit.* **1967**, *3*, 341.
- [126] P. C. Ball, R. Evans, *Langmuir* **1989**, *5*, 714.
- [127] P. I. Ravikovitch, S. C. O. Domhnaill, A. V. Neimark, F. Schüth, K. K. Unger, *Langmuir* **1995**, *11*, 4765.
- [128] M. Thommes, R. Köhn, M. Fröba, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7932.
- [129] A. Vishnyakov, A. V. Neimark, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7009.
- [130] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir* **2002**, *18*, 9830.
- [131] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir* **2006**, *22*, 756.

- [132] C. J. Rasmussen, A. Vishnyakov, M. Thommes, B. M. Smarsly, F. Kleitz, A. V. Neimark, *Langmuir* **2010**, *26*, 10147.
- [133] A. V. Neimark, A. Vishnyakov, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*.
- [134] E. R. Parnham, R. E. Morris, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3682.
- [135] M. M. Harding, B. M. Kariuki, *Acta Crystallogr. C* **1994**, *50*, 852.
- [136] N. Rajic, A. Meden, P. Sarv, V. Kaucic, *Micropor. Mesopor. Mat.* **1998**, *24*, 83.
- [137] A. Tuel, S. Caldarelli, A. Meden, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Ristic, N. Rajic, G. Mali, V. Kaucic, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5697.
- [138] A. Bondi, *J. Phys. Chem.-Us.* **1964**, *68*, 441.
- [139] J. H. Deboer, B. G. Linsen, Vanderpl.T, Zonderva.Gj, *J. Catal.* **1965**, *4*, 649.
- [140] J. W. Richardson, J. J. Pluth, J. V. Smith, *Acta Crystallogr. B* **1988**, *44*, 367.
- [141] M. Niederberger, H. Cölfen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3271.
- [142] N. Jongen, P. Bowen, J. Lemaitre, J. C. Valmalette, H. Hofmann, *J. Colloid Interf. Sci.* **2000**, *226*, 189.
- [143] N. Kawame, D. Ikuta, H. Kanazawa, K. Ito, M. E. Gunter, M. B. Boisen, O. Tamada, *Am. Mineral.* **2007**, *92*, 892.
- [144] S. H. Park, H. Boysen, J. B. Parise, *Acta Crystallogr. B* **2006**, *62*, 42.
- [145] K. Na, M. Choi, W. Park, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4169.
- [146] M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2009**, *461*, 246.
- [147] H. A. Graetsch, *Neues Jb. Miner. Monat* **2003**, 289.
- [148] H. N. Ng, C. Calvo, *Can. J. Phys.* **1976**, *54*, 638.
- [149] K. Fukumoto, M. Yoshizawa, H. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2398.
- [150] Y. Q. Hu, H. C. Jiang, X. C. Zhang, Z. P. Liu, J. Ren, R. J. Liu, *J. Mol. Struct-Theochem.* **2009**, *915*, 132.
- [151] S. Aparicio, R. Alcalde, M. Atilhan, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 5795.
- [152] S. J. Lohmeier, M. Wiebcke, P. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 147.
- [153] M. Estermann, L. B. Mccusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* **1991**, *352*, 320.
- [154] M. Tromel, *Z. Naturforsch. B* **2000**, *55*, 243.
- [155] W. Schmidt, F. Schuth, S. Kallus, *Progress in Zeolite and Microporous Materials, Pts a-C* **1997**, *105*, 771.
- [156] R. Fricke, H. L. Zubowa, J. RichterMendau, E. Schreier, U. Steinike, *Zeolites: A Refined Tool for Designing Catalytic Sites* **1995**, *97*, 477.
- [157] H. L. Zubowa, E. Schreier, K. Jancke, U. Steinike, R. Fricke, *Collect. Czech. Chem. C* **1995**, *60*, 403.
- [158] D. Massiot, B. Touzo, D. Trumeau, J. P. Coutures, J. Virlet, P. Florian, P. J. Grandinetti, *Solid State Nucl. Mag.* **1996**, *6*, 73.
- [159] L. Frydman, J. S. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5367.
- [160] C. S. Blackwell, R. L. Patton, *J. Phys. Chem.-Us.* **1984**, *88*, 6135.
- [161] J. H. Baltisberger, Z. Xu, J. F. Stebbins, S. H. Wang, A. Pines, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7209.
- [162] L. Sierra, C. Deroche, H. Gies, J. L. Guth, *Microporous. Mater.* **1994**, *3*, 29.
- [163] A. Matijasic, J. L. Paillaud, J. Patarin, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1345.
- [164] P. Reinert, B. Marler, J. Patarin, *Chem. Commun.* **1998**, 1769.
- [165] O. Grassmann, G. Müller, P. Löbmann, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4530.
- [166] I. Sethmann, A. Putnis, O. Grassmann, P. Löbmann, *Am. Mineral.* **2005**, *90*, 1213.

- [167] J. Garcia-Carmona, M. A. Fanovich, J. Llibre, R. Rodriguez-Clemente, C. Domingo, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2002**, *54*, 127.
- [168] M. E. Davis, C. Montes, P. E. Hathaway, J. P. Arhancet, D. L. Hasha, J. M. Garces, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3919.
- [169] T. Ito, K. Inumaru, M. Misono, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9958.
- [170] T. X. Wang, H. Colfen, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3246.
- [171] P. Van der Voort, M. Benjelloun, E. F. Vansant, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9027.
- [172] P. Van Der Voort, P. I. Ravikovitch, K. P. De Jong, A. V. Neimark, A. H. Janssen, M. Benjelloun, E. Van Bavel, P. Cool, B. M. Weckhuysen, E. F. Vansant, *Chem. Commun.* **2002**, 1010.
- [173] P. Van Der Voort, P. I. Ravikovitch, K. P. De Jong, M. Benjelloun, E. Van Bavel, A. H. Janssen, A. V. Neimark, B. M. Weckhuysen, E. F. Vansant, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5873.
- [174] A. Karlsson, M. Stöcker, R. Schmidt, *Micropor. Mesopor. Mat.* **1999**, *27*, 181.
- [175] R. L. Bedard, C. L. Bowes, N. Coombs, A. J. Holmes, T. Jiang, S. J. Kirkby, P. M. Macdonald, A. M. Malek, G. A. Ozin, S. Petrov, N. Plavac, R. A. Ramik, M. R. Steele, D. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2300.
- [176] G. Cassanas, M. Morssli, E. Fabregue, L. Bardet, *J. Raman Spectrosc.* **1991**, *22*, 409.
- [177] Y. Nishikawa, K. Fujiwara, M. Osawa, K. Takamura, *Anal. Sci.* **1993**, *9*, 811.
- [178] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2005**, *82*, 1.

8 Anhang

A Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Hersteller	CAS-Nr.	Reinheit
Aluminium- <i>L</i> -lactat	Aldrich	18917-91-4	97 %
Aluminiumtriisopropylat	Aldrich	555-31-7	≥ 98 %
<i>L</i> -Asparaginsäure	Aldrich	56-84-8	≥ 98 %
Bromethan	Sigma-Aldrich	74-96-4	98 %
Cab-osil® M-5	Supelco Analytical	112945-52-5	
Cobalt(II)hydroxid	Aldrich	21041-93-0	95 %
Ethanol absolut	Sigma-Aldrich	64-17-5	
Ethylacetat	Fluka	141-78-6	≥ 99 %
1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid	Fluka	65039-08-9	≥ 97 %
1-Ethyl-3-methylimidazolium- <i>L</i> (+)-lactat	Aldrich	878132-19-5	≥ 95 %
1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydrogencarbonat	Aldrich	947601-94-7	≈ 50 % in MeOH
Flusssäure	Sigma-Aldrich	7664-39-3	48 %
1-Methylimidazol	Sigma-Aldrich	616-47-7	≥ 99 %
Methanol	Sigma-Aldrich	67-56-1	≥ 99.8 %
<i>D</i> (-)-Lactatsäure	Sigma	10326-41-7	98 %
<i>L</i> -Lactatsäure	Sigma	50-21-5	
<i>N</i> -Lithiotrifluormethansulfonimid	Aldrich	90076-65-6	97 %
Silbernitrat	Riedel-de Haën	7761-88-8	99.8 %
Phosphorsäure	Sigma-Aldrich	7664-38-2	85 %

B Publikationen

Vorträge

Phase selectivity in ionothermal zeotype synthesis by using anionic mixed ionic liquids

S.J. Lohmeier, P. Behrens, R.E. Morris

March 3rd-5th 2010, 22. Deutsche Zeolith-Tagung DZT, Munich

Phase selectivity in ionothermal zeotype synthesis by using ionic liquids with mixed anions

S.J. Lohmeier, O. Czuprat, R.E. Morris, P. Behrens

July 4th-9th 2010, International Zeolite Conference IZC, Sorrento, Italy

Rapid room-temperature synthesis and characterization of zeolite imidazolate framework nanocrystals

J. Cravillon, S.J. Lohmeier, A. Feldhoff, M. Wiebcke

March 4th-6th 2010, 21. Deutsche Zeolith-Tagung DZT, Kiel

Artikel

A. Schaate, P. Roy, T. Preuße, S.J. Lohmeier, A. Godt, P. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, DOI: 10.1002/anie.200

N. Ehlert, M. Badar, A. Christel, S.J. Lohmeier, T. Luessenhop, M. Stieve, T. Lenarz, P.P. Mueller, P. Behrens, *J. Mater. Chem.*, **2011**, DOI: 10.1039/c0jm01487g.

J. Cravillon, S. Münzer, S.J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 1410–1412.

S.J. Lohmeier, M. Wiebcke, P. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, *634*, 147-152.

P. Behrens, R. Munnkhoff, A.M. Schneider, S. Münzer, K. Schaper, F. Heinroth, B. Beiße, K. Bokelmann, N. Ehlert, M. Jahns, S. Klingelhöfer, S.J. Lohmeier, C. Meneking, S. Noyun, S. Steinhaus, B. Ufer, *Praxis Naturwiss. Chem. Schule*, **2008**, *57*(3), 12.

P. Behrens, K. Bokelmann, R. Munnkhoff, S.J. Lohmeier, J. Morell, M. Fröba, C. Jaeger, *Chem. Mater.*, *eingereicht*.

*Posterpräsentationen***Phase selectivity in ionothermal zeotype synthesis by using anionic mixed ionic liquids***S.J. Lohmeier, P. Behrens, R.E. Morris*March 3rd-5th 2010, 22. Deutsche Zeolith-Tagung DZT, Munich**Can periodic porous poly(imide)-based frameworks be discovered?***S.J. Lohmeier, A.M. Schneider, M. Wiebcke*March 4th-6th 2009, 21. Deutsche Zeolith-Tagung DZT, Kiel**Zirconium-based Metal-organic Framework Materials***A.Schaate, P. Roy, S.J. Lohmeier, M. Wiebcke, A. Godt, P. Behrens*March 4th-6th 2009, 21. Deutsche Zeolith-Tagung DZT, Kiel**Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework***J. Cravillon, S.J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke*June 17th-19^h 2009, Functional Metal-Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts MOFCAT, Oslo, Norwegen**Channels resulting from assembly of one-dimensional coordination polymers***R: Muennekhoff, S.J. Lohmeier, M. Wiebcke, P. Behrens*June 17th-19^h 2009, Functional Metal-Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts MOFCAT, Oslo, Norwegen**Ionothermal Synthesis and Characterization of a New Layered Propylene Diammonium Gallium Phosphate***S.J. Lohmeier, M. Wiebcke, P. Behrens*March 5th-7th 2008, 20. Deutsche Zeolith-Tagung DZT, Halle

C Lebenslauf

Name Sven Jare Lohmeier
Geburtsdatum 04.02.1981
Geburtsort Minden
Adresse Simrockstr. 25, 30171 Hannover

Schulbildung

1995 – 2001 Städtisches Gymnasium Petershagen
2001 Abitur

Zivildienst

September 2001 – Berufsfeuerwehr Minden als Rettungssanitäter
Mai 2002

Praktika

Juli 2002 – EON-Kraftwerk Heyden, Praktikum im Labor des Kraftwerks
August 2002

Studium

Oktober 2002 – Studiengang Chemie Diplom an der Gottfried Wilhelm Leibniz
Mai 2007 Universität Hannover

Titel der Diplomarbeit:
„Neuartige strukturdirigierende Agenzien für die Synthese
zeolithartiger Verbindungen“

Berufserfahrung

seit Mai 2007 Beginn der Promotion in der Arbeitsgruppe von
Prof. Dr. Peter Behrens, Institut für Anorganische Chemie,
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
Wissenschaftlicher Hochschulmitarbeiter

Thema: Synthese und Charakterisierung von in ionischen
Flüssigkeiten hergestellten Aluminiumphosphaten

Auslandsaufenthalt

**Juli 2009 –
September 2009** Forschungsaufenthalt an der University of St Andrews,
Schottland in der Arbeitsgruppe von Prof. Russell E. Morris

Stipendien

**November 2007 –
Januar 2009** Doktorandenstipendium des Fonds der Chemischen Industrie

**August 2009 –
Oktober 2009** Kurzstipendium des Deutschen Akademischen
Austauschdienstes (DAAD) für Doktoranden