

# Projektbericht

Max-Buchner-Forschungsstipendium

Thema: Protonenleitende periodisch mesoporöse Organosilicas mit drei-dimensionaler Porenstruktur zur Anwendung in Hybridmembranen

MBFSt-Kennziffer: 3313

Berichtszeitraum: 01.07.2013 – 30.06.2014

Eingereicht am: 30.11.2014

## 1) Allgemeine Angaben

Antragsteller:

Dr. Roland Marschall

Emmy-Noether Nachwuchsgruppenleiter

Physikalisch-Chemisches Institut

Justus-Liebig-Universität (JLU) Gießen

Heinrich-Buff-Ring 58

35392 Gießen

Telefon: +49-641-9934585

Fax: +49-641-9934509

roland.marschall@phys.chemie.uni-giessen.de

## 2) Projektverlauf und Ergebnisse

Poröse Festkörper-Protonenleiter, basierend auf mesoporösem SiO<sub>2</sub> und funktionalisiert mit Sulfonsäure-Gruppen (SO<sub>3</sub>H-) werden bereits seit einigen Jahren untersucht,<sup>1</sup> und deren Einsatz als Additive in Polymeren für protonenleitende Membranen wurde bereits vielfach getestet.<sup>2</sup> Mögliches Einsatzgebiet solcher Membranen sind Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (HT-PEMFC), da die poröse Struktur der anorganischen Additive die Wasserretention bei oberhalb 100 °C ermöglicht, was ein deutlicher Vorteil zu heutigen im Einsatz befindlichen Polymermembranen ist. Als

---

<sup>1</sup> (a) R. Marschall, I. Bannat, M. Wark, J. Caro, *Microporous Mesoporous Mater.*, 99 (2007) 190; (b) R. Marschall, J. Rathousky, M. Wark, *Chem. Mater.* 19 (2007) 6401; (c) R. Marschall, I. Bannat, A. Feldhoff, L. Wang, G.Q. (Max) Lu, M. Wark, *Small*, 5 (2009) 854.

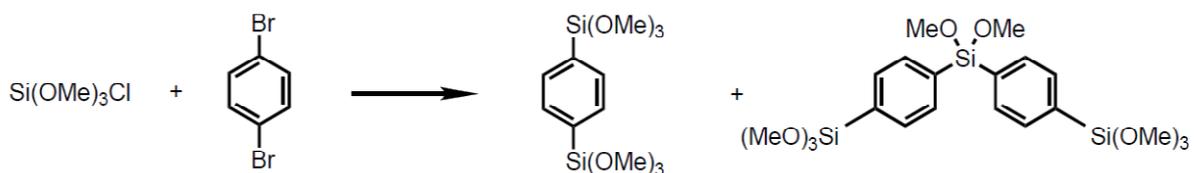
<sup>2</sup> (a) M. Wilhelm, M. Jeske, R. Marschall, W. Cavalcanti, P. Tölle, C. Köhler, D. Koch, Th. Frauenheim, G. Grathwohl, J. Caro, M. Wark, *J. Membr. Sci.*, 316 (2008) 164; (b) D. Gomes, R. Marschall, S.P. Nunes, M. Wark, *J. Membr. Sci.*, 322 (2008) 406.

konsequente Weiterentwicklung wurden von Sharifi *et al.* periodisch-mesoporöse Organosilicas (PMOs) mit hexagonaler Porenstruktur ebenfalls mit Sulfonsäure-Gruppen funktionalisiert.<sup>3</sup> Dabei wurde gezeigt, dass an PMOs eine höhere Beladung mit SO<sub>3</sub>H-Gruppen möglich ist als bei reinen Silicas, da sowohl der Benzylring des zur Hydrolyse verwendeten 1,4-bis(trimethoxysilyl)benzol (BTEB) in Oleum sulfoniert werden kann, als auch das fertige hexagonal-mesoporöse Gerüst mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (MPTMS) mit weiteren SO<sub>3</sub>H-Gruppen funktionalisiert werden kann.

Ziel dieses Projektes war es nun, die hexagonale zweidimensionale Porenstruktur durch eine dreidimensionale Porenstruktur zu ersetzen, diese mit SO<sub>3</sub>H-Gruppen zu belegen, und Untersuchungen zur Protonenleitung durchzuführen. Leider wurden die Arbeiten durch meinen Umzug von der Ruhr-Universität Bochum an die Justus-Liebig-Universität Gießen zum 1.7.2013 leicht im Beginn verzögert.

Da die beabsichtigten Materialien auch für die saure Katalyse interessant sind, ist immer auch ein Massetransport zu und von den katalytischen Zentren problematisch. Eine ausschließlich zweidimensionale Porenstruktur kann dabei ein Problem für diese Diffusion sein, daher war eine dreidimensionale Porosität angedacht. Optimal ist außerdem die zusätzliche Existenz von Makroporen, welche den Massentransport deutlich verbessern. Als drei-dimensionale Organosilica-Porenstrukturen wurde daher monolithische Hybrid-Formkörper aus Arbeiten der AG Smarsly als Ausgangsstoffe verwendet, die sowohl Makroporen als auch Mesoporen besitzen.<sup>4</sup> Dieses bimodale Porensystem wurde als ideal vermutet, Wasser bei oberhalb 100 °C zu speichern als auch idealen Massetransport zu gewährleisten.

Für eine optimale Reinheit wurden die di-substituierten Trimethoxysilyl-Präkursoren eigens hergestellt. Dafür wird 1,4-Dibrombenzol mit Chlortrimethoxysilan in Anwesenheit von Magnesium umgesetzt. Das gewünschte 1,4-bis(trimethoxysilyl)benzol (BTMB) wird nach Aufarbeitung durch fraktionierte Destillation erhalten, wobei das Nebenprodukt 1,4-bis((trimethoxysilyl)-phenyl)-dimethoxysilan (BTPMS) abgetrennt wird.



**Abbildung 1.** Herstellung von BTMB und BTPMS<sup>4</sup>

BTMB wurde anschließend für die Synthese von Silica-Hybrid-Monolithen verwendet. Bisher war es nicht möglich, reine PMO-Monolithe ausschließlich mit BTMB herzustellen, der verwendete Silica-Präkursor TMOS (Tetramethoxysilan) kann bislang nur bis zu zu 20% durch BTMB ersetzt werden, um Hybrid-Monolithe herzustellen. Die Synthese erfolgt folgendermaßen: Zu einer Mischung aus Essigsäure, Harnstoff und Polyethylenglycol (PEG, 10 000 g mol<sup>-1</sup>) wird eine vorher bereitete Mischung aus TMOS und BTMB gegeben. Die Mischung wird für 20 Stunden bei 40 °C in 15 mL Kunststoffampullen geliert, anschließend

<sup>3</sup> M. Sharifi, C. Köhler, P. Tölle, T. Frauenheim, M. Wark, *Small*, 8 (2011) 1086.

<sup>4</sup> M. von der Lehr, C. Weidmann, S. Mascotto, B. M. Smarsly, *Chem. Ing. Tech.*, 85 (2013) 1700.

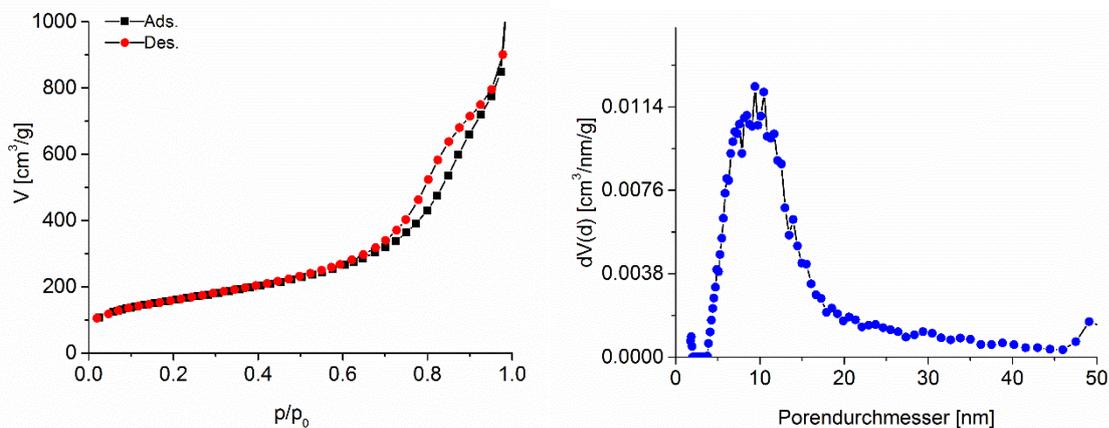
über 12 Stunden auf 95 °C erhitzt und für 15 Stunden hydrothermal behandelt. Der während dieser Zeit durch die Hydrolyse von Harnstoff generierte Ammoniak ist für die Ausbildung der Mesoporen verantwortlich.<sup>5</sup> Die Monolithe werden 3 Tage mit Methanol gewaschen, und bei 330 °C für 10 Stunden kalziniert.

Für erste Versuche der Sulfonierung wurden Monolithe mit 4% BMTB hergestellt. Um die Benzolringe mit SO<sub>3</sub>H-Gruppen zu funktionalisieren, wurden die Hybrid-Monolithe in 50 mL Oleum (rauchende Schwefelsäure, 20% SO<sub>3</sub>) für 20 Stunden bei 80 °C behandelt. Die sulfonierten Monolithe wurden 5 Tage lang mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser einen neutralen pH-Wert erreicht hatte.

Die Mesoporosität der Monolithe ändert sich durch die Sulfonierung nur minimal. Die Texturdaten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Abbildung 2 zeigt die N<sub>2</sub> Physisorptions-Isotherme und die Porengrößenverteilung der pulverisierten Monolithe nach der Sulfonierung. Die Makroporen sind durchschnittlich ca. 1 µm groß.

**Tabelle 1.** Mesoporen der TMOS/BTMB-Monolithe vor und nach der Sulfonierung

Probe	Spez. Oberfläche $S_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	Durchschnittl. Mesoporen- Durchmesser [nm]	Mesoporen- Volumen [cc/g]
TMOS/BTMB- Monolith	525	9,4	1,519
TMOS/BTMB/ SO <sub>3</sub> H-Monolith	558	9,4	1,561



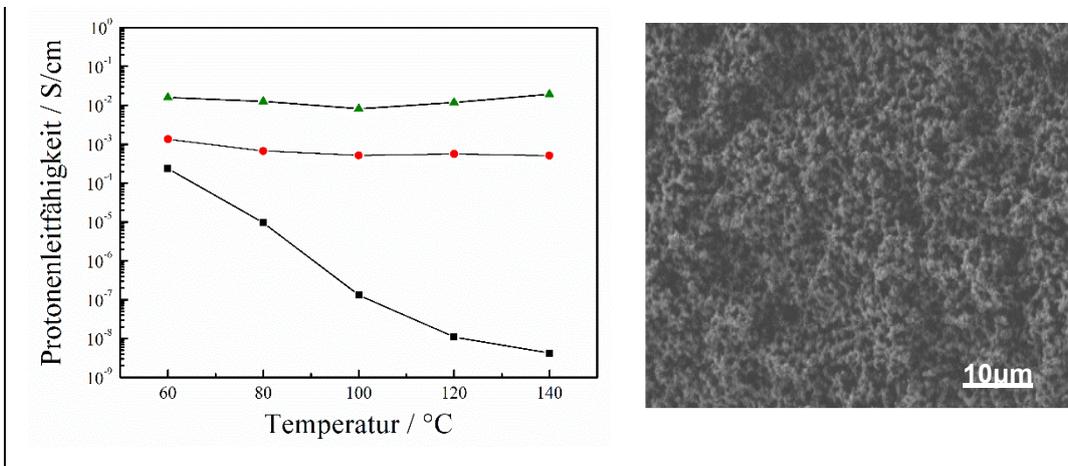
**Abbildung 2.** Links: N<sub>2</sub> Physisorptions-Isotherme und Porengrößenverteilung der gepulverten TMOS/BTMB Hybride (4 %) nach Sulfonierung (NLDFT Adsorptionsast Analyse, zylindr. Porenform).

Die pulverisierten sulfonierten Monolithe wurden zu Tabletten verpresst, und in einer selbstgebauten Hantelzelle mit Wasserreservoir bei verschiedenen Luftfeuchten mittels Impedanzspektroskopie temperaturabhängig vermessen. Das Material zeigte bereits sehr vielversprechende Protonenleitfähigkeiten (Abbildung 3), die eine Größenordnung höher als

<sup>5</sup> K. Nakanishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 79 (2006) 673.

bei bisher untersuchten Benzyl-PMOs mit 2D hexagonaler Porenstruktur lag.<sup>3</sup> Sulfonierte TMOS/4% BTMB-Monolithe erreichten bei 50 % Luftfeuchte Protonenleitfähigkeiten von bis zu  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ , und bei 100 % rel. Feuchte Werte von über  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ , sulfonierte 2D-Benzyl-PMOs erreichen maximal  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  bei einfacher Sulfonierung der Benzolringe. Das Ergebnis ist auch daher bemerkenswert, weil nur 4% BTMB im Silica-Monolith enthalten sind.

Eine Erklärung könnte die bimodale Porenstruktur für optimierten Wassertransport (für den Vehikelmehanismus in der Protonenleitung) und Wasserretention sein. Außerdem sind die Mesoporen ungeordnet dreidimensional, was im Gegensatz zu bisher berichteten zweidimensionalen Systemen zeigt, dass die Diffusion der Protonen in alle Raumrichtungen ungehindert verläuft, und wahrscheinlich durch zweidimensional-geordnete Systeme eher in ihren Freiheitsgrade gehindert ist. Die Makroporen des Monoliths mit seiner offenen Porenstruktur sind noch einmal in einer Rasterelektronenmikroskop(REM)-Aufnahme gezeigt (Abbildung 3 rechts).



**Abbildung 3.** Links: Protonenleitfähigkeiten des pulverisierten und gepressten TMOS/4% BTMB/  $\text{SO}_3\text{H}$ -Monoliths bei versch. Feuchtegraden in der Messzelle (▲ = 100 %, ● = 50 %, ■ = 0 %); rechts: representative REM-Aufnahme zur Oberflächenmorphologie und Makroporen.



**Abbildung 4.** Verschiedene Hybrid-Monolithe (mit 10% BTMB) in Methanol.

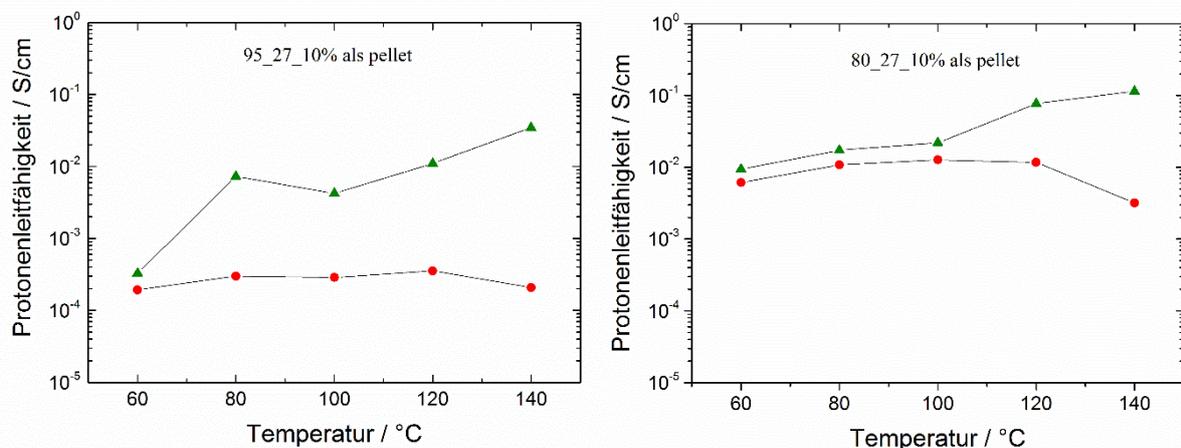
Aufgrund dieser Ergebnisse wurden weitere Synthesen durchgeführt, um die Menge an BTMB in den Hybrid-Monolithen zu erhöhen, und damit die Beladung an  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen zu steigern. Außerdem wurde die Hydrothermalbehandlung variiert, mit dem Ziel, Einflüsse der Porosität zu identifizieren. Abbildung 4 zeigt weitere Monolithe während des Waschprozesses.

Ein weiteres Ziel sollte die Untersuchung der Protonenleitfähigkeit als monolithische, freitragende Probe sein. Leider reißen Monolithe bei der Sulfonierung noch oft, und wurden daher als Pulver untersucht.

**Tabelle 2.** Weitere Hybrid-Monolithe mit 10% BTMB vor der Sulfonierung

Probe	Gehalt BTMB	Temp. der hydroth. Behandlung	Dauer der hydroth. Behandlung	Spez. Oberfläche $S_{\text{BET}}$	Porengröße (NLDFT <sub>ads.</sub> )	Porenvolumen (NLDFT <sub>ads.</sub> )
	[% w/w]	[°C]	[Std.]	[m <sup>2</sup> /g]	[nm]	[cc/g]
TMOS/BTMB (10 %), HTB 80/15	10	80	15	559	1,8	0.300
TMOS/BTMB (10 %), HTB 80/27	10	80	27	908	4,9	0.833
TMOS/BTMB (10 %), HTB 95/27	10	95	27	544	7,6	0.822

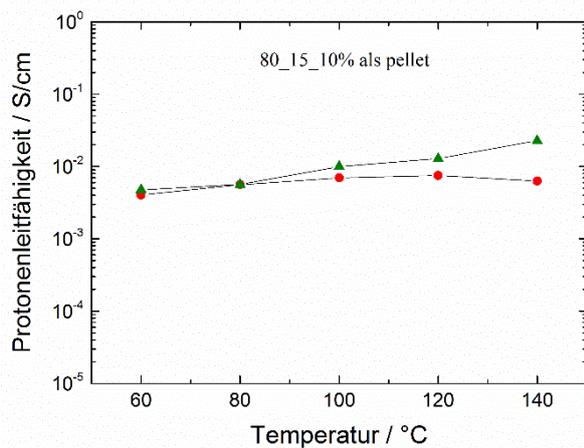
Abbildung 5 zeigt den Vergleich in der Protonenleitfähigkeit der sulfonierten Monolithe hergestellt mit 27 Stunden Hydrothermalbehandlung, aber unterschiedlichen Temperaturen. Laut Tabelle 2 erhöht sich die spez. Oberfläche mit Absenken der Temperatur von 95 auf 80 °C, gleichzeitig sinkt der Porendurchmesser. Laut der Literatur steigt die Protonenleitfähigkeit poröser Silica mit sinkendem Porenradius.<sup>1</sup> Dies spiegelt sich auch in den Ergebnissen der Hybride wider (Abbildung 5). Sulfonierte Hybrid-Monolithe mit einer Hydrothermalbehandlung von insgesamt 27 Stunden bei 80 °C zeigen die höchsten Protonenleitfähigkeiten in diesem Projekt, bis zu 0,12 S cm<sup>-1</sup> bei 100 % rel. Feuchte.



**Abbildung 5.** Protonenleitfähigkeit der pulverisierten und gepressten TMOS/10% BTMB/SO<sub>3</sub>H-Monolithe bei versch. Feuchtegraden in der Messzelle (▲ = 100 %, ● = 50 %)

Bemerkenswert ist auch, dass bei nur 50% rel. Feuchte die Hybride mit kleineren Poren und großer Oberfläche zwei Größenordnungen höhere Protonenleitfähigkeiten zeigen. Dies könnte ein Hinweis dafür sein, dass bei kleineren Poren der Protonentransport zu einem gewissen Grad auch ohne Wasser gut möglich ist, weil sich die SO<sub>3</sub>H-Gruppen in engen Poren näher sind, und damit direkt Protonen transportieren können. Eine weitere Erklärung könnte die räumliche Enge für Wasser und damit verbundene Kapillarkräfte sein.

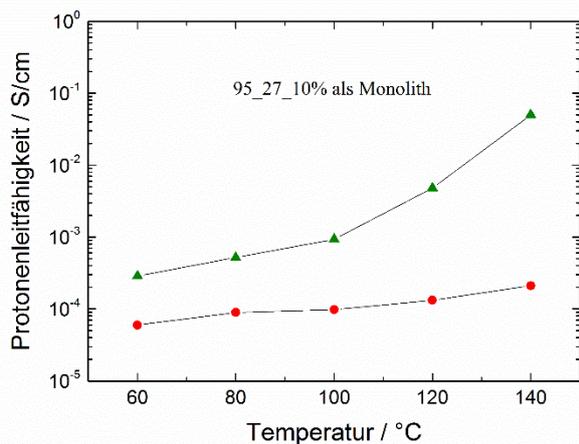
Eine weitere Verringerung der Poren ist nur über eine Verringerung der Reaktionsdauer (15



Stunden) zu erreichen, dabei bildet sich das Porensystem allerdings noch nicht ausreichend gut aus (Porenvolumen von nur 0,3 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, 1,8 nm Porendurchmesser). Die daraus resultierenden Protonenleitfähigkeiten (Abbildung 6) sind daher geringer bei 100% rel. Feuchte, aber ebenfalls überraschend gut bei 50% rel. Feuchte, aufgrund der oben erwähnten räumlichen Einengung in den Poren, vergleichbar mit Proben mit 4,9 nm Porendurchmesser.

**Abbildung 6.** Protonenleitfähigkeit des pulverisierten und gepressten TMOS/10% BTMB/SO<sub>3</sub>H-Monoliths nach 15 Stunden Hydrothermalbehandlung bei 80 °C bei versch. Feuchtegraden in der Messzelle (▲ = 100 %, ● = 50 %).

Schließlich wurden sulfonierte Monolithe in dünne Scheiben geschnitten, und ohne Verdichtung (pressen) in der Protonenleitung vermessen. Im Vergleich zu pulverisierten Monolithen verpresst zu Pulverpellets (Abbildung 5 links) zeigt eine Monolith-Scheibe vergleichbare Protonenleitfähigkeiten (Abbildung 7), nur die Temperaturabhängigkeit ist geringfügig unterschiedlich. Dies könnte darauf hinweisen, dass eine Verdichtung der Makroporen für hohe Protonenleitfähigkeit bei unter 100 °C nötig sein könnte.



**Abbildung 7.** Protonenleitfähigkeit einer monolithischen Scheibe, äquivalente Probe zu Abbildung 5 links, bei versch. Feuchtegraden in der Messzelle (▲ = 100 %, ● = 50 %).

Untersuchungen einer vergleichbar hergestellten Monolith-Scheibe, aber mit nur 5% BTMB Gehalt, zeigten wie zu erwarten geringere Protonenleitfähigkeiten von maximal 1·10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup>.

Aufgrund technischer Probleme an unserer Messzelle konnten die pulverisierten und sulfonierten Proben mit 5% BTMB-Gehalt leider nicht mehr zum Vergleich vermessen werden, erwartet werden niedrigere Protonenleitfähigkeiten im Vergleich zu Proben mit 10% BTMB. Die Ergebnisse werden aber in den Vortrag auf der 27. Deutschen Zeolith-Tagung und in eine geplante Publikation einfließen. Letztere ist angedacht, da die gezeigten Ergebnisse die ersten Beispiele protonenleitender Hybrid-Monolithe in der Literatur darstellen, und sehr gute Ergebnisse im Vergleich zu reinen PMOs ergaben.<sup>3</sup>

### **3) Publikationen und Vorträge**

Bisher sind aus dem Projekt keine Publikationen entstanden, geplant ist aber, die Ergebnisse im Jahr 2015 in einem zusammenfassenden Manuskript einzureichen.

Die Ergebnisse werden weiterhin als Poster und in einem Plenarvortrag (durch den Antragsteller) auf der 27. Deutschen Zeolith-Tagung im Februar 2015 in Oldenburg präsentiert.

### **4) Perspektiven**

In zukünftigen Arbeiten soll zum einen die Menge an BTMB noch weiter erhöht werden, um anschließend nach Sulfonierung noch höhere Protonenleitfähigkeiten zu erhalten. Außerdem ist bekannt, dass zusätzliches Funktionalisieren mit MPTMS bei Benzyl-PMOs möglich ist. Selbiges soll auf die sulfonierten Hybrid-Monolithe dieses Projektes übertragen werden, um die Beladung mit  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen und damit die Protonenleitfähigkeit weiter zu steigern.

Aufgrund der sehr vielversprechenden Ergebnisse ist daher auch eine Antragstellung auf Sachbeihilfe von der DFG mit den oben geplanten Ideen angedacht, wobei die im aktuellen Projekt erbrachten Ergebnisse als Vorarbeiten geltend gemacht werden sollen.