Dualkatalytische Synthese von maßgeschneiderten *Reverse Pluronics* zur Herstellung von geordneten, mesoporösen Kohlenstoff- und Silikamaterialien

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart

Zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Charlotte Vogler

Aus Rostock

Hauptberichter: PD Dr. Stefan Naumann

1. Mitberichter: Prof. Dr. Thomas Sottmann

2. Mitberichter: Prof. Dr. Elias Klemm

Tag der mündlichen Prüfung: 25.04.2023

Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart

2023

„Man merkt nie, was schon getan wurde, man sieht immer nur, was noch zu tun bleibt."

Marie Curie

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von Juli 2019 – August 2022 am Institut für Polymerchemie (Universität Stuttgart) unter der Betreuung von PD Dr. Stefan Naumann durchgeführt.

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

"Dualkatalytische Synthese von maßgeschneiderten *Reverse Pluronics* zur Herstellung von geordneten, mesoporösen Kohlenstoff- und Silikamaterialien."

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled

"Dualkatalytische Synthese von maßgeschneiderten *Reverse Pluronics* zur Herstellung von geordneten, mesoporösen Kohlenstoff- und Silikamaterialien."

is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

Name/Name: _____

Unterschrift/Signed: _____

Datum/Date: _____

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei PD Dr. Stefan Naumann für das entgegengebrachte Vertrauen bedanken, mich in seinen Arbeitskreis aufgenommen zu haben und am SFB-Projekt teil haben zu lassen. Vielen Dank für die angenehme gemeinsame Zeit, die durch Herausforderungen und spannende Erkenntnisse begleitet wurde, die ausgezeichnete Betreuung zu jeder Zeit und die äußerst schnellen und hilfreichen Korrekturen von Veröffentlichungen und dieser Doktorarbeit.

Ebenso danke ich Dr. Johanna Bruckner, mich genauso herzlich in den AK Gießelmann integriert zu haben, für die große Hilfsbereitschaft, die vielen anfänglichen SAXS-Messungen und die kompetente Einweisung in die Thematik und die Geräte. Danke für deine unerschöpflichen Mühen das Beste aus allem herauszuholen und für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Prof. Dr.-Ing. E. Klemm und Prof. Dr. T. Sottmann danke ich für die Übernahme der Gutachtertätigkeit und des Prüfungsvorsitzes. Ebenfalls möchte ich mich bei Prof. Dr. M. R. Buchmeiser bedanken, welcher zu Beginn die offizielle Betreuung meiner Doktorarbeit übernahm.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. Dongren Wang, Mike Wendel und Felicia Keller, die täglich dafür sorgten, dass innerhalb des Arbeitskreises alles reibungslos abläuft. Ebenso gebührt Dr. Elisabeth Rüthlein mein Dank, sowohl für die kompetente Hilfe in jeglichen Fragestellungen rund um den SFB als auch für die vielen netten Unterhaltungen während der Mittagspause.

Als nächstes möchte ich mich bei den Naumännern und NHOes Alexander Balint, Felix Markus, Iris Haug und Ayla Sirin-Sariaslan für die verrückte Zeit im Labor bedanken. Alex, danke, dass du den AK Naumann an dem Tag meines Vorstellungsgesprächs so sympathisch vertreten hast, das war ausschlaggebend für meine Entscheidung. Danke, dass du an den schlechten Tagen immer ein offenes Ohr hattest und den Zusammenhalt im Labor gestärkt hast. Niemand hat die Box so gut geputzt wie du! Die Gespräche mit dir waren immer Balsam für die Seele. Wie oft habe ich deswegen meine Bahn verpasst, und das gerne. Flex, es war immer ein Vergnügen mit dir, während der Pausen auf den Tagungen an die frische Luft zu hechten und möglichst viele Schritte aufzuholen. Danke, dass man sich auch immer auf dich verlassen konnte, dass der Carrot Cake aufgegessen wird, auch wenn das bedeutet, dass du den halben Kuchen in deine Tupperdose stopfen musst. Iris, bei dir möchte ich mich für die

abwechslungsreichen Tage im Labor bedanken, dank dir wurde es nie langweilig. Deine Disney- oder Weihnachts-Playlist ist unübertroffen und wird es auch immer bleiben. Durch dich habe ich täglich meinen Tropfen Kaffee in der Milch gehabt, du weißt, das muss gelernt sein, ohne den wäre ich nicht durch den Tag gekommen. Danke für das Korrekturlesen meiner Doktorarbeit, auf deine Kommasetzung ist Verlass! Aylö deine Motivation ist bemerkenswert und hat mich immer gepusht. Vielleich schaffst du es ja trotzdem irgendwann mal pünktlich zur Mittags- oder Kaffeepause zu kommen. Ich habe die Zeit mit dir immer genossen, ob im Labor oder privat! Zuletzt möchte ich mich bei Alina bedanken. Danke für die vielen intensiven Gespräche, deine verrückten Witze, die ich bis heute nicht verstehe und dafür, dass du die Liebe zu Pflanzen mit mir geteilt hast. Ich vermisse unsere Ausflüge in den Baumarkt.

Auch dem gesamten AK Buchmeiser möchte ich für die schöne Zeit, die gesprächigen Mittagspausen und fürs gelegentliche Ausleihen von Glasgeräten danken, wenn mal wieder ein 500 mL-Schlenk zertrümmert wurde. Julian, Felix Z., Phil und Jonas, es hat immer Spaß gemacht, wenn ihr dabei wart, ob beim Mittagessen, während der Kaffeepause oder beim Zusammensitzen im Biergarten.

Zuletzt möchte ich mich für den Rückhalt meiner Familie und meiner Freunde bedanken. Mein besonderer Dank gilt zudem meinem Freund Konstantin, der mich seit Beginn des Studiums immer unterstützt hat und ohne den diese Doktorarbeit nicht möglich gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation I

Declaration of Authorship I

Danksagung III

Inhaltsverzeichnis V

Abkürzungsverzeichnis IX

Motivation XIII

Zusammenfassung XV

Abstract XXI

1 Theoretische Grundlagen 1

1.1 *N*-heterozyklische Olefine (NHOs) 1

1.2 Anionisch ringöffnende Polymerisation (aROP) 4

1.3 Lewis-Paar Polymerisation (LPP) 9

1.4 Poröse Materialien 16

1.4.1 Geordnete mesoporöse Materialien 17

1.4.1.1 Mesoporöse Siliciumdioxid Materialien 18

1.4.1.2 Mesoporöse Kohlenstoffmaterialien 36

1.5 Charakterisierungsmethoden 55

1.5.1 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) 55

1.5.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) 58

1.5.2 N_2-Physisorption 59

1.5.2.1 Isothermentypen nach IUPAC 60

1.5.2.2 Hysteresetypen nach IUPAC 61

1.5.2.3 Bestimmung der Porengrößenverteilung 62

2 Ergebnisse und Diskussion 65

2.1 Kapitel 1: Dualkatalytische Polymerisation mit Et_3B 65

2.1.1 Einleitung 65

2.1.2 Synthese und Charakterisierung 66
2.1.3 Ergebnisse und Diskussion 69
2.1.4 Zusammenfassung und Ausblick 78
2.2 Kapitel 2: Mesoporöse Kohlenstoffmaterialien 81
2.2.1 Porenkontrolle 81
2.2.1.1 Einleitung 81
2.2.1.2 Synthese und Charakterisierung 83
2.2.1.3 Ergebnisse und Diskussion 86
2.2.1.4 Zusammenfassung und Ausblick 101
2.2.2 Porenverengung durch Quellmittel GTA 102
2.2.2.1 Einleitung 102
2.2.2.2 Synthese und Charakterisierung 104
2.2.2.3 Ergebnisse und Diskussion 104
2.2.2.1 Zusammenfassung und Ausblick 113
2.3 Kapitel 3: Herstellung mesoporöser Siliciumdioxidmaterialien 115
2.3.1 Einleitung 115
2.3.2 Synthese und Charakterisierung 116
2.3.3 Ergebnisse und Diskussion 120
2.3.4 Zusammenfassung und Ausblick 135
3 Experimenteller Teil 137
3.1 Allgemeines 137
3.1.1 Arbeitsmethoden 137
3.1.2 Lösemittel und Chemikalien 137
3.2 Ausstattung und Analytik 138
3.2.1 NMR 138
3.2.2 GPC 138
3.2.3 MALDI ToF 138
3.2.4 SAXS 139

3.2.5 Sorptionsmessungen 139
3.2.6 TEM 139
3.2.7 EDX-Spektroskopie 140
3.2.8 Raman-Spektroskopie 140
3.2.9 POM 140
3.2.10 DSC 141
3.3 Synthesemethoden 141
3.3.1 Synthese der *Reverse Pluronics* $PPO_{n/2}$-PEO_m-$PPO_{n/2}$ 141
3.3.2 Herstellung Kohlenstoffmaterialien 141
3.3.2.1 Phenolharz – Synthese 141
3.3.2.2 Filmgießen ohne Quellmittel 142
3.3.2.3 Filmgießen mit GTA 142
3.3.2.4 Thermopolymerisation und Carbonisierung 142
3.3.3 Herstellung Siliciumdioxidmaterialien 143
3.3.3.1 True Liquid Crystal Templating 143
4 Referenzen 145
5 Anhang 165

Abkürzungsverzeichnis

2D	Zweidimensional
a	Gitterkonstante
II	Packungsparameter
AH	Aktiviertes Hydroxyl
AM	Aktiviertes Monomer
AOT	Bis-(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat Natriumsalz
Ar	Argon
aROP	Anionisch ringöffnende Polymerisation
ATRP	*Atom Tranfer Radical Polymerization*
B	Organobase
BCP	Blockcopolymer
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BHT	3.5-di-tert-butyl-4-hydroxytoluol
BJH	Barett-Joyner-Halenda
BnOH	Benzylalkohol
CAACs	Zyklische Alkylaminocarbene
C_{exo}	Exozyklisches Kohlenstoff
CLA	Klassisches Lewis-Addukt
cmc	*critical micelle concentration* (kritische Mizellbildungskonzentration)
CTAB	Cethyltrimethylammoniumbromid
d	Netzebenenabstand
DABCO	1.4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DBU	1.8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DFT	Dichtefunktionaltheorie
d_{Meso}	Mesoporendurchmesser
$Đ_M$	Polydispersität
DMC	Doppelmetallcyanid
DMMA	*N*, *N*-Dimethylacrylamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOP	Dioctylphtalat
DP	Polymerisationsgrad
DSC	*Differential Scanning Calorimetrie* (Dynamische Differenzkalorimetrie)

D_W	Wanddicke
EISA	*Evaporation-Induced Self-Assembly* (verdampfungs-induzierte Selbstassemblierung)
EO	Ethylenoxid
EtOH	Ethanol
EZ	Elementarzelle
F127	EO_{106}-PO_{70}-EO_{106}
fcc	*face centered cubic* (kubisch-flächenzentriert)
FDU	*Fudan University*
FLP	Frustiertes Lewis-Paar
FSM	*Folded Sheet Material*
GBL	γ-Butyrolacton
GPC	Gelpermeationschromatographie
GTA	Glycerintriacetat
HMS	Hexagonal-mesoporöses Siliciumdioxid
I	*Inorganic species* (Anorganische Spezies)
$Ia\bar{3}d$	Raumgruppe der bikontinuierlich-kubischen Struktur/Phase
ILP	Isoliertes Lewis-Paar
$Im\bar{3}m$	Raumgruppe der kubisch-flächenzentrierten Struktur/Phase
IMes	1.3-bis(2.4.6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry*
KH	Kaliumhydrid
KIT	*Korea Advanced Institute of Science and Technology*
L121	EO_5-PO_{62}-EO_5
L_α	Lamellar alpha
LA	Lewis-Säure
LB	Lewis-Base
LC	*Liquid Crystal* (Flüssigkristall)
LCT	*Liquid Crystal Templating* (Flüssigkristall-Templating)
LLC	*Lyotropic Liquid Crystal* (Lyotroper Flüssigkristall)
LP	Lewis-Paar
LPP	Lewis-Paar-Polymerisation
M41S	Mesoporöse Molsieb-Materialien
MALDI-ToF	*Matrix Assisted Light Desorption Ionization - Time of Flight*

MBL	α-Methylen-γ-Butyrolacton
MCM	*Mobil Composition of Matter*
MeI	Methyliodid
Mg(HMDS)$_2$	Magnesium-bis-(hexamethyldisilazid)
MIC	Mesoionische Carbene
MMA	Methylmethacrylat
γ-MMBL	γ-Methyl-α-Methylen-γ-Butyrolacton
M_n	Zahlenmittleres Molekulargewicht
MOF	*Metal-Organic Frameworks*
MSU	*Michigan State University*
N$_2$	Stickstoff
NCS	*Nanocast Silica*
NHC	*N*-heterozyklische Carbene
NHO	*N*-heterozyklische Olefine
NMR	*Nuclear Magnetic Resonance*
OMC	*Ordered mesoporous carbon*
OMS	*Ordered mesoporous silica*
p	Druck
p_0	Sättigungsdampfdruck
p/p_0	Relativdruck
p6mm	2D-Raumgruppe der hexagonalen Struktur/Phase
P123	EO_{20}-PO_{70}-EO_{20}
PA	Protonenaffinität
PB	Phosphazenbase
PDL	ω-Pentadecalacton
PEO	Poly(ethylenoxid)
pK_s	Säurekonstante
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMO	Periodisches mesoporöses Organosilikat
PO	Propylenoxid
POM	*Polarized Optical Microscopy* (Polarisationsmikroskopie)
PPO	Poly(propylenoxid)
PS	Polystyrol
PSD	*Pore Size Distribution* (Porengrößenverteilung)
RAFT	*Reversible-Addition-Fragmention Chain-Transfer Polymerization*

REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
S	*Surfactant* (Tensid, grenzflächenaktive Substanz)
SAXS	Small angle X-ray scattering
SBA	*University of California, Santa Barbara*
SDA	Struktur-dirigierendes Mittel
SSA_{total}	Spezifische Oberfläche
T	Temperatur
T_C	Carbonisierungstemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TITM	Tris(2-ethyl)trimellitat
TLCT	*True Liquid Crystal Templating*
TMB	Trimethylbenzol
TMOS	Tetramethylorthosilikat
TON	*Turn-Over-Number*
VL	δ-Valerolacton
V_{Pore}	Porenvolumen
w	Massenbruch
wt%	Gewichtprozent
WW	Wechselwirkungen

Motivation

Aufgrund ihrer vielseitig einstellbaren Eigenschaften stehen geordnete mesoporöse Materialien schon seit vielen Jahren im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses. Besonders Siliciumdioxid- und Kohlenstoffmaterialien, die den heutigen Standard in puncto mechanischer und chemischer Stabilität definieren, zeichnen sich neben der geringen Dichte durch eine große Oberfläche und die vielfältigen Möglichkeiten zu deren Funktionalisierung aus. Ein weiterer Aspekt liegt zudem in der Möglichkeit die Poreneigenschaften, unter anderem die Morphologie und Porengröße dieser Materialien abstimmen zu können, wodurch diese interessant für eine Vielzahl von Anwendungen sind.[1–5]

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung hochwertiger mesoporöser Siliziumdioxid- und Kohlenstoffmaterialien in Hinblick auf ihre Fähigkeit, als Trägermaterialien für die heterogene Katalyse zur Untersuchung von *Confinement* Effekten eingesetzt zu werden. Um qualitativ hochwertige mesoporöse Materialien mit verschiedenen Porendurchmessern zu erhalten, sollten systematische Studien mit maßgeschneiderten amphiphilen Blockcopolyethern des Typs $PPO_{n/2}$-PEO_m-$PPO_{n/2}$ (*Reverse Pluronics*) durchgeführt werden, die in *soft-templating* Ansätzen als struktur-dirigierendes Mittel (SDA) agieren.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigte sich daher zunächst mit der Synthese der maßgeschneiderten Triblockcopolymere, die durch Anwendung des im Arbeitskreis NAUMANN etablierten organokatalytischen Syntheseansatzes mit *N*-heterozyklischen Olefinen (NHOs) erfolgen sollte.[6] Zudem war es das Ziel diesen in Hinblick auf die Polymerisationseffizienz und -kontrolle zu optimieren, indem Triethylboran als Lewis-Säure eingesetzt werden sollte. Dies soll schließlich auch gut verfügbaren und robusten Stickstoffbasen wie DBU, DABCO oder DMAP den Zugang zu einer Bibliothek definierter, amphiphiler Polymere mit fein einstellbaren Polypropylen-Blocklängen (PPO) ermöglichen, da solche systematisch abgestuften Polyether nicht im Handel erhältlich sind.

Der zweite Teil befasste sich mit der Herstellung mesoporöser Kohlenstoffmaterialien mit definierter Porenstruktur und einem breiten Bereich an adressierbaren Porendurchmessern. Es ist anzumerken, dass die Porengröße ausschließlich durch Manipulation eines einzigen Parameters, nämlich dem Polymerisationsgrad (DP) des lipophilen PPO-Blocks der sogenannten *Reverse Pluronics*, gesteuert werden sollte. Ein Ansatz zur Realisierung solcher Materialien bestand darin, einen vollständig organischen Selbstorganisierungsprozess (EISA)

mit anschließender Vernetzung und Carbonisierung zu nutzen. Es wurden Materialien mit langen, zylindrischen und isolierten Porenkanälen (2D-hexagonale Morphologie, ebene Raumgruppe: *p6mm*) und einheitlichen Porengrößen im Bereich von 2-10 nm angestrebt. In einer alternativen Strategie sollte der Porendurchmesser durch die Zugabe des Quellmittels Glycerintriacetat (GTA) angepasst werden, mit dem Ziel den für die Untersuchung von *Confinement* Effekten bedeutenden Bereich (2-7 nm) anzusteuern.

Im letzten Teil der Arbeit sollte der Anwendungsbereich der synthetisierten Blockcopolymere erweitert werden, indem diese als flüssigkristalline Template zur Herstellung von mesoporösen Silicamaterialien eingesetzt wurden. Ein weiteres Ziel war es, die Grenzen der bisher verfügbaren mesoporösen Siliciumdioxidmaterialien zu erweitern. Dies umfasst im Besonderen die Erweiterung der momentan verfügbaren Porendurchmesser auf 20 nm, wobei die präzise Kontrolle des Porendurchmessers und das Vorhandensein einer 2D-hexagonalen Porenanordnung im Vordergrund stand, um schlüssige Untersuchungen von *Confinement* Effekten im Rahmen des SFB 1333 zu ermöglichen. Zur Herstellung der Materialien sollte der *True Liquid Crystal Templating* Ansatz herangezogen werden.

Zusammenfassung

Geordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien (OMCs) sind in den letzten Jahrzehnten in den Fokus der interdisziplinären Forschung gerückt und werden heute als entscheidend für eine Reihe von Schlüsseltechnologien angesehen.[1] Dies ist auf ihre vielseitig einstellbaren Eigenschaften zurückzuführen, da neben der Oberfläche, dem Porenvolumen, der Porengröße oder -anordnung beispielsweise auch die Oberflächenfunktionalitäten leicht modifiziert werden können.[2–5] In den letzten Jahren ist die Anzahl an geeigneten Herstellungsmethoden für Kohlenstoffmaterialien stark gestiegen.[7–10] Dabei standen Soft-Templating Ansätze im Vordergrund, da diese die Zugänglichkeit und Skalierbarkeit von verfügbaren Zielstrukturen erleichtern. Ein gut etabliertes und repräsentatives Beispiel stellt dabei der sogenannte EISA (*evaporation-induced self-assembly*) Prozess dar, der von DAI[11] und ZHAO[12] entwickelt wurde und die Phänomene der Selbstorganisation, die durch den amphiphilen Charakter eines SDA (*structure-directing agent*) angetrieben werden, nutzt. Als SDA werden in der Regel Blockcopolymere (BCPs) mit lipophilen und hydrophilen Blöcken eingesetzt. Ein beliebtes Beispiel stellen die kommerziell erhältlichen Pluronics F127 und P123 dar, welche zwar kostengünstig und in verschiedenen Qualitäten erhältlich sind,[13] jedoch einer Reihe von Einschränkungen unterliegen, wie z.B. limitierte Molmassen (< 13 kg/mol) und kurze PPO-Blocklängen (n = 70). Dies resultiert in OMCs mit Mesoporen < 8 nm und bringt die Erfordernis von zusätzlichen Quellmitteln mit sich, um größere Poren zu adressieren. In Hinblick auf das Ziel des SFB 1333, den Porendurchmesser mesoporöser Materialien in einem breiten Bereich einzig durch Anpassung der strukturgebenden amphiphilen Polymere einzustellen, beschäftigte sich der erste Teil dieser Arbeit mit der Herstellung von Polyethern mit wesentlich höheren Molmassen und deutlich vergrößerten PPO-Blöcken, in Form von sogenannten *Reverse Pluronics* ($PPO_{n/2}$-PEO_m-$PPO_{n/2}$), die bisher im AK Naumann durch einen organokatalytischen Ansatz unter Verwendung von NHO **1** synthetisiert wurden.[6] Als Nebenreaktion ist die zwitterionische Polymerisation bekannt, die eine Homopolymer-Verunreinigung zur Folge hat.[6] Das beeinflusst wiederum Faktoren wie die Reinheit und Molmassenverteilung der Blockcopolymere, denen eine große Bedeutung bezüglich des EISA-Prozesses zugeschrieben wird: Es ist bekannt, dass sich die Polydispersität ($Đ_M$) auf die Selbstorganisation auswirkt.[14] Ebenso verändert das Vorhandensein und die Menge von Homopolymer-Verunreinigungen die Größe der Mizellen (Quellungsphänomene) und das Gleichgewicht zwischen Hydrophilie und Lipophilie (HLB). Im ersten Teil dieser Arbeit (Abbildung **1**) wurde eine dualkatalytische Herangehensweise etabliert, in der Triethylboran (Et_3B) als Cokatalysator eigesetzt wurde.

Da Et_3B einerseits das Monomer aktiviert und gleichzeitig die Basizität des propagierenden Kettenendes herabsetzt, gelang es, den Anteil an gebildetem zwitterionischen Nebenprodukt zu reduzieren bzw. teilweise dessen Auftreten vollständig zu eliminieren. Ein ähnlicher Erfolg konnte bei Einsatz des NHO **2** beobachtet werden, dessen Verwendung normalerweise mit dem Auftreten einer hochmolekularen Verunreinigung einhergeht, die vermutlich durch eine Kondensationsreaktion verursacht wird.[6] Durch Anwendung des dualkatalytischen Ansatzes konnte die vollständige Unterdrückung dieser Nebenreaktion bewiesen werden. Dies macht den NHO **2** wieder attraktiv für den Einsatz als Katalysator für die Polymerisation von PO, da sich diese Verunreinigung durch die höhere Molmasse und Polarität nur sehr schwer vom Zielprodukt abtrennen ließ.

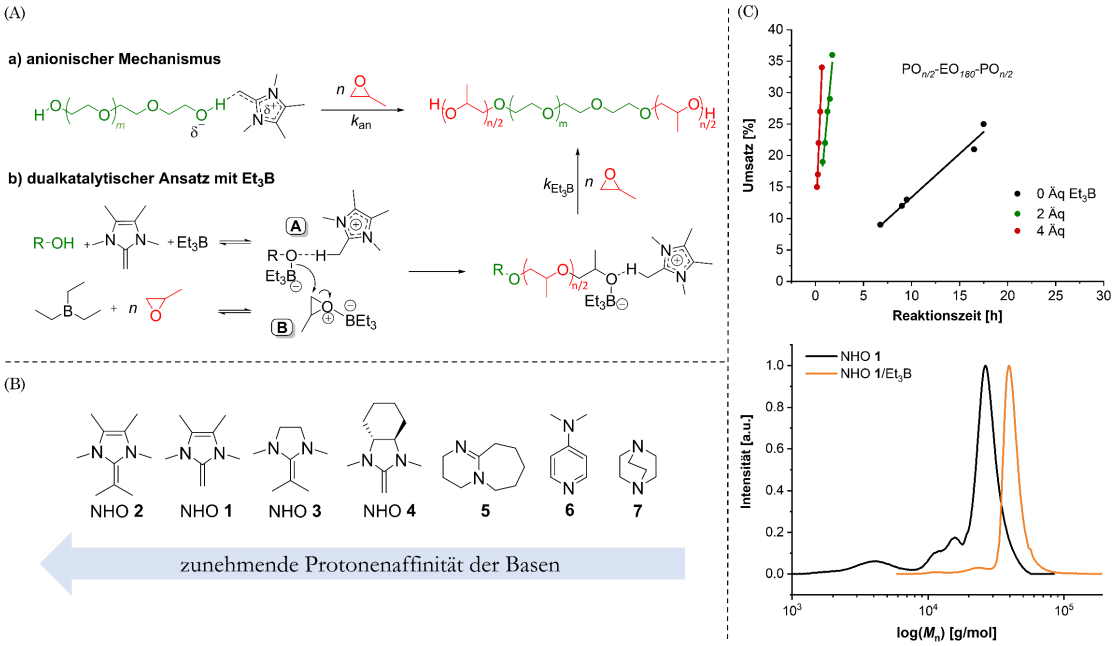


Abbildung 1: (A) a) Mechanismus der anionischen Polymerisation in Vergleich zum b) dualkatalytischen Ansatz unter Verwendung von Et_3B als Cokatalysator, dessen Anwesenheit eine Monomeraktivierung und gleichzeitig das Herabsetzen der Basizität des propagierenden Kettenendes zur Folge hat. (B) Die untersuchten Basen geordnet nach ihrer Protonenaffinität (PA). (C) unten) Unterdrückung der zwitterionischen Nebenreaktion und oben) Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch Einsatz von Et_3B.

In Anbetracht dessen, dass die Polymerisation von Polypropylen (PO) und damit die Synthese von *Reverse Pluronics* bisher auf die Verwendung von NHO **1** und **2** als Katalysatoren beschränkt ist, verstärkt sich zudem das Interesse, weniger reaktive aber besser verfügbare Organobasen einsetzen zu können, die sich bis dato als unbrauchbar herausstellt hatten. Dies gelang durch eine systematische Reduzierung der Basizität: durch Einsatz von 4 Äq. Et_3B wurde eine Untergrenze im Bereich von PA = 220 - 230 kcal·mol^{-1} (Pyridin) ermittelt, bei der die Monomer Umsetzung noch schnell und in einer kontrollierten Weise stattfinden

kann. Diese Erkenntnisse erlauben nun die Verwendung sehr einfacher und robuster Katalysatorsysteme, beispielsweise die gut verfügbaren Stickstoffbasen DBU, DMAP oder DABCO zur Herstellung von $PPO_{n/2}$-PEO_m-$PPO_{n/2}$ mit ausgezeichneten Molmassenverteilungen ($Đ_M$ = 1.03, $n/2$ bis zu 135).[15] Im Zuge dieser Untersuchungen konnte zudem ein beachtlicher Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit bei Verwendung von Et_3B festgestellt werden. Im Rahmen von Kettenverlängerungsexperimenten wurde mit dem NHO **1** und 4 Äq. Et_3B eine Zeiteinsparung von ~ 98% bezogen auf die Reaktionszeit, die durch die alleinige Verwendung des NHOs benötigt wurde, gefunden. Bei Verwendung von PEO 8 000 (PEO 8K) konnte beispielsweise ein Monomerumsatz von 22% nach 18 min erzielt werden (NHO **1**/Et_3B), wohingegen durch den Einsatz von NHO **1** allein 16 h nötig waren. Diese Zeiteinsparung war in Hinblick auf die folgenden Kapitel dieser Arbeit von sehr hohem Interesse, da eine umfangreiche Bibliothek an Blockcopolymeren des Typs $PPO_{n/2}$-PEO_m-$PPO_{n/2}$ erstellt wurde (> 450 Polymere), um diese als geeignete SDAs zur Herstellung von mesoporösen Materialien zu untersuchen.

Der zweite Teil dieser Arbeit (Abbildung **2**) zielte auf die Synthese definierter, geordneter mesoporöser Kohlenstoffe (OMCs) ab, die als Trägermaterialien für die Immobilisierung von Katalysatoren eingesetzt werden sollen.

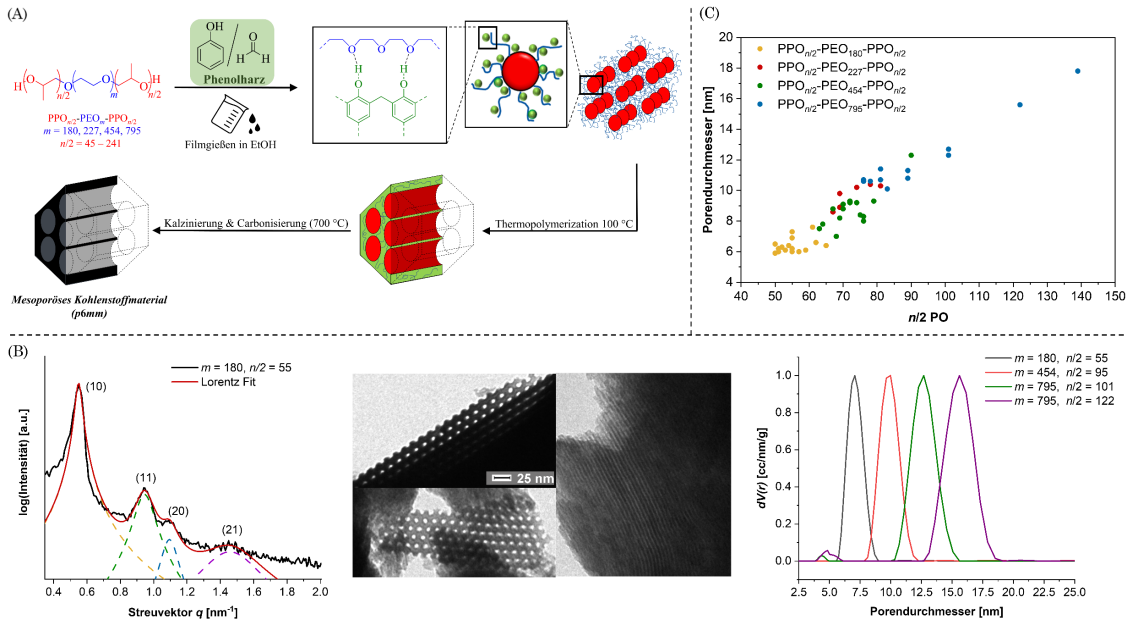


Abbildung 2: (A) Präparativer Ablauf zur Herstellung von mesoporösen Kohlenstoffen, (B) verwendete Charakterisierungsmethoden (SAXS, TEM, N_2-Physisorption) zur Strukturaufklärung und Bestimmung der Porosität der generierten Materialien. (C) Lineare Korrelation zwischen der PPO-Blocklänge ($n/2$) des verwendeten Blockcopolymers und dem Porendurchmesser des zugehörigen 2D-hexagonal geordneten mesoporösen Kohlenstoffmaterials.

Konkret wurde angestrebt, OMCs mit 2D-hexagonal angeordneten Poren (*p6mm*-Symmetrie) zu erzeugen, wobei die Porengrößenverteilung eng und monomodal sein sollte. Im Vordergrund stand zudem der Anspruch, Mesoporendurchmesser über einen gewissen Bereich (idealerweise 2 – 10 nm) einstellen zu können. Diese Anforderungen sind Schlüsselkriterien, um Materialeigenschaften und katalytische Leistung erfolgreich zu korrelieren und damit die *Confinement*-Effekte zu identifizieren und zu quantifizieren, die das zentrale Thema des SFB 1333 bilden. Die oben genannten Forschungsziele konnten erfolgreich durch die Anwendung des gut etablierten EISA-Prozesses erreicht werden, bei dem die maßgeschneiderten Blockcopolymere zusammen mit einem phenolharzartigen Kohlenstoffvorläufer eingesetzt wurden, um die endgültigen OMCs durch eine Abfolge von Filmgießen, Lösungsmittelverdampfung, Thermopolymerisation (Vernetzung), Kalzinierung (Entfernung des nicht vernetzten Anteils = Porenbildung) und Carbonisierung zu erzeugen.[11,12] Es gelang in enger Zusammenarbeit mit FELIX MARKUS einen Ansatz zu etablieren, mit dem die Mesoporendurchmesser in einem Maße kontrolliert werden können, der deutlich über jede in der Literatur beschriebene Strategie hinausgeht: Durch systematische Variation der Gesamtmolmasse (M_n), dem Verhältnis von Hydrophilie zu Lipophilie (HLB) und der einzelnen Blocklängen (*m*, *n*) der amphiphilen Blockcopolymere konnten Porendurchmesser zwischen 5.9 und 17.8 nm selektiv adressiert werden. Schließlich konnte gezeigt werden, dass diese Herstellungsmethode reproduzierbare Ergebnisse liefert.

Der dritte Teil dieser Arbeit (Abbildung **3**) ergänzt diese Ergebnisse um eine weitere Möglichkeit, Kohlenstoffmaterialien mit Porengrößen zwischen ca. 6-10 nm herzustellen. Dieser Porengrößenbereich ist von besonderem Interesse für die Katalyse, da *Confinement* Effekte zu erwarten sind.

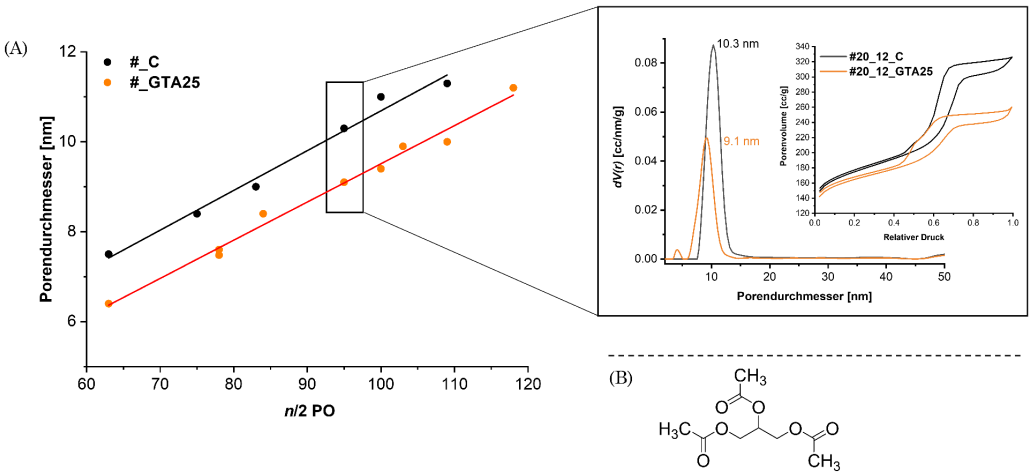


Abbildung 3: (A) Porenverkleinerung von mesoporösen Kohlenstoffmaterialien durch GTA um ca. 1.5 nm. (B) Strukturformel von Glycerintriacetat (GTA).

Auf Grundlage der Veröffentlichung von VOGT und Mitarbeitern[16] wurde das wenig hydrophobe Quellmittel Glycerintriacetat (GTA) für die Porenverengung von mesoporösen Kohlenstoffmaterialien untersucht. Als Ausgangspunkt dienten die aus Teil zwei gewonnenen Erkenntnisse, dass durch die Verwendung von PEO 20K als Makroinitiator Mesoporen im Bereich von 7.5 – 11.3 nm adressiert werden können. Durch Einsatz von 25 wt% GTA bezogen auf das eingesetzte Blockcopolymer konnte eine Verkleinerung des Porendurchmessers um ca. 1.5 nm erzielt werden. Um die Zuverlässigkeit dieses Ansatzes zu prüfen, sollte dieser auf eine weitere Polyetherserie angewendet werden. Unter Verwendung von PPO_{100}-PEO_{795}-PPO_{100} stellte sich durch systematische Variation des GTA-Gehalts heraus, dass die Porengröße um bis zu 1.6 nm reduziert werden kann. Es zeichnete sich jedoch ab, dass dieser Ansatz nicht zuverlässig im Hinblick auf die systematische Einstellbarkeit einer definierten Porengröße ist und der geeignete GTA-Gehalt und somit der Schrumpfungseffekt stark von dem verwendeten Polyether abhängt. Zudem konnte im Allgemeinen durch Verwendung des Quellmittels ein gewisser Ordnungsverlust im System festgestellt werden.

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse, die im zweiten Teil erlangt wurden, zielte der letzte Teil dieser Arbeit (Abbildung **4**) darauf ab den Anwendungsbereich von Blockcopolymeren des Typs $PPO_{n/2}$-PEO_{m}-$PPO_{n/2}$ auf die Herstellung von geordneten mesoporösen Siliciumdioxidmaterialien (OMS) auszuweiten. Der Fokus lag dabei insbesondere auf der Erweiterung des adressierbaren Porendurchmessers auf 20 nm, was ohne Verwendung von Quellmitteln ein Novum für OMS darstellt. Nachdem das LLC-Phasenverhalten der Polymere mittels unterschiedlicher Charakterisierungsmethoden (POM, SAXS, DSC) untersucht worden war, gelang es durch Anwendung des *True Liquid Crystal Templating* (TLCT) OMS mit Porendurchmessern zwischen 5.4 – 21.7 nm herzustellen. Alle erhaltenen Materialien zeigten eine 2D-hexagonale Porenanordnung (*p6mm*) und wiesen enge und einheitliche PSDs auf, insbesondere wenn die thermische Behandlung bei niedriger Temperatur (RT) erfolgte. Schließlich konnte gezeigt werden, dass der Mesoporendurchmesser selektiv durch den Polymerisationsgrad des PPO-Blocks ($n/2$) angepasst werden kann, wobei die Anwendung des TLCT zu Ergebnissen mit einer sehr hohen Reproduzierbarkeit führte.

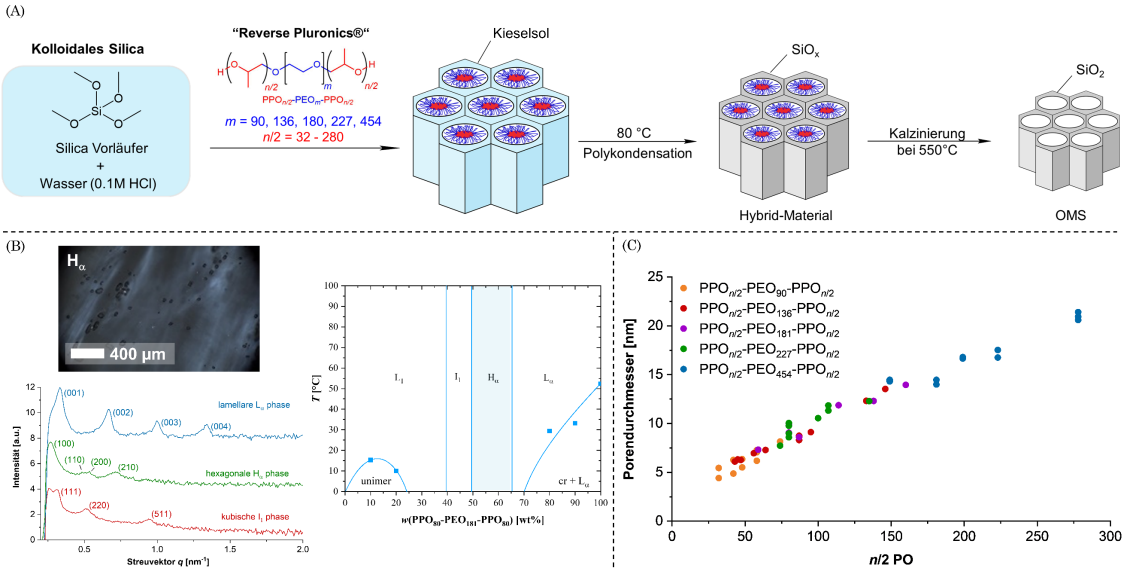


Abbildung 4: (A) *True Liquid Crystal Templating* zur Herstellung von geordneten, mesoporösen Siliciumdioxidmaterialien. (B) Verwendete Charakterisierungsmethoden (POM, SAXS, DSC) zur Erstellung von Phasendiagrammen die schließlich die Identifizierung der hexagonalen Phase der Blockcopolymere ermöglichte. (C) Lineare Korrelation zwischen der PPO-Blocklänge ($n/2$) des verwendeten Blockcopolymers und dem Porendurchmesser des zugehörigen 2D-hexagonal geordneten mesoporösen Silikamaterials.

Abstract

Ordered mesoporous carbon materials (OMCs) nowadays have gained enormous importance for many applications and are now considered to be central for a number of key technologies.[1] This broad applicability is the result of several benficial and tunable properties, as the surface functionalities can be easily modified besides surface area, pore volume, pore size or arrangement.[2–5] In recent years, the number of suitable fabrication methods for carbon materials has greatly increased.[7–10] The focus was on "soft-templating" approaches, as they facilitate the accessibility and scalability of available target structures. In this regard, a well-established and representative example is the so-called EISA (evaporation-induced self-assembly) process developed by DAI[11] and ZHAO[12], which exploits the phenomena of self-assembly driven by the amphiphilic character of an SDA (structure-directing agent). Block copolymers (BCPs) with lipophilic and hydrophilic blocks are usually used as SDAs. A popular example is represented by the commercially available Pluronics F127 and P123, whereby Pluronics in general are inexpensive and available in various grades.[13] However they exhibit a number of limitations, such as limited molecular weights (< 13 kg/mol) and short PPO block lengths (n = 70), which results in OMCs with mesopores < 8 nm and entails the need for additional swelling agents to address larger pores. With regard to the future goal of CRC1333 to tune the pore diameter of mesoporous materials in a wide range solely by adjusting the structure directing amphiphilic polymers, the first part of this work dealt with the preparation of polyethers with much higher molecular masses and significantly enlarged PPO blocks, in the form of so-called Reverse Pluronics ($PPO_{n/2}$-PEO_m-$PPO_{n/2}$), which have been synthesized so far in the research group NAUMANN by an organocatalytic approach using NHO **1**.[6] As a side reaction, zwitterionic poly-merization is known to result in homopolymer impurity,[6] which in turn influences factors such as the purity and molar mass distribution of the resulting block copolymers, which are considered to be of great importance with respect to the EISA process: Polydispersity ($Đ_M$) is known to affect self-assembly.[14] Likewise, the presence and amount of homopolymer impurities alters the size of the micelles (swelling phenomena) and the balance between hydrophilicity and lipophilicity (HLB). So in the first part of this work (Figure **1**), a dual catalytic approach was established in which triethylborane (Et_3B) was used as a cocatalyst. Since Et_3B both activates the monomer and reduces the basicity of the propagating chain end, it was possible to reduce the amount of the zwitterionic by-product formed or, in some cases, to completely eliminate its occurrence. A similar success was observed when using the NHO **2**, which normally leads to the appearance of a high molecular weight impurity, presumably caused by a condensation

reaction.[6] By applying the dual catalytic approach, the complete suppression of this side reaction was demonstrated. This makes the NHO **2** attractive again for the usage as catalyst for the polymerization of PO, since this impurity was very difficult to separate from the target product due to its similar molar mass and polarity.

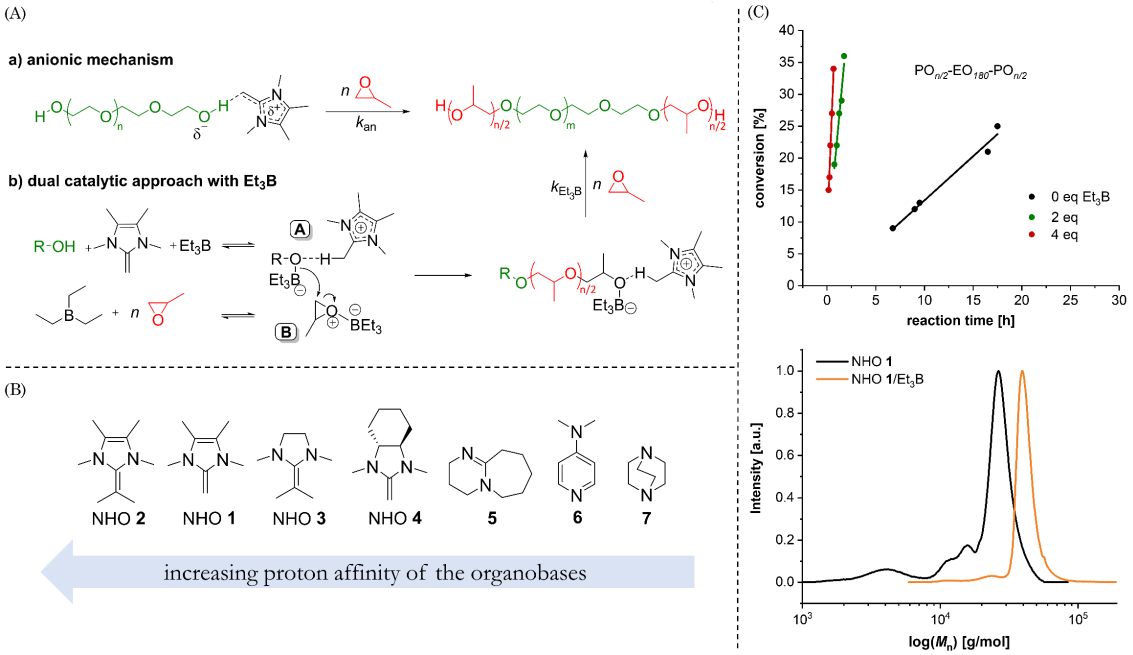


Figure 1: (A) a) Mechanism of anionic polymerization compared to b) dual-catalytic approach using Et_3B as cocatalyst, whose presence results in monomer activation and simultaneous lowering of the basicity of the propagating chain end. (B) The investigated bases ordered by their proton affinity. (C) bottom) suppression of the zwitterionic side reaction and top) increase of the polymerization rate by using Et_3B.

Moreover, considering that the polymerization of PO and thus the synthesis of Reverse Pluronics has so far been limited to the use of NHO **1** and **2** as catalysts, there is a high interest in using less reactive but more available organobases. Monomer activation allowed for systematically reducing the basicity. By using 4 eq. of Et_3B, a lower limit in the range of PA = 220-230 kcal·mol^{-1} (pyridine) was determined at which the monomer conversion can still occur rapidly and in a controlled manner. These achievements now allow the use of very simple and robust catalyst systems, for example the readily available nitrogen bases DBU, DMAP or DABCO to prepare $PPO_{n/2}$-PEO_m-$PPO_{n/2}$ with excellent molar mass distributions ($Đ_M$ = 1.03, $n/2$ up to 135).[15] In the course of these studies, a remarkable increase in polymerization rate was also observed when Et_3B was used. In chain extension experiments, a time saving of ~ 98% was found with the NHO **1** and 4 eq. Et_3B relative to the reaction time required by using the NHO alone. For example, using PEO 8K, a monomer conversion of 22% was obtained after 18 min (NHO **1**/Et_3B), whereas 16 h was required by the NHO **1**

alone. This great reduction of reacton time was of very high interest with respect to the following chapters of this work, since an extensive library of $PPO_{n/2}$-PEO_m-$PPO_{n/2}$ type block copolymers was prepared (> 450 polymers) in order to investigate them as SDAs for the preparation of mesoporous materials.

The second part of this work (Figure **2**) was aimed at the synthesis of very defined ordered mesoporous carbons (OMCs) to be used as support materials for catalyst immobilization. Specifically, we focused on the preparation of OMCs with 2D-hexagonally arranged pores (*p6mm*-symmetry), where the pore size distribution should be narrow and monomodal.

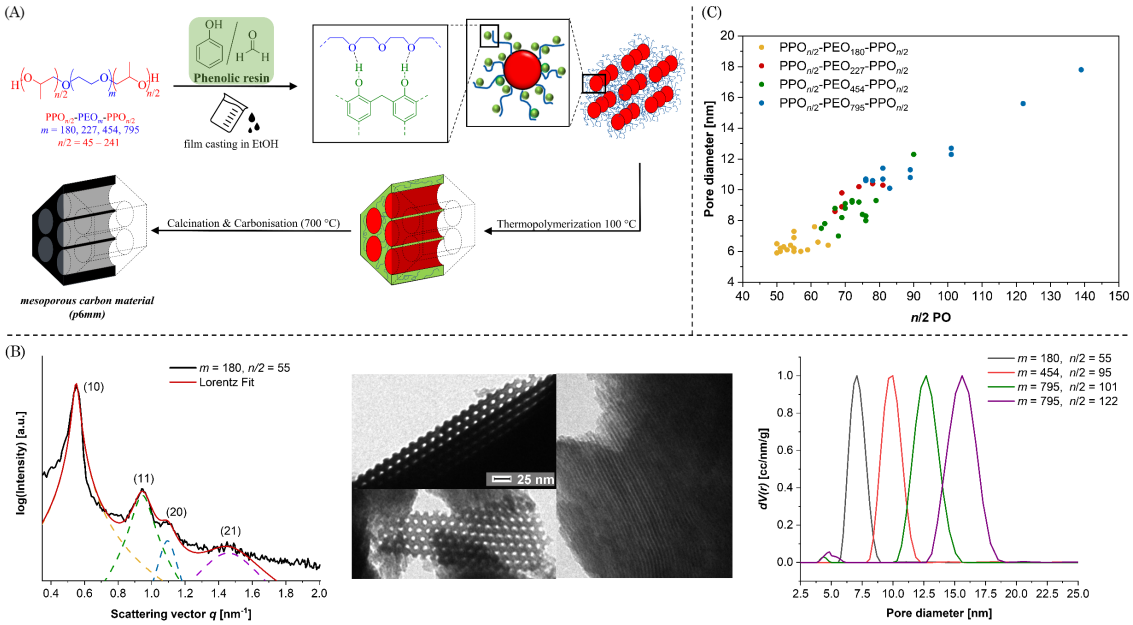


Figure 2: (A) Preparative procedure for mesoporous carbons, (B) characterization methods used (SAXS, TEM, N_2-physisorption) to elucidate the structure and determine the porosity of the generated materials. (C) Linear correlation between the PPO block length ($n/2$) of the block copolymer used and the pore diameter of the corresponding 2D-hexagonal ordered mesoporous carbon material.

A system is envisioned where the desired mesopore diameter can be rationally tuned over a certain range (ideally 2-10 nm). These requirements are key criteria to successfully correlate material properties and catalytic performance and thus to identify and quantify the confinement effects that form the central topic of CRC 1333. The above research objectives were successfully achieved by applying the well-established EISA process, in which the tailored block copolymers were used together with a phenolic resin-like carbon precursor (resol) to produce the final OMCs through a sequence of film casting, solvent evaporation, thermopolymerization (crosslinking), calcination (removal of the non-crosslinked parts = pore formation) and carbonization. In close collaboration with FELIX MARKUS, we

succeeded in establishing an approach to control the mesopore diameters to an extent significantly beyond any strategy described in the literature: by systematically varying the total molecular weight (M_n), the hydrophilic to lipophilic ratio (HLB) and the individual block lengths (m, n) of the amphiphilic block copolymers, we were able to address pore diameters between 5.9 and 17.8 nm. Finally, it was shown that this fabrication method provides reproducible results.

The third part of this work (Figure **3**) complements these results with another possibility to prepare carbon materials with pore sizes between around 6-10 nm. This pore size range is of particular interest for catalysis since confinement effects can be expected. Based on the publication by VOGT and co-workers,[16] the low hydrophobic swelling agent glycerol triacetate (GTA) was investigated for pore shrinking of mesoporous carbon materials.

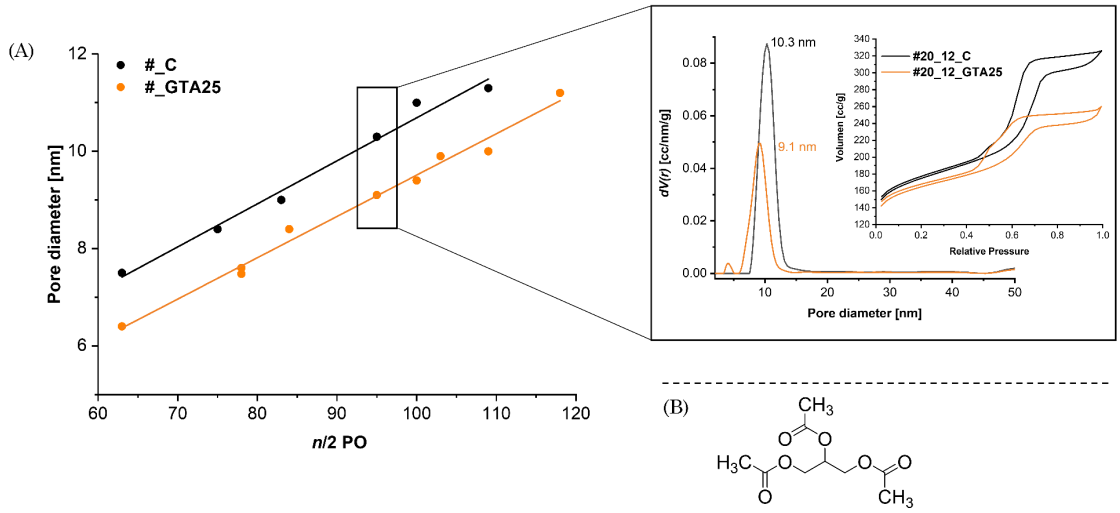


Figure 3: (A) Pore deswelling of mesoporous carbon materials using GTA by about 1.5 nm. (B) Structural formula of glycerol triacetate (GTA).

Results from part two, that mesopores in the range of 7.5-11.3 nm can be addressed by using PEO 20K as a macroinitiator, served as a starting point. By using 25 wt% GTA relative to the block copolymer, a reduction in pore diameter of about 1.5 nm could be achieved. To confirm the reliability of this approach, it was applied to another polyether series. Using PPO_{100}-PEO_{795}-PPO_{100}, it was found that the pore size could be reduced up to 1.6 nm by systematically varying the GTA content. However, it became apparent that this approach is not reliable with respect to the systematic adjustability of a defined pore size and that the suitable GTA content and thus the shrinkage effect strongly depends on the polyether used. In addition, a certain loss of order in the system could generally be observed by using the deswelling agent.

Based on the promising results obtained in the second part, the last part of this work (Figure **4**) aimed at extending the scope of application of $PPO_{n/2}$-PEO_m-$PPO_{n/2}$ type block copolymers to the preparation of ordered mesoporous silica (OMS) materials. In particular, the focus was on extending the addressable pore diameter up to 20 nm, which is a novelty for OMS without using swelling agents. After investigating the LLC-phase behavior of the polymers using different characterization methods (POM, SAXS, DSC), we succeeded in fabricating OMS with pore diameters between 5.4-21.7 nm by applying True Liquid Crystal Templating (TLCT). All the obtained materials showed a 2D-hexagonal pore arrangement (*p6mm*) and exhibited narrow and uniform PSD, especially when the thermal treatment was performed at low temperature (RT). Finally, it was shown that the mesopore diameter can be selectively adjusted by the length of the PPO block ($n/2$), and the application of TLCT led to highly reproducible results.

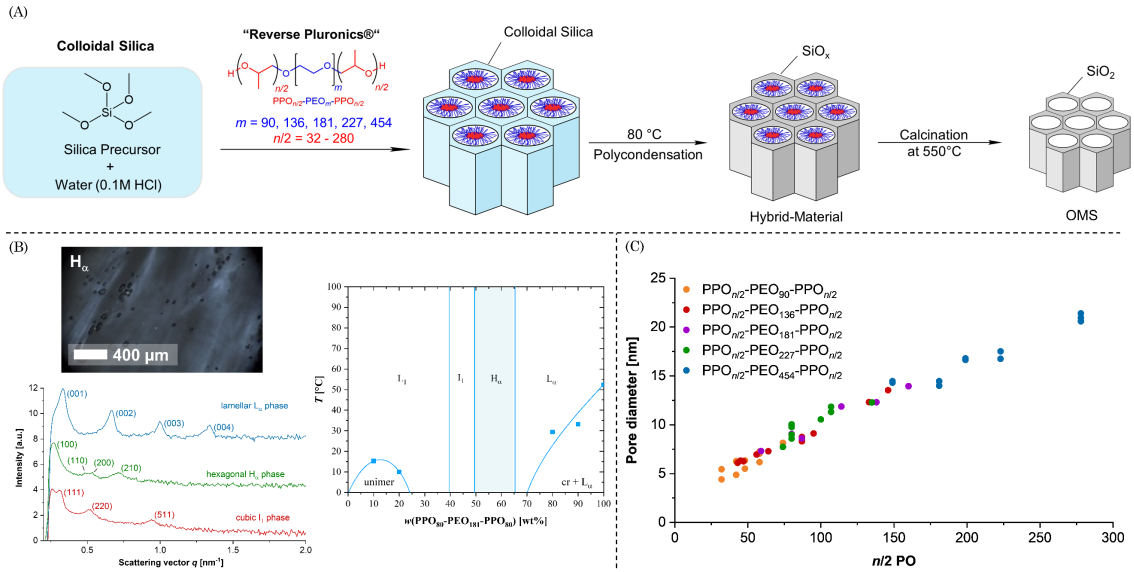


Figure 4: (A) True Liquid Crystal Templating for the preparation of ordered mesoporous silica materials, (B) Characterization methods used (POM, SAXS, DSC) to generate phase diagrams which finally allowed the identification of the hexagonal phase of the block copolymers. (C) Linear correlation between the PPO block length ($n/2$) of the block copolymer used and the pore diameter of the corresponding 2D-hexagonal ordered mesoporous silica material.

1 Theoretische Grundlagen

1.1 *N*-heterozyklische Olefine (NHOs)

Im Jahre 1991, mit der Entdeckung des ersten isolierbaren und lagerungsfähigen Carbens, 1.3-Bis(adamantyl)imidazol-2-yliden **A**, leiteten ARDUENGO *et al.* den Beginn des zunehmenden wissenschaftlichen Interesses an *N*-heterozyklischen Carbenen (NHCs, Abbildung **5**, Struktur **B**) ein. Inzwischen haben NHCs enorm an Bedeutung gewonnen und kommen für eine Vielzahl von katalytischen Umsetzungen zum Einsatz.[17]

Gemäß Definition handelt es sich um NHCs, wenn ein heterozyklisches Singulett-Carben mit mindestens einem Stickstoffatom im Ringsystem vorliegt.[18] Ausgehend von dieser Struktur haben sich in den letzten Jahrzehnten strukturverwandte Substanzklassen entwickelt, neben Mesoionischen Carbenen (MICs, Abbildung **5**, Struktur **C**) und zyklischen Alkylaminocarbenen (CAACs, Abbildung **5**, Struktur **D**) die sogenannten *N*-heterozyklischen Olefine (NHOs, Abbildung **5**, Struktur **E**).[19]

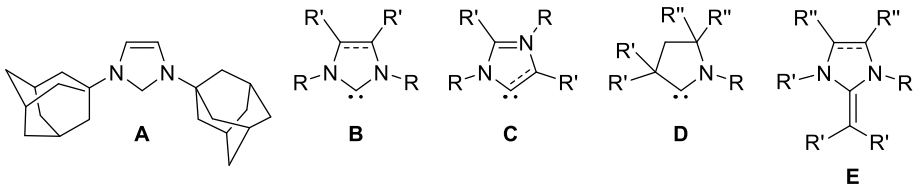


Abbildung 5: Strukturformel (A) des ersten isolierbaren Carbens. Allgemeine Struktur der (B) NHCs, (C) MICs, (D) CAACs und (E) NHOs.

Bei Letzterem handelt es sich formal um NHCs, die mit einer exozyklischen Methylenfunktionalität substituiert sind. Obwohl NHOs seit mehreren Jahrzehnten bekannt sind, wurde ihr Potenzial in der Katalyse bis vor etwa zwölf Jahren weitgehend vernachlässigt. Inzwischen zeigen jüngste Veröffentlichungen die vielseitigen und faszinierenden Merkmale dieser Ligandenklasse auf, im Besonderen die mit der molekularen Architektur einhergehende Polarisation der exozyklischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung.[20–22] Die somit erhöhte Nukleophilie der terminalen Olefinposition kann durch die entsprechenden Resonanzformeln in Abbildung **6** beschrieben werden.

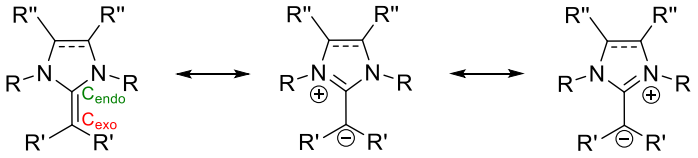


Abbildung 6: Resonanzformeln der NHOs.[22]

In der Literatur sind hauptsächlich drei Methoden zur Synthese von NHOs bekannt,[23,24] wobei im Folgenden ausschließlich auf die am häufigsten verwendete Synthesemethode eingegangen wird (Abbildung **7**). Diese erfolgt über die Deprotonierung der entsprechenden Vorläufersalze (hier: 1.2.3.4.5-Pentamethylimidazoliumiodid) in der Regel unter Verwendung von Kaliumhydrid (KH) als Base. Als weitere Möglichkeit kann auch von dem entsprechenden NHC ausgegangen werden, welches durch die Reaktion mit Methyliodid zur Bildung des Vorläufersalzes führt.[23,25–27] Anhand der Abbildung **7** kann der mit der Synthese des NHO **1** verbundene minimale synthetische Aufwand nachempfunden werden.[20] Die Aufarbeitung zum Erhalt des NHOs in analytisch reiner Form, erfordert, bis auf die Extraktion mit *n*-Pentan oder Diethylether und die anschließende Filtration, keine weiteren Schritte. Anzumerken ist jedoch, dass NHOs generell unter inerten Bedingungen gelagert werden sollten, da in Verbindung mit Wasser beispielsweise eine schnelle Protonierung resultiert. Für einige Verbindungen wird zudem eine Lagerung bei niedrigen Temperaturen empfohlen.[26]

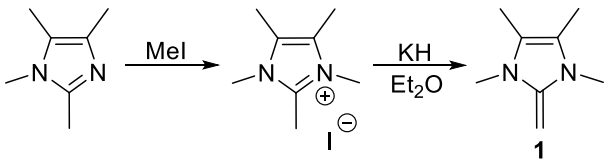


Abbildung 7: Synthese des NHO **1** durch Methylierung und anschließende Deprotonierung des Vorläufersalzes mit KH.[20]

Wie auch bei den NHCs können die Eigenschaften und somit die Reaktivität der NHOs gesteuert werden. Bezüglich der NHOs kann Einfluss auf die am exozyklischen Kohlenstoffatom (C_{exo}) konzentrierte Elektronendichte genommen werden.[28] Unter anderem spielt die Ringgröße und die Sättigung eine entscheidende Rolle. Durch Einführung einer Doppelbindung in den Backbone des Fünfrings wird beispielsweise bei einer Protonierung des ungesättigten NHOs ein Imidazolium-Rest für die Stabilisierung der positiven Ladung genutzt, während bei einem gesättigten NHO, diese einzig durch den N-C-N-Rest stabilisiert wird. Bei einem ungesättigten NHO, wie NHO **1**, ist zudem die Ladungstrennung begünstigt, da eine Aromatisierung stattfindet, wodurch die positive

Ladung im Ring gehalten und die negative Ladung am exozyklischen Kohlenstoff lokalisiert wird, was die Elektronendichte am C_{exo} maximiert. Die elektronische Situation an der aktiven Position der NHOs (C_{exo}) stellt einen wesentlichen Unterschied im Vergleich zu der ihrer *N*-heterocyclischen Verwandten, den NHCs dar. Während Letztere ein Elektronensextett am Carben aufweisen, was sie zu starken σ-Donoren macht und zusätzlich eine Rückbindung über das p-π-Orbital ermöglicht, wirken NHOs überwiegend als σ-Donor ohne signifikante Rückbindung und können daher als latente Carbanionen aufgefasst werden.[22] In Abbildung **8** sind exemplarisch einige ausgewählte Beispiele für NHOs gezeigt.

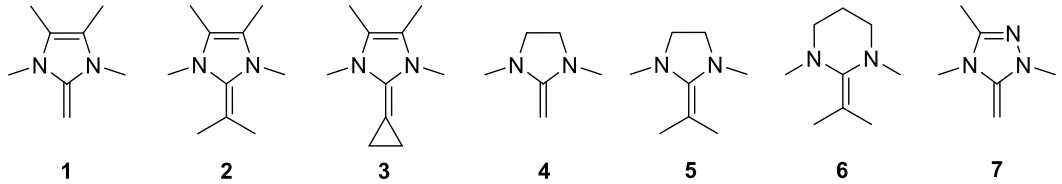


Abbildung 8: Strukturformeln ausgewählter NHOs.

In den letzten Jahren wurde durch verschiedene Studien die Basizität (pK_s) repräsentativer NHOs untersucht, die zeigen, dass NHOs nicht ohne Grund als "Superbasen" bezeichnet werden. Für die konjugierten Systeme **4** und **5** wurden Werte zwischen pK_s = 26 - 29 (CH_3CN) gefunden.[29] Des Weiteren schätzt NGUYEN *et al.*, dass die Basizität von Strukturen wie NHO **1** mit einigen der milderen Phosphazen-Superbasen vergleichbar sind.[30] Hingegen wurde von XUE und JI *et al.* für 1.2.3-Trimethyl-Imidazolium-Salze in DMSO ein pK_s von 24 ermittelt.[31] Weitere Einblicke aus kürzlich durchgeführten Berechnungen der Protonenaffinität (PA) für eine Reihe von verschiedenen NHOs zeigen zudem einige signifikante Tendenzen auf, so unterstreichen die gefundenen Daten die Aussage, dass es sich bei NHOs um Superbasen handelt, wenn nicht sogar bei einigen Beispielen von Hyperbasiszität (PA ≥ 300 kcal/mol) ausgegangen werden kann.[28,32,33] So wurde für die strukturell einfache Verbindung **1** ein PA von 274 kcal/mol bestimmt, was vergleichbar mit vielen *N*-heterozyklischen Carbenen ist.[34] Darüber hinaus führt eine einfache Manipulation des exozyklischen Kohlenstoffs durch die Einführung zweier zusätzlicher Methylgruppen (NHO **2**) zu einem Anstieg der PA auf 284 kcal/mol. Für NHO **5**, das als das gesättigte Analogon zu **1** verstanden werden kann, konnte eine PA von 262 kcal/mol gefunden werden. Der sechsgliedrige NHO **6** weist hingegen einen Wert von 271 kcal/mol auf.[28] Zum Vergleich dazu können entsprechende Werte für typische Phosphazene z.B *t*Bu-P_1 (260 kcal/mol) und *t*Bu-P_4 (297 kcal/mol) herangezogen werden. Für kommerzielle Organokatalysatoren unter anderem 1.8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und 1.5.7-

Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD) wurden Werte im Bereich von 247-254 kcal/mol gefunden.[32] Zudem fiel auf, dass NHOs mit einem ungesättigten Rückgrat im Vergleich zu dessen gesättigte Kongeneren eine deutlich höhere PA aufweisen. Dies kann auf die Aromatisierung zurückgeführt werde, da die damit verbundene Bildung eines bevorzugten Imidazoliumkations eine starke Triebkraft für die Ladungstrennung und die Neigung zur Aufnahme eines Protons darstellt. Hingegen ist die Delokalisierung bei gesättigten Ringsystemen auf den N-C-N Bereich begrenzt. Diese Beobachtung spiegelt sich auch in der Reaktivität bei Polymerisationsreaktionen wider, indem DOVE *et al.* zeigten, dass mit NHO **1** oder **2** Monomere polymerisiert werden können, die für NHO **4**, **5** und **6** unzugänglich sind.[20] Inzwischen sind mehrere Arbeiten veröffentlicht worden, die einen umfassenden Überblick über die jüngsten Fortschritte in der NHO-Chemie bieten.[35,36] Im folgenden Kapitel wird auf die Polymerisationen, die durch NHOs vermittelt werden, näher eingegangen, der Fokus liegt dabei auf der für diese Arbeit relevante anionisch, ringöffnende- (ROP) und der Lewis-Paar-Polymerisation (LPP).

1.2 Anionisch ringöffnende Polymerisation (aROP)

Die ringöffnende Polymerisation (ROP) ist ein vielseitiger Ansatz zur Herstellung wohldefinierter Polymere. Trotz zahlreicher Fortschritte auf diesem Bereich bleibt es eine Herausforderung Methoden für die effiziente Polymerisation verschiedener wichtiger Monomere zu finden. Als klassisches Beispiel bietet sich Propylenoxid an, dessen Oligomere oder Polymere beispielsweise in der Automobil-, Elektro- oder Pharmaindustrie für eine Vielzahl von Anwendungen eingesetzt werden,[37,38] wobei der größte Teil der weltweiten Produktion zur Herstellung langkettiger Polyether-Polyol-Komponenten für die Polyurethanbildung verwendet wird.[39] In der Industrie wird PO routinemäßig über die ROP durch Alkalimetallderivate, üblicherweise KOH, katalysiert. Allerdings sind die Molekulargewichte der erzeugten PPOs aufgrund unerwünschter Kettentransferreaktionen (*Transfer-to-Monomer,* Abbildung **10**) begrenzt (< 10 kg/mol) und die allyloxy-terminierten Polyether für dessen Anwendungen ungünstig.[40] In den letzten Jahrzehnten wurden viele Arten von Metallkatalysatoren unter anderem Mg-,[41] Al-,[42] Co-,[43] Cr-[44] und Fe-Komplexe[45] für die ROP von PO und anderen Epoxiden entwickelt. Erwähnenswert sind zudem die DMC (Doppelmetallcyanid)-Katalysatoren, die erstmals 1966 von JOHNSTON *et al.* zur Synthese hochwertiger Polyole für die Polyurethansynthese beschrieben wurden.[46] Trotz des durch kontinuierliche Forschung erzielten Erfolgs, nur niedrige Katalysatorbeladungen von 15-50 ppm einsetzen zu müssen,[39] bringt der Einsatz von

DMC-Katalysatoren Nachteile mit sich, unteranderem die komplexe Synthese dieser und die harten Reaktionsbedingungen (hohe Temperaturen und Drücke).[47]

Trotz bedeutender Fortschritte bei der metallkatalysierten ROP von PO ist die Menge an Metallrückständen signifikant und bei Anwendungen wie Medikamenten, Verpackungsmaterialien und Tensiden oft streng begrenzt.[48] So wurden Organokatalysatoren für die ROP einer Reihe von zyklischen Monomeren[49–51] und für die Copolymerisation verschiedener Epoxide vorgestellt.[52–55] Neben starken Organobasen wie Phosphazenbasen,[56,57,58] wurden unter anderem NHCs[59] oder NHC-CO_2-Addukte[60] für die Polymerisation von verschiedenen Epoxiden zum Beispiel Ethylenoxid (EO) oder Propylenoxid erfolgreich eingesetzt.

DOVE *et al.* waren 2015 die Ersten, die über die Organopolymerisation mittels NHOs berichteten und damit die metall- und lösungsmittelfreie Herstellung von Poly(propylenoxid) unter milden Bedingungen ermöglichten.[20]

Während die NHC-katalysierte Polymerisation bereits auf die ROP von PO,[59] EO[61,62] und Lactonen,[63] ausgedehnt wurde, wurde eine mechanistische Dualität vorgeschlagen, die sowohl einen basischen als auch nukleophile Mechanismus umfasst.[64,65] So postulierten auch DOVE *et al.*, dass für die NHO-katalysierte Polymerisation zwei verschiedene mechanistische Wege möglich sind (Abbildung **9**): Einer der Pfade führt über die Deprotonierung des Initiators, was eine klassische anionische Polymerisation von PO induziert. Das NHO interagiert dabei als nicht-unschuldiges Gegenion mit dem propagierenden Kettenende (äquivalent zum basischen Mechanismus im NHC-katalysierten Prozess). Die Voraussetzung dafür, dass ein Monomer über einen aROP-Mechanismus polymerisierbar ist, ist das Vorhandensein einer polarisierten Bindung, die für einen nukleophilen Angriff empfänglich ist. Neben Propylenoxid können im Allgemeinen zyklische Ester,[66] Carbonate,[67] Amide,[68] Urethane[69] oder Phosphate[70] als Beispiele aufgeführt werden. Aufgrund der hohen Reaktivität des sich fortpflanzenden Kettenendes resultiert jedoch das Auftreten störender Nebenreaktionen, unter anderem steht in diesem Beispiel als Konkurrenz zu der aROP der nukleophile Angriff des NHO **1** auf das Monomer mit anschließender zwitterionischen Polymerisation (äquivalent zum nukleophilen Mechanismus in NHC-katalysierten Prozessen).[20] Es resultiert ein Polyether mit einer bimodalen Molmassenverteilung, da durch die zwitterionische Nebenreaktion eine hochmolekulare Verunreinigung hervorgebracht wird.[71]

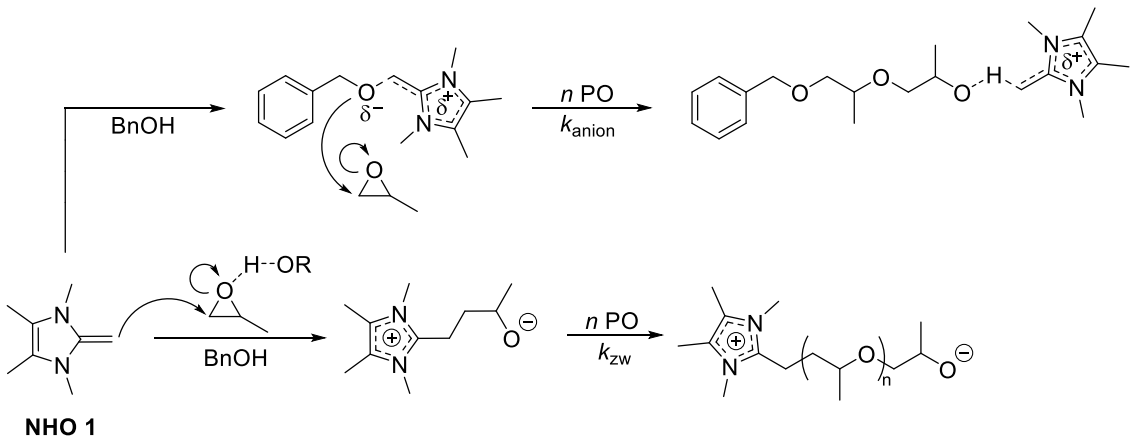


Abbildung 9: Mechanismus der anionischen ringöffnenden Polymerisation von PO und der konkurrierenden zwitterionischen Polymerisation durch Einsatz von NHO **1**.

Neben den offensichtlichen Vorzügen der Organokatalyse, zeigten die Autoren, dass die resultierenden Produkte ausgezeichnete Polydispersitäten ($Đ_M$ = 1.09) aufweisen. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass dieses NHO-basierte System eine vollständige Kontrolle über die Endgruppen garantiert. Letztendlich überzeugte jedoch der Umsatz mit einer TON von 2 000, was diese Methode zum damaligen Zeitpunkt zum effizientesten metallfreien Polymerisationsansatz von PO machte, der PPO mit Molekulargewichten von bis zu 12 000 g/mol hervorbrachte. Es stellte sich zudem heraus, dass insbesondere die Nebenreaktion *Transfer-to-Monomer* (Abbildung **10**) weitgehend unterdrückt wird, was sich in einer linearen Korrelation von Molmasse und Umsatz widerspiegelt.[20]

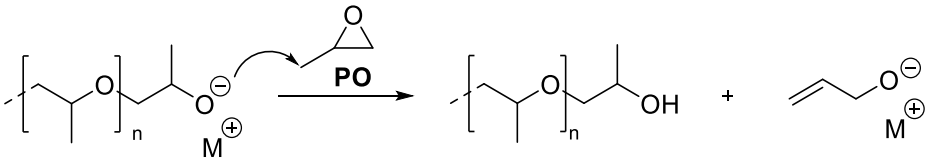


Abbildung 10: *Transfer-to-Monomer* als Nebenreaktion der anionischen Polymerisation von PO.

Aufgrund der hervorragenden Ergebnisse, die durch NHO **1** und **2** erzielt wurden, werden diese inzwischen für die kontrollierte Herstellung von Blockcopolyethern eingesetzt, indem PO oder BO als Monomere und Polyethylenglykol (PEG oder Polyethylenoxid (PEO)) mit unterschiedlichen Molekulargewichten als Makroinitiator verwendet werden.[6] Unter anderem zeigten NAUMANN *et al.*, dass durch diese Synthesemethode hoch definierte ($Đ_M$ = 1.03) Poly(propylenoxid)-*b*-Poly(ethylenoxid)-*b*-Poly(propylenoxid)-Copolymere ($PO_{n/2}$-EO_m-$PO_{n/2}$), auch bekannt als *Reverse Pluronics*, hergestellt werden können, die

Poisson-ähnliche Molmassenverteilungen ($Đ_M$ = 1.03) aufweisen, da sich das hochmolekulare, zwitterionische Nebenprodukt durch einen zusätzlichen Aufarbeitungsschritt leicht von dem Hauptprodukt entfernen lässt.[6] Durch dessen amphiphilen Charakter werden diese Blockcopolyether zum Beispiel für die Herstellung mesoporöser Kohlenstoffmaterialien verwendet, indem sie als strukturgebende Mittel (SDA) in einem verdampfungsinduzierten Selbstassem-blierungsprozess (EISA) agieren (siehe Kapitel **1.4.1.2**). Erst kürzlich zeigten NAUMANN *et al.* zudem, dass PPO-*b*-PEO-*b*-PPO-Triblock-Copolymere auch zur Bildung von Hydrogelen verwendet werden können (Abbildung **11**).[72] Es zeigte sich eine bemerkenswerte Robustheit dieser Hydrogele, die bis zu diesem Zeitpunkt mit kommerziell erhältlichen *Pluronics* (PEO-*b*-PPO-*b*-PEO) nicht erreicht werden konnten, was auf den höheren Polymerisationsgrad des PPO-Blocks zurückgeführt werden konnte.

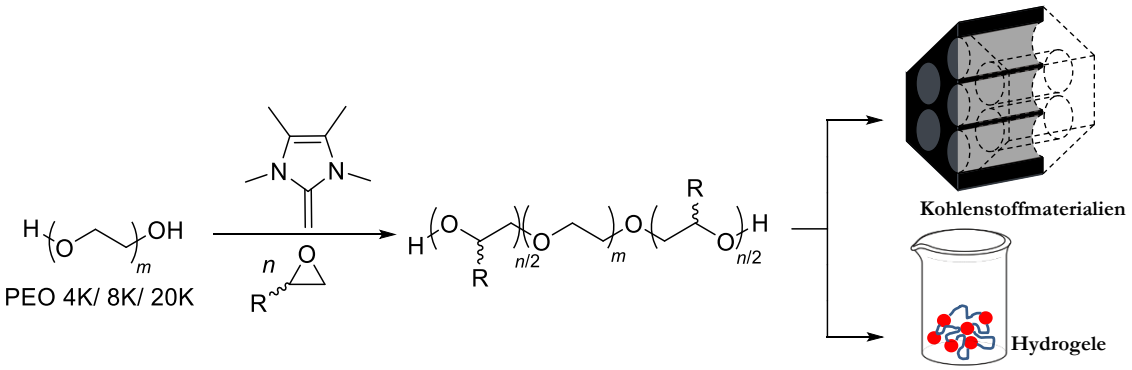


Abbildung 11: Synthese von Triblockcopolymeren des Typs $PPO_{n/2}$-PEO_m-$PPO_{n/2}$. Diese finden unter anderem als SDA zur Herstellung von mesoporösen Kohlenstoffmaterialien[6] und in der Herstellung von Hydrogelen Anwendung.[72] R = Methyl oder Ethyl

Neben der Polymerisation von PO wurden zudem Veröffentlichungen zu der Verwendung von Lactonen als Monomerspezies gemacht. Während sich NHOs für die PO-Polymerisation als besonders geeignet herausstellten, zeigten NAUMANN *et al.* hingegen, dass der Einsatz von Lactonen für die Herstellung der entsprechenden Polyester mit Umesterungsprozessen einhergeht.[73] Es resultieren Polymere mit verbreiterten Molekular-gewichtsverteilungen und einer veränderten Mikrostruktur. Durch sorgfältige Abstimmung des NHOs auf das Lacton Monomer konnte jedoch gezeigt werden, dass in An- oder Abwesenheit eines Initiators (Benzylalkohol, BnOH) durch NHO **1** oder **4** eine nicht-lebende Polymerisation mit Lactid oder δ-Valerolacton (VL) möglich ist und mäßige Umsätze erreicht werden können. Höhere Umsätze konnten durch die Verwendung von NHOs mit Substituenten am C_{exo} z.B NHO **2** erzielt werden, da dadurch die Bildung einer vergleichsweise sauren -CH_2-Einheit unterdrückt wird (Abbildung **12**).

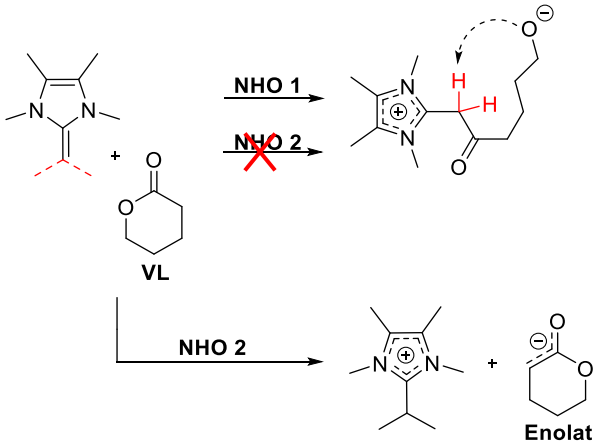


Abbildung 12: Die nicht-lebende Polymerisation von δ-Valerolacton unter Verwendung von NHO **1** in Abwesenheit eines Initiators.

Es stellte sich zudem heraus, dass NHO **2** zu einen der wenigen Organokatalysatoren gehört, die in der Lage sind, das makrozyklische *ω*-Pentadecalacton (PDL) zu polymerisieren, auch wenn dessen Kontrolle begrenzt war.[21] Eine deutliche Verbesserung konnte durch die Zugabe von Co-Katalysatoren auf Metallbasis[74] oder durch Thioharnstoffe[75] erreicht werden. Neben der erfolgreichen Polymerisation von PDL durch NHOs, konnte die Anwendung dieser auf Monomere wie z.B *γ*-Butyrolacton (GBL) erweitert werden, welches inzwischen als ein vielversprechendes Ausgangsmaterial für recyclebare Polyester gilt.[66] Bei ausgewählten Reaktionsbedingungen (-36 °C, 0.5 Mol-% NHO) konnte durch NHO **6** ein Monomerumsatz von 70% erzielt werden, wobei das resultierende Poly(GBL) sowohl lineare als auch zyklische Anteile aufwies.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich die metallfreie ROP von Epoxiden und zyklischen Estern in den letzten zwei Jahrzehnten als besonders effizient für die Synthese von aliphatischen Polyethern, Polyestern und deren Copolymeren erwiesen hat,[51,76] so erzielten die metallfreien/organischen Katalysatoren sogar Polymerisationseffizienzen und -kontrollen bzw. Selektivitäten, die denen der metallkatalysierten Systemen entsprechen oder übertrafen diese sogar.[49,54,55,77] Dennoch wurden in den letzten Jahren die Grenzen der ROP unter anderem hinsichtlich der Eignung von verfügbaren robusten Organokatalysatoren oder der Polymerisierbarkeit anspruchsvoller Monomere verdeutlich. Auch lange Reaktionszeiten, niedrige Umsatzzahlen (*turnover number*, TON) oder das Auftreten von Nebenreaktionen (*Transfer-to-Monomer*) zählen zu diesen Beschränkungen, wobei Letzteres die zugänglichen Molekulargewichte und die Endgruppengenauigkeit stark einschränkt.[38] Während das reaktivste Phosphazen *t*Bu-P_4 mit einem beträchtlichen Maß an

Kettentransferreaktion einherging,[57] läuft auch die NHC- oder NHO-katalysierte ROP von PO zwar auf eine kontrollierte Weise ab, es werden jedoch lange Reaktionszeiten benötigt und die resultierenden Polyether weisen Molekulargewichte < 13.0 kg/mol auf.[20,59,65] Zusätzlich garantiert die ROP in vielen Fällen beispielsweise nicht die notwendige präzise Kontrolle der Monomersequenzen in einem Polymer während eines Copolymerisationsprozesses. Dies stellt jedoch einen Schlüsselfaktor dar, der die Vielfalt der Polymerstrukturen erhöht, um fortschrittliche Anwendungen zu ermöglichen, die fein abgestimmte Polymereigenschaften erfordern.[78] Auch die Notwendigkeit von Aufarbeitungs- oder Reinigungsschritten durch das Auftreten von Nebenreaktion stellt einen Kritikpunkt dar.[62] So zeigten neben der Polymerisation von Acrylaten, auch die anderen zuvor genannten organokatalytischen Reaktionen unter Verwendung von verschiedenen Epoxiden und Lactonen eine bessere Kontrolle und höhere Polymerisationsraten, wenn Metall-basierte Lewis-Säuren eingesetzt wurden.[22]

1.3 Lewis-Paar Polymerisation (LPP)

Das Konzept der so genannten Lewis-Paar-Polymerisation (LPP) wurde zum ersten Mal von CHEN *et al.* im Jahre 2010 definiert[79] und beschreibt einen Prozess, der die Kooperativität einer Lewis-Säure (LA) und einer Lewis-Base (LB) nutzt, um die verschiedenen Schritte der Polymerisation zu erreichen und zu steuern.[80] Im Unterschied zu anderen Polymerisationsarten (z. B. zwitterionische oder anionische) nehmen beide Komponenten an den jeweiligen Schritten des Polymerisationsprozesses teil und fungieren nicht nur als einfache Additive. So wird die klassische zwitterionische Polymerisation typischerweise durch eine LB (oder Nukleophil (Nu)) oder eine LA (oder Elektrophil (El)), nicht aber durch ein LA/LB- oder Nu/El-Paar initiiert.[81] Auch die klassische anionische Polymerisation wird in der Regel nur durch eine negative Ladung (Nu^-) ausgelöst[82] und obwohl anionischen Polymerisationssystemen üblicherweise verschiedene Arten von Additiven (einschließlich Säuren oder Basen) zugesetzt werden, um die Kontrolle über die Polymerisation zu verbessern,[83] unterscheiden sich sowohl die Initiierungs- als auch die Ausbreitungsmechanismen, die bei dieser Polymerisation zum Tragen kommen, von denen der LPP. Durch das Ausbalancieren der relativen Stärke von LAs und LBs, sowie der sterischen Wechselwirkungen (WW) von Lewis-Paaren, wird sowohl die Aktivierung des Monomers als auch die Initiierung der Kette, die Ausbreitung, der Abbruch und Übertragungsreaktionen erheblich beeinflusst. Dadurch vereint der kooperative Katalysatormechanismus der LPP im Vergleich zu anderen Polymerisationsmethoden

mehrere einzigartige und vorteilhafte Eigenschaften, darunter eine bessere Kontrolle und höhere Polymerisationsraten/Aktivität, was bereits bestehenden Systemen zu einer erheblichen Verbesserung verhilft. In den letzten Jahren zeigte sich, dass diese Polymerisationsmethode für ein breites Spektrum verschiedener Monomere anwendbar ist, wobei die polare Natur des Monomers eine Voraussetzung für die Anwendbarkeit der LLP darstellt.[84] Dies kann anhand des allgemeinen Mechanismus in Abbildung **13** begründet werden, der den Schlüsselschritt der LLP, die Koordination des Lewis-Paars (LPs) an das Monomer, zeigt. Im Allgemeinen läuft der Mechanismus über eine saure Lewis-Aktivierung des Monomers, welches anschließend empfänglich für die Initiierung ist. Die Lewis-Base hingegen greift entweder direkt das Monomer an oder aktiviert eine initiierende Spezies, wie z.B. Alkohole. Die daraus resultierende Kooperativität führt zu dem beobachteten verbesserten Polymerisationsverhalten. Seit dem ersten Bericht im Jahr 2010[79] hat sich das Spektrum an anwendbaren LPs erweitert, so können neben frustrierten Lewis Paaren (FLPs) auch klassische Lewis-Addukte (CLAs) oder lose gebundene Lewis-Paare (ILP) mit einem geeigneten Monomer interagieren.

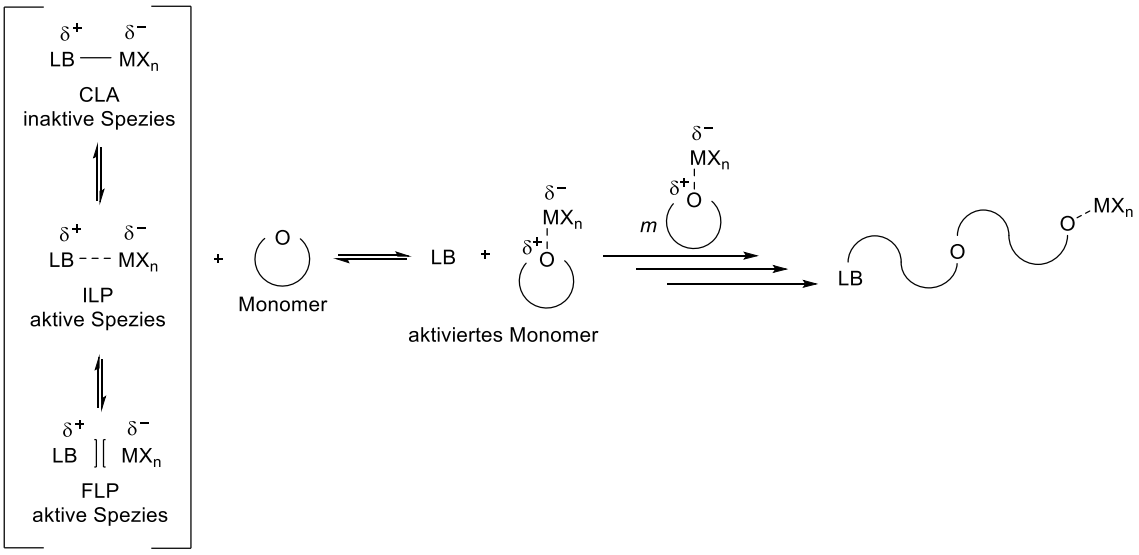


Abbildung 13: Mechanismus der Lewis-Paar-Polymerisation (LPP). Nach Koordination der LP-Spezies (CLA, ILP, FLP) mit dem Monomer, wird das aktivierte Monomer von einer LB angegriffen, um die Initiierung einzuleiten. Das Kettenwachstum erfolgt anschließend mit anderen aktivierten Monomerspezien. Das Kettenende wird vermutlich durch die LA stabilisiert. Abbildung erfolgte in Anlehnung an WALTHER.[84]

Die verschiedenen LP-Spezies können sich häufig über Gleichgewichte umwandeln, die von unterschiedlichen Faktoren unter anderem der Temperatur und des verwendeten Lösemittels abhängig sind. Aus diesem Mechanismus wird zudem ersichtlich, dass die jeweilige Stärke[85]

von LA und LB für die Effizienz des katalytischen Aufbaus entscheidend ist. Zudem bestimmt das Gleichgewicht zwischen Basizität und Nukleophilie in hohem Maße die chemische Reaktivität bei LB-vermittelten Polymerisationen.

CHEN *et al.* waren 2010 die Ersten, die ein hochaktives System aus hochgradig Lewis-saurer und sterisch anspruchsvoller LA (z.B $Al(C_6F_5)_3$, $B(C_6F_5)_3$) in Kombination mit einer LB mit hohem sterischen Bedarf (z.B IMes oder I*t*Bu) zur Polymerisation (zyklischer und linearer) polarer konjugierter Alkene (unter anderem MMA, MBL, γ-MMBL) vorstellten.[79] Dieses System erzeugte FLPs mit unterschiedlicher katalytischer Aktivität, wobei sich IMes·$Al(C_6F_5)_3$ als aktivstes LP herausstellte. Darüber hinaus identifizierten die Autoren die Kombination aus $Al(C_6F_5)_3$ und der Phosphazen-Superbase *t*-Bu-P_4 als noch aktiveres LP für die Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA).[86] Es resultierten hochmolekulare Polymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen. Abbildung **14** zeigt eine Auswahl, der von den Autoren untersuchten Monomere, Lewis-Säuren und Lewis-Basen.

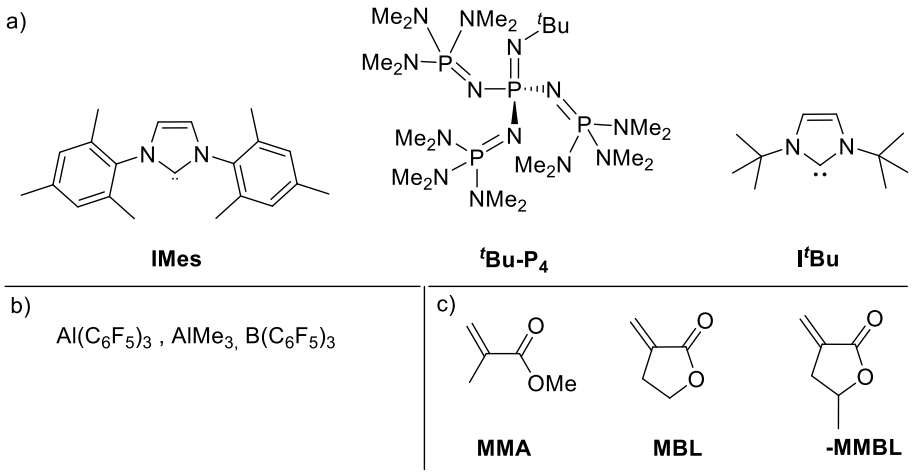


Abbildung 14: Ausgewählte Beispiele von a) Monomeren, b) Lewis-Säuren und c) Lewis-Basen, die von CHEN et al. für die LPP untersucht wurden.[79,86] MBL = α-Methylen-γ-Butyrolacton und γ-MMBL = γ-Methyl-α-Methylen-γ-Butyrolacton.

Neben Acrylaten, wurde die LPP in den letzten Jahren auch zur Polymerisation weiterer heterozyklischer Monomere, unter anderem für Lactone,[87] Epoxide,[77,88] zyklische Carbonate[89] und zyklische Anhydride, eingesetzt.[90] Darüber hinaus ermöglichte die LLP auch die lebende Polymerisationen vieler polarer Vinylmonomere.[91,92]

Die Anwesenheit von Lewis-Säuren auf (Metall)-Basis haben auch erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften von NHO-vermittelten Polymerisationen. Bei Betrachtung der Polymerisation von den klassischen Monomeren wie *ε*-, *δ*- und *β*-Lactonen konnte durch

NAUMANN *et al.* gezeigt werden, dass die Polymerisation mit einer höheren Selektivität und Kontrolle abläuft.[33,93] Die erste publizierte LPP unter Beteiligung von NHOs basierte jedoch auf $Al(C_6F_5)_3$ in Kombination mit den sterisch anspruchsvollen NHOs **8** und **9** (Abbildung **15**).[94]

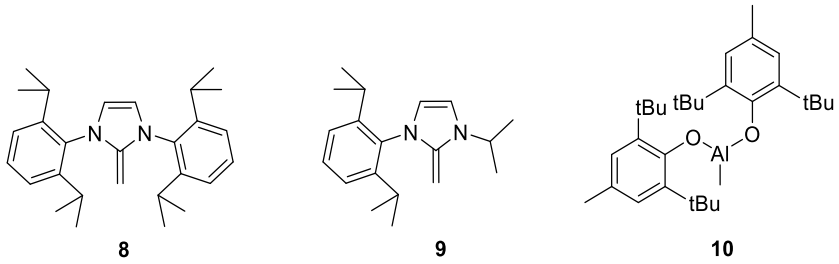


Abbildung 15: Strukturformeln von NHO **8**, **9** und der Lewis-Säure **10**.

Durch diesen Aufbau konnten typische Acrylmonomere unter anderem MMA (Abbildung **16**) und *N*,*N*-Dimethylacrylamid (DMAA) polymerisiert werden, wobei die resultierenden Polymere hohe Molmassen (bis zu 750 000 g/mol) und eine gut definierte Dispersität ($Đ_M$ = 1.04-1.27) aufwiesen. Nach nur wenigen Minuten konnte ein quantitativer Monomerumsatz erreicht werden. Hingegen scheiterte die Herstellung von Blockcopolymeren, vermutlich aufgrund von Backbiting-Prozessen, die in eine Deaktivierung der Kette resultieren.[94]

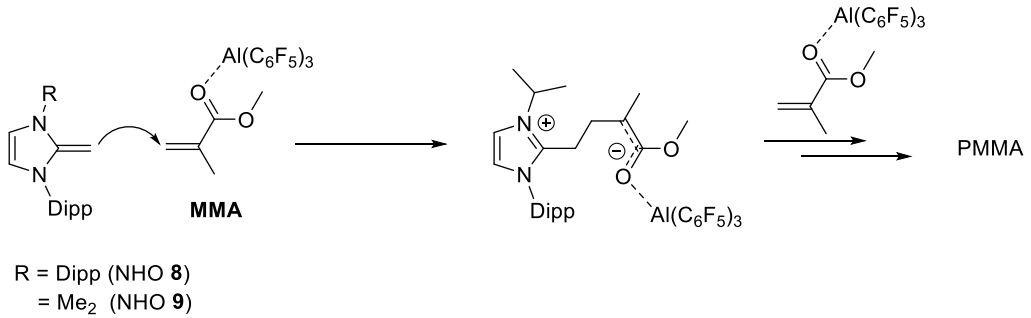


Abbildung 16: NHO-katalysierte Polymerisation von MMA unter Verwendung der Lewis-Säure $Al(C_6F_5)_3$.

Durch die bestehenden Nachteile dieses Systems, unter anderem die Bildung stabiler Addukte von LA und NHO, die eine separate Zugabe dieser erforderte, wurden in den folgenden Jahren weitere Untersuchungen unternommen, die zum einen neue Einsatzmöglichkeiten aufdeckten und zum anderen zu Verbesserungen dieses Systems führte. So wurde dieses System beispielsweise 2014 erfolgreich für die chemoselektive Polymerisation von Vinylbenzylmethacrylat eingesetzt, wobei das Monomer ausschließlich über die Acryl-Doppelbindung verkettet wird, während die Vinylgruppe unverändert

bleibt.[95] Bezüglich der Herstellung von Di- und Triblock-Copolymeren konnte das System dahingehend verbessert werden, dass andere Al-Lewis-Säuren verwendet wurden.[96] Einen großen Fortschritt erlangten ZHANG und CHEN *et al.* durch den Einsatz des weniger Lewis-sauren und sterisch anspruchsvolleren $MeAl(BHT)_2$ (Abbildung **15**, Verbindung **10**) in Kombination mit sperrigen NHOs, welche die lebende und schnelle Polymerisation von Methacrylaten wie MMA ermöglichte.[91] Überzeugend war vor allem der hohe Grad an Kontrolle ($Đ_M$ = 1.05-1.09), die erzielbaren hohen Molmassen (bis zu 350 000 g/mol) und die Fähigkeit Blockstrukturen ausbilden zu können, welche durch eine quantitative Initiierungseffizienz ermöglicht wird.

Schließlich führte die Anwesenheit einer Lewis-Säure auf Metallbasis in Kombination mit NHOs auch bei der Epoxidpolymerisation zu unerwarteten Fortschritten. So stellte sich durch NAUMANN *et al.* heraus, dass Magnesiumbishexamethyldisilazid ($Mg(HMDS)_2$) ein sehr effizientes Aktivierungsmittel für PO und andere substituierte Epoxide darstellt.[88] Dies ermöglicht den Zugang zu einer ausschließlich zwitterionischen Polymerisation, was durch MALDI-ToF-MS-Analyse durch Auftreten einer einzigen Population, bei der das NHO an die Polyetherkette gebunden ist, bestätigt wurde (Abbildung **17**). Durch das dualkatalytische System konnte Poly(propylenoxid) mit einem enorm erweiterten Bereich von Molmassen realisiert werden, so führte beispielsweise der Einsatz von NHO **1**/$Mg(HMDS)_2$ zu PPO mit einem Molekulargewicht von M_n = 1 000 000 g/mol, in einigen Fällen wurde ein ungewöhnlich hoher durchschnittlicher Polymerisationsgrad von 24 000 erreicht. Dies zeigt, dass *Transfer-to-Monomer* unterdrückt wird. Ein Screening verschiedener NHOs ergab zudem, dass nukleophile und sterisch unbelastete Verbindungen die besten Ergebnisse erzielen.

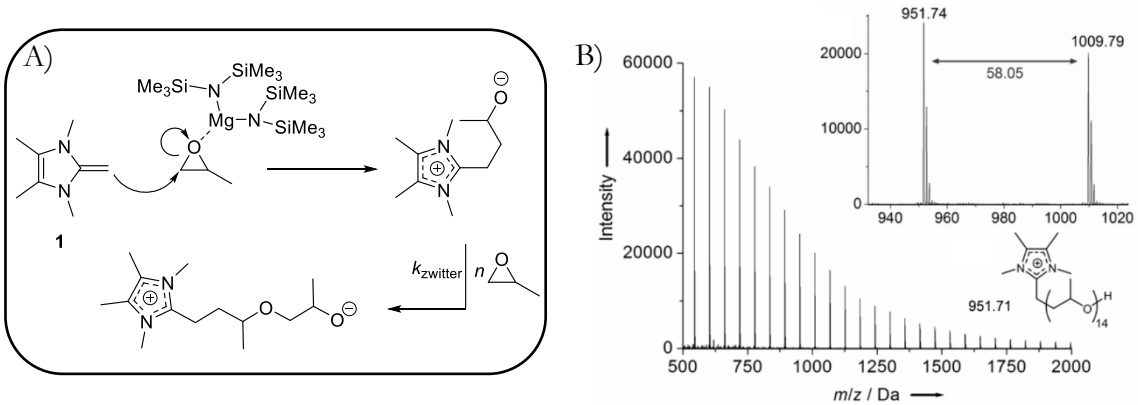


Abbildung 17: A) Vorgeschlagener Mechanismus der kooperativen Polymerisation von PO durch **1**/$Mg(HMDS)_2$ und B) MALDI-ToF-Analyse des resultierenden PPOs. Abgebildet und verändert mit Erlaubnis von Referenz [88] Copyright © 2019 WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Einen ebenso bemerkenswerten Fortschritt machten ZHAO *et al.* und ZHANG *et al.* unabhängig voneinander, als sie Triethylboran (Et_3B) als LA einführten und zeigten, dass dessen Einsatz den Umsatz verschiedener Monomere einschließlich EO, PO und verschiedener anderer monosubstituierter Epoxide, erheblich beschleunigt, wenn es in Kombination mit Organobasen vom Phosphazen-Typ (z.B *t*-BuP_1 oder *t*-BuP_4) eingesetzt wird.[77,97] Es sollte erwähnt werden, dass bereits 2 Jahre zuvor erstmals über die erfolgreiche Verwendung von Et_3B als Lewis-Säure zur Aktivierung von Epoxiden berichtet wurde. Es wurde ein metallfreier Ansatz zur anionischen Copolymerisation von Epoxiden mit CO_2 vorgestellt.[52] Phosphazenbasen (PB) sind die am häufigsten verwendeten Organokatalysatoren für die Hydroxyl-initiierte ROP von Epoxiden. Rückstände dieser führen jedoch zu zytotoxischen Produkten, wobei die Zytotoxizität mit abnehmender Größe und Basizität des Katalysators geringer wird.[98] *t*Bu-P_1 ist jedoch selbst bei hohen Temperaturen nicht basisch genug, um die ROP an Epoxiden auszulösen.[99] Um die niedrige Basizität auszugleichen, sind aktivierende Cokatalysatoren erforderlich. Eine Kombination aus einer starken PB (*t*-BuP_4) und *t*-Bu_3Al wurde bereits von ILLY und CARLOTTI *et al.* erfolgreich für die ROP von PO oder 1.2-Butylenoxid (BO) mit protischen Initiatoren verwendet, es traten jedoch aufgrund der hohen Basizität der PB Übertragungsreaktionen auf, die nicht eliminiert werden konnten.[100] Im Gegensatz zu Alkylaluminium sind Organoborane in Polymerisationsreaktionen recht stabil, so zeigte sich, dass das starke Lewis-saure Tris(perfluorphenyl)boran die ROP von Epoxiden bei RT (mit oder ohne Initiator) leicht auslöst, diese jedoch schlecht kontrolliert abläuft.[101] Weniger saure Organoborane wie Triphenylboran (Ph_3B) und Triethylboran zeigten indessen bei alleiniger Verwendung keine Wirksamkeit. Die Kombination aus Organobase mit geringer Basiszität z.B *t*Bu-P_1 und Et_3B zeigte hingegen, wie bereits oben erwähnt, eine außergewöhnliche katalytische Effizienz, die somit einen metallfreien Ansatz für eine effiziente und einfache Synthese von aliphatischen Polyethern ermöglicht.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit und somit die Aktivität des Organobase-Hydroxyl-Et_3B-Komplexes (AH) und des aktivierten Monomers (AM), konnte dabei durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden, unter anderem durch Variation der Basizität der Organobase (Base), der Konzentration von AH und AM und durch die Art des Lösungsmittels. Abbildung **18** zeigt den von den Autoren vorgeschlagenen mechanistischen Weg für die Hydroxyl-initiierte ROP von Epoxiden, die durch eine Kombination aus Organobase und Et_3B katalysiert wird.

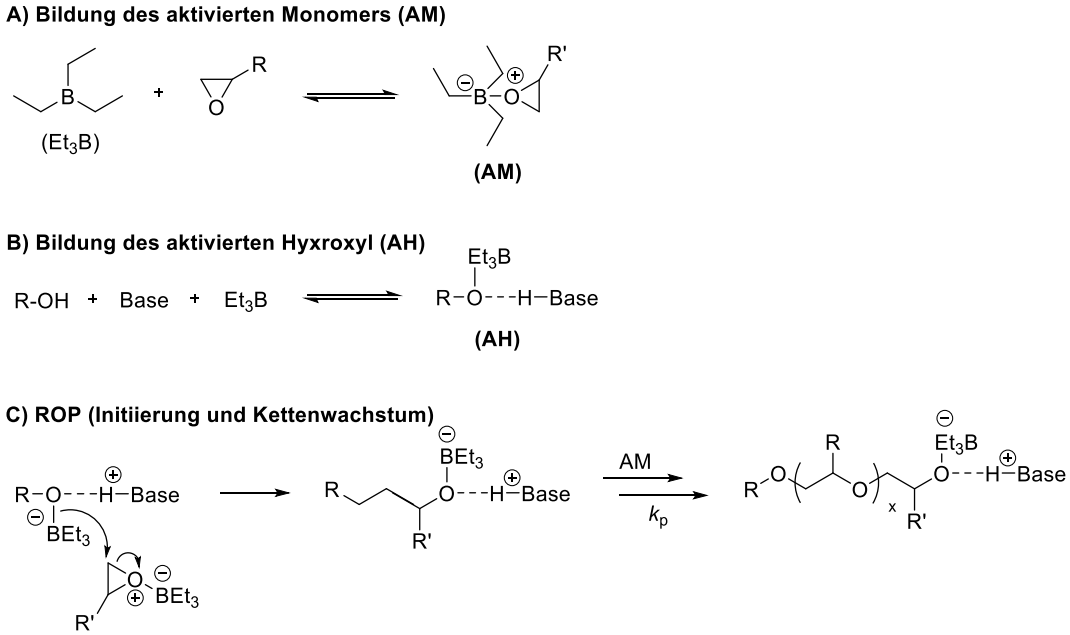


Abbildung 18: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Mechanismus der ROP von Epoxiden unter Verwendung einer Kombination aus Organobase und Et_3B.[77]

Auch durch Verwendung relativ milder Organobasen konnten verschiedenste Block-Copolyether-Architekturen mit hohen Molmassen und hervorragend kontrollierten Molmassenverteilungen in kurzen Reaktionszeiten realisiert werden. So zeigten ZHAO und LING 2019,[102] dass mit einem solchen dualkatalytischen System sogar Poly(ester-ether)-Multiblockmotive konstruiert werden können, wobei eine übermäßige Umesterung[103] während des Wachstums der Polyetherblöcke vermieden wird. Durch Zugabe von LB oder LA konnte die Polarisation des LP und somit die Selektivität für die beiden Monomertypen leicht umgeschaltet werden. Epoxide und zyklische Ester, die üblicherweise für die Synthese von aliphatischen Polyethern und Polyestern verwendet werden, sowie Mono-(funktionelle), Di- und Multihydroxy- (niedermolekulare und Makro-) Initiatoren können dabei frei kombiniert werden, was in eine beispiellose Vielfalt an di-, tri-, penta-, stern- und endfunktionalisierten Block-Co- und Terpolymere resultierte.

Neben Triethylboran setzten sich weitere Borane, unter anderem multizentrische, Onium-verbrückte (achirale) Borane für die Polymerisationskatalyse durch. Neben anderen Publikationen[104] deckten beispielsweise DU *et al.* das Potenzial von in-situ gebildeten chiralen Diboranen für die asymmetrische Imin-Hydrierung auf.[105]

Trotz der bedeutenden Fortschritte, die in den letzten zwölf Jahren gemacht wurden, ist die LPP im Vergleich zu anderen gut entwickelten Polymerisationsmethoden noch ein relativ junges und unerforschtes Gebiet. Zweifellos wird die LPP ihren erfolgreichen Weg

fortsetzen, zumal man davon ausgehen kann, dass ihr Potenzial noch lange nicht ausgeschöpft ist.

1.4 Poröse Materialien

Poröse Festkörper lassen sich nicht nur in der Natur finden (Eierschalen, Bimsstein, Knochen), sondern sind mittlerweile fester Bestand unseres Alltags geworden, ohne diese je als porös wahrgenommen zu haben. So ist beispielsweise eine Regenjacke inzwischen unabdingbar, die aufgrund ihrer speziellen, porösen Membran von außen nach innen wasserabweisende und gleichzeitig von innen nach außen atmungsaktive Eigenschaften aufzeigt. Allerdings kann nicht alles, was porös erscheint, entsprechend bezeichnet werden, woraus sich die Frage ergibt, wie Porosität definiert ist und wo die Grenzen dieser liegen.[106] Dazu wurde Ende der 1990er Jahre von der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) eine Klassifizierung hinsichtlich der Größe poröser Materialien vorgenommen.[107,108] Abbildung **19** zeigt schematisch, dass Poren gemäß ihres Porendurchmessers in insgesamt drei Klassen unterteilt werden können. Als mesoporös werden Materialien mit Porendurchmessern zwischen 2 und 50 nm betitelt, während Festkörper, die Porendurchmesser unterhalb von 2 nm bzw. oberhalb von 50 nm aufweisen, zur Klasse der mikro- bzw. makroporösen Materialien gehören.[107,108]

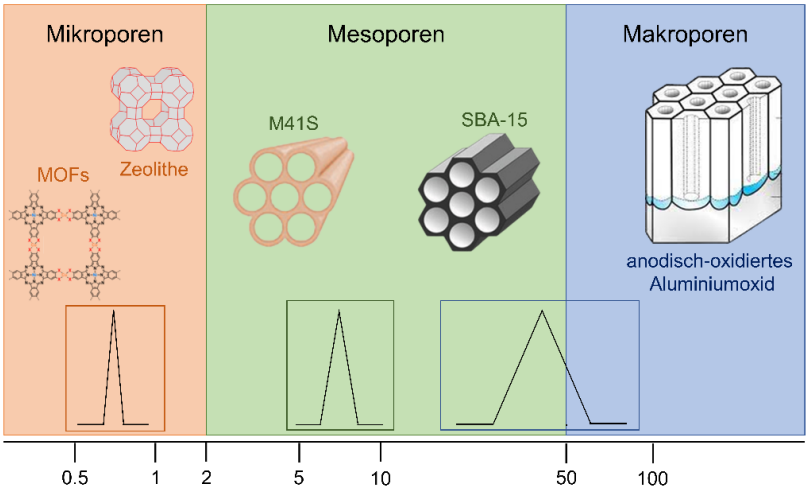


Abbildung 19: Klassifizierung von porösen Materialien nach IUPAC abhängig von ihrer Porengröße. Es wurde beispielhaft für jede Klasse mindestens ein klassischer Vertreter und die zugehörige Porengrößenverteilung dargestellt. Die Bilder wurden verschiedenen Quellen [109] entnommen. Das anodisch-oxidierte Aluminiumoxid wurde mit Erlaubnis von Referenz [110] Copyright © 2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim abgebildet.

Neben der IUPAC-Klassifizierung der Porengröße zeigt Abbildung **19** typische Vertreter der jeweiligen Materialklassen. Für mikroporöse Materialien wurde unter anderem der bekannteste Vertreter, die natürlich vorkommenden Zeolithe, genannt.[111] Die porösen Hohlräume und geladenen Oberflächen machen diese Materialien für kommerzielle Anwendungen, wie zur Gasseparation, in der Wasserreinigung und -enthärtung sowie in der Katalyse nützlich.[112] Des Weiteren werden sie als Molekularsiebe verwendet.[113] Zudem zählen MOFs zu mikroporösen Materialien.

Makroporöse Materialien werden klassischerweise von anodisch-oxidierten Aluminiumoxid vertreten, welches über elektrolytische Oxidation von Aluminium, dem sogenannten Eloxal-Verfahren, hergestellt wird.[110] Als weitere Beispiele können Schaumstoffe, Keramiken oder Sintermetalle aufgeführt werden, die unter anderem Anwendung als Katalysatorträger[114] Trennmaterialien[115] und thermische Isolatoren[116] finden.

Typische Vertreter der mesoporösen Materialklasse sind die M41S-Phasen, welche Anfang der 1990er Jahre durch die *Mobil Oil Company* entwickelt wurden und auf amorphen Siliciumdioxid-Spezies basieren. Diese Silicamaterialien weisen periodisch geordnete Mesoporen auf und zeichnen sich ebenso wie die mikroporösen, kristallinen Zeolithe durch große spezifische Oberflächen und enge Porengrößenverteilungen aus.[117,118] Inzwischen existieren eine Vielzahl von periodisch mesoporösen Silica-Materialien mit unterschiedlichen Porengrößen sowie -geometrien. Neben den klassischen M41S-Phasen MCM-41[117] und MCM-48[117] (*Mobil Composition of Matter*) und weiteren bekannten Vertretern, können unter anderem KIT-6[120] (*Korean Institute of Technology*) und SBA-15[119] (*University of California, Santa Barbara*) als Beispiele genannt werden.

1.4.1 Geordnete mesoporöse Materialien

Die Publikation der *Mobile Oil Company*, die die Synthese von M41S Materialien erstmals beschrieb, wurde bis heute bereits über 14'700-mal (Stand Sommer 2022) in der Fachliteratur zitiert und läutete den Beginn intensiver internationaler Forschung auf dem Gebiet der mesoporösen Materialien ein.[117] In den darauffolgenden Jahren wurden, neben der genannten M41S Gruppe, weitere abgewandelte Synthesemöglichkeiten beschrieben, unter anderem stellte TANEV *et al.* einen Syntheseweg mit einem primären Amin, statt des von den *Mobile*-Wissenschaftlern verwendeten Ammonium-Templats vor.[121] Das erzielte OMS-Material findet sich unter der Bezeichnung HMS (*Hexagonal Mesoporous Silica*) wieder. 1996 stellten RYOO *et al.* das mesoporöse Material KIT (*Korean Institute of Technology*) her, welches

bis auf die zusätzliche Beimischung von Ethylendiamintetraessigsäure, analog zu MCM synthetisiert wird.[122] 2 Jahre später stellten STUCKY *et al.* das geordnete mesoporöse Material SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*) vor, welches erstmalig amphiphile Triblockcopolymere, unter anderem $PEO_{m/2}$-PPO_n-$PEO_{m/2}$ (*Pluronics*), erforderte.[119] In den letzten zwei Jahrzehnten wurde zudem neben den typischen Siliciumdioxid-basierten Materialien viel über geordnete mesoporöse Materialien mit unterschiedlichen Zusammensetzungen berichtet. Diese fassen Materialien mit rein anorganischen oder rein organischen Gerüsten bis hin zu organisch-anorganischen Hybridgerüsten zusammen. So wurden beispielsweise mesoporöse Metalloxide und Mischoxide mit halbkristallinen Gerüsten, wie TiO_2, Ta_2O_5 und $ZrTiO_4$,[123,124] mesoporöse Borate und Chalkogenide,[125] Metallphosphate und weitere mesoporöse Nichtoxid-Materialien, wie SiC[126] erfolgreich, unter anderem durch eine direkte Synthesestrategie, unter Verwendung von amphiphilen Copolymertemplaten, hergestellt. In den letzten Jahren zogen zudem mesoporöse Kohlenstoffmaterialien aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften die Aufmerksam auf sich. Obwohl bezüglich deren Synthese erst 1999 der Durchbruch gelang,[127,128] sind inzwischen eine Vielzahl an Synthesemöglichkeiten bekannt.[129,130–134]

Da sich die vorliegende Dissertation mit der Darstellung von geordneten mesoporösen Siliciumdioxid- und Kohlenstoffmaterialien befasst, wird in den folgenden Kapiteln detailliert auf die Synthese- und Charakterisierungsmethoden dieser eingegangen.

1.4.1.1 Mesoporöse Siliciumdioxid Materialien

Mesoporöse Silicamaterialien besitzen ein breites Anwendungsgebiet, unter anderem werden sie in der Katalyse,[135] Arzneimittelabgabe,[136] Adsorption,[137] Energiespeicherung und -umwandlung[138] eingesetzt. Ein weiterer wichtiger Anwendungsbereich ist die Untersuchung von Einschlusseffekten (*Confinement* Effekten) innerhalb der Mesoporen.[139–142,143,144–149] Ein so breit gefächertes Anwendungsspektrum erfordert die Kontrolle über die Oberflächenfunktionalitäten und Porenstruktur dieser mesoporösen Materialien, sowie ein breites Spektrum an zugänglichen Porengrößen. Geordnetes mesoporöses Siliziumdioxid (*ordered mesoporous silica*, OMS) ist ein idealer Kandidat für diese Art von Untersuchungen, da es sich leicht herstellen lässt und gegenüber den meisten Chemikalien inert ist. Zudem zeichnen sich poröse Siliciumdioxid-Materialien im Besonderen durch eine hohe spezifische Oberfläche (900-1000 m^2/g)[150] sowie ein hohes Porenvolumen aus. In den folgenden Unterkapiteln soll der Schwerpunkt auf die Synthesemöglichkeiten von

Siliciumdioxidmaterialien, die daraus resultierende Strukturvielfalt und die Mesoporenkontrolle in Hinblick auf Anwendungen in der Katalyse zur Untersuchung von Confinement-Effekten gelegt werden.

1.4.1.1.1 Synthesemethoden

Die Synthese geordneter mesoporöser Silicamaterialien mit einheitlicher Porengröße und geordneter Struktur hatte ihren Durchbruch 1993 durch den Einsatz von strukturgebenden, supramolekularen Aggregaten (Mizellen) aus ionischen Tensidmolekülen (SDA, *structure directing agent*).[151]

SDAs übernehmen allgemein, neben ihrer offensichtlichen Funktion als Platzhalter für die finalen Poren zu agieren, je nach Herstellungsprozess eine strukturierende Aufgabe: Durch die geeignete Wahl kann neben der Größe und Form der Poren zusätzlich die Porenanordnung beeinflusst werden.[152] In der Literatur wird allgemein in Endotemplate (*soft-template*) und Exotemplate (*hard-template*) unterschieden, wobei bei Letzterem das Konzept darauf beruht, dass ein poröser starrer Festkörper die Funktion eines formgebenden Gerüsts übernimmt, der anschließend mit der Vorstufe eines anderen Feststoffs infiltriert wird.[153] Nach Entfernung des Gerüsts wird schließlich eine Negativform des ursprünglichen Materials als poröses System mit einer dreidimensionalen Porenstruktur erhalten. Nach dieser sogenannten Nanocasting-Methode können mesoporöse Silikamaterialien, unter anderem NCS-1 (*nanocast silica*), hergestellt werden.[154] Üblicher ist jedoch die Verwendung eines Siliciumdioxidmaterials als formgebendes Gerüst unter anderem zur Herstellung von Kohlenstoffmaterialien[155,130] oder von Fe_2O_3-Nanopartikeln.[156] Da im Rahmen dieser Arbeit mesoporöse Siliciumdioxid Materialien lediglich durch das Endotemplatverfahren generiert werden, wird im Folgendem ausschließlich auf diese Methode eingegangen.

Für das säure- oder basenkatalysierte *soft-templating* werden überlicherweise Tenside in Form von Alkanen mit polarer Kopfgruppe (z.B Cetyltrimethylammoniumbromid, CTAB) oder Blockcopolymere, beispielsweise Pluronic® F127 verwendet,[157,158] wobei sich Tensidmoleküle im Allgemeinen durch ihre amphiphilen Eigenschaften bezüglich ihre Löslichkeit auszeichnen und sich meist aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einem hydrophoben Grundkörper aus langkettigen Kohlenwasserstoffen zusammensetzen. Als Silicavorstufe (Precursor) werden vor allem Siliciumalkoxide, insbesondere Tetramethylorthosilikat (TMOS) oder Tetraethylorthosilikat (TEOS) verwendet, aber auch andere Alkoholate mit

längeren Alkylketten können eingesetzt werden.[159] Als kostengünstige Alternative kommt Natriumsilikat[160] oder eine Kombinationen aus diesem und Alkoxiden zum Einsatz.[161]

Seit der Entdeckung von OMS Materialien[118] wurden viele verschiedene Syntheseansätze entwickelt. So werden Siliciumdioxidmaterialien, die mit der sogenannten Flüssigkristall-Templat-Technik generiert werden im Allgemeinen als inverse Nachbildung einer lyotropen Flüssigkristallphase betrachtet. An dieser Stelle sollte jedoch darauf hingewiesen werden, dass das Wissen über den exakten Template-Prozess noch immer unvollständig ist.[162] Allerdings wurden Flüssigkristall-ähnliche Phasen erstmals 1992 von KRESGE *et al.* und BECK *et al.* als Templatmedium zum Aufbau eines mesostrukturierten, geordneten Komposits verwendet.[117,118] Dazu wurde das Tensid mit Aluminosilikat dispergiert, wodurch es zur Bildung von zylindrischen Mizellen kam, dessen Oberfläche schließlich von den Silikaten eingekapselt wurde. Nach Entfernung des Tensids durch Extraktion oder Kalzinierung resultierte letztlich ein mesoporöses Material.[163]

Bei tiefergehenden Untersuchungen bezüglich des Bildungsprozesses dieser Kompositmaterialien,[157,164] stellte sich zudem heraus, dass allgemein zwischen zwei Mechanismen unterschieden werden kann: Auf der einen Seite gibt es den am häufigsten verwendeten Ansatz, den kooperativen Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (LCT, *Liquid Crystal Templating*), bei dem verdünnte Tensidlösungen (< 2.5 wt%)[165] verwendet werden, aus denen durch eine kooperative Selbstorganisation des SDA und einem bereits zugesetzten polymerisierbaren Siliciumdioxid-Vorläufer (Abbildung **20**, Route **B**) das OMS ausfällt.[151,165] Obwohl dieser Prozess ausgiebig untersucht wurde[151,166,167] besteht von jeher die Schwierigkeit eine eindeutige Vorhersage über die Struktur und Eigenschaften des resultierenden OMS zu tätigen, da zahlreiche chemische Komponenten und physikalische Parameter involviert sind.[168] Zudem sollte erwähnt werden, dass diese Methode zwar als "Flüssigkristall-Templating" bezeichnet wird, tatsächlich jedoch keine Flüssigkristallphase in den Prozess involviert ist, da Tensid-Massenanteile weit unter den Konzentrationen, bei denen lyotrope Flüssigkristallphasen (*lyotropic liquid crystal*, LLC) gebildet werden, zum Einsatz kommen.

Anhand des Syntheseschemas (Abbildung **20**) kann zudem nachvollzogen werden, dass im Allgemeinen zunächst das SDA in Lösung nach Überschreitung der kritischen Mizellenkonzentration (*critical micelle concentration*, cmc) sphärische Mizellen ausbildet, die bei zunehmender Tensidkonzentration die Form von Stäbchen annehmen können. Weitere Erhöhungen der Tensidkonzentration führen zur Selbstorganisation der Mizellen in periodisch hexagonale, kubische oder lamellare Mesophasen (siehe Kapitel **1.4.1.1**). Eine

ausführliche Studie von WENNERSTRÖM *et al.* zeigt anhand der Synthese von SBA-15 diese zahlreichen chemischen und physikalischen Reaktionsschritte, die notwendig sind, bevor sich zum ersten Mal eine hexagonale Struktur mit zylindrischen Mizellen aus der isotropen Lösung bildet.[167] Dabei wird deutlich, dass zu keinem Zeitpunkt ein Flüssigkristall vorliegt, einer dieser Schritte zeigt jedoch Flüssigkristall-Charakter, bei der es sich nicht um eine thermisch stabile Phase, sondern um eine Zwischenstufe eines dynamischen Prozesses handelt, die durch das Fortschreiten der Kieselsäurepolymerisation angetrieben wird.

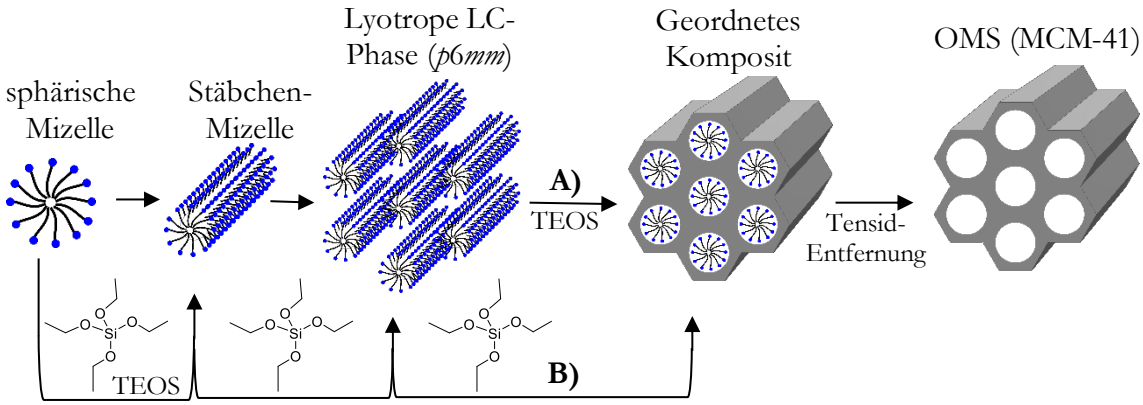


Abbildung 20: Bildungsmechanismen mesoporöser Silikamaterialien nach dem **A**) Echten Flüssigkristall-Templat-Mechanismus oder dem **B**) kooperativen Selbstassemblierungs-Mechanismus. Abbildung erfolgte in Anlehnung an Fröba *et al.* [157]

Bei dem zweiten Ansatz handelt es sich um den echten[169,170] oder direkten Flüssigkristall-Templat-Mechanismus[171] (TLCT, *True Liquid Crystal Templating*), bei dem sich die geordnete Struktur innerhalb einer lyotrope flüssigkristalline Phase unter den gegebenen Bedingungen (Temperatur, pH-Wert), bereits ohne die Silicavorstufe, aufgrund der hohen Tensidkonzentration (30-60 wt%) bildet und als direkte Vorlage für das resultierende OMS fungiert. Dieser ist in Abbildung **20**, Route **A** schematisch dargestellt und wurde erstmal 1995 von ATTARD *et al.* vorgestellt, wo sich eine hexagonale LLC-Phase aus leicht angesäuertem Wasser und 50 wt% nichtionischen Tensiden und unter Zugabe des Siliziumdioxid-Vorläufers TMOS bildete. Die Polykondensation von TMOS fand anschließend bei RT (18 h) statt, wodurch das Hybridmaterial resultierte, welches durch einen Kalzinierungsschritt schließlich in ein OMS umgewandelt wurde.[172] Es sollte jedoch bedacht werden, dass der Mechanismus bezüglich der Bildung der geordneten Strukturen bisher nur indirekt untersucht worden ist und noch viele Fragen zum "TLCT"-Mechanismus unbeantwortet sind.[162,170,173]

Im Rahmen dieser Arbeit werden die mesoporösen Silicamaterialien ausschließlich über den TLCT-Mechanismus hergestellt. Um dies umzusetzen, muss eine Tensidlösung eingesetzt

werden, in der, bereits nach selbstständiger Aggregation der SDAs, eine lyotrope flüssigkristalline Phase (LC-Phase) vorliegt. Zu dieser hochkonzentrierten Lösung wird anschließend ein Silica Precursor hinzugegeben, der aufgrund dessen Löslichkeit in Wasser und attraktiver WW zu den hydrophilen Kopfgruppen der Tensid-Moleküle, an die Aggregatstrukturen anlagert und um diese herum kondensiert.[157]

In dieser Arbeit wurde TMOS als Siliziumdioxidquelle verwendet. Wie anhand Abbildung **21** dargestellt, hydrolysieren die Alkoholate **(1)** in wässriger Lösung und polymerisieren zu einem Kieselsäurenetzwerk **(2+3)**, wobei beide Schritte durch Variation des pH-Werts oder durch Zugabe von Salzen zu den wässrigen Lösungen gesteuert werden können.[174] Zudem werden im Allgemeinen kurze Alkylketten schneller hydrolysiert als lange Ketten. Es sollte zudem bedacht werden, dass für die Hydrolyse von TMOS ein saurer oder basischer Katalysator erforderlich ist, wobei die Hydrolysegeschwindigkeit direkt proportional zur Konzentration der Säure bzw. Base ist. Während die Hydrolyse und Gelierung gleichzeitig erfolgen, kann durch eine saure Umgebung (H_3O^+) die Hydrolysegeschwindigkeit erhöht werden, hingegen wird durch OH^- die Gelierungsgeschwindigkeit erhöht. Unter anderem zeigten BOONSTRA *et al.*, dass die Hydrolysegeschwindigkeit von TEOS in Gegenwart von Alkoholen verringert wird, was unter anderem zur Steuerung der Morphologie von SBA-15 ausgenutzt werden kann.[175]

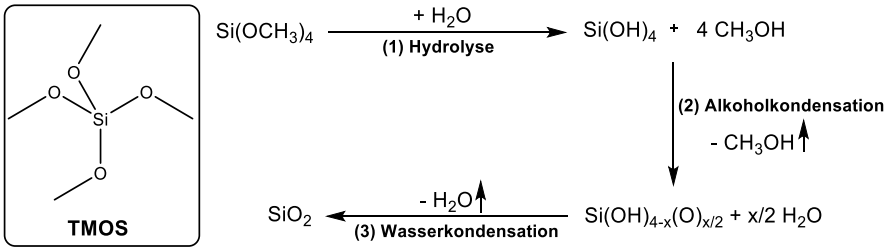


Abbildung 21: Chemische Reaktionen, die während des Templatingprozesses ablaufen.[162]

Wie bereits erwähnt, besteht eine grundlegende Bedingung für den Erfolg dieses Soft-Templating Ansatzes jedoch darin, dass eine attraktive Wechselwirkung zwischen dem SDA (Kopfgruppe des Tensids) und der Silicavorstufe und somit der Einschluss des Templats gewährleistet ist, ohne dass dabei eine Phasentrennung auftritt. Abbildung **22** verdeutlich dazu die verschiedenen WW, die zwischen den genannten Komponenten auftreten können, wobei diese nach einem Vorschlag von HUO *et al.* klassifiziert wurden, abhängig davon, ob die Synthese im Sauren **(A+C)**, Basischen **(B+D)** oder Neutralen **(E+F)** durchgeführt wird.[176,177]

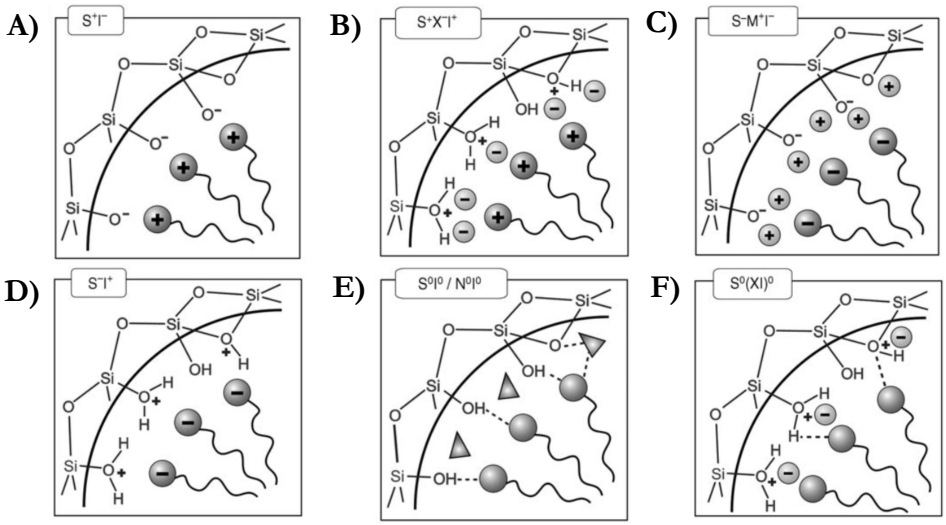


Abbildung 22: Unterschiedliche WW-Möglichkeiten zwischen der Silicavorstufe und der Kopfgruppe des Tensids (elektrostatisch: $^{+/-}$, über Wasserstoffbrückenbindungen: ^{0}) unter Berücksichtigung verschiedener Synthesemilieus: **A)** und **C)** saures, **B)** und **D)** basisches oder **E)** und **F)** neutrales Milieu. Abgebildet und verändert mit Erlaubnis von Referenz [157] Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Im Fall, dass die Umsetzung im Basischen stattfindet, wodurch der Silicavorläufer anionisch vorliegt, kommen kationische quaternäre Ammoniumtenside als Tenside zum Einsatz. Dieser Syntheseweg wird als **A)** *S+I*-Pfad bezeichnet, wobei "I" für die anorganische Spezies (*inorganic species*) und "S" für *Surfactant* steht. Findet das Ganze im sauren Milieu, und demnach unter dem isoelektrischen Punkt der Si-OH-tragenden anorganischen Spezies (pH ≈ 2) statt, resultiert eine positiv geladene Silicavorstufe. Um schließlich eine WW mit dem kationischen Tensid zu erzielen, setzt dies ein Vermittlerion X^- voraus, wobei meist Halogenide eingesetzt werden (siehe Reaktionspfad **B)** $S^+X^-I^+$). Im umgekehrten Fall, bei Verwendung negativ geladener SDAs z.B langkettiger Alkylphosphate, kann im Basischen gearbeitet werden, was wiederum den Zusatz eines Vermittlerions voraussetzt (siehe Reaktionspfad **C)** $S^-M^+I^-$). Wird im sauren Milieu gearbeitet, wird kein Vermittlerion benötigt, wie dem Reaktionspfad **D)** S^-I^+ entnommen werden kann. Dominieren, anders als bei den Reaktionspfaden **A)** - **D)** nicht die elektrostatischen Wechselwirkungen, so können die WW über Wasserstoff-brückenbindungen zwischen SDA und Silicavorläufer vermittelt werden, was den Einsatz nicht-ionischer Tenside erfordert. Dazu können beispielsweise Poly(ethylenoxid) (S^0) oder langkettige Amine (N^0) eingesetzt werden, wobei zwei Szenarien unterschieden werden können: Zum einen kann der Silicavorläufer ungeladen (siehe Reaktionspfad **E)** S^0I^0), zum anderen in Form von Ionenpaaren vorliegen (Reaktionspfad **F)** $S^0(XI)^0$).

Der letzte Schritt der Synthese von OMS-Materialien liegt in der Entfernung der Tenside. In dieser Arbeit erfolgt diese durch die Kalzinierung, alternativ kann das Templat chemisch z.B durch Ethanolextraktion,[178] durch die Oxidation mit H_2O_2,[179] oder durch die Zersetzung in

der Mikrowelle entfernt werden.[180] Die Kalzinierung erfolgt an Luft. Während das Material auf 550 °C erhitzt wird, zersetzen sich die meisten Tenside bereits zwischen 150 und 250 °C, die weitere Temperaturerhöhung über 300 °C geht mit einer weiteren Kondensation des Silicanetzwerkes einher, was eine Schrumpfung der Elementarzelle um bis zu 25% zur Folge hat.[181] Die resultierenden mesoporösen Materialien weisen für gewöhnlich eine Fernordnung der Poren auf, während die Wände dieser amorph sind.

1.4.1.1.2 Strukturkontrolle

Die Synthese geordneter mesoporöser Siliciumdioxidmaterialien mit genau definierter Struktur bedürfen einer genauen Planung des Prozesses. Neben der Wahl einer geeigneten Silicavorstufe[182] und einer passenden Verbindung, welche die Strukturentwicklung steuert,[183] zählen Parameter wie das Molverhältnis der Substrate oder Synthesebedingungen, wie Zeit, Temperatur,[184] pH-Wert der Tensid-Lösung[185,186] und auch die Dauer der hydrothermalen Behandlung[186] zu den Faktoren, die Einfluss auf die resultierende Porengröße und -anordnung nehmen. Zusätzlich ist die Art und Weise, sowie die Bedingungen während des Entfernens der strukturgebenden Verbindung aus den Poren des Siliciumdioxidmaterials von Bedeutung.[157,165]

Da die Bildung von OMS mit unterschiedlichen Strukturen in Analogie zur Bildung verschiedener Flüssigkristallphasen im Tensid/Wasser-System betrachtet werden kann, liegt nahe, dass in Abhängigkeit der Tensidkonzentration, die Möglichkeit besteht unterschiedliche Strukturen zu generieren. So zeigten unter anderem BRINKER *et al.* anhand eines schematischen Phasendiagramms (Abbildung **23**) des kationischen Tensids CTAB in Wasser, dass sich bei etwas höheren Konzentrationen flüssigkristalline Phasen bilden.[187] Nach Überschreitung der zweiten kritischen Mizellenkonzentration resultiert beispielsweise die Bildung einer 2D-hexagonalen Phase, während durch weitere Erhöhung der Tensidkonzentration eine kubische Phase und schließlich eine lamellare flüssigkristalline Phase ausgebildet wird. Die OMS Materialien mit analoger Struktur sind in der Literatur unter den Bezeichnungen MCM-41, MCM-48 und MCM-50 bekannt.[188]

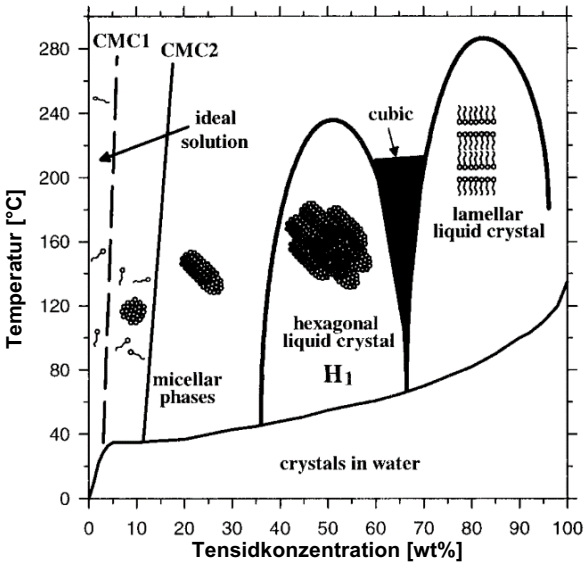


Abbildung 23: Phasendiagramm für CTAB in Wasser. Abgebildet mit Erlaubnis von Referenz [187] Copyright © 1996 American Chemical Society.

Dieses Phasenverhalten kann damit begründet werden, dass die Mizelle bei stetig zunehmender Aggregationszahl (wachsende Tensidkonzentration) nicht kugelförmig bleiben kann, da der Kugelradius durch die Länge des hydropoben Schwanzes nach oben begrenzt ist. Dies resultiert in die Ausbildung anderer Formen, wobei das Wachstum der Kugelmizelle in eine oder in zwei Raumrichtungen erfolgen kann. Neben der Variation der Wasserkonzentration ist es auch über den sogenannten Packungsparameter Π (Formel **1**) der SDAs möglich, Einfluss auf die Ausbildung einer bevorzugten LC-Phase zu nehmen. Die Formveränderung der Mizellen ist nämlich naturgemäß mit der Form und der Größe des Tensidmoleküls verknüpft, was nach ISRAELACHVILI anhand dieses Parameters veranschaulicht werden kann.[189] Dieser ist als der Quotient aus dem Volumen des hydrophoben Rests und dem Produkt aus dem Platzbedarf der Kopfgruppe und der maximalen Länge der Alkylkette definiert:[190]

$$\Pi = \frac{V}{a_0 l_c} \qquad (\mathbf{1})$$

mit V = Volumen der Alkylkette
l_c = all-trans-Länge der Alkylkette
a_0 = Platzbedarf der Kopfgruppe

Anhand Abbildung **24** ist schematisch dargestellt, dass relativ große Kopfgruppen eine starke Krümmung der Mizellenoberfläche zur Folge haben und eine Kugelmizelle ergeben

($\Pi < 1/3$). In diesem Fall sind die Werte des Packungsparameters niedrig. Als Beispiele können viele ionische Tenside mit kurzen Ketten genannt werden. Weisen Kopfgruppe und der hydrophobe Rest des Tensidmoleküls einen gleich großen Platzbedarf auf, ergibt sich eine ebene Tensiddoppelschicht, der Packungsparameter beträgt damit 1. Überwiegt hingegen der Platzbedarf der all-trans-Länge der Alkylkette, so stellen die hydrophilen Kopfgruppen das Mizellinnere und die voluminösen hydrophoben Molekülketten das Mizelläußere dar und bilden somit inverse Aggregatstrukturen ($\Pi > 1$). Zur Variation des Packungsparameters, können die SDAs an verschiedenen Stellen gezielt modifiziert werden. Am Alkyltrimethylammoniumhalogenid kann beispielsweise durch Substitution der am Stickstoffatom gebundenen Methylgruppen durch sterisch anspruchsvollere Gruppen die effektive Querschnittsfläche der Kopfgruppe vergrößert werden.[189] So zeigten beispielsweise STUCKY *et al.*, dass durch den Austausch der besagten Methylsubstituenten gegen größere Ethylgruppen eine Erniedrigung des Packungsparameters Π von ½ zu ⅓ resultiert, wodurch die bevorzugte 2D-hexagonale Anordnung der mesoporösen Phase in eine kubische Anordnung übergeht.[191]

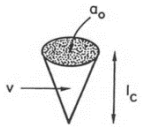
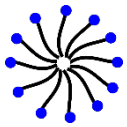
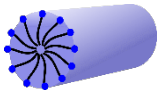
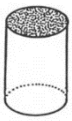
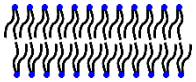
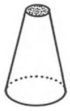
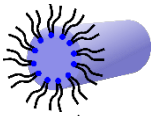
Packungsparameter Π	**Effektive Form des Amphiphils**	**resultierende Aggregatform**
$< 1/3$	 spitzer Konus	 Kugelmizelle
$1/3 – 1/2$	stumpfer Konus	 Stäbchenmizelle
~ 1	 Zylinder	 ebene Doppelschicht
> 1	 invertierter Konus	 inverse Aggregate

Abbildung 24: Packungsparameterkonzept nach ISRAELACHVILI.[189]

Auf diese Weise existieren unterschiedlichste Porenstrukturen von geordneten mesoporösen Silicamaterialien, die in der Literatur durch eine Kombination aus dreilettrigem Namen und

nachgestelltem Zahlencode definiert sind. Obwohl für diese Materialien eine IUPAC-Nomenklatur entwickelt wurde, konnte sich diese letztendlich nicht durchsetzen.[192] Die heute gebräuchlichen Bezeichnungen MCM-41,[118] SBA-15,[193] FDU-5,[195] KIT-1,[122] FSM-16,[194] oder MSU-2[166] um nur wenige Beispiele zu nennen, stehen als Akronyme verschiedenster Strukturen, folgen jedoch hierbei keiner Regel.

Abbildung **25** zeigt exemplarisch für die drei oben genannten MCM-Materialien die jeweilige Porensymmetrie. Während MCM-50 Schlitzporen besitzt, die sich zwischen Silicaschichten in zwei Dimensionen (2D) erstrecken (lamellar, Raumgruppe: *p*2), weist MCM-48 hingegen eine kubische (*Ia*3*d*) Porenanordnung auf. Während Materialien mit einer lamellaren Anordnung nicht stabil sind, sofern das Template entfernt wird, besitzt diese kubische Porenstruktur zwei nicht miteinander verknüpfte chirale Porensysteme. Zuletzt ist die hexagonale Porenanordnung (*p*6*mm*) anhand des Materials MCM-41 graphisch dargestellt.[117,118,157] Nachgewiesen wurde die Periodizität der Mesoporen dabei anhand von charakteristischen Reflexabfolgen im Kleinwinkelbereich der Röntgenpulverdiffraktogramme verschiedener M41S-Phasen, die sich in Abbildung **25** wiederfinden. Neben der Röntgenbeugung kann die Porenstruktur zudem durch die Elektronenmikroskopie bestimmt werden. Die Charakterisierungsmethoden werden in den Kapiteln **1.5.1**-**1.5.2** näher erläutert.

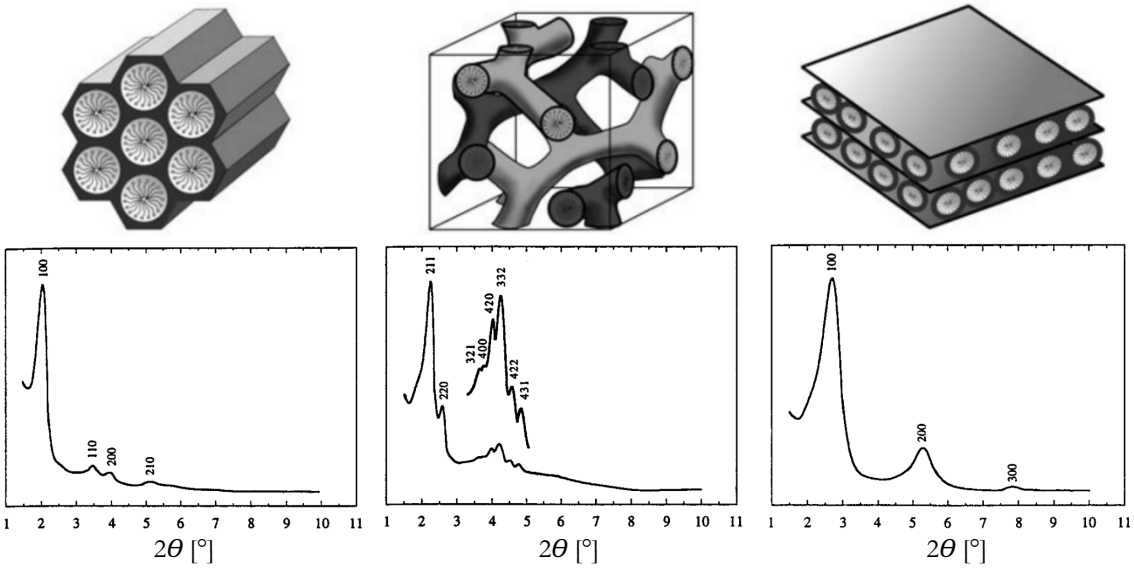


Abbildung 25: Beispiele für Strukturen der mesoporösen Materialien, a) MCM-41 (2D-hexagonal), b) MCM-48 (kubisch), c) MCM-50 (lamellar). Abgebildet und verändert mit Erlaubnis von Referenz [157] Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim sowie [196] Copyright © 2000, American Chemical Society.

Die Synthese des kubischen MCM-48 ist im Gegensatz zum hexagonal geordneten Porensystem anspruchsvoll und erklärt, warum sich zunächst nur wenige Arbeitsgruppen auf

die Optimierung der Synthese oder die Variation des Porendurchmesser konzentriert haben. Inzwischen existiert eine Vielfalt an verschiedenen Synthesewegen, die in den letzten Jahren in verschiedenen Veröffentlichungen dargestellt wurden.[197,198] Hingegen folgten, seit dem ursprünglich postulierten Mechanismus für die Strukturbildung von MCM-41,[119] zahlreiche Veröffentlichungen, die sich hauptsächlich mit der Optimierung der Struktur dieses hexagonal geordneten Materials beschäftigten.[199]

Seit Einführung der nichtionischen Tenside, haben insbesondere *Pluronics* die Aufmerksamkeit auf sich gezogen, bei denen es sich um handelsübliche Blockcopolymere des Typs $PEO_{m/2}$-PPO_n-$PEO_{m/2}$ handelt, die aus abwechselnden Blöcken von Poly(ethylenoxid) (PEO) und Poly(propylenoxid) bestehen. Diese *Pluronics*, die 1973 patentiert wurden und auch als Poloxamere bezeichnet werden,[200] können in unterschiedlichen Molekulargewichten und PEO/PPO-Verhältnissen erworben werden und sind aufgrund ihrer mesostrukturellen Ordnungseigenschaften, ihres amphiphilen Charakters und ihrer kostengünstigen kommerziellen Verfügbarkeit gute Kandidaten als strukturgebende Mittel.[119] In Lösungen bilden diese Blockcopolyether verschiedene Assemblierungen (flüssigkristalline Phasen) aus, die unter anderem in einer kubischen, hexagonalen oder lamellaren Symmetrie angeordnet sein können.[201] So beschrieben HATTON *et al.* bereits 1995 die begünstigte Bildung von sphärischen Mizellen mit hoher Krümmung durch einen hohen PEO-Gehalt, während ein hoher PPO-Gehalt die Bildung von Mizellen mit geringerer Krümmung, wie z.B. Zylindermizellen, fördert (Packungsparametermodell), wobei die Strukturen zusätzlich von der Konzentration und der Temperatur abhängig sind.[201] Die Phasendiagramme der typischen Vertreter, die *Pluronics* P123 und F127 in wässriger Lösung sind schematisch in Abbildung **26** gezeigt.

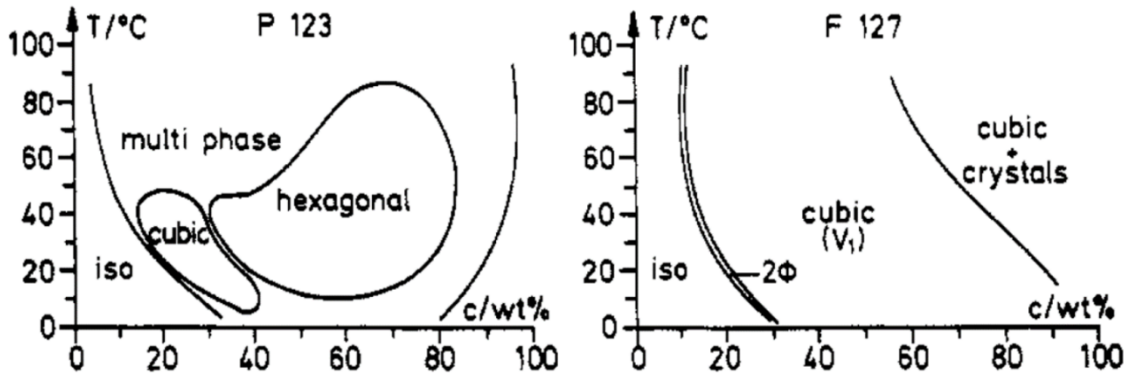


Abbildung 26: Schematische Darstellung der Phasendiagramme der kommerziell erhältlichen Pluronics P123 (PEO_{20}-PPO_{70}-PEO_{20}) und F127 (PEO_{106}-PPO_{70}-PEO_{106}) in wässriger Lösung. Abgebildet mit Erlaubnis von Referenz [202] Copyright © 1994, American Chemical Society.

Dieses strukturelle Verhalten konnte zudem 3 Jahre später durch STUCKY und CHMELKA *et al.* anhand der entsprechenden OMS gezeigt werden: Bei Verwendung unterschiedlicher Triblock-Architekturen wirkte sich das EO:PO-Verhältnis auf die Bildung von SBA-15 aus, wobei ein niedrigeres Verhältnis eine *p6mm*-hexagonale Morphologie begünstigte. So führt der Einsatz von *Pluronic* L121 ($EO_5PO_{70}EO_5$) bei niedrigen Konzentrationen (0.5 – 1 wt%) zu SBA-15 mit einer hexagonalen Porenanordnung, während höhere EO:PO-Verhältnisse im Blockcopolymer, wie z.B. $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$ (F127), $EO_{100}PO_{39}EO_{100}$ oder $EO_{80}PO_{30}EO_{80}$, das kubische Analogon SBA-16 ergeben. Zusätzlich konnte mit L121 durch Erhöhung der Tensidkonzentrationen (2 – 5 wt%) ein instabiles lamellares mesostrukturiertes Produkt erhalten werden.[119] Inzwischen wird aufgrund der Fähigkeit, über einen weiten Konzentrationsbereich 2D-hexagonale LC-Phasen ausbilden zu können, hauptsächlich das P123 als Endotemplat für die Herstellung des mesoporösen Materials SBA-15 verwendet.[119]

Hexagonales mesoporöses Siliziumdioxid SBA-15 kann auch unter Verwendung von sogenannten *Reverse Pluronics* beispielsweise $PO_{19}EO_{33}PO_{19}$, synthetisiert werden. Hingegen resultiert durch Verwendung von $PO_{53}EO_{136}$-PO_{53} als Template eine kubisch flächenzentrierte 3D-Mesostruktur (*Fd*3*m*).[203] ALEXANDRIDIS *et al.* machten jedoch bereits 1998 darauf aufmerksam, dass die Bildung von Öl-in-Wasser-Mizellen schwierig ist, dies erklärt, warum diese inversen Pluronics nur selten als Vorlagen für geordnete Mesostrukturen verwendet werden.[204] Entscheidend für die Verwendung dieser Art von reversen Triblock-Copolymeren zur Herstellung geordneter mesoporöser Materialien ist die Löslichkeit in Wasser und das optimale Gleichgewicht zwischen den hydrophoben und hydrophilen Einheiten, da sonst unregelmäßige Aggregationen oder Ausfällungen resultieren.[203,205]

Auf die Entdeckung von SBA-15 folgte neben dem genannten SBA-16[152] die Entwicklung weiterer mesoporöser Siliziumdioxid Materialien, darunter FDU-12[206] oder KIT-5,[207] die eine kubisch dicht gepackte Struktur mit *Fm*3*m*-Symmetrie aufweisen. Eine Reihe periodischer mesoporöser Organosiliciumdioxide (PMOs) mit verschiedenen organischen Gruppen, die homogen in den Siliciumdioxid-analogen Gerüsten verteilt sind, wurden ebenfalls unter Verwendung von Blockcopolymer-Tensiden synthetisiert.[208] Darüber hinaus wurde eine große Anzahl von geordneten mesoporösen Materialien mit kieselsäurefreien Gerüsten hergestellt.[123]

1.4.1.1.3 Porenkontrolle

Wie oben erwähnt erfolgt die Darstellung des hexagonalen MCM41-Materials im Basischen über die Verwendung von kationischen Tensiden.[151] Seit dieser Veröffentlichung stand jedoch nicht nur die Regelmäßigkeit der Struktur[209] im Vordergrund, sondern auch die Einstellbarkeit des Porendurchmessers.[210] Die Porengröße mesoporöser Materialien hängt hauptsächlich von den hydrophoben Gruppen der Tenside ab.[211] Durch Änderung der Länge der Alkylkette gelang es KRESGE *et al.*, den Porendurchmesser zwischen 1.8 (C_8) und 3.7 nm (C_{16}) zu variieren.[118] ANWANDER *et al.* verfolgten die gleiche Strategie und zeigten, dass durch Anpassung der Kohlenstoffkettenlänge in einem kationischen Gemini-Tensid $C_{n\text{-}12\text{-}n}$ der Mesoporendurchmesser von MCM-48-Materialien im Bereich von 1.6 - 3.8 nm eingestellt werden kann.[212] Zu beachten ist jedoch, dass die Variation der Alkylkettenlänge dieser SDAs und somit auch ihr Einfluss auf den Porendurchmesser des OMS begrenzt ist, da die resultierenden mesoporösen Materialien bei sehr kurzer ($< C_8$) bzw. sehr langer Alkylkette ($> C_{22}$) weder fein abgestimmte Porendurchmesser noch strukturelle Regelmäßigkeiten aufweisen.[213]

Ein wichtiger Durchbruch in diesem Bereich gelang durch die Synthese von großporigen mesoporösen Kieselsäuren des Typs SBA-15 unter Verwendung nicht-ionischer Tenside (im Sauren), im Besonderen durch die zuvor eingeführten *Pluronics* (siehe Kapitel **1.4.1.1.2**).[119,152] Aufgrund der polymeren Natur dieser Tenside konnte durch STUCKY *et al.* der Porendurchmesser je nach Zusammensetzung der Triblockcopolyether und den Synthesebedingungen von 4.8 bis 10 nm variiert werden. OMS in diesem Porendurchmesserbereich werden oft als Materialien mit großen Mesoporen[119,152,193,214] im Vergleich zu den kleinerporigen MCM-41-Materialien bezeichnet. Es sollte zudem erwähnt werden, dass die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen etwas kleiner als bei MCM-41-Materialien, die Porenwände jedoch dicker (zwischen 3.1 und 6.4 nm) sind, was in einer besseren thermischen und hydrothermalen Stabilität dieser Materialien resultiert.[215] Interessanterweise ist das mesoporöse SBA-15-Material durch Verwendung von Triblock-Copolymeren statt quartärer Alkyltrimethylammonium-Tenside nicht nur mesoporös, es konnte auch eine gewisse Mikro- bzw. Mesoporosität in den primären Porenwänden beobachtet werden. Dies ist auf die hydrophile *Corona* der Pluronic-Mizellen (hydrophilere PEO-Blöcke) zurückzuführen, die mit dem Silica-Precursor wechselwirken und schließlich während der Synthese in die Porenwände eingeschlossen werden. Nach Entfernung des SDAs resultieren an diesen Stellen, abhängig von ihrer Kettenlänge, sekundäre Mikro- bzw. Mesoporen (Abbildung **27**).[216]

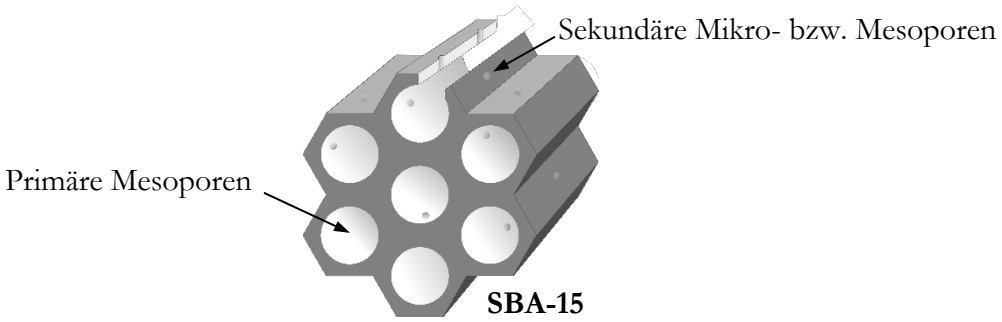


Abbildung 27: Schematische Darstellung der geordneten Porenstrukturen von SBA-15, dass eine ungeordnete, sekundäre Mikro- bzw. Mesoporosität innerhalb der Silica-Porenwände aufweist.

Seit der ersten erfolgreichen Herstellung großporiger OMS, mittels Strukturierung durch amphiphile Triblockcopolymere, wurden diese Untersuchungen vertieft, woraufhin weitere Veröffentlichungen folgten. So berichteten MUTH *et al.* im Jahr 2001 von einem PMO mit einer SBA-15-analogen 2D-hexagonalen Porenstruktur.[217] Dazu wurde 1.2-Bis(trimethoxy-silyl)ethan (BTME) als Precursor eingesetzt, um in Anwesenheit von P123 als supramolekulares Templat in saurem Milieu das entsprechende ethanverbrückte Silicamaterial zu generieren, das schließlich Poren mit einem Durchmesser von 6.5 nm und eine spezifische Oberfläche von 913 m^2/g aufwies.

Inzwischen existieren zudem zahlreiche Ansätze, den Porendurchmesser weiter zu vergrößern (> 10 nm), um den Zugang zu sogenannten sehr großen[218] oder ultragroßen[218–220,221] Mesoporen zu ermöglichen, was auf hohes Interesse besonders in Hinblick auf potenzielle Anwendungen wie beispielsweise im Bereich der Katalyse[135] stieß. Eine der bekanntesten Strategien liegt in der Zugabe von Quellmitteln, beispielsweise Trimethylbenzol (TMB), welches laut BECK *et al.* in den Mizellenkern eingelagert wird und somit den Durchmesser der Templat-Mizelle vergrößert.[118] Die beschriebene Quellung der Porengröße wurde allerdings von den Autoren nur durch TEM-Aufnahmen belegt, das Vorliegen einer geordneten Struktur wurde weder durch Röntgendiffraktogramme bestätigt, noch konnte durch Adsorptionsisothermen eine Aussage über die statistisch relevante PSD ermöglicht werden. TMB wurde in weiteren Publikationen als Quellmittel untersucht,[118,177,222,223] so konnte gezeigt werden, dass in sauren Triblock-Copolymer-Systemen die Porengröße auf 40 nm oder auf 10 nm in basischen CTAB-Tensidsystemen vergrößert werden kann. Die resultierenden großporigen mesoporösen Siliziumdioxid-materialien stellten sich jedoch als eher ungeordnet heraus. Die Porengrößen der geordneten Mesostrukturen wiesen nur 13 nm (SBA-15) bzw. 6 nm (MCM-41) auf. Hingegen kann unter Verwendung von F127 als Template und unter Zugabe von Bis-(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat Natriumsalz (AOT) zusätzlich zu TMB ein hoch geordnetes 2D-hexagonales mesoporöses

Silikat mit großen Poren von 11 nm erhalten werden.[224] Auch die Gegenwart von KCl führte in einem F127-templierenden System mit TMB als Quellmittel zu sehr großen Porengrößen (27 nm) wenn die Synthesetemperatur auf 15 °C gesenkt wird.[225] Es existieren weitere Veröffentlichungen, die neben TMB andere sogenannte *Pore Swelling Agents* z.B Ethylbenzol[197], verschiedene Alkane,[103,226,227] Triisopropylbenzol,[227] tertiäre Amine[228] oder Poly(propylenglykol)[229] einsetzten.

Neben der Verwendung von Quellmitteln konnte der Porendurchmesser zudem durch die Verwendung von überkritischem Kohlendioxid,[230] oder durch die Änderung der Temperatur während des Polykondensationsschritts manipuliert werden.[225,231,232] Letzteres konnte bereits 1997 anhand des mesoporösen MCM-41-Silikats unter Verwendung von CTAB gezeigt werden,[231] indem die Porengröße durch die hydrothermale Nachsynthesemethode von KHUSHALANI *et al.* angepasst wurde.[233] Es zeigte sich, dass die Vergrößerung der Porengröße mit einer signifikanten Verbesserung der Gleichmäßigkeit der Porengröße, einer allmählichen Abnahme der spezifischen Oberfläche und einer Verdickung der Porenwände einherging. Ab einer Porengröße von etwa 6.5 nm, zeigte die Nachsynthesemethode jedoch keinen positiven Effekt mehr, hingegen nahm die strukturelle Gleichmäßigkeit drastisch ab. Es wurden Materialien mit einer breiten Porengrößenverteilung und einem messbaren Mikroporenvolumen erhalten.[231] Des Weiteren zeigten GALARNEAU *et al.*, dass großporiges SBA-15 unter Verwendung eines PEO_{20}-PPO_{70}-PEO_{20}-Triblock-Copolymers und TEOS hergestellt werden kann, wenn die hydrothermale Behandlung bei hoher Temperatur durchgeführt wird, da dadurch die Hydrophobizität der PEO-Blöcke erhöht wird und sich diese von den Silikatwänden zurückziehen.[234,235] Dies resultiert in vergrößerte Tensidmizellen (mit verkleinerter Corona) und schließlich in Materialien mit dünnen Porenwänden und geringen Mikroporenvolumina.[236,237] Dadurch besitzen großporige SBA-15-Materialien zwar das größte spezifische Porenvolumen jedoch auch die geringste spezifische Oberfläche. Die Veränderung der Porenstruktur von SBA-15 in Abhängigkeit der gewählten Synthesetemperatur (60-140 °C) ist in Abbildung **28** schematisch dargestellt.[236] Die gleichen Autoren beschrieben in einer weiteren Publikation, dass die Mesoporengröße von 4.6 auf 10 nm und von 9.5 auf 11.4 nm vergrößert werden kann, indem die Hydrothermaltemperatur von 70 auf 130 °C erhöht und die Hydrothermalzeit von 6 Stunden auf 4 Tage verlängert wird.[235]

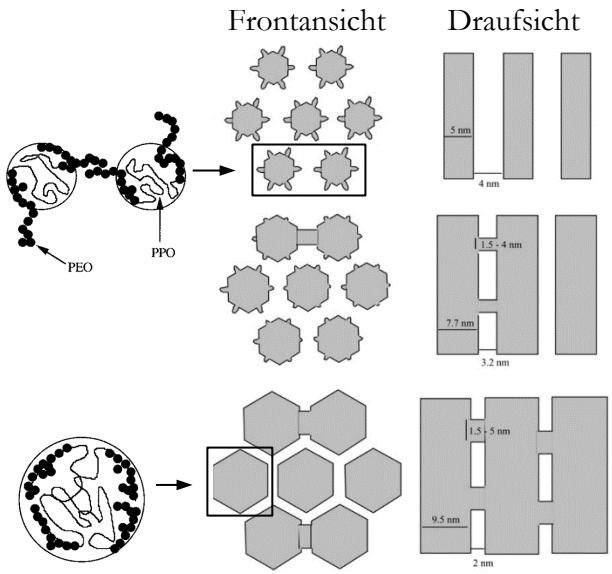


Abbildung 28: Schematische Darstellung der Drauf- und Frontansicht der Porenstruktur von SBA-15 in Abhängigkeit der gewählten Synthesetemperatur. Durch Erhöhung der Synthesetemperatur resultiert eine Vergrößerung des Porendurchmessers (5 auf 10 nm) der primären Mesoporen als auch die Größe und der Anteil der verbindenden, sekundären Mikro- bzw. Mesoporen. Der Mikroporenanteil und die Porenwandstärke (4 auf 1 nm) sinken hingegen. Abgebildet und verändert mit Erlaubnis von Referenz [236] Copyright © 2003, Royal Society of Chemistry.

Auch JOHANSSON *et al.* zeigten anhand von SBA-15, dass die Porengröße durch unterschiedliche hydrothermale Behandlungszeiten und/oder Temperaturen systematisch zwischen 11 und 17 nm variiert werden kann. Die synthetisierten Materialien wiesen zudem große Oberflächen von 400-600 m^2/g und Porenvolumina zwischen 1.05-1.30 cm^3/g auf.[232]

Andere Möglichkeiten zur Einstellung der Mesoporengröße sind die Zugabe von Salzen,[238] Co-Tensiden[239] und unter anderem wurde auch durch Kontrolle des pH-Wertes während der Synthese durch Zugabe organischer Säuren eine Porenvergrößerung erreicht.[240]

Alle diese genannten Methoden haben jedoch eines gemein, dass sie sich meist auf einzelne Porendurchmesser konzentrierten, jedoch keine Strategie für deren systematische Variation darstellen. Ein Ausnahme stellt die Arbeit von CAO *et al.* dar, denen es gelang den Porendurchmessers über einen weiten Bereich zu variieren, indem neben der Menge des zugesetzten Quellmittels, gleichzeitig die Synthesetemperatur sowie die Temperatur und Zeit der hydrothermalen Behandlung verändert wurden.[241] Für die Synthese dieser großporigen SBA-15-Materialien mit 2D-hexagonaler Struktur fungierten als Quellmittel Cyclohexan, 1.3.5-Triethylbenzol und 1.3.5-Triisopropylbenzol (TIPB). Unter Verwendung von *Pluronic* P123 und TIPB resultierten beispielsweise bei einer anfänglichen Synthesetemperatur von 12.25 - 20 °C Materialien mit einem einstellbaren Porendurchmesser von 26 bis 10 nm.

Durch Senkung der Temperatur und die Anpassung der Menge an Quellmittel konnte die Porengröße auf 34 nm (BJH) erhöht werden, eine weitere Senkung der Synthesetemperatur hatte eine zunehmende Vergrößerung des Porendurchmesser auf ~ 50 nm zur Folge (Abbildung **29**). Zwar blieb die zylindrische Porenform weitgehend erhalten, dennoch wurde die Porenstruktur mit zunehmender Porengröße heterogener.

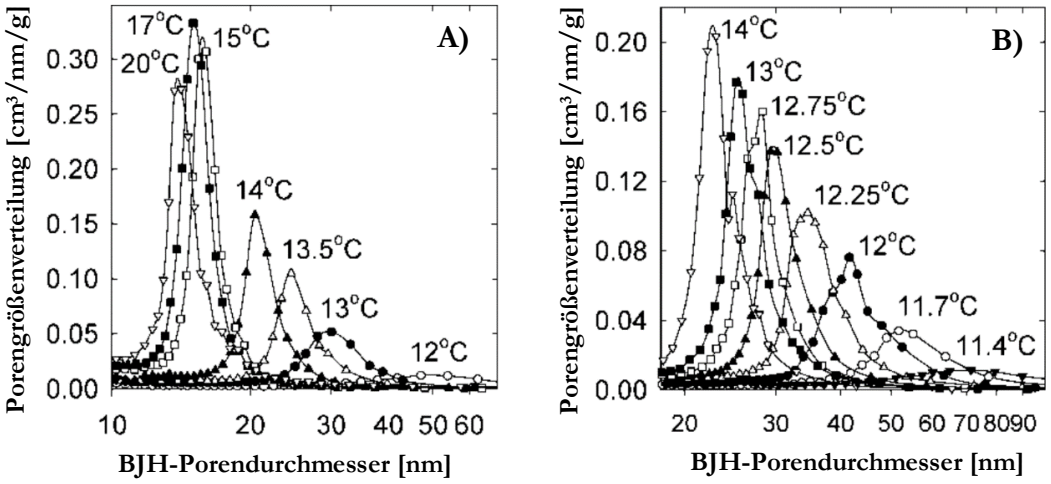


Abbildung 29: Porengrößenverteilungen kalzinierter Silicamaterialien, die bei verschiedenen Anfangstemperaturen und einem Massenverhältnis von Tensid (P123):Quellmittel (TIPB) = A) 2.4:1 oder B) 2.4:2 hergestellt wurden. Eine Ausnahme stellen die Proben, die bei 12.25 °C und 12 °C synthetisiert wurden dar, die mit Verhältnissen von 2.4:2.5 und 2.4:3 synthetisiert wurden. Für alle Materialien wurde die hydrothermale Behandlung bei 130 °C für 24 h durchgeführt. Abgebildet mit Erlaubnis von Referenz [241] Copyright © 2009, American Chemical Society.

Eine direktere und somit einfachere Methode zur Vergrößerung des Porendurchmessers stellt die Verwendung amphiphiler Polymere mit hohen Molekulargewichten dar, die zu Mizellen mit größeren Radien führen, wobei vorallem das Molekulargewicht der hydrophoben Blöcke Einfluss nimmt.[211] WIESNER *et al.* waren die Ersten, die erkannten, dass die Verwendung von Blockcopolymeren mit höherem Molekulargewicht, anstelle herkömmlicher Tenside mit niedrigem Molekulargewicht einen einfachen, leicht zu kontrollierenden Weg für die Herstellung verschiedener Mesostrukturen vom Siliziumdioxid-Typ bieten kann, der die zugängliche Längenskala dieser Strukturen um etwa eine Größenordnung erweitert. Dazu verwendeten die Autoren Poly(isopren-*b*-ethylenoxid)-Blockcopolymere (PI-*b*-PEO) als strukturgebende Moleküle.[242] Da solche Polymere nicht kommerziell erhältlich sind, müssen diese maßgeschneidert werden. In den Folgejahren wurden weitere Copolymere unter anderem Poly(styrol)-Block-Poly(ethylenoxid) (PS-*b*-PEO, Abbildung 31)[243] und Poly(isobutylen)-Block-Poly (ethylenoxid) (PIB-*b*-PEO) hergestellt und als Template zur Herstellung von OMS mit Porendurchmessern > 20 nm

eingesetzt. So stellten ANTONIETTI *et al.* in einem Artikel das neue amphiphile Blockcopolymer PIB-*b*-PEO als Template vor, durch das bei 35 wt% eine *fcc*-artige (kubisch-flächenzentrierte) Anordnung kugelförmiger Mizellen mit einem Durchmesser von ~ 14 nm resultierte. Die robuste Selbstorganisation des Polymers ermöglichte schließlich die Herstellung sehr homogener poröser kristalliner Materialien mit einer mittleren Porengröße im Bereich von 10 – 20 nm und hoher struktureller Ordnung.[244] Neben den vorgestellten und weiteren Studien, die über die erfolgreiche Synthese von isolierten OMS mit ultragroßen Mesoporen berichten,[245,246] existieren Veröffentlichungen, die sich mit der systematischen Variation des Mesoporendurchmessers beschäftigten. So demonstrierten unter anderem ZHAO *et al.* unter Verwendung von Poly(ethylenoxid)-*b*-poly(methylmethacrylat) (PEO-*b*-PMMA, Abbildung **30**) als Template und TEOS als Siliziumdioxidvorläufer die Synthese hochgeordneter mesoporöser Kieselsäuren mit einer kubisch-flächenzentrierten Mesostruktur und einstellbaren Porengrößen von bis zu 37.0 nm. Zudem wiesen die OMS eine große BET-Oberfläche (508 m^2/g) und ein großes Porenvolumen (1.46 cm^3/g) auf.[220]

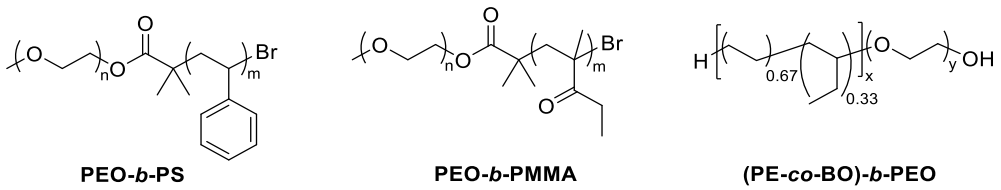


Abbildung 30: Strukturformeln der Copolymere PS-*b*-PEO und PEO-*b*-PMMA, die als SDA für die Herstellung mesoporöser Silicamaterialien mit großen Porendurchmessern Anwendung finden.

Des weiteren konnten THOMAS *et al.* den Porendurchmesser zwischen 11 und 20 nm variieren, indem sie vier verschiedene Poly(ethylen-*co*-butylen)-*b*-poly(ethylenoxid)-Template (Abbildung **30**, $(PE\text{-}co\text{-}BO)_x\text{-}b\text{-}(PEO)_y$, x = 99 oder 104; y = 52, 56, 72 oder 109) sowie unterschiedliche Synthesebedingungen verwendeten.[247] Durch Einsatz von Poly(methylacrylat)-*b*-poly(ethylenoxid)-*b*-poly(methylacrylat) ($PMA_x\text{-}PEO_{77}\text{-}PMA_x$) variierten LIN *et al.* den OMS-Porendurchmesser zwischen 7.3 und 19.6 nm, durch Anpassung des MA-Blocks (x = 33-70).[248] BLOCH *et al.* verwendeten sowohl PEO-*b*-PS[249] als auch PS-*b*-PEO-*b*-PS[250] und ermöglichten die Variation des Porendurchmessers zwischen 4 und 22 nm bzw. im Bereich von 4 - 40 nm. In beiden Fällen konnte eine direkte Korrelation zwischen der Zusammensetzung des Blockcopolymers und dem resultierenden Porendurchmesser festgestellt werden. Die vorgestellten Veröffentlichungen geben jedoch nichts über die PSDs der synthetisierten OMS-Materialien bekannt, so ist unklar, ob diese Materialien den Anforderungen für porengrößensensitive Anwendungen gerecht werden würden. In anderen Veröffentlichungen werden ebenfalls entweder signifikante

Verbreiterungen der PSD mit zunehmendem Porendurchmesser[220,241,245,246] vernachlässigt oder überhaupt nicht untersucht.[230,244,251] Viele Publikationen ziehen zudem zur Erstellung der Porengrößenverteilung die BJH-Methode (Barrett-Joyner-Halenda) heran, die für geordnete, zylindrische Poren im Vergleich zur DFT-Methode weniger geeignet ist.[252,253]

Weitere detaillierte Untersuchungen zur Beeinflussung des Porendurchmessers können den ausführlichen Artikeln von ZHOU *et al.* entnommen werden.[203,243]

1.4.1.2 Mesoporöse Kohlenstoffmaterialien

Obwohl im Fokus der Forschungen und kommerziellen Entwicklungen zu fortschrittlichen mesoporösen Materialien vor allem Siliziumdioxid-basierte Materialien standen, entdeckte man schnell die Möglichkeit, andere nanostrukturierte Materialien herzustellen.[254] Insbesondere rückten Materialien auf Kohlenstoffbasis (*Ordered mesoporous carbons*, OMCs) aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften, wie deren hohe spezifische Oberfläche, die kontrollierbare Porengröße oder -anordnung, ihre elektrische Leitfähigkeit und die Möglichkeit, Oberflächenfunktionalitäten leicht zu modifizieren in den Fokus.[2–5,255] Weitere physikalisch-chemischen Eigenschaften einschließlich der Hydrophobie ihrer Oberflächen, die hohe Korrosionsbeständigkeit, die gute mechanische Stabilität oder die einfache Handhabung und die niedrigen Herstellungskosten[5,7,8] der Kohlenstoffmaterialien erklären die vielseitigen Anwendungen in der Wasser- und Luftreinigung, als formselektive Katalysatoren, Templates und Komponenten von Elektroden für elektrochemische Doppelschichtkondensatoren für die OMCs umfassend untersucht wurden.[4,256]

Die intensive Forschung an mesoporösen Materialien während der letzten Jahrzehnte, schaffte den Grundstein zur erfolgreichen Synthese mesoporöser Kohlenstoffmaterialien mit engen Porengrößenverteilungen und definierten Porenstrukturen über die Anwendung von Hart- und Soft-templating Ansätzen.[118,257] Erst in den frühen 1980er Jahren als KNOX *et al.* kugelförmiges, festes Silikagel als Template nutzte, gelang die Synthese von mesoporösen Kohlenstoffen mit der Hard-Templating-Methode.[258,259] Die dieser Publikation zugrundeliegende Methode wird heute noch bei vielen Hart-templating Ansätzen von Kohlenstoffmaterialien mit mesoporöser Struktur angewandt und setzt sich aus folgenden Schritten zusammen (Abbildung **31**): (**1**) Herstellung eines Silicamaterials mit definierter Porensymmetrie (inkl. Kalzinierung und Extraktion der Tensidmoleküle), (**2**) Infiltrierung des Templats mit einer geeigneten Kohlenstoffvorstufe durch Nassimprägnierung, chemische Gasphasenabschneidung oder eine Kombination dieser

beiden Verfahren, (**3**) Vernetzung und Carbonisierung der Kohlenstoffvorstufen im Porensystem des mesoporösen Silicas, (**4**) Auflösung des Silica-Templats durch Ätzen.[8]

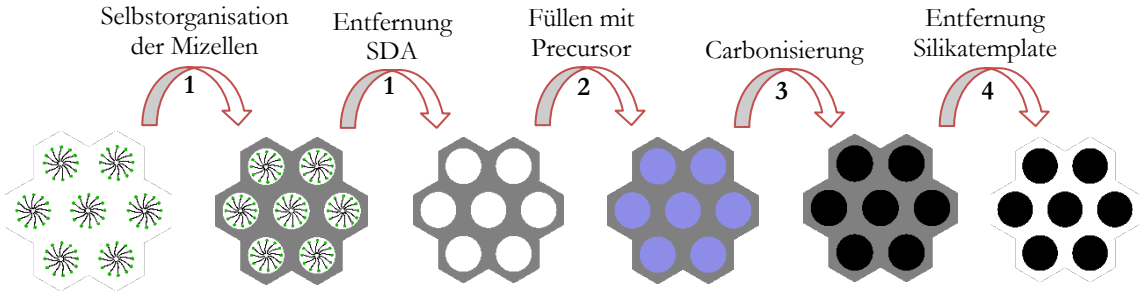


Abbildung 31: Nanocasting-Strategie zur Herstellung mesoporöser Kohlenstoffmaterialien. Abbildung erfolgte in Anlehnung an ZAH *et al.*[260]

So wählten KNOX *et al.* eine Phenol-Hexamin-Mischung als Kohlenstoffvorstufe und erhielten ein kugelförmiges, starres, mesoporöses Kohlenstoffmaterial mit einer Brunauer-Emett-Teller(BET)-Oberfläche von 150 m^2/g, welches unter dem Namen "Hypercarb" vermarktet wurde.[258,259] Diese Publikation diente als Grundlage weiterer Forschungen, so haben 1999 RYOO *et al.*[127] sowie HYEON *et al.*,[261] unabhängig voneinander als erstes die Synthese geordneter mesoporöser Kohlenstoffe unter Verwendung des kubischen mesoporösen Siliziumdioxids MCM-48 als harter Matrize vorgestellt. In den Folgejahren wurden viele andere mesoporöse Siliziumdioxide, unter anderem die SBA-Serie[155,262] oder MSU-H[263] und HMS,[264] als harte Matrize verwendet. Es existieren auch kosteneffektivere Methoden, die auf dieser Nanocasting-Strategie basieren, dazu haben YU *et al.* mesoporöse Kieselsäure/Tensid Hybridmaterialien als Templat verwendet und anschließend Divinylbenzen mit einem freien Radikalinitiator AIBN als Kohlenstoffvorläufer eingeführt.[265] LU *et al.* gelang es zudem durch Carbonisierung von phenylverbrückten PMO/Tensid-Mesophasen ohne die zusätzliche Verwendung eines Kohlenstoffvorläufers ein Kohlenstoffmaterial mit einer durchschnittlichen Porengröße von 2.3 nm zu generieren.[266] Zur Synthese mesoporöser Kohlenstoffe mit größeren Porengrößen wurden unter anderem kolloidale Siliziumdioxidpartikel und Siliziumdioxidgele als harte Vorlagen untersucht.[267]

Die oben beschriebene Nanocasting-Strategie wurde nicht nur zur Herstellung mesoporöser Materialien unter Verwendung von mesoporösen Silicamaterialien als hartes Template heragezogen, KYOTANI und andere Wissenschaftler nutzten beispielsweise Zeolithe als Template zur Darstellung von mikroporösen Materialien. Nach dem Auflösen des Zeolithgerüsts bildete jedoch die poröse Struktur nicht dessen feine kristalline Struktur

nach.[268] 2003 beschrieb die gleiche Gruppe die Verwendung von β- und L-Zeolithen als Template, durch welche die Synthese eines geordneten, mikroporösen Kohlenstoffmaterials gelang, das großes Anwendungspotenzial für die Energiespeicherung aufwies.[269] Für die Synthese geordneter makroporöser Kohlenstoffe wurden unter anderem ein kolloidaler Siliziumdioxidkristall, polymere Mikrokügelchen, anodisches Aluminiumoxid und einige gemischte harte Templates verwendet.[270]

Allerdings bringt die Nanocasting-Strategie zur Herstellung geordneter mesoporöser Kohlenstoffe einige Einschränkungen mit sich. Wie in Abbildung **31** dargestellt, sind viele experimentelle Schritte erforderlich. Zudem macht die Verwendung mesoporöser Materialien als Template den Prozess teuer, kompliziert und zeitaufwändig und folglich ungeeignet für die großtechnische Produktion und industrielle Anwendungen.[271] Zuletzt weisen die resultierenden Materialien relativ breite Porengrößenverteilungen auf, obwohl durch diese Strategie eine relativ präzise negative Nachbildung des Templates möglich wäre und die Synthesen leicht zu kontrollieren sind.[272]

Die vorgestellten Hard-Templating-Ansätze werden durch Soft-Templating-Strategien ergänzt, die vor allem die Zugänglichkeit und Skalierbarkeit erleichtern und den Umfang der verfügbaren Zielstrukturen erweitern. Diese Ansätze basieren grundlegend auf dem gleichen Prinzip, welches die folgenden wesentlichen Bestandteile erfordert: (1) einen Kohlenstoffvorläufer (Precursor/Resol), (2) ein strukturgebendes Mittel (SDA) und (3) ein Lösemittel. Die Notwendigkeit weiterer Zusatzstoffe (Dotierstoffe, Katalysatoren etc.) sind für einige Fälle bekannt und werden für die Vernetzung des Kohlenstoffvorläufers hinzugefügt.[273]

Bei Soft-Templating Ansätzen werden Selbstorganisationsphänomene genutzt, die durch den amphiphilen Charakter des SDA gegeben sind, welches in Umgebung geeigneter Polarität Mizellen oder mizellare Systeme ausbildet. Als SDA werden in der Regel Blockcopolymere mit lipophilen und hydrophilen Blöcken eingesetzt, deren hydrophile Korona anschließend stark mit einem polaren Kohlenstoffvorläufer wechselwirkt. Es resultiert eine Anordnung des Vorläufers um die Mizelle herum. Um dies zu gewährleisten, müssen zum einen SDA und Kohlenstoffvorläufer bezüglich deren Polaritätsprofil aufeinander abgestimmt sein, zum anderen sollte der Vorläufer eine geringe Molmasse aufweisen, um eine Behinderung der Selbstorganisation auszuschließen. Zudem muss der Vorläufer vernetzbar sein, um die resultierende dreidimensionale Mesostruktur zu fixieren. Die Entfernung des Templates erfolgt anschließend in der Regel durch starkes Erhitzen (>600 °C). Während das SDA durch die Verkohlung herausgebrannt wird, resultiert eine Umwandlung der Kohlenstoffvorläufer

in eine sp^2-kohlenstoffreiche Matrix. In Abbildung **32** sind die am häufigsten verwendeten SDAs und Kohlenstoffvorläufer aufgeführt.

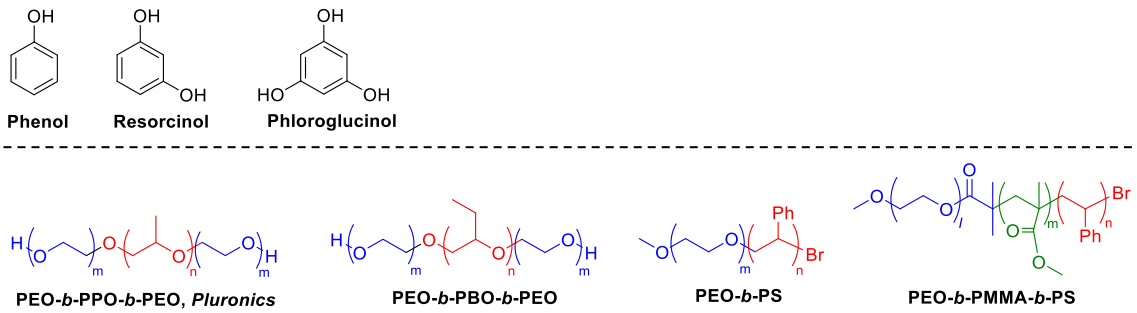


Abbildung 32: Beispiele für geeignete Kohlenstoffvorläufer und die bekanntesten amphiphilen, strukturgebenden Polymere (blau = hydrophiler, rot = lipophiler Anteil), die als SDA zum Einsatz kommen.

Der schematische Syntheseverlauf eines gut etablierten und repräsentativen Soft-Templating Beispiels ist in Abbildung **33** gezeigt und wurde von Dai[11] und Zhao[12] entwickelt. Es zeigt, dass im Allgemeinen SDA und Kohlenstoffvorläufer in einem mäßig polaren und leicht verdunstenden Lösungsmittel (z.B. EtOH) gemischt und anschließend in eine Glas- oder Siliziumschale gegeben werden. Die anschließende Verdampfung des Lösemittels hat einen allmählichen Anstieg der Polymer- und Vorläuferkonzentration zur Folge, wodurch zu einem bestimmten Zeitpunkt die Bildung geordneter Strukturen resultiert. Dieser Vorgang wird als *Evaporation Induced Self-Assembly* (EISA)-Prozess bezeichnet, der durch die darauffolgende thermische Aushärtung des Kohlenstoffvorläufers, aus der im Idealfall eine Fixierung der Struktur hervorgeht, vervollständigt wird.[11,12] Es sollte jedoch nicht die von BEIN und Mitarbeitern aufgestellte These vernachlässigt werden, dass die thermische Behandlung selbst eine Rolle bei der eigentlichen Strukturbildung spielen kann.[274] Auf die milde Thermopolymerisation (100 °C/24h) folgt die Kalzinierung und Carbonisierung des Materials, was durch zugeschnittene Heizprogramme in einem Arbeitsschritt realisiert werden kann. Typischerweise erfolgt die Kalzinierung zwischen 300 - 400 °C unter Schutzgas, um die sauerstoffreichen, nicht vernetzten SDA-Anteile zu entfernen. In dem beschriebenen Ansatz betrifft das insbesondere die Mizellenkerne (PPO-Blöcke).[4] Die erhaltene poröse, polymere Struktur durchläuft zuletzt eine Carbonisierung durch eine weitere Temperaturerhöhung, was zum Erhalt des Kohlenstoffmaterials mit einer einheitlich Mesostruktur führt.

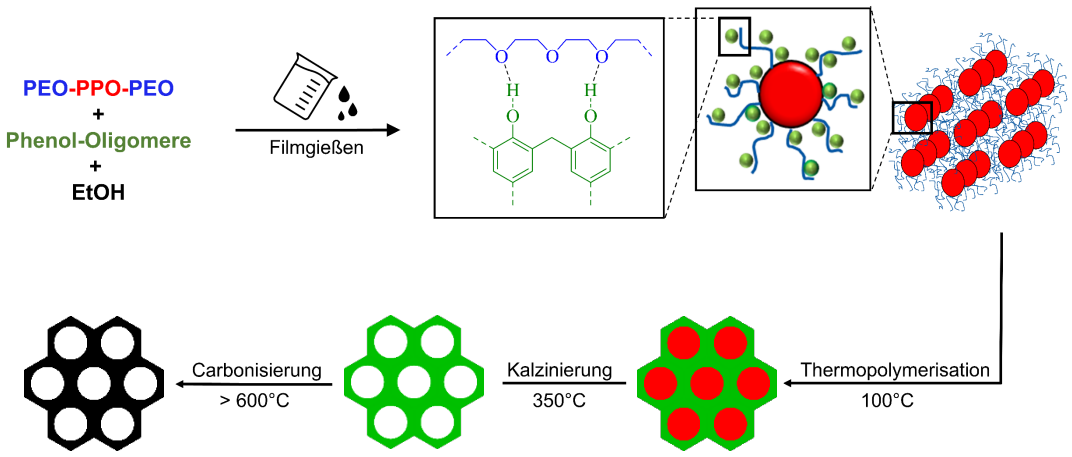


Abbildung 33: Soft-Templating Prozess nach Zhao[12] und Dai.[11] Abbildung erfolgte in Anlehnung an NAUMANN *et al.* [273]

Bei dem vorgestellten Ansatz wird zur Darstellung des Kohlenstoffvorläufers, eine einfache Phenolharzchemie herangezogen, indem Phenol oder verwandte Strukturen (z.B Resorcin, Phloroglucinol) mit Formaldehyd unter basischen Bedingungen oligomerisiert wird. Unter diesen Bedingungen werden quervernetzte Resole erhalten, hingegen führt eine säurekalatysierte Reaktion zu einer eher linearen Vernetzung der Phenol-Einheiten, die als Novolake bezeichnet werden (Abbildung **34**). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kohlenstoffvorstufen ausschließlich über den basenkatalytischen Pfad generiert, indem nach Deprotonierung des Phenols, dieses anschließend als Nukleophil mit dem Carbonylkohlenstoff des Formaldehyds reagiert. Die Reaktion kann sowohl an der *ortho*- als auch an der *para*-Position des Phenols erfolgen, der Vernetzungsgrad kann zudem über das Formaldehyd/Phenol Verhältnis gesteuert werden.[275]

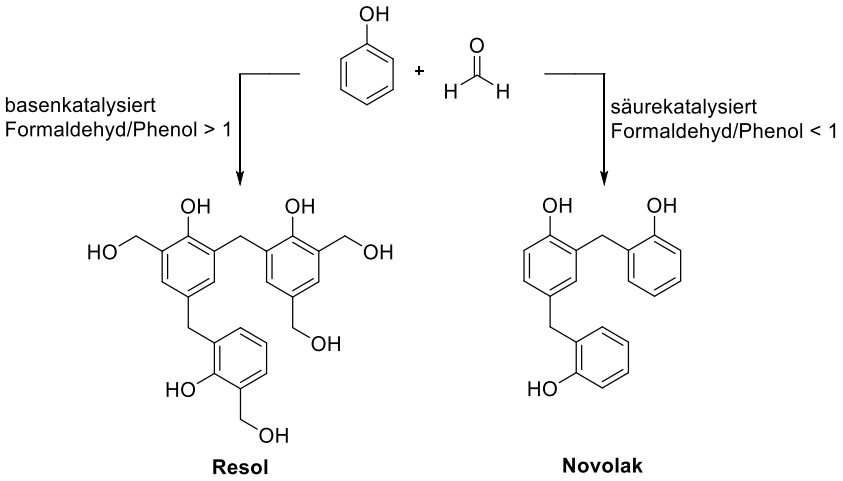


Abbildung 34: Darstellungsmethoden von Kohlenstoffvorläufern, die je nach Reaktionspfad durch verschiedene Reaktionsbedingungen (basen- *vs.* säurekatalysiert) zu Resol oder Novolak führen. Abbildung erfolgte in Anlehnung an PILATO.[275]

Als SDA werden typischerweise *Pluronics* (PEO-*b*-PPO-*b*-PEO) eingesetzt, die in einem gewählten Verhältnis in Ethanol gelöst werden. Die zu erzielende Strukturausbildung setzt dabei voraus, dass der Kohlenstoffvorläufer ausreichend -OH Anteile aufweist (polare Verbindung), die für eine starke WW mit der polaren Corona (PEO-Blöcke) des gebildeten mizellaren Systems verantwortlich ist und gleichzeitig die Migration des Resols in die nicht-polaren Kerne (PPO-Blöcke) verhindert.

Anhand des vorgestellten repräsentativen Beispiels kann die Einfachheit und Benutzerfreundlichkeit von Soft-Templating-Strategien nachempfunden werden, was im Kontrast zu den normalerweise umständlichen Hard-Templating-Ansätzen steht, die zuvor vorgestellt wurden. Zusätzlich zu dem ausgeführten Beispiel lassen sich weitere ausführliche Beschreibungen von Soft-Templating-Prozessen für die Bildung von Kohlenstoffmaterialien in der Literatur finden.[7–10] Bei genauerer Betrachtung haben diese Syntheseschemata jedoch grundlegend eines gemein, die große Anzahl an Parametern, dessen Einfluss auf die Strukturausbildung erheblich ist. Dies wird im folgenden Unterkapitel diskutiert, wobei im Besonderen auf die Beeinflussung des Porendurchmessers eingegangen wird.

1.4.1.2.1 Porenkontrolle

Wie im vorangegangenen Kapitel **1.4.1.2** eingeleitet, werden zur Herstellung von mesoporösen Kohlenstoffen (Soft-Templating Ansatz) Triblockcopolymere unter anderem F127 und P123 als Template herangezogen, die neben einer Vielzahl von Qualitäten[40] auch einer Reihe von Einschränkungen unterliegen, wie z.B. niedrige Molmassen (max. M_n <13 kg/mol) und geringe Blocklängen der lipophilen PPO-Anteile (n < 70). Beide Punkte sind für die Mesoporenbildung entscheidend: das lipophile Volumen zur direkten Beeinflussung des Mesoporendurchmessers (d_{Meso}), und PEO für die Steuerung geeigneter Verhältnisse (HLB, *hydrophilic to lipophilic balance*), um die gewünschte Mesostruktur zu erreichen. Der Porendurchmesser der resultierenden Kohlenstoffe ist demnach in der Regel kleiner als 8 nm, wenn Phenol/Formaldehyd als Kohlenstoffvorläufer verwendet wird.[12] In den vergangen Jahren haben sich verschiedene Wissenschaftler/innen mit der Vergrößerung des Porendurchmessers mesoporöser Materialien beschäftigt, unter anderem mit dem Ziel den Anwendungsbereich dieser zu vergrößern. Im Folgendem werden die drei erfolgreichsten Ansätze vorgestellt.

Den naheliegendsten Ansatz zur Kontrolle des Porendurchmessers und der -geometrie, stellt die stöchiometrische Manipulation des Syntheseaufbaus dar, wobei das Verhältnis von

Kohlenstoffvorläufer zu SDA im Vordergrund steht. Dies wird durch Betrachtung der typischen Abfolge der erhaltenden Mesostruktur durch das LCT bei schrittweiser Erhöhung der Polarität deutlich (Abbildung **35**): lamellar (L_α) → bikontinuierlich kubisch (*Ia*$\bar{3}$*d*) → hexagonal (*p6mm*) → kubisch-raumzentriert (*Im*$\bar{3}$*m*), was durch eine maßgeschneiderte Abstimmung der WW zwischen polarem Kohlenstoffvorläufer und amphiphilen Blockcopolymer imitiert wird.[276] Dies kann mit der Erhöhung des PEO-Massenanteils gleichgesetzt werden, da die starke WW der phenolischen OH-Funktionen mit dem polaren Ethylenoxidgerüst eine effektive Zunahme des hydrophile Volumens zu Folge hat.

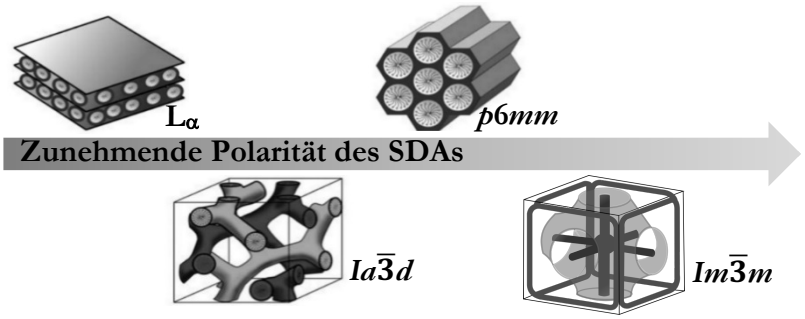


Abbildung 35: Strukturveränderung bei zunehmender Polarität (= HLB) von lamellar über bikontinuierlich kubisch, hexagonal und kubisch-raumzentriert. Die Strukturen wurden mit Erlaubnis von Referenz [157] Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim abgebildet.

Dieses Verhalten konnte von ZHAO *et al.* bestätigt werden, indem gezeigt wurde, dass unter Einsatz von P123 (PEO_{20}-PPO_{70}-PEO_{20}) eine Erhöhung des Verhältnisses der phenolischen Komponenten in einer Umwandlung der Mesostruktur von lamellar über bikontinuierlich kubisch zu hexagonal resultiert. Hingegen konnte bei Verwendung des wesentlich polareren SDA F127 (PEO_{106}-PPO_{70}-PEO_{106}) eine hexagonale Porenanordnung erzielt werden, die bis zu einer kubisch raumzentrierten Ordnung angepasst werden kann (Abbildung **36**).[276]

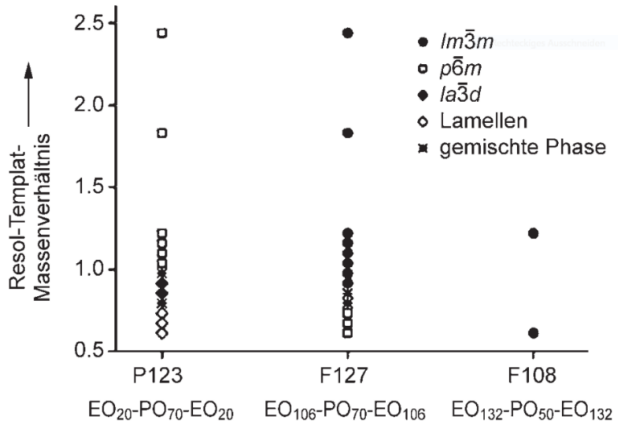


Abbildung 36: Gebildete Struktur in Abhängigkeit von Tensid (*Pluronics* P123, F127 und F108) und Resol/Tensid-Verhältnis. Abgebildet mit Erlaubnis von Referenz [276] Copyright © 2006, American Chemical Society.

Die Variation in der Stöchiometrie kann neben den zuvor beschriebenen Strukturänderungen ebenso die Manipulation der Wanddicke (D_W) oder des Mesoporendurchmessers (d_{Meso}) ermöglichen. Während NISHIYAMA *et al.* das Verhältnis von Vorläufer und SDA variierten und mit einem höheren F127/Resorcinol Verhältnis die Porengröße von 4.7 auf 5.8 nm erweiterten,[277] untersuchten DE CLERCQ *et al.* 2017 den Einfluss des Gehalts an vernetzter Spezies auf den Porendurchmesser.[278] Durch Verwendung eines Systems auf Basis von Resorcin/Formaldehyd (säurekatalysierte Vernetzung) und F127 gelang die Adressierbarkeit von Durchmessern im Bereich von d_{Meso} = 7-50 nm, indem das Verhältnis von phenolischer Komponente zu Pluronic SDA zwischen Massenverhältnissen von 0.83, 0.5 und 0.25 variiert wurden. Mit abnehmenden Verhältnis der Komponenten konnte der Mesoporenbereich von 6-7 nm (0.83) auf 21-30 nm (0.5) und schließlich auf 40-44 nm (0.25) ausgeweitet werden. Während bei einem hohen Verhältnis wohldefinierte Materialien mit 2D-hexagonaler Porenanordnung und enger Porengrößenverteilung generiert wurden, führte ein geringeres Verhältnis von Resorcin hingegen zur Erzeugung ungeordneter Strukturen mit breiter Porengrößenverteilung. Weiterhin wurde 2011 durch SONG und GUO *et al.* gezeigt, dass zusätzlich das Verhältnis von Formaldehyd zu SDA Einfluss auf den Mesoporendurchmesser nimmt.[279] Auf Basis eines Phloroglucinolresols wurde festgestellt, dass die resultierenden Mesoporen umso kleiner sind, je höher die relative Beladung der vernetzenden Formaldehydkomponente ist (Abbildung **37**), was durch die hohen Vernetzungsdichte und der damit resultierenden kompakten Schale um die mizellaren Strukturen erklärt werden kann. Obwohl die resultierenden Materialien relativ gut definierte Porengrößenverteilungen aufwiesen, deuteten die Hystereseschleifen der N_2-Sorptionsmessungen auf einen Unterschied in der Porenkonnektivität bei veränderter Formaldehydbeladung (x) hin.[279]

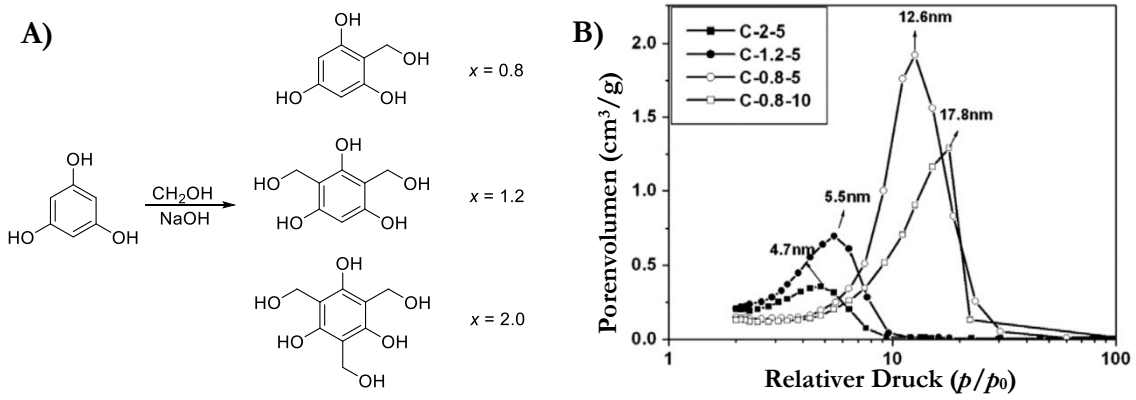


Abbildung 37: A) Einfluss von Formaldehyd (x) auf die Mikrostruktur der Kohlenstoffvorstufe. Das Tensid wurde im Massenverhältnis x :5 eingesetzt. **B)** Porengrößenverteilung der resultierenden Kohlenstoffmaterialien. Abgebildet und verändert mit Erlaubnis von Referenz [279] Copyright © 2011 Elsevier B.V.

Ebenso wie die Porengröße lässt sich durch die Variation der Stöchiometrie die Wanddicke anpassen, da die hydrophilen Teile des Tensids mit den polaren Kohlenstoff-vorläufermolekülen interagieren und schließlich nach der Carbonisierung der Porenwand entsprechen. Vorrausetzung ist die Verwendung eines geeigneten SDAs, wie von ZHAO *et al.* anhand des Triblockcopolymers PEO_{125}-*b*-$PMMA_{100}$-*b*-PS_{138} in Kombination mit einem Phenolresol gezeigt wurde.[280] Durch Variation der Carbonisierungstemperatur (450, 800 und 1200 °C) und des Resol/SDA-Gewichtsverhältnisses (x = 6-14) konnten Materialien mit einer kubisch-flächenzentrierten oder kubisch-raumzentrierten Anordnung erhalten werden, die während des gesamten Temperatur- und Zusammensetzungsbereichs stabil blieb. Eine Ausnahme stellte die Verwendung des höchsten Resolanteils dar, der in einem Strukturverlust resultierte. Während keine Korrelation bezüglich des resultierenden Porendurchmessers und dem Resol/SDA-Verhältnis oder der Carbonisierungstemperatur beobachtet werden konnte, zeigte sich bezüglich der Wandstärke eine klare schrittweise Erhöhung mit zunehmendem Resolanteil (Abbildung **38**). Dieses Verhalten konnte auf den Aufbau des hochmolekularen Tensids zurückgeführt werden, der sich dadurch auszeichnet eine sukzessive Polaritätsänderung aufzuweisen. Dies erleichtert den Einbau von Resolmolekülen entlang des PEO-PMMA Segments der Mizellen durch Wasserstoff-WW, wodurch das hydrophile Volumen und somit die Porenwanddicke vergrößert wird. Die Dicke der Kohlenstoffwand konnte leicht im Bereich von 10-19 nm eingestellt werden.[280]

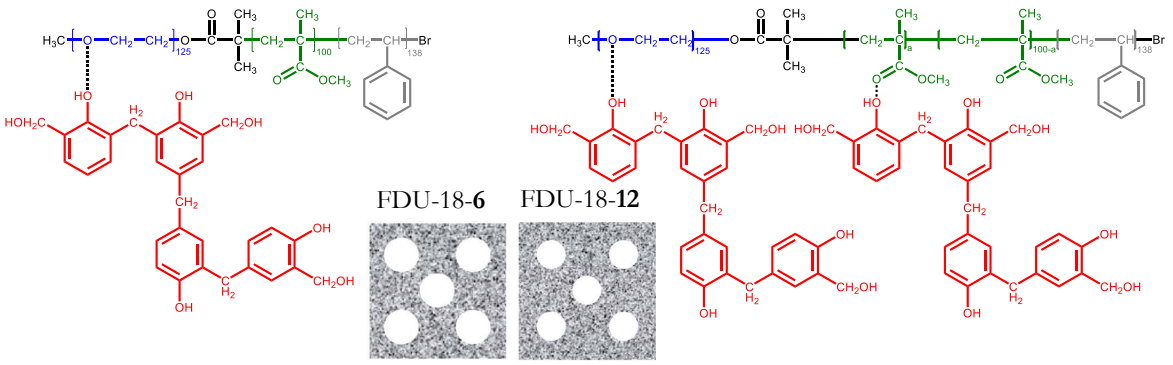


Abbildung 38: Schematische Darstellung der WW der Resol-Vorstufe und des Triblock-Copolymers PEO_{125}-*b*-$PMMA_{100}$-*b*-PS_{138}. Einstellbarkeit der Wanddicke durch das Masseverhältnis x von Resol/PEO-PMMA-PS (6 *vs.* 12). Abbildung erfolgte in Anlehnung an ZHAO *et al.* [270]

Zusammenfassend stellt die Anpassung des Porendurchmessers über die Variation der Stöchiometrie der wichtigsten Komponenten zwar einen relativ einfachen Ansatz dar, der jedoch durch die ausschließliche Veränderung des hydrophilen Volumens begrenzt wird und somit nur eine indirekte Möglichkeit zur Beeinflussung des Porendurchmessers darstellt. Zusätzlich existiert nur ein geeigneter Bereich von hydrophilen zu lipophilen

Volumenverhältnissen innerhalb derer der Porendurchmesser derselben Mesostruktur angepasst werden kann. Die Veränderung des Mesoporendurchmessers resultiert demnach häufig in einer Änderung der Porenanordnung.

Einen weiteren wichtigen Parameter, dessen Veränderung Einfluss auf zahlreiche Materialeigenschaften nimmt, stellt die Carbonisierungstemperatur (T_C) dar, wobei in der Regel als untere Grenze $T_C > 600$ °C gewählt wird. Die Wahl der Schutzatmosphäre (N_2, Ar) sowie die Möglichkeit ein zusätzliches reaktives Gas (z.B O_2) hinzuzufügen, erweitert die Manipulationsmöglichkeiten.[4] Wird die Temperatur zu hoch gewählt ($T_C > 1400$ °C), kann die geordnete Struktur durch einem Porenkollaps zerstört werden oder es resultiert eine übermäßige Bildung an Mikroporen.[281] Neben der Struktur werden weitere Eigenschaften wie die Leitfähigkeit, Dichte und auch Oberflächenfunktionalität stark beeinträchtigt, da durch hohe Temperaturen der Anteil an Heteroatomen erheblich reduziert wird. Typische OMCs, die durch Pluronic/Resol generiert werden, weisen bei 400 °C bis zu 34% Sauerstoff auf, nach der Carbonisierung bei 800 °C nur noch bis zu 17 wt%.[4] Diese schrittweise Änderung der Materialzusammensetzung kann jedoch, wie ZHAO *et al.* 2005 zeigten, für die gezielte Kontrolle des Porendurchmessers ausgenutzt werden, da die Entstehung diverser niedermolekularer, meist gasförmiger oder flüssiger Nebenprodukte wie Kohlenstoffdioxid, -monoxid, Wasser oder Methanol mit einer fortschreitende Verdichtung des Materials einhergeht.[12,273,282] Die resultierenden Schrumpfungsphänomene erklären, warum im Allgemeinen höhere Temperaturen zu kleineren Mesoporen führen. Basierend auf einem Resol/P123-System konnte gezeigt werden, dass die Carbonisierung bei 400 °C zu einem Material (bikontinuierlich kubisch) mit $d_{Meso} = 3.8$ nm und $D_W = 4.6$ nm führte, wohingegen die Carbonisierung bei erhöhter Temperatur ($T_C = 700$ °C) den Porendurchmesser auf 3.6 nm und die Wanddicke auf 2.7 nm schrumpfen ließ. Zudem konnte ein für OMCs typisches Verhalten beobachtet werden: Mit zunehmender T_C resultierte eine erhebliche Zunahme der Oberfläche, was mit dem Vorhandensein von Mikroporen einhergeht. SONG *et al.* konnten zudem durch einen Ansatz basierend auf Resorcinharz/F108 feststellen, dass die normalerweise relativ robusten und dickwandigen Kohlenstoffe im weiteren Verlauf des Prozesses brüchiger werden, wodurch die Verwendung von nur $T_C = 700$ °C bereits strukturelle Zusammenbrüche zur Folge hatte.[281] Im direkten Vergleich des bei 400 °C und 700 °C erhaltenen Materials konnte ebenso eine Porenverkleinerung von 6.3 auf 4.9 nm beobachtet werden.

2005 machten sich ZHAO *et al.* zu nutzen, dass sich die thermische Stabilität von OMCs stark von der Porenanordnung und den synthetischen Bedingungen beeinflussen lässt, indem sie

sich auf Grundlage von Resol/F127 auf die 2D-hexagonale Porensymmetrie konzentrierten.[283] Durch eine systematische Änderung der Carbonisierungstemperatur, beobachteten die Autoren, basierend auf diesem System, die Stabilität von mesoporösen Kohlenstoffen bis zu 1400 °C und darüber hinaus (Tabelle **1**). Die erzielten d_{Meso}-Werte variierten dabei in einem Bereich von 6.8 nm (350 °C) bis 2.2 nm (1400 °C). Eine sehr ähnliche Tendenz ergab sich für ein kubisches Material und unterstreicht die Reproduzierbarkeit dieses Ansatzes. Zudem stellte sich heraus, dass bis T_C = 600 °C eine signifikante Schrumpfung des Porendurchmessers resultiert, während dieser Effekt oberhalb dieser Temperatur weniger ausgeprägt ist.

Ein Jahr später konnte dieselbe Gruppe zeigen, dass eine weitere Feinabstimmung der Porengrößen möglich ist, indem 2.4 Vol% Sauerstoff der Schutzatmosphäre des Carbonisierungsofens beigefügt wird.[276] Das Vorhandensein von Sauerstoff erleichterte die Entfernung des Templates und ermöglichte die Zugänglichkeit zu größeren Mesoporen (Tabelle **2**), ohne dass die geordnete Struktur des Kohlenstoffmaterials beeinträchtigt wird, was durch Stickstoffsorption und gut aufgelöste Röntgenbeugungsmuster belegt werden konnte. Ähnliche Ergebnisse wurden für OMCs mit kubischer Porenanordnung gefunden.

Tabelle 1: Einfluss der Carbonisierungstemperatur auf den resultierenden Porendurchmesser der 2D-hexagonalen Kohlenstoffmaterialien FDU-15 und kubisch-raumzentrierten FDU-16-Materialien nach ZHAO.[283]

T_C [°C]	$d_{Meso,\ p6mm}$ [nm][a]	$d_{Meso,\ Pm3m}$ [nm][a]
350	10.5	11.3
400	9.9	-
500	9.0	10.4
600	8.0	9.3
700	7.8	9.2
800	7.8	8.9
900	7.5	8.6
1200	7.8	8.4
1400	7.6	8.3

[a] Ermittelt durch N_2-Sorptionsmessung.

Tabelle 2: Einfluss der Carbonisierungstemperatur auf den resultierenden Porendurchmesser des 2D-hexagonalen Kohlenstoffmaterials nach ZHAO (Ar *vs.* N_2/O_2-Atmosphäre).[276]

T_C [°C]	$d_{Meso,\ p6mm,\ Ar}$ [nm][a]	$d_{Meso,\ p6mm,\ N_2/O_2}$ [nm][a]
350	5.4	7.1
400	4.9	6.6
600	3.1	4.9
800	3.1	4.3
1200	2.8	3.1

[a] Ermittelt durch N_2-Sorptionsmessung.

Während ZHAO *et al.* Carbonisierungstemperaturen bis max. 1400 °C in Hinblick auf die Porenkontrolle und thermische Stabilität untersuchten, zeigten DAI *et al.*, dass 2D-hexagonal geordnete Kohlenstoffmaterialien auch bei Temperaturen über T_C = 2000 °C erhalten werden können. Dies gelang mit Hilfe eines spezifischen, säurekatalysierten Herstellungsverfahrens auf der Basis von Resorcin/Formaldehyd und F127. Bei näherer Betrachtung der Stickstoffsorptionsergebnisse der resultierenden Materialien, die bei fünf verschiedenen Temperaturen zwischen T_C = 850-2600 °C carbonisiert wurden, konnte festgestellt werden, dass d_{Meso} beinahe unverändert blieb (6.3-6.6 nm, Abbildung **39**).[133] Dies unterstreicht die Beobachtung von ZHAO *et al.*, dass der Einfluss der Carbonisierungstemperatur auf den Mesoporendurchmesser bei höheren Temperaturen an Signifikanz verliert.[276] Hingegen zeigte sich, dass zwar bei höheren Temperaturen eine Verbreiterung der Porengrößenverteilung resultiert, insgesamt die Mesostruktur jedoch gut erhalten bleibt.

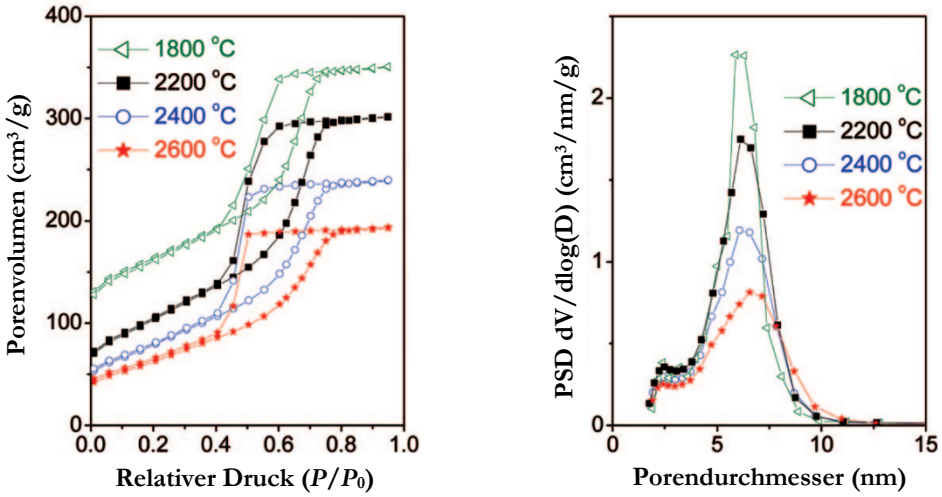


Abbildung 39: Adsorptions-Desorptions-Isothermen und Porengrößenverteilungen der resultierenden Kohlenstoffmaterialien, die durch hohe Carbonisierungstemperaturen synthetisiert wurden. Abgebildet und verändert mit Erlaubnis von Referenz [133] Copyright © 2008, American Chemical Society.

Durch Weitwinkel-Röntgenstreuungsanalysen konnte zudem festgestellt werden, dass das Material in diesem Fall als graphitiertes OMC bezeichnet werden kann. Die bemerkenswert hohe thermische Stabilität kann gemäß der Autoren auf die Synthesebedingungen zurückgeführt werden, da die verwendeten sauren Bedingungen eine schnelle und gründliche Vernetzung des Harzes auf Resorcinbasis zur Folge haben, was es steif und potenziell weniger anfällig für Schrumpfungen macht.

Zusammenfassend lässt sich erkennen, dass die Justierung des Porendurchmessers über die Anpassung der Carbonisierungstemperatur nicht allgemein anwendbar ist, sondern vielmehr ein Zusammenspiel zwischen dieser und den verwendeten chemischen und katalytischen Einstellungen notwendig ist, um Einfluss zu üben. Zudem gehen hohe Carbonisierungstemperaturen mit einer verarmten Oberflächenchemie einher, was in einem Verlust der Polarität der Porenwände resultiert, die einen entscheidenden Faktor beispielsweise für die Diffusion und Adsorption, für die Immobilisierung eines Katalysators oder das elektrochemische Verhalten darstellt. Demnach würde die Verwendung zu hoher Temperaturen während der Carbonisierung, in Materialien resultieren, die aufgrund ihrer Oberflächenchemie nur eingeschränkt Anwendung finden.

Eine weitere, direktere Strategie zur Beeinflussung des Porendurchmessers stellt die Beeinflussung der Größe der Mizellen, insbesondere ihrer lipophilen Kerne dar. Dies kann durch Zugabe von Quellmitteln, auch Porenerweiterern genannt, realisiert werden, wobei in den meisten Fällen kein synthetischer Aufwand erforderlich ist. Es werden dabei kommerzielle Mizellen-bildende Polymere z.B *Pluronics* mit gut verfügbaren, unpolaren Quellmitteln kombiniert. Bei Letzteren handelt es sich unter anderem um organische Verbindungen mit niedriger Molmasse, auch kurzkettige Polymere (Oligomere) kommen zum Einsatz. Diese Strategie wurde bereits 2012 auf maßgeschneiderte mesoporöse Siliziumdioxid-Materialien angewandt und stellt heutzutage auch für OMCs eine beliebte Möglichkeit dar den Mesoporendurchmesser zu manipulieren.[219] Bereits dort wurde festgestellt, dass eine feine Balance zwischen der Migration definierter Mengen des Quellmittels in die Mizellen und einer unkontrollierten Quellung besteht, die zunächst für das jeweilige Tensid abgestimmt werden muss, um Letzteres zu vermeiden. Diese Herausforderung bringt jedoch auch den Vorteil mit sich die Mizellengröße und somit den Porendurchmesser gezielt beeinflussen zu können, da jedes Tensid eine unterschiedliche Präferenzen hinsichtlich geeigneter Quellmittel hat. Dies kann am Beispiel der kommerziellen *Pluronics* F127 und P123 nachvollzogen werden: Während Ersteres ca. 70 wt% an hydrophober PPO-Komponente ausweist, sind es bei Letzterem nur 30 wt%.

Dies hat zur Folge, dass für P123 Quellmittel mit geringerer Neigung zur Solubilisierung in das Polymer empfohlen wird. Bei Betrachtung der Ergebnisse von CAO *et al.* und HUANG *et al.*, die eine Einstellung der Solubilisierung von einfachen Alkanen und substituierten Benzolen vornahmen (Abbildung **40**), wird deutlich, dass sich für P123 unter anderem Cyclohexan und 1.3.5-Triisopropylbenzol (TIPB) als Quellmittel eignen. Hingegen werden für F127 Porenerweiterer wie Xylol oder Toluol benötigt.[241,284] So konnte unter Verwendung des *Pluronic* P123 als Template und TIPB als Mizellenexpander ultragroßporiges SBA-15 mit einem Porendurchmesser von bis zu 26 nm erhalten werden. Hingegen erzielten YAN *et al.* mit P127 als Template und Xylol als Quellmittel FDU(*Fudan University*)-12 Materialien mit Porendurchmessern von bis zu 36 nm. Ähnliche Ansätze, die auf der Quellung der Mizellen mit hydrophoben Quellmitteln[219,223,285] wie Hexan,[286] Decan,[287] 1.3.5 Trimethylbenzol (TMB) beruhen, sind für geordnetes mesoporöses Siliziumdioxid weitreichend bekannt.

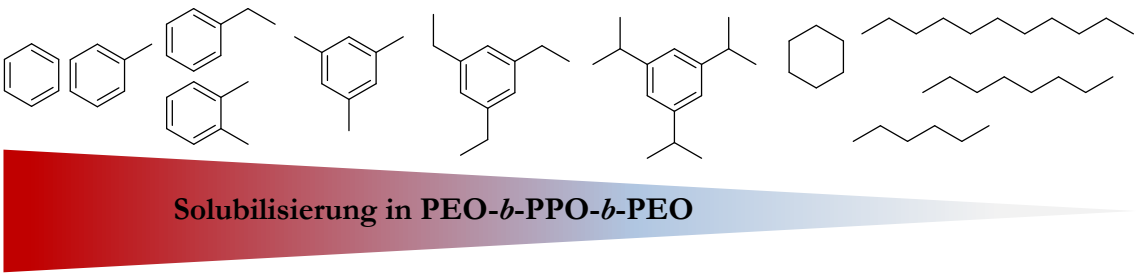


Abbildung 40: Ausgewählte Beispiele von unpolaren Quellmitteln geordnet gemäß ihrer Neigung in Pluronics zu solubilisieren. Sortierung erfolgte nach KRUK *et al.*[241,284] und die Abbildung in Anlehnung an NAUMANN *et al.*[273]

Inzwischen sind zudem mehrere Beispiele für die Anwendung von Quellmitteln zur Anpassung des Porendurchmessers von OMCs publiziert. Unter anderem zeigten JARONIEC *et al.*, dass unter Verwendung eines Kohlenstoffvorläufers aus Resorcin/Formaldehyd und Poly(ethylenoxid)-Poly(butylenoxid)-Poly(ethylenoxid) als Template, TMB als Quellmittel zur Vergrößerung des Porendurchmessers von 20 nm auf 27 nm führt.[288] Die resultierenden Materialien zeigten jedoch keine Ordnung und relativ breite Porenverteilungen. LEI *et al.* zeigten ebenfalls, dass die Verwendung von TMB eine Veränderung der Porenstruktur zur Folge haben kann.[289] Ebenso wie für Siliciumdioxid-Materialien eigenen sich zudem Alkane, einschließlich *n*-Hexan,[290] Hexadecan,[291] und Decan,[291,292] als wirksame Quellmittel zur Herstellung von OMCs mit einstellbaren Porengrößen. So untersuchten ZHAO *et al.* ein Resol/Pluronic System unter Verwendung von Decan oder Hexadecan als Porenerweiterer und zeigten, dass das Vorhandensein der Quellmittel zur Stabilisierung einer gut geordneten 2D-hexagonalen Phase beiträgt. Durch Wahl des Kohlenwasserstoffs konnte eine

Anpassung des Mesoporendurchmessers von 4.1 bis 6.8 nm realisiert werden, wobei die Verwendung von Decan zu größeren Mesoporen führte.[291] Zusätzlich zeigten Yuan *et al.* anhand eines Phloroglucinol/Formaldehyd-Aufbaus unter Verwendung von P123 als SDA, dass Decan als Quellmittel eine Porenvergrößerung von 11.5 nm auf 14.7 nm zur Folge hat.[292]

2019 wurde durch VOGT *et al.* eine systematische Untersuchung auf Basis eines OMC-Silica-Hybridmaterials durchgeführt, wobei der Aufbau ein Resol, das *Pluronic* F127 und Tetraethylorthosilicat sowie eine Reihe von niedermolekularen, schwerflüchtigen Additiven umfasste, um deren Leistung als Quellmittel zu untersuchen.[16] Eine Auswahl dieser sind in Abbildung **41** dargestellt.

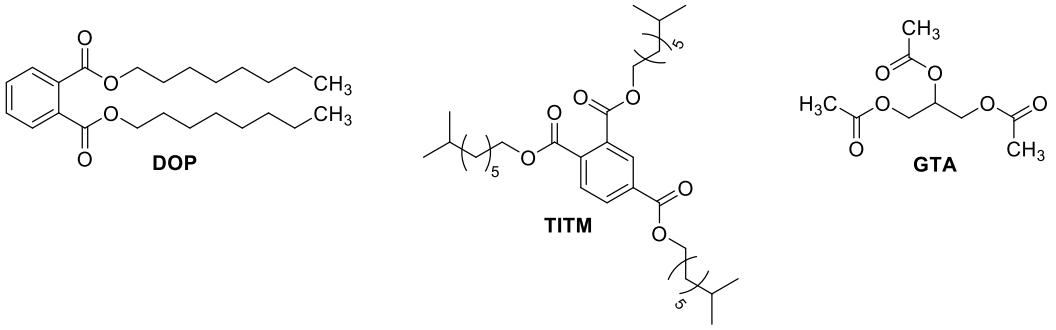


Abbildung 41: Strukturformeln ausgewählter Quellmittel.

Es konnte gezeigt werden, dass die Porengröße durch Wahl des Polaritätsprofils des Quellmittels angepasst werden kann, wobei der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{OW}) als Richtwert für die Hydrophobie gewählt wurde. So konnte mit zunehmendem K_{OW} eine Vergrößerung des Mesoporendurchmessers realisiert werden. Während die Verwendung von 1.3.5-Trimethylbenzol (TMB, K_{OW} = 3.42) zu einer Vergrößerung der Porengröße von 5.9 auf 8.1 nm führte, konnte durch Dioctylphthalat (DOP, K_{OW} = 8.1) die Zugänglichkeit zu Mesoporen bis zu 13.5 nm ermöglicht werden (Abbildung **42**). Ein weitere Erhöhung der Hydrophobizität, durch Einsatz von Tris(2-ethyl)trimellitat (TITM, K_{OW} = 12.5), erwies sich jedoch als weniger wirksam, Porendurchmesser bis zu 8.2 nm wurden erhalten. Diese Beobachtung bestätigen die Überlegungen, dass Quellmittel und Polymerpolarität, insbesondere die des lipophilen Anteils, aufeinander abgestimmt sein müssen. Zudem wird in der Regel auch der Hansen-Löslichkeitsparameter zur Beurteilung der Kompatibilität des Lösungsmittels für ein bestimmtes Polymer herangezogen.[293] Dies würde in diesem beschriebenen Fall das hervorragende Ergebnis durch Dioctylphthalat zur Erweiterung der Porengröße erklären, da DOP unter den getestet Quellmitteln die beste

Übereinstimmung des Polaritätsprofils aufweist. Diese Studie zeigt somit einen einfachen Weg zur Manipulation der Porengröße von OMCs mit präziser Kontrolle durch Verwendung von Lösungsmitteladditiven als Quellmittel. Interessanterweise gelang es den Autoren zudem durch Glycerintriacetat (GTA, $K_{OW} < 1$) die durchschnittliche Mesoporengröße von 5.9 auf 4.8 nm zu verringern.[16]

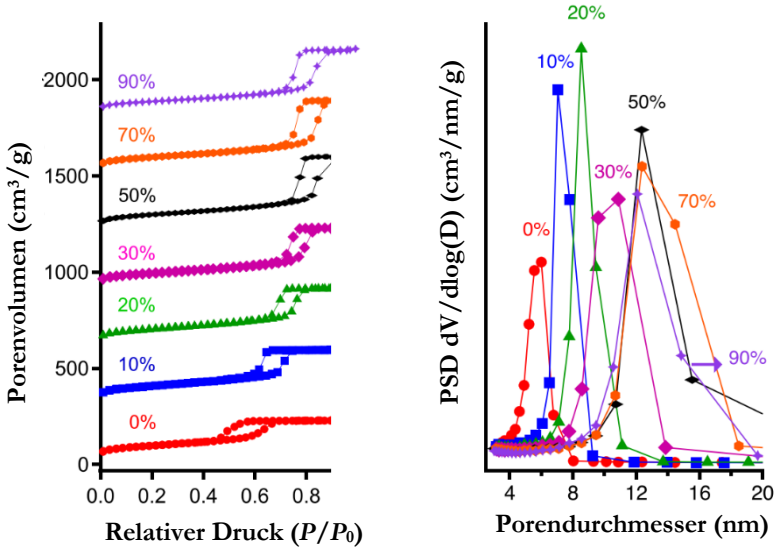


Abbildung 42: N_2-Adsorptions-Desorptions-Isothermen und Porengrößenverteilungen der OMCs, die durch Zugabe unterschiedlicher Gewichtsanteile des Quellmittels DOP hergestellt wurden. Abgebildet mit Erlaubnis von Referenz [16] Copyright © 2019, American Chemical Society.

Ein Nachteil beim Einsatz von Quellmitteln ist jedoch, dass sie nicht kovalent an das SDA gebunden sind und somit Benetzungsphänomene[294,295] und Phasentrennungen[16,291,295] eine erhebliche Schwierigkeit darstellen können. Zusätzlich stellt der Siedepunkt des Quellmittels ein Problem dar: ist dieser zu gering, würde sich das Quellmittel im Laufe des Prozesses verflüchtigen, was besonders während einer thermisch-induzierten Strukturausbildung eine allmähliche Konzentrationsveränderung zur Folge hätte.[274] Zuletzt wurde in mehreren Fällen bei Verwendung von Quellmitteln von einem Strukturverlust oder einer -änderung berichtet.[288,289,296] Noch wichtiger ist jedoch, dass sich die große Mehrheit der Veröffentlichungen nur mit einzelnen Porendurchmessern beschäftigen und kein Werkzeug für deren systematische Variation bieten.

Eine äußert bekannte und inzwischen viel genutzte Alternative ist die Modifizierung des Polymers, also den Templates selbst, um die entscheidenden Parameter wie die Mesostruktur, Wanddicke und den Mesoporendurchmesser des resultierenden OMCs zu kontrollieren. Hierzu können die Gesamtmolmasse (zahlenmittlere Molmasse, M_n), die relative und absolute Größe der lipophilen und hydrophilen Blöcke sowie die

Blockarchitektur (Diblock/AB, Triblock/ABA, umgekehrter Triblock/BAB) maßgeschneidert werden. Zusätzlich kann die Verwendung von mehr als zwei Monomertypen den Zugang zu ABC-Triblock-Copolymeren mit einer schrittweisen Änderung der Polarität ermöglichen. Der vermeintliche synthetische Aufwand, der oft als Nachteil im Vergleich zum Einsatz kommerzieller SDAs vorgebracht wird, ist durch die Einführung benutzerfreundlicher und präziser Polymerisationstechniken und Katalysatoren in der Regel gut zu bewältigen.

Durch die Soft-Template-Strategie unter Verwendung von Di- oder Triblock-Copolymeren gelang es bislang OMCs mit unterschiedlichen Symmetrien, unter anderem *p*6*mm*-, *Im*3*m*-, oder *Ia*3*d*-Symmetrie zu synthetisieren.[132,245,276,281,283,297–299] Trotz der großen Anzahl an verfügbaren Tenside, kann nur ein Bruchteil dieser zur Herstellung hochgeordneter Mesostrukturen verwendet werden. Wie bereits erwähnt, standen dabei insbesondere *Pluronics* als SDAs im Fokus, die kohlenstoffhaltige Materialien mit geordneter Mesostruktur, großen Oberflächen und engen Porengrößenverteilungen generierten. So zeigten unter anderem ZHAO *et al.*, dass durch den EISA-Prozess OMCs mit BET-Oberflächen von etwa 600 m^2/g erhalten werden, wobei die Porengröße zwischen 2.8 und 5.4 nm eingestellt werden kann.[299]

Jüngste Fortschritte bei der Herstellung von Blockcopolyethern (BCP) haben es möglich gemacht, den zu Beginn dieses Kapitels beschriebenen Einschränkungen kommerzieller Pluronics zu entkommen. So wurden beispielsweise in Form sogenannter *Reverse Pluronics* (PPO-*b*-PEO-*b*-PPO) wesentlich höhere Molmassen und deutlich vergrößerte PPO-Blöcke zugänglich gemacht.[20,77,97] Die Einfachheit des Syntheseansatzes wird durch NAUMANN *et al.* unterstrichen, indem eine umfangreiche Bibliothek dieser Polyether erstellt wurde.[134] Inzwischen sind einige Publikationen bekannt, in denen deren erfolgreicher Einsatz als SDAs zur Erzeugung von OMCs bestätigt wurde.[6,132,300] So stellten unter anderem GUO *et al.* eine Familie hoch geordneter mesoporöser Kohlenstoffe durch die Verwendung eines umgekehrten amphiphilen Triblock-Copolymers in einem EISA-Prozess her. Für OMCs mit einer 2D-hexagonalen Porensymmetrie konnte die Porengröße von 3.5-3.9 nm eingestellt werden. HUANG *et al.* synthetisierten zudem unter Verwendung von $PO_{53}EO_{136}PO_{53}$ OMCs mit flächenzentriert-kubischer Symmetrie.[132] Die resultierenden Kohlenstoffmaterialien wiesen eine hoch geordnete Mesostruktur mit einer bimodalen Architektur aus kleinen (3.2-4.0 nm) und großen (5.4-6.9 nm) Mesoporen auf. Die BET-Oberflächen der mesoporösen Kohlenstoffmaterialien lagen bei ca. 870 m^2/g und die Porenvolumina bei ca. 0.54 cm^3/g.

In den vorangegangenen Kapiteln **1.2** und **1.3** wurde auf die Synthesemöglichkeiten amphiphiler Blockcopolyether des reversen Pluronic Typs $PPO_{n/2}$-PEO_m-$PPO_{n/2}$ eingegangen. Angesichts solcher und weiterer einfachen Verfahren zur Herstellung von anderen SDA-Polymeren z.B auf Basis von PMMA/PS[280] oder PEO/PS[294] hat sich die Anpassung der strukturgebenden amphiphilen Polyether als der vielversprechendste Ansatz zur Manipulation der OMC-Porosität herausgestellt, durch den das hohe Maß an Kontrolle über den Polymerisationsprozess mit der Kontrolle der Mesoporenentwicklung einhergeht.

Der Fokus lag zunächst auf der Verwendung von PEO-*b*-PS als Templat,[301,302] das durch die radikalische Atomtransferpolymerisation (ATRP) und/oder reversiblen Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer (RAFT)-Polymerisationsverfahren hergestellt werden kann.[303] DENG *et al.* demonstrierten beispielsweise, dass durch PEO-*b*-PS als weiche Matrize mittels EISA-Methode Mesoporen mit einem Durchmesser von bis zu 22.4 nm erzielt werden können.[245] Durch Zugabe von PS-Homopolymer als Quellmittel konnte die Porengröße zudem von 22.9 bis 37.4 nm gesteuert werden.[304] Ähnliche Beobachtungen machten ZHAO *et al.* 2010 anhand eines Ansatzes basierend auf Resol/PEO_{125}-*b*-PS_n, der durch Variation des hydrophoben PS-Anteils (n = 120, 250, 305) 2D-hexagonal geordnete OMCs mit Mesoporendurchmessern von 11.9, 22.7 bzw. 33.3 nm zugänglich machte.[301] Mit zunehmendem Porendurchmesser resultierte entsprechend eine Abnahme in der Porenwanddicke (11.3, 10.0, 5.3 nm). Somit erfolgte die Manipulation von d_{Meso} in beiden Publikationen ausschließlich über den PS-Anteil.

2004 führten DAI *et al.* Polystyrol-*b*-Poly(4-vinylpyridin) (PS-*b*-P4VP) als strukturgebendes Mittel zur Synthese geordneter mesoporöser Kohlenstoffdünnschichten mit 2D-hexagonaler Mesostruktur ein.[297] Es konnten Porengrößen bis zu 36 nm (W_D = 9±1 nm) realisiert werden, wobei die ultragroße Porengröße mit dem großen Molekulargewicht des hydrophoben Segments des Templats zusammenhängt. Das Herstellungsverfahren umfasst jedoch einen komplizierten schrittweisen Prozess, der durch eine Lösungsmittelbehandlung mit gemischten Dämpfen von Benzol und Dimethylformamid erfolgt. Mit dieser Methode konnten zudem nur mesoporöse Kohlenstoffschichten erhalten werden.

In einer anderen bahnbrechenden Arbeit wurden kubisch-flächenzentrierte OMCs mit dicken Wänden (14 nm) und großen Poren von etwa 10 nm unter Verwendung von PEO-*b*-PMMA als Template synthetisiert.[305] Die dicken Porenwände waren auf eine, wenn auch schwache Wechselwirkungen des PMMA-Blocks und der Resol-Komponente zurückzuführen. Basierend auf dem gleichen polymeren SDA (PEO_m-*b*-$PMMA_n$) beobachteten ZHAO *et al.* die Zunahme der Porengröße des resultierenden 2D-hexagonal

geordneten OMCs von 8.6 nm (m = 44, n = 103) auf 12.1 nm (m = 125, n = 174) durch Anpassung der jeweiligen Blocklängen.[306] Es war das erste Beispiel für die Synthese von OMCs mit dieser Symmetrie und großen zylindrischen Mesoporen unter Verwendung des Blockcopolymers PEO-*b*-PMMA über den EISA-Prozess. Zusätzlich konnte der Mesoporendurchmesser durch die Zugabe von PMMA-Homopolymer auf 22.0 nm erweitert werden. Dieser Ansatz eignete sich ebenso zur Herstellung großporiger OMCs mit kubisch-flächenzentrierter (*Fm*3*m*) Symmetrie.

Darüber hinaus sind viele andere BCP-Templates auf Basis von PEO für die Synthese von mesoporösem Kohlenstoff untersucht worden, unter anderem Poly(ethylenoxid)-Block-Polycaprolacton (PEO-*b*-PCL),[307] Poly(dimethylsiloxan)-Block-Poly(ethylenoxid) (PDMS-*b*-PEO),[308] Poly(isopren)-Block-Poly(styrol)-Block-Poly(ethylenoxid) (PI-*b*-PS-*b*-PEO),[309] und Poly(ethylenoxid)-Block-Poly(ethylacrylat)-Block-Poly(styrol) (PEO-*b*-PEA-*b*-PS).[310]

In den letzten Jahren haben zudem Fortschritte in der Polymerchemie die Synthese von BCPs mit hochkomplexer chemischer Zusammensetzung ermöglicht, die das Forschungsinteresse an der Verwendung dieser für die Synthese von OMCs weckten. So setzten beispielsweise WATKINS *et al.* sogenannte Bottlebrush-Blockcopolymere ein und realisierten die Adressierbarkeit eines breiten Porendurchmesserbereichs von 18-150 nm.[131] Bottlebrush-Polymere sind Pfropfpolymere mit polymeren Seitenketten, die an ein lineares Grundgerüst gebunden sind.[311] So wurden die entsprechenden PDMS-*b*-PEO Bottlebrush-Copolymere mit sehr hohen Molekulargewichten (M_n = 210, 250, 394, 640 und 1800 kg/mol) in Kombination mit Resol (Phenol/Formaldehyd) als Kohlenstoffvorläufer eingesetzt, wobei den PEO-Blöcken das unpolare und vergleichsweise hochflexible PDMS entgegengesetzt ist. Durch Selbstorganisation wurden Filme mit Porengrößen von 15.7, 22.1, 32.7, 49.0 bis 107.7 nm erzielt, die eine kugelförmigen Morphologie aufwiesen, wobei der Durchmesser der PDMS-Kugeln linear mit dem Molekulargewicht der BBCPs korrelierte.[131]

Eine solche Variation der Porengröße bei ansonsten einheitlichen Materialeigenschaften ist von größter Bedeutung, wenn beispielsweise größenabhängige Effekte identifiziert und quantifiziert werden sollen, wie beispielsweise bei der Untersuchung von *Confinement*-Effekten in der Katalyse.[149] Darüber hinaus würde sich prinzipiell eine breite Palette von High-Tech-Anwendung[312] (z.B. Design von nanoporösen Superkondensatoren, zur Trinkwasserreinigung oder Steuerung der oraler Verabreichung von Medikamenten) anbieten, wodurch neue und unerwartete Entwicklungen bezüglich der Kontrolle des Mesoporendurchmessers in naher Zukunft zu erwarten sind.

1.5 Charakterisierungsmethoden

Die folgenden Abschnitte **1.5.1**-**1.5.3** erläutern die relevantesten in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden der mesoporösen Materialien. Die Untersuchung der Porosität der OMS und OMCs erfolgte dabei in erster Linie mittels N_2-Physisorption. Zur Bestimmung der Porensymmetrie wurde die Kleinwinkel-Röntgenstreuung (*Small-Angle X-ray Scattering*, SAXS) verwendet. Die Partikelmorphologie und -struktur wurde zudem für ausgewählte Proben zusätzlich mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Raster-elektronenmikroskopie (REM) charakterisiert, wobei nur auf die Funktionsweise ersteres eingegangen wird, da die REM-Messungen von HELENA SOLODENKO am Institut für Materialwissenschaften durchgeführt wurden. Weitere analytische Methoden, unter anderem die Polarisationsmikroskopie (POM) oder die Dynamische Differenzkalorimetrie (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) wurden zur Untersuchung des lyotropen Phasenverhaltens der Polyether verwendet, deren Funktionsweise wird in diesem Kapitel jedoch nicht vorgestellt; stattdessen sei an dieser Stelle auf entsprechende Literatur verwiesen.[190,313,314]

1.5.1 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Die Pulverröntgendiffraktometrie stellt eine grundlegende Technik zur Strukturaufklärung einer Vielzahl von Materialien dar und ermöglicht die Charakterisierung der Morphologie im Nanomaßstab z.B. von Partikeln, die aus Mikrokristallen, Nichtkristallen und sogar Flüssigkeiten bestehen.[1] Die SAXS-Messung findet bei kleineren Einfallswinkeln der Röntgenstrahlung ($0.1 – 5°, 2\theta$) statt, um die Auflösung größerer Strukturen zu ermöglichen.[315]

Das Prinzip der SAXS basiert dabei auf der Röntgenbeugung an den Netzebenenscharen eines kristallinen Materials, wobei sich die Wellenlänge der Röntgenstrahlung (λ = 1 – 1000 pm) im gleichen Größenbereich befindet, wie die Atomabstände innerhalb eines Kristallgitters. Sobald die Probe mit Röntgenstrahlung bestrahlt wird, hat dies eine WW elektromagnetischer Strahlung mit den Elektronen der Atome zur Folge, wodurch die auftreffenden Strahlen von den Atomen einer Netzebenschar im Kristall gestreut werden.[106] Es resultiert eine Überlagerung dieser einzelnen Streuwellen, was unter bestimmten Faktoren mit einer konstruktiven Interferenz einhergeht. Gemäß der Bragg-Gleichung ist dies erfüllt, wenn der Netzebenenabstand *d* zwischen zwei an benachbarten Netzebenen einer

Netzebenschar reflektierten Röntgenstrahlen, ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ beträgt. Dies kann mathematisch durch das Braggsche Gesetz (Formel **2**) ausgedrückt werden:[316,317]

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \qquad (2)$$

mit n = natürlich Zahl (Beugungsordnung)

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung

d = Netzebenenabstand

Θ = Winkel der einfallenden Röntgenstrahlung zur Netzebene

Anhand Abbildung **43** kann schematisch der Vorgang der Beugung von Röntgenstrahlung an den Netzebenen eines kristallinen Materials nachvollzogen werden. Die Netzebenen weisen dabei den definierten Abstand d_{hkl} auf und es gilt: Einfallswinkel der Röntgenstrahlung = Ausfallswinkel der Röntgenstrahlung.

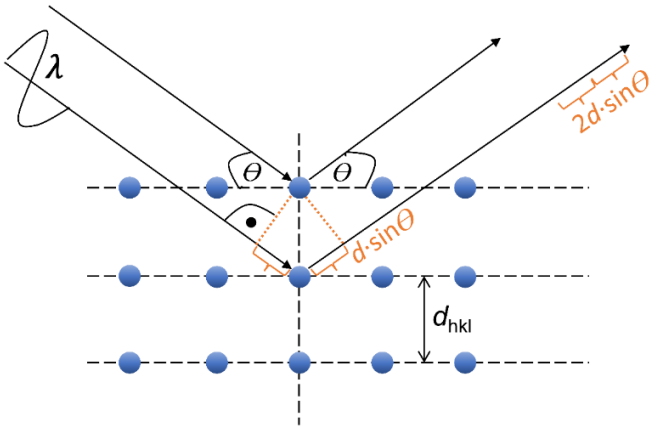


Abbildung 43: Schematische Darstellung der Röntgenbeugung am Kristallgitter unter Erfüllung der Bragg-Bedingung. Bei einer definierten Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung und unter bestimmten Beugungswinkeln θ findet eine konstruktive Interferenz statt, wenn der Netzebenenabstand d einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ entspricht.

In dem Fall, dass die Bedingungen der Bragg-Gleichung erfüllt sind, kann die Intensität der Streuwelle als Funktion des Streuvektors q detektiert werden, was schließlich ein charakteristisches Beugungsmuster ergibt.[318] Der Beitrag des Streuvektor ist proportional zum Kehrwert des Netzebenenabstands und lässt sich mit Hilfe der folgenden Gleichung (**3**) beschreiben:[319]

$$q = \frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin(\theta) \qquad (3)$$

Sowohl die Reflexpositionen als auch deren relative Intensitäten geben Informationen über die Struktur einer kristallinen Probe, wobei die Intensität der auftretenden Reflexe zunimmt, je größer der Anteil an einkristallinen Bereichen in der Probe ist.[316,317] Jeder Reflex kann zudem einer Netzebenenschar zugeordnet werden, durch die dieser hervorgebracht wurde. Dabei werden die entsprechenden Netzebenenscharen mit sogenannten *hkl*-Werten beschrieben, die als Miller-Indizes bekannt sind. Diese können aus der Lage der entsprechenden Netzebene innerhalb der Elementarzelle (EZ) nahe dem Koordinatenursprung bestimmt werden. So zeigt Abbildung **44** schematisch die Positionen der Netzebenen (010), (100) und (110) und die entsprechenden Netzebenenabstände d_{hkl} am Beispiel einer 2D-hexagonalen (*p6mm*) EZ eines mesoporösen Materials, die hierbei durch die Translationsvektoren a_1 und a_2 definiert ist. Findet man bei der SAXS-Messung einer Probe eine Abfolge von Reflexen, deren Streuvektoren-Verhältnisse $1, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}\ldots$ ergeben, so kann dies als sicheres Kriterium für das Vorhandensein einer hexagonalen Ordnung gewertet werden.[106,190]

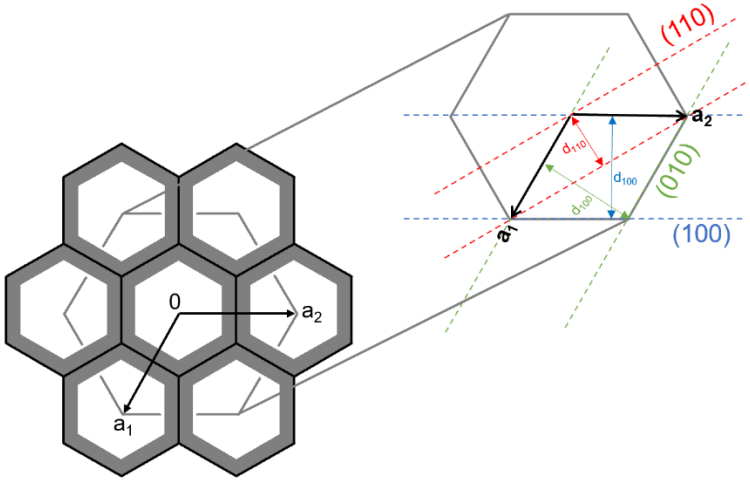


Abbildung 44: Schematische Darstellung der (010)-, (100)- und (110)-Netzebenen und den entsprechenden Netzebenenabständen d_{hkl}, die in einer 2D-hexagonalen EZ eines mesoporösen Materials auftreten. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an HUDSON *et al.*[320]

Durch Kenntnis über der Lage und Anzahl der auftretenden Reflexe können nun Rückschlüsse sowohl über die geometrische Porenanordnung (lamellar, kubisch, hexagonal etc.) als auch über den Porenabstand (Gitterkonstante a_0) innerhalb des Festkörpers getroffen werden. Da ein reziproker Zusammenhang zwischen dem Abstand der Netzebenen d_{hkl} und dem Einfallswinkel Θ besteht, können Reflexe, die bei kleinen Winkeln auftreten, Verbindungen mit großen Netzebenenabständen und *vice versa* zugeordnet werden.[106]

Wie bereits oben erwähnt, werden die Bragg-Reflexe durch die Art des kristallinen Systems und den Gitterparameter a_0 der Einheitszelle bestimmt. Da im Mittelpunkt dieser Arbeit die Herstellung 2D-hexagonaler mesoporöser Materialien steht, erfolgt im Folgenden für dieses Gitter die Berechnung der Gitterparameter, die sich aus dem Abstand der Gitterebenen ermitteln lassen (Gleichung **4**). Dabei sollte erwähnt werden, dass die Gitterebene *l* nicht relevant ist, da es in der dritten Raumrichtung keine langreichweitig geordnete Struktur gibt.

$$a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot d_{hk} \cdot \sqrt{h^2 + hk + k^2} \qquad (4)$$

1.5.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) gehört zu den bildgebenden Verfahren, bei dem Elektronen durch eine Probe hindurch gestrahlt werden und häufig zur Aufklärung von lokalen Strukturen von mesoporösen Materialien angewendet wird, da kleinste Objekte mit Auflösungen bis unterhalb eines Nanometers (nm) dargestellt werden können. Die Messungen finden dabei im Hochvakuum unter Verwendung einer hohen Beschleunigungsspannung statt, wodurch die beschleunigten Elektronen die Materialprobe vollständig durchdringen. Durch Beugungs- und Streuungsprozesse der Elektronen resultiert schließlich die Entstehung des TEM-Bildkontrastes, der auf drei verschiedene Mechanismen zurückzuführen ist:[321,322] (1) Der Streuabsorptionskontrast basiert, wie der Name auch schon vermuten lässt, auf der Streuung von Elektronen an der dem untersuchenden Material und ist proportional zur Masse-Dicke einer Probe. Je größer diese ist, umso größer ist also der lokale Streuwinkel, was mit einem verringerten Durchgang der Elektronen durch die Blende einhergeht. Als Folge dessen tragen weniger Elektronen zum Bild bei, was zu einem dunklen Bereich führt. (2) Der Beugungskontrast tritt bei kristallinen Proben auf, welche die Bragg-Gleichung erfüllen. Wenn in einer Probe eine unterschiedliche Kristallorientierung vorliegt, z.B Kristallbaufehler, ruft dies eine lokale Veränderung der Beugungseigenschaften hervor. Durch Variation der Positionen als auch der Stärke der Beugungsflecken, entsteht ein Kontrast auf dem TEM-Bild. Zuletzt existiert der (3) Phasenkontrast, der aus einer Phasenverschiebung resultiert, die der einfallende Elektronenstrahl bei Durchtritt der Probe erfährt. Die Interferenz der phasenverschobenen Primärstrahlung mit den ungebeugten Elektronenstrahlen führt in den entsprechend zu dunkleren bzw. helleren Bereichen.[314,322]

1.5.2 N_2-Physisorption

Die N_2-Physisorption gehört zu den Standardanalyseverfahren für die Charakterisierung poröser Materialien, mit welcher der gesamte Mikro- und Mesoporenbereich mit einer hohen Messgenauigkeit abgedeckt werden kann. Sie liefert zudem mit unterschiedlichen Berechnungen und Methoden Informationen über den durchschnittlichen Porendurchmesser (d_{Meso}), die spezifische Oberfläche eines Materials (SSA_{total}) und das spezifische Porenvolumen (V_{Pore}).[323] Vorrausetzung ist lediglich, dass ein System mit offener und zugänglicher Porosität vorliegt.

Der Vorgang, der dieser Messmethode zu Grunde liegt, ist die physikalische Adsorption. Während dieses Prozesses werden Stickstoff-Gasmoleküle (Adsorptiv) über die zu untersuchende, feste Probenoberfläche (Adsorbens) geleitet und schließlich über verschiedene WW an dieser adsorbiert (Adsorbat).[324] Es können grundlegend zwei verschiedene Prozesse beobachtet werden: Die Adsorption, welche die Anlagerung des Adsorptivs auf dem Adsorbens beschreibt und die Umkehrreaktion, die Desorption, die durch das Lösen des Adsorbats von der Oberfläche definiert ist. Durch die Fähigkeit, das neue Adsorptivmoleküle mit bereits adsorbierten Molekülen wechselwirken können, ist die Adsorption der Gasmoleküle in mehreren Schichten möglich. Zudem sind die genannten Vorgänge grundsätzlich reversibel, da zwischen Adsorptiv und Adsorbens keine kovalenten Wechselwirkungen vorliegen.

Um korrekte Messergebnisse zu erzielen, wird jede Materialprobe vor der Physisorptionsmessung entgast, um bereits adsorbiertes Gas- oder Lösungsmittelmoleküle (Wasserdampf, Luftfeuchtigkeit) im Vakuum unter erhöhter Temperatur zu entfernen. Die eigentliche Messung erfolgt bei kryogener Temperatur (77 K).[252] Zur Bestimmung des adsorbierten Gasvolumens wird die Probe mit dem Adsorptiv versetzt und der Druck sukzessiv bis zum Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs erhöht. Das Adsorptionsverhalten wird dabei in Abhängigkeit des Relativdruckes (p/p_0) aufgezeichnet, der sich aus dem Verhältnis des eingestellten Druckes p zum Sättigungsdampfdruck p_0 des jeweiligen Adsorptivs ergibt. Anschließend wird durch schrittweise Verminderung des Drucks der Desorptionsvorgang untersucht. Schließlich ergibt sich durch die graphische Auswertung beider Vorgänge eine Isotherme, als Funktion des adsorbierten Volumens des Adsorbens gegen den Relativdruck. Die Form dieser Isotherme gibt schließlich erste Hinweise auf die Porengröße des Materials.[325]

1.5.2.1 Isothermentypen nach IUPAC

Nach IUPAC wird grundlegend in 6 verschiedene Arten unterschieden.[326] Die allgemeinen Formen dieser Isothermen sind in Abbildung **45** dargestellt. Das Vorkommen dieser rührt vom Auftreten unterschiedlicher Adsorptionsmechanismen her, die primär von der Porengröße des Adsorbens abhängig sind.

Im Allgemeinen zeigen mikroporöse Materialien Typ I Isothermen, mesoporöse Materialien hingen zeigen Typ IV oder V-Isothermen und nicht poröse oder makroporöse Materialien weisen Isothermen des Typs II, III und VI auf.[107,252] Da in dieser Arbeit ausschließlich mesoporöse Materialien behandelt werden, wird im Folgendem ausschließlich auf diese eingegangen.

Bei mesoporösen Materialien wird hauptsächlich der Verlauf einer Typ-IV-Isotherme beobachtet. Die Hysterese ist charakteristisch und rührt vom Auftreten einer Kapillarkondensation her, welche den Übergang des gasförmigen Adsorptivs in einen flüssigkeitsähnlichen Zustand beschreibt. Der erste "Wendepunkt B" in der Isotherme kann, wie bei Typ II auf die erste adsorbierte Monolage zurückgeführt werden. Anschließend findet der Übergang in die Multilagenadsorption mit ausgeprägten Adsorbens-Adsorbat-WW statt, gefolgt von einem steilen Anstieg des adsorbierten Volumens, was auf die Kapillarkondensation zurückzuführen ist.

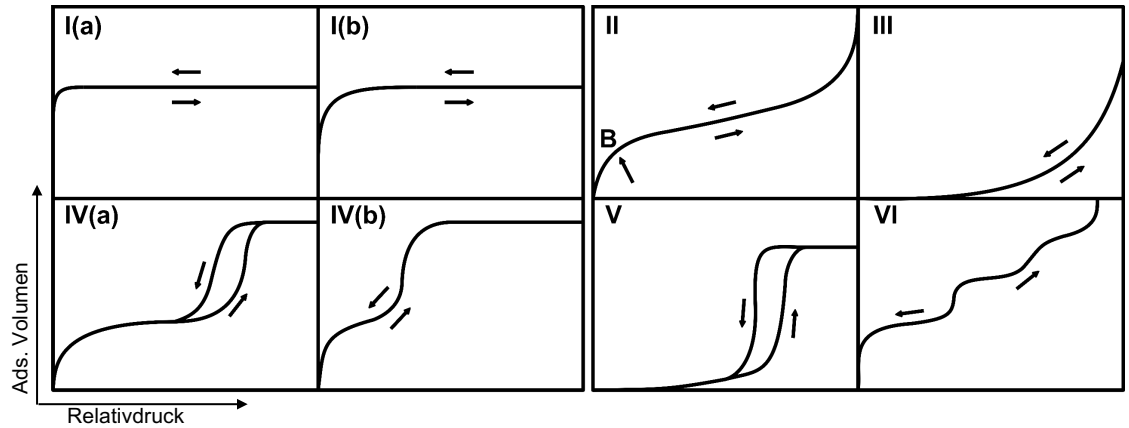


Abbildung 45: Schematische Darstellung der verschieden Physisorptionsisothermen, die nach IUPAC klassifiziert wurden. Es wird in acht Prototypen unterschieden, die sich aus der Porengröße- und -struktur des Adsorbens ergeben. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an THOMMES *et al.* [252]

1.5.2.2 Hysteresetypen nach IUPAC

Die Hysteresen, die bei der Typ IV Isothermen beobachtet werden, können unterschiedliche Formen aufweisen, die ebenfalls von der IUPAC in 6 Typen klassifiziert werden (Abbildung **46**). Hierbei wird zwischen Hysteresekurven des Typs H1, H2(a), H2(b), H3, H4 und H5 unterschieden.[252] Im Folgendem wird nur auf Typ H1 und H2(a) und (b) eingegangen. Eine H1-Hysteresekurve wird bei der Messung von mesoporösen Materialien mit einheitlichen Porengröße beobachtet. Der steile Anstieg und Abfall des Adsorptions- und Desorptionsasts, die im Hysteresebereich nahezu parallel sind, deutet auf eine Porenkondensation hin. Dieses Adsorptions-Desorptionsverhalten zeigt sich bei geordneten mesoporösen Silica- und Kohlenstoffmaterialien.

Durch komplexe Porenanordnungen kommen Hysteresekurven des H2 Typs zustande. Hierbei sind Netzwerkeffekte von Bedeutung. Der steile Abfall der Desorptionskurve in H2(a) entsteht beispielsweise, wenn Porenöffnungen enger als der Porenraum sind. Folglich blockiert das Adsorbat die Poren, was in einer engen Porengrößenverteilung oder eine durch Kavitation verursachte Verdampfung resultiert. H2(a)-Hysteresekurven treten bei vielen Silicagelen und porösem Glas auf. Blockierte Poren verursachen ebenfalls die H2(b)-Hysteresekurve, allerdings ist hierbei die Porengrößenverteilung deutlich breiter und kann sich zum Beispiel bei der Messung von Silicaschäumen beobachtet werden.[252,325]

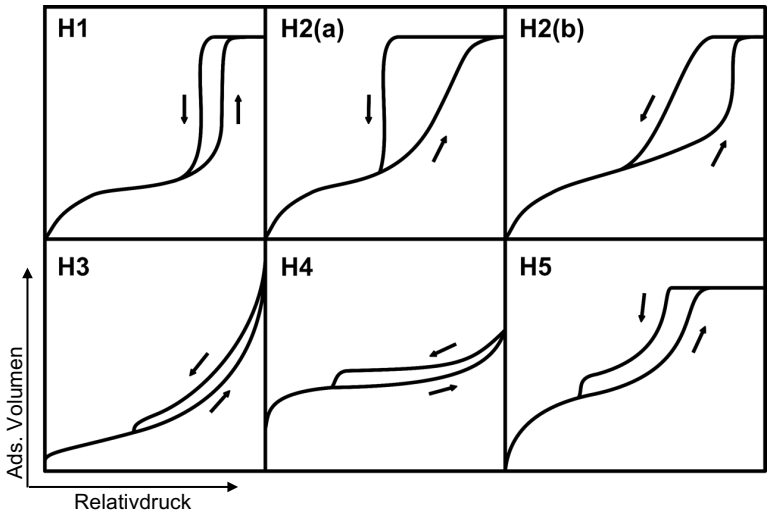


Abbildung 46: Darstellung unterschiedlicher Hysteresekurven, die bei Typ IV Isothermen beobachtet werden können. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an THOMMES *et al.* [252]

1.5.2.3 Bestimmung der Porengrößenverteilung

Wie in verschiedenen Übersichtsarbeiten erörtert, kann die Porengrößenverteilung für Materialien mit Hysteresen vom Typ H1 zuverlässig aus dem Adsorptions- oder dem Desorptionszeig mit Hilfe geeigneter Methoden ermittelt werden, die auf statistischer Mechanik und molekularer Simulation basieren.[327]

Zu den älteren, klassischen Methoden zur Porengrößenanalyse gehört beispielsweise die BJH-Methode (Barret, Joyner und Halenda), die auf der modifizierten Variante der klassischen Kelvin-Gleichung basiert.[328] Die modifizierte Form (Gleichung **5**) beschreibt den Zusammenhang zwischen relativem Druck und Radius der kondensierten Fluidphase bezüglich der Kapillarkondensation in zylindrischen Mesoporen.[252]

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{-2 \cdot \gamma \cdot V_{\mathrm{mol}}}{R \cdot T \cdot (r_{\mathrm{p}} - t_{\mathrm{c}})} \qquad (\mathbf{5})$$

p = Dampfdruck des Adsorptivs [bar]

p_0 = Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs [bar]

γ = Oberflächenspannung des Adsorbats [$J \cdot m^{-2}$]

V_{mol} = molares Volumen des Adsorptivs [$m^3 \cdot mol^{-1}$]

R = ideale Gaskonstante [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]

T = Temperatur [K]

r_{p} = Porenradius [m]

t_{c} = Dicke des adsorbierten Multilagenfilms vor der Porenkond. [m]

Die modifizierte Form drückt aus, dass mit zunehmendem Porendurchmesser und steigender Messtemperatur eine Verschiebung der Porenkondensation bzw. die Verdampfung des Adsorptivs zu höheren Relativdrücken resultiert. Zudem wird angenommen, dass bereits vor Einsetzen der Porenkondensation, also während der Adsorption ein adsorbierter Multilagenfilm vorhanden ist.[106,329] Weiterhin wird nicht berücksichtigt, dass eine Abhängigkeit zwischen Oberflächenspannung des Adsorbats und der Krümmung der Porenoberfläche besteht.[330] Durch die beschriebenen und weitere unrealistischen Annahmen, gehen diese und andere konventionelle Methoden, unter anderem auch die BET-Methode,[331] mit einigen Einschränkungen einher, beispielsweise sind diese nicht über den gesamten Größenbereich von Mikroporen anwendbar, behandeln

das Verhalten der in Porenstrukturen adsorbierten Moleküle nicht realistisch und können die Porengröße erheblich unterschätzen (um bis zu 20-30%), wenn sie nicht ordnungsgemäß für Poren mit einer Breite von weniger als 10 nm korrigiert werden.[325,252,332,333] Zudem kann durch diese Methoden, weder mit Präzision zwischen verschiedenen Porenmorphologien unterschieden, noch die Auswirkungen der Mikroporosität berücksichtigt werden.[253]

Hingegen sind Methoden auf der Grundlage von DFT (Dichtefunktionaltheorie) fortschrittlicher und basieren auf statistischer Mechanik. Inzwischen sind diese weit verbreitet und für viele wichtige adsorptive/adsorbierende Systeme kommerziell verfügbar. Sie beschreiben die Adsorption und das Phasenverhalten von Flüssigkeiten, die in Porenstrukturen eingeschlossen sind und ermöglichen den zuverlässigen Erhalt von Porengrößenverteilungen über den gesamten Mikro- und Mesoporenbereich.[253] Zur ausführlichen und prägnanten Einführungen in die DFT-Methodik wird auf verschiedene Publikationen verwiesen.[328,333,253,334] Es sollte betont werden, dass der DFT-Ansatz verschiedene Methoden zur Interpretation der experimentellen Isothermen bietet, um die Porengrößenverteilungen zu ermitteln. Unter anderem existiert die NLDFT-Methode (nichtlokale Dichtefunktionaltheorie), dessen Nachteil es ist, die Festkörperoberfläche als molekular glatt zu behandeln, obwohl bekannt ist, dass Oberflächenrauhigkeit und -defekte die Form von Adsorptionsisothermen auf realen Oberflächen beeinflussen können.[332,333] Eine Möglichkeit, die Auswirkungen der Oberflächenheterogenität quantitativ zu berücksichtigen, ist die Anwendung fortschrittlicher QSDFT-Methoden (*Qenched Solid Density Functional Theory*), bei denen der Festkörper mit einer realistischeren Verteilung der Festkörperatome modelliert wird, da Rauheit und Heterogenität der Porenwandoberflächen berücksichtigt werden. Diese Erweiterung verbessert die Charakterisierung der Porengröße von nanoporösen Kohlenstoffen erheblich.[332,253]

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Kapitel 1: Dualkatalytische Polymerisation mit Et_3B

Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht: C. Vogler, S. Naumann, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 43389-43393. Copyright © 2020 Royal Society of Chemistry.

2.1.1 Einleitung

Aliphatische Polyether spielen in unterschiedlichsten Bereichen wie zum Beispiel der Rheologiekontrolle[335], Kosmetik[336], Medikamentenverabreichung[337] oder als Polyolkomponente[39] eine Schlüsselrolle, wodurch deren Herstellung unter ständigem Druck steht, ökonomischen und ökologischen Anforderungen zu genügen. Problematische Aspekte, wie die Notwendigkeit von Aufarbeitungs- oder Reinigungsschritten (Entfernung von Metallrückständen, Nebenprodukten) gilt es somit zu vermeiden, um ein möglichst praktikables und effizientes Polymerisationsverfahren zu gewährleisten. Einen interessanten Beitrag hierzu liefert die organokatalytische Epoxidpolymerisation,[21,20,65] da die metallfreie Synthese potenziell kostengünstig und empfehlenswert ist, wenn das resultierende Polymer für einen sensiblen Einsatz konzipiert ist (z.B. Gesundheitsanwendungen, Elektronik). Problematisch ist, dass kommerziell verfügbare und robuste Organokatalysatoren wie die Stickstoffbasen 1.8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), 1.4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) oder 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) nicht in der Lage sind, Epoxide zu polymerisieren. In der Vergangenheit wurde die Strategie verfolgt, reaktivere Organokatalysatoren mit erhöhter Basizität zu entwickeln, unter anderem sogenannte Phosphazen-Superbasen, *N*-heterozyklische Carbene (NHC) und *N*-heterozyklische Olefine (NHO) um diese zur Epoxid-Polymerisation einzusetzen.[58,59] Dieser Ansatz ist einerseits sehr erfolgreich, bringt andererseits auch Nachteile mit sich: Die höhere Reaktivität der Phosphazene geht mit einem erhöhten *Transfer-to-Monomer* einher,[58] NHCs können durch Verunreinigungen oder Nebenreaktionen deaktiviert werden,[59] was eine nicht-quantitative Umwandlung zur Folge hätte und durch Verwendung von NHOs ist ein Auftreten konkurrierender zwitterionischer Spezies bekannt.[20]

Eine literaturbekannte Alternative ist die Kombination einer Organobase mit einer kooperativ wirkenden Lewis-Säure,[338] die das Epoxid für die Ringöffnung aktiviert und gleichzeitig mit dem sich ausbreitenden Kettenende interagiert. Es resultiert eine Reduktion der Basizität, wodurch die Selektivität und die Polymerisationsrate erhöht wird. Ein aktuelles

Beispiel für eine erfolgreiche Epoxidaktivierung wurde durch die Verwendung von $Mg(HMDS)_2$ gefunden, das in Kombination mit NHOs für die Herstellung von hochmolekularem Poly(propylenoxid) eingesetzt wurde.[88] Zudem wurde 2018 von ZHAO und ZHANG ein bemerkenswerter Fortschritt erzielt, indem sie entdeckten, dass die Polymerisation verschiedener Epoxide durch den Einsatz von Triethylboran (Et_3B) erheblich erleichtert werden kann, wenn es in Kombination mit Phosphazen-Organobasen verwendet wird.[77,97]

Die Synthese von ABA-Triblockcopolymeren erfolgte in diesem Arbeitskreis bisher mit dem in Kapitel **1.1** vorgestellten NHO **1** nach einer literaturbekannten Syntheseroute.[6] Die Aufreinigung der Rohprodukte erfolgte durch einmaliges Ausfällen in *n*-Pentan.

In Anlehnung an die oben beschriebene Strategie, war es die Motivation dieser Untersuchung, einen vereinfachten Aufbau für die Epoxidpolymerisation zu finden. Dabei wurde die duale Katalyse als geeigneter Ansatz angesehen, da die Monomeraktivierung durch eine LA zu einer schnelleren Polymerisation führen sollte. Dazu wurde Triethylboran (Et_3B) als LA gewählt und in Kombination mit Organobasen mit systematisch abnehmender Reaktivität untersucht. Als Referenz wurden die Protonenaffinität (PA)[30–34] oder pK_{sH}-Werte (protoniert, in DMSO)[36,339] herangezogen, die verschiedenen Literaturstellen entnommen wurden. Mit Hilfe dieses Ansatzes sollte zudem untersucht werden, inwieweit die Reaktivität bzw. Basizität der co-katalysierenden Organobasen für eine erfolgreiche Polymerisation gesenkt werden kann.

2.1.2 Synthese und Charakterisierung

Alle aufgeführten Experimente wurden, wenn nicht anders angegeben, mit dem technisch relevanten Propylenoxid (PO) als repräsentatives Epoxidmonomer und mit α,ω-dihydroxyliertem Poly(ethylenglykol) (PEO) als Initiator durchgeführt. Das resultierende Polymer ist ein amphiphiler BAB-Triblock-Copolyether ("*Reverse Pluronic*") und als solcher in der weiterführenden Arbeit als Tensid zur Darstellung von mesoporösen Materialien von hohem Interesse.

Die Herstellung der BAB-Blockcopolymere erfolgte durch die Kombination von PEO 8K (M_n = 8 000 g·mol^{-1}) oder PEO 20K (20 000 g·mol^{-1}) mit Et_3B, Monomer und Organokatalysator unter Inertgasbedingungen (N_2). Die Zugabe eines weiteren Lösemittels

war nicht notwendig, da das PO sowohl als Substrat als auch als Lösemittel fungierte. Eine detaillierte Synthesedurchführung ist in Kapitel **3.3.1** beschrieben.

Die Reaktionen wurden bei definierten Reaktionszeiten abgebrochen, da der zunehmende Umsatz von PO in einer stetig steigenden Viskosität resultiert. Folglich pendelte sich der Monomerverbrauch auf einem stagnierenden Niveau ein.

Die Polymerisation wurde durch Entfernung des Monomer-Rückstands im Vakuum beendet. Anschließend wurden ausgewählte Polymere mittels ^{1}H-NMR (Abbildung **47**) und GPC ($CHCl_3$) (Abbildung **48**) analysiert. Dies diente zur Identifizierung von unerwünschtem Nebenprodukt. Die Aufarbeitung des Polymers erfolgte im Anschluss durch ein einmaliges Ausfällen aus *n*-Pentan. Die Charakterisierung (^{1}H-NMR, GPC) wurde für alle Polymere wiederholt.

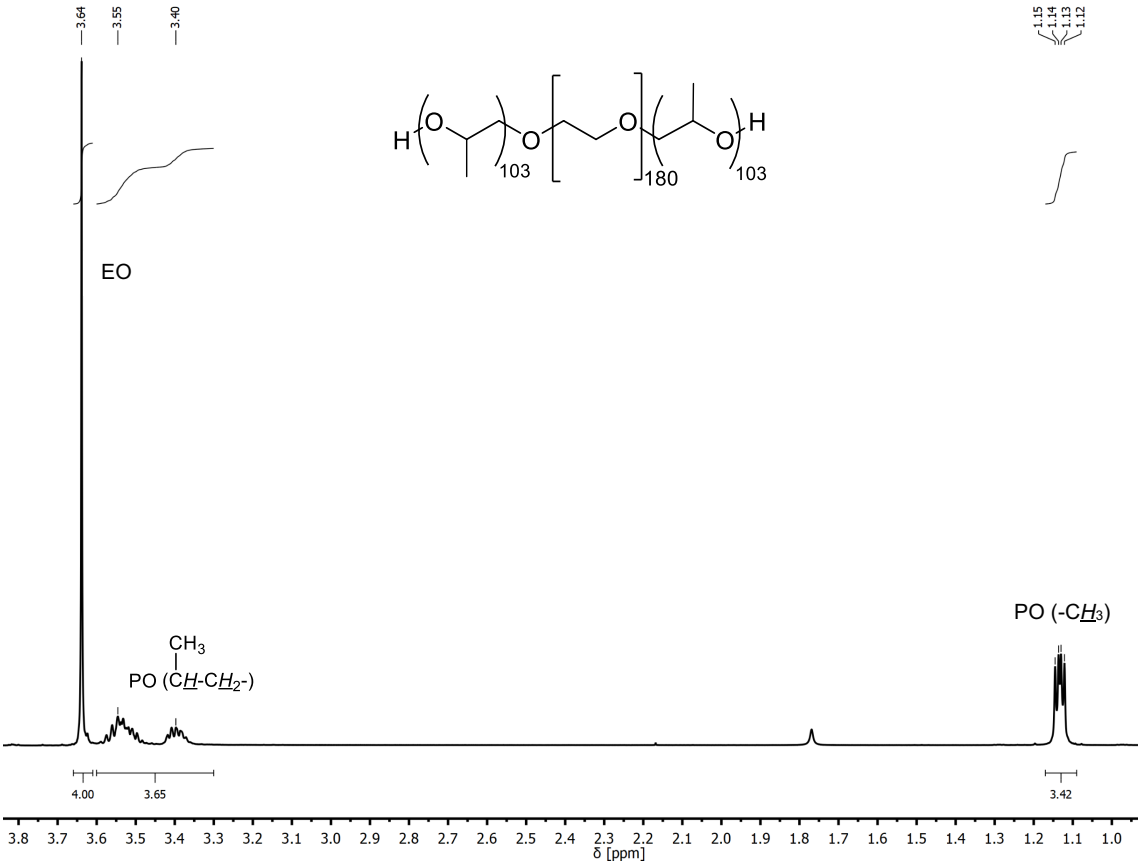


Abbildung 47: ^{1}H NMR-Analyse ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K) von einem *Reverse Pluronic* welches durch die Verwendung von NHO **1** synthetisiert wurde.

Der Monomerumsatz wurde über die ^{1}H-NMR Analyse bestimmt, indem die Signale bei 3.64 ppm, entsprechend den EO-Einheiten von Ethylenoxid mit dem Signal bei 1.14 ppm,

die den PO-Einheiten entsprechen, verglichen wurden. Dabei repräsentieren die CH_2-Protonen die Wiederholungseinheiten *m* des eingesetzten PEO.

Diese können nach folgender Gleichung **6** berechnet werden:

$$m = \frac{M_{\mathrm{PEO}}}{M_{\mathrm{EO}}} = \frac{8000\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}}{44.05\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}} \approx 180 \qquad (\mathbf{6})$$

mit M_{PEO} = Molekulargewicht von PEO 8K

M_{EO} = Molekulargewicht von Ethylenoxid

Die Berechnung der Wiederholungseinheiten *n* der PPO-Polymerblöcke kann mit Hilfe folgender Gleichung **7** berechnet werden:

$$n = \frac{I_{\mathrm{PPO}}}{I_{\mathrm{PEO}}} \cdot \frac{N_{\mathrm{H^+,PEO}}}{N_{\mathrm{H^+,PPO}}} \cdot m = \frac{3.42}{4} \cdot \frac{4}{3} \cdot 180 \approx 205 \qquad (\mathbf{7})$$

mit I_{PPO} = Integral des Signals der C<u>H</u>$_3$-Gruppen von PPO

I_{PEO} = Integral des Signals der C<u>H</u>$_2$-Gruppen von PEO

$N_{\mathrm{H^+,PPO}}$ = Anzahl der Protonen des Signals von PPO

$N_{\mathrm{H^+,PEO}}$ = Anzahl der Protonen des Signals von PEO

Die oben angegebene Gleichung kann unter der Voraussetzung, dass es sich um monodisperse Polymere handelt, zur Berechnung der Wiederholungseinheiten *n* der PPO-Blöcke herangezogen werden, was durch die GPC-Analyse verifiziert wurde. Des Weiteren konnte das Molekulargewicht M_n und der Polydispersitätsindex ($Đ_M$) bestimmt werden.

Abbildung **48** zeigt exemplarisch die Molmassenverteilung eines synthetisierten Polymers vor (blau) und nach der Aufreinigung (schwarz).

Der prozentuale Anteil an gebildetem Nebenprodukt P_N konnte mit Hilfe der nachfolgenden Gleichung **8** angenähert werden:

$$\mathrm{P_N} = \frac{A_{\mathrm{NP}}}{A_{\mathrm{NP}} + \mathrm{A_P}} \cdot 100\% \qquad (\mathbf{8})$$

mit A_{NP} = Peakfläche des Nebenprodukts (siehe Abbildung **48**, schraffierte Fläche)

A_{P} = Peakfläche des Produkts

Die Peakflächen wurden durch Integration der gaussförmigen Peaks bestimmt. In dem Fall, dass der Peak des Nebenproduktes mit dem des Hauptproduktes überlagert, wurde zunächst eine Peaktrennung vorgenommen und anschließend integriert.

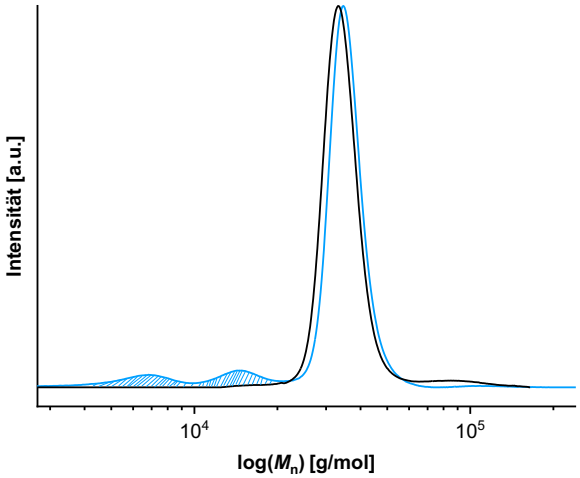


Abbildung 48: Molekulargewichtsverteilung eines *Reverse Pluronics* vor der Aufarbeitung (blau) und nach erfolgreicher Aufarbeitung durch Ausfällen in *n*-Pentan (schwarz).

2.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Für ein *Proof of Principle* wurde zunächst die Polymerisation mit den reaktiven Organobasen NHO **1** und **2** (2-Alkylidenimidazoline, Abbildung **49**) in Kombination mit Et_3B untersucht, da diese elektronenreichen, hochpolaren Olefine nachweislich auch ohne die Hilfe von Monomer-aktivierenden Lewis-Säuren erfolgreich PO organopolymerisieren.

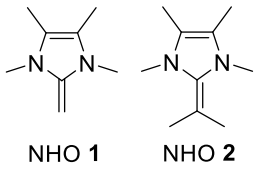


Abbildung 49: Strukturformel von NHO **1** und **2** unter Angabe der Protonenaffinität in kcal/mol (blau) und der pK_{sH}-Werte (rosa).

Wie in Tabelle **3** ersichtlich, liefert der dual-katalytische Ansatz im Vergleich zur alleinigen Anwendung des NHO **1** einen deutlich beschleunigten Monomerumsatz. Durch die Verwendung von **1**-Et_3B konnte in nur 2 h Reaktionszeit ein Umsatz von 41% beobachtet werden. Gemäß ^{1}H-NMR wurde der *Reverse Pluronic* PPO_{122}-PEO_{180}-PPO_{122} erhalten,

während NHO **1** allein in mehr als der zehnfachen Zeit (Tabelle **3**, #2 und 7) einen geringeren Umsatz von 21% erreichte. Zudem konnten durch Änderung der Reaktionsbedingungen höhere Molmassen erzielt werden, indem das Verhältnis von [-OH-Termini]/[PO] auf 1 : 600 erhöht und 4 Äquivalente Et_3B verwendet wurden. Durch den Einsatz von NHO **1** konnten beträchtliche PPO-Blocklängen von $n/2$ = 129, 229 und 284 nach 2 h, 3 h bzw. 22 h (#9 - 11) erzielt werden. Ähnliche Ergebnisse (#12 - 18) konnten erreicht werden, wenn ein NHO mit erhöhter Basizität, NHO **2**, eingesetzt wurde. Dies zeigt eindeutig, dass hinsichtlich der Polymerisationsgeschwindigkeit und des Polymerisationsgrades dieser dualkatalytische Ansatz, sowohl im Vergleich zur konventionellen anionischen Polymerisation, als auch zur Anwendung selbst der reaktivsten Organobasen, überlegen ist.[20,59,340]

Tabelle 3: Ergebnisse der Polymerisationsreaktionen unter Verwendung von NHO **1** bzw. **2**, PEO8K bzw. *BnOH als Initiator und unterschiedlichen Äquivalenten an Et_3B. P_N = Nebenprodukt

#	B	B/-OH-/Et_3B/PO Molverhältnis	T [°C]	t [h]	U a) [%]	PO a) n/2	M_n (calc.)b) [kg·mol^{-1}]	$Đ_M$ b)	P_Nb) [%]
1	**1**	1:5:0:1500	80	22	27	80	17.2	1.03	9
2	**1**	1:5:0:1500	50	22	21	63	15.3	1.04	12
3	**1**	1:5:2:1500	80	1.5	30	89	18.3	1.02	-
4	**1**	1:5:2:1500	80	1.5	32	95	19.0	1.02	1
5	**1**	1:5:2:1500	80	2.0	39	116	21.4	-	-
6	**1**	1:5:2:1500	80	3.0	48	145	24.8	1.02	-
7	**1**	1:5:2:1500	50	2.0	41	122	22.1	1.03	1
8	**1**	1:5:4:1500	80	0.5	27	81	17.3	1.02	-
9	**1**	1:5:4:3000	80	2.0	22	129	23.0	1.02	2
10	**1**	1:5:4:3000	80	3.0	38	229	34.7	1.03	-
11	**1**	1:5:4:3000	80	22	47	284	41.0	1.02	-
12	**2**	1:5:0:1500	80	22	8	23	10.6	-	-
13	**2**	1:5:0:1500	50	22	12	35	12.0	1.02	20
14	**2**	1:5:2:1500	80	2.0	31	94	18.9	1.03	0
15	**2**	1:5:2:1500	50	2.0	43	130	23.1	1.03	0
16	**2**	1:5:4:1500	80	1.0	46	138	24.0	1.03	-
17	**2**	1:5:4:3000	80	2.0	29	174	28.2	1.04	-
18	**2**	1:5:4:3000	80	22	47	282	40.7	1.04	-
19	**2**	1:10:2:1000	50	18	49	49*	3.0	1.03	-

Ermittelt durch a) ^{1}H-NMR Analyse ($CDCl_3$), b) GPC-Analyse ($CHCl_3$), * n PO-Wiederholungseinheiten.

Des Weiteren wurden Experimente zur Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit durchgeführt (Abbildung **50**), die einerseits den kontrollierten Charakter mit Aspekten einer "lebenden" Polymerisation und andererseits die zuvor beschriebene Auswirkung des Lewis-

sauren Monomer-Aktivators auf die Geschwindigkeit der Reaktion demonstriert. Durch die Verwendung des höher molekularen PEO 20 000 konnte durch den dualkatalytischen Ansatz eine Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit im gleichen Ausmaß wie mit PEO 8 000 beobachtet werden. Die den Graphen zugrundeliegenden Daten können dem Anhang (Tabelle **A1**) entnommen werden.

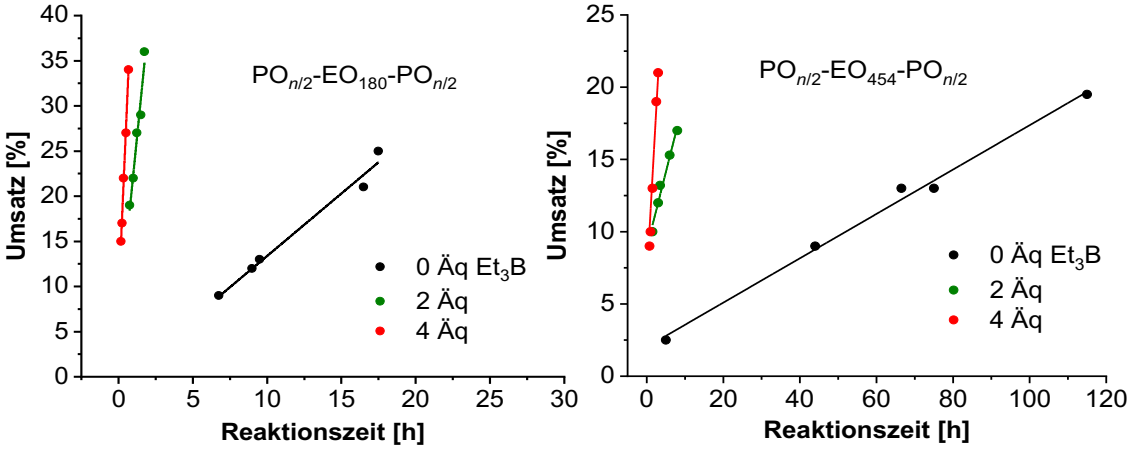


Abbildung 50: Reaktionszeit *vs.* Umsatz (^{1}H NMR) für PO-Polymerisationen bei 80 °C unter Verwendung von PEO 8K (links) oder PEO 20K (rechts) als Initiator, NHO **1** und unterschiedlichen Äquivalenten des Cokatalysators Et$_3$B. Reaktionsbedingungen: **1**/PEO 8K (-OH)/PO = 1 : 5 : 1500 bzw. **1**/PEO 20K (-OH)/PO = 1 : 5 : 3000.

Darüber hinaus erwiesen sich die Molmassenverteilungen der durch diesen Ansatz generierten Polymere als hervorragend kontrolliert, es wurden Polydispersitäten zwischen $Đ_M$ = 1.02 – 1.05 erhalten (Abbildung **51**, rechts). Wie bei einer kontrollierten Polymerisation zu erwarten, konnte zudem eine Linearität zwischen Molmasse M_n und dem Umsatz beobachtet werden (Abbildung **51**, links).

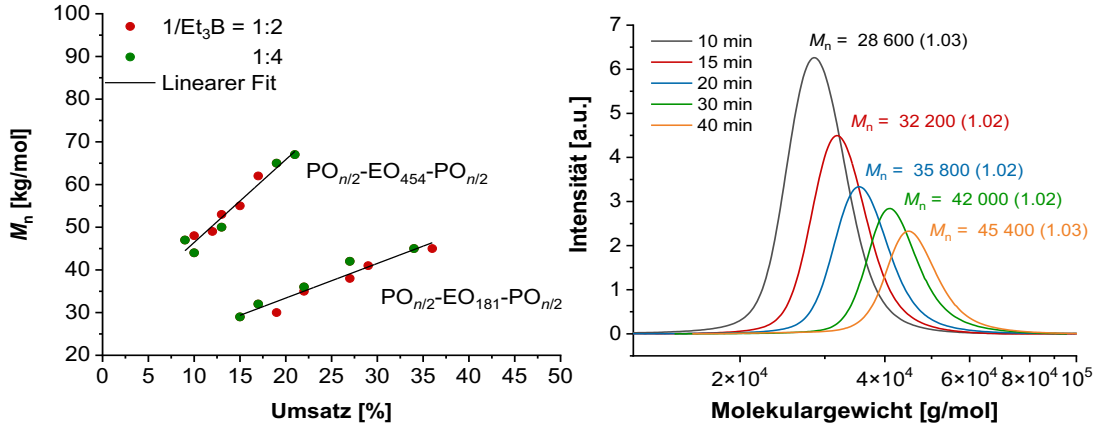


Abbildung 51: Repräsentative Molmassenverteilungen von Reverse Pluronics (links). Umsatz *vs.* M_n für die PO-Polymerisation unter Verwendung unterschiedlicher 1/Et$_3$B und PEO8K bzw. PEO20K als Initiator (rechts). Reaktionsbedingungen: **1**/Et$_3$B/PEO8K (-OH)/PO = 1 : 4 : 5 : 1500 bzw. (**1**/Et$_3$B/PEO20K (-OH)/PO = 1 : 4 : 5 : 3000) bei 80 °C.

Obwohl die Polymere, die allein durch den Beitrag von NHOs erhalten werden, gut definiert sind ($Đ_M$ < 1.04, Hauptpeak, Tabelle **3**, #2, 7, 13, 15), zeigt die GPC-Analyse des Rohprodukts das Vorhandensein von Verunreinigungen. Die identifizierten Verunreinigungen sind literaturbekannt:

Bezüglich der Polymerisation mit dem NHO **1** handelt sich bei dem niedermolekularen Nebenprodukt um das PPO-Homopolymer, dass aus Spuren zwitterionischer Polymerisation resultiert (Abbildung **52a**),[20,88] während bei Verwendung des stark basischen NHO **2** eine Verunreinigung mit hoher Molmasse zu beobachten war. Der gefundene M_n-Wert entsprach dabei etwas mehr als dem Doppelten, was für die M_n des Hauptpeaks gefunden wurde und rührt möglicherweise von einem Auftreten einer Kettenkondensation her (Abbildung **52b**).[6] Durch Integration der Peaks konnte mit Hilfe der GPC-Analyse für ausgewählte Beispiele festgestellt werden, dass diese Verunreinigungen je nach Reaktionsbedingungen in der Regel 9-20% ausmachen (Tabelle **3**).

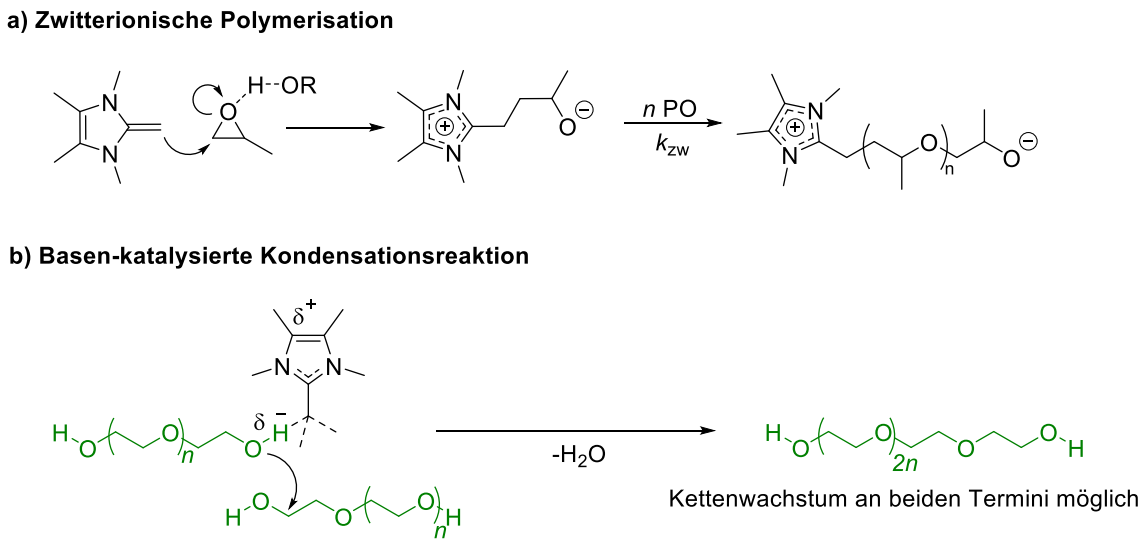


Abbildung 52: a) Zwitterionische ringöffnende Polymerisation als Nebenreaktion, initiiert durch NHO 1. b) Vorschlag für eine NHO-vermittelte Kondensationsreaktion unter Verwendung von NHO 2.

Interessanterweise wurde durch Anwendung des dualkatalytischen Ansatzes die Unterdrückung dieser Nebenreaktionen beobachtet, dessen Auftreten durch die vergleichsweise langsame Polymerisationskinetik verstärkt wird. Tabelle **3** zeigt anhand ausgewählter Beispiele, dass bereits die Gegenwart von 2 Äquivalenten Et_3B eine Reduzierung der zwitterionischen Verunreinigungen zur Folge hat (#2 *vs.* 7), was durch eine GPC-Analyse bestätigt wurde und exemplarisch in Abbildung **53A** dargestellt ist. Zudem

konnte bezüglich der Polymerisation mit NHO **2** eine vollständige Unterdrückung der Kondensationsreaktion erzielt werden (Abbildung **53B**, Tabelle **3**, #13 und 15). Dies konnte zusätzlich durch eine MALDI ToF-Analyse bestätigt werden (Tabelle **3**, #19). Die beschriebenen Beobachtungen sind bezüglich der Verwendung des NHO **2** von besonderem Interesse, da das Nebenprodukt durch die höhere Molmasse und Polarität nur schwer von der Zielstruktur abgetrennt werden kann. Dieser Vorteil erlaubt es nun auch NHO **2** als Katalysator für die Polymerisation von PO einzusetzen.

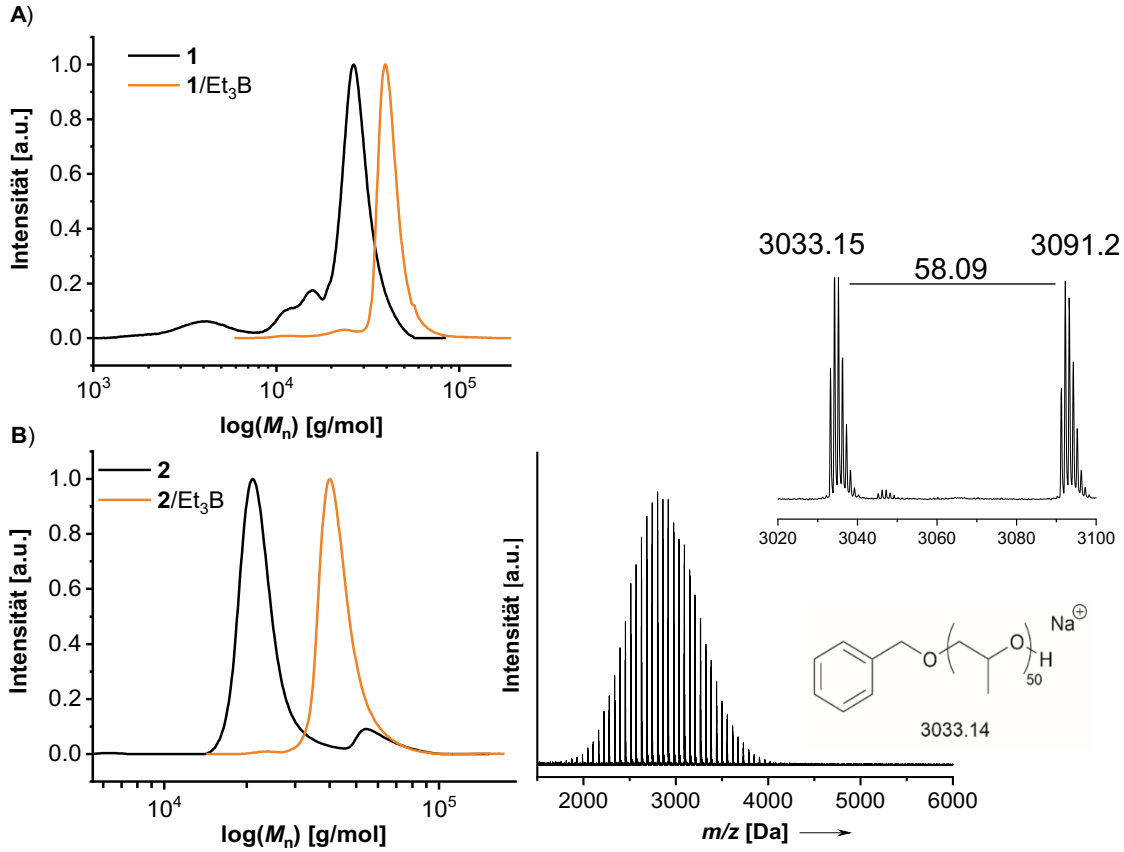
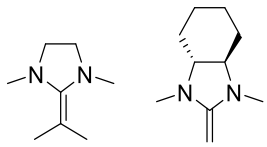


Abbildung 53: A) Direkter Vergleich eines nicht aufgereinigten *Reverse Pluronic* durch die alleinige Verwendung von NHO **1** (schwarz) *versus* durch den dualkatalytischen Ansatz (orange). Zu den Reaktionsbedingungen siehe Tabelle **3**, #2 + 7). **B)** Direkter Vergleich eines nicht aufgereinigten *Reverse Pluronic* durch die alleinige Verwendung von NHO **2** (schwarz) *versus* durch den dualkatalytischen Ansatz (orange). Zu den Reaktionsbedingungen siehe Tabelle **3**, #13 + 15. MALDI-ToF MS Analyse von PPO welches mit BnOH als Initiator und durch die Verwendung von NHO **2** katalysiert wurde (Tabelle **3**, #19).

In einem nächsten Schritt zur Vereinfachung der organokatalytischen Polymerisation wurden die folgenden NHOs **3** und **4** mit reduzierter Reaktivität eingesetzt (Abbildung **54**).



NHO **3** NHO **4**

[270] [262]*

(24.2)

Abbildung 54: Strukturformel von NHO **3** und **4** unter Angabe der Protonenaffinität in kcal/mol (blau) und der pK_{sH}-Werte (rosa). * dieser Wert ist eine Annäherung an ein PA-Minimum, das auf Referenz [28] beruht, wobei davon ausgegangen wird, dass die cycloaliphatische Substitution des Rückgrats die Basizität nicht wesentlich beeinflusst.[28]

Wie der Tabelle **4** zu entnehmen, führte die Verwendung keiner dieser Organobasen in Abwesenheit der LA zu einer Umsetzung von PO, was bereits durch frühere Arbeiten gezeigt werden konnte (Tabelle **4**, #1 und 2).[20] Durch die Anwesenheit von Et_3B konnte diesbezüglich eine grundlegende Änderung beobachtet werden. Unter Standardbedingungen (80 °C, NHO/-OH/LA/PO = 1:5:4:1500) liefert der milde NHO **3** einen Umsatz von 42% in nur 2 h Reaktionszeit (Tabelle 2, #4). In einem weiteren Experiment wurde die Reaktivität des modifizierten NHO **4** untersucht, der aufgrund der Abwesenheit der Methylsubstituenten am exozyklischen Kohlenstoff eine geringere Basizität aufweist. Wie erwartet wurde unter identischen Bedingungen ein reduzierter Umsatz nach 2 bzw. 22 h von 6% bzw. 24% beobachtet (#6 - 7).

Tabelle 4: Ergebnisse der Polymerisationsreaktionen unter Verwendung von NHO **3** bzw. **4**, PEO 8K als Initiator und unterschiedlichen Äquivalenten an Et_3B bei 80°C. P_N = Nebenprodukt.

#	B	B/-OH/Et_3B/PO Molverhältnis	*t* [h]	*U* [a] [%]	PO *n*/2 [a]	M_n (calc.) [a] [kg·mol^{-1}]	$Đ_M$ [b]	P_N [b] [%]
1	**3**	1:5:0:1500	22	0	-	-	-	-
2	**4**	1:5:0:1500	22	0	-	-	-	-
3	**3**	1:5:2:1500	1.5	25	76	17.0	1.03	1
4	**3**	1:5:4:1500	2	42	127	22.7	1.03	4
5	**3**	1:5:4:1500	22	48	145	24.7	1.03	n.d.
6	**4**	1:5:4:1500	2	6	18	10.0	1.02	0
7	**4**	1:5:4:1500	22	24	73	17.1	1.03	5
8	**4**	1:5:4:1500	72	34	101	19.6	1.03	5

Ermittelt durch [a] ^{1}H-NMR Analyse ($CDCl_3$), [b] GPC-Analyse ($CHCl_3$).

Da die verhältnismäßig milden NHOs mit gesättigtem Rückgrat, NHO **3** und **4**, bekanntermaßen stärkere Organobasen als die kommerziellen Stickstoffbasen DBU, DABCO und DMAP sind, galt es als Nächstes letztere bezüglich ihrer Eignung für die

Polymerisation von PO zu untersuchen. Dies wäre ein großer Schritt in Richtung einer einfachen und vollständig kommerziell verfügbaren Polymerisationsanlage für PO, mit dem zusätzlichen Vorteil einer geringen Neigung zu Nebenreaktionen. Die verwendeten kommerziellen Organobasen sind unter Angabe der Protonenaffinität (PA)[341] und der pK_{sH}-Werte[342] (gemessen in DMSO) in Abbildung **55** abgebildet.

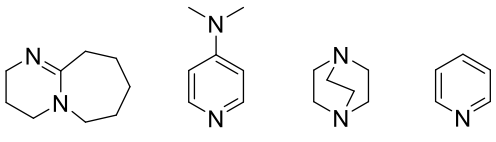


Abbildung 55: Strukturformel der verwendeten Organobasen DBU **5**, DMAP **6**, DABCO **7** und Pyridin **8** unter Angabe der Protonenaffinität in kcal/mol (blau) und der pK_{sH}-Werte (rosa).

Wie der Tabelle **5** entnommen werden kann, können DBU, DABCO und DMAP alleine, aufgrund ihrer geringen Basizität nicht zur Herstellung von PPO verwendet werden (Tabelle **5**, #1 - 3), was sich durch die Anwesenheit von Et_3B grundlegend änderte.

Tabelle 5: Ergebnisse der Polymerisationsreaktionen (80 °C) unter Verwendung von kommerziellen Organobasen DBU **5**, DMAP **6**, DABCO **7** und Pyridin **8**. PEO8K wurde als Initiator eingesetzt und unterschiedliche Äquivalenten an Et_3B verwendet. P_N = Nebenprodukt.

#	B	B/-OH/Et_3B/PO Molverhältnis	*t* [h]	*U* [a] [%]	PO[a] *n*/2	M_n (calc.) [a] [kg·mol^{-1}]	$Đ_M$ [b]	P_N [b] [%]
1	**5**	1:5:0:1500	22	0	-	-	-	-
2	**6**	1:5:0:1500	22	0	-	-	-	-
3	**7**	1:5:0:1500	22	0	-	-	-	-
4	**5**	1:5:4:1500	2	30	90	18.4	1.02	0
5	**5**	1:5:4:1500	22	45	135	23.6	1.02	9
6	**6**	1:5:4:1500	22	22	65	15.5	1.02	2
7	**6**	1:5:4:1500	48	35	106	20.2	1.02	3
8	**7**	1:5:4:1500	22	5	16	9.8	1.03	0
9	**7**	1:5:4:1500	48	16	49	13.6	1.03	1
10	**8**	1:5:4:1500	72	0	-	-	-	-

Ermittelt durch [a] ^{1}H-NMR Analyse ($CDCl_3$), [b] GPC-Analyse ($CHCl_3$).

Zunächst wurde DBU, ein zyklisches Amidin, das routinemäßig für Organopolymerisationen anderer Monomere eingesetzt wird[343] in Anwesenheit von Et_3B zur Darstellung von BAB-Triblockcopolymeren untersucht. Trotz der vergleichsweise geringen Basizität konnten PO-Umsätze von 30% bzw. 45% nach 2 h bzw. 22 h beobachtet werden (Tabelle **5**, #4 - 5). Das Rohprodukt, das nach kurzer Reaktionszeit erhalten wurden, zeigte eine vollständige

Abwesenheit von Nebenprodukten, während die GPC-Analyse des Rohpolyethers nach 22 h den geringen Befund einer Verunreinigung aufzeigte. Nach der Aufreinigung des Polymers durch Ausfällung in *n*-Pentan, zeigten die GPC- und NMR-Analyse analytisch reines Polymer und identifizierten das Nebenprodukt, wie erwartet, als PPO-Homopolymer. Als Nächstes wurde DMAP untersucht, ein Organopolymerisationskatalysator, der bekanntermaßen nur in der Lage ist, Monomere mit hoher Polymerisierbarkeit (z. B. Lactid) zu polymerisieren.[344] In Anwesenheit von Et_3B zeigte DMAP eine bemerkenswerte Leistung: Nach 22 h wurde der amphiphile Polyether PPO_{65}-PEO_{180}-PPO_{65} erhalten, was einem Umsatz von 22% entspricht (Tabelle **5**, #6). Wiederholte Experimente zeigten zudem, dass die erhaltenen Rohprodukte frei von Verunreinigungen sind.

In einem weiteren Experiment konnte gezeigt werden, dass auch DABCO, trotz der geringen Protonenaffinität (PA = 231 kcal·mol^{-1}) als Organokatalysator für eine erfolgreiche PO Polymerisation eingesetzt werden kann.[345] Während der Monomerverbrauch, wie erwartet, langsam verlief (Tabelle **5**, #9), konnte nach 48 Stunden ein Umsatz von >10% erreicht werden. Zusätzlich zeigte die GPC-Analyse des erhaltenen Rohpolyethers PPO_{49}-PEO_{180}-PPO_{49} die Abwesenheit von polymeren Verunreinigungen.

Abbildung **56** fasst noch einmal zusammen, dass dieses Setup in < 48 h die Aussicht auf nebenproduktfreie, oligomere PPOs oder Polyether mit mäßig hohen DPs liefert, was von wirtschaftlichem Interesse sein könnte, da es den Einsatz von kommerziellen Organobasen wie DBU, DMAP und DABCO und günstigen Cokatalysatoren mit einem benutzerfreundlichen Aufbau kombiniert.

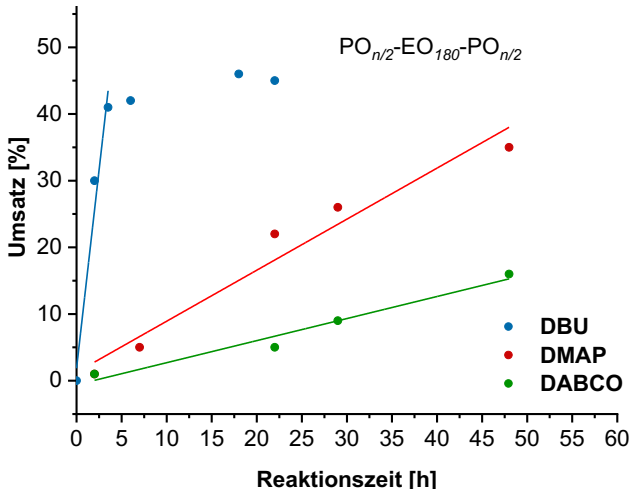


Abbildung 56: Reaktionszeit *vs.* Umsatz (^{1}H-NMR) für PO-Polymerisation bei 80 °C unter Verwendung des Katalysatorsysteme Organobase **5-7**/Et_3B. Reaktionsbedingungen: Base/Et_3B/PEO8K (-OH)/PO = 1 : 4 : 5 : 1500 (molares Verhältnis).

Zudem wird angesichts der offensichtlichen Korrelation zwischen PA und Reaktivität ersichtlich, dass die gewünschte Polymerisationsgeschwindigkeit durch die Wahl des Katalysators angepasst werden kann. Es konnte jedoch deutlich anhand der Polymerisation mit DBU/Et_3B (Abbildung **56**, blau) beobachtet werden, dass ab einem gewissen Umsatz (~ 40%) eine abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit resultiert. Dies kann auf die, infolge des hohen Umsatzes, steigende Viskosität des Reaktionsgemisches zurückgeführt werden, da PO nicht nur als Monomersubstrat, sondern auch als Lösemittel fungiert. Die den Graphen zugrundeliegenden Daten können dem Anhang (Tabelle **A2**) entnommen werden.

Zuletzt wurde für eine Kontrollreaktion die Organobase Pyridin **8** (PA = 219 kcal·mol^{-1}) verwendet (Tabelle **5**, #10).[346] Da sich auch nach 48 h keinerlei Monomerumsatz zeigte, lässt sich schlussfolgern, dass für eine PO-Umwandlung unter Standardbedingungen (lösemittelfrei, 80 °C) die Mindestanforderung an die PA bei 220-230 kcal·mol^{-1} liegt. Es wird angenommen, dass die Kompensation durch die Monomeraktivierung durch Et_3B nicht mehr ausreichte um eine Polymerisation zu ermöglichen.

In einer letzten Reihe von Experimenten wurde untersucht, ob dieser benutzerfreundliche Ansatz auch für andere Epoxide angewendet werden kann. Es wurden die in Abbildung **57** dargestellten Epoxide Allylglycidylether (AGE), *tert*-Butylglycidylether (*t*BuGE) und 1-Butylenoxid (BO) eingesetzt.

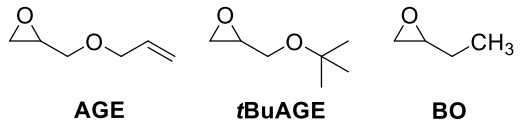


Abbildung 57: Strukturformel der untersuchten Monomere.

In Tabelle **6** zeigt sich, dass die Verwendung von höheren Epoxidhomologen einen deutlichen Rückgang der Polymerisationsgeschwindigkeit zur Folge hat und somit eine höhere PA der eingesetzten Organobasen erforderlich ist. So erwies sich DMAP unter den angegebenen Bedingungen als ungeeignet, während NHO **3** und auch DBU eine Umsetzung aller drei Monomere (7 - 15%) erzielen konnten. Die erhaltenen amphiphilen Polyether waren sehr gut kontrolliert ($Đ_M$ = 1.03) und die GPC-Analyse der Rohprodukte zeigten keine erkennbaren Verunreinigungen.

Tabelle 6: Polymerisation von verschiedenen Monomeren (M) bei Verwendung verschiedener Organobasen (B) und Et_3B als Cokatalysator. Reaktionsbedingungen: Base/-OH/Et_3B/M = 1:5:4:1500. P_N = Nebenprodukt.

#	B	M	*T* [°C]	*t* [h]	*U*[a)] [%]	Monomer[a)] *n*/2	M_n (calc.)[a)] [kg·mol^{-1}]	$Đ_M$ [b)]	P_N[b)] [%]
1	**3**	BO	80	72	13	38	13.4	1.02	0
2	**3**	AGE	80	72	9	28	14.3	1.03	0
3	**3**	*t*BuAGE	80	72	8	24	14.2	1.03	0
4	**5**	BO	80	72	7	20	10.8	1.03	0
5	**5**	AGE	80	72	8	25	13.6	1.03	0
6	**5**	*t*BuAGE	80	72	15	45	19.6	1.02	0
7	**6**	AGE	80	72	0	0	-	-	-

[a)] Ermittelt durch ^{1}H NMR-Analyse ($CDCl_3$); [b)] GPC ($CHCl_3$).

2.1.4 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend konnte in diesem Kapitel festgestellt werden, dass die Anwesenheit von Et_3B bei Einsatz der reaktionsfreudigeren NHOs **1** und **2** neben der Beschleunigung der Polymerisationsgeschwindigkeit auch die Unterdrückung von Nebenreaktionen bzw. teilweise dessen Eliminierung zur Folge hatte. Offensichtlich wurde zudem, dass der Monomerumsatz aufgrund der zunehmenden Viskosität begrenzt war. In Zukunft wäre es von Interesse, diesem Problem durch den Einsatz von Lösungsmitteln entgegenzuwirken.

Es wurde gezeigt, dass die Wirkung von Et_3B als Cokatalysator für die PO-Polymerisation weit über die oben beschriebenen Vorteile hinausgeht. Dieser Ansatz ermöglicht zudem weniger basischen Organokatalysatoren, die allein nicht in der Lage sind PO zu polymerisieren, dies schnell und in einer kontrollierten Weise zu tun. Durch die systematische Reduzierung der Basizität konnte eine Untergrenze im Bereich von PA = 220 – 230 kcal·mol^{-1} ermittelt werden, bei welcher der Monomerumsatz noch zu beobachten war. Mit diesem Ansatz ist es nun möglich, einfache handelsübliche Katalysatorkombinationen für die Polymerisation von PO im Rahmen eines benutzerfreundlichen Ansatzes herzustellen. Den bisher bevorzugten Cokatalysatoren für Et_3B, den Phosphazenen, hat es somit einen kostengünstigen Aufbau voraus: Nach neueren Berechnungen ergeben sich beispielsweise für die Superbase *t*Bu-P_4 Kosten von bis zu 95'000 €/Mol.[347]

Hingegen konnte gezeigt werden, dass sich durch das vorgestellte Katalysatorsystem komplexere Epoxide nur teilweise polymerisieren lassen und weitere Forschungsarbeiten erforderlich sind, um die Monomeraktivierung zu optimieren.

Aufgrund der oben beschriebenen Vorteile dieses dualkatalytischen Ansatzes wurden in dieser Arbeit alle weiteren amphiphilen Polyether nach dieser Methode unter Verwendung des NHO **3** generiert und durch einmaliges Ausfällen in *n*-Pentan aufgereinigt. Die Wahl des Organokatalysators ist auf den NHO **3** gefallen, aufgrund der Tatsache, dass dessen Aggregatzustand flüssig und somit, im Gegensatz zu den reaktiveren, pulverförmigen NHOs **1** und **2**, einfacher in der Handhabung ist. Durch den Wechsel konnten Wägefehler minimiert werden. Zudem konnte nur ein geringer Unterschied bezüglich der Reaktivität gegenüber NHO **1** beobachtet werden (Abbildung **58**).

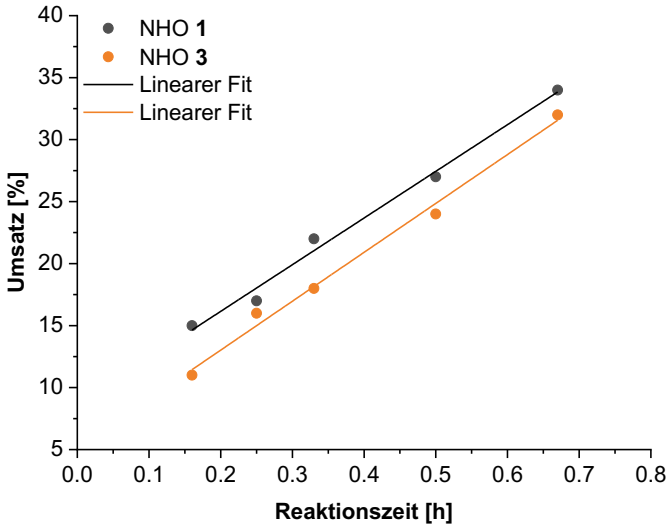


Abbildung 58: Direkter Vergleich von Reaktionszeit *vs.* Umsatz bei Verwendung des NHO **1** *vs.* NHO **3**.

Insgesamt wurden nach dieser Methode > 450 amphiphile Blockcopolyether, basierend auf unterschiedlichen PEOs (4K, 6K, 8K, 10K, 20K, 35K) generiert. Zudem wurde festgestellt, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit abnimmt, wenn der Ansatz vergrößert wird. Dies könnte einerseits damit begründet werden, dass für einen größeren Ansatz ein größeres Reaktionsgefäß (25 mL *vs.* 50 mL *vs.* 250 mL) verwendet wurde. Entsprechend hat sich mehr PO in der Gasphase angereichert, wodurch weniger Monomer für die Reaktion mit Triethylboran und PEO zur Verfügung steht. Des Weiteren konnte bei größeren Ansätzen beobachtet werden, dass sich das Reaktionsgemisch zu Beginn der Reaktion nicht rühren lässt, da sich das PEO auf dem Rührfisch am Boden des Gefäßes absetzt. Erst nach einigen Minuten, nachdem dieses im PO gelöst ist, ist ein ausreichendes Rühren des Gemisches gegeben. Dies hat vermutlich Auswirkung auf die Polymerisationsgeschwindigkeit, da durch ungenügendes Rühren die Wahrscheinlichkeit geringer ist, dass sich das propagierende

Kettenende und das PO finden. Diese Beobachtung verlangte eine Anpassung der Reaktionsgeschwindigkeit, was in Abbildung **59** für einen 2-fachen bzw. 6-fachen Ansatz repräsentativ für Polyether basierend auf PEO 8K graphisch dargestellt ist.

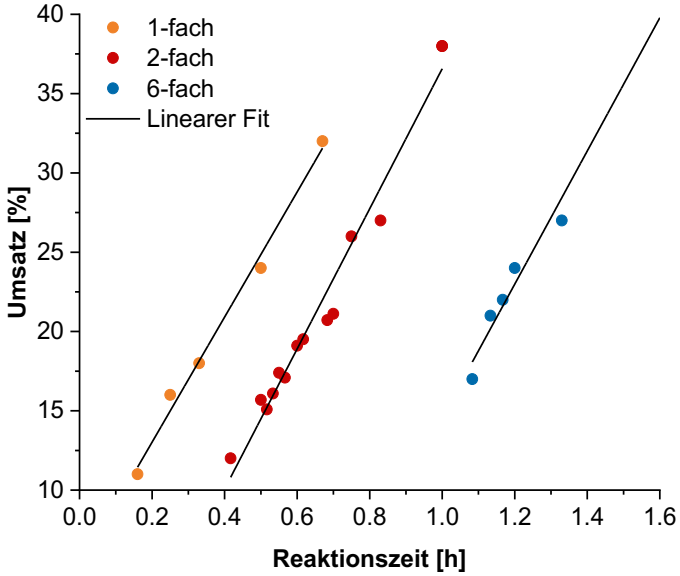


Abbildung 59: Reaktionszeit *vs.* Umsatz bei verschiedenen Ansatzgrößen bei Verwendung von PEO 8 000. Reaktionsbedingungen: NHO **3**/-OH/Et_3B/PO = 1:5:4:1500, 80 °C

2.2 Kapitel 2: Mesoporöse Kohlenstoffmaterialien

Teile dieses Kapitels wurden bereits *open access* veröffentlicht: F. Markus, C. Vogler, J. R. Bruckner, S. Naumann, *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 3486. Copyright © 2021 American Chemical Society.

2.2.1 Porenkontrolle

2.2.1.1 Einleitung

Amphiphile Blockcopolyether des Typs $PPO_{n/2}$-PEO_m-$PPO_{n/2}$, die mit Hilfe der in Kapitel **2.1** erarbeiteten Strategie einer dualkatalytischen Polymerisationsmethode synthetisiert wurden, finden Anwendung als strukturdirigierende Mittel (SDAs) in einem Standard-Soft-Templating-Verfahren, dem in Kapitel **1.4.1.2** beschriebenen EISA-Prozess, um geordnete mesoporöse Kohlenstoffe (OMCs) herzustellen, die in den letzten Jahren, besonders in den Bereichen Katalyse, Adsorption und Elektrochemie, in den Fokus gerückt sind. OMCs kommen unter anderem zur Luft- und Wasseraufbereitung, als Elektrodenmaterial in Batterien und Superkondensatoren, sowie als Trägermaterial zur CO_2-Reduktion zum Einsatz, wobei ein entscheidender Faktor zur Eignung dieser Materialien in der Porengröße liegt.[4,289,348] Es ist daher von großem Interesse, einen möglichst breiten Bereich an Porendurchmessern anzusteuern, um diese für definierte Anwendungen anpassen zu können. In der Literatur finden sich bezüglich der Porenkontrolle verschiedene Ansätze wieder, die jedoch bisher keine stufenlose Anpassung des Porendurchmessers ermöglichen.[279] Zudem ging in einigen Fällen die Anpassung der Porengröße mit einer Änderung der Porenanordnung einher.[276] Zusätzlich konnte mit zunehmenden Porendurchmesser eine erhebliche Verschlechterungen bezüglich der Porenverteilung beobachtet werden.[278] Diese Arbeit stützt sich auf den von MAI *et al.* veröffentlichten Ansatz, der die Möglichkeit beschreibt, die Porengröße mesoporöser Kohlenstoffnanosphären über die Blocklänge des Polystyrolblocks eines PEO-*b*-PS Diblockcopolymers einzustellen.[349] Das allgemeine Prinzip dieser Veröffentlichung soll in diesem Kapitel angewandt werden, wobei die *Reverse Pluronics* als Template dienen.

In der Literatur existieren nur sehr wenige Beispiele für die erfolgreiche Anwendung von *Reverse Pluronics* für die Herstellung von OMCs.[6,132,300] Als Ausgangspunkt dieser Arbeit diente somit die 2018 veröffentlichte Herstellung von 2D-hexagonalen mesoporösen Kohlenstoffen auf der Basis von PPO_{66}-PEO_{180}-PPO_{66}.[6] Im Arbeitskreis NAUMANN wurden zudem erste Erkenntnisse bezüglich der Verwendung von *Reverse Pluronics* basierend auf PEO

4K und 6K mit $n/2$ = 10 – 180 bzw. 34 – 122 erlangt, dessen Molmassen vergleichbar mit denen der kommerziellen *Pluronics* sind. Die Untersuchungen ergaben, dass sich keine dieser Polyether für die Herstellung geordneter mesoporöser Kohlenstoffmaterialien eignen. Diese Beobachtungen können laut NAUMANN *et al.* darauf zurückgeführt werden, dass Triblock-Copolyether vom BAB-Typ mit lipophilen B-Blöcken in einer polaren Umgebung die Neigung zur Ausbildung mizellarer Netzwerke besitzen. Miteinander verbundene Mizellen können folglich in ihrer thermisch-induzierten Anordnung zur hexagonal geordneten Struktur behindert werden, wenn die PEO-Blöcke zu kurz sind. Dies kann schematisch anhand Abbildung **60** nachvollzogen werden.[134]

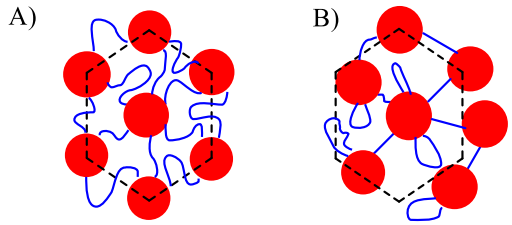
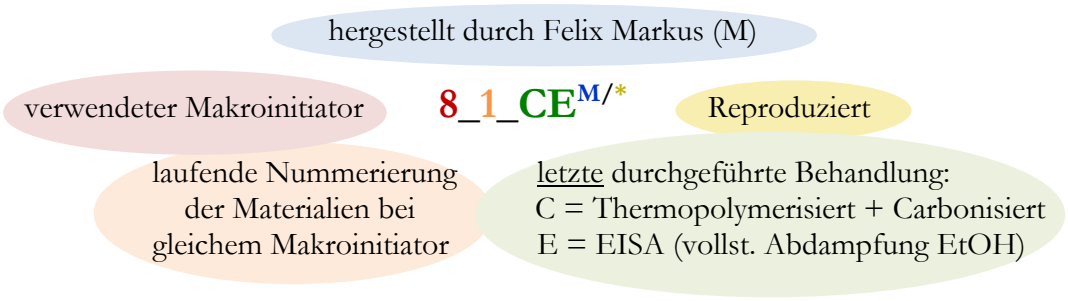


Abbildung 60: Schematische Darstellung der vorgeschlagenen Auswirkung von zu kurzen PEO-Blöcken auf die Mizellenorganisation. A) Ein hexagonal angeordnetes Mizellennetzwerk auf der Grundlage eines Polymers vom Typ *Reverse Pluronics* mit vergleichsweise großem PEO-Anteil (d.h. PEO 8K). B) Verzerrtes Mizellennetzwerk: Möglicherweise verminderte Fähigkeit zur Bildung geordneter Strukturen aufgrund kurzer PEO-Blöcke (PEO 4K, 6K).

Alternativ wurde angenommen, dass für größere PPO Blöcke eine erhöhte Segregationsstärke (χ_N, mit χ = Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter und N = Polymerisationsgrad) gilt, wodurch diese möglicherweise nicht mehr kompatibel mit kurzkettigen PEO-Systemen sind, um die HLB-Verhältnisse einzuhalten, die für eine Porenanordnung des Typs p*6mm* geeignet sind.[134,350] Des Weiteren wurde von D'ERRICO *et al.*[351] und HADZIIOANNOU *et al.*[352] die These aufgestellt, dass der Entropieverlust, der durch die Biegung des mittleren PEO-Blocks entsteht, zu groß ist und der Bildung von Mizellen entgegenwirkt. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden im Rahmen dieser Arbeit Polyether mit höheren Molekulargewichten, basierend auf Poly(ethylenoxid) mit $M_n \geq 8\,0000$ g·mol^{-1} als mögliche SDAs für mesoporöse Kohlenstoffmaterialien untersucht. Der erste Teil dieses Kapitels umfasst die Erstellung einer Bibliothek amphiphiler Blockcopolymere in Hinblick auf die systematische Variation der SDA-Eigenschaften (Molare Masse, HLB, Blocklängen m und n). Anschließend sollen diese Polyether mittels EISA-Prozess zu mesoporösen Kohlenstoffmaterialien mit einheitlicher Symmetrie (*p6mm*) verarbeitet werden. Während bei literaturbekannten Verfahren mehrere Parameter des Herstellungsprozesses zur Porenkontrolle variiert werden, soll in diesem Ansatz einzig durch die Wahl des Polyethers die Porengröße justiert werden.

2.2.1.2 Synthese und Charakterisierung

Die Bezeichnung aller in der vorliegenden Arbeit aufgeführten Kohlenstoffmaterialien setzen sich folgendermaßen zusammen:



Zunächst wurden die Polyether analog zur Literatur mit verzweigten Oligomeren aus Phenol und Formaldehyd in Ethanol gelöst und anschließend nach vollständigem Abdampfen des Lösemittels (EISA) für 24 h bei 100 °C zu einem Phenolharz vernetzt.[11] Die resultierenden Filme, die eine braune bzw. braunrote Farbe aufwiesen, wurden schließlich in einem Carbonisierungsofen unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 1 K/min auf 400 °C, gefolgt von einer Heizrate von 10 K/min auf 700 °C erhitzt und für 2 h bei dieser Temperatur gehalten. In Folge der Carbonisierung kam es zu einem Materialverlust von ca. 76±4%, was auf die Entfernung von unvernetzten Regionen und Heteroatomen zurückzuführen ist.[276,353] Die Masseverluste ausgewählter Kohlenstoffproben finden sich im Anhang (Tabelle **A3**) wieder. Detaillierte Informationen bezüglich der Materialvorbereitung können im Kapitel **3.3.2** eingesehen werden. Abbildung **61** zeigt einen Überblick über den Herstellungsprozess der mesoporösen Kohlenstoffmaterialien.

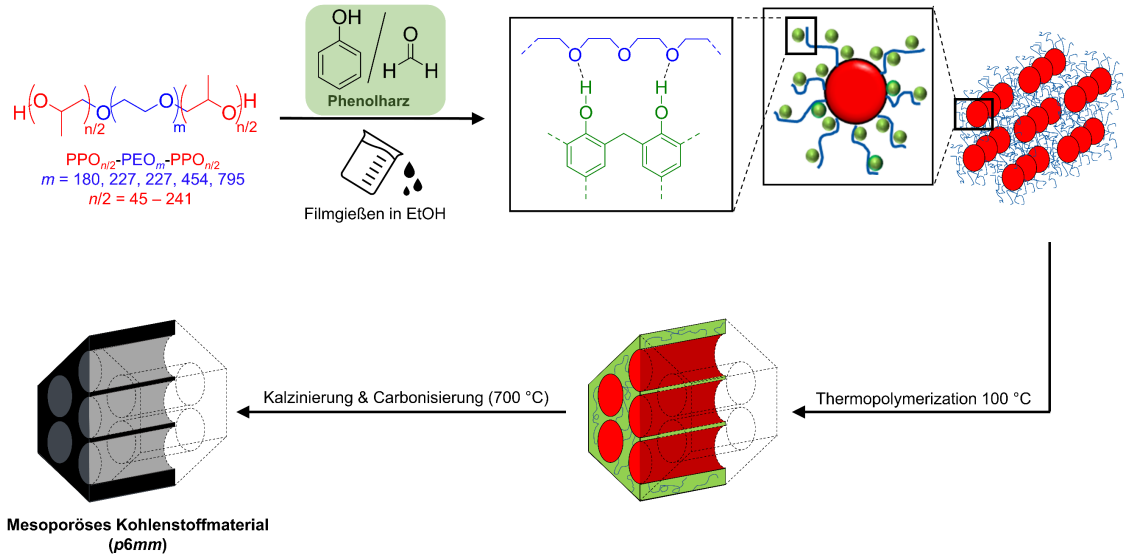


Abbildung 61: Herstellungsprozess von mesoporösen Kohlenstoffmaterialien über einen Soft-Templating Ansatz nach ZHAO[12] und DAI[11].

Die generierten Kohlenstoffmaterialien wurden in Form von Pulvern mittels SAXS charakterisiert. Die folgende Abbildung **62** zeigt für ein repräsentatives Beispiel (d_{Meso} = 9.8 nm) die charakteristischen Reflexe bei q_{10} = 0.52 nm^{-1}, q_{20} = 1.04 nm^{-1}, q_{21} = 1.43 nm^{-1}. Das Auftreten dieser aufgelösten und intensiven Reflexe belegen das Vorhandensein einer hochgeordneten 2D-hexagonalen Struktur (*p6mm*).

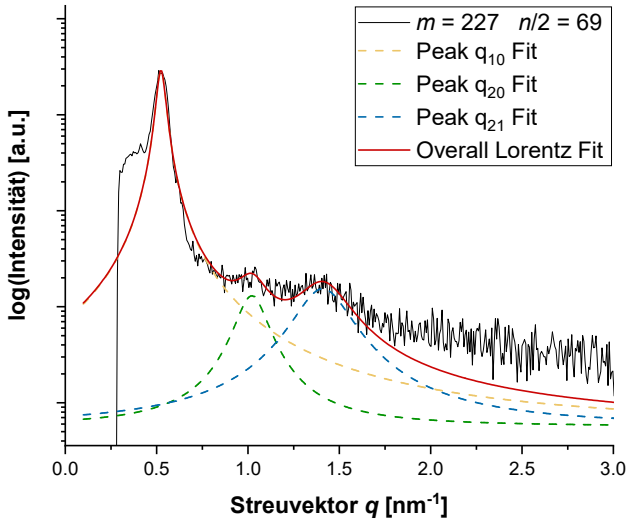


Abbildung 62: Repräsentatives Beispiel für ein SAXS-Diffraktogram eines mesoporösen Kohlenstoffmaterials basierend auf PPO_{69}-EO_{227}-PPO_{69}.

Die durch SAXS-Analyse getätigte Strukturzuordnung konnte für ausgewählte Materialien zusätzlich mit Hilfe von TEM-Aufnahmen unterstützt werden (Abbildung **63**). Die TEM-Aufnahmen zeigen am Beispiel dieser Probe in der Ansicht senkrecht zur Porenachse (B) geordnete Mesoporen, die sich über weite Bereiche des Partikels erstrecken. In Blickrichtung auf die Poren (A) wird zudem die 2D-hexagonale Anordnung der Poren deutlich.

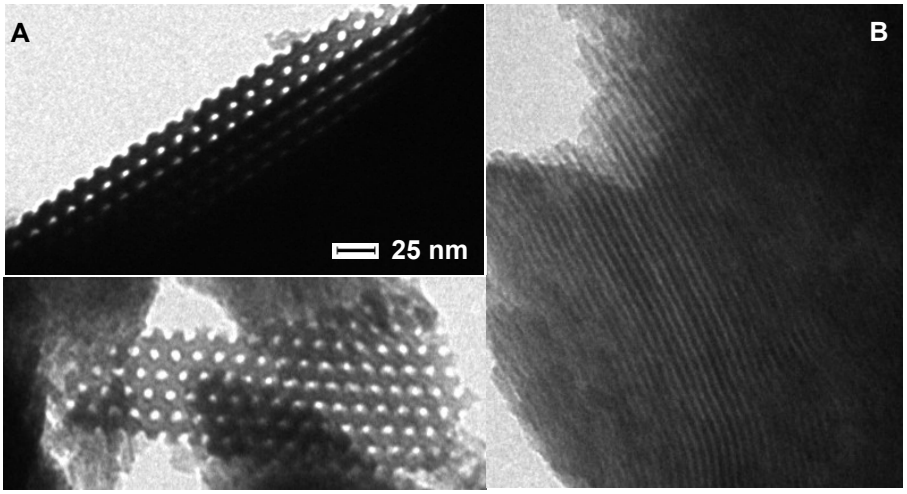


Abbildung 63: TEM-Aufnahmen eines mesoporösen Kohlenstoffmaterials (d_{Meso} = 9.8 nm) welches durch das *Reverse Pluronic* PPO_{69}-EO_{227}-PPO_{69} als SDA erhalten wurde.

Als weitere Charakterisierungsmethode wurde die N_2-Physisorptionsanalyse zur Untersuchung der Porosität der Materialien herangezogen. Die Isothermen der Physisorptionsmessungen zeigen überwiegend den typischen Verlauf einer Typ-IV-Isotherme mit einer Hysterese des Typs H1 (Abbildung **64**), welche auf das Vorliegen von einheitlichen, zylindrischen Mesoporen hinweist.

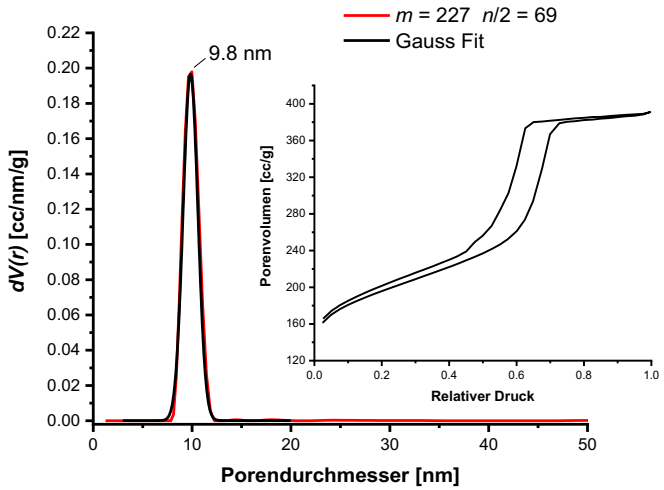


Abbildung 64: Porengrößenverteilung und Isotherme des mesoporösen Materials basierend dem *Reverse Pluronic* PPO_{69}-EO_{227}-PPO_{69} (d_{Meso} = 9.8 nm).

Um die Eignung einer solchen Gassorptionsmessung, die zur Ermittlung des Porendurchmessers verwendet wird, zu überprüfen, wurde der Porendurchmesser zur Kontrolle für ein repräsentatives Beispiel zusätzlich mittels TEM abgeschätzt. Dies wurde durch Auflegen eines Intensitätsprofil auf die TEM-Aufnahme realisiert, da die Poren als heller Bereich und die Porenwände als dunkler Bereich erscheinen (Abbildung **65**). Während die BET einen Porendurchmesser von d_{Meso} = 10.4 nm ermittelt, konnte anhand der TEM-Aufnahme ein Durchmesser von d_{Meso} = 10.31 nm bestimmt werden und bestätigt somit die Validierbarkeit der Porengröße durch die N_2-Gassorption.

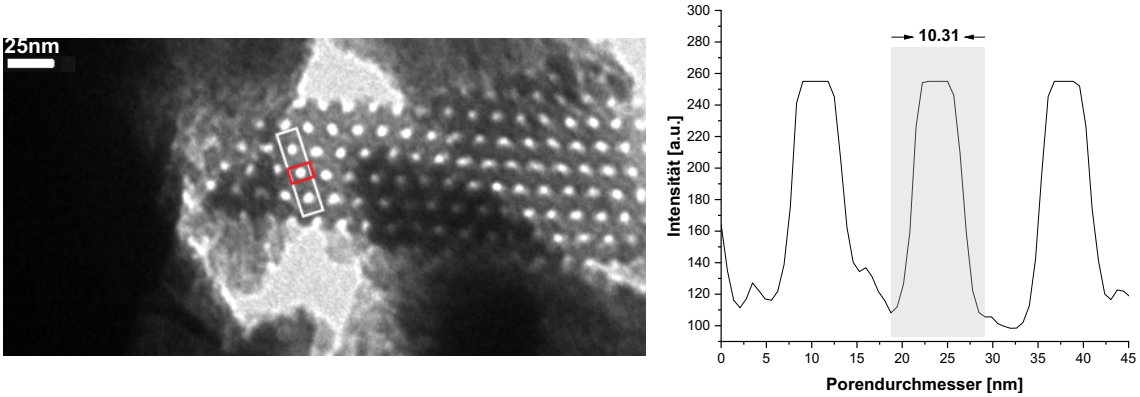


Abbildung 65: Abschätzung des Porendurchmessers (10.31 nm) stimmt gut mit dem aus der N_2-Sorption ermittelten Porendurchmesser (10.4 nm) überein.

2.2.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst sollten amphiphile Blockcopolyether, basierend auf PEO 8 000 (m = 180) als strukturdirigierendes Mittel für die Darstellung von mesoporösen Materialien untersucht werden. Bevor die Blockcopolymere unter der oben beschriebenen Prozedur in mesoporöse Kohlenstoffmaterialien überführt wurden, sollten diese zunächst hinsichtlich des EISA-Prozesses untersucht werden. Dies sollte zur Aufklärung der Strukturformation dienen, dessen Mechanismus in der Literatur noch nicht vollständig geklärt ist. Während ZHAO und DAI die verdampfungsinduzierte Selbstassemblierung (EISA) etablierten,[11,12] wurde von BEIN *et al.* eine thermisch-induzierte Selbstorganisation vorgeschlagen, bei der die strukturelle Entwicklung stark von der gewählten Thermopolymerisationstemperatur abhängt.[274]

Zur Untersuchung des Assemblierungsverhaltens der *Reverse Pluronics* wurden ausgewählte Blockcopolymere mit variierenden PPO-Blocklängen ($n/2$ = 15 – 95) wie in Kapitel **2.2.1.2** beschrieben mit einem Resol zu dünnen, farblosen Filmen gegossen. Für ein repräsentatives Blockcopolymer (PPO_{53}-PEO_{180}-PPO_{53}) wurden zunächst Zeitexperimente zur detaillierten Verfolgung des Verdampfungsprozesses durchgeführt. Durch Probenentnahme zu festgelegten Zeiten (Abbildung **66**) wurde durch SAXS-Analyse (RT) auf das Vorhandensein einer geordneten Struktur untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass sich die hexagonale Struktur während des Verdampfungsprozesses über mehrere Stunden ausbildet. Erst nach 72 h konnte keine weitere strukturelle Änderung im Diffraktogram festgestellt werden.

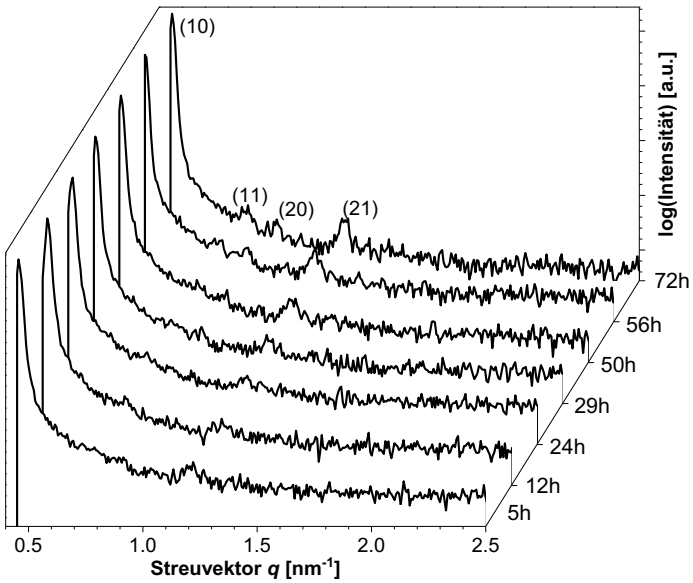


Abbildung 66: SAXS-Untersuchung der Strukturausbildung während des verdampfungs-induzierten Prozesses (EISA) bei RT, aufgenommen zu verschiedenen Zeitenpunkten.

Durch diese Erkenntnis wurden alle weiteren Filme erst nach 72 h durch SAXS-Analyse (RT) untersucht (Abbildung **67**). Es stellte sich heraus, dass nach dieser Zeit bei allen untersuchten SDAs eine geordnete Mesostruktur vorliegt. Dies bestätigt eindeutig, dass der Prozess der Strukturbildung dem bekannten EISA-Prozess folgt. Bei genauerer Betrachtung der Versuchsergebnisse fällt zudem auf, dass unterschiedliche Porenanordnungen abhängig von der Wahl der Größe des PPO-Blocks erhalten wurden (mit zunehmendem *n*/2 PPO: kubisch raumzentriert (*Im*3*m*) → hexagonal (*p*6*mm*) → lamellar).

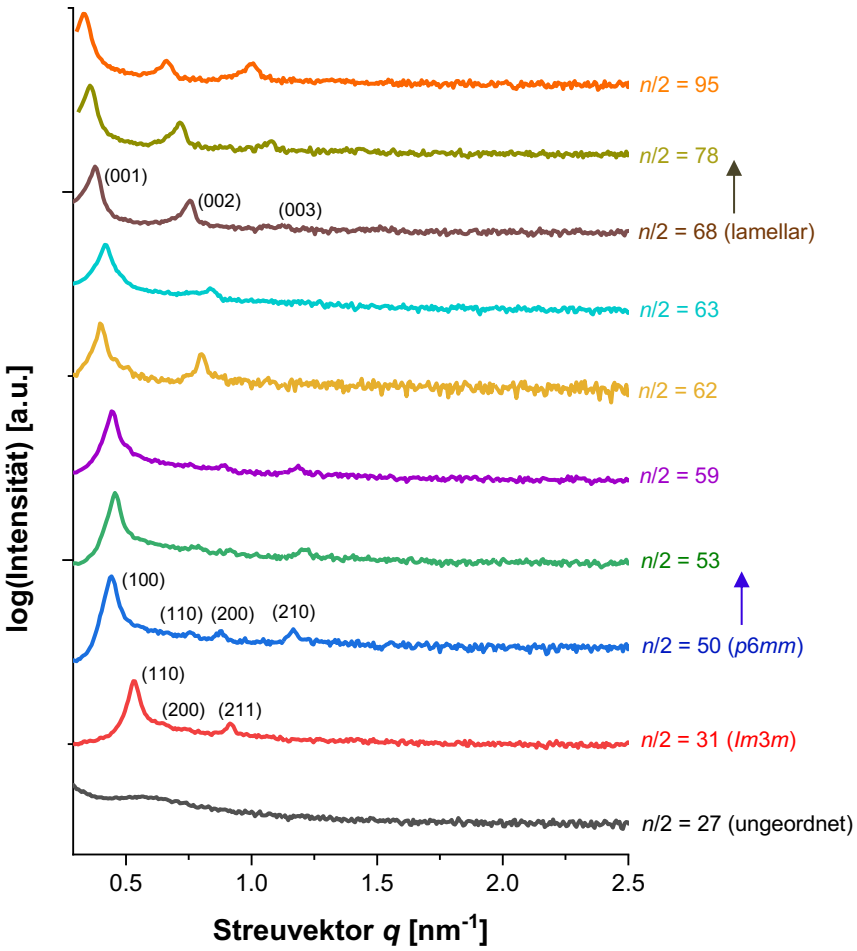


Abbildung 67: SAXS-Diffraktogramme für die entsprechenden farblosen Filme basierend auf unterschiedlichen *Reverse Pluronics* (*m* = 180, variierende PPO-Blocklänge). Durch Wahl des PPO-Blocks konnte eine Änderung in der Strukturanordnung beobachtet werden.

Diese Abfolge der erhaltenen Mesostrukturen durch schrittweise Erhöhung der Polarität (zunehmend kürzere PPO-Blöcke) ist typisch und wurde bereits durch ZHAO anhand der SDAs P123 und F127 beschrieben.[276] Eine hexagonale Mesostruktur konnte mit Hilfe dieses Versuchsaufbaus für *Reverse Pluronics* basierend auf PEO 8K mit PPO-Blocklängen im Bereich von *n*/2 = 50 – 63 gefunden werden.

Nachdem der für eine hexagonale Porengeometrie zugängliche HLB-Bereich durch die zuvor beschriebenen SAXS-Experimente grob eingegrenzt werden konnte, wurden die Polymere mit $n/2 = 45 – 72$ in Kohlenstoffmaterialien überführt (Tabelle **7**). Die Auswertung der Röntgenpulverdiffraktogramme der aufgeführten Materialien ergaben, dass es sich unter den gewählten Bedingungen für $PPO_{n/2}$-PEO_{180}-$PPO_{n/2}$ im Bereich von $n/2 = 50 – 62$ um geordnete Strukturen handelt, bei denen eine 2D-hexagonale Orientierung der Poren vorliegt.

Tabelle 7: Eigenschaften der verwendeten Copolymere ($PPO_{n/2}$-PEO_{180}-$PPO_{n/2}$) und der resultierenden mesoporösen Kohlenstoffmaterialien. Kein Eintrag "-" bedeutet, dass kein 2D-hexagonal geordnetes Material erhalten wurde. n.d = nicht bestimmt (*not determined*).

#	PO[a] $n/2$	HLB	$M_{n,(calc.)}$[a] [kg mol^{-1}]	$Đ_M$[b]	d_{Meso}[c] [nm]	V_{total}[c] [cc/g]	SSA_{total}[c] [m^{2}g^{-1}]
8_1_E	27	14.4	11.0	1.09	-	-	-
8_2_E	31	13.8	11.6	1.03	-	-	-
8_3_C	45	12.1	13.2	1.08	-	-	-
8_4_C	49	11.7	13.6	1.05	-	-	-
8_5_C	50	11.6	13.7	1.07	5.9	0.353	741
8_6_C	51	11.4	13.9	1.08	6.0	0.384	780
8_7_C	52	11.4	14.0	1.07	6.3	0.399	783
8_8_C	53	11.3	14.2	1.06	6.1	0.384	775
8_9_C	54	11.2	14.2	1.06	6.4	0.393	758
8_10_C	55	11.1	14.3	1.06	7.0	0.449	822
8_11_C	57	10.9	14.6	1.06	6.0	0.401	829
8_12_C	58	10.8	14.7	1.01	7.4	0.366	724
8_13_C	59	10.8	14.8	1.06	6.1	0.245	553
8_14_C	61	10.6	15.1	1.02	7.6	0.245	607
8_15_C	62	10.5	15.2	1.05	6.6	0.348	703
8_16_C	65	10.3	15.6	1.02	-	-	-
8_17_C	66	10.2	15.6	1.02	-	-	-
8_18_E	68	10.0	15.9	1.08	-	-	-
8_19_C	72	9.8	16.3	1.05	-	-	-
8_20_E	78	9.4	17.0	1.02	-	-	-
8_21_E	95	8.4	19.0	n.d	-	-	-

Ermittelt durch [a] ^{1}H-NMR Analyse ($CDCl_3$), [b] GPC-Analyse ($CHCl_3$), [c] N_2-Physisorption.

Außerhalb dieses relativ engen HLB-Bereichs (HLB = 10.5 – 11.6), resultierte durch die Verwendung zu kurzer oder zu langer PPO-Einheiten ein vollständiger Verlust der Ordnung, der anhand einer schnellen Abnahme der Streuintensität in Richtung höherer Streuvektoren und durch die Abwesenheit von charakteristischen Reflexen zu beobachtet war (Abbildung **68**, unten). Anzumerken ist zudem, dass teilweise Materialien gemäß des SAXS-Diffraktogram mit einer nicht eindeutig hexagonalen Symmetrie (verzerrt) erhalten wurden

(Abbildung **68**, oben), die für das angegebene Beispiel mit Hilfe von DATASQUEEZE als rhomboedrisch identifiziert werden konnte (siehe Anhang, Abbildung **A1**).

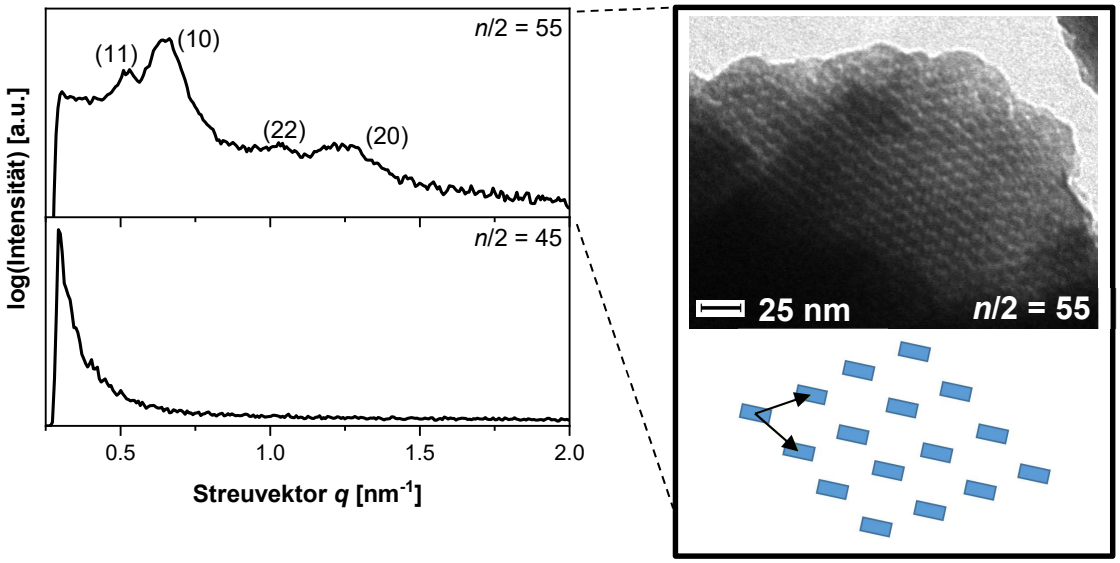


Abbildung 68: unten) SAXS-Diffraktogram eines nicht geordneten Kohlenstoffmaterials. oben) Beispiel einer nicht 2D-hexagonalen Porenstruktur, die für das Kohlenstoffmaterial basierend auf dem *Reverse Pluronic* PPO_{55}-PEO_{180}-PPO_{55} beobachtet wurde. Mit Hilfe von DATASQUEEZE wurde eine rhomboedrische Porenanordnung identifiziert, was durch TEM-Aufnahmen unterstützt wird.

Anhand der Physisorptionsdaten der Proben, die laut SAXS eine Ordnung des Typs *p6*mm zeigten, konnten Porendurchmesser zwischen 5.9 und 7.6 nm adressiert werden. Das Porenvolumen der Materialien bewegte sich in einem Bereich von 0.25 – 0.45 cc/g und spezifische Oberflächen von bis zu 829 m^2g^{-1} wurden identifiziert. Zudem wird ersichtlich, dass innerhalb des genannten Bereichs ($n/2$ = 50 - 62) die PPO-Blocklänge mit den ermittelten Porendurchmessern größtenteils korreliert: Längere PPO-Blöcke führten zu größeren Mesoporen und kürzere entsprechend zu kleinen Mesoporen. Die durch die PEO 8K-Polyetherserie erhaltenen Materialien sind besonders vielversprechend, da der erzielte Porengrößenbereich für die Katalyse von hohem Interesse ist. Die Porengrößenverteilungen zeigten zudem eine monomodale und enge Verteilung, was anhand eines repräsentativen Beispiels in Abbildung **69** rechts zu erkennen ist. Das SAXS-Diffraktogram (Abbildung **69**, links) bestätigte zudem die 2D-hexagonale Anordnung der Poren. Die SAXS-Diffraktogramme und Physisorptionsdaten weiterer Materialien dieser Polyether-Serie können dem Anhang (Abbildung **A2**) entnommen werden.

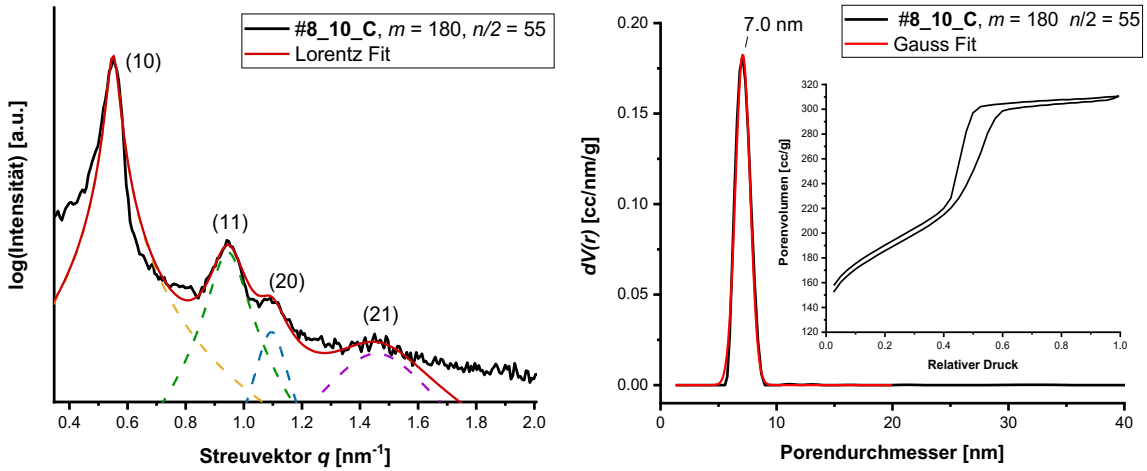


Abbildung 69: SAXS-Diffraktogram (links) mit den zugeordneten Millerschen Indizes und N_2-Physisorptionsmessung (rechts) eines repräsentativen Kohlenstoffmaterials basierend auf PPO_{55}-PEO_{180}-PPO_{55} als Template. Die Porenverteilung ist als Hauptdiagramm gezeigt (Porengröße aus dem Gauss-Fit ermittelt), während die Isotherme rechts beigefügt ist.

Zur Herstellung von mesoporösen Kohlenstoffmaterialien mit Porendurchmessern $d_{Meso} > 7.6$ nm wurde eine weitere Copolyether-Serie basierend auf dem Makroinitiator PEO 20 000 ($m = 454$) hergestellt (Tabelle **8**). Es wurden erneut zunächst Voruntersuchungen bezüglich der Strukturformation durchgeführt ($n/2 = 31 – 157$), um den für eine hexagonale Anordnung geeigneten HLB-Bereich einzugrenzen (Abbildung **70**).

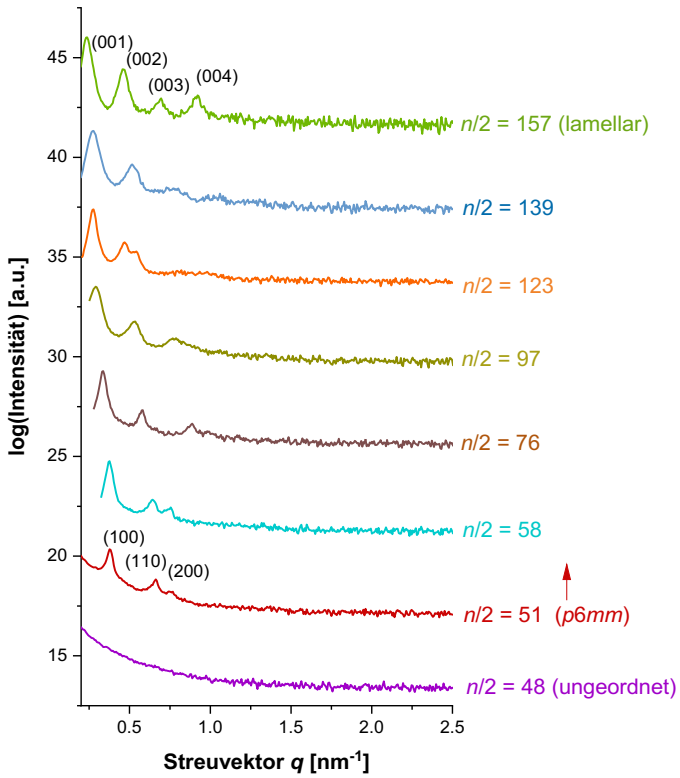


Abbildung 70: SAXS-Diffraktogramme für die entsprechenden farblosen Filme basierend auf unterschiedlichen *Reverse Pluronics* ($m = 454$, variierende PPO-Blocklänge). Durch Wahl des PPO-Blocks konnte eine Änderung in der Strukturanordnung beobachtet werden.

Wie in Abbildung **70** zu erkennen, konnten im Vergleich zu den Ergebnissen der 8K-Polyetherserie ähnliche Beobachtungen bezüglich der Strukturassemblierung gemacht werden, mit dem einzigen und wichtigsten Unterschied, dass sich der geeignete HLB-Bereich zu höheren Werten verschoben hat, was mit dem Vorhandensein des größeren PEO-Blocks einhergeht. Somit ist eindeutig, dass durch die Verwendung des höher molekularen PEOs längere PPO-Blöcke eingesetzt werden konnten, um 2D-hexagonal geordnete Materialien zu erhalten. Dies konnte auf Blockcopolymere mit PPO-Blocklängen im Bereich $n/2 = 63 – 139$ eingegrenzt werden. Infolgedessen wurden ausschließlich Blockcopolymere in diesem Bereich in Kohlenstoffmaterialien überführt (Tabelle **8**).

Zur Vervollständigung der Resultate wurden einige Materialien aufgeführt, die mit einem "M" gekennzeichnet sind. Diese mesoporösen Kohlenstoffe wurden alleinig von FELIX MARKUS hergestellt, der sich ebenfalls im Rahmen des CRC1333 mit dieser Thematik auseinandersetzte. Alle übrigen Materialien wurden ohne jegliche Unterstützung generiert.

Tabelle 8: Eigenschaften der verwendeten Copolymere ($PPO_{n/2}$-PEO_{454}-$PPO_{n/2}$) und der resultierenden mesoporösen Kohlenstoffmaterialien. Kein Eintrag "-" bedeutet, dass kein 2D-hexagonal geordnetes Material erhalten wurde. n.d = nicht bestimmt (*not determined*).

#	PO[a] $n/2$	HLB	$M_{n,(calc.)}$[a] [kg mol^{-1}]	$Đ_M$[b]	d_{Meso}[c] [nm]	V_{total}[c] [cc/g]	SSA_{total}[c] [m^{2}g^{-1}]
20_1_E	31	16.9	23.6	n.d.	-	-	-
20_2_E	37	16.5	24.3	n.d.	-	-	-
20_3_E	48	15.6	25.5	n.d.	-	-	-
20_4_C	58	15.0	26.6	1.09	-	-	-
20_5_C	62	14.7	27.2	1.09	-	-	-
20_6_C	63	14.7	27.3	1.13	7.5	0.299	610
20_7_C	64	14.6	27.3	1.19	7.8	0.355	695
20_8_C	67	14.4	27.7	1.05	7.4	0.319	640
20_9_C^M	70	14.2	28.1	n.d.	9.1	0.348	660
20_10_C	72	14.1	28.3	1.12	9.2	0.174	416
20_11_C^M	74	14.0	28.6	1.04	9.2	0.368	637
20_12_C^M	75	13.9	28.7	1.02	8.4	0.298	557
20_13_C^M	76	13.9	28.8	1.06	8.3	0.263	528
20_14_C	83	14.0	28.5	1.06	9.0	0.360	671
20_15_C	95	12.9	31.0	1.13	10.3	0.463	794
20_16_C	100	12.7	31.6	1.06	11.0	0.350	567
20_17_C	103	12.2	32.6	1.20	10.4	0.349	657
20_18_C	109	12.2	32.6	1.12	11.3	0.294	578
20_19_C	118	11.9	33.7	1.19	-	-	-
20_20_C	123	11.7	34.2	1.22	-	-	-
20_21_C	139	11.1	36.1	1.19	-	-	-
20_22_E	157	10.5	38.2	1.17	-	-	-

Ermittelt durch [a] ^{1}H-NMR Analyse ($CDCl_3$), [b] GPC-Analyse ($CHCl_3$), [c] N_2-Physisorption.

Gemäß SAXS-Analyse konnte für die resultierenden Materialien mit PPO-Blocklängen im Bereich von $n/2 = 63 – 109$ eine 2D-hexagonal geordnete Struktur erhalten werden. Die Materialien zeigten zudem definierte Porengrößenverteilungen, die in Abbildung **71** für ausgewählte Proben graphisch dargestellt sind. Die erhaltenen Materialien wiesen Porendurchmesser im Bereich zwischen 7.5 und 11.3 nm auf und ergänzen damit die PEO 8K-Serie hinsichtlich der adressierbaren Porendurchmesser sehr gut.

Anhand ausgewählter SAXS-Daten wird zudem deutlich, dass sich der (100)- Reflex der 2D-hexagonalen Struktur mit längeren PPO-Kettenlängen zu kleineren *q*-Werten verschiebt, was mit einer Vergrößerung der Porendurchmesser einhergeht (Abbildung **71**, links). Anhand einer ausgewählten Probe wurde zudem die hexagonale Struktur durch TEM-Aufnahmen bestätigt.

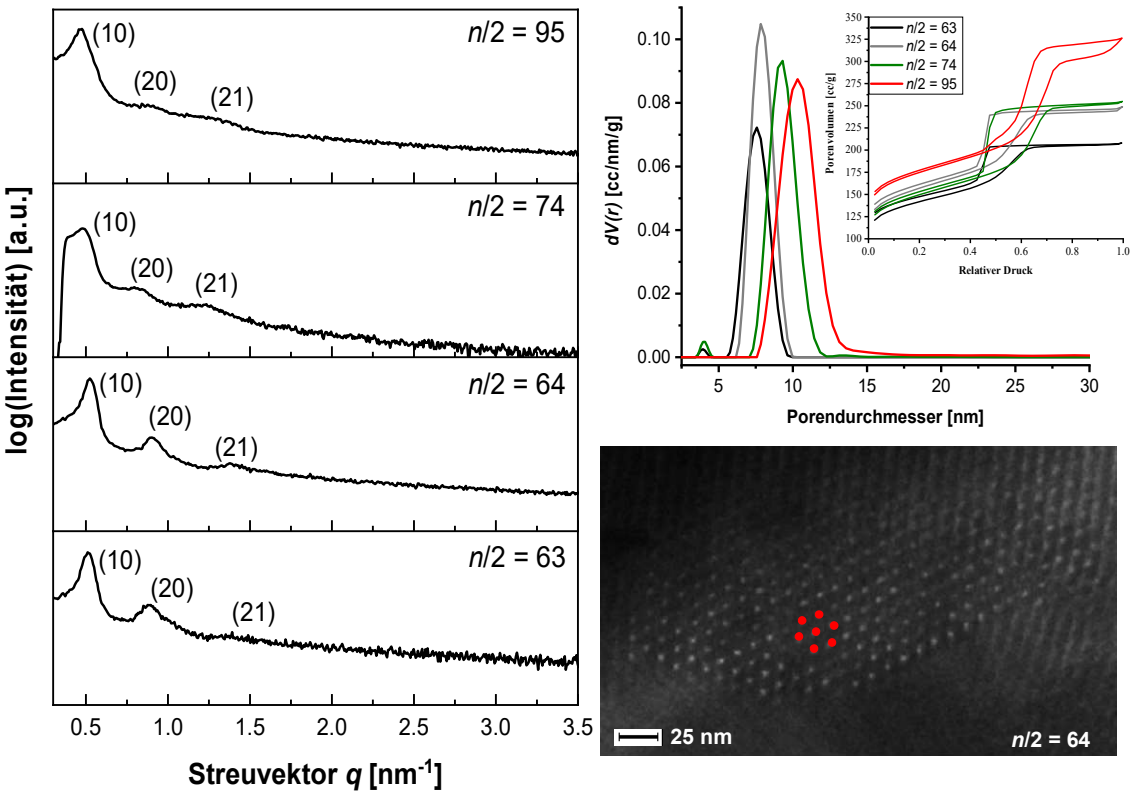


Abbildung 71: SAXS-Diffraktogramme und N_2-Physisorptionsmessungen für ausgewählte Kohlenstoffmaterialien, die durch Template basierend auf der PEO 20K-Polyetherserie hergestellt wurden.

Außerhalb des genannten PPO-Bereiches ($n/2$) konnten keine geordneten Materialien erhalten werden. Dies ist nicht überraschend, da dieser bereits durch die vorangegangenen SAXS-Experimente eingegrenzt werden konnte (Abbildung **70**): Ab einer HLB > 11.1 konnte eine lamellare Mesostruktur beobachtet werden, während der hexagonale Bereich

zum unteren Ende ab einer HLB > 15.0 in eine ungeordnete Mesostruktur übergeht. Dies stimmt gut mit dem Bereich überein, der sich schließlich als geeignet erwies, um OMCs mit einer 2D-hexagonalen Porensymmetrie herzustellen.

In einem weiteren Schritt wurde eine entsprechende PEO 35 000 SDA-Serie ($m = 795$) hergestellt und untersucht ($n/2 = 53$ - 241). Es konnte erneut beobachtet werden, dass die geeignete PPO-Blocklänge zu einem höheren Polymerisationsgrad verschoben war ($78 \leq n/2 \leq 139$) um definierte mesoporöse Kohlenstoffmaterialien zu erhalten. Gleichzeitig reichten die HLB-Werte in einen noch hydrophileren Bereich von 13.7 - 15.9 hinein. Überraschenderweise ermöglichte diese Polyetherserie die Realisierung eines beachtlichen Porendurchmesserbereichs von 10.3 - 17.8 nm, der nicht nur die zuvor beschriebenen Porendurchmesser ergänzt, sondern auch große Mesoporen anspricht, die mit kommerziellen *Pluronics* normalerweise nicht zugänglich sind. In Tabelle **9** sind alle relevanten Informationen bezüglich der verwendeten Blockcopolymere und der resultieren Kohlenstoffmaterialien aufgeführt.

Tabelle 9: Eigenschaften der verwendeten Copolymere ($PPO_{n/2}$-PEO_{795}-$PPO_{n/2}$) und der resultierenden mesoporösen Kohlenstoffmaterialien. Kein Eintrag "-" bedeutet, dass kein 2D-hexagonal geordnetes Material erhalten wurde. n.d = nicht bestimmt (*not determined*).

#	PO[a] n/2	HLB	$M_{n,(calc.)}$[a] [kg mol^{-1}]	$Đ_M$[b]	d_{Meso}[c] [nm]	V_{total}[c] [cc/g]	SSA_{total}[c] [m^{2}g^{-1}]
35_1_C	45	17.4	40.2	1.08	-	-	-
35_2_C	53	17.0	41.1	1.08	7.3	0.262	527
35_3_C	76	16.0	43.8	n.d.	10.3	0.374	712
35_4_C	78	15.9	44.0	1.04	10.6	0.398	688
35_5_C	81	15.8	44.4	1.05	11.4	0.387	638
35_6_C	89	15.5	45.3	1.06	11.3	0.414	661
35_7_C	101	15.0	46.7	1.05	12.3	0.418	652
35_8_C	122	14.2	49.1	1.06	15.6	0.558	738
35_9_C	139	13.7	51.9	1.06	17.8	0.545	737
35_10_C	241	11.1	63.0	1.09	-	-	-

Ermittelt durch [a] ^{1}H-NMR Analyse ($CDCl_3$), [b] GPC-Analyse ($CHCl_3$), [c] N_2-Physisorption.

Wie erwartet zeigten diese nicht nur eine hervorragende Übereinstimmung mit dem SAXS-Muster einer 2D hexagonalen Porenanordnung, sondern waren zusätzlich sehr gut definiert. Dies ist anhand eines repräsentativen Beispiels in Abbildung **72** graphisch dargestellt. Im Anhang (Abbildung **A3**) finden sich weitere SAXS-Diffraktogramme und Physisorptionsdaten der erhaltenen Materialien wieder.

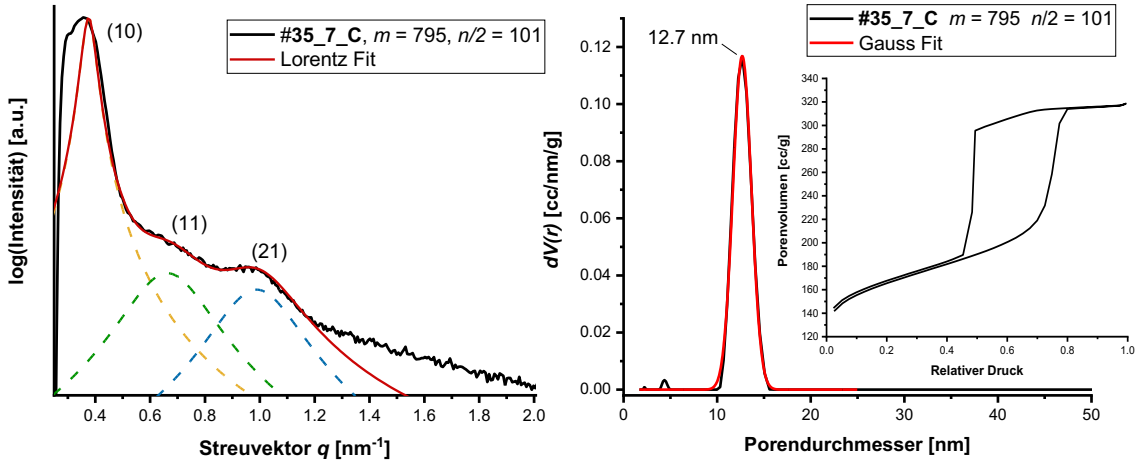


Abbildung 72: SAXS-Diffraktogram (links) mit den zugeordneten Miller Indizes und N_2-Physisorptionsmessung (rechts) eines repräsentativen Kohlenstoffmaterials basierend auf PPO_{101}-PEO_{795}-PPO_{101} als Template. Die Porenverteilung ist als Hauptdiagramm gezeigt (Porengröße aus dem Gauss-Fit ermittelt), während die Isotherme rechts beigefügt ist.

Zusätzlich zu den vorgestellten Polyetherserien wurden Voruntersuchungen zu der PEO 10 000-Serie (m = 227) gemacht. Diese zeigten, dass die Anwendung dieser Polyether-SDAs zu OMCs mit Porengrößen in den Größenordnungen von 5.8 – 10.4 nm führten (Tabelle **10**). Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen, die sich aus den zuvor beschriebenen Experimenten ergeben. Es wurden keine vertiefenden Untersuchungen durchgeführt, da dieser Bereich von Porendurchmessern durch die PEO 20 000- bzw. 35 000-Serie abgedeckt werden kann.

Tabelle 10: Eigenschaften der verwendeten Copolymere ($PPO_{n/2}$-PEO_{227}-$PPO_{n/2}$) und der resultierenden mesoporösen Kohlenstoffmaterialien. Kein Eintrag "-" bedeutet, dass kein 2D-hexagonal geordnetes Material erhalten wurde.

#	PO[a] $n/2$	HLB	$M_{n,(calc.)}$[a] [kg mol^{-1}]	$Đ_M$[b]	d_{Meso}[c] [nm]	V_{total}[c] [cc/g]	SSA_{total}[c] [m^{2}g^{-1}]
10_1_C	54	12.2	16.3	1.09	-	-	-
10_2_C	62	11.6	17.2	1.09	6.6	0.399	812
10_3_C	64	11.4	17.4	1.08	6.8	0.342	678
10_4_C	65	11.4	17.5	1.07	5.8	0.291	640
10_5_C	67	11.3	17.7	1.08	8.6	0.532	870
10_6_C	69	11.1	18.0	1.03	9.8	0.570	876
10_7_C	74	10.8	18.5	1.08	10.2	0.465	738
10_8_C	78	10.5	19.0	1.02	10.4	0.429	708
10_9_C	81	10.3	19.3	1.03	10.3	0.487	759
10_10_C	83	10.2	19.6	1.09	-	-	-

Ermittelt durch [a] ^{1}H-NMR Analyse ($CDCl_3$), [b] GPC-Analyse ($CHCl_3$), [c] N_2-Physisorption.

Alle resultierenden Materialien zeigten SAXS-Muster einer 2D hexagonalen Porenanordnung und zusätzlich sehr gut definierte Porenverteilungen, wie anhand eines repräsentativen Beispiels in Abbildung **73** graphisch dargestellt ist.

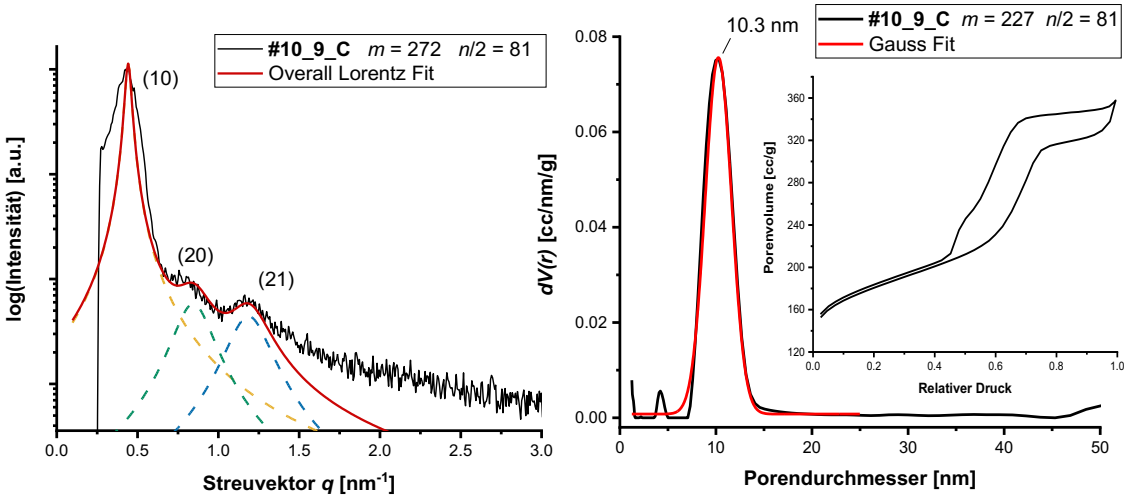


Abbildung 73: SAXS-Diffraktogram (links) mit den zugeordneten Miller Indizes und N_2-Physisorptionsmessung (rechts) eines repräsentativen Kohlenstoffmaterials basierend auf PPO_{81}-PEO_{227}-PPO_{81} als Templat. Die Porenverteilung ist als Hauptdiagramm gezeigt (Porengröße aus dem Gauss-Fit ermittelt), während die Isotherme rechts beigefügt ist.

Zusammenfassend für alle vorgestellten Polyetherserien zeigt Abbildung **74** die Korrelation zwischen dem Mesoporendurchmesser und der PPO-Blocklänge der verwendeten amphiphilen Blockcopolyether. Die Materialien wurden gemäß des verwendeten PEO-Blocks farblich unterschieden: PEO 8K (gelb), PEO 10K (rot), PEO 20K (grün), PEO 35K (blau). Unabhängig des verwendeten PEO-Blocks ist eindeutig eine lineare Abhängigkeit zwischen $n/2$ PPO und dem Porendurchmesser zu beobachten. Für die PEO 35K Datengruppe wurde ein Korrelationskoeffizient von $R = 0.98$ gefunden.

Durch Anpassung der SDA-Eigenschaften (Gesamtmolmasse, HLB und PPO-Blocklänge) ließen sich somit selektiv Porendurchmesser im Bereich von 6 - 18 nm einstellen. Damit steht eine einfache Methode zur Verfügung, um die Poreneigenschaften 2D-hexagonal geordneter Kohlenstoffe maßgeschneidert einzustellen. Überraschenderweise stellte sich zudem heraus, dass SDAs mit sehr hoher Molmasse am besten geeignet sind, um optimale Ergebnisse zu erzielen, was möglicherweise eine Erklärung dafür liefert, warum *Reverse Pluronics* häufig als ungeeignet für die Herstellung von gut geordneten mesoporösen Kohlenstoffen gehalten wurden, da diese kommerziell nur in niedrigen Molmassen erhältlich sind.

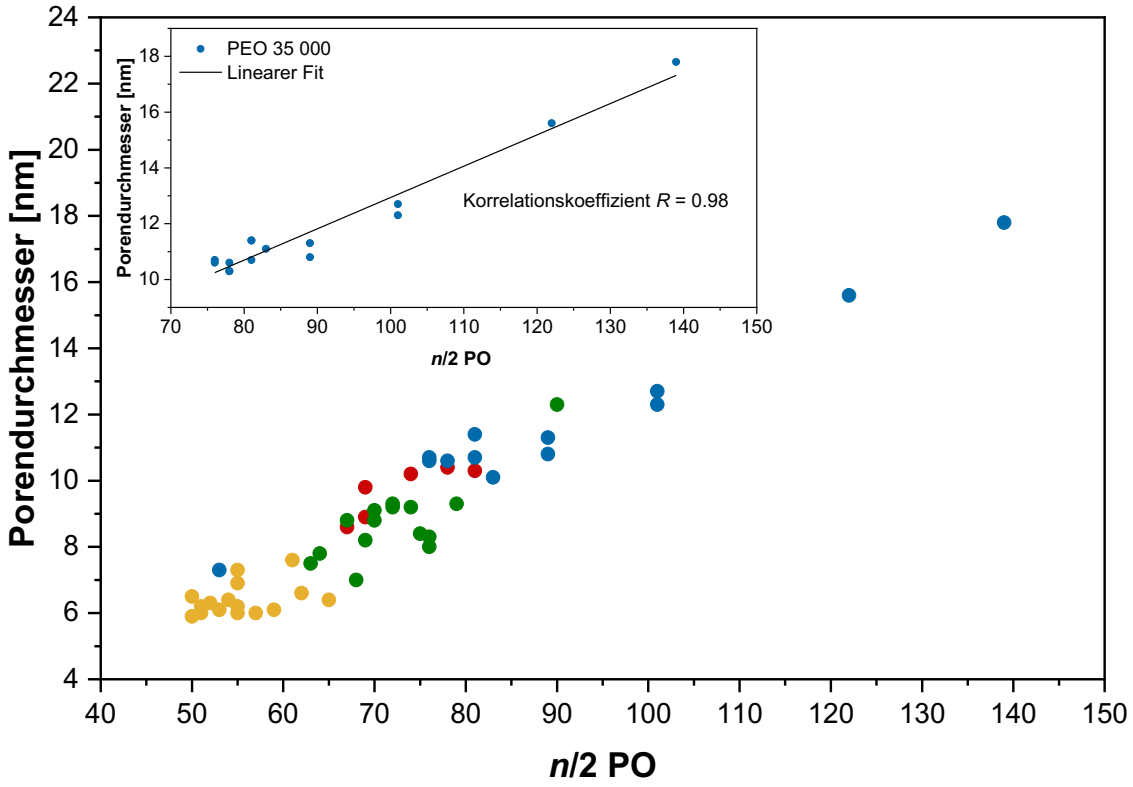


Abbildung 74: Korrelation zwischen der PPO-Blocklänge ($n/2$) des verwendeten Blockcopolymers (basierend auf PEO8K (gelb), PEO10K (rot), PEO20K (grün), PEO35K (blau)) und dem Porendurchmesser des zugehörigen 2D-hexagonal geordneten mesoporösen Kohlenstoffmaterials.

Es sollte betont werden, dass die Korrelation ausschließlich hochgradig geordnete, unverzerrte Kohlenstoffmaterialien umfasst, die überwiegend spezifische Oberflächen im Bereich zwischen SSA_{total} = 550 - 750 m^2/g aufweisen. Dies liegt im Vergleich zu typischen OMCs (FDU-15 (d_{Meso} = 3.8 nm)[354] oder FDU-16 (d_{Meso} = 4.9 nm)[355]) zwar am unteren Ende der zugänglichen Oberflächen, was jedoch mit der Tatsache einhergeht, dass Proben mit vergleichsweise großen Mesoporen analysiert wurden. Für die Poren wurden größtenteils Volumina zwischen V_{total} = 0.32 und 0.45 cm^3/g ermittelt. Wie erwartet wurden die höchsten Werte von 0.55 und 0.56 cm^3/g für die Proben #35_8_C und #35_9_C ermittelt, die Kohlenstoffmaterialien mit dem größten in dieser Arbeit beobachteten Porendurchmesser (15.6 nm, 17.8 nm).

Zudem fiel bei näherer Betrachtung der Physisorptionsdaten auf, dass sich die Porengrößenverteilung bei größeren Mesoporen verbreitert (Abbildung **75**). Dies basiert auf der Tatsache, dass größere Mesoporen von längeren PPO-Blöcken herrühren und somit selbst bei sehr gut definierten Polymeren der absolute Unterschied zwischen den längsten und kürzesten PPO-Blöcken zunimmt. Daraus resultieren vermutlich weniger einheitliche Mizellen wodurch breitere Mesoporengrößenverteilungen zu beobachten sind.

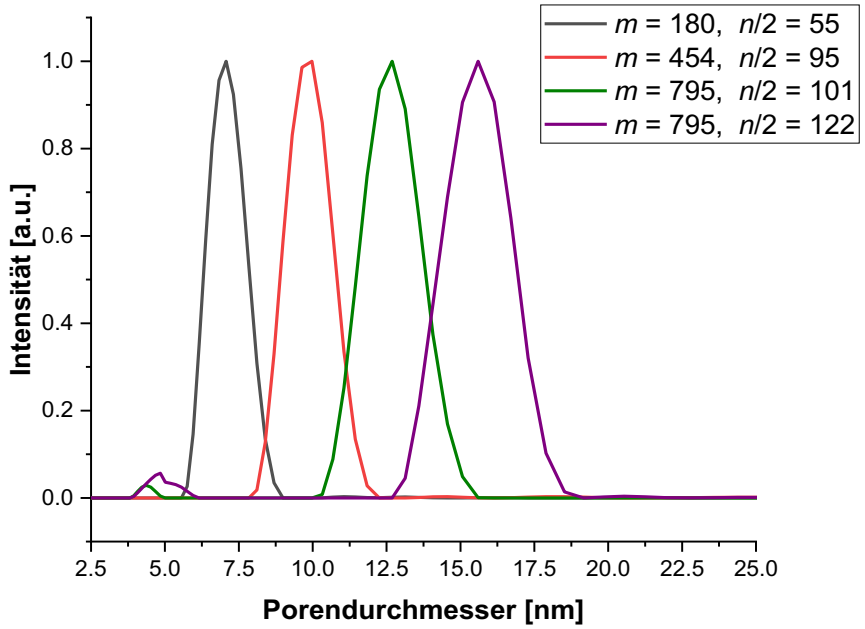


Abbildung 75: Porengrößenverteilungen (N_2-Sorption) für OMCs hergestellt aus verschiedenen Polyether-SDAs.

Zusätzlich ist anzumerken, dass sich die Gesamtoberflächen aller untersuchten OMCs unabhängig vom Porendurchmesser nicht wesentlich unterscheiden (Vgl. Tabelle **7** - **10**), was höchstwahrscheinlich eine Folge dickwandiger, langer und säulenförmiger Mesoporen ist, die in einer hexagonalen 2D-Anordnung vorliegen und dadurch besonders anfällig für Porenverstopfungsphänomene (Defekte, nicht parallele hexagonale Domänen) sind. Diese Annahme wird zusätzlich durch die Tatsache gestützt, dass ein größeres Porenvolumen mit einer größeren Oberfläche und umgekehrt einhergeht. Als Beispiele hierfür können die jeweils drei unabhängigen Kohlenstoffmaterialien betrachtet werden, die aus dem Polyether PPO_{55}-PEO_{180}-PPO_{55} oder PPO_{81}-PEO_{795}-PPO_{81} (Tabelle **11**) hergestellt wurden. Folgerichtig ist, dass derartige Verstopfungsphänomene keine Auswirkungen auf den Mesoporendurchmesser haben, der dementsprechend nicht mit der spezifischen Oberfläche oder dem Porenvolumen korreliert ist.

Tabelle 11: Eigenschaften der verwendeten Copolymere ($PPO_{n/2}$-PEO_m-$PPO_{n/2}$) und der resultierenden mesoporösen Kohlenstoffmaterialien.

#	PO[a] $n/2$	d_{Meso}[c] [nm]	V_{total}[c] [cc/g]	SSA_{total}[c] [m^2g^{-1}]
8_10_C	55	7.0	0.449	822
8_10_C*	55	6.0	0.387	818
8_10_C*2	55	7.3	0.286	646
35_5_C	81	11.4	0.387	638
35_5_C*	81	11.3	0.378	689
35_5_C*2	81	10.7	0.290	510

Ermittelt durch [a] ^{1}H-NMR Analyse ($CDCl_3$), [b] GPC-Analyse ($CHCl_3$), [c] N_2-Physisorption.

Die Mikroporosität wurde separat für jeweils ein repräsentatives Material jeder Polyetherserie betrachtet. Anhand Tabelle **12** konnte festgestellt werden, dass unabhängig von der verwendeten PEO-Einheit ähnliche Werte für SSA_{micro} und V_{micro} gefunden wurden. Diese Beobachtung korreliert mit der ausgewählten niedrigen Karbonisierungstemperatur von 700 °C zur Vermeidung einer übermäßigen Mikroporenbildung und unterstützt die Annahme, dass durch diesen Templating-Ansatz unabhängig vom Mesoporendurchmesser relativ einheitliche Materialien generiert werden können.

Tabelle 12: Direkter Vergleich der Mikro- und Mesoporosität mehrerer Kohlenstoffmaterialien, die aus verschiedenen Polyether-SDAs gewonnen wurden.

Polymer	**Mikroporen + Mesoporen** SSA_{total} [m²/g] / V_{total} [cc/g][a)]	**Mikroporen** SSA_{Mikro} [m²/g] / V_{Mikro} [cc/g][a)]
PPO_{63}-PEO_{180}-PPO_{63}	686 / 0.445	346 / 0.147
PPO_{75}-PEO_{454}-PPO_{75}	570 / 0.394	357 / 0.147
PPO_{82}-PEO_{454}-PPO_{82}	599 / 0.390	399 / 0.164
PPO_{89}-PEO_{795}-PPO_{89}	576 / 0.379	404 / 0.163

[a)] Ermittelt durch N_2-Physisorption.

Die vorhandene Einheitlichkeit der generierten Materialien konnte zudem zusätzlich durch weitere Analytik-Methoden unterstützt werden. Repräsentativ wurden dazu ausgewählte Materialien mittels Raman, EDX (energiedispersive Röntgenspektroskopie, *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) und XRD (Röntgendiffraktometrie, *X-ray Diffraction*) untersucht. Die Messungen wurden von FELIX MARKUS und ULRICH HAGEROTH durchgeführt. Die XRD-Diffraktogramme in Abbildung **76** zeigen für ausgewählten Materialien die typischen Signale für teilweise graphitisierten Kohlenstoff (breite Peaks bei 23° und 43°).

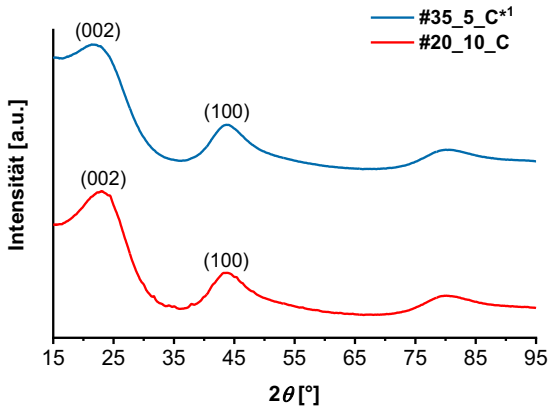


Abbildung 76: Weitwinkel-XRD-Analyse von zwei ausgewählten Materialproben basierend auf PPO_{72}-PEO_{454}-PPO_{72} und PPO_{81}-PEO_{795}-PPO_{81}.

Durch Raman-Messungen konnten für die verschiedenen Materialien ID/IG-Verhältnisse zwischen 2.4 und 2.7 ermittelt werden, wobei die jeweils zwei charakteristische Banden für

ungeordneten (*disordered*) glasartigen (D) und graphitisierten (G) Kohlenstoff stehen (Abbildung **77**). Dies zeigt, dass unabhängig vom verwendeten Templat unvollständig graphitierte und heteroatomreiche Materialien generiert werden.

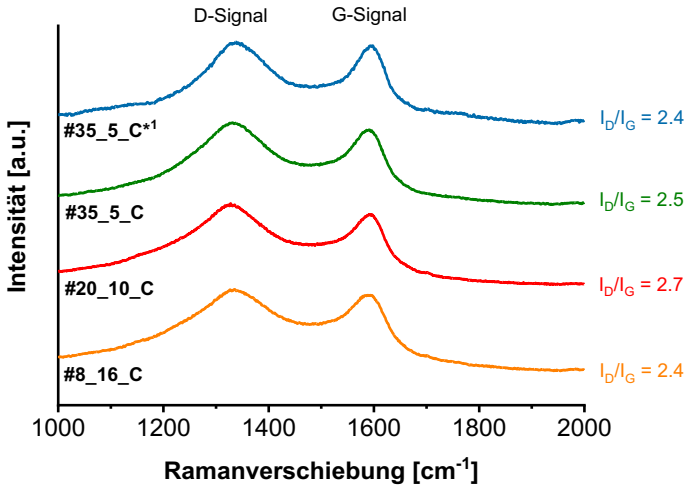


Abbildung 77: Raman-Analyse ausgewählter Materialien basierend auf unterschiedlichen Blockcopolyethern. Der Peak für ungeordneten (D) und graphitierten (G) Kohlenstoff liegt bei 1350 cm^{-1} bzw. 1590 cm^{-1}. Die entsprechenden Verhältnisse (abgeleitet durch Integration der Peakflächen) sind ebenfalls angegeben.

Abbildung **78** zeigt die EDX-Aufnahmen eines repräsentativen Beispiels und unterstützt ebenfalls die Aussage, dass der vorgestellte Ansatz einheitliche Materialien hervorbringt. Für die untersuchten Proben konnten ähnliche Verteilungen der untersuchten Elemente (C, O, Na) gefunden werden. XRD-, Raman- und EDX-Daten weiterer Materialien können den *Supplemental Information* (SI) der Veröffentlichung entnommen werden.[134]

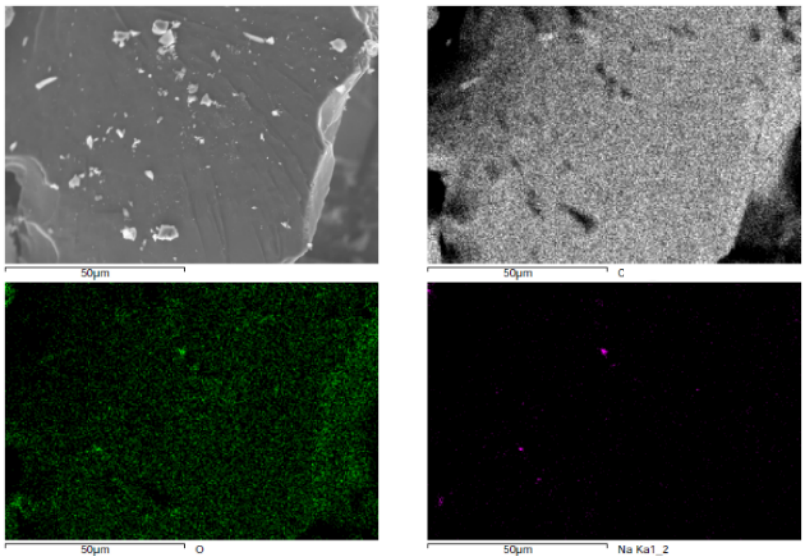


Abbildung 78: EDX-Aufnahmen des Materials #35_05_C*1 (PPO_{81}-EO_{795}-PPO_{81}), zur Analyse der Verteilung von Kohlenstoff- (weiß), Sauerstoff- (grün) und Natrium (violett).

Zuletzt wurde die Reproduzierbarkeit dieses synthetischen Ansatzes untersucht. Es wurden unabhängige Wiederholungsexperimente durchgeführt, wobei derselbe Polyether als SDA verwendet wurde (Tabelle **13**). Insgesamt ließ sich feststellen, dass die Herstellung gut definierter OMC-Materialien des Typs *p6mm* mit zunehmender Molmasse des verwendeten Polyether-SDAs verlässlicher wird. Bei SDAs mit hohem DP (siehe PEO 35K-Serie) konnten nur sehr geringe Schwankungen zwischen 0.3 – 0.5 nm bezüglich des erhaltenen Porendurchmesser beobachtet werden. Hingegen wurden bei Polyethern mit niedrigem DP (siehe PEO 8K-Serie) Schwankungen von bis zu 1.3 nm gefunden. Ein weiterer Vorteil hochmolekularer Polyether liegt in der selektiven Adressierbarkeit der Mesoporendurchmesser über eine weitaus größere Bandbreite. Zusätzlich unterstreicht das Resultat, dass mit den PEO 4K- und 6K-Polyetherserien unter den verwendeten Bedingungen keine geordneten OMCs generiert werden konnten die Tatsache, dass die Molmasse der Polyether eine entscheidende Rolle spielt und der HLB-Wert alleine nicht ausreicht, um geeignete SDAs zu identifizieren.

Tabelle 13: Durchgeführte Wiederholungsversuche, indem der gleiche Copolyether als SDA zur unabhängigen Herstellung von Kohlenstoffmaterialien geführt hat.

#	PO[a] $n/2$	HLB	$M_{n,\,(calc.)}$[a] [kg mol^{-1}]	d_{Meso}[c] [nm]	V_{total}[c] [cc/g]	SSA_{total}[c] [m^{2}g^{-1}]
8_6_C	51	11.4	13.9	6.0	0.384	780
8_6_C*	51	11.4	13.9	6.2	0.409	821
8_10_C	55	11.1	14.3	7.0	0.449	616
8_10_C*	55	11.1	14.3	6.0	0.387	818
10_6_C	69	11.1	18.0	9.8	0.570	876
10_6_C*	69	11.1	18.0	8.9	0.280	537
20_8_C	67	14.4	27.7	7.4	0.319	640
20_8_C^M*	67	14.4	27.7	8.8	0.423	829
20_17_C	103	12.5	31.9	10.4	0.349	657
20_17_C*	103	12.5	31.9	9.0	0.259	544
20_18_C	109	12.3	32.6	11.3	0.294	578
20_18_C*	109	12.3	32.6	10.3	0.287	548
35_3_C	76	16.0	43.8	10.3	0.374	712
35_3_C*	76	16.0	43.8	10.6	0.347	671
35_4_C	78	15.9	44.0	10.6	0.398	688
35_4_C*	78	15.9	44.0	10.3	0.303	536
35_5_C	81	15.8	44.4	11.4	0.387	638
35_5_C*	81	15.8	44.4	11.3	0.378	689
35_6_C	89	15.5	45.3	11.3	0.414	661
35_6_C*	89	15.5	45.3	10.8	0.363	622
35_7_C	101	15.0	46.7	12.3	0.418	652
35_7_C*	101	15.0	46.7	12.7	0.465	710

Ermittelt durch [a] ^{1}H-NMR Analyse ($CDCl_3$), [b] GPC-Analyse ($CHCl_3$), [c] N_2-Physisorption.

2.2.1.4 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend wurde ein schneller und effizienter Ansatz für die Herstellung von geordneten mesoporösen Kohlenstoffmaterialien des Typs *p6mm* vorgestellt, der auf der maßgeschneiderten Synthese sogenannter *Reverse Pluronics* basiert. Dabei konnten durch die geschickte Wahl der SDA-Eigenschaften (Gesamtmolmasse, Verhältnis von *n* und *m* (HLB) und PPO-Blocklänge) Porendurchmesser im Bereich von 5.8 – 17.8 nm selektiv eingestellt werden. Dies gelang durch die Verwendung hochmolekularer Polyether, deren Herstellung durch die jüngsten Fortschritte in der Polymerisationskatalyse ermöglicht wurde.[15]

Die erhaltenen Materialien wurden durch SAXS- und Physisorptionsmessungen untersucht und bestätigten eine 2D-hexagonale Porenanordnung und monomodale, definierte Porengrößenverteilungen. Die Möglichkeit, die Porengröße durch eine einfach handhabbare Methode einstellen zu können, kombiniert mit den definierte Poreneigenschaften, dürfte für alle Arten von porengrößenabhängigen Anwendungen von OMCs, unter anderem der Katalyse oder Energiespeicherung und -umwandlung, von großem Nutzen sein. Zudem stellte sich heraus, dass ein Molekulargewicht von mindestens M_n = 13 500 g/mol erforderlich ist, um unter den beschriebenen Bedingungen geordnete Materialien zu erhalten, was möglicherweise eine Erklärung dafür liefert, dass *Reverse Pluronics* bisher als ungeeignet für die Herstellung von geordneten mesoporösen Kohlenstoffen eingestuft wurden. Überraschenderweise zeigte sich, dass SDAs mit sehr hoher Molmasse besonders geeignet sind, um optimale Ergebnisse zu erzielen. Besonders überzeugend ist zudem die Reproduzierbarkeit dieses Templating-Ansatzes, durch den zuverlässig einheitliche Materialien generiert werden können.

Mit Hilfe von SAXS-Experimenten konnte zudem aufgeklärt werden, dass die Strukturausbildung dem EISA Prozess folgt, der durch ZHAO und DAI etabliert wurde.[11,12] Zudem wurde ersichtlich, dass die erwünschte hexagonale Porenanordnung nur für einen bestimmten HLB-Bereich zugänglich ist, der durch die Wahl des Makroinitiators variiert. In jüngsten Untersuchungen konnte bestätigt werden, dass der für die hexagonale Anordnung zugängliche Bereich durch Änderung des Verhältnisses von Resol zu Templat manipuliert werden kann. So konnte in Kooperation mit PATRICIA SONNENBERG anhand des repräsentativen Blockcopolyethers PPO_{105}-PEO_{180}-PPO_{105} gezeigt werden, dass durch Erhöhung des Resolanteils ein geordnetes Kohlenstoffmaterial mit d_{Meso} = 10.7 nm erhalten werden kann, wohingegen für den vorgestellten Ansatz die geeignete PPO-Blocklänge auf $n/2 < 68$ (HLB < 10.0 für PEO 8K) und der adressierbare Porendurchmesser auf

d_{Meso} = 7.6 nm limitiert wurde. Zusätzlich zeigte das erhaltene Material eine 2D-hexagonale Porenanordnung und wies eine enge, monomodale Porenverteilung auf (Abbildung **79**).

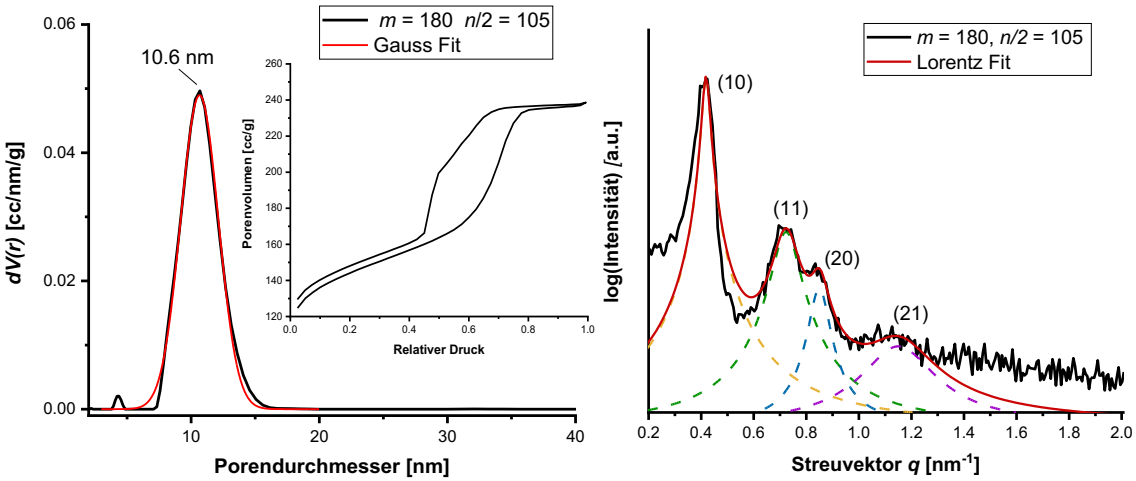


Abbildung 79: Physisorptions- und SAXS- Daten eines 2D-hexagonal geordneten Kohlenstoffmaterials durch Verwendung von PPO_{105}-PEO_{180}-PPO_{105} und einem erhöhten Resolanteil.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss des Resolanteils nicht weiter untersucht, da der für den SFB 1333 etablierte synthetische Ansatz ausschließlich die Änderung des Porendurchmessers über die Anpassung der Templateigenschaften vorsah. Diese Folgeuntersuchungen lassen jedoch vermuten, dass die Möglichkeit besteht, Materialien mit Porendurchmessern d_{Meso} > 17.8 nm zu adressieren. Dies könnte von großem Interesse sein und sollte in Zukunft weiter untersucht werden.

2.2.2 Porenverengung durch Quellmittel GTA

2.2.2.1 Einleitung

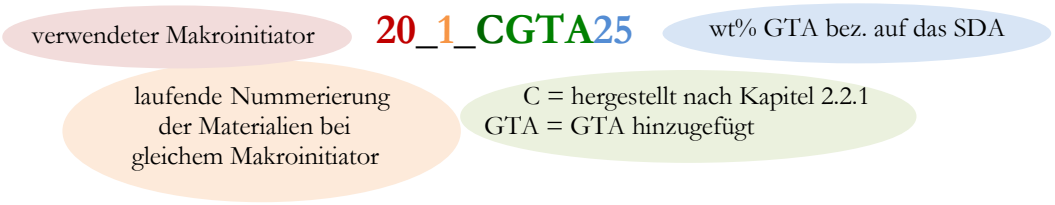
Wie im vorangegangenen Kapitel **2.2.1** vorgestellt, können durch sogenannte *Reverse Pluronics* Porengrößen von mesoporösen Kohlenstoffmaterialien in einem breiten Bereich selektiv eingestellt werden. Bei kommerziellen *Pluronic*-Tensiden ist hingegen nur eine gewisse Variation der Porengröße (ca. 3.6 – 6.2 nm)[16,277,296,356] durch Anpassung des karbonisierbaren Phenolvorläufers oder durch Änderung der Zusammensetzung der selbstorganisierten Mischung möglich. Das Ansteuern größerer Poren durch Anpassung dieser Parameter ging im Allgemeinen mit einem Verlust der geordneten Struktur einher.[296] Inzwischen sind mehrere Beispiele für die Anwendung von Quellmitteln zur Anpassung der OMC-Porosität

bekannt.[219,241,284,289,304] Dabei ist die Strategie, Mizellen-bildende Polymere (z.B Pluronics) mit gut verfügbaren, unpolaren Quellmitteln zu kombinieren nicht auf OMCs beschränkt, im Gegenteil, sie wurde bereits früher auf maßgeschneiderte mesoporöse Siliziumdioxid-Materialien angewandt.[219] 2019 konzentrierten sich VOGT *et al.* auf ein OMC-Siliciumdioxid-Hybridmaterial und stellten eine direkte Strategie zur Porenerweiterung bzw. Porenverengung vor, die eine Beeinflussung der Größe der Mizelle, insbesondere ihrer lipophilen Kerne durch Zugabe von niedermolekularen Additiven als Quellmitteln, vorsieht.[16] Es wurden schwerflüchtige Additive mit unterschiedlichen Polaritätsprofilen untersucht: So konnte der Porendurchmesser bei Verwendung von 1.3.5-Trimethylbenzol (TMB) von 5.9 auf 8.1 nm erhöht werden. Die Anwendung von Dioctylphthalat (DOP) ermöglichte sogar den Zugang zu Mesoporen bis zu 13.5 nm. Hingegen konnte die Mesoporengröße durch das hydrophile Glycerintriacetat (GTA) von 5.9 auf 4.8 nm verringert werden. Bei GTA handelt es sich somit nicht um ein klassisches Quellmittel, sondern es fungiert entweder als Quellmittel für die hydrophile Phase (EtOH) oder als Co-Tensid. Es wird vermutet, dass es sich im PEO-Block löst und schließlich zu einer Verkleinerung des Packungsparameters führt. Die von VOGT *et al.* beschriebenen Beobachtungen bestätigen, dass die beiden wichtigsten physikalischen Parameter der Quellmittel ihre Hydrophobie und der Hansen-Löslichkeitsparameter sind, der die Wechselwirkungen des Lösungsmittels mit den verschiedenen Komponenten des Templates beschreibt.

Auf Grundlage dieser Veröffentlichung wurde in diesem Arbeitsabschnitt der Einfluss des weniger hydrophoben Quellmittels GTA für die Porenverengung von mesoporösen Kohlenstoffmaterialien untersucht, wobei das in Kapitel **2.2.1** vorgestellte Modellsystem verwendet werden soll. Mit dem Ziel, Porengrößen im Bereich $d_{\mathrm{Meso}} = 6.0 – 9.0$ nm zu adressieren, wurden als Templat *Reverse Pluronics* auf Basis von PEO 20 000 gewählt, die ohne die Verwendung eines Quellmittels Poren im Bereich von 7.5 – 11.3 nm erzielten. Der genannte Porengrößenbereich ist von besonderem Interesse für den SFB1333, da *Confinement* Effekte zu erwarten sind. Für einen direkten Vergleich der erzielten Porengrößen wurde eine Auswahl an Kohlenstoffproben aus Kapitel **2.2.1.3** herangezogen.

2.2.2.2 Synthese und Charakterisierung

Die Bezeichnung aller in diesem Kapitel aufgeführten Kohlenstoffmaterialien setzen sich folgendermaßen zusammen:



Die Synthese der mesoporösen Kohlenstoffmaterialien erfolgte nach dem im Kapitel **2.2.1.2** beschriebenen Herstellungsprozess. Der einzige Unterschied bestand darin, dass das Quellmittel für 2 h bei 40 °C mit dem in Ethanol gelösten Polymer gerührt wurde, bevor das Phenolharz hinzugegeben wurde. Detaillierte Informationen bezüglich der Materialvorbereitung können im Kapitel **3.3.2.3** eingesehen werden. Bezüglich der Charakterisierung der Materialien wurde genauso verfahren, wie in Kapitel **2.2.1.2** erläutert.

2.2.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Anhand eines repräsentativen Beispiels (PPO_{95}-PEO_{454}-PPO_{95}) wurde zunächst ein geeignetes Gewichtsverhältnis von GTA relativ zum Template gesucht, um eine Porenverkleinerung zu erzielen**.** Da GTA eher hydrophil ist, wird vermutet, dass es sich teilweise an die PEO-Segmenten anreichert, wodurch die Knotenpunkte (PPO-Segmente) des BCP-Netzwerkes zusammengedrückt werden. Da im vorangegangenem Kapitel gezeigt wurde, dass das PPO-Segment die Porengröße bestimmt, würde demnach eine Verkleinerung des Porendurchmessers resultieren. Das Ziel ist es, definierte Mengen in die Mizellenhülle zu migrieren, während unkontrollierte Quellung vermieden werden soll. Da die Aufnahme von Quellmitteln in den Mizellen fein ausbalanciert sein muss, sollte zunächst der geeignete Konzentrationsbereich eingegrenzt werden, was im Folgenden anhand des repräsentativen Beispiels PPO_{95}-PEO_{454}-PPO_{95} veranschaulicht und diskutiert wird. Tabelle **14** enthält die relevanten Eigenschaften aller aus dieser Versuchsreihe hergestellten OMCs. Für das Kohlenstoffmaterial #20_12_C resultierte der Einsatz von 25 wt% GTA (bez. auf PPO_{95}-PEO_{454}-PPO_{95}) in einem Rückgang der Porengröße von 10.3 nm auf 9.1 nm. Eine weitere Erhöhung auf 50 wt% GTA führte zu keiner weiteren Veränderung im Porendurchmesser.

Tabelle 14: Eigenschaften der mesoporösen Kohlenstoffmaterialien, die durch PPO_{95}-PEO_{454}-PPO_{95} als Template und unter Verwendung von GTA hergestellt wurden.

#	d_{Meso}[a)] [nm]	V_{total}[a)] [cc/g]	SSA_{total}[a)] [m^2g^{-1}]
20_12_C	10.3	0.463	793.54
20_12_GTA25	9.1	0.358	662.13
20_12_GTA50	9.1	0.386	738.10
20_12_GTA70	10.3	0.0046	78.78

Ermittelt durch [a)] N_2-Physisorption.

Die Porenverteilungen und zugehörigen Adsorptions-Desorptions-Isothermen der generierten Materialien sind in Abbildung **80** graphisch dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass sich die Hystereseschleife in den Isothermen mit Zugabe von 25 wt% bzw. 50 wt% GTA zu einem niedrigeren P/P_0 verschiebt. Zudem ist eine geringfügige Verbreiterung der mit GTA generierten Materialien zu beobachten. Dies deutet auf einen gewissen Ordnungsverlust im System hin, was anhand der SAXS-Daten ebenfalls zu beobachten war (Abbildung **80**, rechts). Mit zunehmender GTA-Konzentration verbreitern sich die Reflexe, Peaks höherer Ordnung gehen schließlich verloren. Eine Ausnahme stellte das Material #20_12_GTA25 dar, welches einen intensiven (20) Reflex zeigt.

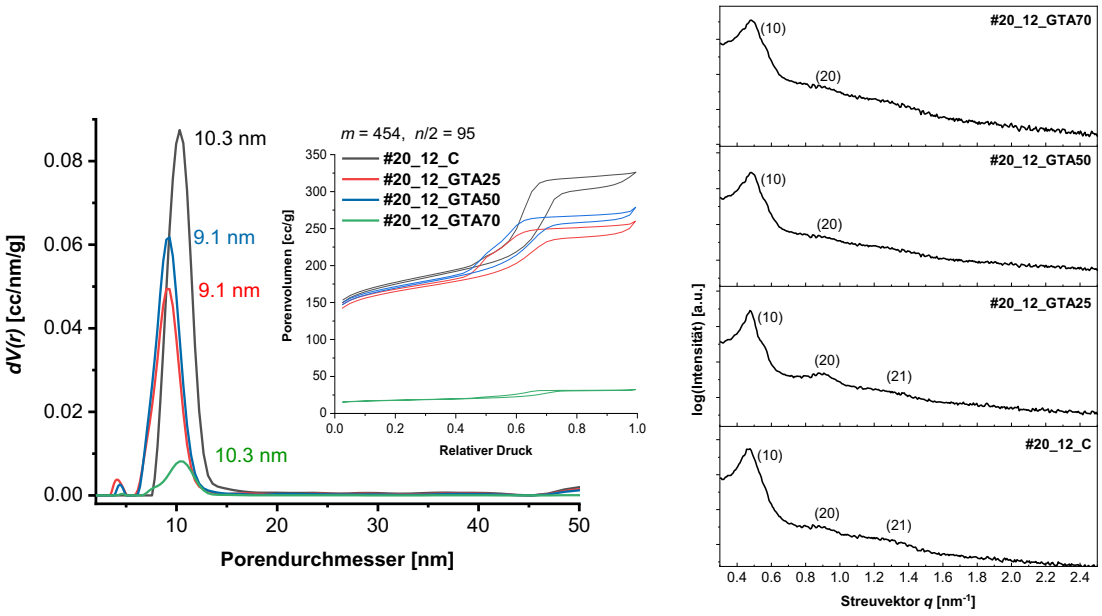


Abbildung 80: Porenverteilung und Isothermen (links) der erhaltenen Materialien durch Verwendung verschiedener Anteile an GTA. Die SAXS Diffraktogramme bestätigen zudem die vorhandene 2D- hexagonale Porenanordnung (rechts).

Zuletzt wurde der GTA-Anteil auf 70 wt% erhöht, wobei bezogen auf das Material ohne Quellmittel keine Porenverkleinerung beobachtet werden kann. Bei Betrachtung der BET-

Daten fällt zudem auf, dass das Porenvolumen und die Oberfläche extrem niedrig sind, was vermuten lässt, dass die Poren teilweise kollabiert sind (Tabelle **14**, Abbildung **80**, links). Dies konnte durch die SAXS-Analyse bestätigt werden.

Es zeigte sich bereits eindeutig anhand der vorgestellten Ergebnisse, dass GTA zu einer Reduktion des Porendurchmessers führt, jedoch scheinen die Werte stark zu streuen. Es wurde dennoch, nachdem durch das zuvor beschriebene Experiment bestätigt wurde, dass eine Porenverkleinerung durch GTA ermöglicht werden kann, eine Versuchsreihe für ein ähnliches Blockcopolymer (PPO_{100}-PEO_{454}-PPO_{100}) durchgeführt. Der Einfluss der GTA-Konzentration wurde dabei in kleineren Abständen im Bereich w_{GTA} = 10 – 70 wt% untersucht. Alle relevanten Materialeigenschaften können der Tabelle **15** entnommen werden.

Tabelle 15: Eigenschaften der mesoporösen Kohlenstoffmaterialien unter Verwendung des Quellmittels GTA.

#	d_{Meso}[a)] [nm]	V_{total}[a)] [cc/g]	SSA_{total}[a)] [m^2g^{-1}]
20_15_C	11.0	0.350	567.42
20_15_GTA10	10.0	0.347	660.82
20_15_GTA20	9.5	0.322	663.54
20_15_GTA25	9.3	0.321	610.38
20_15_GTA30	10.4	0.373	684.31
20_15_GTA40	9.8	0.371	719.19
20_15_GTA50	10.3	0.397	755.74
20_15_GTA60	10.0	0.419	765.57
20_15_GTA70	9.4	0.324	627.11

Ermittelt durch [a)] N_2-Physisorption.

Anhand Tabelle **15** und den erhaltenen Porenverteilungen der Materialien (Abbildung **81**, links) wird deutlich, dass der Einsatz von 25 wt% und 70 wt% GTA zur geringsten Porengröße führt. Durch Abbildung **81** (rechts) wird ersichtlich, dass die Porengröße bis zu einer Konzentration von 25 wt% GTA stetig sinkt. Durch den Einsatz von 30 wt% GTA kann nur eine geringfügige Porenschrumpfung um 0.6 nm erzielt werden, während höhere Konzentrationen w_{GTA} > 50 wt% wiederum eine Schrumpfung des Porendurchmessers um bis zu 1.5 nm (70 wt%) ermöglichen. Bei genauerer Betrachtung der Porengrößenverteilung mit der Zugabe von 30, 50 und 60 wt% GTA wird deutlich, dass sich diese verschärfen, was auf eine verbesserte Einheitlichkeit der geordneten Struktur unter diesen Bedingungen hindeutet. Diese Materialien zeigen jedoch auch die geringste Porenverkleinerung. Hingegen konnte bei GTA-Konzentrationen, durch die sich die durchschnittliche Porengröße um

d_{Meso} ~ 1.5 nm ändert, Verbreiterungen bezüglich der Porenverteilung beobachtet werden. Dies steht im Einklang mit den erhaltenen SAXS-Daten, die zeigen, dass nur schwach geordnete Mesostrukturen vorliegen (Abbildung **82**).

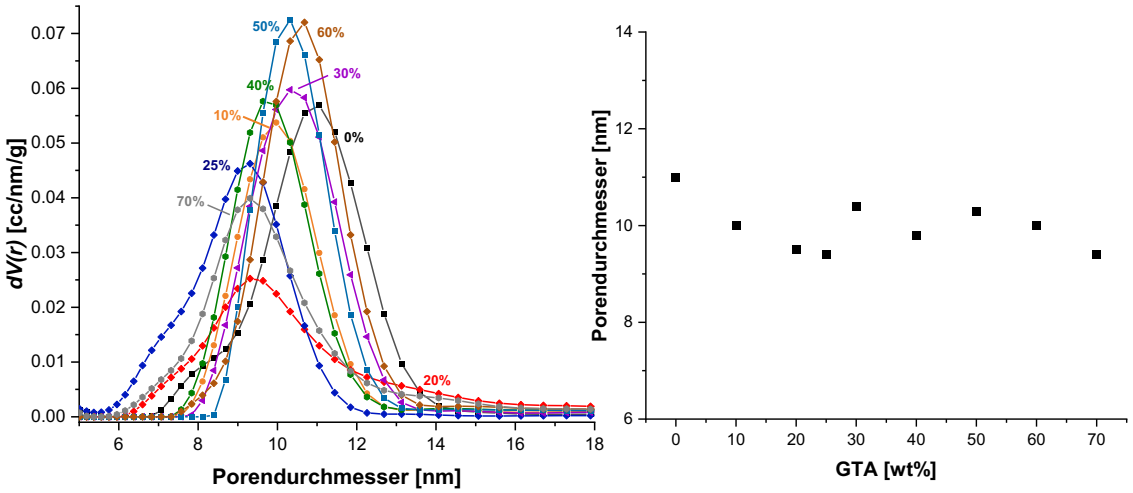


Abbildung 81: (links) Porenverteilung der resultierenden Materialien, die mit verschiedenen Konzentrationen an GTA hergestellt wurden. (rechts) Schrumpfen des Porendurchmessers (bestimmt aus N_2-Adsorptionsisothermen) durch Einsatz von GTA.

Zur Beurteilung der Porenanordnung zeigt Abbildung **82** die charakteristischen Reflexe der generierten Materialien, die mit einer 2D-hexagonalen Symmetrie übereinstimmen.

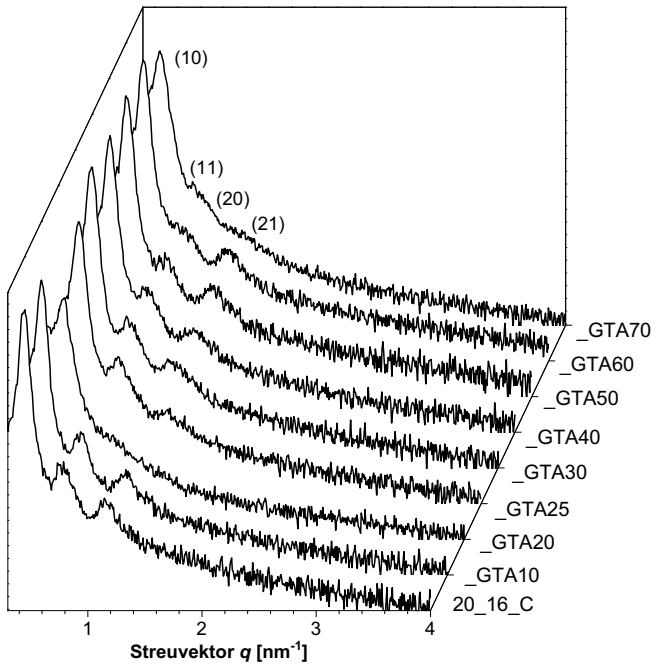


Abbildung 82: SAXS-Diffraktogramme der erhaltenen OMCs durch Einsatz verschiedener GTA-Konzentrationen.

Während die Materialien #20_15_GTA10, _GTA25, _GTA30 und _GTA40 stark ausgeprägte Reflexe zeigen, die den Millerschen Indizes *hk* = (10), (11), (20) und (21) zugeordnet werden können, wurde im Besonderen für die Materialien #_GTA20 und #_GTA70, durch die eine Schrumpfung von ~ 1.5 nm erzielt werden konnten, eine Abflachung und teilweise das Ausbleiben dieser Reflexe beobachtet. Dies lässt darauf schließen, dass die Poren dieser Materialien teilweise kollabiert sind. Dies stimmt mit den erhaltenen Physisorptionsdaten überein.

Die den Porenverteilungen zugehörigen Hystereseschleifen können dem Anhang (Abbildung **A4**) entnommen werden. Unabhängig von der verwendeten GTA-Konzentration wurden ausschließlich Typ-IV-Isothermen beobachtet. Bei Betrachtung der aus den Physisorptionsdaten gewonnenen Materialeigenschaften geht zudem hervor, dass die *SSA* und das Porenvolumen nicht mit der Porengröße korreliert. Dies zeigt, dass die Materialien bei Zugabe des Quellmittels relativ einheitlich bleiben.

Es galt ein geeignetes Gewichtsverhältnis von GTA relativ zum Templat zu finden, um eine Porenverkleinerung von d_{Meso} ~ 1.5 nm zu erzielen. Aufgrund der zuvor erzielten Ergebnisse wurden weitere Blockcopolymere basierend auf PEO 20K mit PPO-Blöcken im Bereich $n/2 = 63 – 118$ ausschließlich durch die Verwendung von 25 wt% GTA in Kohlenstoffmaterialien überführt. In vorangegangenen Experimenten zeigte die Verwendung dieser GTA-Konzentration die verlässlichsten Ergebnisse bezüglich der Materialeigenschaften und der erzielten Porenschrumpfung um d_{Meso} ~ 1.5 nm. Die wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Templates und der resultierten OMCs können der Tabelle **16** entnommen werden. Zum direkten Vergleich des erzielten Porendurchmessers wurden Materialien aus Kapitel **2.2.1.3** herangezogen. Anhand der Tabelle **16** und Abbildung **83** (links) wird ersichtlich, dass der Porendurchmesser um $d_{Meso} = 1.0 – 1.5$ nm durch Einsatz von 25 wt% effektiv verkleinert werden kann.

Tabelle 16: Eigenschaften der mesoporösen Kohlenstoffmaterialien unter Verwendung des Quellmittels GTA im direkten Vergleich zu Kohlenstoffmaterialien aus Kapitel **2.2.1.3**, die ohne den Einsatz eines Quellmittels generiert wurden.

#	PO[a] [$n/2$]	d_{Meso}[b] [nm]	V_{total}[b] [cc/g]	SSA_{total}[b] [m^2g^{-1}]
20_6_C	63	7.5	0.299	609.82
20_6_GTA25	63	6.4	0.277	643.35
20_13_C^M	76	8.3	0.263	528.14
20_23_GTA25	78	7.5	0.281	603.77
20_23_GTA25*	78	7.6	0.305	653.95
20_14_C	83	9.0	0.360	670.74
20_24_GTA25	84	8.4	0.310	615.10
20_12_C	95	10.3	0.463	793.54
20_12_GTA25	95	9.1	0.358	662.13
20_15_C	100	11.0	0.350	567.42
20_15_GTA25	100	9.5	0.321	610.38
20_17_GTA25	103	9.9	0.373	693.62
20_18_C	109	11.3	0.294	578.04
20_18_GTA25	109	10.0	0.247	523.66
20_19_GTA25	118	11.2	0.268	532.14

Ermittelt durch [a] ^{1}H-NMR Analyse ($CDCl_3$) [b] N_2-Physisorption.

Abbildung **83** zeigt zudem rechts die Stickstoff-Adsorptions-Desorptions-Isothermen und die entsprechenden Porengrößenverteilungen für zwei repräsentative Beispiele von OMC-Materialien, die unter Verwendung von 25 wt% GTA als Quellmittel synthetisiert wurden (orange). Diese stehen im direkten Vergleich zu den entsprechenden Materialien, die im vorangegangenen Kapitel vorgestellt wurden und demnach ohne den Einsatz eines Quellmittels generiert wurden (schwarz). Nach beiden Methoden wurden Materialien mit Typ-IV-Isothermen erhalten. Zudem zeigten alle in der Korrelation aufgeführten Materialien eine 2D-hexagonale Porenanordnung, die durch SAXS-Messungen bestätigt wurden. Eine Auswahl dieser kann dem Anhang (Abbildung **A5**) entnommen werden. Bei näherer Betrachtung der Porenverteilungen wird jedoch sichtbar, dass die Verwendung von GTA als Quellmittel in jedem Fall mit einer geringfügigen Verbreiterung der Porenverteilung einhergeht. Im Vergleich zu den in Kapitel **2.2.1** vorgestellten Ansatz zur Herstellung von OMCs, scheint unter diesen Bedingungen die Einheitlichkeit der geordneten Mesostruktur eingeschränkt zu sein.

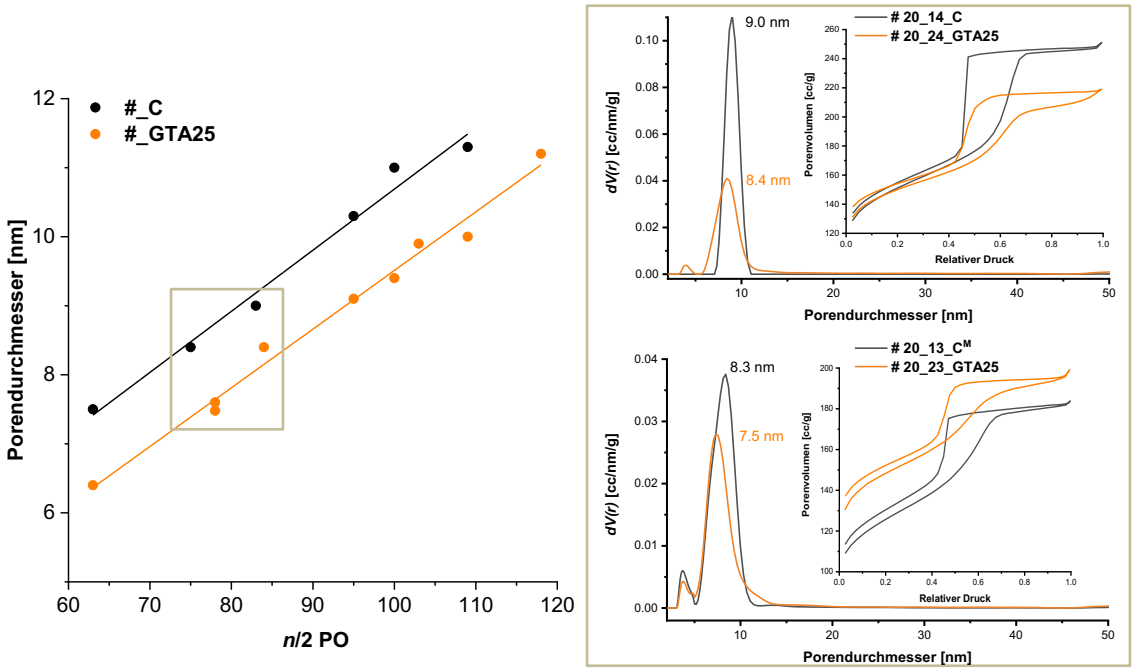


Abbildung 83: Korrelation zwischen der PPO-Blocklänge ($n/2$) des verwendeten Blockcopolymers und dem Porendurchmesser des zugehörigen 2D-hexagonal geordneten mesoporösen Kohlenstoffmaterials, hergestellt durch den Einsatz von 25 wt% GTA (orange). Zum direkten Vergleich wurden Materialien aus Kapitel **2.2.1.3** herangezogen (schwarz). Porenverteilung und zugehörige Adsorption-Desorptions-Isothermen repräsentativer Beispiele (rechts).

Auf Grundlage dieser Ergebnisse sollte im Folgenden die Anwendbarkeit dieses Ansatzes auf die Verwendung anderer Blockcopolymere geprüft werden. Dazu wurde das Blockcopolyether PPO_{80}-PEO_{795}-PPO_{80} (hochmolekular auf Basis von PEO 35K) ausgewählt und wie für PPO_{100}-PEO_{454}-PPO_{100} auf den Einfluss unterschiedlicher GTA-Konzentrationen auf den Porendurchmesser untersucht. Es wurde ein hochmolekularer Polyether gewählt, da sich bereits in Kapitel **2.2.1.3** zeigte, dass SDAs mit sehr hoher Molmasse am besten geeignet sind, um optimale Ergebnisse, in Hinblick auf den Erhalt einer geordneten Struktur, zu erzielen.

Der Einfluss der GTA-Konzentration wurde in 10 wt%-Abständen im Bereich w_{GTA} = 0 – 80 wt% untersucht. Alle relevanten Materialeigenschaften können der Tabelle **17** entnommen werden.

Anhand Tabelle **17** und den erhaltenen Porenverteilungen der Materialien (Abbildung **84**, links) wird deutlich, dass der Einsatz von 40 wt% und 50 wt% GTA zur geringsten Porengröße führt. Durch Abbildung **84** (rechts) wird ersichtlich, dass die Porengröße bis zu einer Konzentration von 50 wt% GTA stetig sinkt, mit Ausnahme von #35_11_GTA30, bei dem es sich eventuell nur um einen Ausreißer handelt. Durch GTA-Konzentrationen

w_{GTA} > 50 wt% konnten nur sehr geringe Abweichungen von dem Porendurchmesser des Vergleichsmaterials #35_11_C um 0.2 nm beobachtet werden. Es ist schwer zu beurteilen, ob tatsächlich eine Schrumpfung des Porendurchmessers bewirkt wurde oder ob es sich dabei um eine normale Schwankung handelt, wenn zwei voneinander unabhängige Kohlenstoffmaterialien, basierend auf dem gleichen Polyether hergestellt werden. So wurde in Kapitel **2.2.1.3** beispielsweise anhand von Reproduktionsversuchen gezeigt, dass Abweichungen bis zu 0.5 nm auftreten können.

Tabelle 17: Eigenschaften der mesoporösen Kohlenstoffmaterialien unter Verwendung des Quellmittels GTA.

#	d_{Meso}[a)] [nm]	V_{total}[a)] [cc/g]	SSA_{total}[a)] [m^2g^{-1}]
35_11_C	10.9	0.349	573
35_11_GTA10	10.7	0.338	619
35_11_GTA20	9.7	0.304	647
35_11_GTA30	10.3	0.328	616
35_11_GTA40	9.6	0.320	659
35_11_GTA50	9.3	0.279	612
35_11_GTA60	10.7	0.361	656
35_11_GTA70	10.7	0.345	642
35_11_GTA80	10.0	0.323	610

Ermittelt durch [a)] N_2-Physisorption.

Bei näherer Betrachtung der Porengrößenverteilungen der resultierenden Materialien, lässt sich erkennen, dass diejenigen mit der stärksten Porenverkleinerung eine starke Verbreiterung der PSD zeigen. Dies deutet auf eine schwach geordnete Mesostruktur hin, was durch SAXS-Analyse bestätigt werden konnte (Abbildung **85**).

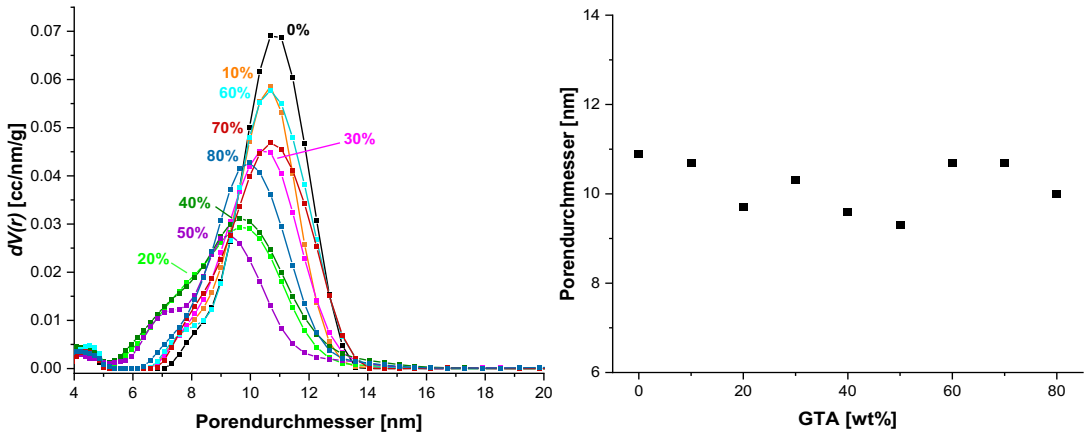


Abbildung 84: (links) Porenverteilung der resultierenden Materialien, die mit verschiedenen Konzentrationen an GTA hergestellt wurden. (rechts) Schrumpfen des Porendurchmessers (bestimmt aus N_2-Adsorptionsisothermen) durch Einsatz von GTA.

Während die Materialien #20_15_GTA10, _GTA30, _GTA60, _GTA70 und _GTA80 stark ausgeprägte Reflexe zeigen, die den Millerschen Indizes *hk* = (10), (11), (20) und (21) zugeordnet werden können, wurde im Besonderen für die Materialien #_GTA20, _GTA40 und #_GTA50 eine Abflachung und teilweise das Ausbleiben dieser Reflexe beobachtet. Die den Porenverteilungen zugehörigen Hystereseschleifen können dem Anhang (Abbildung **A6**) entnommen werden.

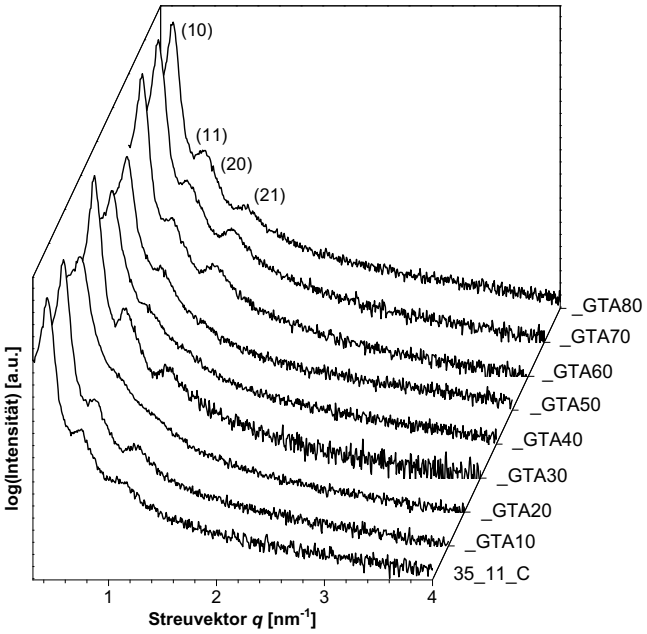


Abbildung 85: SAXS-Diffraktogramme der erhaltenen OMCs durch Einsatz verschiedener GTA-Konzentrationen.

2.2.2.1 Zusammenfassung und Ausblick

Auf Grundlage der Veröffentlichung von VOGT und Mitarbeitern[16] wurde Glycerintriacetat (GTA) als Quellmittel für die Porenverengung von mesoporösen Kohlenstoffmaterialien untersucht. Basierend auf dem Polyether PPO_{95}-PEO_{454}-PPO_{95} stellte sich heraus, dass eine Verkleinerung des Porendurchmessers um ca 1.5 nm erreicht werden kann, wenn 25 wt% GTA bezogen auf das eingesetzte Blockcopolymer verwendet wird. Es wurde daraufhin eine Polyetherserie basierend auf PEG20K erstellt und die Anwendbarkeit des vorgestellten Ansatzes überprüft. Durch einen direkten Vergleich, der durch Schrumpfung erzielten Porendurchmesser, mit den erhaltenen Daten aus Kapitel **2.2.1.3**, zeigte sich, dass relativ zuverlässig eine Porenverkleinerung um ca. 1.5 nm erreicht werden kann. Es wurde jedoch beobachtet, dass im Allgemeinen durch Verwendung des Quellmittels ein gewisser Ordnungsverlust im System resultiert, was durch SAXS-Analyse und Physisorptionsmessungen überprüft wurde. Durch Anwendung des Ansatzes auf eine weitere Polyetherserie (PEG35K), wobei zunächst der Polyether PPO_{100}-PEO_{795}-PPO_{100} herangezogen wurde, zeigte sich zudem, dass sich zwar durch systematische Variation des GTA-Gehalts die Porengröße um bis zu 1.6 nm reduzieren lässt, dieser Ansatz jedoch nicht zuverlässig im Hinblick auf die systematische Einstellbarkeit einer definierten Porengröße ist. Da sich herausstellte, dass der geeignete GTA-Gehalt und somit der Schrumpfungseffekt stark von dem verwendeten Polyether abhängt, wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt und kein weiterer Polyether der PEG35K-Serie auf eine mögliche Schrumpfung durch GTA untersucht. Zudem verfolgte dieser Ansatz das Ziel den Porengrößenbereich 6.0 – 9.0 nm zuverlässig ansteuern zu können, wodurch die Erfordernis bestünde, diesen Ansatz auf eine Polyetherserie basierend auf 8K anzuwenden, was eine zusätzliche Herausforderung ist, da sich bereits in Kapitel **2.2.1.3** herausstellte, dass sich hochmolekulare Polyether besser zur Herstellung geordneter Kohlenstoffmaterialien eignen. Diese Bedenken konnten bereits anhand einer Vorversuchsreihe untermauert werden, indem der vorgeschlagene Ansatz für den Polyether PPO_{59}-PEO_{181}-PPO_{59} (repräsentativ für die 8K-Polyetherserie) angewandt wurde und für keine GTA-Konzentration ein geordnetes Material resultierte

2.3 Kapitel 3: Herstellung mesoporöser Siliciumdioxidmaterialien

Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht: C. Vogler, S. Naumann, J. R. Bruckner, Mol. Syst. Des. Eng., **2022**, *29*, 1701139. Copyright © 2022 Royal Society of Chemistry.

2.3.1 Einleitung

Ein recht neuer Anwendungsbereich von Siliziumdioxid-Materialien ist die Untersuchung von *Confinement* Effekten innerhalb der Mesoporen[149,148,144–147], die außergewöhnlich gut definierte Porenstrukturen und enge Porengrößenverteilungen (PSD), sowie eine breite Palette zugänglicher Porengrößen erfordert, um die Auswirkungen der Porengröße auf Phasenübergänge, die Diffusion von Molekülen, ihre Adsorption oder ihre katalytische Umwandlung innerhalb der Mesoporen zu erforschen. Geordnetes, mesoporöses Siliziumdioxid (OMS) ist ein idealer Kandidat für diese Art von Untersuchungen, da es sich leicht herstellen lässt und gegenüber den meisten Chemikalien inert ist. Es besteht jedoch immer noch ein erheblicher Mangel an OMS mit ultragroßen Porendurchmessern, d.h. $d_{\mathrm{Meso}} > 10$ nm, die den genannten Anforderungen entsprechen.

Wie bereits in Kapitel **2.2.1** gezeigt, eignen sich amphiphile Blockcopolymere des Typs $PPO_{n/2}$-PEO_m-$PPO_{n/2}$ mit maßgeschneiderten Blocklängen optimal für die Synthese von geordneten mesoporösen Kohlenstoffmaterialien mit systematisch veränderten ultragroßen Porendurchmessern. Während die Größe des hydrophoben Blocks den Porendurchmesser beeinflusst, muss gleichzeitig der Polymerisationsgrad des hydrophilen Blocks angepasst werden, um die oberflächenaktiven Eigenschaften des Polymers aufrechtzuerhalten.[25] Das im Rahmen des SFB 1333 angelegte *Seed Funding* Projekt zielt darauf ab, den Anwendungsbereich von *Reverse Pluronics* auf die Herstellung von geordneten mesoporösen Siliziumdioxid und insbesondere auf die Bildung von OMS mit größeren, anspruchsvolleren Porengrößen von bis zu 20 nm zu erweitern. Das Erreichen derart großer Mesoporen ohne den Einsatz von Quellmitteln ist ein Novum für OMS und soll in diesem Kapitel durch Anwendung des erstmals von ATTARD *et al.* etablierten TLCT (*True Liquid Crystal Templating*) Ansatzes realisiert werden.[172] Jüngste Erkenntnisse von BRUCKNER *et al.* verhalfen zudem zum besseren Verständnis bezüglich des Mechanismus und der Bildung von Intermediaten während des TLCT.[162]

2.3.2 Synthese und Charakterisierung

In dieser Arbeit wurden, mit dem Ziel den Mesoporendurchmesser durch Manipulation der Template-Eigenschaften abzustimmen, die vorgestellten *Reverse Pluronics* als SDA eingesetzt. Diese wurden nach dem in Kapitel **2.1** beschrieben metallfreien Polymerisationsverfahren unter Verwendung von Et_3B synthetisiert, wobei die hydrophoben und hydrophilen Blocklängen variiert wurden. Es wurden Triblock-Copolyether des Typs $PPO_{n/2}$-PEO_m-$PPO_{n/2}$ ($Đ_M$ < 1.25) mit Blocklängen im Bereich von m = 90 – 454 und $n/2$ = 32 – 278 untersucht. Details zu allen Polyethern finden sich im Anhang (Tabelle **A4**) wieder.

Um das TLCT-Verfahren für die Herstellung von OMS zu nutzen, wurde zunächst das lyotrope flüssigkristalline Phasenverhalten der amphiphilen Polyether untersucht. Es wurden Verdünnungsreihen mit bidestilliertem Wasser hergestellt und anschließend mit Hilfe der polarisierten optischen Mikroskopie (POM) und der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) charakterisiert. In Abbildung **86** zeigen sich repräsentativ die typischen Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren und die SAXS-Muster der (a) I_1-Phase (w(PPO_{80}-EO_{180}-PPO_{80}) = 40 wt%), (b) H_α-Phase (w(PPO_{80}-EO_{180}-PPO_{80}) = 60 wt%) und (c) L_α-Phase (w(PPO_{80}-EO_{180}-PPO_{80}) = 70 wt%), wobei die einzelnen Peaks den Millerschen Indizes zugeordnet sind.

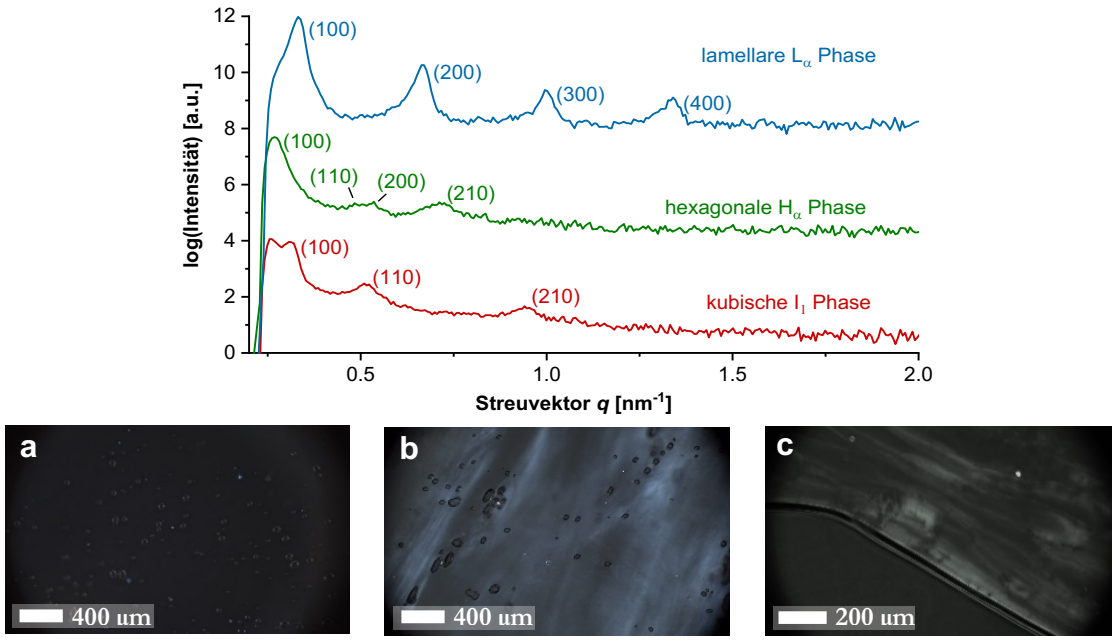


Abbildung 86: Charakteristische Texturen der a) kubischen I_1-Phase (w(PPO_{80}-EO_{180}-PPO_{80}) = 40 wt%), b) hexagonalen H_α-Phase (w(PPO_{80}-EO_{180}-PPO_{80}) = 60 wt%) und c) lamellaren L_α-Phase (w(PPO_{80}-EO_{180}-PPO_{80}) = 70 wt%). Aufgrund der hohen Viskosität der kubischen und hexagonalen LLC- Phase enthalten diese eingeschlossene Luftblasen.

Zusätzlich wurde die Stabilität der LLC-Phasen für einige repräsentative Beispiele von 0 bis 100 °C mittels DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) überprüft. Die Messungen wurden von GABRIELE BRÄUNING durchgeführt. Abbildung **87** zeigt für PPO_{80}-EO_{180}-PPO_{80}, dass bezüglich der Verdünnungen, die eine hexagonale Phase aufweisen (w = 50 - 70 wt%) kein Phasenübergang in dem für den Templating-Prozess relevanten Temperaturbereich (25 bis 80 °C) beobachtet werden kann.

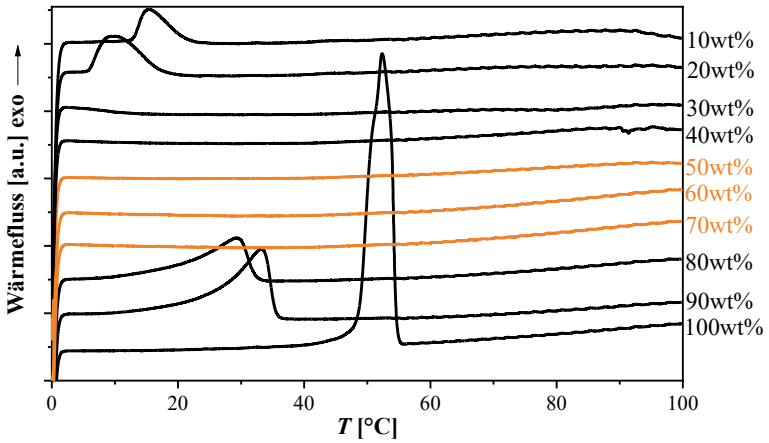


Abbildung 87: Wärmefluss beim Erhitzen des repräsentativen Polyethers PPO_{80}-PEO_{180}-PPO_{80} mit Wasser in verschiedenen Molverhältnissen.

Durch Kombination aller Ergebnisse, die durch die Messmethoden POM, SAXS und DSC erhalten wurden, konnte ein vereinfachtes Phasendiagramme erstellt werden (Abbildung **88**). Die Proben wurden in Intervallen von 10 wt% untersucht. Zweiphasen-Regionen zwischen den jeweiligen LLC-Phasen wurden nicht im Detail untersucht.

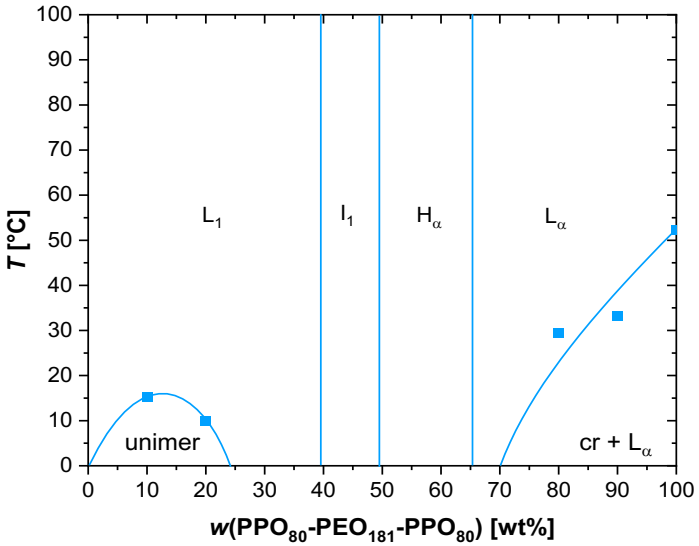


Abbildung 88: Phasendiagramm eines PPO_{80}-PEO_{180}-PPO_{80}/H_2O Systems: L_1 = Mizellare Lösung, I_1 = Kubische, H_a = Hexagonale, L_a = Lamellare Phase, Unimer = Istropische Lösung aus Unimeren, cr = Kristalline Phase.

Nach erfolgreicher Charakterisierung der Blockcopolymere bezüglich des Vorhandenseins von LLC-Phasen wurden diese für die Herstellung der OMS-Materialien durch Anwendung des TLCT-Ansatzes eingesetzt (Abbildung **89**). Dazu wurde das Wasser-Polyether-Verhältnis, welches für die H_a-Phase der einzelnen Polyether ermittelt wurde, verwendet, jedoch durch die entsprechende Menge an kolloidaler Kieselsäure ersetzt. Die folgenden Verhältnisse wurden für die jeweiligen Polyetherserien für die H_α–Phase gefunden und wenn nicht anders erwähnt, verwendet: PEO 4K (w = 40 wt%), PEO 6K (w = 50 wt%), PEO 20K (w = 60 wt%). Für die Polyetherserien basierend auf PEO 8K und 10K wurde zwischen w = 50 – 60 wt% variiert. Wenn nicht anders angegeben, folgte dem Vermengen des Polymers mit dem kolloidalen Silizium eine thermische Behandlung bei 80 °C (48 h). Während dieses Thermopolymerisationschrittes erfolgt die Polykondensation von Tetramethylorthosilikat (TMOS), die in Abbildung **89** (unten) detailliert dargestellt ist. Das erhaltene Hybridmaterial (HM) wurde schließlich in einem letzten Schritt bei 550 °C kalziniert und das mesoporöse Siliciumdioxidmaterial erhalten. Detaillierte Informationen bezüglich der Materialvorbereitung können im Kapitel **3.3.3** eingesehen werden.

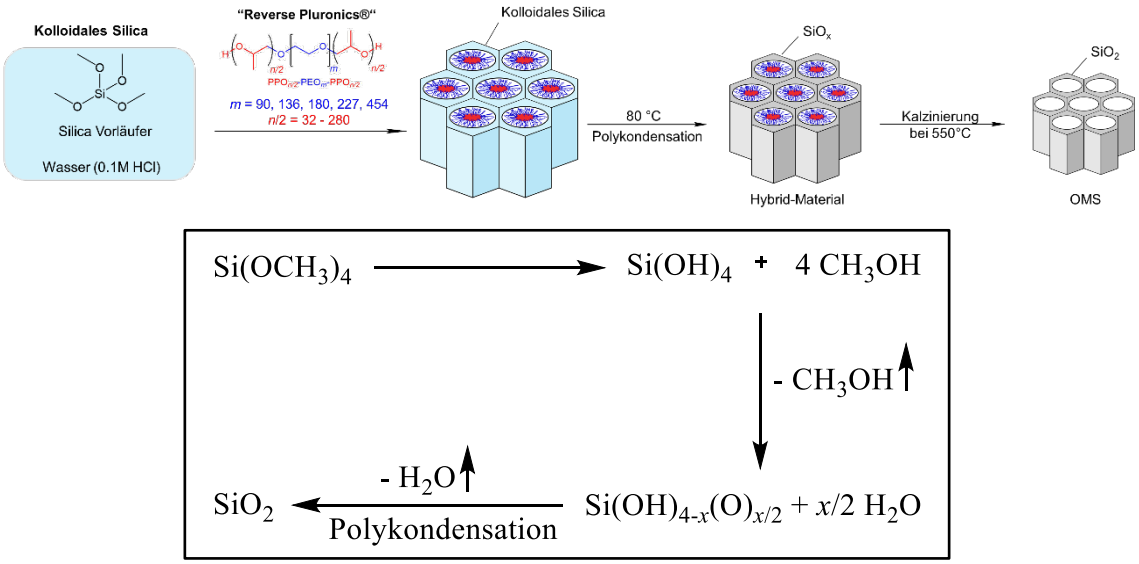


Abbildung 89: Vereinfachtes Schema des TLCT Prozesses (oben) und im Detail die Polykondensation zum kolloidalen Silizium ($Si(OH)_{4-x}(O)_{x/2}$ + x/2 H_2O) und vollständig kondensierten Silika (SiO_2).

Die Pulverröntgenbeugung ist eine der wichtigsten Methoden zur Charakterisierung von mesoporösen Materialien. Sowohl das mesostrukturierte Material nach der Synthese als auch das kalzinierte Material wurden zu Pulver gemörsert und untersucht. Abbildung **90** (blau) zeigt ein typisches SAXS-Muster eines hochgeordneten mesostrukturierten Hybridmaterials.

Die Positionen der intensiven charakteristischen Reflexe lassen auf das Vorhandensein einer 2D-hexagonalen Struktur schließen. Das Diffraktogram in orange zeigt das SAXS-Muster der entsprechenden kalzinierten Mesostruktur.

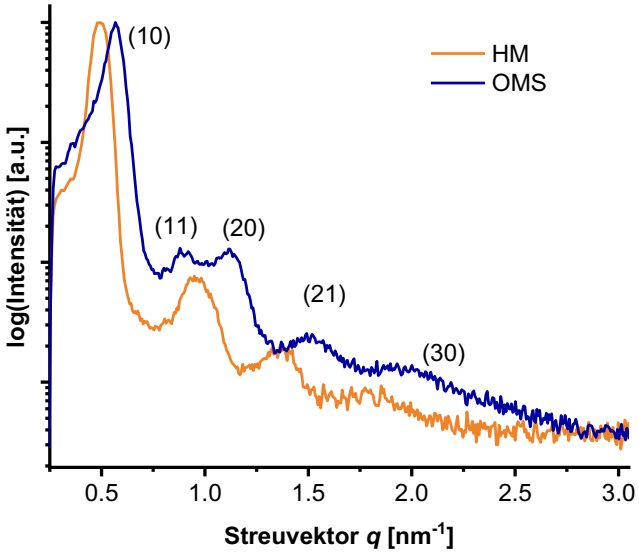


Abbildung 90: SAXS-Diffraktogram des Hybridmaterials im Vergleich zum entsprechenden kalzinierten Material.

Die Intensität der Reflexe wird durch die Kalzinierung aufgrund der Entfernung des strukturgebenden Mittels (organische Bestandteile) erhöht. Die Verschiebung der Beugungspeaks zu höheren Streuvektoren ist zudem auf eine Schrumpfung der Einheitszelle durch das Kalzinierungsverfahren zurückzuführen, da eine erhöhte Temperatur zu einer weiteren Kondensation von Silanolgruppen in den Wänden der Kieselsäure führt. Zusätzlich ist bekannt, dass der Gitterparameter a_{OMS} der hexagonalen Mesostruktur im Vergleich zu dem der LLC-Phase (a_{LLC}) schrumpft. Dies konnte ebenfalls beobachtet werden, wobei kein eindeutiger Trend festgestellt werden konnte. Die Schrumpfung liegt zwischen 25% und 40%, was sich mit den Literaturangaben deckt.[162] Die ermittelten Werte für a_{LLC} und a_{OMS} der mesoporösen Siliciumdioxidmaterialien können der Mastertabelle im Anhang (Tabelle **A4**) entnommen werden.

Zusammen mit der Pulverröntgendiffraktometrie ist die Physisorptionsmethode das leistungsfähigste Instrument zur Untersuchung des Porensystems der mesoporösen Materialien. Diese Analyse ermöglichte die Bestimmung der spezifischen Oberfläche, des Porenvolumens und der Porengrößenverteilung. Die Stickstoffsorptionsisotherme der kalzinierten Siliciumdioxidmaterialien zeigen den typischen Verlauf einer reversiblen

Isotherme vom Typ IV mit einer H1-Hysterese (Abbildung **91**), was wie bereits erwähnt auf das Vorliegen von einheitlichen, zylindrischen Mesoporen hinweist.

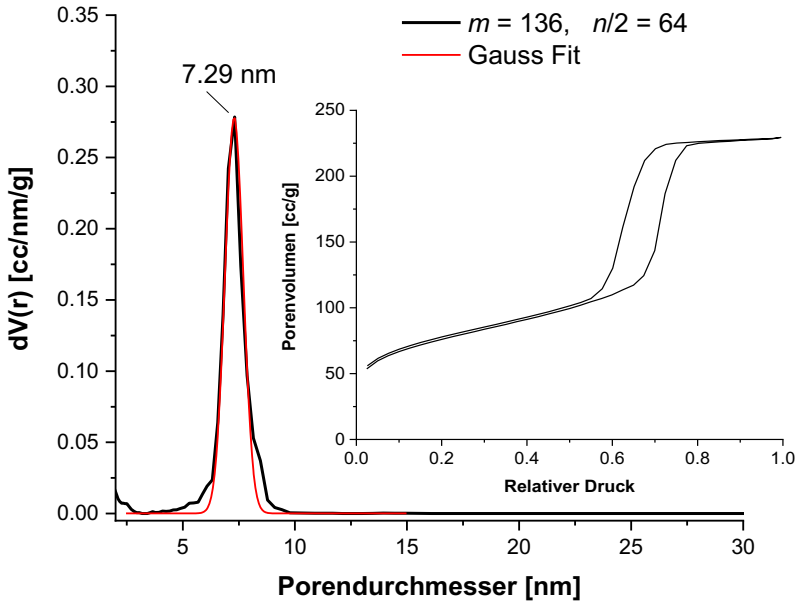
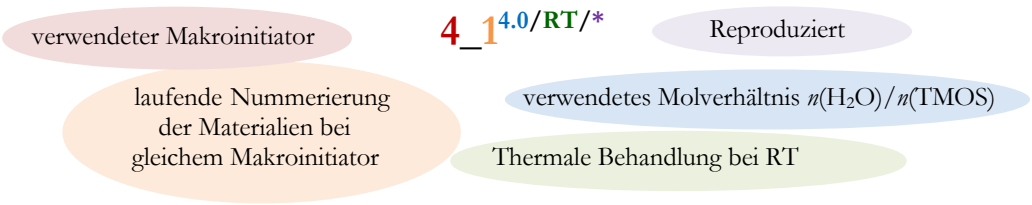


Abbildung 91: Porengrößenverteilung und Adsorptions-Desorptions-Isotherme des mesoporösen Materials basierend auf dem *Reverse Pluronic* PPO_{64}-EO_{136}-PPO_{64} (d_{Meso} = 7.29 nm).

Zusätzlich wurden exemplarische REM-Aufnahmen des Hybridmaterials und des gemahlenen OMS gemacht, die dem Anhang (Abbildung **A7**) entnommen werden können.

2.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Bezeichnung aller in diesem Kapitel aufgeführten Siliciumdioxidmaterialien setzen sich folgendermaßen zusammen:



Für eine erste Polyetherserie wurde PEO 4 000 als Makroinitiator eingesetzt, wobei die untersuchten Längen der PPO-Blöcke im Bereich von $n/2$ = 32 – 74 variierten (Tabelle **18**). In Anlehnung an das TLCT-Verfahren, das in Referenz [162] vorgeschlagenen wird, wurde ein Molverhältnis von $n(H_2O)/n(TMOS)$ = 6.0 gewählt.[162]

Tabelle 18: Relevante Materialeigenschaften der generierten Siliziumdioxid-Materialien durch Verwendung des Molverhältnisses von $n(H_2O)/n(TMOS) = 6.0$.

#	PO [$n/2$] [a]	d_{Meso} [nm] [b]	a_{OMS} [nm] [c]	V_{total} [cc/g] [b]	SSA_{total} [m^2/g] [b]
4_1$^{6.0}$	32	5.44	9.65	0.320	321
4_2$^{6.0}$	42	6.27	10.99	0.376	319
4_3$^{6.0}$	48	6.35	11.02	0.383	363
4_4$^{6.0}$	58	7.05	12.88	0.385	306
4_5$^{6.0}$	74	8.15	15.02	0.478	368

Ermittelt durch [a] ^{1}H NMR, [b] Physisorptionsmessung (DFT-Methode), [c] SAXS-Analyse.

Die erhaltenen OMS-Materialien zeigen gut ausgebildete 2D-hexagonale Anordnungen und monomodale, enge Porengrößenverteilungen (Abbildung **92**). Ersteres konnte zusätzlich anhand eines ausgewählten Beispiels durch TEM-Aufnahmen bestätigt werden. Zudem wird ersichtlich, dass aus längeren PPO-Blöcken größere Mesoporendurchmesser resultieren. Insgesamt konnte mit diesen Polyethern ein Porenbereich von 5.4 – 8.2 nm abgedeckt werden. Bei näherer Betrachtung der Physisorptionsdaten fällt zudem auf, dass der Porendurchmesser mit dem Porenvolumen korreliert. Darüber hinaus sind die PSDs für alle generierten Materialien eng verteilt, mit zunehmendem Porendurchmesser ist jedoch eine gewisse Verbreiterung erkennbar.

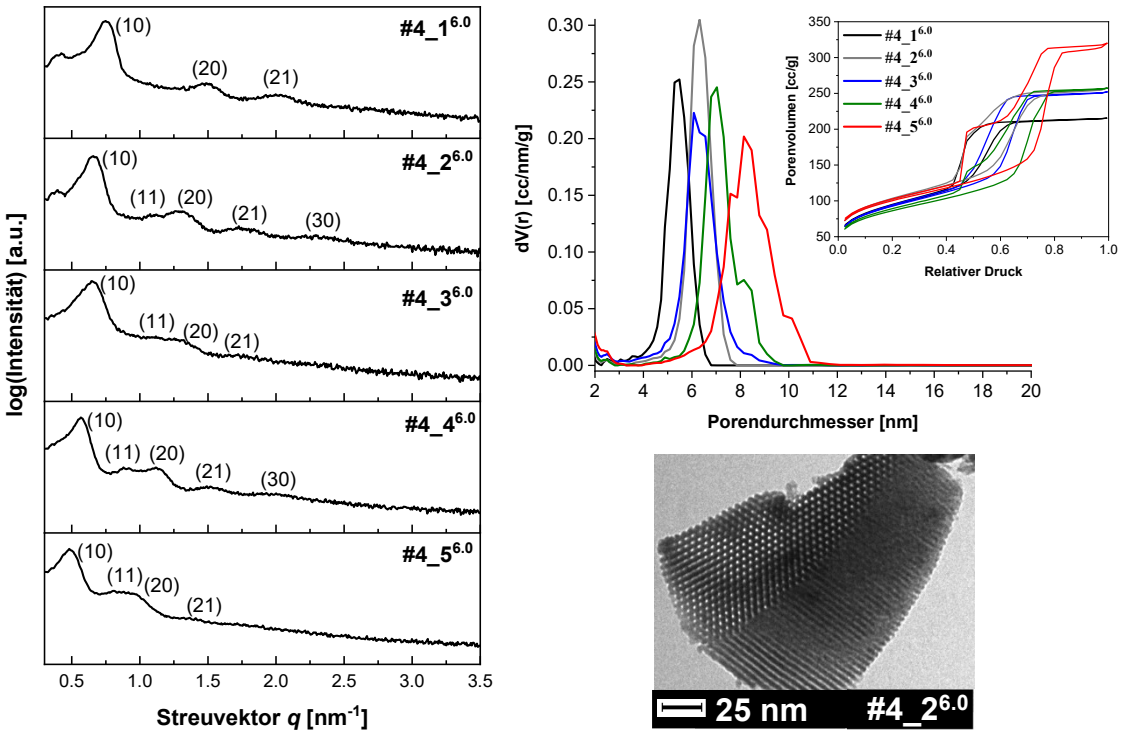


Abbildung 92: SAXS-Diffraktogramme der generierten Materialien durch Verwendung von Blockcopolyethern auf Basis von PEO 4K. Porenverteilungen und zugehörige Isothermen der OMS. TEM- Aufnahme eine repräsentativen Materials basierend auf PPO_{42}-PEO_{90}-PPO_{42}.

Anhand dieser Polyetherserie (PEO 4K) wurde zusätzlich die Variation des molaren Verhältnisses von $n(H_2O)$ zu n(TMOS) in Bezug auf die endgültige Struktur des Materials untersucht. Unter Verwendung desselben hexagonalen Grundsystems wurde das Verhältnis $n(H_2O)/n$(TMOS) von 6.0 auf 4.0 verringert. Es ist auffällig, dass die Porengröße und damit der Gitterparameter a_{OMS} des Siliciumdioxidmaterials systematisch abnimmt (Abbildung **93** (links), Tabelle **19**). Dies deutet darauf hin, dass die Materialeigenschaften nicht nur vom Verhältnis Polyether zu H_2O abhängen. Zudem konnte mit diesem Molverhältnis für $n/2$ = 74 kein geordnetes Material erhalten werden.

Tabelle 19: Relevante Materialeigenschaften der generierten Siliziumdioxid-Materialien durch Verwendung des Molverhältnisses von $n(H_2O)/n$(TMOS) = 4.0. Kein Eintrag "-" bedeutet, dass kein 2D-hexagonal geordnetes Material erhalten wurde.

#	PO [$n/2$][a)]	d_{Meso} [nm][b)]	a_{OMS} [nm][c)]	V_{total} [cc/g][b)]	SSA_{total} [m^2/g][b)]
4_1$^{4.0}$	32	4.41	8.89	0.211	287
4_2$^{4.0}$	42	4.87	9.63	0.238	280
4_3$^{4.0}$	48	5.50	10.88	0.259	266
4_4$^{4.0}$	58	6.18	12.31	0.340	362
4_5$^{4.0}$	74	-	-	-	-

Ermittelt durch [a)] ^{1}H NMR, [b)] Physisorptionsmessung (DFT-Methode), [c)] SAXS-Analyse.

Bei Betrachtung der SAXS-Daten kann zudem für ein repräsentatives Beispiel beobachtet werden, dass sich die Form der Streukurve signifikant ändert. Für die Proben mit $n(H_2O)/n$(TMOS) = 4.0 (orange) zeigten sich weniger aufgelöste Reflexe. Durch TEM-Aufnahmen stellte sich jedoch heraus, dass diese Materialien immer noch eine gut geordnete Mesostruktur aufweisen, die zu einer hexagonalen Porenanordnung passt. Es sollte jedoch erwähnt werden, dass die Aufnahmen lediglich einen kleinen Ausschnitt der Probe widerspiegeln. Dies ist anhand eines Beispiels in Abbildung **93** gezeigt. Die SAXS-Daten aller übrigen Materialien dieser Versuchsreihe können dem Anhang (Abbildung **A8**) entnommen werden.

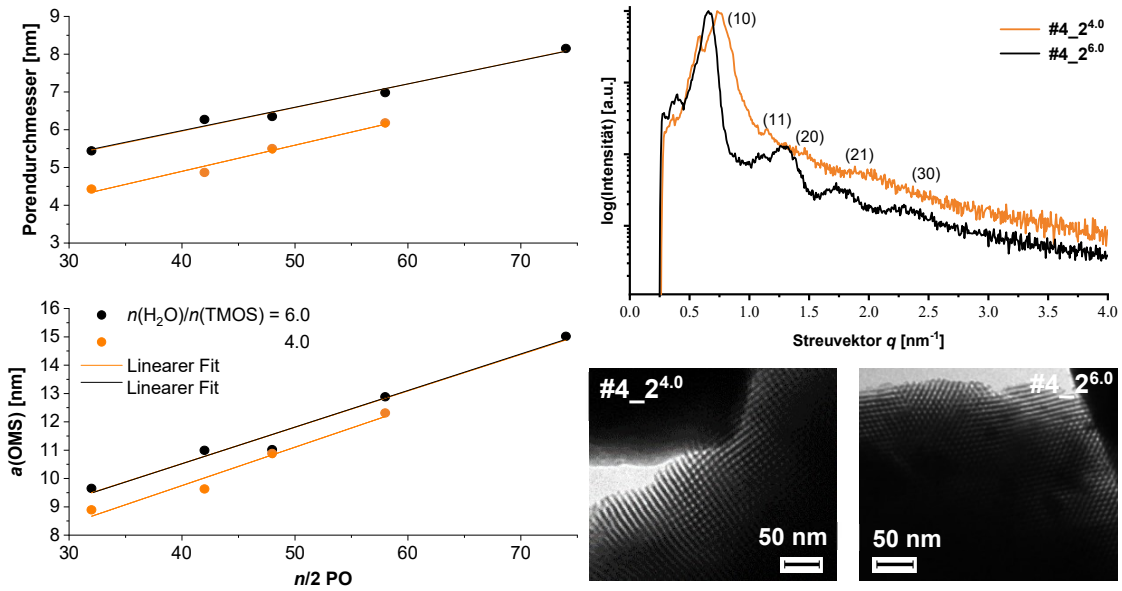


Abbildung 93: SAXS-Analyse der OMS-Probe **#4_2** durch $n(H_2O)/n(TMOS)$ = 6.0 (schwarz) und $n(H_2O)/n(TMOS)$ = 4.0 (orange). Zusätzlich sind die TEM-Aufnahmen dieser OMS abgebildet. Korrelation des Zellparameter a_{OMS} und des Porendurchmessers gegen die $n/2$ PO-Wiederholungseinheiten aufgetragen für alle Materialien die aus *Reverse Pluronics* basierend auf PEO 4K unter Verwendung verschiedener $n(H_2O)/n(TMOS)$ gewonnen wurden.

Bei näherer Betrachtung der PSDs (Abbildung **94**) wird zudem deutlich, dass diese für Proben, die mit $n(H_2O)/n(TMOS)$ = 4.0 hergestellt wurden, vergleichsweise verbreitert sind. Dies deutet auf eine verringerte Einheitlichkeit der Mesostruktur hin, was sich mit den Erkenntnissen aus den SAXS-Daten deckt. Weitere Eigenschaften dieser Silika-Materialien, wie die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen sind in Tabelle **19** aufgeführt und zeigen eine Abnahme dieser Parameter durch Verwendung eines höheren Molverhältnisses von $n(H_2O)/n(TMOS)$ = 4.0. Die den PSD zugehörigen Adsorptions-Desorptions-Isothermen können dem Anhang entnommen werden (Abbildung **A9**).

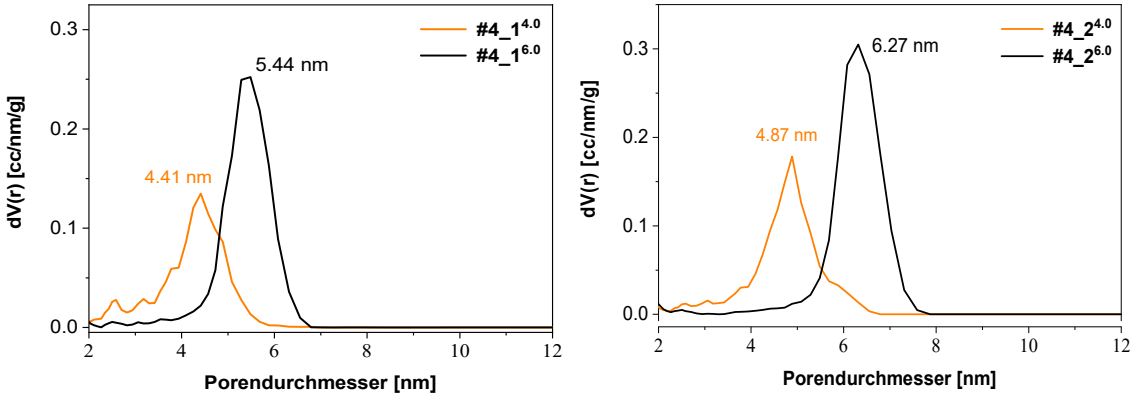


Abbildung 94: Repräsentative Porenverteilungen von OMS-Proben aus Blockcopolyethern basierend auf PEO 4000 mit $n(H2O)/n(TMOS)$ = 6.0 (schwarz) im Vergleich zu den Proben mit $n(H2O)/n(TMOS)$ = 4.0 (orange).

Da die Polyether basierend auf PEO 4K ein relativ niedriges Molekulargewicht (M_n = 7700 - 12 600 g·mol^{-1}) aufwiesen und im Bereich kommerzieller Pluronics liegen, wurden in einem nächsten Schritt Polyether mit höherer Molmasse, basierend auf PEO 6 000, untersucht um größere Porendurchmesser zu adressieren.

Aufgrund des höheren Molekulargewichts der Polyether und der daraus resultierenden höheren Viskosität der Templat-TMOS-Mischung wurde das Molverhältnis $n(H_2O)/n(TMOS)$ = 4.0 verwendet. Die erhöhte Menge an TMOS sollte die Homogenität des Gemisches fördern, um die vollständige Solubilisierung der Blockcopolyether zu gewährleisten. Es wird angenommen, dass dies ein Schlüsselfaktor zur Vermeidung des Verlusts der strukturellen Einheitlichkeit der Mizellen ist. Die Verwendung eines höheren Molverhältnisses führte in Voruntersuchungen zu einer hochviskosen Mischung und einem inhomogenen und nicht flüssigen Film, der die kontinuierliche Verdampfung von Methanol und überschüssigem Wasser während der thermischen Behandlung verhindert. Anhand eines repräsentativen Beispiels konnte beobachtet werden, dass die Verwendung des Molverhältnisses $n(H_2O)/n(TMOS)$ = 6.0 bei dem Einsatz von hochmolekularen Polyethern zu einem wesentlich schlechter geordneten Material führt. Diese Erkenntnis wurde anhand des *Reverse Pluronics* PPO_{80}-PEO_{180}-PPO_{80} ($M_{n,\ calc}$ = 17.2 kg·mol^{-1}) gewonnen und durch SAXS-Analyse bestätigt (Abbildung **95**).

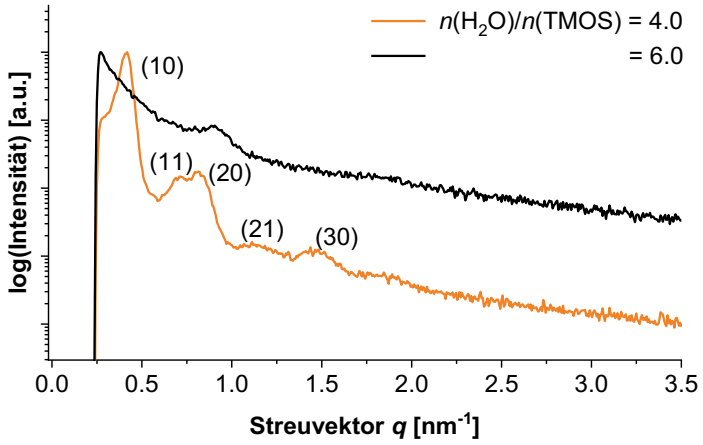


Abbildung 95: SAXS-Analyse zweier OMS-Proben unter Verwendung eines hochmolekularen *Reverse Pluronics* durch Einsatz von $n(H_2O)/n(TMOS)$ = 6.0 (schwarz) und $n(H_2O)/n(TMOS)$ = 4.0 (orange).

Bezüglich der Polyetherserie basierend auf PEO 6K wurden *Reverse Pluronics* mit PO-Wiederholungseinheiten im Bereich von $n/2$ = 39 - 155 ausgewählt und auf die Eignung als Templat zur Herstellung von geordneten Siliciumdioxidmaterialien untersucht, indem diese

wie oben beschrieben in OMS überführt wurden und anschließend vollständig charakterisiert wurden (Tabelle **20**).

Tabelle 20: Relevante Materialeigenschaften der generierten Siliziumdioxid-Materialien durch Verwendung von *Reverse Pluronics* des Typs $PPO_{n/2}$-PEO_{136}-$PPO_{n/2}$ als Template. Kein Eintrag "-" bedeutet, dass kein 2D-hexagonal geordnetes Material erhalten wurde.

#	**PO [*n*/2]**[a)]	d_{Meso} **[nm]**[b)]	a_{OMS} **[nm]**[c)]	V_{total} **[cc/g]**[b)]	SSA_{total} **[m²/g]**[b)]
6_1	39	-	-	-	-
6_2	43	6.10	11.30	0.297	256
6_3	45	6.32	11.97	0.300	265
6_4	47	6.26	12.17	0.311	288
6_5	56	6.95	13.36	0.359	330
6_6	64	7.29	13.77	0.344	267
6_7	87	8.30	15.44	0.408	300
6_8	95	9.11	16.41	0.435	267
6_9	133	12.31	21.28	0.566	217
6_10	146	13.53	21.95	0.487	184
6_11	155	-	-	-	-

Ermittelt durch [a)] ^{1}H NMR, [b)] Physisorptionsmessung (DFT Methode), [c)] SAXS Analyse.

Stellvertretend für alle in der Tabelle **20** aufgeführten Materialien zeigt Abbildung **96** ausgewählte SAXS-Diffraktogramme der erhaltenen OMS, die aus Polyethern basierend auf PEO 6K mit unterschiedlichen PPO-Längen generiert wurden. Es wird deutlich, dass die Proben mindestens drei gut aufgelöste Reflexe aufweisen, die als *hk* = (10), (11), (20), (21) oder (30) einer 2D-hexagonalen Symmetrie (*p6mm*) zugeordnet werden können. Durch TEM-Aufnahmen konnte dies anhand zwei ausgewählter Materialien bestätigt werden. Die Verschiebung der (10)-Beugung zu einem geringeren *q*-Wert mit zunehmender PO-Kettenlänge deutet auf eine Vergrößerung der Einheitszelle hin, die mit dem resultierenden Porendurchmesser korreliert, wodurch sich die adressierbare Spanne des Porendurchmessers auf bis zu 13.5 nm ausdehnt. Dieses Ergebnis ergänzt die vorangegangene PEO 4K-Serie sehr gut. Zusätzlich waren die Porendurchmesser aller geordneten Materialien aus dieser Polyetherserie monomodal und eng verteilt (Abbildung **96**).

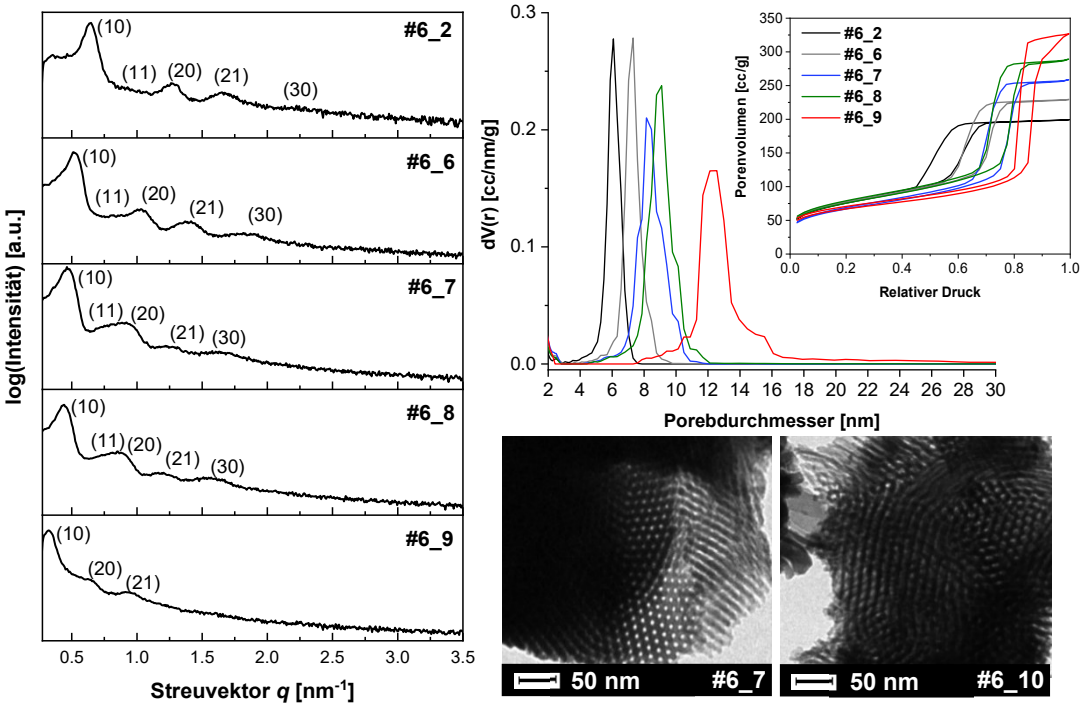


Abbildung 96: SAXS-Diffraktogramme ausgewählter Materialien durch Verwendung von Blockcopolyethern auf Basis von PEO 6K. Porenverteilungen und zugehörige Isothermen der OMS. TEM-Aufnahmen der repräsentativen Materialien basierend auf PPO_{87}-PEO_{136}-PPO_{87} und PPO_{146}-PEO_{136}-PPO_{146}.

Anhand dieser Versuchsreihe konnte zudem der geeignete HLB-Bereich für die zuverlässige Herstellung von mesoporösen Siliziumdioxid- Materialien mit einer *p6mm* Porensymmetrie auf HLB = 5.2 – 11.0 eingegrenzt werden. Bei der Verwendung von Polyethern mit zu kurzen ($n/2 < 43$) oder zu langen ($n/2 > 146$) PPO-Blöcken konnte keine Flüssig-kristallphase beobachtet werden. Außerhalb des oben genannten Bereichs wurde ausschließlich eine isotrope Phase identifiziert. Es wird davon ausgegangen, dass dieser HLB-Bereich auf die anderen Polyether-Serien übertragen werden kann.

Zur Herstellung von OMS mit größeren Poren wurde eine erweiterte Blockcopolyether-Serie basierend auf PEO 20 000 hergestellt. Die PPO-Blocklänge variierte hierbei zwischen $n/2$ = 149 - 278 (Tabelle **21**). Bei der Verwendung von hochmolekularen Polyethern auf der Basis von PEO 20K konnte mit Hilfe von SAXS-Messungen eine deutliche Abnahme bezüglich des Grads an struktureller Ordnung beobachtet werden, was sich in Form von verbreiterten Reflexen bis hin zu deren Ausbleiben äußerte. Zudem zeigten die erhaltenen PSDs eine deutliche Verbreiterung. Es zeigte sich, dass dem zu einem gewissen Grad entgegengewirkt werden kann, indem die Temperatur der hydrothermalen Behandlung von 80 °C auf Raumtemperatur reduziert wird.

Tabelle 21: Relevante Materialeigenschaften der generierten Siliziumdioxid-Materialien durch Verwendung von *Reverse Pluronics* des Typs $PPO_{n/2}$-PEO_{454}-$PPO_{n/2}$ als Template. n.d = nicht bestimmt (*not determined*).

#	**PO** **[*n*/2]**[a)]	d_{Meso} **[nm]**[b)]	a_{OMS} **[nm]**[c)]	V_{total} **[cc/g]**[b)]	SSA_{total} **[m²/g]**[b)]
20_1	149	14.46	n.d.	0.454	537
20_1^{RT}	149	14.31	n.d.	0.468	257
20_2	181	13.99	n.d.	0.413	231
20_2^{RT}	181	14.46	25.9[d)]	0.420	194
20_3^{RT}	199	16.79	n.d.	0.526	339
20_4	223	16.75	n.d.	0.340	124
20_4^{RT}	223	17.52	n.d.	0.479	161
20_5	278	20.94	n.d.	0.334	86
20_5^{RT}	278	20.59	n.d.	0.385	118

Ermittelt durch [a)] ^{1}H NMR, [b)] Physisorptionsmessung (DFT-Methode), [c)] SAXS-Analyse, [d)] Abgeschätzt aus TEM-Aufnahmen (siehe Abbildung **98**).

Repräsentativ ist in Abbildung **97** für die Materialien #20_1^{RT} und #20_2^{RT} die deutliche Verbesserung des SAXS-Musters und der Porengrößenverteilung durch Änderung der thermalen Temperatur gegenüber der nach dem ursprünglichen Verfahren hergestellten Proben (#20_1 und #20_2) zu erkennen. Es kann ein starker (21)-Reflex und eine Verengung der Porenverteilung beobachtet werden, was mit einer Zunahme der spezifischen Oberfläche und dem Porenvolumen einhergeht. In diesem Zusammenhang könnte die Tatsache, dass die Senkung der Temperatur zu einer Qualitätsverbesserung der Proben führt darauf hindeuten, dass diese mehr Zeit für die Bildung der intermediären Flüssigkristallphase benötigen. Durch diese Anpassung konnten Materialien mit Porendurchmessern im Bereich d_{Meso} = 14.5 – 20.6 nm generiert werden, was mit kommerziellen *Pluronics* normalerweise nicht möglich ist.

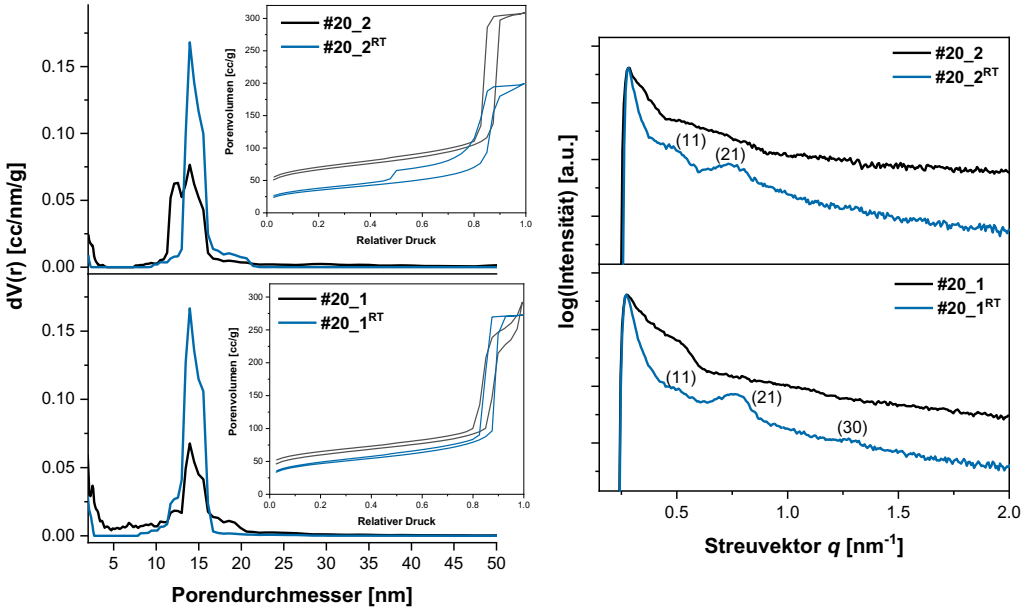


Abbildung 97: Vergleich repräsentativer Beispiele von OMS, die bei unterschiedlicher Temperatur der thermalen Behandlung generiert wurden. Physisorptions- (links) und SAXS-Daten (rechts) der resultierenden Materialien.

Für Gitterparameter, die größer als ca. 25 nm sind, konnten die Werte nicht mehr aus SAXS-Messungen ermittelt werden, da der erforderliche Ultrakleinwinkelbereich mit dem verfügbaren Messgerät nicht zugänglich war. Um eine Vorstellung von der Größe der Gitterparameter dieser Materialien zu erhalten, wurde dieser repräsentativ für #20_2^{RT} aus TEM-Aufnahmen geschätzt (Abbildung **98**).

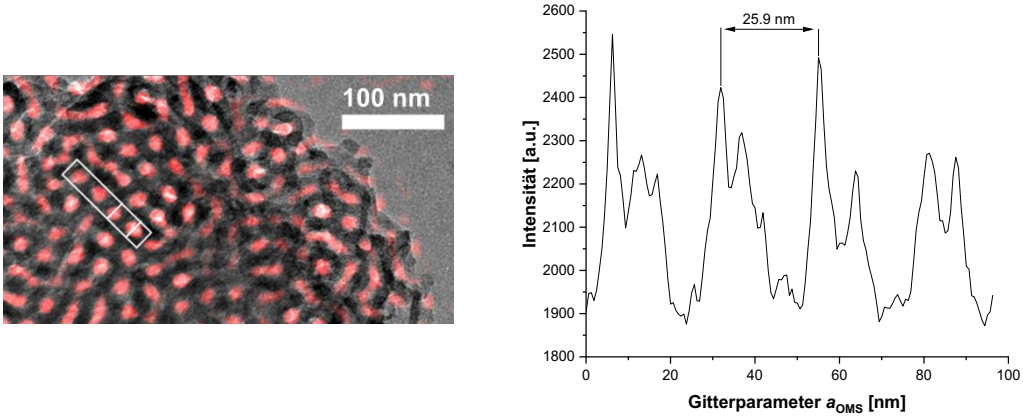


Abbildung 98: TEM-Bildanalyse von #20_2^{RT}. Das weiße Rechteck kennzeichnet den Bereich der Mikrofotografie, der für die Darstellung des Intensitätsprofils verwendet wurde.

Zuletzt wurden erweiterte Polyether-Serien, basierend auf PEO 8000 und 10 000 mit $n/2$ = 59 - 160 und $n/2$ = 74 - 135 Wiederholungseinheiten hergestellt (Tabelle **22**). Diese wurden in OMS-Materialien überführt, wodurch ein Porengrößenbereich von d_{Meso} = 7.3 –

14.0 nm adressiert werden konnte. Einige der Materialien wurden aufgrund ihrer langen PPO-Blöcke und der daraus resultierenden hohen Viskosität des Template-TMOS-Gemisches bei RT thermal behandelt und sind dementsprechend gekennzeichnet.

Tabelle 22: Relevante Materialeigenschaften der generierten Siliziumdioxid-Materialien durch Verwendung von *Reverse Pluronics* des Typs $PPO_{n/2}$-PEO_{180}-$PPO_{n/2}$ und $PPO_{n/2}$-PEO_{227}-$PPO_{n/2}$ als Template. Angabe des verwendeten Templat-H_2O-Verhältnisses, welches für die H_α-Phase der einzelnen Polyether ermittelt wurde und schließlich zur Herstellung der OMS durch Kieselsol ersetzt wurde.

#	PEO [*m*]	PO [*n*/2] [a]	H_α [wt%]	d_{Meso} [nm] [b]	a_{OMS} [nm] [c]	V_{total} [cc/g] [b]	SSA_{total} [m^2/g] [b]
8_1		59	50	7.31	14.87	0.306	253
8_2^{55}		80	55	9.05	16.84	0.381	246
8_2		80	60	9.78	17.48	0.420	252
8_3	180 (PEO 8K)	87	60	8.60	16.23	0.389	248
8_4		114	55	11.87	20.60	0.448	212
8_5^{RT}		138	60	12.30	26.00 [d]	0.300	120
8_6^{RT}		160	60	13.95	24.18	0.491	186
10_1		74	50	7.73	15.46	0.429	424
10_2^{50}		80	50	8.58	15.98	0.382	241
10_2^{55}		80	55	8.98	14.66	0.367	307
10_2	227 (PEO 10K)	80	60	10.04	18.37	0.470	326
10_3		100	60	10.55	20.21	0.432	259
10_4		107	60	11.31	20.32	0.338	170
10_4^{RT}		107	60	11.84	21.70	0.534	366
10_5^{RT}		135	60	12.29	21.78	0.498	269

Ermittelt durch [a] ^{1}H-NMR, [b] Physisorptionsmessung (DFT-Methode), [c] SAXS-Analyse, [d] Abgeschätzt aus TEM-Aufnahmen (siehe Anhang Abbildung **A10**)

Die erhaltenen OMS-Materialien weisen nicht nur gut definierte und 2D-hexagonal geordnete Poren auf (Abbildung **99**), sie ergänzen auch die zuvor untersuchten Polyether-Serien und ermöglichen es, Mesoporen mit einem Durchmesser zwischen 7.3 – 13.9 nm zu adressieren. Es wird deutlich, dass alle Silika-Materialien in Übereinstimmung mit den im Anhang angegebenen SAXS-Daten (Abbildung **A11**) eine geordnete Porenstruktur aufweisen. Durch TEM-Aufnahmen konnte zudem in der Seitenansicht der Poren (Abbildung **99B**) gezeigt werden, dass diese über mehrere hundert Nanometer gerade und parallel verlaufen, während Abbildung **99A** die Aufsicht auf die Mesoporen und damit die hexagonale Anordnung dieser zeigt.

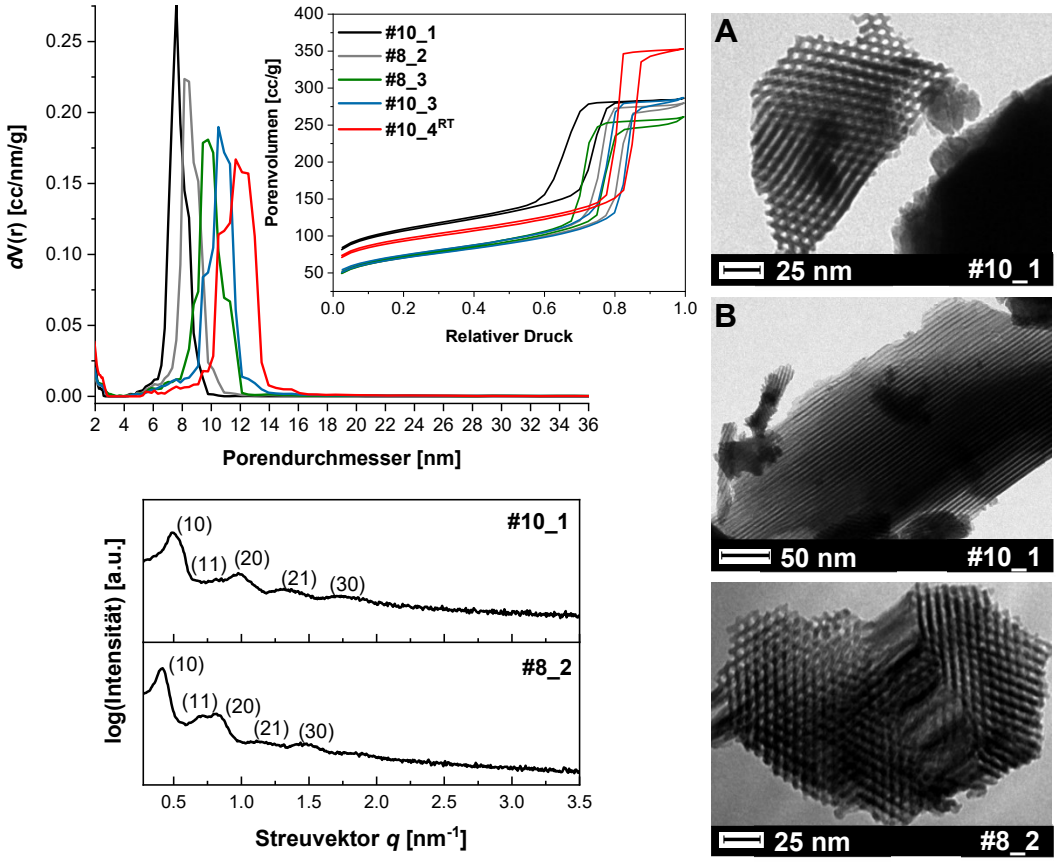


Abbildung 99: SAXS-Diffraktogramme ausgewählter Materialien durch Verwendung von Blockcopolyethern auf Basis von PEO 8K und 10K. Repräsentative Porenverteilungen und zugehörige Isothermen der resultierenden OMS. TEM-Aufnahmen der Materialien basierend auf PPO_{80}-PEO_{180}-PPO_{80} und PPO_{74}-PEO_{227}-PPO_{74}.

Zusammenfassend für alle vorgestellten Polyetherserien zeigt Abbildung **100** die Korrelation zwischen dem Mesoporendurchmesser und der PPO-Blocklänge der verwendeten amphiphilen Blockcopolyether. Die Materialien wurden gemäß des verwendeten PEO-Blocks farblich unterschieden: PEO 4K (orange), PEO 6K (rot), PEO 8K (lila), PEO 10K (grün), PEO 20K (blau). Unabhängig des verwendeten PEO-Blocks ist eindeutig eine lineare Abhängigkeit zwischen $n/2$ PPO und dem Porendurchmesser mit einem Korrelationskoeffizient von $R = 0.98$ zu beobachten. Für jedes Siliziumdioxidmaterial aus der grafischen Korrelation ist der Fehlerbalken, der die Standardabweichung des Peakmaximums angibt (durch Gauß-Fit bestimmt) in Abbildung **A12** im Anhang dargestellt.

Durch Anpassung der SDA-Eigenschaften (Gesamtmolmasse, HLB und PPO-Blocklänge) ließen sich somit selektiv Porendurchmesser im Bereich von 4.5 – 21.5 nm einstellen. Damit konnte für *Reverse Pluronics* neben dem Einsatz als Template für die Darstellung von mesoporösen Kohlenstoffmaterialien nun ein weiteres Anwendungsgebiet gefunden werden.

Zudem fällt auf, dass sich, anders als für die OMCs, Blockcopolymere mit einer vergleichsweise geringen HLB = 5.2 – 11.0 für die Darstellung von OMS eignen, wohingegen für OMCs abhängig von der PEO-Spezies ein Minimum von HLB = 10.5 gefunden wurde. Dies ist vermutlich auf die unterschiedlichen Polaritätsprofile der Templating-Ansätze zurückzuführen.

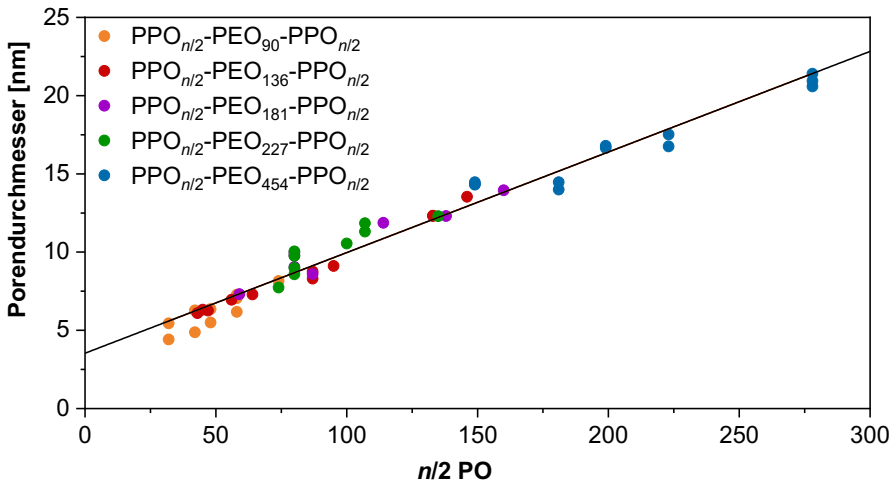


Abbildung 100: Korrelation zwischen der PPO-Blocklänge ($n/2$) des verwendeten Blockcopolymers und dem Porendurchmesser des zugehörigen 2D-hexagonal geordneten mesoporösen Siliciumdioxidmaterials.

Es sollte zudem betont werden, dass die Korrelation ausschließlich hochgradig geordnete Siliziumdioxid-Materialien umfasst. Dies kann in Abbildung **101** anhand ausgewählter Proben nachvollzogen werden. Die Graphik zeigt geordnete Siliciumdioxidmaterialien, basierend auf Polyethern mit unterschiedlich großen PPO- und PEO-Blöcken.

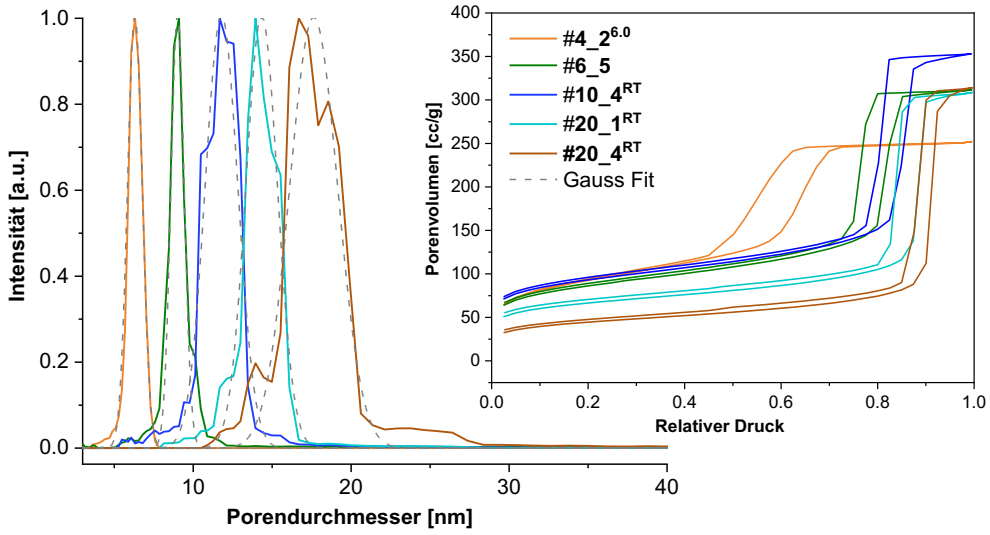


Abbildung 101: Porengrößenverteilungen (inkl. Gauß-Fit) und Isothermen ausgewählter OMS basierend aus verschiedenen Polyethern.

Für alle Materialien können typische IV-Stickstoffsorptionsisothermen mit Hystereseschleifen vom Typ H1 beobachtet werden, die auf einheitliche, zylindrische Kanäle hinweisen. Die resultierenden Materialien weisen spezifische Oberflächen im Bereich zwischen SSA_{total} = 200 - 350 m^2/g auf, was verglichen mit den typischen OMS-Materialien (SBA-15 (d_{Meso} = 7.9 nm)[235] oder MCM-41 (d_{Meso} = 3.4 nm)[357]) am unteren Ende der zugänglichen Oberflächen von mesoporösen Silicamaterialien liegt. Dies kann jedoch mit der Tatsache begründet werden, dass die untersuchten Proben vergleichsweise große Mesoporen aufweisen, was mit einem geringeren Verhältnis von Oberfläche zu Masse einhergeht. Die ermittelten Volumina der Mesoporen befinden sich größtenteils im Bereich zwischen V_{total} = 0.30 und 0.45 cm^3/g. Wie zu erwarten wurde der höchste Wert von 0.55 cm^3/g für die Probe #20_5^{RT*} gefunden, dem OMS-Material mit dem größten in dieser Arbeit beobachteten Porendurchmesser (21.4 nm). Detaillierte physikalische Parameter aller erhaltenen Siliciumdioxidmaterialien können der Mastertabelle (Tabelle **A3**) im Anhang entnommen werden. Zudem stellt sich durch die Untersuchung der Mikroporosität repräsentativer Materialien heraus, dass im Vergleich zu OMS, die mit dem herkömmlichen Flüssigkristall-Templating-Verfahren hergestellt wurden,[169] die in diesem Kapitel hergestellten OMS nur ein geringes Mikroporenvolumen und eine geringe spezifische Oberfläche (SSA_{Micro}) aufweisen (Tabelle **23**).

Tabelle 23: Direkter Vergleich der Mikro- und Mesoporosität für repräsentative Siliciumdioxidmaterialien, die aus verschiedenen Polyether-SDAs gewonnen wurden.

#	**Mikroporen + Mesoporen** SSA_{total} [m^2/g] / V_{total} [cc/g][a)]	**Micropores** SSA_{Micro} [m^2/g] / V_{Micro} [cc/g][a)]
4_$2^{6.0}$	319 / 0.376	85 / 0.036
20_1	454 / 0.454	324 / 0.136
20_1^{RT*}	257 / 0.468	94 / 0.041

[a)] Ermittelt durch Physisorptionsmessung (DFT-Methode).

Da man davon ausgeht, dass die Mikroporosität in OMS von den hydrophilen Teilen der Tenside herrührt, die in die gelöste Substanz hineinragen,[137] ist zu erwarten, dass das Mikroporenvolumen mit zunehmender Blocklänge des hydrophilen Segments steigt. Für das OMS #4_$2^{6.0}$, das mit PPO_{42}-PEO_{90}-PPO_{42} realisiert wurde, ergab sich ein Mikroporenvolumen von 0.036 cc/g, was weniger als 10% des gesamten Porenvolumens entspricht. Bei OMS, die nach einem Standard-Flüssigkristall-Templating-Verfahren mit kommerziellen *Pluronics* hergestellt werden und deutlich kürzere hydrophile Blöcke besitzen (PEO_{19}-PPO_{69}-PEO_{19} oder PEO_{17}-PPO_{58}-PEO_{17}), entsprechen die Werte für V_{micro} in der

Regel dem 2- bis 3-fachen (V_{micro} = 0.12 cc/g).[138–141] Das Erzielen einer in diesem Größenbereich geringen Mikroporosität (V_{micro} = 0.07 cc/g) wurde bereits für OMS berichtet, die nach dem TLCT hergestellt wurden.[141] Der noch geringere Wert, der für #4_2$^{6.0}$ gefunden wurden, könnte zusätzlich auf die umgekehrte Polarität des Polyethers zurückgeführt werden, da der hydrophile Teil bei Reverse Pluronics den Mittelblock bildet. Dadurch wird weitestgehend ein Hineinragen der hydrophilen Teile der Tenside in die gelöste Substanz verhindert. Dies ist lediglich eine Vermutung und erfordert weitere Daten, um diese zu stützen.

Für OMS #20_1, das auf PPO_{149}-PEO_{454}-PPO_{149} basiert, wurde ein ähnlicher Wert für das Mikroporenvolumen wie für herkömmliche Materialien ermittelt, trotz des deutlich größeren hydrophilen Blocks. Die Mikroporosität kann sogar noch weiter reduziert werden, wenn die thermische Behandlung bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt wird. Durch Änderung der Aushärtungstemperatur von 80 °C (V_{micro} = 0.136 cc/g) auf RT (V_{micro} = 0.041 cc/g) konnte die Mikroporosität drastisch gesenkt werden. Dies steht in starkem Gegensatz zu OMS, die mit dem herkömmlichen Flüssigkristall-Templating-Verfahren hergestellt werden, bei dem die Mikroporosität mit steigender Synthesetemperatur typischerweise abnimmt.[137,142]

Zuletzt wurde die Reproduzierbarkeit dieses synthetischen Ansatzes untersucht. Es wurden unabhängige Wiederholungsexperimente durchgeführt, wobei derselbe Polyether als SDA verwendet wurde (Tabelle **24**).

Tabelle 24: Relevante Materialeigenschaften der reproduzierten Siliziumdioxid-Materialien durch Verwendung des gleichen Polyethers als SDA. Repräsentative Beispiele jeder Polyetherserie. n.d = nicht bestimmt (*not determined*).

#	PO [n/2][a)]	d_{Meso} [nm][b)]	a_{OMS} [nm][c)]	V_{total} [cc/g][b)]	SSA_{total} [m²/g][b)]
4_4$^{6.0}$	58	7.05	12.88	0.385	306
4_4$^{6.0}$*	58	7.27	13.08	0.385	296
6_7	87	8.30	15.44	0.408	300
6_7*	87	8.75	16.16	0.389	233
8_2	80	9.78	17.48	0.420	252
8_2*	80	9.98	18.80	0.367	175
10_2	80	10.04	18.37	0.470	326
10_2*	80	9.76	18.18	0.417	215
20_1^{RT}	149	14.31	n.d.	0.468	257
20_1^{RT}*	149	14.34	n.d.	0.450	241
20_2^{RT}	181	14.46	n.d.	0.420	194
20_2^{RT}*	181	14.46	n.d.	0.415	173

Ermittelt durch [a)] ^{1}H NMR, [b)] Physisorptionsmessung (DFT-Methode), [c)] SAXS-Analyse.

Insgesamt ließ sich feststellen, dass die Herstellung definierter OMS-Materialien des Typs *p6mm* unabhängig von dem verwendeten Blockcopolyether verlässlich ist. Es konnten allgemein nur sehr geringere Schwankungen zwischen 0.03 – 0.45 nm bezüglich des erhaltenen Porendurchmesser beobachtet werden, unabhängig davon, bei welcher Temperatur die thermale Behandlung durchgeführt wurde. Dies kann zudem anhand der in Abbildung **102** dargestellten PSDs der reproduzierten Materialien nachvollzogen werden.

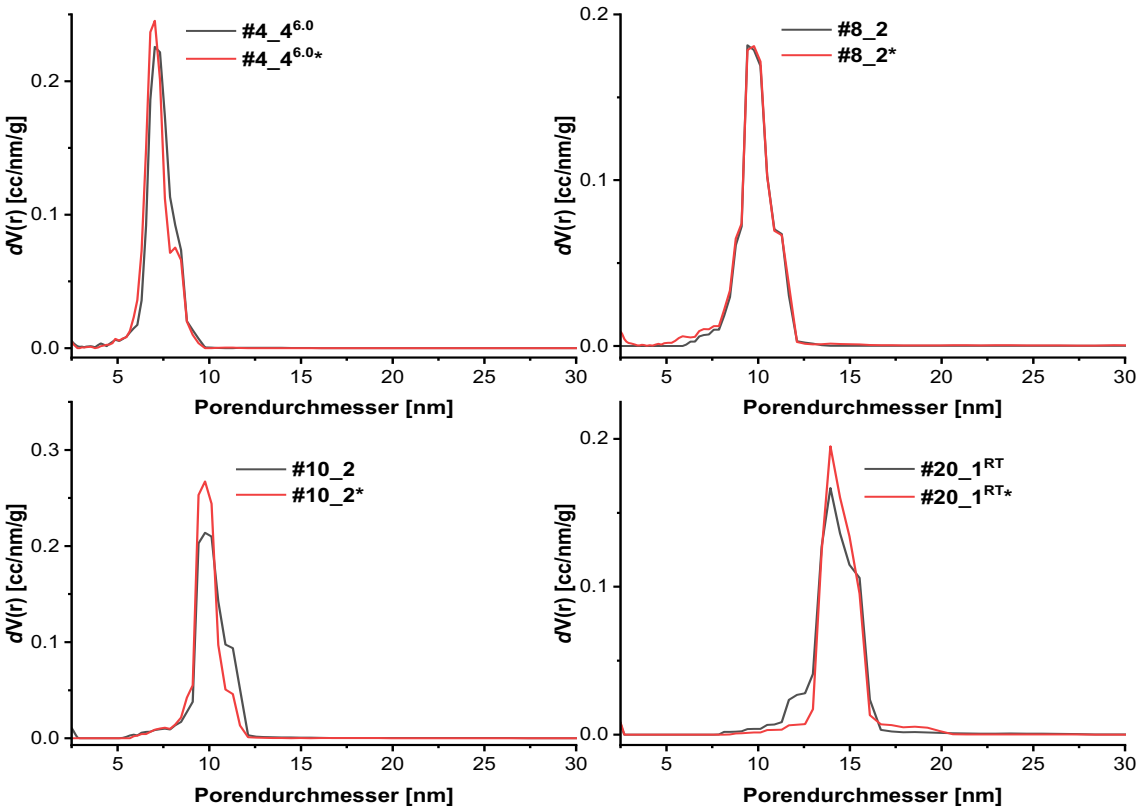


Abbildung 102: PSDs der OMS-Materialien, basierend auf unterschiedlichen Polyetherserien (PEO 4K, 8K, 10K und 20K und der entsprechenden Materialien aus den Wiederholungsexperimenten.

2.3.4 Zusammenfassung und Ausblick

Der vorgestellte Ansatz stellt eine unkomplizierte Methode zur Herstellung von OMS-Materialien mit selektiv einstellbaren Porendurchmessern im Bereich von 4.5 bis 21.5 nm dar, deren Mesoporen sich allein durch Änderung der Eigenschaften der verwendeten Blockcopolymere einstellen lassen. Dazu werden $PPO_{n/2}$-PEO_m-$PPO_{n/2}$- Blockcopolymere als strukturgebende Mittel eingesetzt, die aus gut verfügbaren, kommerziell erhältlichen Edukten in einem benutzerfreundlichen Aufbau synthetisiert werden (siehe Kapitel **2.1**). Mit dem TLCT-Verfahren lassen sich enge und einheitliche PSDs und geringer Mikroporosität erzielen, insbesondere wenn die thermische Behandlung bei niedriger Temperatur (RT) erfolgt. Auf diese Weise können sogar OMS-Materialien mit sehr großen Mesoporen mit bisher unerreichter Präzision hergestellt werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass durch diesen Ansatz äußerst reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden. Solche hochdefinierten geordneten mesoporösen Materialien sind wesentliche Ausgangsmaterialien für das wachsende Feld von Studien, die sich mit der Aufklärung von *Confinement*-Effekten beschäftigen.[358]

3 Experimenteller Teil

3.1 Allgemeines

3.1.1 Arbeitsmethoden

Alle Polymerisationen wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff unter Stickstoff-Atmosphäre in einer *Glovebox* (LabMaster 130, MBraun) durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden für mindestens 2 h bei 100 °C in einem Ofen ausgeheizt und unmittelbar nach der Entnahme für mindestens 20 Minuten unter Vakuum eingeschleust. Das 4 Å Molsieb für die Trocknung von Lösemitteln und PEO wurden bei 10^{-3} mbar für 12 h bei 120 °C aktiviert. Alle Glasgeräte wurden für mindestens 12 h in einem Basenbad (KOH, Ethanol/Wasser) gelagert, anschließend mit Wasser gewaschen, dann für mindestens 2 h in ein Neutralisationsbad gelegt und zuletzt mit demineralisiertem Wasser gewaschen.

3.1.2 Lösemittel und Chemikalien

n-Pentan und Ethanol wurden wie erhalten verwendet. Dichlormethan (DCM) wurde vor Verwendung durch einen Rotationsverdampfer (IKA) aufgereinigt. Toluol und Dichlormethan (für die Trocknung von PEO) wurden über ein Lösemittelaufreinigungssystem (*solvent purification system*, SPS) von MBRAUN aufgereinigt und getrocknet. Die deuterierten Lösemittel wurden von EURISOTROP bezogen und wie erhalten verwendet.

Propylenoxid (PO, TCI Chemicals, > 99.0%), Butylenoxid (BO, TCI Chemicals, > 99.0%), Allylglycidylether (AGE, Sigma-Aldrich, > 99.0%) und *tert*-Butylglycidylether (*t*BuGE, TCI, > 96.0%) wurden zunächst über CaH_2 getrocknet. Anschließend wurden PO und BO bei Umgebungsdruck bzw. im Falle von AGE und *t*BuAGE unter statischem Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) destilliert und durch das *Freeze-Pump-Thaw*-Verfahren entgast. Die Monomere wurden unter Schutzgasbedingungen in der *Glovebox* (Gefrierschrank bei -36 °C) aufbewahrt. Die hygroskopischen *a,ω*-dihydroxylierten PEOs wurden durch Lösen des Polymers in trockenem DCM und Lagerung über Molekularsieb (4 Å) für mindestens 48 h getrocknet. Das Molekularsieb wurde ausgetauscht und die PEOs für weitere 48 h getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck über mehrere Stunden entfernt und das getrocknete PEO in der *Glovebox* aufbewahrt. Folgende Chemikalien wurden wie erhalten verwendet und im Gefrierschrank (- 36 °C) der *Glovebox* gelagert: Et_3B (1.0 M in THF, SIGMA ALDRICH) und die kommerziell erhältlichen Organobasen 1.8-

Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), 4-Dimethylamino-pyridin (DMAP), 1.4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) und Pyridin. Ebenso wurden die nach literaturbekannten Syntheseverfahren hergestellten NHOs **1** – **4**[29,21,25,22] wie erhalten für die Polymersynthesen eingesetzt und in der *Glovebox* (-36 °C) aufbewahrt. Phenol (99%) welches von MERCK SCHUCHARDT bezogen wurde und die 37%ige Lösung von Formaldehyd in Wasser, stabilisiert mit 10-15% Methanol (Merck KGaA) und Glycerintriacetat (≥ 99%, Sigma Aldrich) wurden wie erhalten verwendet. Salzsäure (> 37%, c = 0.1 M) und Tetramethylorthosilikat (TMOS, ACROS ORGANICS, 99%) wurden wie erhalten verwendet. Verdünnungsreihen wurden mit demineralisiertem und doppelt destilliertem Wasser hergestellt.

3.2 Ausstattung und Analytik

3.2.1 NMR

Kernspinresonanzspektroskopie („nuclear magnetic resonance", NMR) Messungen wurden mit einem *Bruker Avance III 400* bei 25 °C durchgeführt. Die ^{1}H-NMR-Spektren wurden bei 400 MHz und die ^{13}C-NMR-Spektren bei 101 MHz aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm relativ zu den Signalen der restlichen Lösungsmittel angegeben (Chloroform-d_3: 7.26 ppm (^{1}H) und 77.16 ppm (^{13}C); Benzol-d_6: 7.16 ppm (^{1}H) und 128.06 ppm (^{13}C)).

3.2.2 GPC

Das SEC-System bestand aus einem 1260 Infinity System (Agilent Technologies Inc.), dass mit einer Vorsäule (8 × 50 mm) und drei aufeinanderfolgenden Trennsäulen (8 × 300 mm, PSS, Mainz, Deutschland, Porosität 1000 Å, 100 000 Å und 1 000 000 Å, Partikelgröße 5 μm) und einem Agilent 1200 Series G1362A RI-Detektor ausgestattet war. Es wurde eine Flussrate von 1.0 mL/min und eine Säulenofentemperatur von 35 °C verwendet. Das Injektionsvolumen wurde auf 100 μL eingestellt. Das System wurde mit schmalen Polystyrolstandards (800 ≤ M_n ≤ 3 000 000 g/mol) kalibriert.

3.2.3 MALDI ToF

MALDI-ToF („matrix-assisted laser desorption ionization-time of flight") Massenspektrometrie Messungen wurden mit einem Bruker Autoflex III (337 nm, Reflektormodus) durchgeführt. Die Proben wurden durch Mischen mit einer Matrixlösung (2.5-Dihydroxy-benzoesäure, 5 mg/mL in THF), einer PPO-Lösung (10 mg/mL in THF)

und einer Natriumtrifluor-methansulfonatlösung als Kationisierungsmittel (0.1 M in 90% Aceton/Wasser = 9:1) in einem Verhältnis von 2:1:2 vorbereitet. Für die Kalibrierung wurde ein Polystyrolstandard verwendet.

3.2.4 SAXS

Röntgenkleinwinkelstreuungsmessungen (*small angle x-ray scattering*, SAXS) wurden mit einem SAXSess mc^2 der ANTON PAAR GMBH in einem Winkelbereich von $2\Theta = 0.5 – 5°$ durchgeführt. Die Proben wurden in Hildenberg-Quarzglas-Kapillaren mit einem Durchmesser von 0.7 oder 0.9 mm gefüllt und in einem evakuierten Probenhalter (TSC 120) fixiert. CuK$_\alpha$ Strahlung (1.5418 Å) wurde mit einem ID3003 Röntgengenerator von SEIFERT (40 kV, 40 mA) erzeugt und linienkollimiert. Die Streuung wurde mit einem eindimensionalen CMOS-Detektor von DECTRIS (Mythen 1K) gesammelt und mit der Software SAXSquant verarbeitet. Cholesterin Palmitat wurde zur Kalibrierung des Proben-Detektor-Abstands verwendet.

3.2.5 Sorptionsmessungen

Für die Gassorptionsmessungen wurde ein Quantachrome Autosorb iQ3 TPX verwendet. Die vorgetrockneten Kohlenstoffmaterialien wurden für 1 h bei 100 °C und für weitere 18 h bei 200 °C entgast, während die Silika Proben bei 110 °C für 16 h entgast wurden. Das Gewicht der Proben wurde vor und nach der Entgasung bestimmt. Die Messungen wurden bei 77.35 K in 6 bzw. 9 mm Küvetten durchgeführt. Im Anschluss an die Bestimmung des Leervolumens und die Entfernung des Heliums (30 min) wurden 40 Punkte für Adsorption und Desorption gemessen. Der Druckbereich lag dabei bei P/P_0 = 0.025 – 0.995. Die Porenvolumina (V_{Pore}) und die Porengrößenverteilung wurden mit der Software ASiQwin (Version 5.21), unter Verwendung des „*N_2 at 77 K on carbon (slit/cylidr./sphere pores, QSDFT adsorbtion model)* Berechnungsmodells berechnet. Man beachte, dass bei einigen Messungen ein sehr geringes Signal bei einem Porendurchmesser von 4 - 5 nm vernachlässigt werden kann, da es auf ein bekanntes softwarebedingtes Problem zurückzuführen ist. Das Adsorbat wurde als Stickstoff bei 77 K und das Adsorptionsmittel als Kohlenstoff behandelt. Die Spezifische Oberfläche (SSA_{total}) wurde mit dem BET-Assistenten für Mikroporen bestimmt. Wurden die Mikroporen getrennt betrachtet (V_{micro} und SSA_{micro}), betrug der entsprechende Druckbereich $P/P_0 = 10^{-8}$ - 0.995, unter Verwendung der *t*-Plot-Methode.

3.2.6 TEM

Ausgewählte TEM (Transmissionselektronenmikroskop)-Aufnahmen wurden entweder mit einem Philips CM30 ST (300 kV, LaB6cathode) oder einem Philips CM-200 FEG (200 kV)

durchgeführt. Die Proben wurden dafür in ein Copper Lacey Carbon Grid (Plano, 400er Maschen) eingearbeitet. Die Aufnahmen wurden von ROBERT LAWITZKI (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung) oder HELENE SOLODENKO (Institut für Materialwissenschaft/ Materialphysik, Universität Stuttgart) durchgeführt. Ein Großteil der Aufnahmen wurden selbstständig an einem ZEISS EM10C/CT TEM bei 60 kV durchgeführt. Der Aufbau war außerdem mit einer wassergekühlten 1-k-Slow-Scan-CCD-Kamera (7888-IV) von TRS für die Aufnahme von Bildern mit der dazugehörigen Software Image eSP ausgestattet. Zur Probenvorbereitung wurden die OMS-Materialien gemahlen und ebenfalls auf ein mit Pioloform beschichtetes Kupfergitter (400 mesh) von PLANO aufgebracht.

3.2.7 EDX-Spektroskopie

Die Aufnahmen wurden von ULRICH HAGEROTH (DITF Denkendorf) an dem Rasterelektronenmikroskop Zeiss Auriga Feldemissions-REM gemacht. Der Detektor für die EDX-Analytik war ein Oxford Instruments-Max. Zur Probenvorbereitung wurden diese auf Leit-Tabs gestreut und nicht weiter präpariert (weder mit Kohlenstoff bedampft noch besputtert). Die Analysebeschleunigung betrug 8 kV und es wurde eine 60 µm Blende verwendet.

3.2.8 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Messungen wurden von FELIX MARKUS (Institut für Polymerchemie, Universität Stuttgart) und PIERRE NACKE (Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart) an einem Horiba Jobin Yvon Ramanspektrometer HR-800 mit einem 614 nm Helium-Neon-Laser, welcher mit 20 mW erzeugt wird, durchgeführt. Der Hintergrund wurde mit einer luftgekühlten CCD-Kamera gemessen.

3.2.9 POM

Für die Charakterisierung der lyotropen Flüssigkristallproben wurde ein optisches Mikroskop DMP 2700 P von LEICA, ausgestattet mit einer Leica DMC2900 Kamera und der Software Leica Application Suite Version 4.4.0 verwendet. Alle Proben wurden bei Raumtemperatur untersucht. Die Proben für die polarisierte optische Mikroskopie wurden vorbereitet, indem die LLC-Proben mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe in Flachkapillaren von VITROCOM eingesaugt und dann mit einem Methan-Sauerstoff-Brenner aufgeschmolzen wurden. Proben mit hoher Viskosität wurden auf einen Objektträger gebracht und mit einem Deckglas abgedeckt, das mit einem UV-Kleber versiegelt wurde.

3.2.10 DSC

Die DSC-Messungen zur Überprüfung der Stabilität der LLC-Phasen wurden von GABRIELE BRÄUNING (Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart) mit einer DSC 8000 von PERKINELMER durchgeführt und mit dem Pyris Programm von PERKIN ELMER ausgewertet. Zur Probenvorbereitung wurden etwa 3 mg jeder LLC-Probe in eine Aluminiumschale (PERKINELMER, Teilenummer B0169321) gefüllt. Vor der Messung wurden die Pfännchen auf 110 °C erhitzt und diese somit auf ihre Dichtigkeit überprüft. Für jede Probe wurden anschließend drei Messzyklen in einem Bereich von 0 – 100 °C mit einer Geschwindigkeit von 5 °C min^{-1} durchgeführt. Für die Analyse wurde nur der zweite Heizzyklus verwendet.

3.3 Synthesemethoden

3.3.1 Synthese der *Reverse Pluronics* $PPO_{n/2}$-PEO_m-$PPO_{n/2}$

Alle Polymerisationen wurden in der *Glovebox* unter Inertgas-Bedingungen durchgeführt. Die Reaktionen wurden in Glasdruckreaktoren vorbereitet. Für eine typischen Polymerisation wurde die Organobase (NHO **1**, 3.5 mg, 0.025 mmol, 1.0 Äq.) in PO (2.18 g, 37.5 mmol, 1500 Äq.) gelöst und schließlich zu dem im Reaktor vorgelegten Makroinitiator (PEO 8k, 500 mg, 0.0625 mmol = 0.125 mmol OH-Endgruppen, 5.0 Äq.) gegeben. Nach dem neu etablierten dualkatalytischen Verfahren wurde Et_3B (100 µL, 0.25 mmol, 4.0 Äq.) zu dem Makroinitiator getropft, bevor die im PO gelöste Organobase (NHO **3**, 4.8 µL, 0.025 mmol, 1.0 Äq.) diesem zugegeben wurde. Das Reaktionsgefäß wurde anschließend aus der *Glove Box* entfernt und in ein temperiertes Ölbad (50 °C oder 80 °C) zum Rühren gestellt. Die Polymerisation wurde durch Entfernen des rückständigen PO im Vakuum beendet. Zur Aufgreinigung wurde der Rückstand in DCM gelöst und aus *n*-Pentan ausgefällt. Das erhaltene weiße Polymer wurde unter vermindertem Druck getrocknet. Die Charakterisierung der Polyether erfolgte durch ^{1}H NMR- und GPC-Analyse ($CHCl_3$).

3.3.2 Herstellung Kohlenstoffmaterialien

3.3.2.1 Phenolharz – Synthese

Es wurde nach einer literaturbekannten Synthese verfahren.[11] Für einen 1-fachen Ansatz wurden 0.61 g (6.5 mmol, 1.0 Äq.) Phenol in einem Schlenkkolben vorgelegt, bei 45 °C geschmolzen und anschließend 0.13 g (0.65 mmol, 0.1 Äq.) einer 20 wt%igen wässrigen Natriumhydroxid-Lösung zugegeben. Nach 10-minütigem Rühren und der anschließenden

Zugabe von 1.05 g (13 mmol, 2.0 Äq.) einer Formalin-Wasser-Lösung (37%) wurde die Reaktionslösung auf 71 °C erhitzt und für 1 h gerührt. Nach Abkühlen des Gemisches auf Raumtemperatur, wurde dieses mit einer 0.6 M HCl tropfenweise neutralisiert (pH ~ 7.0). Der oligomerisierte *Precursor* wurde unter Vakuum über Nacht getrocknet, in Ethanol gelöst (1 g *Precursor* auf 4 g EtOH) und zuletzt das entstehende NaCl abfiltriert.

3.3.2.2 Filmgießen ohne Quellmittel

Die ethanolische Vorstufe wurde zu dem in Ethanol gelösten *Reverse Pluronic* (1 g SDA in 20 g EtOH, 40 °C) gegeben, für 10 Minuten gerührt und schließlich in eine Petrischale (PTFE, d = 8 cm) gegossen. Für die Lösemittelverdampfung wurden die Petrischalen unter den Abzug oder in eine tragbare Kühl- und Gefrierbox TC 702-40 von Tritec bei 25 °C gestellt.

3.3.2.3 Filmgießen mit GTA

Der in Ethanol gelöste *Reverse Pluronic* (1 g SDA in 20 g EtOH, 40 °C) wurde mit GTA (0.25 g, 25 wt% bez. auf SDA) vermengt und für 2 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde die ethanolische Vorstufe zugegeben, die Mischung für 10 min gerührt und schließlich in eine Petrischale (PTFE, d = 8 cm) gegossen. Für die Lösemittelverdampfung wurden die Petrischalen unter den Abzug gestellt.

3.3.2.4 Thermopolymerisation und Carbonisierung

Der transparente Film wurde bei 100 °C für 24 h in einem Nabertherm-Muffelofen L3/12 thermopolymerisiert. Der vernetzte Film wurde anschließend aus der Petrischale entnommen und die Flocken unter N_2-Atmosphäre karbonisiert (Stickstoff Durchflussrate von 4 L/min). Das Heizprogramm umfasste die Temperaturerhöhung von RT auf 300 °C mit einer Temperaturrampe von 1 K/min, gefolgt von einem Temperaturanstieg auf 700 °C mit einer Rate von 10 K/min. Die Probe wurde für 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Zur Karbonisierung wurde ein Carbolite Gero EHA 12/600B verwendet. Das Probenrohr aus Quarz wurde mit zwei Isolierstopfen und zwei Endverschlüssen verschlossen, die mit einer Gasdüse versehen waren. Als Probenbehälter wurden Keramikschalen verwendet.

3.3.3 Herstellung Siliciumdioxidmaterialien

3.3.3.1 True Liquid Crystal Templating

In einem typischen TLCT-Verfahren wurde das synthetisierte *Reverse Pluronic* zunächst in einem Polypropylenröhrchen eingewogen. Währenddessen wurde in einem unabhängigen

Zentrifugenrohr kolloidale Kieselsäure durch Mischen von Salzsäure (c = 0.1 mol·L^{-1}) mit TMOS hergestellt, wobei der Massenanteil von Polyether zu Wasser entsprechend der identifizierten H_α-Phase verwendet wurde (Tabelle **A3**). Nach dem Rühren der Mischung unter vermindertem Druck (120 mbar) für 7 min zur Entfernung des Methanols, das sich bei der Hydrolyse von TMOS bildet, wurde die kolloidale Kieselsäure zum Polyether zugegeben und mit dem Motorhandstück MHX/E von XENOX mechanisch gerührt. Je nach Polyether wurde ein molares Verhältnis von Wasser zu TMOS von $n(H_2O)/n(TMOS)$ = 4.0 oder 6.0 verwendet. Sobald das Gemisch homogen war, wurde es in Petrischalen aus PTFE gegossen, die anschließend zur thermischen Behandlung in einen Ofen (80 °C, 48 h) oder bei RT unter den Abzug gestellt wurden. Das Hybridmaterial (HM) wurde dann aus der Schale entnommen und mit einer Luftzufuhr von 14.5 L/h kalziniert, um die Tensidmoleküle zu entfernen. Das Heizprogramm sah eine Temperaturrampe mit 1 °C/min von Raumtemperatur auf 550 °C vor, bei der die Probe zuletzt für 6 h gehalten wurde. Die Kalzinierung erfolgte in einem Nabertherm-Muffelofen L 3/12.

4 Referenzen

[1] D. Zhao, Y. Wan, W. Zhou, *Ordered mesoporous materials*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2013**.

[2] T. Panja, D. Bhattacharjya, J.-S. Yu, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 18001.

[3] W. Xin, Y. Song, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 83239.

[4] C. Liang, Z. Li, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3696.

[5] A. Stein, Z. Wang, M. A. Fierke, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 265.

[6] A. Balint, M. Papendick, M. Clauss, C. Müller, F. Giesselmann, S. Naumann, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2220.

[7] Y. Xia, Z. Yang, R. Mokaya, *Nanoscale* **2010**, *2*, 639.

[8] T.-Y. Ma, L. Liu, Z.-Y. Yuan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3977.

[9] L. Chuenchom, R. Kraehnert, B. M. Smarsly, *Soft Matter* **2012**, *8*, 10801.

[10] N. D. Petkovich, A. Stein, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3721.

[11] C. Liang, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5316.

[12] F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13508.

[13] *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes,* 2. Aufl., Smithers Rapra, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, United Kingdom, **2016**.

[14] K. E. B. Doncom, L. D. Blackman, D. B. Wright, M. I. Gibson, R. K. O'Reilly, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4119.

[15] C. Vogler, S. Naumann, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 43389.

[16] M. Trivedi, F. Peng, X. Xia, P. I. Sepulveda-Medina, B. D. Vogt, *Langmuir* **2019**, *35*, 14049.

[17] a) D. M. Flanigan, F. Romanov-Michailidis, N. A. White, T. Rovis, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9307; b) F. Izquierdo, S. Manzini, S. P. Nolan, *Chem. Commun. (Camb)* **2014**, *50*, 14926; c) K. V. S. Ranganath, S. Onitsuka, A. K. Kumar, J. Inanaga, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 2161; d) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612; e) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290; f) M. J. Ingleson, R. A. Layfield, *Chem. Commun. (Camb)* **2012**, *48*, 3579.

[18] L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705.

[19] M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 10046.

[20] S. Naumann, A. W. Thomas, A. P. Dove, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 9550.

[21] S. Naumann, A. W. Thomas, A. P. Dove, *ACS Macro Lett.* **2016**, *5*, 134.

[22] S. Naumann, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 11658.

[23] K. Powers, C. Hering-Junghans, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Polyhedron* **2016**, *108*, 8.

[24] Y. Wang, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, D. R. Sexton, P. Wei, G. H. Robinson, *Organometallics* **2013**, *32*, 6639.

[25] N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser, R. Boese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, *120*, 1136.

[26] S. Kronig, P. G. Jones, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 2301.

[27] S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, S. K. Liew, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Commun. (Camb)* **2011**, *47*, 6987.

[28] R. Schuldt, J. Kästner, S. Naumann, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 2209.

[29] U. Gruseck, M. Heuschmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 2053.

[30] M. Blümel, J.-M. Noy, D. Enders, M. H. Stenzel, T. V. Nguyen, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2208.

[31] Z. Wang, Y. Zheng, Y. Zheng, X.-S. Xue, P. Ji, *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 5750.

[32] Z. B. Maksić, B. Kovačević, R. Vianello, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5240.

[33] J. Meisner, J. Karwounopoulos, P. Walther, J. Kästner, S. Naumann, *Molecules* **2018**, *23*.

[34] R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1474.

[35] a) M. M. D. Roy, E. Rivard, *Acc Chem Res* **2017**, *50*, 2017; b) J. He, Universität Würzburg, **2020**; c) M. M. Hansmann, P. W. Antoni, H. Pesch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2020**, *59*, 5782; d) J. He, F. Rauch, A. Friedrich, D. Sieh, T. Ribbeck, I. Krummenacher, H. Braunschweig, M. Finze, T. B. Marder, *Chemistry* **2019**, *25*, 13777.

[36] Z. Li, P. Ji, J.-P. Cheng, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 2974.

[37] a) S. Penczek, M. Cypryk, A. Duda, P. Kubisa, S. Slomkowski, *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 247; b) K. Knop, R. Hoogenboom, D. Fischer, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6430; c) K. Knop, R. Hoogenboom, D. Fischer, U. S. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 6288.

[38] A.-L. Brocas, C. Mantzaridis, D. Tunc, S. Carlotti, *Progress in Polymer Science* **2013**, *38*, 845.

[39] M. Ionescu, *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes,* 2. Aufl., A Smithers Group Company, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, **2016**.

[40] J. Herzberger, K. Niederer, H. Pohlit, J. Seiwert, M. Worm, F. R. Wurm, H. Frey, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2170.

[41] S. Ghosh, H. Lund, H. Jiao, E. Mejía, *Macromolecules* **2017**, *50*, 1245.

[42] W. Braune, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 67.

[43] a) R. M. Thomas, P. C. B. Widger, S. M. Ahmed, R. C. Jeske, W. Hirahata, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16520; b) K. L. Peretti, H. Ajiro, C. T. Cohen, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11566.

[44] a) L. S. Morris, M. I. Childers, G. W. Coates, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 5833; b) M. I. Childers, A. K. Vitek, L. S. Morris, P. C. B. Widger, S. M. Ahmed, P. M. Zimmerman, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11048.

[45] C. C. Price, M. Osgan, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4787.

[46] Herold Robert Johnston, US3278459A, **1966**.

[47] Y. J. Huang, G. R. Qi, L. S. Chen, *Applied Catalysis A: General* **2003**, *240*, 263.

[48] S. Sujith, J. K. Min, J. E. Seong, S. J. Na, B. Y. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 7306.

[49] X. Zhang, G. O. Jones, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 1047.

[50] B. Lin, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1645.

[51] S. Hu, J. Zhao, G. Zhang, H. Schlaad, *Progress in Polymer Science* **2017**, *74*, 34.

[52] D. Zhang, S. K. Boopathi, N. Hadjichristidis, Y. Gnanou, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11117.

[53] L.-F. Hu, C.-J. Zhang, H.-L. Wu, J.-L. Yang, B. Liu, H.-Y. Duan, X.-H. Zhang, *Macromolecules* **2018**, *51*, 3126.

[54] J.-L. Yang, H.-L. Wu, Y. Li, X.-H. Zhang, D. J. Darensbourg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 5774.

[55] C.-J. Zhang, H.-L. Wu, Y. Li, J.-L. Yang, X.-H. Zhang, *Nature communications* **2018**, *9*, 2137.

[56] a) B. Eßwein, N. M. Steidl, M. Möller, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 143; b) S. Boileau, N. Illy, *Progress in Polymer Science* **2011**, *36*, 1132; c) S. Liu, C. Ren, N. Zhao, Y. Shen, Z. Li, *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, e1800485; d) B. Eßwein, M. Möller, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 703; e) H. Schmalz, M. G. Lanzendörfer, V. Abetz, A. H. E. Müller, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1056; f) R. Joso, S. Reinicke, A. Walther, H. Schmalz, A. H. E. Müller, L. Barner, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1009; g) F. Schacher, M. Müllner, H. Schmalz, A. H. E. Müller, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 256.

[57] J. Zhao, G. Mountrichas, G. Zhang, S. Pispas, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1771.

[58] O. Rexin, R. Mülhaupt, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2002**, *40*, 864.

[59] J. Raynaud, W. N. Ottou, Y. Gnanou, D. Taton, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3203.

[60] R. Lindner, M. L. Lejkowski, S. Lavy, P. Deglmann, K. T. Wiss, S. Zarbakhsh, L. Meyer, M. Limbach, *Chem. Cat. Chem.* **2014**, *6*, 618.

[61] J. Raynaud, C. Absalon, Y. Gnanou, D. Taton, *J Am Chem Soc* **2009**, *131*, 3201.

[62] J. Raynaud, C. Absalon, Y. Gnanou, D. Taton, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2814.

[63] a) S. Naumann, F. G. Schmidt, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4172; b) N. E. Kamber, W. Jeong, S. Gonzalez, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1634; c) G. O. Jones, Y. A. Chang, H. W. Horn, A. K. Acharya, J. E. Rice, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 5728; d) G. W. Nyce, T. Glauser, E. F. Connor, A. Möck, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J Am Chem Soc* **2003**, *125*, 3046.

[64] a) S. Naumann, A. P. Dove, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 3185; b) H. A. Brown, R. M. Waymouth, *Acc Chem Res* **2013**, *46*, 2585.

[65] M. Fèvre, J. Pinaud, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2142.

[66] P. Walther, W. Frey, S. Naumann, *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 3674.

[67] M. Azechi, K. Matsumoto, T. Endo, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1651.

[68] K. Udipi, R. S. Davé, R. L. Kruse, L. R. Stebbins, *Polymer* **1997**, *38*, 927.

[69] H. Keul, H. Höcker, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 869.

[70] S. Penczek, A. Duda, K. Kaluzynski, G. Lapienis, A. Nyk, R. Szymanski, *Makromol. Chem., Macromol. Symp* **1993**, *73*, 91.

[71] M. Al Ghamdi, L. Cavallo, L. Falivene, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 2730.

[72] F. Markus, J. R. Bruckner, S. Naumann, *Macromol. Chem. Phys.* **2020**, *221*, 1900437.

[73] S. Naumann, D. Wang, *Macromolecules* **2016**, *49*, 8869.

[74] P. Walther, S. Naumann, *Macromolecules* **2017**, *50*, 8406.

[75] L. Zhou, G. Xu, Q. Mahmood, C. Lv, X. Wang, X. Sun, K. Guo, Q. Wang, *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 1832.

[76] a) M. K. Kiesewetter, E. J. Shin, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2093; b) W. N. Ottou, H. Sardon, D. Mecerreyes, J. Vignolle, D. Taton, *Progress in Polymer Science* **2016**, *56*, 64; c) X. Zhang, M. Fevre, G. O. Jones, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 839.

[77] Y. Chen, J. Shen, S. Liu, J. Zhao, Y. Wang, G. Zhang, *Macromolecules* **2018**, *51*, 8286.

[78] J.-F. Lutz, J.-M. Lehn, E. W. Meijer, K. Matyjaszewski, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 2836.

[79] Y. Zhang, G. M. Miyake, E. Y.-X. Chen, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10356.

[80] M. L. McGraw, E. Y.-X. Chen, *Macromolecules* **2020**, *53*, 6102.

[81] M. Hong, J. Chen, E. Y.-X. Chen, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 10551.

[82] D. Baskaran, A. Muller, *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 173.

[83] D. Baskaran, *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 521.

[84] P. Walther, *Cooperative polymerization catalysis of O-heterocyclic monomers*, Universität Stuttgart, **2020**.

[85] M. A. Beckett, G. C. Strickland, J. R. Holland, K. Sukumar Varma, *Polymer* **1996**, *37*, 4629.

[86] Y. Zhang, G. M. Miyake, M. G. John, L. Falivene, L. Caporaso, L. Cavallo, E. Y.-X. Chen, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9119.

[87] a) E. Y.-X. Chen, *Topics in current chemistry* **2013**, *334*, 239; b) Q. Wang, W. Zhao, J. He, Y. Zhang, E. Y.-X. Chen, *Macromolecules* **2017**, *50*, 123.

[88] P. Walther, A. Krauß, S. Naumann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2019**, *58*, 10737.

[89] a) E. Piedra-Arroni, P. Brignou, A. Amgoune, S. M. Guillaume, J.-F. Carpentier, D. Bourissou, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9828; b) P. Brignou, S. M. Guillaume, T. Roisnel, D. Bourissou, J.-F. Carpentier, *Chemistry* **2012**, *18*, 9360.

[90] H.-Y. Ji, B. Wang, L. Pan, Y.-S. Li, *Green Chem.* **2018**, *20*, 641.

[91] Q. Wang, W. Zhao, S. Zhang, J. He, Y. Zhang, E. Y.-X. Chen, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3571.

[92] a) H. Wang, Q. Wang, J. He, Y. Zhang, *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 3597; b) K. Takada, T. Ito, K. Kitano, S. Tsuchida, Y. Takagi, Y. Chen, T. Satoh, T. Kakuchi, *Macromolecules* **2015**, *48*, 511.

[93] S. Naumann, P. B. V. Scholten, J. A. Wilson, A. P. Dove, *J Am Chem Soc* **2015**, *137*, 14439.

[94] Y.-B. Jia, Y.-B. Wang, W.-M. Ren, T. Xu, J. Wang, X.-B. Lu, *Macromolecules* **2014**, *47*, 1966.

[95] Y.-B. Jia, W.-M. Ren, S.-J. Liu, T. Xu, Y.-B. Wang, X.-B. Lu, *ACS Macro Lett* **2014**, *3*, 896.

[96] P. Zhang, H. Zhou, X.-B. Lu, *Macromolecules* **2019**, *52*, 4520.

[97] C.-J. Zhang, H.-Y. Duan, L.-F. Hu, C.-H. Zhang, X.-H. Zhang, *ChemSusChem* **2018**, *11*, 4209.

[98] Y. Xia, J. Shen, H. Alamri, N. Hadjichristidis, J. Zhao, Y. Wang, G. Zhang, *Biomacromolecules* **2017**, *18*, 3233.

[99] H. Zhang, S. Hu, J. Zhao, G. Zhang, *European Polymer Journal* **2017**, *95*, 693.

[100] a) A.-L. Brocas, A. Deffieux, N. Le Malicot, S. Carlotti, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1189; b) L. Hassouna, N. Illy, P. Guégan, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 4005.

[101] a) A. Kanazawa, S. Kanaoka, S. Aoshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9330; b) D. Chakraborty, A. Rodriguez, E. Y.-X. Chen, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5470; c) I. Asenjo-Sanz, A. Veloso, J. I. Miranda, J. A. Pomposo, F. Barroso-Bujans, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 6905.

[102] S. Liu, T. Bai, K. Ni, Y. Chen, J. Zhao, J. Ling, X. Ye, G. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2019**, *58*, 15478.

[103] J. L. Blin, B. L. Su, *Langmuir* **2002**, *18*, 5303.

[104] a) G.-W. Yang, Y.-Y. Zhang, R. Xie, G.-P. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2020**, *59*, 16910; b) G.-W. Yang, Y.-Y. Zhang, G.-P. Wu, *Acc Chem Res* **2021**, *54*, 4434; c) X. Wang, J. Hui, M. Shi, X. Kou, X. Li, R. Zhong, Z. Li, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 8434; d) A. Sirin-Sariaslan, S. Naumann, *Chemical science* **2022**, *13*, 10939.

[105] a) Y. Liu, H. Du, *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 6810; b) S. Wei, H. Du, *J Am Chem Soc* **2014**, *136*, 12261; c) Z. Zhang, H. Du, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 633.

[106] N. Speil, *Dissertation*, Universität Hamburg, Hamburg, **2021**.

[107] K. S. W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603.

[108] D. H. Everett, *Pure and Applied Chemistry* **1972**, *31*, 577.

[109] a) zu finden unter https://de.wikibrief.org/wiki/Conductive_metal-organic_frameworks; b) zu finden unter https://de.wikipedia.org/wiki/Zeolith_A. letzter Zugriff: 19.01.2023

[110] M. Fröba, W. Scheld, C. Gath, F. Hoffmann, *Chemie in unserer Zeit* **2004**, *38*, 162.

[111] A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.

[112] W. Shao, L. Zhang, L. Li, R. L. Lee, *Adsorption* **2009**, *15*, 497.

[113] a) S. M. Auerbach (Hrsg.) *Handbook of zeolite science and technology/ ed. by Scott M. Auerbach*, M. Dekker, New York, **2003**; b) J. V. Smith, *Zeolites* **1984**, *4*, 309; c) L. F. Fieser, M. Fieser, T.-L. Ho, *Reagents for organic synthesis*, Wiley, New York, **1967]-**.

[114] P. Vernoux, L. Lizarraga, M. N. Tsampas, F. M. Sapountzi, A. de Lucas-Consuegra J.-L. Valverde, S. Souentie, C. G. Vayenas, D. Tsiplakides, S. Balomenou et al., *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 8192.

[115] S. J. Sarrade, G. M. Rios, M. Carlès, *Separation and Purification Technology* **1998**, *14*, 19.

[116] E. Litovsky, M. Shapiro, A. Shavit, *J American Ceramic Society* **1996**, *79*, 1366.

[117] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.

[118] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.

[119] Zhao, Feng, Huo, Melosh, Fredrickson, Chmelka, Stucky, *Science (New York, N.Y.)* **1998**, *279*, 548.

[120] F. Kleitz, S. H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* **2003**, 2136.

[121] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, *368*, 321.

[122] R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, C. H. Shin, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17718.

[123] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature* **1998**, *396*, 152.

[124] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2813.

[125] B. Tian, X. Liu, B. Tu, C. Yu, J. Fan, L. Wang, S. Xie, G. D. Stucky, D. Zhao, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 159.

[126] Q. D. Nghiem, D.-P. Kim, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3735.

[127] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743.

[128] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, K. B. Kim, *Chem. Commun.* **1999**, 2177.

[129] a) R. Ryoo, S. Hoon Joo in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, **2004**, S. 241–260; b) M. R. Benzigar, S. N. Talapaneni, S. Joseph, K. Ramadass, G. Singh, J. Scaranto, U. Ravon, K. Al-Bahily, A. Vinu, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 2680.

[130] J. Parmentier, S. Saadhallah, M. Reda, P. Gibot, M. Roux, L. Vidal, C. Vix-Guterl, J. Patarin, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, *65*, 139.

[131] H.-F. Fei, W. Li, A. Bhardwaj, S. Nuguri, A. Ribbe, J. J. Watkins, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17006.

[132] Y. Huang, H. Cai, T. Yu, F. Zhang, F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Wan, X. Sun, B. Tu et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 1089.

[133] X. Wang, C. Liang, S. Dai, *Langmuir* **2008**, *24*, 7500.

[134] F. Markus, C. Vogler, J. R. Bruckner, S. Naumann, *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 3486.

[135] J. Liang, Z. Liang, R. Zou, Y. Zhao, *Adv. Mater.* **2017**, *29*.

[136] Q. Lei, J. Guo, A. Noureddine, A. Wang, S. Wuttke, C. J. Brinker, W. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1909539.

[137] L. Duan, C. Wang, W. Zhang, B. Ma, Y. Deng, W. Li, D. Zhao, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 14349.

[138] C. Li, Q. Li, Y. V. Kaneti, D. Hou, Y. Yamauchi, Y. Mai, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 4681.

[139] C. G. Wu, T. Bein, *Science (New York, N.Y.)* **1994**, *266*, 1013.

[140] C. G. Wu, T. Bein, *Science (New York, N.Y.)* **1994**, *264*, 1757.

[141] G. Dosseh, Y. Xia, C. Alba-Simionesco, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6445.

[142] G. Ping, J. M. Yuan, M. Vallieres, H. Dong, Z. Sun, Y. Wei, F. Y. Li, S. H. Lin, *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 8042.

[143] a) W. Zheng, S. L. Simon, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 194501; b) F. Goettmann, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 24; c) C. Yu, J. He, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4933; d) S. Zhang, S. Muratsugu, N. Ishiguro, M. Tada, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1855; e) X. Fei, P. Wang, D. Zhang, H. Wang, Z. Wu, *Chem. Cat. Chem.* **2021**, *13*, 2313.

[144] W. Zheng, S. A. Yamada, S. T. Hung, W. Sun, L. Zhao, M. D. Fayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5636.

[145] K. Motokura, S. Kawashima, M. Nambo, Y. Manaka, W.-J. Chun, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 2783.

[146] F. C. Meldrum, C. O'Shaughnessy, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, e2001068.

[147] S. Agrawal, M. Elmehlawy, M. P. Hoepfner, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 11097.

[148] F. Ziegler, H. Kraus, M. J. Benedikter, D. Wang, J. R. Bruckner, M. Nowakowski, K. Weißer, H. Solodenko, G. Schmitz, M. Bauer et al., *ACS Catal.* **2021**, *11*, 11570.

[149] F. Ziegler, J. Teske, I. Elser, M. Dyballa, W. Frey, H. Kraus, N. Hansen, J. Rybka, U. Tallarek, M. R. Buchmeiser, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19014.

[150] a) T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Tatsumi, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 951; b) D. I. Fried, D. Bednarski, M. Dreifke, F. J. Brieler, M. Thommes, M. Fröba, *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 2341.

[151] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi et al., *Science (New York, N.Y.)* **1993**, *261*, 1299.

[152] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024.

[153] F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3604.

[154] A.-H. Lu, W. Schmidt, A. Taguchi, B. Spliethoff, B. Tesche, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3639.

[155] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10712.

[156] a) E. Delahaye, V. Escax, N. El Hassan, A. Davidson, R. Aquino, V. Dupuis, R. Perzynski, Y. L. Raikher, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 26001; b) E. Delahaye, V. Escax, N. El Hassan, A. Davidson, R. Aquino, V. Dupuis, R. Perzynski, Y. L. Raikher, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 26001; c) S. G. Hosseini, R. Ahmadi, A. Ghavi, A. Kashi, *Powder Technology* **2015**, *278*, 316.

[157] F. Hoffmann, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290.

[158] P. van der Voort, D. Esquivel, E. de Canck, F. Goethals, I. van Driessche, F. J. Romero-Salguero, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3913.

[159] K.-K. Kang, H.-K. Rhee, *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *84*, 34.

[160] a) J. M. Kim, G. D. Stucky, *Chem. Commun.* **2000**, 1159; b) P. F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec, *J. Colloid. Interface Sci.* **2005**, *287*, 717.

[161] J. Liu, Q. Yang, X. S. Zhao, L. Zhang, *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *106*, 62.

[162] J. R. Bruckner, J. Bauhof, J. Gebhardt, A.-K. Beurer, Y. Traa, F. Giesselmann, *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125*, 3197.

[163] R. Ryoo, *Nature* **2019**, *575*, 40.

[164] L.-H. Chen, X.-Y. Li, J. C. Rooke, Y.-H. Zhang, X.-Y. Yang, Y. Tang, F.-S. Xiao, B.-L. Su, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 17381.

[165] V. Meynen, P. Cool, E. F. Vansant, *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *125*, 170.

[166] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science (New York, N.Y.)* **1995**, *269*, 1242.

[167] V. Alfredsson, H. Wennerström, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1891.

[168] J. Liu, A. Y. Kim, J. W. Virden, B. C. Bunker, *Langmuir* **1995**, *11*, 689.

[169] S. G. Wainwright, C. M.A. Parlett, R. A. Blackley, W. Zhou, A. F. Lee, K. Wilson, D. W. Bruce, *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *172*, 112.

[170] M. E. Raimondi, J. M. Seddon, L. Marchese, E. Gianotti, S. Coluccia, T. Maschmeyer, *Chem. Commun.* **1999**, 87.

[171] S. A. El-Safty, *J Porous Mater* **2011**, *18*, 259.

[172] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* **1995**, *378*, 366.

[173] G.S. Attard, M. Edgar, C.G. Göltner, *Acta Materialia* **1998**, *46*, 751.

[174] a) C. J. Brinker, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, *100*, 31; b) L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.

[175] T.N.M. Bernards, M. J. van Bommel, A. H. Boonstra, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1991**, *134*, 1.

[176] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176.

[177] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317.

[178] a) Y. K. Bae, O. H. Han, *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *106*, 304; b) R. van Grieken, G. Calleja, G. D. Stucky, J. A. Melero, R. A. García, J. Iglesias, *Langmuir* **2003**, *19*, 3966; c) H. Ghaedi, M. Zhao, *Energy Fuels* **2022**, *36*, 2424.

[179] a) L. L. Pérez, M. J. Ortiz-Iniesta, Z. Zhang, I. Agirrezabal-Telleria, M. Santes, H. J. Heeres, I. Melián-Cabrera, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 4747; b) Z. Zhang, D. L. Santangelo, G. ten Brink, B. J. Kooi, J. A. Moulijn, I. Melián-Cabrera, *Materials Letters* **2014**, *131*, 186.

[180] B. Tian, X. Lui, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Commun.* **2002**, 1186.

[181] C.-Y. Chen, H.-X. Li, M. E. Davis, *Microporous Materials* **1993**, *2*, 17.

[182] A. Depla, C. Kirschhock, J. Martens in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, **2010**, S. 801–804.

[183] K. Flodström, V. Alfredsson, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *59*, 167.

[184] A. Sousa, E.M.B. Sousa, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, *352*, 3451.

[185] J. Jammaer, A. Aerts, J. D'Haen, J. W. Seo, J. A. Martens, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8290.

[186] H.-P. Lin, C.-Y. Mou, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 927.

[187] N. K. Raman, M. T. Anderson, C. F. Brinker, *Chem. Mater.* **1996**, 1682.

[188] a) S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, C. Jacquiod, J.-P. Boilot, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 404; b) C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579.

[189] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1976**, *72*, 1525.

[190] H. Stegemeyer (Hrsg.) *Lyotrope Flüssigkristalle. Grundlagen Entwicklung Anwendung*, Steinkopff; Imprint, Heidelberg, **1999**.

[191] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147.

[192] a) L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73*, 381; b) L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *58*, 3.

[193] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 275.

[194] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988.

[195] X. Liu, B. Tian, C. Yu, F. Gao, S. Xie, B. Tu, R. Che, L.-M. Peng, D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3876.

[196] Y. S. Lee, D. Surjadi, J. F. Rathman, *Langmuir* **2000**, *16*, 195.

[197] G. D. Stucky, A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *240*, 187.

[198] a) J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2317; b) C. A. Fyfe, G. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9709.

[199] a) R. Ryoo, J. M. Kim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 711; b) R. R. Castillo, L. de La Torre, F. García-Ochoa, M. Ladero, M. Vallet-Regí, *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*; c) S. Bhattacharyya, G. Lelong, M.-L. Saboungi, *Journal of Experimental Nanoscience* **2006**, *1*, 375; d) T. Martin, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, D. Plee, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *114*, 2702; e) M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *27*, 207.

[200] I. R. Schmolka, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **1977**, *54*, 110.

[201] P. Alexandridis, T. Alan Hatton, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1995**, *96*, 1.

[202] G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4145.

[203] Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2821.

[204] a) P. Alexandridis, U. Olsson, B. Lindman, *Langmuir* **1998**, *14*, 2627; b) K. Mortensen, W. Brown, E. Joergensen, *Macromolecules* **1994**, *27*, 5654.

[205] S. Förster, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 195.

[206] J. Fan, C. Yu, F. Gao, J. Lei, B. Tian, L. Wang, Q. Luo, B. Tu, W. Zhou, D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3146.

[207] M. Mandal, A. S. Manchanda, J. Zhuang, M. Kruk, *Langmuir* **2012**, *28*, 8737.

[208] H. Zhu, D. J. Jones, J. Zajac, J. Rozière, R. Dutartre, *Chem. Commun.* **2001**, 2568.

[209] a) K. J. Edler, J. W. White, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1226; b) Q. Cai, W.-Y. Lin, F.-S. Xiao, W.-Q. Pang, X.-H. Chen, B.-S. Zou, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *32*, 1.

[210] a) M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 583; b) A. Sayari, M. Kruk, M. Jaroniec, I. L. Moudrakovski, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1376.

[211] C. Yu, J. Fan, B. Tian, G. D. Stucky, D. Zhao, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13368.

[212] M. Widenmeyer, R. Anwander, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1827.

[213] S. K. Jana, A. Mochizuki, S. Namba, *Catalysis Surveys from Asia* **2004**, *8*, 1.

[214] a) X. Y. Bao, X. S. Zhao, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10727; b) M. Wang, Z. Sun, Q. Yue, J. Yang, X. Wang, Y. Deng, C. Yu, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1884.

[215] A. Vinu, M. Hartmann, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 588.

[216] C. Göltner-Spickermann, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2002**, *7*, 173.

[217] O. Muth, C. Schellbach, M. Fröba, *Chem. Commun.* **2001**, 2032.

[218] A. Vinu, P. Srinivasu, M. Miyahara, K. Ariga, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 801.

[219] M. Kruk, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1678.

[220] J. Wei, H. Wang, Y. Deng, Z. Sun, L. Shi, B. Tu, M. Luqman, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20369.

[221] a) M. S. Morey, S. O'Brien, S. Schwarz, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 898; b) W.-H. Zhang, B. Daly, J. O'Callaghan, L. Zhang, J.-L. Shi, C. Li, M. A. Morris, J. D. Holmes, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6407.

[222] L. M. Bull, D. Kumar, S. P. Millar, T. Besier, M. Janicke, G. D. Stucky, B. F. Chmelka in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, **1994**, S. 429–434.

[223] J. S. Lettow, Y. J. Han, P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D. Zhao, G. D. Stucky, J. Y. Ying, *Langmuir* **2000**, *16*, 8291.

[224] D. Chen, Z. Li, Y. Wan, X. Tu, Y. Shi, Z. Chen, W. Shen, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1511.

[225] J. Fan, C. Yu, J. Lei, Q. Zhang, T. Li, B. Tu, W. Zhou, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10794.

[226] N. Ulagappan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **1996**, 2759.

[227] S. K. Jana, R. Nishida, K. Shindo, T. Kugita, S. Namba, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *68*, 133.

[228] A. Sayari, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3042.

[229] B.-G. Park, W. Guo, X. Cui, J. Park, C.-S. Ha, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *66*, 229.

[230] J. P. Hanrahan, M. P. Copley, K. J. Ziegler, T. R. Spalding, M. A. Morris, D. C. Steytler, R. K. Heenan, R. Schweins, J. D. Holmes, *Langmuir* **2005**, *21*, 4163.

[231] A. Sayari, P. Liu, M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2499.

[232] E. M. Johansson, M. A. Ballem, J. M. Córdoba, M. Odén, *Langmuir* **2011**, *27*, 4994.

[233] D. Khushalani, A. Kuperman, G. A. Ozin, K. Tanaka, N. Coombs, M. M. Olken, J. Garcés, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 842.

[234] A. Nossov, E. Haddad, F. Guenneau, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, A. Gédéon, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12456.

[235] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *Langmuir* **2001**, *17*, 8328.

[236] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 73.

[237] P. F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 5049.

[238] A. M. Tshavhungwe, M. Layh, N. J. Coville, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2004**, *29*, 167.

[239] B. Lindlar, A. Kogelbauer, P. J. Kooyman, R. Prins, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *44-45*, 89.

[240] L. Sierra, J.-L. Guth, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *27*, 243.

[241] L. Cao, T. Man, M. Kruk, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1144.

[242] Templin, Franck, A. Du Chesne, Leist, Zhang, Ulrich, Schadler, Wiesner, *Science (New York, N.Y.)* **1997**, *278*, 1795.

[243] J. Wei, Z. Sun, W. Luo, Y. Li, A. A. Elzatahry, A. M. Al-Enizi, Y. Deng, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1706.

[244] M. Groenewolt, T. Brezesinski, H. Schlaad, M. Antonietti, P. W. Groh, B. Iván, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1158.

[245] Y. Deng, T. Yu, Y. Wan, Y. Shi, Y. Meng, D. Gu, L. Zhang, Y. Huang, C. Liu, X. Wu et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1690.

[246] J. Wei, Y. Li, M. Wang, Q. Yue, Z. Sun, C. Wang, Y. Zhao, Y. Deng, D. Zhao, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 8819.

[247] A. Thomas, H. Schlaad, B. Smarsly, M. Antonietti, *Langmuir* **2003**, *19*, 4455.

[248] C.-F. Lin, H.-P. Lin, C.-Y. Mou, S.-T. Liu, *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *91*, 151.

[249] Y. Deng, J. Wei, Z. Sun, D. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4054.

[250] E. Bloch, T. Phan, D. Bertin, P. Llewellyn, V. Hornebecq, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *112*, 612.

[251] K. Yu, A. J. Hurd, A. Eisenberg, C. J. Brinker, *Langmuir* **2001**, *17*, 7961.

[252] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 1051.

[253] J. Landers, G. Y. Gor, A. V. Neimark, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2013**, *437*, 3.

[254] M. Kang, D. Kim, S. H. Yi, J. U. Han, J. E. Yie, J. M. Kim, *Catalysis Today* **2004**, *93-95*, 695.

[255] P. Li, Y. Song, Z. Tang, G. Yang, J. Yang, *J. Colloid. Interface Sci.* **2014**, *413*, 154.

[256] T.-Y. Ma, Z.-Y. Yuan, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1407.

[257] U. Ciesla, F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *27*, 131.

[258] J. H. Knox, K. K. Unger, H. Mueller, *Journal of Liquid Chromatography* **1983**, *6*, 1.

[259] J. H. Knox, B. Kaur, G. R. Millward, *Journal of Chromatography A* **1986**, *352*, 3.

[260] M. Zhang, L. He, T. Shi, R. Zha, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 7391.

[261] S. B. Yoon, K. Sohn, J. Y. Kim, C.-H. Shin, J.-S. Yu, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 19.

[262] H. Li, Y. Sakamoto, Y. Li, O. Terasaki, M. Thommes, S. Che, *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *95*, 193.

[263] S. S. Kim, T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* **2001**, 2418.

[264] J. Lee, S. Yoon, S. M. Oh, C.-H. Shin, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 359.

[265] S. B. Yoon, J. Y. Kim, J.-S. Yu, *Chem. Commun.* **2002**, 1536.

[266] J. Pang, V. T. John, D. A. Loy, Z. Yang, Y. Lu, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 704.

[267] S. Han, K. T. Lee, S. M. Oh, T. Hyeon, *Carbon* **2003**, *41*, 1049.

[268] a) T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 609; b) T. Kyotani, A. Tomita, *J. Jpn. Petrol. Inst.* **2002**, *45*, 261; c) Z. Ma, T. Kyotani, Z. Liu, O. Terasaki, A. Tomita, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4413; d) S. A. Johnson, E. S. Brigham, P. J. Ollivier, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2448; e) J. Rodriguez-Mirasol, T. Cordero, L. R. Radovic, J. J. Rodriguez, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 550.

[269] T. Kyotani, Z. Ma, A. Tomita, *Carbon* **2003**, *41*, 1451.

[270] a) T. F. Baumann, J. H. Satcher, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3745; b) J.-S. Yu, S. Kang, S. B. Yoon, G. Chai, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9382.

[271] C. Liang, Z. Li, S. Dai, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3754.

[272] a) Z.-A. Qiao, Q.-S. Huo in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier, **2017**, S. 389–428; b) Q. Huo in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier, **2011**, S. 339–373.

[273] S. Naumann, *Organic Materials* **2021**, *03*, 283.

[274] J. Schuster, R. Köhn, M. Döblinger, A. Keilbach, H. Amenitsch, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11136.

[275] L. Pilato (Hrsg.) *Phenolic Resins: A Century of Progress*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**.

[276] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. Wu, Z. Chen, Y. Wan, A. Stein et al., *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4447.

[277] J. Jin, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *118*, 218.

[278] W. Libbrecht, A. Verberckmoes, J. W. Thybaut, P. van der Voort, J. de Clercq, *Langmuir* **2017**, *33*, 6769.

[279] P. Li, Y. Song, Q. Guo, J. Shi, L. Liu, *Materials Letters* **2011**, *65*, 2130.

[280] J. Zhang, Y. Deng, J. Wei, Z. Sun, D. Gu, H. Bongard, C. Liu, H. Wu, B. Tu, F. Schüth et al., *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3996.

[281] C. Liu, L. Li, H. Song, X. Chen, *Chem. Commun.* **2007**, 757.

[282] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated carbon*, Elsevier, Amsterdam, London, **2006**.

[283] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, H. Yang, Z. Li, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 7053.

[284] L. Huang, X. Yan, M. Kruk, *Langmuir* **2010**, *26*, 14871.

[285] a) X. Yan, Y. Yang, C. Wang, X. Hu, M. Zhou, S. Komarneni, *J Sol-Gel Sci Technol* **2017**, *81*, 268; b) S. Song, X. Zhou, A. Duan, Z. Zhao, K. Chi, M. Zhang, G. Jiang, J. Liu, J. Li, X. Wang, *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *226*, 510; c) M. Luechinger, G. D. Pirngruber, B. Lindlar, P. Laggner, R. Prins, *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *79*, 41.

[286] M. Kruk, L. Cao, *Langmuir* **2007**, *23*, 7247.

[287] J. L. Blin, A. Léonard, B. L. Su, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3542.

[288] N. P. Wickramaratne, M. Jaroniec, *Carbon* **2013**, *51*, 45.

[289] D. Liu, J.-H. Lei, L.-P. Guo, D. Qu, Y. Li, B.-L. Su, *Carbon* **2012**, *50*, 476.

[290] C. Jiang, K. Zhou, X. Zhong, H. Zhong, *Powder Technology* **2014**, *259*, 74.

[291] F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Yan, Z. Chen, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5279.

[292] L. Liu, F.-Y. Wang, G.-S. Shao, T.-Y. Ma, Z.-Y. Yuan, *Carbon* **2010**, *48*, 2660.

[293] S. Venkatram, C. Kim, A. Chandrasekaran, R. Ramprasad, *J. Chem. Inf. Model.* **2019**, *59*, 4188.

[294] A. Labiano, M. Dai, W.-S. Young, G. E. Stein, K. A. Cavicchi, T. H. Epps, B. D. Vogt, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6038.

[295] M. Robertson, M. M. Zagho, S. Nazarenko, Z. Qiang, *Journal of Polymer Science* **2022**, *26*, 8334.

[296] Q. Wang, W. Zhang, Y. Mu, L. Zhong, Y. Meng, Y. Sun, *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *197*, 109.

[297] C. Liang, K. Hong, G. A. Guiochon, J. W. Mays, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 5785.

[298] S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Chem. Commun.* **2005**, 2125.

[299] Y. Huang, H. Cai, T. Yu, X. Sun, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1282.

[300] P. Li, Y. Song, Q. Lin, J. Shi, L. Liu, L. He, H. Ye, Q. Guo, *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *159*, 81.

[301] Y. Deng, Y. Cai, Z. Sun, D. Gu, J. Wei, W. Li, X. Guo, J. Yang, D. Zhao, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3658.

[302] a) Z. Wang, Y. Zhu, W. Luo, Y. Ren, X. Cheng, P. Xu, X. Li, Y. Deng, D. Zhao, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7773; b) Y. Li, J. Wei, W. Luo, C. Wang, W. Li, S. Feng, Q. Yue, M. Wang, A. A. Elzatahry, Y. Deng et al., *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2438.

[303] a) K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015; b) S. Perrier, *Macromolecules* **2017**, *50*, 7433.

[304] Y. Deng, J. Liu, C. Liu, D. Gu, Z. Sun, J. Wei, J. Zhang, L. Zhang, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7281.

[305] Y. Deng, C. Liu, D. Gu, T. Yu, B. Tu, D. Zhao, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 91.

[306] J. Wei, Y. Deng, J. Zhang, Z. Sun, B. Tu, D. Zhao, *Solid State Sciences* **2011**, *13*, 784.

[307] a) W.-C. Chu, B. P. Bastakoti, Y. V. Kaneti, J.-G. Li, H. R. Alamri, Z. A. Alothman, Y. Yamauchi, S.-W. Kuo, *Chemistry* **2017**, *23*, 13734; b) J.-G. Li, Y.-F. Ho, M. M. M. Ahmed, H.-C. Liang, S.-W. Kuo, *Chemistry* **2019**, *25*, 10456; c) J.-G. Li, C.-Y. Chung, S.-W. Kuo, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18583.

[308] Y. R. Liu, *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *124*, 190.

[309] Q. Zhang, F. Matsuoka, H. S. Suh, P. A. Beaucage, S. Xiong, D.-M. Smilgies, K. W. Tan, J. G. Werner, P. F. Nealey, U. B. Wiesner, *ACS Nano* **2018**, *12*, 347.

[310] G. Deng, Z. Qiang, W. Lecorchick, K. A. Cavicchi, B. D. Vogt, *Langmuir* **2014**, *30*, 2530.

[311] G. Xie, M. R. Martinez, M. Olszewski, S. S. Sheiko, K. Matyjaszewski, *Biomacromolecules* **2019**, *20*, 27.

[312] a) M. M. Rahman, M. G. Ara, M. A. Alim, M. S. Uddin, A. Najda, G. M. Albadrani, A. A. Sayed, S. A. Mousa, M. M. Abdel-Daim, *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, *22*; b) S. Kondrat, C. R. Pérez, V. Presser, Y. Gogotsi, A. A. Kornyshev, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6474.

[313] M. D. Lechner, E. H. Nordmeier, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1994**, *42*, M1-M16.

[314] L. Reimer, P. W. Hawkes, A. L. Schawlow, K. Shimoda, A. E. Siegman, *Scanning Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis,* 2. Aufl., Springer Berlin / Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**.

[315] T. Li, A. J. Senesi, B. Lee, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11128.

[316] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung,* 8. Aufl., Springer Spektrum, Wiesbaden, **2015**.

[317] F. Hoffmann, *Faszination Kristalle und Symmetrie. Einführung in die Kristallographie*, Springer Spektrum, Wiesbaden, **2016**.

[318] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1913**, *88*, 428.

[319] B. M. Smarsly, S. Mascotto, C. Weidmann, H. Kaper, *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, *82*, 823.

[320] S. Nakahara, D. A. Tanner, S. Hudson, E. Magner, W. Redington, K. Hodnett, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1189.

[321] M. Weyland, P. A. Midgley in *Nanoscience & Nanotechnology Series* (Hrsg.: J. Hutchison, A. Kirkland), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2007**, S. 184–267.

[322] S. L. Flegler, J. W. Heckman, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie. Grundlagen - Methoden - Anwendungen*, Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, Berlin, Oxford, **1995**.

[323] R. T. Yang, *Adsorbents. Fundamentals and applications*, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., **2003**.

[324] S. Lowell, *Characterization of porous solids and powders. Surface area, pore size and density*, Springer, Dordrecht, **2010**.

[325] M. Thommes, *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, *82*, 1059.

[326] K. S.W. Sing, R. T. Williams, *Adsorption Science & Technology* **2004**, *22*, 773.

[327] a) N. A. Seaton, J.P.R.B. Walton, N. Quirke, *Carbon* **1989**, *27*, 853; b) L. H. Cohan, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 433; c) E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373; d) C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4786.

[328] B. Scarlett, S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer Netherlands, Dordrecht, **2004**.

[329] C. Schlumberger, M. Thommes, *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2002181.

[330] W. S. Ahn, M. S. Jhon, H. Pak, S. Chang, *Journal of Colloid and Interface Science* **1972**, *38*, 605.

[331] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.

[332] M. Thommes, K. A. Cychosz, A. V. Neimark in *Novel Carbon Adsorbents*, Elsevier, **2012**, S. 107–145.

[333] K. A. Cychosz, R. Guillet-Nicolas, J. García-Martínez, M. Thommes, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 389.

[334] R. Bardestani, G. S. Patience, S. Kaliaguine, *Can. J. Chem. Eng.* **2019**, *97*, 2781.

[335] P. Alexandridis, J. F. Holzwarth, T. A. Hatton, *Macromolecules* **1994**, *27*, 2414.

[336] R. Klein, F. R. Wurm, *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 1147.

[337] a) D. A. Chiappetta, A. Sosnik, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2007**, *66*, 303; b) S. Gupta, R. Tyagi, V. S. Parmar, S. K. Sharma, R. Haag, *Polymer* **2012**, *53*, 3053.

[338] E. Piedra-Arroni, A. Amgoune, D. Bourissou, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9024.

[339] Z. Wang, Q.-H. Niu, X.-S. Xue, P. Ji, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 13204.

[340] D. Taton in *Polymer Chemistry Series* (Hrsg.: A. Dove, H. Sardon, S. Naumann), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2018**, S. 328–366.

[341] a) Z. Glasovac, V. Štrukil, M. Eckert-Maksić, D. Schröder, M. Kaczorowska, H. Schwarz, *International Journal of Mass Spectrometry* **2008**, *270*, 39; b) M. Decouzon, J.-F. Gal, P.-C. Maria, E. D. Raczyńska, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1993**, *7*, 599.

[342] S. Tshepelevitsh, A. Kütt, M. Lõkov, I. Kaljurand, J. Saame, A. Heering, P. G. Plieger, R. Vianello, I. Leito, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 6735.

[343] a) S. Naumann in *Polymer Chemistry Series* (Hrsg.: A. Dove, H. Sardon, S. Naumann), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2018**, S. 121–197; b) H. A. Brown, A. G. de Crisci, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1113; c) F. Nederberg, B. G. G. Lohmeijer, F. Leibfarth, R. C. Pratt, J. Choi, A. P. Dove, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 153.

[344] F. Nederberg, E. F. Connor, M. Möller, T. Glauser, J. L. Hedrick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2712.

[345] R. W. Alder, R. J. Arrowsmith, A. Casson, R. B. Sessions, E. Heilbronner, B. Kovac, H. Huber, M. Taagepera, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6137.

[346] R. V. Hodges, J. L. Beauchamp, A. J. Ashe III, W. T. Chan, *Organometallics* **1985**, *4*, 457.

[347] A. Benlahouès, B. Brissault, S. Boileau, J. Penelle, *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, *219*, 1700463.

[348] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2073.

[349] H. Tian, Z. Lin, F. Xu, J. Zheng, X. Zhuang, Y. Mai, X. Feng, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2016**, *12*, 3155.

[350] Y. H. A. Hussein, M. Youssry, *Materials (Basel)* **2018**, *11*.

[351] G. D'Errico, L. Paduano, A. Khan, *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *279*, 379.

[352] G. ten Brinke, G. Hadziioannou, *Macromolecules* **1987**, *20*, 486.

[353] J.C. Chen, I.R. Harrison, *Carbon* **2002**, *40*, 25.

[354] Z. Wu, P. A. Webley, D. Zhao, *Langmuir* **2010**, *26*, 10277.

[355] M. Klingstedt, K. Miyasaka, K. Kimura, D. Gu, Y. Wan, D. Zhao, O. Terasaki, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13664.

[356] X. Ma, H. Yuan, M. Hu, *Diamond and Related Materials* **2019**, *98*, 107480.

[357] C. E. Salmas, V. N. Stathopoulos, P. J. Pomonis, H. Rahiala, J. B. Rosenholm, G. P. Androutsopoulos, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *216*, 23.

[358] A. B. Grommet, M. Feller, R. Klajn, *Nat. Nanotechnol.* **2020**, *15*, 256.

5 Anhang

Tabelle A1: Der Abbildung **50** zugrundeliegenden Daten. Reaktionsbedingungen: **1**/PEO 8K (-OH)/PO = 1 : 5 : 1500 bzw. **1**/PEO 20K (-OH)/PO = 1 : 5 : 3000. [M] = hergestellt durch FELIX MARKUS; n.d. = nicht bestimmt (*not determined*)

#	Et_3B [Äq.]	t [h]	U [a)] [%]	PO [a)] $n/2$	M_n (calc.) [a)] [kg·mol^{-1}]	$Đ_M$ [b)]
8_1_PM	0	7.75	12	35	12.0	1.08
8_2_PM	0	9.0	13	38	12.4	1.01
8_3_PM	0	9.5	13	40	12.6	1.01
8_4_PM	0	16.5	24	71	16.2	1.04
8_5_PM	0	17.0	25	76	16.8	1.04
8_6_PM	0	26.0	31	93	18.8	1.03
8_7_PM	0	26.5	33	98	19.3	1.03
8_8_P	2	0.75	19	57	14.6	1.02
8_9_P	2	1.0	22	66	15.6	1.02
8_10_P	2	1.13	27	79	17.1	1.02
8_11_P	2	1.25	27	80	17.2	1.02
8_12_P	2	1.5	29	88	18.2	1.02
8_13_P	2	1.75	36	108	20.5	1.02
8_14_P	4	0.13	15	44	13.1	1.03
8_15_P	4	0.25	17	51	13.9	1.03
8_16_P	4	0.33	22	65	15.5	1.03
8_17_P	4	0.5	27	80	17.2	1.03
8_18_P	4	0.67	34	101	19.7	1.03
20_1_P	0	5	2.5	15	21.7	1.04
20_2_P	0	44	9	54	26.2	n.d.
20_3_P	0	66.6	13	76	28.7	1.05
20_4_P	0	74	12	74	28.6	n.d.
20_5_P	0	75	13	76	28.7	n.d.
20_6_P	0	115	20	117	33.5	1.04
20_7_P	2	2.5	11	67	27.7	n.d.
20_8_P	2	3.0	12	72	28.3	1.08
20_9_P	2	3.5	13	79	29.1	1.07
20_10_P	2	6.0	15	92	30.6	1.07
20_11_P	2	8.0	18	107	32.4	1.06
20_12_P	4	0.75	9	54	26.2	1.08
20_13_P	4	1.0	10	58	26.7	1.08
20_14_P	4	1.42	12	75	28.7	1.07
20_15_P	4	1.5	13	78	29.0	1.09
20_16_P	4	1.67	15	89	30.3	1.08
20_17_P	4	2.0	17	100	31.6	n.d.
20_18_P	4	2.5	19	116	33.4	1.06
20_19_P	4	3.0	21	127	34.7	1.07

Ermittelt durch [a)] ^{1}H-NMR Analyse ($CDCl_3$), [b)] GPC-Analyse ($CHCl_3$), [c)] N_2-Physisorption.

Tabelle A2: Der Abbildung **56** zugrundeliegende Daten. Reaktionsbedingungen: B/Et_3B/PEO8K (-OH)/PO = 1 : 4 : 5 : 1500 (molares Verhältnis). n.d. = nicht bestimmt (*not determined*).

#	B	*t* [h]	*U* [a)] [%]	PO [a)] *n*/2	M_n (calc.) [a)] [kg·mol^{-1}]	$Đ_M$ [b)]
1	**5**	0	0	-	-	n.d.
2	**5**	2	30	90	18.4	1.02
3	**5**	3.5	41	123	22.3	1.02
4	**5**	6	42	127	22.7	1.03
5	**5**	18	46	138	24.0	1.02
6	**5**	22	45	135	23.7	1.02
7	**6**	2	1	2	8.1	n.d.
8	**6**	7	5	15	9.7	1.03
9	**6**	22	22	65	15.5	1.02
10	**6**	29	26	78	17.0	1.02
11	**6**	48	35	106	20.3	1.02
12	**7**	2	1	2	8.2	n.d.
13	**7**	22	5	16	9.8	1.03
14	**7**	29	9	28	11.3	1.02
15	**7**	48	16	49	13.6	1.03

Ermittelt durch [a)] ^{1}H-NMR Analyse ($CDCl_3$), [b)] GPC-Analyse ($CHCl_3$), [c)] N_2-Physisorption.

Tabelle A3: Masseverlust ausgewählter Kohlenstoffproben durch den Kalzinierungs- und Karbonisierungsprozess.

#	$m_{Polymerfilm}$ [g]	$m_{Kohlenstoffmaterial}$ [g]	$m_{Verlust}$ [g]	Verlust [%]
8_5_C	0.907	0.186	0.721	79
8_8_C	1.390	0.324	1.066	77
8_10_C*	1.134	0.235	0.899	79
8_10_C²*	1.067	0.243	0.824	77
8_13_C	1.255	0.299	0.956	76
8_14_C	1.012	0.243	0.769	76
10_3_C	1.395	0.363	1.032	74
10_6_C	2.652	0.638	2.014	76
10_7_C	3.042	0.781	2.261	74
10_8_C	2.971	0.815	2.156	73
10_9_C	2.697	0.714	1.983	74
20_6_C	0.963	0.220	0.743	77
20_10_C	1.956	0.499	1.457	74
20_18_C	1.619	0.382	1.237	76
35_5_C	1.481	0.372	1.109	75
35_6_C	0.599	0.115	0.485	81
35_7_C	1.212	0.263	0.949	78
35_9_C	0.788	0.178	0.610	77

Tabelle A4: Wichtigste Details zu allen verwendeten Polyethern, den resultierenden Silicamaterialien und den verwendeten Templatingbedingungen.

#	PEO [*m*]	PPO[a] [*n*/2]	HLB	M_n (calc.)[a] [g mol^{-1}]	$Đ_M$[b]	$n_{(H2O)}/n_{(TMOS)}$	H_α [wt%]	d_{Meso}[d] [nm]	a_{OSM}[c] [nm]	a_{LCC}[c] [nm]	V_{total}[d] [cc/g]	SSA_{total}[d] [m^{2}g/]
4_1$^{6.0}$		32	10.3	7 700	1.08	6.0	40	5.44	9.71	13.97	0.320	320.77
4_1$^{4.0}$		32	10.3	7 700	1.08	4.0	40	4.41	8.89	13.97	0.211	286.50
4_2$^{6.0}$		42	9.0	8 800	1.08	6.0	40	6.27	10.99	15.91	0.376	319.27
4_2$^{4.0}$		42	9.0	8 800	1.08	4.0	40	4.87	9.63	15.91	0.238	280.05
4_3$^{6.0}$		48	8.4	9 500	1.10	6.0	40	6.35	11.02	18.18	0.383	363.22
4_3$^{4.0}$	90	48	8.4	9 500	1.10	4.0	40	5.50	10.88	18.18	0.259	266.00
4_4$^{6.0}$	(PEO 4000)	58	7.4	10 700	1.08	6.0	40	7.05	12.88	19.29	0.385	306.36
4_4$^{6.0*}$		58	7.4	10 700	1.08	6.0	40	7.27	13.08	19.29	0.385	295.70
4_4$^{4.0}$		58	7.4	10 700	1.08	4.0	40	6.18	12.31	19.29	0.340	361.70
4_5$^{6.0}$		74	6.3	12 600	1.06	6.0	40	8.15	15.02	24.34	0.478	368.32
4_5$^{4.0}$		74	6.3	12 600	1.06	4.0	40	-	-	-	-	-
6_1		39	11.3	10 600	1.08	4.0	-	-	-	-	-	-
6_2		43	11.0	10 900	1.08	4.0	50	6.10	11.30	n.d.	0.297	255.56
6_3		45	10.7	11 200	1.07	4.0	50	6.32	11.97	n.d.	0.300	265.35
6_4		47	10.4	11 500	1.07	4.0	50	6.26	12.17	19.09	0.311	287.58
6_5		56	9.6	12 600	1.08	4.0	50	6.95	13.36	18.99	0.359	329.69
6_6		64	8.9	13 500	1.08	4.0	50	7.29	13.77	20.32	0.344	266.69
6_7	136	87	7.4	16 100	1.07	4.0	50	8.30	15.44	21.34	0.408	300.05
6_7*	(PEO 6000)	87	7.4	16 100	1.07	4.0	50	8.75	16.16	21.34	0.389	233.20
6_8		95	7.1	16 900	1.06	4.0	50	9.11	16.41	n.d.	0.435	267.24
6_9		133	5.6	21 400	1.06	4.0	50	12.31	21.28	n.d.	0.566	216.85
6_9^{RT}		133	5.6	21 400	1.06	4.0	50	12.32	21.43	n.d.	0.493	254.38
6_10		146	5.2	22 900	1.06	4.0	50	13.53	21.95	n.d.	0.487	184.43
6_11^{RT}		155	5.0	24 000	1.07	4.0	50	-	-	-	-	-

Ermittelt via a) ^{1}H NMR, b) GPC ($CHCl_3$), c) SAXS Analyse, d)Physisorption (DFT Methode), *Reproduziert, ^{RT} Hydrothermale Behandlung @RT, $^{6.0}$ $n_{(H2O)}/n_{(TMOS)}$ = 6.0, n.d. = nicht ermittelt, "-" kein hexagonal geordnetes Material

#	PEO [*m*]	PPO[a] [*n*/2]	HLB	M_n (calc.)[a] [g mol^{-1}]	$Đ_M$[b]	$n_{(H2O)}/n_{(TMOS)}$	H_α [wt%]	d_{Meso}[d] [nm]	a_{OSM}[c] [nm]	a_{LCC}[c] [nm]	V_{total}[d] [cc/g]	SSA_{total}[d] [m^{2}g/]
8_1		59	10.7	14 800	1.06	4.0	50	7.31	14.87	23.63	0.306	253.23
8_2[55]		80	9.3	17 200	1.03	4.0	55	9.05	16.84	n.d.	0.381	245.82
8_2		80	9.3	17 200	1.03	4.0	60	9.78	17.48	27.17	0.420	252.08
8_2*	181	80	9.3	17 200	1.03	4.0	60	9.98	18.80	27.17	0.367	175.44
8_3	(PEO 8000)	87	8.8	18 000	1.02	4.0	60	8.60	16.23	26.97	0.389	248.01
8_4		114	7.5	21 200	1.03	4.0	55	11.87	20.60	28.34	0.448	211.89
8_5[RT]		138	6.6	24 000	1.02	4.0	60	12.30	n.d.	n.d.	0.300	120.03
8_6[RT]		160	6.0	26 500	-	4.0	60	13.95	24.18	n.d.	0.491	185.61
10_1		74	10.9	18 300	1.07	4.0	50	7.73	15.46	n.d.	0.429	423.92
10_2[50]		80	10.4	19 300	1.07	4.0	50	8.58	15.98	23.56	0.382	240.60
10_2[55]		80	10.4	19 300	1.07	4.0	55	8.98	14.66	n.d.	0.367	306.83
10_2		80	10.4	19 300	1.07	4.0	60	10.04	18.37	23.56	0.470	325.81
10_2*	227	80	10.4	19 300	1.07	4.0	60	9.76	18.18	23.56	0.417	214.87
10_3	(PEO 10 000)	100	9.2	21 600	1.06	4.0	60	10.55	20.21	26.97	0.432	259.27
10_4		107	8.9	22 500	1.07	4.0	60	11.31	20.32	26.67	0.338	170.37
10_4[RT]		107	8.9	22 500	1.07	4.0	60	11.84	21.70	26.67	0.534	366.12
10_5[RT]		135	7.8	25 600	1.07	4.0	60	12.29	21.78	n.d.	0.498	269.40
20_1		149	10.7	37 300	1.10	4.0	60	14.46	n.d.	n.d.	0.454	536.63
20_1[RT]		149	10.7	37 300	1.10	4.0	60	14.31	n.d.	n.d.	0.468	257.20
20_1[RT*]		149	10.7	37 300	1.10	4.0	60	14.34	n.d.	n.d.	0.450	241.21
20_2		181	9.8	41 000	1.14	4.0	60	13.99	n.d.	n.d.	0.413	231.14
20_2[RT]		181	9.8	41 000	1.14	4.0	60	14.46	n.d.	n.d.	0.420	194.47
20_2[RT*]		181	9.8	41 000	1.14	4.0	60	14.46	n.d.	n.d.	0.415	173.02
20_3[RT]	454	199	9.3	43 100	1.06	4.0	60	16.79	n.d.	n.d.	0.526	338.66
20_3[RT*]	(PEO 20 000)	199	9.3	43 100	1.06	4.0	60	16.65	n.d.	n.d.	0.490	298.96
20_4		223	8.5	47 000	1.14	4.0	60	16.75	n.d.	n.d.	0.340	124.39
20_4[RT]		223	8.5	47 000	1.14	4.0	60	17.52	n.d.	n.d.	0.479	161.22
20_5		278	7.6	52 300	1.25	4.0	60	20.94	n.d.	n.d.	0.334	86.17
20_5[RT]		278	7.6	52 300	1.25	4.0	60	21.40	n.d.	n.d.	0.547	150.25
20_5[RT*]		278	7.6	52 300	1.25	4.0	60	20.59	n.d.	n.d.	0.385	118.17

Ermittelt via a) ^{1}H NMR, b) GPC ($CHCl_3$), c) SAXS Analyse, d)Physisorption (DFT Methode), *Reproduziert, [RT] Hydrothermale Behandlung @RT, [6.0] $n_{(H2O)}/n_{(TMOS)}$ = 6.0, n.d. = nicht ermittelt, "-" kein hexagonal geordnetes Material

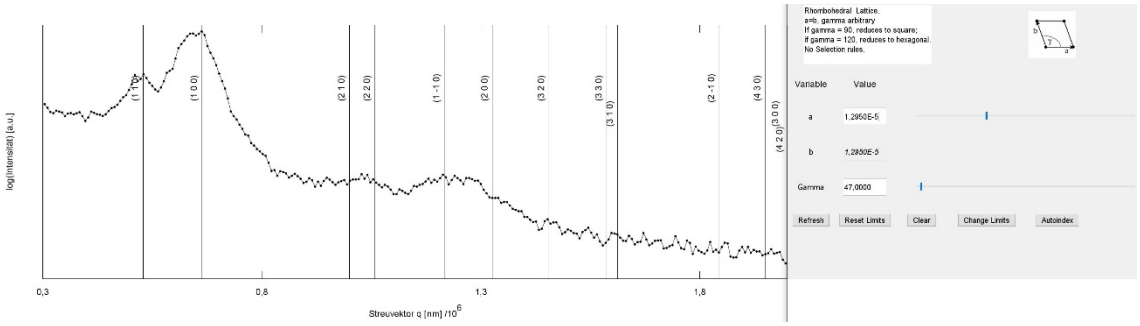


Abbildung A1: Zuordnung der rhomboedrischen Struktur eines Kohlenstoffmaterials durch DATASQUEEZE.

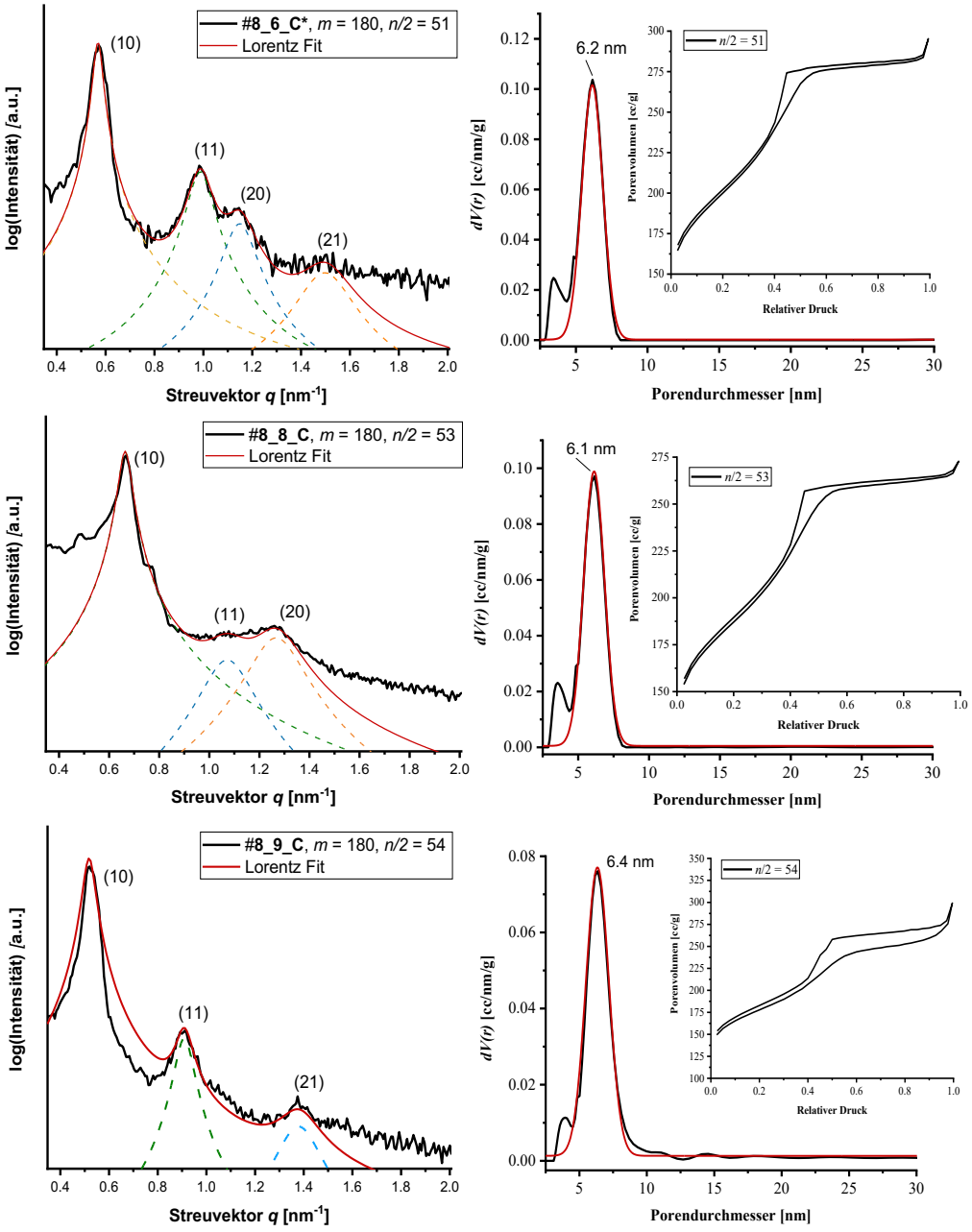


Abbildung A2: Weitere SAXS-Diffraktogramme generierter Kohlenstoffmaterialien durch Verwendung von Blockcopolyethern auf Basis von PEO 8K. Porenverteilungen und zugehörige Isothermen der OMCs.

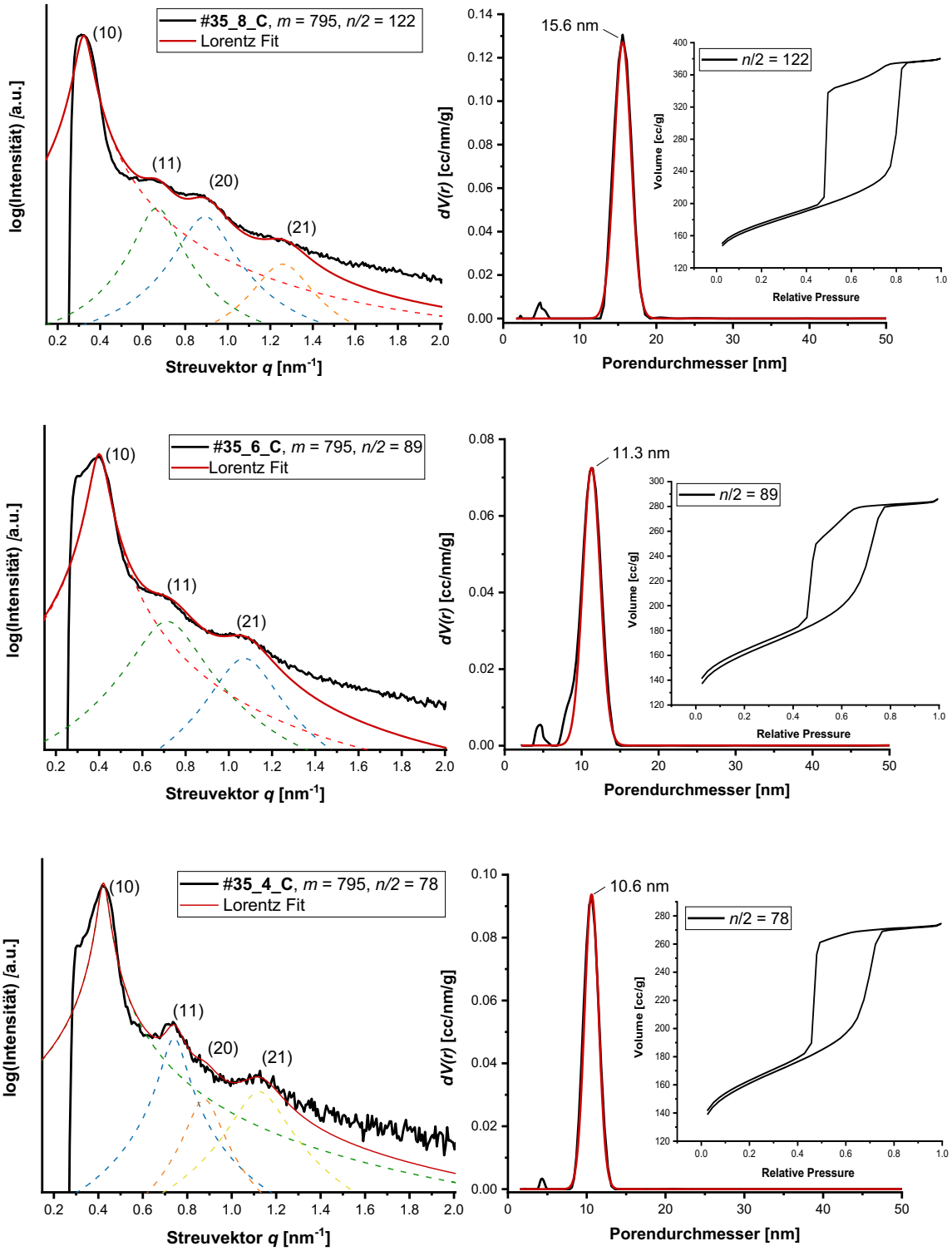


Abbildung A3: Weitere SAXS-Diffraktogramme generierter Kohlenstoffmaterialien durch Verwendung von Blockcopolyethern auf Basis von PEO 8K. Porenverteilungen und zugehörige Isothermen der OMCs.

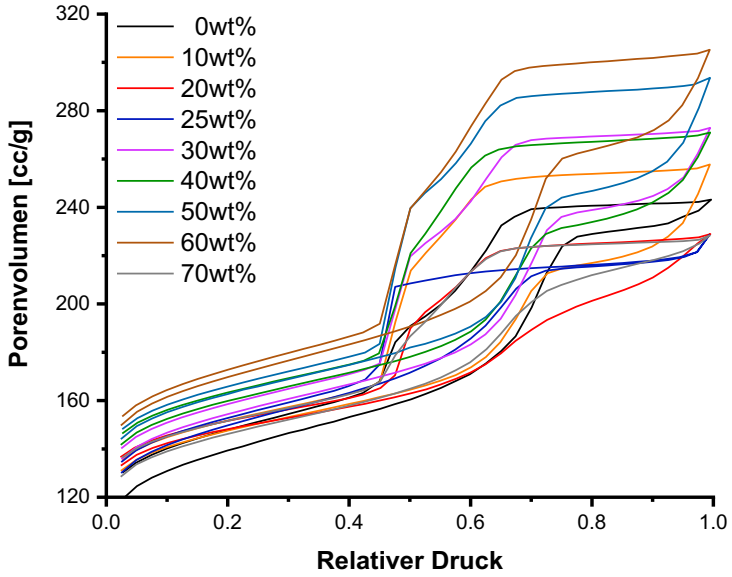


Abbildung A4: Den Porenverteilungen aus Abbildung **81** zugehörigen Isothermen der resultierenden Materialien, die mit verschiedenen Konzentrationen an GTA hergestellt wurden.

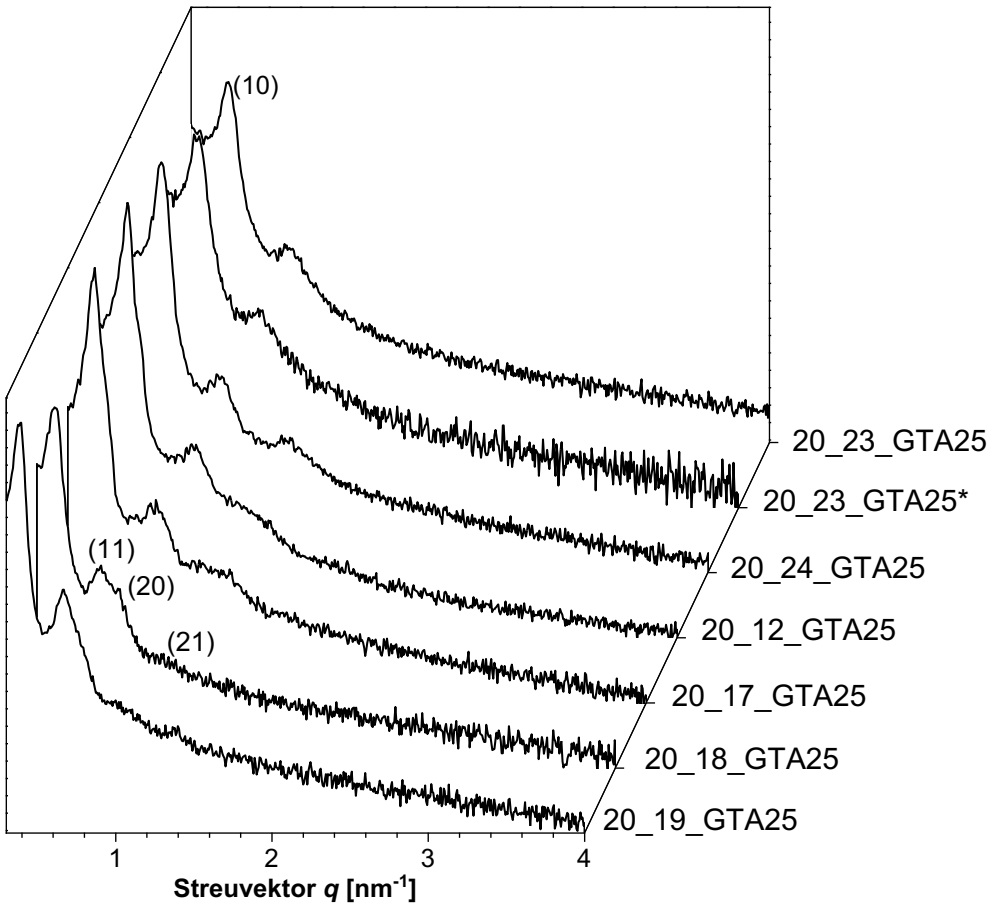


Abbildung A5: SAXS-Diffraktogramme der erhaltenen OMCs (basierend auf PEO 20K-Polyethern) durch Einsatz verschiedener GTA-Konzentrationen.

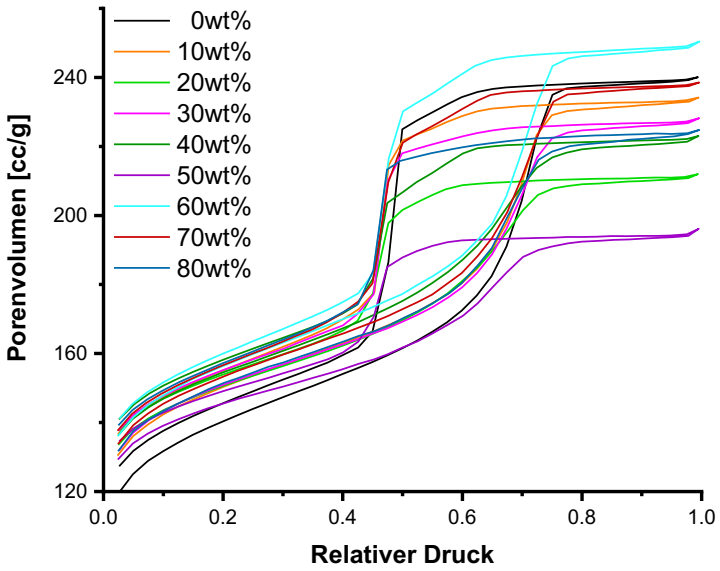


Abbildung A6: Den Porenverteilungen aus Abbildung **84** zugehörigen Isothermen der resultierenden Materialien, die mit verschiedenen Konzentrationen an GTA hergestellt wurden.

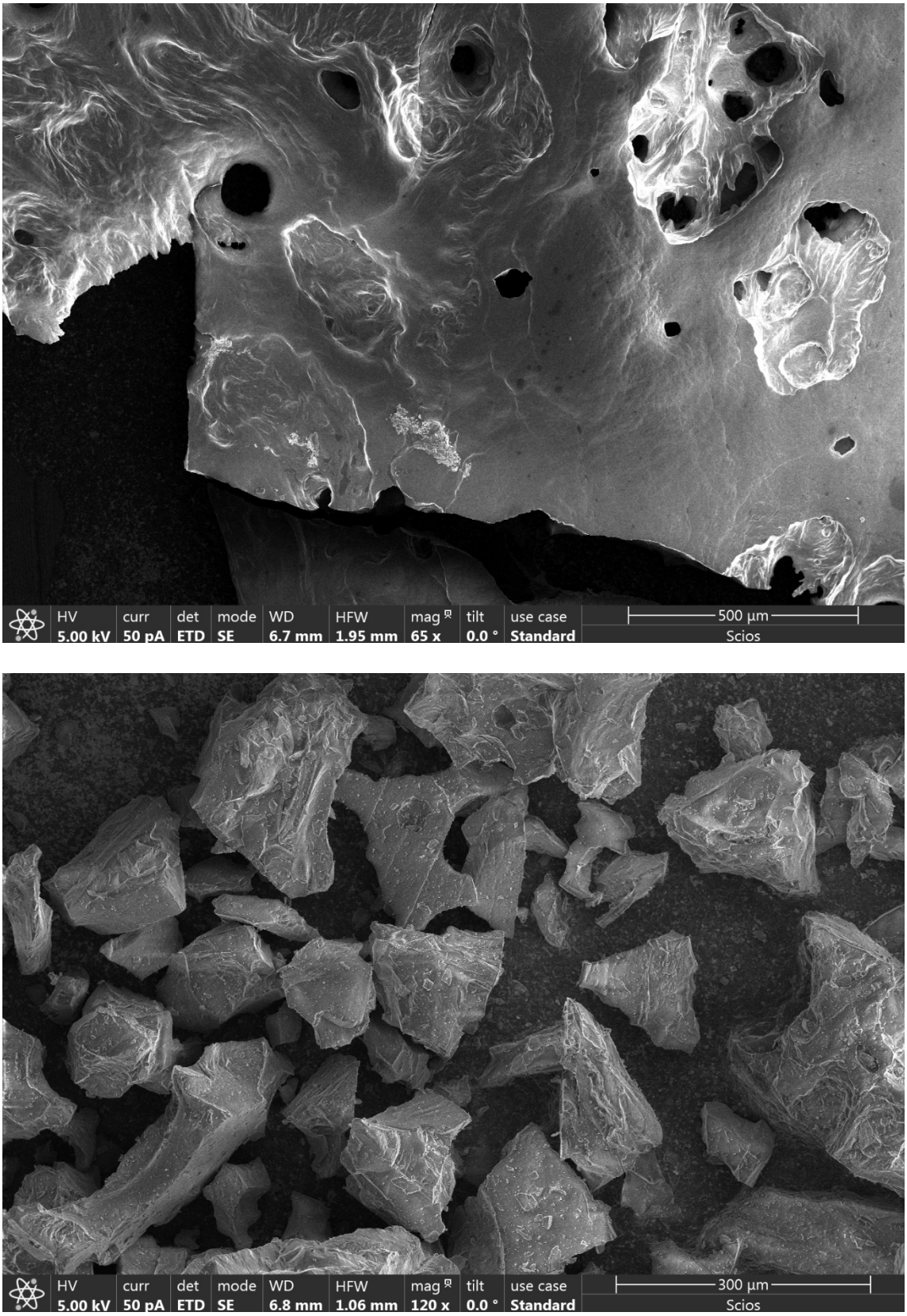


Abbildung A7: Exemplarische REM-Aufnahmen eines repräsentativen Hybridmaterials (oben) und des gemahlenen OMS (unten).

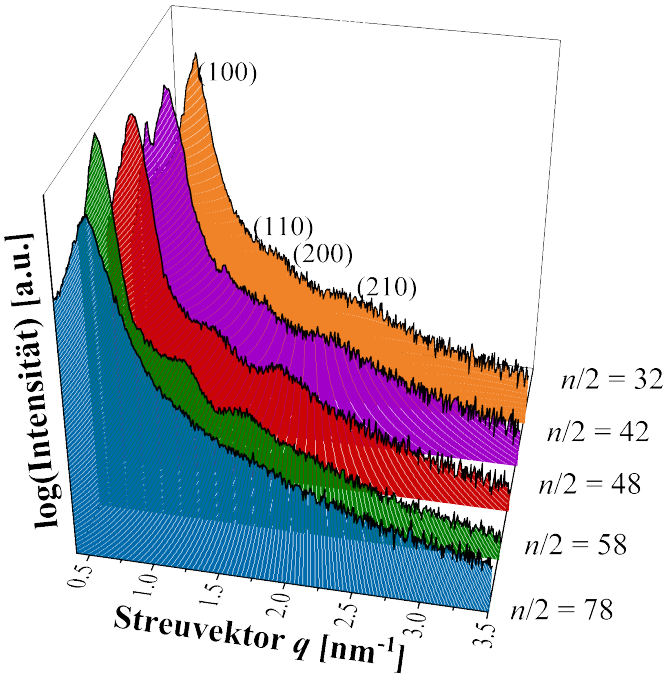


Abbildung A8: SAXS-Analyse von OMS-Proben, die aus Polyethern basierend auf PEO 4000 mit einem $n(H_2O)/n(TMOS)$ = 4.0 generiert wurden. Die Miller-Indizes (*hk*) wurden den Reflexen zugewiesen und bestätigen die hexagonale 2D-Symmetrie der OMS-Materialien.

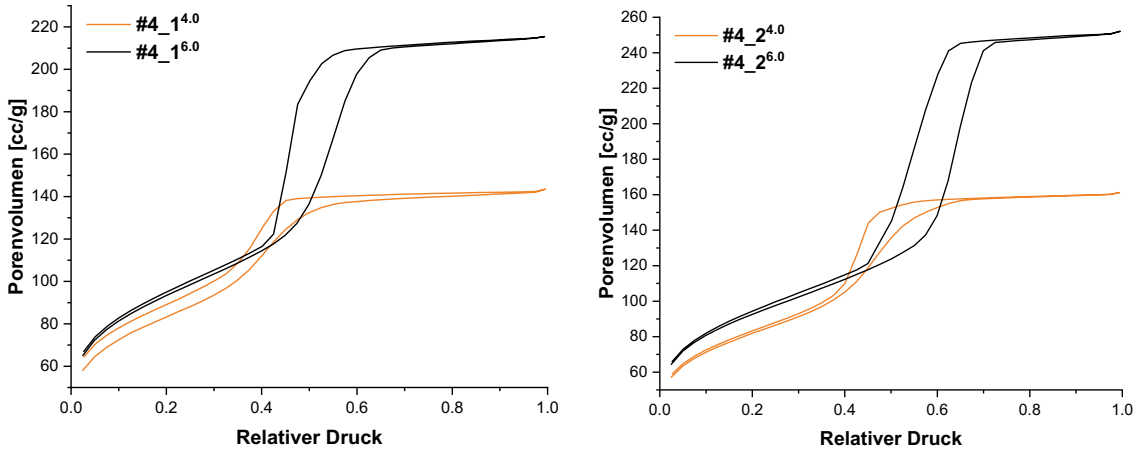


Abbildung A9: Adsorptions-Desorptions-Isothermen der OMS- Proben aus Blockcopolyethern basierend auf PEO 4K mit *n*(H2O)/*n*(TMOS) = 6.0 (schwarz) im Vergleich zu den Proben mit *n*(H2O)/*n*(TMOS) = 4.0 (orange).

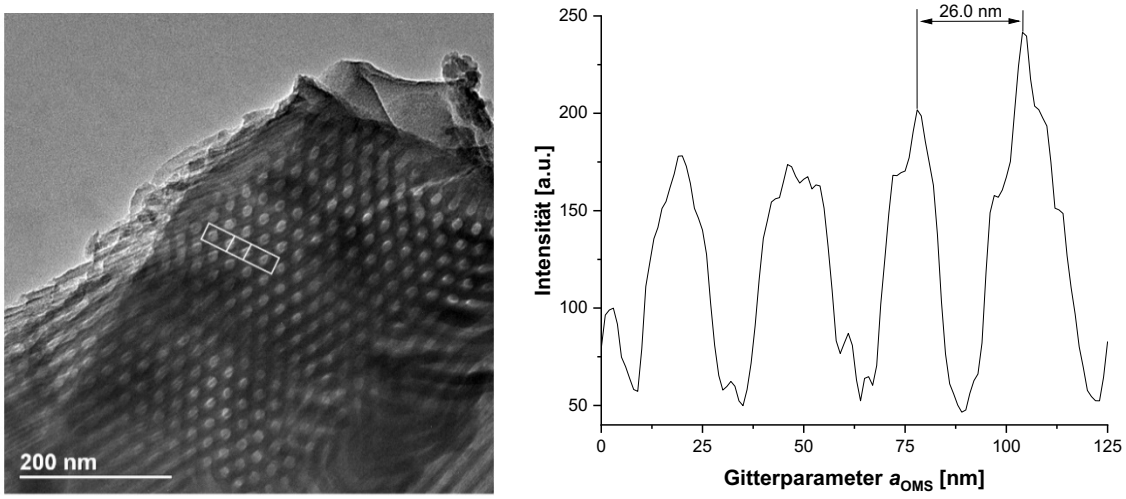


Abbildung A10: TEM-Bildanalyse von **#8_5^{RT}**. Das weiße Rechteck kennzeichnet den Bereich der Mikrofotografie. der für die Darstellung des Intensitätsprofils verwendet wurde.

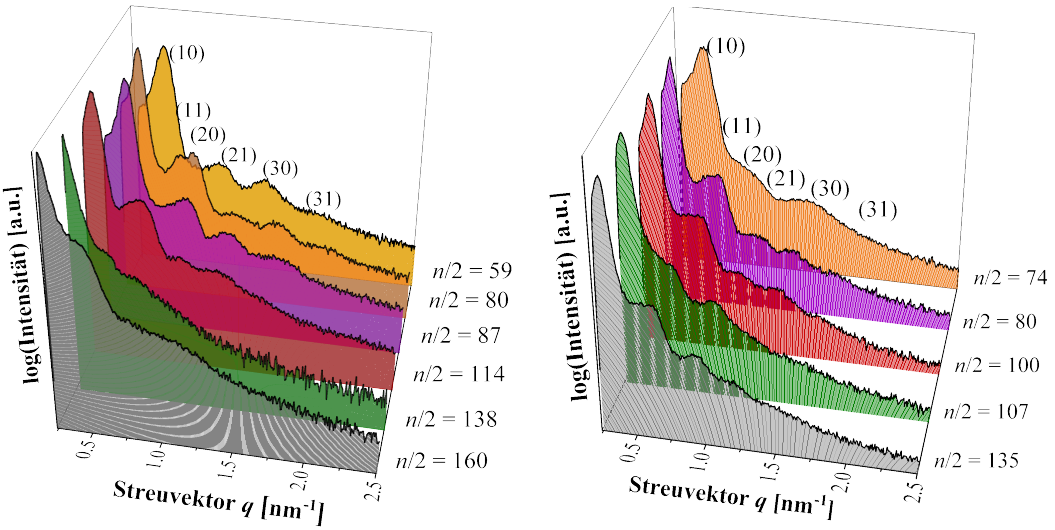


Abbildung A11: SAXS-Analyse von OMS-Proben, die aus Polyethern basierend auf PEO 8000 bzw. PEO 10 000 mit einem $n(H_2O)/n(TMOS)$ = 4.0 generiert wurden. Die Miller-Indizes (hk) wurden den Reflexen zugewiesen und bestätigen die hexagonale 2D-Symmetrie der OMS-Materialien.

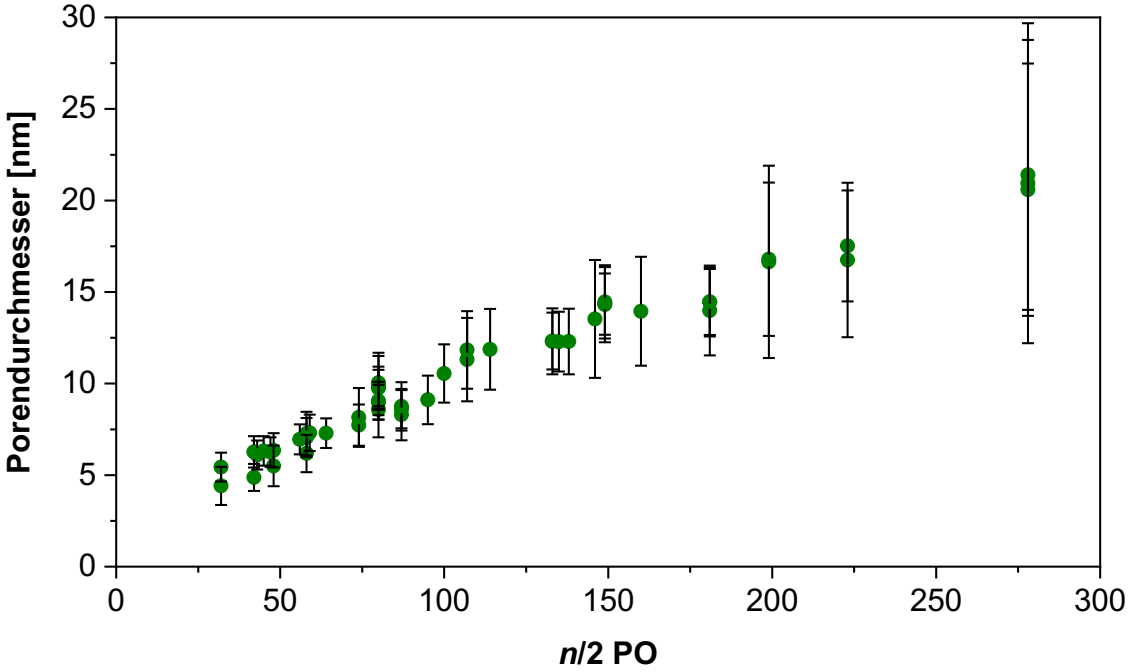


Abbildung A12: Korrelation der PO-Wiederholungseinheiten (*n*/2) des Polyether-Templates mit den entsprechenden OMS-Porendurchmessern. Die Maxima der Porengrößenverteilung wurden durch Gauß-Fits bestimmt und die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung des Spitzenmaximums dar.